



HAL
open science

Synthèse et formulation d'encre conductrices imprimables par jet d'encre pour l'électronique organique

Maxime Le Bail

► **To cite this version:**

Maxime Le Bail. Synthèse et formulation d'encre conductrices imprimables par jet d'encre pour l'électronique organique. Electronique. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0360 . tel-01675982v1

HAL Id: tel-01675982

<https://theses.hal.science/tel-01675982v1>

Submitted on 5 Jan 2018 (v1), last revised 24 Jan 2018 (v2)

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR
SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

Par Maxime LE BAIL

**Synthèse et formulation d'encre conductrices
imprimables par jet d'encre pour l'électronique organique**

Sous la direction de : Laurence VIGNAU

Soutenue le Mercredi 18 Novembre 2015

Membres du jury :

Mme DEJOURS, Corinne Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux
M. TRAN VAN François, Professeur à l'Université de Tours
M. GOUBARD Fabrice, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise
M. PIERRON Pascal, Directeur général, ARDEJE
M. TEMPLIER François, Ingénieur-Chercheur au CEA-LETI, Grenoble
M. OYHARCABAL Mathieu, Docteur-Ingénieur, RESCOLL
Mme VIGNAU Laurence, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Abréviations

APS : Persulfate d'ammonium

ATG : Analyse thermogravimétrique

CIJ : Jet d'encre continu

CSA : Acide DL-camphre-10-sulfonique

CTE : Couche de transport d'électrons

CTT : Couche de transport de trous

CuPC : Phtalocyanine de cuivre

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

DBSA : Acide dodecylbenzènesulfonique

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

DMF : Diméthyl formamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DOD : Goutte à la demande

EG : Ethylène glycol

EGBE : Ethylène glycol butyl ether

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitals

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

ITO : Indium Tin Oxide

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitals

MEB : Microscopie électronique en balayage

MoO₃ : Oxyde de Molybdène

MWCNT : Multi-walled carbon nanotubes

NaOCl : Hypochlorite de sodium

NMP : N-méthyl 2 pyrrolidone

NTC : Nanotube de carbone

OLED : Organic Light Emitting Display

OWRK : Méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble

P3HT : Poly(3-hexylthiophène)

PANI EB : Polyaniline émeraldine base

PANI ES : Polyaniline émeraude sel

PANI : Polyaniline

PC61BM : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle

PEDOT : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PMAS : Acide polyméthylaniline sulfonique

PSS : Poly(styrène sulfonate)

PTC : Pérylène Tetracarboxylique

PVA : Alcool polyvinylique

RGO : Oxyde de graphène réduit

SDS : Sodium dodécyl sulfate

SI : Stress Intensity

SWCNT : Single-walled carbon nanotubes

TiO₂ : Oxyde de titane

V₂O₅ : Oxyde de vanadium

ZnO : Oxyde de zinc

Nomenclature

A : Absorbance

c : Célérité de la lumière dans le vide : $2,99792 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

e : Charge élémentaire : $1,602 \text{ C}$

E_g : Hauteur de la bande interdite (band gap) [eV]

FF : Facteur de forme

h : Constante de Planck : $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

J_{sc} : Courant de court-circuit [A/cm^2]

Oh : Nombre d'Ohnesorge

PCE : Rendement de conversion énergétique [%]

P_{in} : Puissance incidente

R_□ : Résistance surfacique [Ω/\square]

Re : Nombre de Reynolds

R_p : Résistance parallèle [Ω]

R_{série} : Résistance série [Ω]

T : Transmittance [%]

v : Vitesse d'éjection d'une goutte [m/s]

V_{oc} : Tension de court-circuit [V]

We : Nombre de Webber

Z : Inverse du nombre d'Ohnesorge

Z₀ : Impédance caractéristique du vide : 377 Ω

α : Diamètre des buses d'impression [m]

γ : Tension superficielle [N/m]

η : Viscosité dynamique [Pa.s] ou [cP]

λ : Longueur d'onde [m]

ρ : Masse volumique [kg/m^3]

σ : Conductivité électrique en statique [S/cm]

σ_{op} : Conductivité optique [S/cm]

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 : Analyse bibliographique autour de la polyaniline et de l'impression jet d'encre | 7 |
| 1.1. Les polymères intrinsèquement conducteurs..... | 10 |
| 1.1.1. Définitions des principales grandeurs électriques | 10 |
| 1.1.2. Mécanisme de conduction électrique dans les solides | 11 |
| 1.1.2.1. Théorie des bandes d'énergie dans les solides | 11 |
| 1.1.2.2. Cas des molécules organiques..... | 13 |
| 1.1.3. Les polymères conjugués, transition d'un matériau semi-conducteur vers un matériau conducteur | 14 |
| 1.1.3.1. Mécanisme de la conduction électrique dans les polymères conjugués | 14 |
| 1.1.3.2. Dopage des polymères conjugués possédant des états dégénérés..... | 15 |
| 1.1.3.3. Cas des molécules sans état dégénéré | 16 |
| 1.1.3.4. Autres exemples de polymères conjugués..... | 18 |
| 1.1.4. Evolution de l'intérêt porté aux polymères conducteurs | 20 |
| 1.2. La polyaniline, synthèse chimique, mise en œuvre et propriétés | 20 |
| 1.2.1. Etats d'oxydation de la polyaniline | 21 |
| 1.2.2. Synthèse de la PANI, mécanisme | 22 |
| 1.2.3. Méthodes de dopage | 23 |
| 1.2.4. Mise en solution des particules..... | 23 |
| 1.2.4.1. Contrôle de la morphologie et structuration du matériau à l'échelle submicronique . | 24 |
| 1.2.4.2. Mécanisme de formation des particules de polyaniline dans le cas « Template free » | 25 |
| 1.2.5. Conclusion | 28 |
| 1.3. Le procédé d'impression par jet d'encre..... | 28 |
| 1.3.1. Présentation des principales techniques d'impression..... | 29 |
| 1.3.2. Vers l'électronique imprimée..... | 31 |
| 1.3.3. Principaux modes de fonctionnement de l'impression jet d'encre | 31 |
| 1.3.3.1. Impression continue (Continuous inkjet, CIJ)..... | 32 |
| 1.3.3.2. Impression à la demande (Drop On Demand, DOD) | 32 |
| 1.3.3.3. Comparaison de la technique piézoélectrique et de la technique thermique..... | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 1.3.4. Développement de la technologie impression jet d'encre, d'un usage domestique jusqu'à l'échelle du laboratoire..... | 35 |
| 1.3.4.1. Découverte et mise au point de la technologie impression jet d'encre | 35 |
| 1.3.4.2. Premiers travaux de recherche à l'aide d'imprimantes de bureau..... | 36 |
| 1.3.4.3. Développement de moyens d'impressions dédiés à la recherche..... | 36 |
| 1.3.5. Propriétés des encres compatibles avec le procédé d'impression jet d'encre..... | 39 |
| 1.3.5.1. Propriétés et composition d'une encre..... | 39 |
| 1.3.5.2. Définition des grandeurs physiques utiles | 40 |
| 1.3.5.3. Intérêt et influence des principaux paramètres..... | 41 |
| 1.3.5.4. Prévion de la compatibilité d'une encre avec le procédé jet d'encre | 43 |
| 1.3.6. Conclusion | 44 |
| 1.4. Etat de l'art des familles de matériaux conducteurs déposables par impression jet d'encre | 45 |
| 1.4.1. Les encres à base de charges métalliques..... | 45 |
| 1.4.1.1. Propriétés et mise en œuvre | 45 |
| 1.4.1.2. Disponibilité commerciale des encres métalliques..... | 46 |
| 1.4.1.3. Exemple d'applications en électronique organique..... | 47 |
| 1.4.2. Les encres à base de charges carbone | 47 |
| 1.4.2.1. Les nanotubes de carbone | 48 |
| 1.4.2.2. Le graphene | 50 |
| 1.4.3. Les encres à base de polymères conducteurs..... | 55 |
| 1.4.3.1. Le PEDOT : PSS, un exemple de polymère conducteur disponible commercialement | 56 |
| 1.4.3.2. La polyaniline..... | 58 |
| Conclusion | 59 |
| Références..... | 62 |
| Chapitre 2 : Synthèses chimiques et caractérisations de la polyaniline..... | 65 |
| Introduction..... | 69 |
| 2.1. Description du matériel et du procédé de synthèse | 70 |
| 2.1.1. Présentation des moyens de synthèse..... | 70 |
| 2.1.2. Paramètres de la synthèse imposés et communs à l'ensemble des essais..... | 71 |
| 2.1.3. Paramètres spécifiques aux synthèses menées lors de la thèse..... | 71 |
| 2.2. Synthèses et caractérisations morphologiques de la PANI | 72 |
| 2.2.1. PANI globulaire synthétisée selon la voie de synthèse conventionnelle | 72 |
| 2.2.1.1. Protocole de synthèse de la PANI globulaire | 73 |

| | | |
|---|---|-----------|
| 2.2.1.2. | Caractérisation de la morphologie du polymère..... | 74 |
| 2.2.2. | Synthèse de la PANI de type « grain de riz »..... | 75 |
| 2.2.2.1. | Mécanisme de formation des particules de PANI..... | 75 |
| 2.2.2.2. | Protocole de la synthèse..... | 78 |
| 2.2.2.3. | Caractérisation de la morphologie du matériau..... | 78 |
| 2.2.3. | Synthèse de la PANI fibrillaire par co-oxydation..... | 79 |
| 2.2.3.1. | Protocole de la synthèse..... | 81 |
| 2.2.3.2. | Caractérisation de la morphologie..... | 82 |
| 2.3. | Evolution de la conductivité électrique en fonction des différents paramètres de la synthèse .. | 83 |
| 2.3.1. | Influence de la concentration en PVA sur la conductivité et la morphologie des particules | 83 |
| 2.3.2. | Influence de la quantité d'oxydant introduite..... | 85 |
| 2.3.3. | Etude de l'influence du dopant sur la conductivité de la charge..... | 85 |
| 2.4. | Caractérisation des différentes polyanilines synthétisées..... | 86 |
| 2.4.1. | Caractérisation par spectroscopie UV-visible..... | 86 |
| 2.4.2. | Caractérisation par spectroscopie infrarouge..... | 88 |
| 2.4.3. | Analyse thermogravimétrique des charges synthétisées..... | 90 |
| Conclusion..... | | 91 |
| Références..... | | 92 |
| Chapitre 3 : Dispersion du polymère en phase aqueuse et formulation..... | | 93 |
| Introduction..... | | 97 |
| 3.1. | Préparation de l'encre : Pré-dispersion, broyage et dispersion par ultrasons de la PANI..... | 98 |
| 3.1.1. | Caractérisation de la poudre recueillie après lavage et purification..... | 98 |
| 3.1.2. | Différentes étapes de broyage et dispersion de la PANI..... | 100 |
| 3.2. | Suivi de l'évolution de la granulométrie au cours du procédé de dispersion..... | 103 |
| 3.2.1. | Granulométrie après l'étape de pré-dispersion..... | 104 |
| 3.2.2. | Granulométrie après l'étape de broyage au panier à billes..... | 104 |
| 3.2.3. | Granulométrie après l'étape de dispersion par ultrasons..... | 106 |
| 3.2.4. | Bilan..... | 108 |
| 3.3. | Caractérisation de la dispersion sans aucun additif..... | 108 |
| 3.3.1. | Caractérisation de la viscosité et du comportement rhéologique..... | 108 |
| 3.3.2. | Mesures de tension superficielle..... | 109 |
| 3.3.3. | Situation et état de la dispersion avant ajout d'additifs par rapport aux spécifications de l'impression jet d'encre..... | 110 |
| 3.4. | Modification des propriétés de la dispersion..... | 112 |

| | |
|---|-----|
| 3.4.1. Comportement rhéologique..... | 112 |
| 3.4.2. Tension superficielle..... | 114 |
| 3.4.3. Caractéristiques associées à la dispersion formulée et définition du futur domaine expérimental..... | 116 |
| 3.4.4. Récapitulatif des modifications apportées à la dispersion | 118 |
| Conclusion | 118 |
| Références..... | 120 |
| Chapitre 4 : Formulation, impression d'encre conductrices et caractérisation des motifs imprimés..... | |
| 119 | |
| Introduction..... | 123 |
| 4.1. Ejection d'une encre..... | 125 |
| 4.2. Ejection de l'encre à base de PANI | 126 |
| 4.2.1. Motivations et démarche expérimentale..... | 126 |
| 4.2.2. Caractérisation et validation du comportement d'une encre à 1 mg/mL lors de l'impression. | 127 |
| 4.2.3. Augmentation de la teneur en PANI de l'encre conductrice à 10 mg/mL..... | 130 |
| 4.2.3.1. Essais d'impression et formulation | 130 |
| 4.2.3.2. Etude de l'espacement inter-gouttes..... | 132 |
| 4.2.3.3. Dépôt de l'encre sur substrat de verre. Influence de l'épaisseur du film sur la résistance surfacique..... | 133 |
| 4.2.4. Essais de formulation pour une encre à 20 mg/mL..... | 134 |
| 4.2.5. Impression d'une encre à 40 mg/mL..... | 135 |
| 4.3. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des encres | 136 |
| 4.3.1. Etude de la vitesse des gouttes | 136 |
| 4.3.2. Analyse rhéologique et mesure de viscosité..... | 137 |
| 4.3.3. Mesures de tension superficielle | 138 |
| 4.3.4. Discussion concernant la formation des satellites | 139 |
| 4.3.5. Bilan/discussion des résultats | 140 |
| 4.4. Caractérisation du motif imprimé | 142 |
| 4.4.1. Propriétés optoélectroniques | 142 |
| 4.4.1.1. Evolution de la résistance surfacique en fonction du nombre de passages d'impression | 142 |
| 4.4.1.2. Evaluation du rapport conductivité/transparence..... | 143 |
| 4.4.2. Morphologie des couches imprimées | 145 |
| Conclusion | 146 |

| | |
|--|------------|
| Références..... | 147 |
| Chapitre 5 : Intégration de la polyaniline imprimée dans un composant pour l'électronique organique..... | 147 |
| Introduction..... | 151 |
| 5.1. Présentation des cellules photovoltaïques organiques | 151 |
| 5.1.1. Principe de fonctionnement..... | 151 |
| 5.1.2. Caractérisation des dispositifs..... | 152 |
| 5.1.3. Architectures des cellules solaires | 154 |
| 5.1.3.1. La structure directe | 155 |
| 5.1.3.2. La structure inverse | 155 |
| 5.2. Mesure du travail de sortie par sonde de Kelvin | 155 |
| 5.3. Méthodes de fabrication | 156 |
| 5.3.1. Lavage des substrats | 157 |
| 5.3.2. Dépôt du ZnO | 157 |
| 5.3.3. Dépôt de la couche active | 157 |
| 5.3.4. Dépôt de l'électrode du dessus..... | 158 |
| 5.4. Réalisation des dispositifs | 158 |
| 5.4.1. Dépôt de l'électrode de PANI sur la couche active | 158 |
| 5.4.2. Intégration d'une couche intermédiaire de V ₂ O ₅ | 161 |
| Conclusion | 164 |
| Références..... | 165 |
| Conclusion Générale et perspectives..... | 167 |
| Annexe1 : Techniques de dispersion utilisées..... | 173 |
| Annexe2 : Présentation de l'imprimante Dimatix DMP-2831..... | 177 |
| Annexe 3 : Techniques de caractérisation..... | 181 |
| Communications scientifiques | 185 |

Introduction générale

L'électronique organique est un domaine de recherche qui connaît une forte croissance au cours des dernières années. Celui-ci utilise des matériaux composés de carbone et d'hydrogène, de type polymères ou petites molécules, par opposition à la filière silicium classique, pour la réalisation de dispositifs électroniques. L'intérêt de ces matériaux est de pouvoir être mis en œuvre en voie liquide par des techniques d'impression à haut rendement, sur substrat flexible et de grandes dimensions.

L'électronique organique ne prétend pas rivaliser avec la filière silicium en termes de performances pures notamment en ce qui concerne la mobilité des charges ou la résolution des circuits imprimés mais possède des avantages non négligeables pour pouvoir se placer en complément de cette filière :

L'électronique organique permet la production de modules grande surface, dont la taille peut atteindre le m². Elle permet de déposer des matériaux sur substrat flexibles, par opposition au silicium, matériau cassant et non transparent. La flexibilité ainsi que les conditions de fabrication douces (température, atmosphère ambiante...) permettent d'envisager l'utilisation de méthodes de fabrication à grande échelle comme le roll to roll, l'impression jet d'encre, la sérigraphie, la flexographie..., ce qui se traduit par une réduction des coûts de production et le développement d'applications inenvisageables pour la filière silicium.

Les applications visées par l'électronique organique sont :

- Les diodes électro luminescentes organiques (OLED), qui constituent des technologies d'affichage et d'éclairage actuellement présentes dans les écrans de téléphones portables ou les télévisions.
- Les cellules solaires organiques grande surface ou réalisées sur substrat flexible, combinant légèreté et robustesse.
- Le papier électronique
- La réalisation de dispositifs imprimés comprenant des capteurs et aussi des transistors organiques capables de commander ces capteurs.

Ce domaine présente un intérêt économique. Le coût de mise en place d'une usine silicium sur plaquettes 300 mm est évalué à 3 milliards de \$, contre 97 millions d'€ pour le site de production de la société Plastic Logic à Dresde qui fabrique des dispositifs électrophorétiques flexibles.

Dans ce contexte, le développement de cette filière passera par la mise au point de matériaux pouvant être déposés par voie liquide et compatibles avec ces techniques d'impression.

L'impression jet d'encre est une technique mise au point dans les années 1950. Cette technologie consiste à générer à l'intérieur d'une tête d'impression des gouttelettes de faible volume qui sont ensuite éjectées sur un substrat de manière à former le motif souhaité. Initialement conçues pour un usage bureautique et le dépôt d'encres d'imprimerie conventionnelles, les imprimantes jet d'encre ont été progressivement introduites au laboratoire à partir des années 2000¹.

Cette technique possède, entre autres, les avantages d'être totalement additive, digitale et sans contact, permettant d'économiser la quantité de matériaux déposés et offrant une grande flexibilité dans le choix du motif à imprimer. Par opposition aux techniques de dépôts habituellement utilisées pour la réalisation de couches minces métalliques, se déroulant sous vide ou à des températures élevées comme la pulvérisation ou l'évaporation sous vide, l'impression jet d'encre permet de réaliser

des dépôts par voie liquide sous atmosphère et température ambiante². Une limite de ce procédé concerne la résolution des motifs réalisés qui est de 10 µm contre 0,1 µm pour la filière silicium.

Ainsi, dans le cadre du développement et de la fabrication de dispositifs électroniques à grande échelle, il existe aujourd'hui un besoin croissant en encres conductrices imprimables, à faible coût de fabrication. Pour cette raison, de nombreuses encres conductrices à base de nanoparticules sont développées dans le cadre d'applications pour l'électronique organique imprimée. Les matériaux les plus couramment utilisés et étudiés sont les nanoparticules métalliques, en particulier l'argent, les nanoparticules dérivées du carbone comme les nanotubes de carbone ou le graphène, et enfin les polymères intrinsèquement conducteurs, en particulier la polyaniline (PANI) et le PEDOT : PSS.

En 1977, Heeger, MacDiarmid, Shirakawa découvrent que la conductivité du de trans-poly(acétylène) peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur après exposition à des vapeurs d'halogènes³. Cette découverte majeure est récompensée en 2000 par le prix Nobel de Chimie⁴. Depuis, de nombreux polymères π-conjugués, conducteurs et semi-conducteurs électroniques, ont été découverts et étudiés⁵. Ils constituent une famille de composés combinant certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs conventionnels et les avantages des polymères (faible densité, mise en œuvre aisée, bonnes propriétés mécaniques...)

Parmi eux, la polyaniline est prometteuse, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités électriques supérieures à 10² S/cm⁶. De plus la polyaniline a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acide-base, par exemple par protonation depuis son état semi-oxydé. Ce type de dopage permet une grande souplesse d'amélioration des propriétés de mise en œuvre et de transport électronique en raison de la grande variété de dopants pouvant être introduits dans la matrice polymère⁷⁸. Au cours des différentes études sur la PANI dopée, il est apparu que le contrôle de la structure aux différentes échelles, de la molécule au matériau macroscopique, est nécessaire pour améliorer les propriétés de transport électronique et la dispersion de la charge en phase aqueuse.⁹

La formulation d'encres conductrices imprimables est un travail minutieux, qui demande en particulier le contrôle des propriétés suivantes de l'encre :

- Viscosité
- Tension superficielle
- Granulométrie dans le cas où la charge est dispersée et non dissoute.

Parmi toutes ces propriétés, la granulométrie des particules présentes dans l'encre est un paramètre particulièrement critique. Une valeur trop élevée est susceptible d'endommager les buses d'impression ou d'entraîner leur obstruction. Une attention particulière sera donc apportée, lors la synthèse chimique, à la structuration et à la caractérisation de la morphologie de la polyaniline à l'échelle du nanomètre.

La tension superficielle et la viscosité de l'encre influent principalement sur la capacité de l'encre à pouvoir être éjectée des buses d'impression, former des gouttelettes homogènes et s'étaler

correctement sur un substrat. Ce cahier des charges, quand il est vérifié permet de considérer une encre comme imprimable.

Les spécifications portant sur ces propriétés et ce nombre constituent donc un cadre théorique pour orienter les travaux de formulation et mettre au point une encre compatible avec le jet d'encre¹⁰. Les propriétés de l'encre pourront ensuite être optimisées notamment après observation de la morphologie des gouttes éjectées.

Ce manuscrit de thèse se propose de détailler l'ensemble des étapes menant vers la mise au point d'une encre conductrice, à partir du monomère jusqu'à l'intégration de l'encre conductrice dans un dispositif pour l'électronique organique.

Le choix de la polyaniline en tant que charge conductrice offre la possibilité de réaliser la dispersion de la charge en phase aqueuse afin d'obtenir une encre à faible coût de fabrication et à faible impact environnemental.

L'objectif général de cette thèse est de formuler une encre conductrice, imprimable par jet d'encre, à partir d'un polymère intrinsèquement conducteur synthétisé au laboratoire puis dispersé en phase aqueuse. Cette encre sera intégrée sous forme de couche mince dans un composant pour l'électronique organique. Entre ces deux phases, les travaux sont divisés en plusieurs étapes visant à fabriquer l'encre conductrice imprimable.

Dans la première partie de la thèse, il s'agit de parvenir à synthétiser un matériau structuré à l'échelle du nanomètre de telle sorte que celui-ci soit facilement dispersable et de granulométrie moyenne inférieure à 1 micromètre pour être considéré comme compatible avec le jet d'encre, tout en préservant les propriétés conductrices de la polyaniline. Nous étudierons donc l'influence de certaines conditions opératoires sur les propriétés de la PANI.

Une fois la charge synthétisée, il conviendra d'assurer sa dispersion en phase aqueuse. Lors de cette phase, la granulométrie des particules sera progressivement réduite et mesurée après chaque étape. La phase de formulation aura pour but de conférer à la dispersion des propriétés compatibles avec le jet d'encre. Les spécifications fournies par la littérature serviront de cadre pour orienter nos travaux de formulation mais ces résultats ne seront validés qu'après une phase d'essais d'impression. Enfin, les propriétés de la PANI imprimées seront caractérisées, dans un premier temps en tant que couche mince seule puis après intégration dans un composant pour l'électronique organique.

Afin de présenter l'ensemble des étapes de la mise au point puis de la mise en œuvre de cette encre conductrice, le manuscrit est divisé en 5 chapitres :

- Le premier chapitre bibliographique présente les connaissances actuelles concernant les polymères intrinsèquement conducteurs et en particulier la polyaniline, en ce qui concerne ses propriétés conductrices mais aussi les différents choix offerts au cours de la synthèse de ce polymère pour en contrôler les propriétés. Ce chapitre permettra également de présenter le principe de fonctionnement de la technique d'impression jet d'encre ainsi que les propriétés de l'encre à étudier au cours de sa formulation et les spécifications associées. Les différents verrous à lever au cours de la mise au point de l'encre seront présentés. Enfin, ce chapitre présentera l'état de l'art concernant les différents types de matériaux conducteurs sous forme

de nanoparticules couramment déposés par impression jet d'encre dans le cadre d'applications pour l'électronique organique.

- Le deuxième chapitre est consacré aux synthèses chimiques et caractérisations des polyanilines synthétisées au laboratoire. Ce chapitre permettra d'étudier l'influence des conditions opératoires sur la morphologie et la conductivité électrique de la charge conductrice synthétisée chimiquement.
- Le troisième chapitre est consacré au processus de dispersion de la polyaniline en phase aqueuse. L'influence des techniques employées sur la réduction la taille des particules en solution sera étudiée, l'objectif étant d'atteindre une taille maximale de particules inférieure à 1 μ m. Ce chapitre décrira également les premiers travaux de formulation permettant de conférer à la dispersion de polyaniline des conformes aux spécifications du jet d'encre et de lever les verrous s'opposant à sa mise en œuvre par cette technique.
- Le quatrième chapitre est consacré aux essais d'impression jet d'encre de l'encre conductrice. L'accent sera mis dans un premier temps sur l'observation et l'optimisation de la forme des gouttelettes d'encre éjectées. Un fois l'encre correctement formulée, les couches minces imprimées seront caractérisées selon leurs propriétés électro-optiques.
- Le cinquième chapitre est consacré à la réalisation de cellules solaires organiques dans lesquelles la PANI est utilisée en temps qu'électrode supérieure imprimée par jet d'encre. A ce stade de nouvelles problématiques seront étudiées, en particulier la compatibilité de l'encre avec la couche sur laquelle elle sera imprimée, en termes de mouillabilité et d'orthogonalité des solvants.

Le manuscrit se clôturera par une conclusion générale permettant d'aborder les perspectives offertes à l'issue des travaux qui y sont décrits.

Références

1. Siringhaus, H. *et al.* High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science* **290**, 2123–2126 (2000).
2. Calvert, P. Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chem. Mater.* **13**, 3299–3305 (2001).
3. Shirakawa, H. synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacétylene. *J.S.C.Chem.Comm* 578–580 (1977).
4. The Nobel Prize in Chemistry 2000". at <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/>>
5. Pron, A. & Rannou, P. Processible conjugated polymers : from organic semi-conductors to organic metals and supra conductors. *Progress in Polymer Science* **27**, 135–190 (2002).
6. A. MacDiarmid, Chiang, J. . & Richter, A. . polyaniline : A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals* **18**, 285–290 (1987).
7. Cao, Y., Smith, P. & Heeger, A. J. Counter ion induced processibility of conducting polyaniline in bulk polymers. *Synthetic Metals* **48**, 91–97 (1992).
8. Xia, Y., Wiesinger, J. M., MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method. *Chem. Mater.* **7**, 443–445 (1995).
9. Li, D. & Kaner, R. B. Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 968–975 (2006).
10. Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 395–414 (2010).

Chapitre 1

Synthèse bibliographique autour de la polyaniline et de l'impression jet d'encre.

Table des matières du chapitre 1

| | |
|---|----|
| 1.1. Les polymères intrinsèquement conducteurs..... | 10 |
| 1.1.1. Définitions des principales grandeurs électriques | 10 |
| 1.1.2. Mécanisme de conduction électrique dans les solides | 11 |
| 1.1.2.1. Théorie des bandes d'énergie dans les solides | 11 |
| 1.1.2.2. Cas des molécules organiques..... | 13 |
| 1.1.3. Les polymères conjugués, transition d'un matériau semi-conducteur vers un matériau conducteur | 14 |
| 1.1.3.1. Mécanisme de la conduction électrique dans les polymères conjugués | 14 |
| 1.1.3.2. Dopage des polymères conjugués possédant des états dégénérés..... | 15 |
| 1.1.3.3. Cas des molécules sans état dégénéré | 16 |
| 1.1.3.4. Autres exemples de polymères conjugués..... | 18 |
| 1.1.4. Evolution de l'intérêt porté aux polymères conducteurs | 20 |
| 1.2. La polyaniline, synthèse chimique, mise en œuvre et propriétés | 20 |
| 1.2.1. Etats d'oxydation de la polyaniline | 21 |
| 1.2.2. Synthèse de la PANI, mécanisme | 22 |
| 1.2.3. Méthodes de dopage | 23 |
| 1.2.4. Mise en solution des particules..... | 23 |
| 1.2.4.1. Contrôle de la morphologie et structuration du matériau à l'échelle submicronique | 24 |
| 1.2.4.2. Mécanisme de formation des particules de polyaniline dans le cas « Template free » | 25 |
| 1.2.5. Conclusion | 28 |
| 1.3. Le procédé d'impression par jet d'encre..... | 28 |
| 1.3.1. Présentation des principales techniques d'impression..... | 29 |
| 1.3.2. Vers l'électronique imprimée..... | 31 |
| 1.3.3. Principaux modes de fonctionnement de l'impression jet d'encre | 31 |
| 1.3.3.1. Impression continue (Continuous inkjet, CIJ)..... | 32 |
| 1.3.3.2. Impression à la demande (Drop On Demand, DOD) | 32 |
| 1.3.3.3. Comparaison de la technique piézoélectrique et de la technique thermique..... | 34 |
| 1.3.4. Développement de la technologie impression jet d'encre, d'un usage domestique jusqu'à l'échelle du laboratoire..... | 35 |
| 1.3.4.1. Découverte et mise au point de la technologie impression jet d'encre | 35 |
| 1.3.4.2. Premiers travaux de recherche à l'aide d'imprimantes de bureau..... | 36 |
| 1.3.4.3. Développement de moyens d'impressions dédiés à la recherche..... | 36 |

| | | |
|----------|---|----|
| 1.3.5. | Propriétés des encres compatibles avec le procédé d'impression jet d'encre | 39 |
| 1.3.5.1. | Propriétés et composition d'une encre | 39 |
| 1.3.5.2. | Définition des grandeurs physiques utiles | 40 |
| 1.3.5.3. | Intérêt et influence des principaux paramètres..... | 41 |
| 1.3.5.4. | Prévision de la compatibilité d'une encre avec le procédé jet d'encre | 43 |
| 1.3.6. | Conclusion | 44 |
| 1.4. | Etat de l'art des familles de matériaux conducteurs déposables par impression jet d'encre | 45 |
| 1.4.1. | Les encres à base de charges métalliques..... | 45 |
| 1.4.1.1. | Propriétés et mise en œuvre | 45 |
| 1.4.1.2. | Disponibilité commerciale des encres métalliques | 46 |
| 1.4.1.3. | Exemple d'applications en électronique organique..... | 47 |
| 1.4.2. | Les encres à base de charges carbone | 47 |
| 1.4.2.1. | Les nanotubes de carbone | 48 |
| 1.4.2.2. | Le graphène | 50 |
| 1.4.3. | Les encres à base de polymères conducteurs | 55 |
| 1.4.3.1. | Le PEDOT : PSS, un exemple de polymère conducteur disponible commercialement | 56 |
| 1.4.3.2. | La polyaniline..... | 58 |
| | Conclusion | 59 |
| | Références..... | 62 |

1.1. Les polymères intrinsèquement conducteurs

Les polymères de commodité, utilisés dans la vie de tous les jours sont connus pour être de bons isolants électriques. Au cours des années 1970, des travaux de recherche, récompensés par le Prix Nobel de chimie en 2000, ont mené à la découverte de matériaux polymères aux très bonnes propriétés de conduction électrique. Jusqu'à cette époque, les notions de polymères et de conductivité électrique paraissaient totalement contradictoires et seuls les métaux étaient considérés comme des matériaux conducteurs. Une fois passée la surprise devant une telle découverte, il a été possible d'identifier les phénomènes donnant de telles propriétés à ces matériaux. Depuis, de nombreux travaux ont été entrepris afin de développer des polymères aux propriétés conductrices, stables, pouvant être synthétisés chimiquement puis mis en œuvre facilement.

Les paragraphes qui suivent proposent de décrire les phénomènes qui régissent la conduction électrique dans la matière, depuis l'échelle de l'atome jusqu'à l'intérieur de macromolécules comme les polymères conducteurs. Ainsi il sera possible d'expliquer ce qui distingue un matériau isolant d'un matériau conducteur.

1.1.1. Définitions des principales grandeurs électriques

Lorsque l'on applique un champ électrique à un matériau, il est possible de provoquer un déplacement de charges électriques à l'intérieur de celui-ci. Selon la nature de ce matériau, ce déplacement s'effectue de manière plus ou moins aisée, en fonction de sa résistance électrique.

On définit alors la résistance électrique R d'un matériau comme le rapport entre la différence de potentiel U appliquée au matériau et l'intensité I du courant qui y circule. D'après la loi d'ohm :

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

La résistance électrique dépend des dimensions géométriques de l'échantillon. En conséquence, il n'est possible de comparer les matériaux entre eux uniquement si l'on a connaissance des dimensions et de la résistance de chaque échantillon. Ainsi, deux échantillons de matériaux différents peuvent avoir la même résistance sans pour autant conduire le courant de la même façon.

On définit alors une grandeur plus appropriée, indépendante de la géométrie de l'échantillon et permettant de mesurer la capacité d'un matériau à laisser circuler un courant électrique. Il s'agit de la résistivité volumique électrique ρ . Pour un échantillon de section rectangulaire de section S et de longueur L (Figure 1), on a :

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

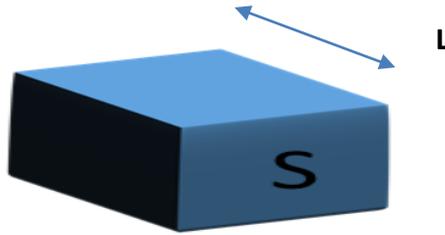


Figure 1 : Mesure de la résistivité dans un solide

ρ est la résistivité volumique du matériau et s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$. L'inverse de la résistivité ρ est la conductivité électrique σ et s'exprime en S/cm .

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

La conductivité électrique volumique est, elle aussi, indépendante des dimensions du matériau et permet de classer les matériaux par rapport à leur conductivité électrique intrinsèque, sans tenir compte de la géométrie de l'échantillon.

Selon les propriétés électriques des matériaux, il est possible de distinguer 3 familles principales (Figure 2). Les matériaux de très faible conductivité électrique, comme par exemple les matières plastiques ou le verre sont des isolants. A l'opposé, les métaux possèdent les conductivités les plus élevées. Entre ces deux familles se trouve la catégorie des semi-conducteurs, très utilisés dans le domaine de l'électronique, dont les matériaux les plus connus sont le germanium et le silicium. Ces matériaux possèdent une conductivité intermédiaire, qu'il est possible d'augmenter fortement par ajout d'espèces chimiques dopantes ou d'impuretés.

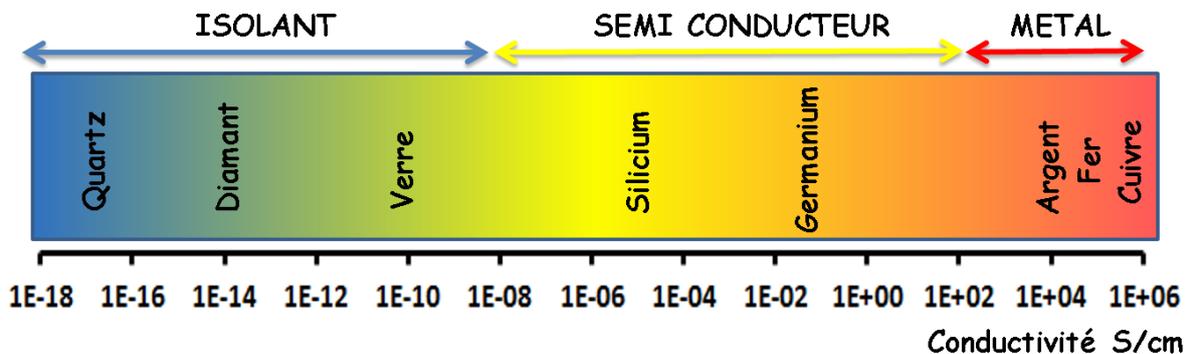


Figure 2 : Domaines de conductivité des matériaux inorganiques

1.1.2. Mécanisme de conduction électrique dans les solides

1.1.2.1. Théorie des bandes d'énergie dans les solides

Les phénomènes qui régissent les propriétés de conduction électrique d'un solide reposent sur la théorie des bandes d'énergie.

L'énergie des électrons des atomes est quantifiée et ne peut prendre que certaines valeurs, solutions de l'équation de Schrödinger, appelées niveaux d'énergie. A chaque valeur propre de l'énergie d'un électron correspond une orbitale atomique définissant la probabilité de présence d'un électron autour

du noyau. Lorsque 2 atomes entrent en interaction, les niveaux d'énergie des électrons communs aux 2 atomes sont redéfinis en vertu du principe d'exclusion de Pauli. Les électrons décrits par les orbitales internes (niveaux des couches profondes) ne seront, en première approximation, pratiquement pas modifiés. En revanche les électrons de valence jouent un rôle fondamental. Plus le nombre d'atomes dans un solide augmente, plus le nombre de niveaux d'énergie discrets augmente, pour finalement former une structure constituée d'un très grand nombre de niveaux d'énergie voisins les uns des autres, qu'il est possible d'assimiler à des bandes d'énergie qui peuvent s'étendre sur plusieurs eV (Figure 3). Dans le cas où l'espacement interatomique correspond à celui d'un cristal réel, ces bandes d'énergie sont séparées par un intervalle dans lequel aucun état énergétique n'est possible pour les électrons : la bande interdite (ou gap).

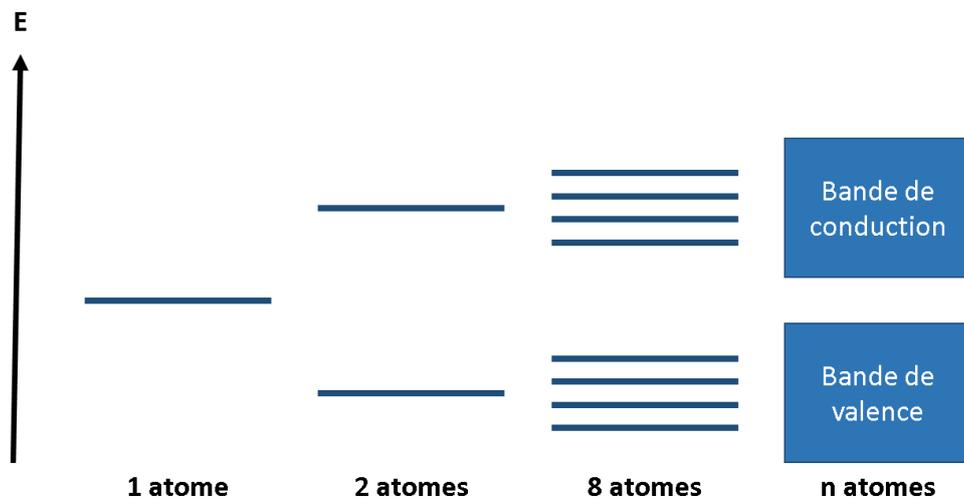


Figure 3 : Diagramme d'énergie d'une molécule en fonction du nombre d'atomes qui la compose

La bande d'énergie remplie par les électrons de plus haute énergie est appelée bande de valence. La bande d'énergie immédiatement supérieure et inoccupée (au zéro absolu) est appelée bande de conduction. Selon les matériaux, l'écart d'énergie, ou gap, entre ces 2 bandes est plus ou moins important.

Pour les matériaux isolants, le gap est tel qu'il est impossible pour un atome de franchir cette barrière énergétique. Tous les électrons sont situés dans la bande de valence.

Pour les matériaux semi-conducteurs, l'écart entre les 2 bandes est plus faible ($< \sim 5$ eV), de telle sorte qu'il est possible pour un électron de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Ce phénomène requiert tout de même un apport d'énergie au moins égal à l'énergie du gap sous l'effet d'une excitation de nature thermique, lumineuse, électrique etc. ou par ajout d'une espèce chimique dopante.

Enfin, pour les métaux, on considère que les bandes de valence et de conduction se recouvrent, de ce fait l'écart énergétique entre ces 2 bandes est nul. C'est pourquoi il est très facile pour un électron de passer d'une bande à l'autre (Figure 4).

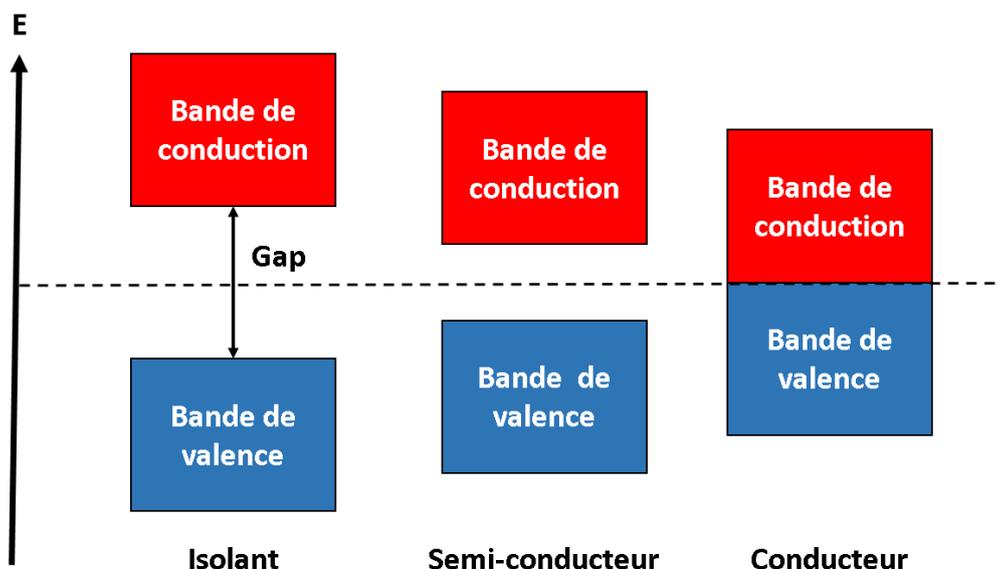


Figure 4 : Evolution des propriétés électriques d'un matériau en fonction de la largeur de la bande interdite

1.1.2.2. Cas des molécules organiques

Les molécules organiques sont composées en majorité d'atomes de carbone et d'hydrogène. C'est la nature des liaisons entre les atomes de carbone constituant le squelette du matériau qui influenceront sur les propriétés électriques du matériau.

Considérons tout d'abord une molécule d'éthane C_2H_6 , qui constitue un exemple simple de molécule comportant uniquement des liaisons de type σ entre les atomes. Chaque atome de carbone possède 4 électrons de valence. Dans le cas où l'atome de carbone est isolé, 2 électrons occupent l'orbitale atomique 2s et les 2 autres 2 orbitales atomiques 2p (la configuration électronique du C est $1s^2 2s^2 2p^2$). Lorsque l'atome de C est activé un électron 2s va occuper une case 2p. L'association des 2 atomes de carbone voisins donne naissance à 4 orbitales moléculaires de même énergie de niveau intermédiaire entre l'orbitale atomique 2s et les orbitales atomiques 2p. Les nouvelles orbitales sont considérées comme un mélange d'orbitales s et p et sont dites hybridées sp^3 (Figure 5). Les deux atomes de carbone sont reliés par une liaison simple de type σ grâce au recouvrement de 2 orbitales sp^3 situées chacune sur un atome de carbone donnant ainsi naissance à une liaison σ . C'est cette liaison σ assure la cohésion de la molécule.

Considérons maintenant le cas de la molécule d'éthylène C_2H_4 . Dans ce cas, chaque atome de carbone ne possède que 3 atomes voisins. L'orbitale s est combinée à 2 orbitales p pour former 3 orbitales hybrides sp^2 . Le 4^{ème} électron occupe l'orbitale atomique pz de plus haute énergie (Figure 5). Le recouvrement des 2 orbitales atomiques pz présentes sur chaque atome de carbone voisin permet la formation d'une liaison de type π entre ces 2 atomes. Dans le cas d'une liaison de type π , délocalisée sur 2 atomes de carbone voisins, l'électron pourra être délocalisé d'un atome de carbone à l'autre.

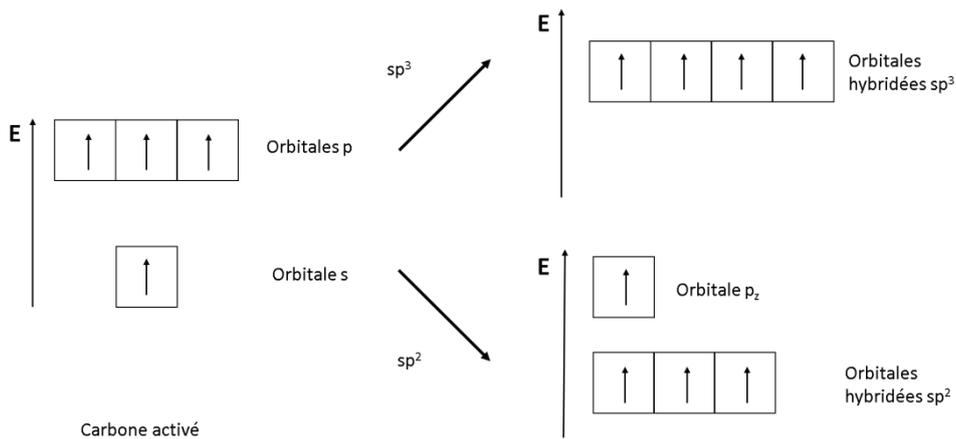


Figure 5 : Hybridation des orbitales s et p du carbone en orbitales sp³ et sp²

Ceci est également valable pour les polymères. Si chaque atome de carbone possède une orbitale p_z occupée, il se crée tout le long de la molécule un système d'électrons π délocalisés pouvant se déplacer aisément. Ainsi un courant électrique est susceptible de circuler. C'est ce phénomène qui explique pourquoi certains polymères ont la capacité de conduire un courant électrique. Ces polymères sont appelés polymères conjugués et seront abordés dans le paragraphe suivant.

1.1.3. Les polymères conjugués, transition d'un matériau semi-conducteur vers un matériau conducteur

1.1.3.1. Mécanisme de la conduction électrique dans les polymères conjugués



Figure 6 : Structure du polyéthylène (a) et du polyacétylène (b)

Les polymères sont des macromolécules organiques au sein desquelles le même motif (monomère) se répète n fois. Un polymère qui conduit l'électricité est, avant tout, un polymère conjugué, c'est-à-dire que sa structure consiste en une succession de simples et de doubles liaisons.

Dans le cas de la molécule de polyéthylène (Figure 6a), chaque atome de carbone possède 4 atomes voisins et est donc hybridé sp³. Ceci entraîne la formation de 4 orbitales atomiques sp³ de même niveau d'énergie sur lesquelles se répartissent les électrons de valence. Les différents atomes sont tous reliés à leur voisin par des liaisons de type σ. Ainsi chaque électron est localisé sur une orbitale moléculaire de type σ et ne peut pas se déplacer d'un atome à un autre. Ainsi, l'écart entre bande de valence et bande de conduction est particulièrement élevé, de l'ordre de 8eV. C'est pourquoi ce matériau est totalement isolant.

Au contraire, dans le cas de la molécule de polyacétylène (Figure 6b), qui constitue l'exemple de polymère conjugué le plus simple, les atomes de carbone sont hybridés sp². Pour chaque atome de carbone, 3 électrons de valence occupent les 3 orbitales sp². Le dernier électron occupe une orbitale

de type pz non hybridée et d'énergie supérieure susceptible d'établir un recouvrement avec l'orbitale pz située sur un des atomes de carbone voisin et ainsi établir une liaison de type π .

Dans le cas de la molécule de polyacétylène, les électrons mis en jeu dans une liaison de type π sont délocalisables d'un atome à l'autre. Ainsi de multiples électrons sont délocalisés tout le long de la molécule. Le matériau possède cette fois des propriétés conductrices.

Les multiples orbitales π de la molécule forment des bandes d'énergie, analogues à celles que l'on trouve dans les matériaux semi-conducteurs (Figure 7).

Le niveau d'énergie occupé de plus grande énergie est appelé **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital). Le niveau d'énergie situé immédiatement au-dessus, qui ne contient pas d'électrons est appelé **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

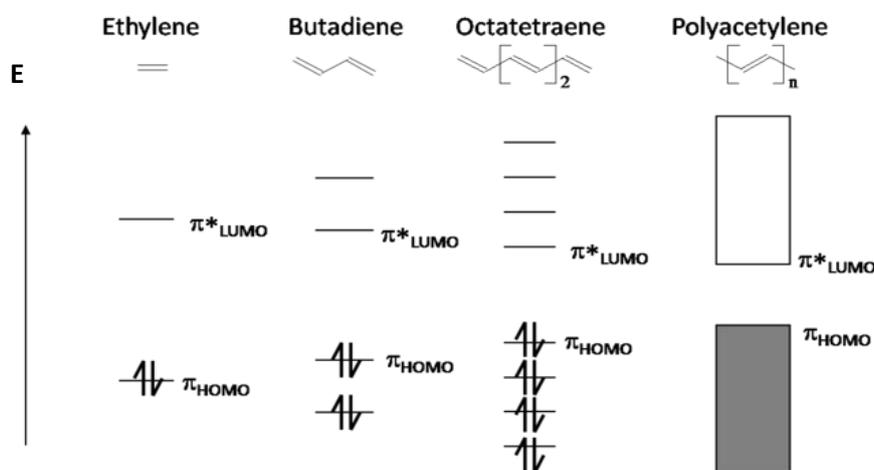


Figure 7 : Diagramme d'énergie de molécules organiques conjuguées de longueur croissante

Dans le cas du polyacétylène, l'espace entre la bande de valence et la bande de conduction est réduit car il possède une structure dégénérée, c'est-à-dire deux configurations possibles de même énergie, qui consistent à échanger les doubles et simples liaisons pour passer de l'une à l'autre. C'est pourquoi l'écart entre les 2 bandes est seulement de 1,5 eV.

En ce qui concerne les autres polymères conducteurs, les différentes configurations ne possèdent pas la même énergie, c'est pourquoi il est nécessaire de fournir une énergie pour passer d'une structure à l'autre, notamment par le biais d'une déformation de la molécule. C'est pourquoi dans ces molécules l'espace inter bande est plus élevé, de l'ordre de 2,5 eV.

La largeur de bande interdite de ces matériaux est trop élevée pour qualifier ces matériaux de conducteurs mais elle est tout de même assez faible pour classer ces matériaux dans la catégorie des semi-conducteurs.

1.1.3.2. Dopage des polymères conjugués possédant des états dégénérés

La plupart des polymères conducteurs, en dépit des nombreuses conjugaisons dans la chaîne carbonée, possèdent un band gap trop élevé pour présenter un comportement métallique. C'est pourquoi pour augmenter leur conductivité il est nécessaire d'avoir recours au dopage chimique.

Il est possible dans ce cadre d'établir une analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, comme par exemple le silicium, qui voit sa conductivité augmentée par insertion d'impuretés à l'intérieur du matériau. Dans le cadre des polymères conducteurs, le "dopage" se traduit par une oxydation ou une réduction de la molécule. Par abus de langage on parlera de dopage de type n ou dopage de type p.

En théorie, la structure moléculaire du polyacétylène consiste en une alternance parfaite de doubles et de simples liaisons entre les atomes de carbone, interchangeableables par conjugaison. Ces 2 configurations constituent 2 états dégénérés de même énergie.

En réalité, la molécule n'est jamais parfaite. Un soliton, assimilable à une quasi-particule, est présent aux endroits de la chaîne qui constituent une sorte de frontière entre les 2 états dégénérés du matériau (Figure 8). Un tel phénomène se produit dans le cas où la chaîne est composée d'un nombre impair de carbone ou en cas de défauts dans la chaîne du polymère.

Le soliton est délocalisé sur plusieurs liaisons carbone-carbone. La présence de cette particule s'accompagne de l'apparition d'un niveau d'énergie supplémentaire dans la bande interdite (Figure 9a et b). En effet ce phénomène entraîne une légère déformation de la structure de la molécule qui induit un état d'énergie légèrement supérieur aux 2 états dégénérés. Cette quasi-particule délocalisée est à priori électriquement neutre. Dans un second temps, le dopage de type n ou de type p de la molécule permet de charger respectivement négativement ou positivement le soliton.



Figure 8 : Soliton dans une molécule de polyacétylène

Dans le cas d'un dopage de type p, le niveau d'énergie du soliton est inoccupé, à l'inverse dans le cas d'un dopage de type n, le niveau d'énergie est doublement occupé.

1.1.3.3. Cas des molécules sans état dégénéré

D'autres phénomènes analogues se produisent dans le cas de polymères ne possédant pas d'états non dégénérés comme la polyaniline, le polythiophène, le polypyrrole, etc... L'introduction d'une charge supplémentaire dans la chaîne du polymère, positive ou négative suivant le type de "dopage", s'accompagne d'une distorsion dans la molécule. De plus un changement de géométrie intervient, on observe sur certains groupements le passage d'une structure aromatique à une structure quinoïde du polymère car ainsi une sorte de contrainte supplémentaire est exercée sur la chaîne. L'association des deux phénomènes de distorsion et de présence d'une charge électrique donne naissance à une quasi-particule appelée polaron. Le nombre de polarons présents dans la chaîne augmente avec le taux de dopage du matériau.

La formation de 2 polarons sur 2 sites de la molécule séparés par un petit nombre d'atomes donne naissance à un bipolaron, structure encore plus favorable énergétiquement pour la mobilité des charges.

De manière analogue à ce qui se produit dans le cadre de la formation de solitons, la formation de polarons ou de bipolarons dans la molécule s'accompagne de l'apparition de multiples niveaux

d'énergie intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction Figure 9a et Figure 9c), allant même jusqu'à former des bandes d'énergie intermédiaires pour un taux de dopage suffisamment élevé (Figure 9b et Figure 9d). Ces niveaux d'énergie sont remplis d'électrons grâce au "dopage", réduisant ainsi l'écart énergétique entre le dernier niveau occupé par des charges et la bande de conduction du matériau. Ainsi, l'énergie de transition nécessaire pour qu'un électron franchisse la bande interdite est réduite et la mobilité des charges grandement améliorée.

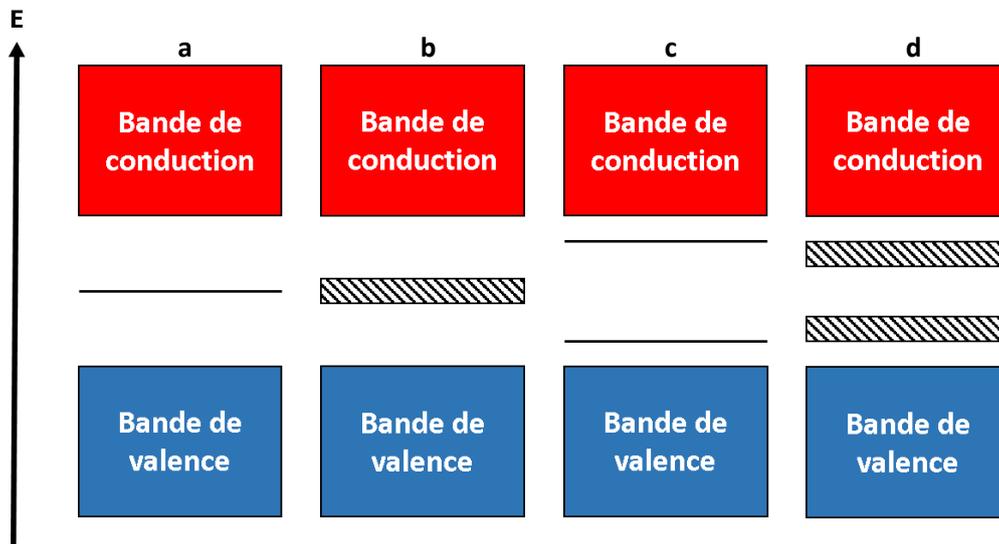


Figure 9 : Diagramme de bande dans le cas du polyacétylène faiblement (a) et fortement (b) dopé, du polypyrrole faiblement(c) et fortement dopé (d)

En termes simples, le "dopage" des polymères conjugués revient à introduire des charges facilement délocalisables dans la chaîne carbonée du matériau, ce qui facilitera par la suite le déplacement de ces charges lors de l'application d'un courant électrique. Les conditions nécessaires pour obtenir un matériau polymère aux propriétés conductrices sont donc :

- D'une part une structure moléculaire conjuguée
- D'autre part un "dopage".

Plusieurs approches sont envisageables pour doper un polymère. Il peut s'agir d'une réaction d'oxydoréduction ou d'une réaction de protonation en milieu acide. Ces réactions consistent à retirer ou d'insérer des charges négatives dans la chaîne du polymère afin de former les quasi-particules chargées évoquées précédemment.

Sur le plan historique, la découverte de la famille des polymères intrinsèquement conducteurs remonte au début des années 1970, par Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger¹. Ces scientifiques ont reçu le prix Nobel de physique en 2000 pour l'ensemble de leurs travaux sur le sujet. Le premier polymère conjugué ayant des propriétés hautement conductrices, découvertes par accident, est le polyacétylène. Une fois exposé à des vapeurs d'iode le polyacétylène est oxydé, ce qui augmente d'un facteur 10^7 sa conductivité.

Cependant, en dépit de l'aspect révolutionnaire de cette découverte, il est rapidement apparu que le polyacétylène, malgré les hautes valeurs de conductivité atteintes, est instable à l'air libre car très peu résistant à l'oxydation, insoluble et se décompose aux alentours de 400°C, en dessous de son point de

fusion, ce qui le rend inutilisable dans le cadre d'applications pratiques². Néanmoins, cette découverte a permis d'ouvrir la voie à l'exploration et la compréhension du champ des polymères conducteurs, afin de mettre au point des matériaux plus stables et plus simples à mettre en œuvre.

1.1.3.4. Autres exemples de polymères conjugués

Comme expliqué précédemment, de nombreux exemples de polymères conjugués ont été développés et étudiés à partir des années 1980.

Les exemples de polymères conjugués les plus fréquemment cités sont illustrés dans la Figure 10:

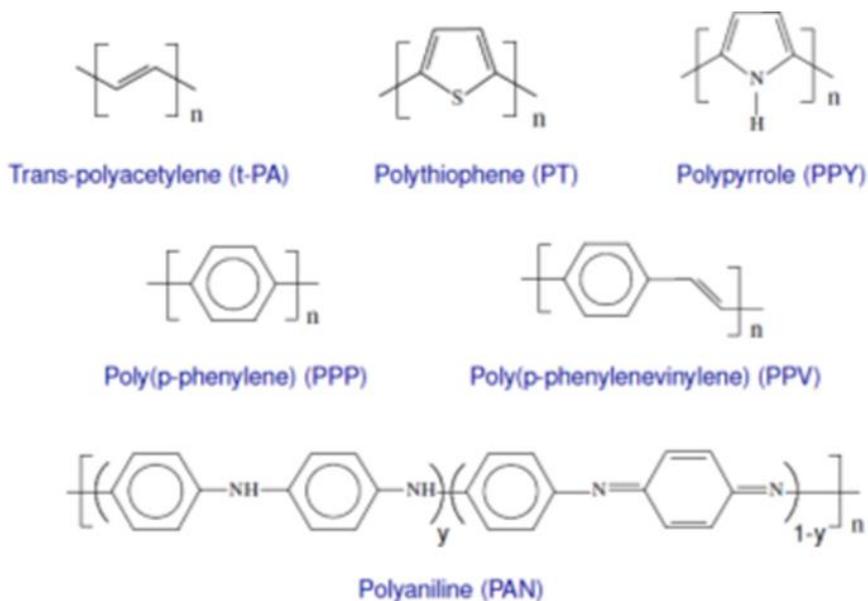


Figure 10 : Structure moléculaire des principaux polymères conjugués

Tous sont synthétisés par oxydation chimique ou électrochimique du monomère. En fonction du matériau, cette réaction est plus ou moins directe et le monomère plus ou moins coûteux. La polymérisation ne constitue qu'une première étape parmi d'autres du procédé et une partie non négligeable de la problématique consiste à trouver des solutions pour pouvoir mettre en œuvre le matériau polymère une fois synthétisé et récupéré sous forme de poudre, et également en optimiser les propriétés électriques par dopage.

Les polymères intrinsèquement conducteurs les plus courants peuvent être divisés en cinq grandes familles dont le polyacétylène, traité dans le paragraphe précédent, très conducteur mais difficile à mettre en œuvre.

Le polythiophène et le PEDOT PSS

Les polythiophènes constituent des matériaux très utilisés en électronique organique. Après avoir fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine de l'électroluminescence organique, ils sont aujourd'hui très largement utilisés dans le domaine du photovoltaïque organique dans la couche active et en tant que transporteur de trous^{3,4}.

Le Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) plus connu sous le nom de PEDOT : PSS est un exemple particulièrement intéressant parmi les polymères appartenant à cette famille. La

molécule de PEDOT est associée à celle de PSS (poly (styrenesulfonate)), molécule jouant le rôle de dopant et d'agent solubilisant.

Ce matériau est synthétisé par voie chimique⁵. Le monomère, l'EDOT est oxydé par ajout de persulfate d'ammonium (APS). L'ajout de PSS permet de doper le matériau tout en augmentant la solubilité en phase aqueuse, le polymère étant lui-même insoluble et hydrophobe en raison de sa longue chaîne carbonée. Le solvant le plus couramment utilisé est l'eau, pour une concentration moyenne de 1 à 2%. Ce matériau est commercial et est principalement utilisé comme polymère conducteur électrique ou revêtement antistatique.

Le polypyrole

Sa découverte⁶⁻⁸, en 1963, est antérieure au développement des polymères conducteurs. Le principal intérêt de ce polymère réside dans sa conductivité électrique élevée, jusqu'à 100 S/cm. Les applications visées concernent la protection contre les ondes électromagnétiques ou les revêtements antistatiques⁹.

La polyaniline

Le cas de la polyaniline sera évoqué en détails dans la partie 1.2 de ce chapitre. Très brièvement, son principal intérêt provient du faible coût de fabrication de ce matériau. Le dopage du matériau est très facilement réversible par oxydo-réduction. Les applications pratiques de ce polymère concernent principalement les revêtements antistatiques, la furtivité, le blindage contre les ondes électromagnétiques, les capteurs chimiques en tant que couche active ou encore le chauffage par effet joule.

Dans les faits, les polymères les plus utilisés ne sont pas les plus conducteurs, mais plutôt les matériaux dont la synthèse est la moins coûteuse et la plus rapide, comme expliqué dans le paragraphe suivant.

1.1.4. Evolution de l'intérêt porté aux polymères conducteurs

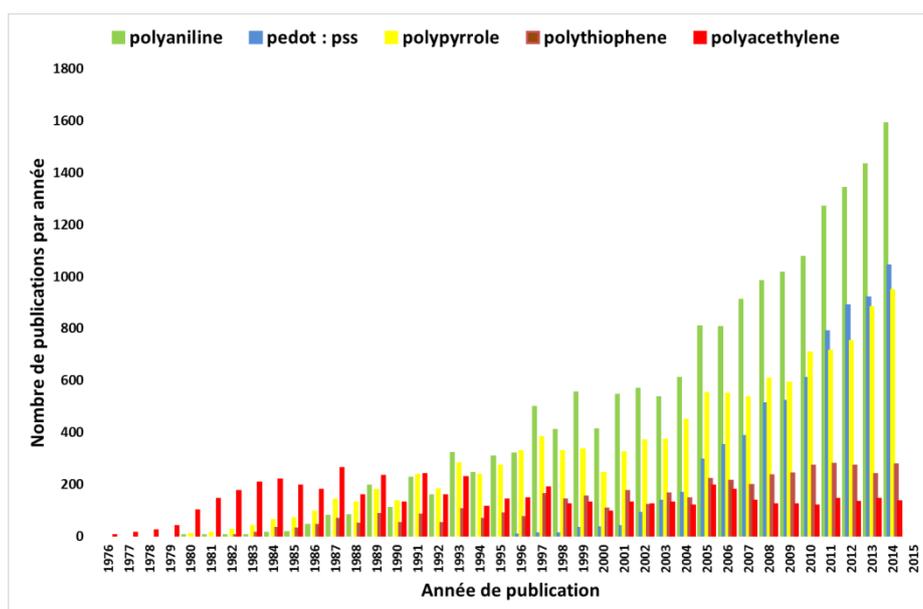


Figure 11 : Evolution du nombre d'articles scientifiques consacrés chaque année aux principaux polymères conjugués depuis 1975, d'après le logiciel de recherche Scopus. Recherche effectuée le 02/12/2014.

Les données de la Figure 11 montrent qu'au cours de ces dernières années, la polyaniline et le PEDOT:PSS, appartenant à la famille des polythiophènes, et dans une moindre mesure le polypyrrole, ont connu une croissance remarquable en ce qui concerne le nombre de publications scientifiques qui leur sont consacrés. Ceci s'explique respectivement par le faible coût et la simplicité de la synthèse chimique dans le cas de la polyaniline, dans les bonnes propriétés conductrices et la disponibilité commerciale du produit sous forme de dispersion en phase aqueuse prête à l'emploi dans le cas du PEDOT. Les autres polymères conducteurs sont moins couramment étudiés et encore moins mis en œuvre dans des applications pratiques, en raison du coût plus élevé du monomère, de la complexité de la synthèse chimique, de leur instabilité ou encore de leur difficulté à être mis en œuvre en voie liquide. Les paragraphes suivants seront consacrés à la polyaniline, matériau très souvent étudié à l'échelle du laboratoire mais encore peu utilisé dans le cadre d'applications à l'échelle industrielle.

1.2. La polyaniline, synthèse chimique, mise en œuvre et propriétés

La polyaniline (PANI) est un matériau de type polymère conjugué connu depuis 1832 sous le nom de noir d'aniline. Ce polymère a été massivement étudié et utilisé à partir des années 1980, dans le but de mettre au point des polymères électriquement conducteurs, stables et pouvant être mis en œuvre facilement, notamment par voie liquide, afin de former des films ou d'être intégrés dans des composants électroniques.

Ce matériau est obtenu à partir de l'aniline, monomère peu coûteux et disponible en grandes quantités. La polymérisation est une réaction chimique simple, en une seule étape, possédant un rendement élevé.

La polyaniline est un matériau très versatile auquel il est possible de conférer différentes morphologies et propriétés. Au cours de la fabrication du matériau, depuis la synthèse chimique jusqu'à la mise en œuvre finale, en passant par les étapes de lavage et de purification, de multiples choix sont offerts à l'opérateur lors des différentes étapes de ce processus, en fonction des propriétés que l'on souhaite donner au matériau, des spécifications à atteindre, des techniques de mises en œuvre utilisées par la suite. Ces choix concernent aussi bien les réactifs et agents chimiques utilisés, les conditions opératoires imposées ou encore les solvants sélectionnés.

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons obtenir un matériau structuré à l'échelle du nanomètre, afin de faciliter sa dispersion en phase aqueuse.

1.2.1. Etats d'oxydation de la polyaniline

La PANI possède 3 états d'oxydation (Figure 12) :

- Un état totalement réduit : la leucoéméraldine
- Un état totalement oxydé : la pernigraniline
- Un état 50% oxydé/50% réduit : l'éméraldine base

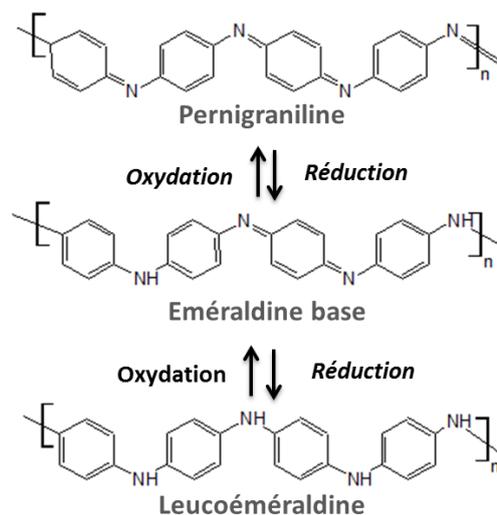


Figure 12 : Etats d'oxydation de la polyaniline

Seule la forme éméraldine base permet d'obtenir un matériau stable et conducteur par un dopage ultérieur. Le matériau, une fois dopé porte le nom de sel d'éméraldine. Le fait de doper le matériau à l'aide d'une espèce acide permet de protoner le matériau, ce qui va ensuite favoriser la formation de polarons suite à un réarrangement redox interne à la chaîne du polymère. De ce phénomène découle la conductivité électrique élevée du polymère, comme expliqué dans la partie 1.1 de ce chapitre.

Les deux autres formes d'oxydations sont totalement isolantes car elles sont constituées du même motif se répétant sans cesse, il est donc impossible qu'un polaron s'y forme. Elles sont de plus très instables à l'air et évoluent naturellement vers la forme éméraldine base très stable chimiquement. Il est donc important de contrôler précisément l'état d'oxydation du polymère formé lors de la réaction chimique afin d'en optimiser les propriétés électriques.

1.2.2. Synthèse de la PANI, mécanisme

Lors de la réaction, le polymère est obtenu par oxydation du monomère, l'aniline. Cette oxydation peut être déclenchée :

- Soit par application d'un potentiel électrique à une électrode métallique sur laquelle est déposé le monomère. On parle alors d'oxydation électrochimique. Cette méthode permet de réaliser des films conducteurs à la surface de l'électrode mais la quantité de matériau obtenue est très réduite et il n'est pas possible de mettre en œuvre le matériau autrement que sous forme de films formés à même le substrat.
- Soit par ajout d'une espèce chimique oxydante, on parle d'oxydation chimique. La synthèse chimique permet de fabriquer une quantité importante de polymère et offre différentes possibilités de mise en œuvre, particulièrement en voie liquide après dispersion dans un solvant approprié, permettant de contrôler propriétés du matériau, comme sa morphologie à l'échelle submicronique ou ses propriétés électriques. Cette méthode est celle retenue pour les travaux de thèse.

Lors de la synthèse, l'aniline est dans un premier temps protonée en milieu acide, afin de former l'ion anilinium. Dans un second temps, cet ion est oxydé afin de former le polymère. Le polymère est obtenu sous sa forme pernigraniline, puis sous forme émeraude base. Un dopage ultérieur permet finalement d'obtenir le polymère sous forme sel d'émeraude. Cette réaction est simple et directe mais il est possible de façonner le matériau à l'échelle du micromètre en fonction des conditions opératoires imposées (Figure 13).

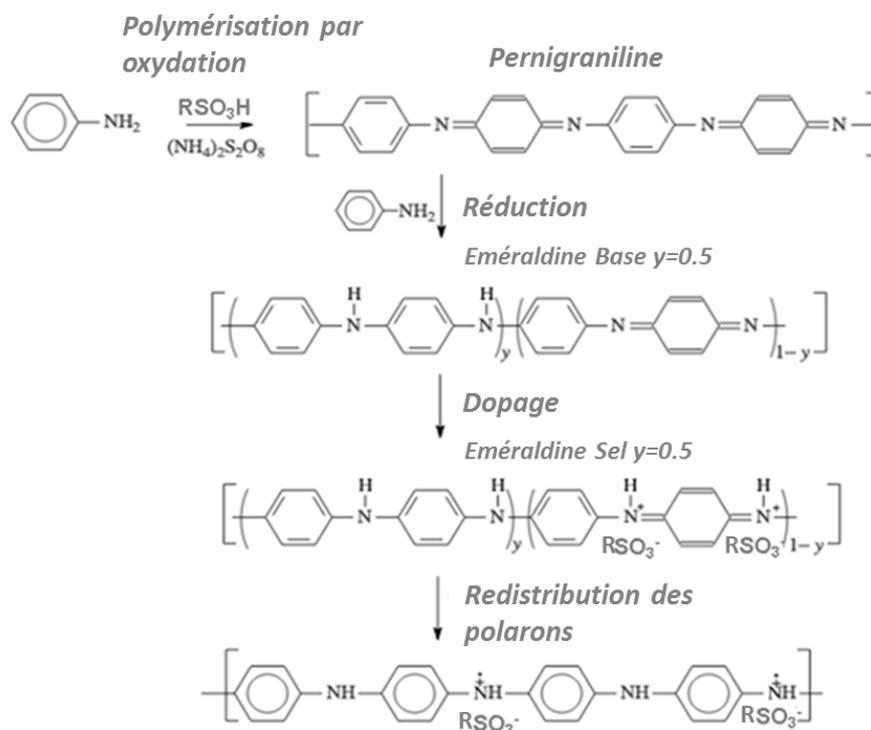


Figure 13 : Mécanisme de la réaction de polymérisation de la polyaniline sous forme sel d'émeraude conductrice. Cas d'un dopage par un acide sulfonique, d'après¹⁰.

1.2.3. Méthodes de dopage

Comme expliqué précédemment, le recours au dopage chimique du polymère conjugué permet d'atteindre des valeurs de conductivité électrique se situant dans la partie supérieure de la gamme des semi-conducteurs, voire même des conducteurs. Dans la majorité des cas, le dopant utilisé possède également des propriétés hydrophiles qui permettent de faciliter la solubilisation du matériau en phase aqueuse. Dans le cas de la polyaniline différents types de dopages sont envisageables :

- La première approche est la méthode "Contre-ion". La liaison entre la PANI et le dopant est de type ionique, dans ce cas le dopant est une simple molécule¹¹. Son rôle est de neutraliser la charge du polymère qui est lui chargé positivement après protonation en milieu acide. Les espèces les plus couramment employées sont les espèces sulfoniques sous la forme SO_3^- . La molécule joue le rôle de surfactant et est généralement composée d'une longue queue hydrophile qui permet de solubiliser le polymère en phase aqueuse. Le dopant est également amené à jouer un rôle de plastifiant, permettant la formation de films auto supportés. Les conductivités électriques atteintes peuvent atteindre jusqu'à 10 S/cm pour un matériau dispersé en phase aqueuse.
- L'approche "Template" consiste à introduire un dopant de type polymère qui établit une liaison de type ionique avec le polymère, chacun portant une charge de signe opposé. Le dopant est soluble en phase aqueuse, afin de favoriser la mise en solution. Ce sont les chaînes latérales du polymère qui sont porteuses de la charge. Le polymère est lui porteur d'une charge positive suite à une protonation en milieu acide. L'exemple le plus répandu est l'acide poly(styrène sulfonique) (PSS). Cette méthode permet de former des films auto supportés, mais le matériau reste peu conducteur, en dessous de 0,1 S/cm, à cause du caractère isolant de la chaîne principale du dopant.
- La dernière approche est dite "Self Doped". Au cours de la synthèse du polymère, une liaison est créée entre la chaîne du polymère et le dopant^{12,13}. La molécule dopante est donc portée par le polymère et elle permet également de solubiliser la chaîne de polymère dans le solvant. Les dopants les plus couramment utilisés appartiennent à la famille des acides sulfoniques. Néanmoins cette méthode ne permet pas d'atteindre des conductivités supérieures à 0,1 S/cm car la mobilité des charges électriques dans ce type de matériau est limitée.

1.2.4. Mise en solution des particules

La synthèse d'un matériau dispersable dans un solvant permet d'envisager le dépôt par des techniques peu coûteuses et adaptées à la production à grande échelle comme les techniques d'impression telles que la sérigraphie ou l'impression jet d'encre, comme nous le verrons plus en détail dans le paragraphe 1.3 de ce chapitre.

Les polymères intrinsèquement conducteurs sont insolubles dans la plupart des solvants classiques en raison de leur longue chaîne carbonée qui les rend hydrophobes. Or, en tenant compte de l'application visée, il apparaît indispensable de contrôler la morphologie des particules, d'une part pour en faciliter la dispersabilité et la stabilité, d'autre part pour limiter la taille des particules à une taille inférieure à 1 μm .

Il est possible de contourner cette problématique en synthétisant le polymère sous forme de poudre nanostructurée et dispersable en phase aqueuse. De plus, les conditions opératoires imposées au cours de la synthèse chimique permettent de moduler la taille ou la morphologie des particules.

Il est intéressant à ce stade de noter que la plupart des mélanges qualifiés de « solution à base de polymère » par abus de langage sont en fait des dispersions, dans lesquelles le polymère se trouve sous forme de particules dont la taille varie de quelques nanomètres à quelques micromètres¹⁴. Or une espèce est considérée comme dissoute dans un solvant si et seulement si chaque molécule est entourée uniquement par des molécules de solvant, on dit alors qu'elle est solvatée. Ce n'est pas le cas pour des particules de taille supérieure au nm.¹⁴

1.2.4.1. Contrôle de la morphologie et structuration du matériau à l'échelle submicronique

Outre la conductivité électrique du matériau, il est indispensable de contrôler la morphologie des particules de polyaniline formées au cours de la polymérisation, en tenant compte le mode de dépôt et de l'application finale visée. Au cours des travaux de thèse, trois morphologies de PANI différentes ont été synthétisées. L'objectif est d'étudier l'influence de la morphologie de la PANI sur ses propriétés électriques et sa dispersabilité en phase aqueuse.

Plusieurs possibilités sont offertes afin de fabriquer un matériau structuré, que ce soit au niveau de la taille ou la forme, à l'échelle submicronique. En ce qui concerne la PANI, les structures les plus couramment observées sont les bâtonnets, les nanotubes ou encore les flocons. Dans cette optique, 3 types d'approches sont envisageables :

- Une première approche dite « Hard Template » consiste à réaliser la polymérisation sur ou à l'intérieur d'une membrane poreuse. Les nanoparticules se forment ainsi à l'intérieur des pores, ce qui permet de contrôler la morphologie et la taille des particules. Cependant cette approche est avant tout utilisée dans le cadre d'applications ne nécessitant qu'un très petit nombre de particules, ce qui n'est pas le cas des travaux présentés.
- L'approche « Soft Template » consiste à introduire dans le milieu réactionnel des espèces chimiques capables d'influencer la forme des nanoparticules lors de leur formation. Il peut s'agir de surfactants, de dopants ou encore de cristaux liquides. Le problème posé par cette méthode est que l'agent structurant demeure dans le milieu réactionnel et qu'il faut ensuite l'éliminer lors de la purification du produit, en particulier s'il possède un caractère isolant électrique.
- Lorsqu'il s'agit d'obtenir un matériau nanostructuré en quantités beaucoup plus importantes, au cours d'une polymérisation par oxydation chimique, il est possible d'imposer une certaine morphologie aux particules simplement en imposant certaines conditions opératoires spécifiques lors de la réaction chimique. C'est cette approche, dite Template Free, qui sera décrite dans les paragraphes suivants.

1.2.4.2. Mécanisme de formation des particules de polyaniline dans le cas « Template free »

Les paragraphes suivants décrivent les mécanismes sur lesquels repose la formation des particules primaires de polyaniline. Ces mécanismes sont intrinsèques au matériau et se produisent au cours de la polymérisation sans qu'il soit nécessaire d'ajouter d'espèces chimiques structurantes supplémentaires.

A cette échelle, autour de 100 nm, l'agrégation des molécules est irréversible une fois la réaction chimique terminée. La matière conserve cette structure tout au long des différentes phases ultérieures de sa mise en œuvre car les polymères conjugués sont insolubles dans la plupart des solvants conventionnels, en particulier en phase aqueuse.

La polymérisation à l'intérieur du réacteur intervient lorsque le monomère, présent en phase organique et insoluble en phase aqueuse, et l'oxydant, dissous en phase aqueuse, la plupart du temps le persulfate d'ammonium (APS), entrent en contact. Une fois la polymérisation amorcée, les molécules de polyaniline formées diffusent en phase aqueuse, et ainsi s'éloignent de l'interface phase aqueuse/phase organique.

Ce phénomène s'observe facilement dans le cadre d'une polymérisation interfaciale, dans ce cas le contact entre les 2 espèces a lieu seulement à l'interface des 2 phases. Le polymère, de couleur bleue puis verte diffuse clairement dans la phase aqueuse, moins dense que la phase organique (Figure 14).

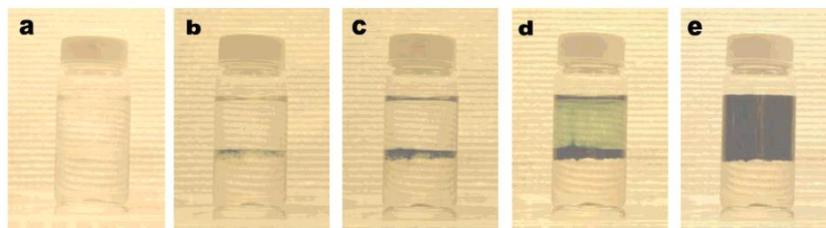


Figure 14 : Exemple de polymérisation inter faciale de la PANI. Les fibres de PANI, de couleur verte, une fois formées diffusent dans la phase aqueuse, moins dense que la phase organique. D'après¹⁵.

La méthode la plus couramment utilisée lors de la synthèse de la polyaniline consiste à ajouter la solution contenant l'espèce oxydante goutte à goutte, afin de limiter l'échauffement du milieu réactionnel, la réaction de polymérisation étant exothermique.

Lors de la réaction chimique, suite à la polymérisation, la formation des particules élémentaires de polyaniline repose sur des phénomènes classiques d'agrégation. Dans un premier temps, la matière s'organise sous forme de nucléi. Un nucléus est un amas constitué de quelques centaines de molécules qui se forme lorsque la concentration à un endroit donné du mélange dépasse un certain seuil. Une fois ce nucléus formé, les particules peuvent entamer leur croissance, d'autres molécules isolées viennent ensuite s'accrocher sur ce site de nucléation.

A ce stade, on distingue deux types de nucléations :

- La nucléation est dite homogène lorsque la croissance des particules a lieu à partir de nucléi formés en solution.

- Par opposition, on parle de nucléation hétérogène lorsque le nucléus à l'origine de la particule se forme à la surface d'autres espèces présentes dans le milieu réactionnel comme les parois du réacteur ou encore à la surface de particules formées précédemment.

Au cours de la réaction chimique, ces deux mécanismes coexistent mais suivant les conditions opératoires imposées, il est possible de favoriser l'un au détriment de l'autre.

Les conditions opératoires imposées comme la température du milieu réactionnel, la vitesse d'ajout de l'espèce oxydante ou encore les conditions d'agitation, lors de l'introduction de l'oxydant dans le milieu réactionnel permettent d'imposer préférentiellement l'un ou l'autre des mécanismes de nucléation. De ce fait, ceci permet d'exercer un contrôle de la morphologie des particules qui vont être formées par la suite lors de la réaction chimique.

Dans le cas d'un ajout d'oxydant goutte à goutte sous agitation continue, l'observation de la morphologie des particules à différents instants de la réaction chimique montre que :

- les particules formées lors des premiers temps de la réaction sont uniquement de nature fibrillaire (Figure 15, 0min), sans connections les unes avec les autres. Ceci dénote d'une nucléation purement homogène, la croissance des particules s'effectue dans le milieu réactionnel à partir de nucléi distincts présents en solution.
- En revanche, l'observation des particules de polymères après un temps plus long de la réaction montre un matériau de plus en plus agrégé (Figure 15, 25 min et 100 min). Une explication plausible est que les molécules de polymère formées par la suite, lors de l'ajout ultérieur d'APS vont préférentiellement venir se fixer sur les particules de PANI formées précédemment. Le mécanisme dominant est alors la nucléation hétérogène, ce qui va donner naissance à un matériau fortement agrégé et donc difficile à disperser. En vue d'obtenir un matériau facilement dispersable, il convient donc de limiter ou supprimer ce phénomène de nucléation hétérogène.

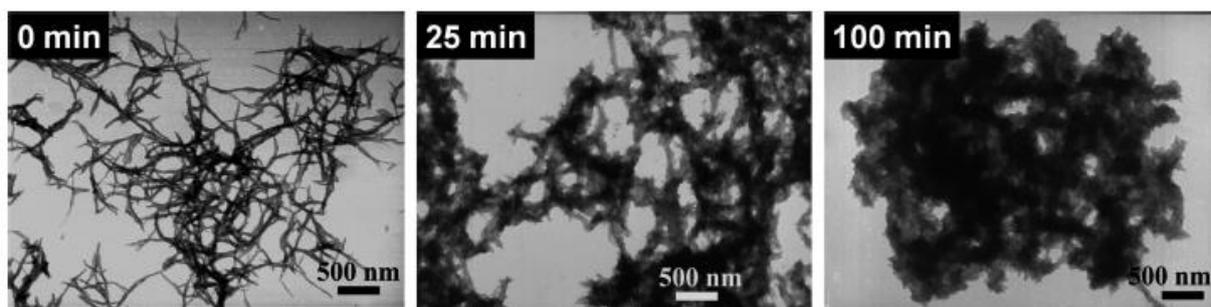


Figure 15 : Micrographie par microscopie à effet tunnel de particules de PANI à différents instants de la réaction chimique. D'après¹⁶.

A première vue, il paraîtrait logique de penser qu'une agitation constante lors de la polymérisation permet de maintenir les nucléi éloignés les uns des autres. Cependant, il s'avère que sous agitation, la probabilité que les nucléi finissent par se rencontrer augmente au fil du temps pour finalement se produire, ce qui favorise la nucléation hétérogène.

A partir de ces observations, il est démontré que le fait d'introduire la totalité de l'oxydant sous agitation brève permet d'une part de favoriser la création quasi immédiate de nombreux nucléi distincts et éloignés les uns des autres dans l'ensemble du mélange. D'autre part grâce à cette

méthode, l'ensemble des réactifs est rapidement consommé, ce qui empêche l'apparition ultérieure de molécules de polymères qui seraient susceptibles de venir s'agglomérer sur les particules formées dès le début de la réaction. De cette manière, le processus de nucléation hétérogène est totalement supprimé. La polyaniline obtenue n'est pas du tout agrégée¹⁷.

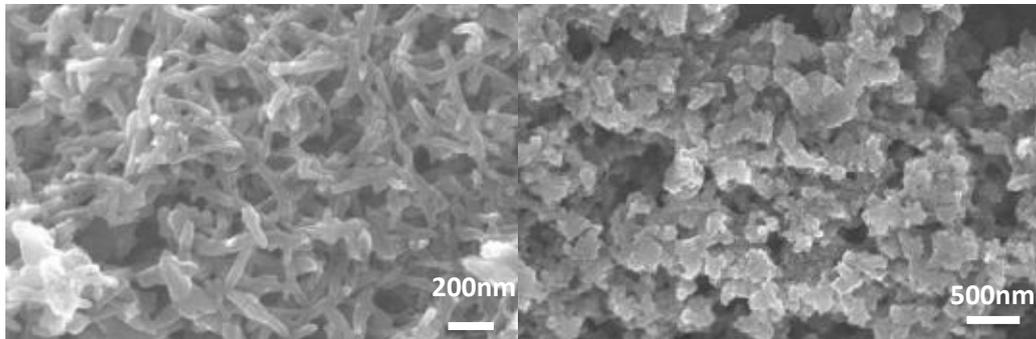


Figure 16 : Particules de PANI fibrillaire (à gauche) et globulaire (à droite) synthétisées par réaction de 0,3mL d'aniline dans 10mL de toluène avec 0,18gd'APS dans 1,0M de HCl à 25°C par polymérisation interfaciale. Sans agitation (à gauche) et sous agitation à 1100 tr/min, d'après ¹⁷.

Ainsi, il est possible de contrôler la morphologie du matériau à l'échelle du nanomètre en fonction de l'application visée et des propriétés que l'on souhaite donner au matériau à l'échelle macroscopique, comme le résume la Figure 17 :

- En cas de prédominance du phénomène de nucléation hétérogène, le matériau obtenu sera fortement agrégé.
- Dans le cas où la nucléation homogène constitue le principal mode de formation des nanoparticules, le matériau obtenu sera plus simple à disperser car peu d'interactions auront été créées de particules à particules.

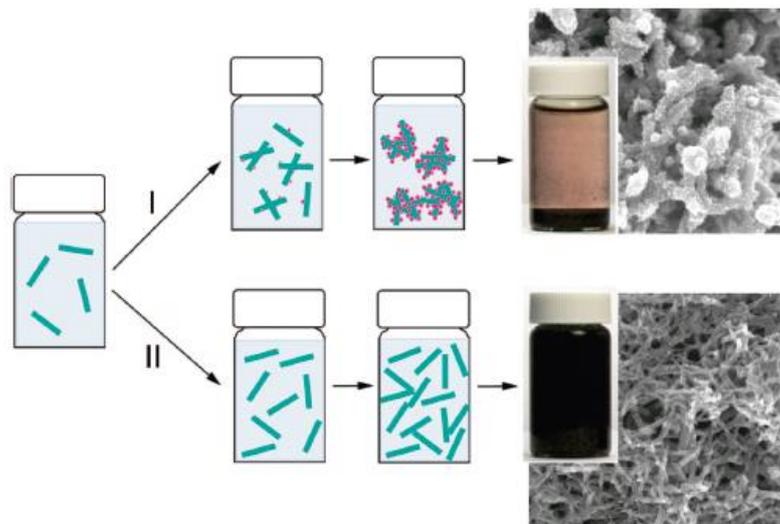


Figure 17 : Formation des particules de PANI selon le mode de nucléation la nucléation hétérogène (I) ou la nucléation homogène (II). Schéma d'après ¹⁶.

1.2.5. Conclusion

En s'appuyant sur les phénomènes décrits précédemment, il apparaît nécessaire d'opérer de multiples choix au cours de la conception du matériau en fonction des propriétés que l'on souhaite lui conférer et des spécifications à atteindre. Ces choix sont récapitulés sur la Figure 18.

Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à obtenir une encre dans laquelle la polyaniline fait office de charge conductrice. Le solvant sélectionné est l'eau, car non nocif pour l'utilisateur. Il s'agit d'obtenir une charge en quantité suffisante pour être dispersée dans des volumes importants, et dont la poudre une fois purifiée est facilement récupérable et ne contient pas d'impuretés. Ceci exclut de fait les solutions de polymérisation électrochimique.

La dispersion devra être facilitée par le fait que les particules formées lors de la synthèse seront peu agglomérées et facilement dispersables. En ce qui concerne leur taille, la particule primaire ne devra pas posséder une de ses dimensions supérieure au μm . Une fois la matière structurée à l'échelle submicronique, les propriétés physico-chimiques de la dispersion pourront être étudiées et éventuellement modifiées afin de les rendre compatibles avec la technique de dépôt souhaitée, ici le jet d'encre qui sera décrit en détail dans la partie 1.3 de ce chapitre.

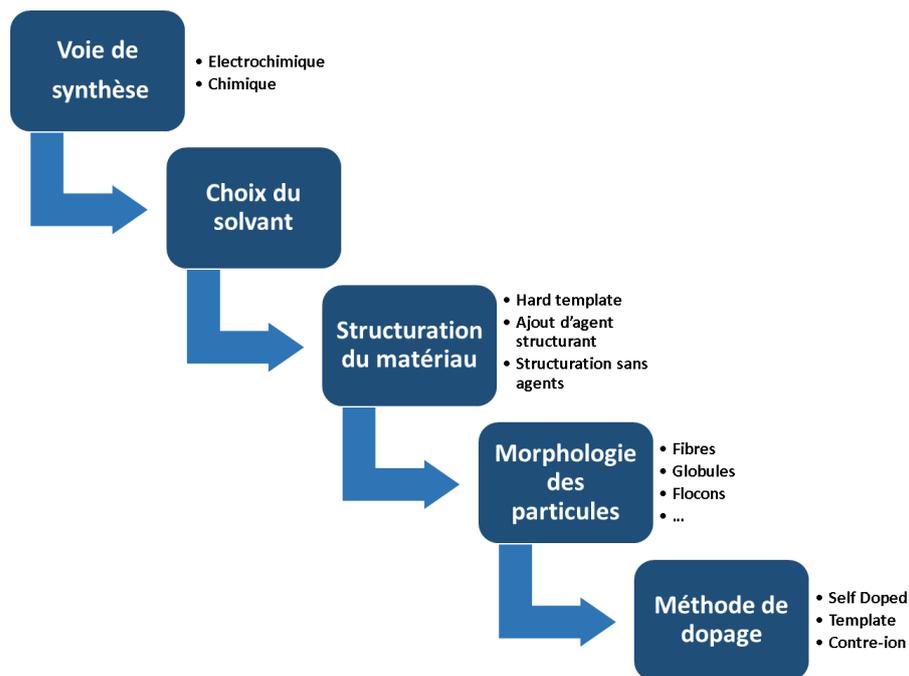


Figure 18 : Récapitulatif des principales possibilités et choix offerts à l'opérateur au cours des différentes étapes de fabrication de la polyaniline

1.3. Le procédé d'impression par jet d'encre

Dans les travaux qui seront présentés par la suite, la polyaniline fera office de charge conductrice en vue d'une application dans des composants électroniques. Une fois la charge sélectionnée et synthétisée, l'étape suivante dans la mise au point de l'encre consiste à disperser la charge en phase aqueuse puis formuler cette dispersion afin de lui conférer les propriétés physiques adéquates.

Le paragraphe qui suit permet de comparer les différentes techniques d'impression et de présenter en détails la technologie d'impression jet d'encre, son évolution sur le plan historique, ses modes et principes de fonctionnement et les grandeurs physiques à prendre en compte en ce qui concerne la formulation d'une encre compatible avec ce mode d'impression.

1.3.1. Présentation des principales techniques d'impression

Les techniques d'impression constituent une technologie familière et prometteuse. Utilisées depuis de nombreuses années dans le cadre d'applications de la vie courante, elles font figure de techniques de fabrication dites « bas coût ». Jusqu'à présent, les encres utilisées étaient constituées de matériaux à faible valeur ajoutée, principalement des pigments colorés.

- Leur principal avantage est de permettre de reproduire à faible coût, rapidement et quasiment indéfiniment un motif sur un support donné.
- Les machines utilisées n'engendrent pas de surcoût de production liés à des besoins en fluide ou en énergie, notamment pour des étapes post-impression.
- Elles permettent de déposer un matériau sous forme liquide à température et pression ambiantes.
- La résolution du dépôt est généralement comprise entre 10 et 100 μ m.
- Par rapport à d'autres techniques comme le spin-coating, ces techniques engendrent très peu de gâchis de matière première car la très grande majorité de l'encre utilisée sera déposée sur le substrat.

Aujourd'hui, une large variété de technologies et de modes d'application sont utilisées à l'échelle industrielle, en fonction de la nature du substrat, de sa taille, de la résolution et de la vitesse d'impression souhaités. La plupart des techniques d'impression conventionnelles utilisées depuis de nombreuses années tentent de se diversifier en étant par exemple intégrées dans des applications en lien avec l'électronique organique. De la même manière que les encres d'imprimerie à base de pigments colorés classiques, des encres conductrices chargées en matériaux nanométriques sont développées et formulées de manière à répondre aux spécifications propres à la méthode d'impression visée.

Les techniques d'impression conventionnelles ont changé le monde, notamment en ce qui concerne la reproduction et la transmission de l'information. Ainsi ces techniques permettent de reproduire à l'identique un texte ou un motif à une cadence très élevée de plusieurs mètres par secondes. La plupart des techniques d'impression conventionnelles sont utilisées depuis plusieurs dizaines d'années dans l'industrie graphique et ont été principalement utilisées dans le cadre de l'impression sur du papier ou du textile.

Parmi les techniques d'impression, on trouve 3 techniques très proches qui sont l'héliogravure, la flexographie et l'offset. Ce sont des techniques dites Roll to roll puisqu'il est possible de réaliser l'impression sur un substrat sous forme de feuilles passant entre différents rouleaux imprimeurs, comme dans les rotatives utilisées pour imprimer un journal. Pour ces 3 techniques, l'encre est appliquée sur le substrat par contact avec un cylindre gravé respectivement en creux pour l'héliogravure, en relief pour la flexographie ou bien pratiquement plan en ce qui concerne l'offset. Selon l'épaisseur du dépôt, les propriétés de l'encre et la résolution minimale à atteindre, l'une de ces

3 techniques sera privilégiée. Celles-ci sont rapides et particulièrement adaptées à la production de grandes séries.

La sérigraphie est une technique très utilisée notamment dans l'industrie textile. L'encre passe à travers un masque ouvert aux endroits nécessaires pour former le motif grâce à la pression exercée par une raclette qui balaye le masque. Les encres utilisées sont relativement visqueuses. La résolution et la vitesse d'impression sont limitées. Cette technique est particulièrement adaptée pour la réalisation de dépôts épais, de plusieurs dizaines de μm d'épaisseur.

Enfin, la technologie d'impression jet d'encre qui est la seule technique dite digitale. Le motif à imprimer est conçu via un logiciel informatique et ne requiert pas d'objet intermédiaire solide comme un masque ou un cylindre gravé selon la forme du motif. De plus au cours du procédé, aucune pression n'est exercée sur le substrat. En revanche, la formulation des encres pour un tel procédé s'avère complexe, car les spécifications à satisfaire sont nombreuses et les gammes de valeur pour chacune relativement étroites. Les points cruciaux pour un tel type d'encre résident dans la présence de particules dans l'encre, la capacité à former des gouttelettes et la formation d'un film ou d'une structure continue après impression. Si l'on garde à l'esprit une application électronique organique, cette technologie offre les meilleures performances notamment en termes de résolution du motif à imprimer, de liberté offerte dans le choix du motif et d'épaisseur de dépôt.

Chaque procédé d'impression est utilisé en fonction des propriétés de l'encre à mettre en œuvre, la résolution du motif à réaliser ou encore l'épaisseur de matériau à déposer nécessaire. Ces caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1:

| Méthode | Flexographie | Offset | Gravure | Sérigraphie | Jet d'encre |
|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------|-------------|
| Forme imprimante | Cylindre en Relief | A plat | Cylindre gravé | Masque | N/A Digital |
| Résolution (ligne/cm) | 60 | 100-200 | 100-1000 | 50 | 60-250 |
| Viscosité de l'encre (cP) | 50-500 | 30 000-100 000 | 10-200 | 100-50 000 | 2-30 |
| Substrats | Papier, bois, polymères | Paper, bois, polymères | Papier, bois, polymères | Tous | Tous |
| Épaisseur du dépôt (μm) | 0,5-2 | 0,5-2 | 0,5-2 | 5-25 | 0,1-3 |
| Largeur ligne (μm) | 20-50 | 10-15 | 10-50 | 50-150 | 1-20 |
| débit (m^2/sec) | 10 | 20 | 10 | <10 | 0,01-0,1 |
| Vitesse d'impression (m/min) | 100-500 | 200-800 | 100-1000 | 10-15 | 15-500 |

Tableau 1 : Caractéristiques des différents procédés d'impression

Pour mener nos travaux, la technologie jet d'encre a été retenue parmi les techniques d'impression. Le paragraphe qui suit permet de présenter les différents modes de fonctionnement de cette technologie.

1.3.2. Vers l'électronique imprimée

Les procédés de dépôt liés à la filière silicium, en particulier la photolithographie permettent d'envisager des résolutions voisines de 100nm, ce qui constitue leur principal intérêt, en plus des mobilités particulièrement élevées de charges atteintes. En revanche, elle s'avère coûteuse en termes de consommation de matière première et d'énergie. Il s'agit d'une technique dite soustractive. La quantité de matériau qui est déposé recouvre dans un premier temps l'ensemble du substrat puis est ensuite retiré à certains endroits pour former le motif désiré. Il en résulte une surconsommation de matière première. De plus, la filière silicium requiert des phases de recuit à haute température, des phases sous vide et l'utilisation d'espèces chimiques volatiles, très acides comme les révélateurs ou chargées en métaux lourds, ce qui entraîne un surcoût en termes d'équipements et de consommation d'énergie ainsi qu'un impact environnemental non négligeable.

A l'inverse, les techniques d'impression ne sont pas aussi précises et offrent en comparaison des résolutions plus limitées, voisines de 10 μ m dans le meilleur des cas. En revanche, elles sont considérées comme additives puisque seule la quantité strictement nécessaire d'encre est appliquée. De plus ces techniques consistent à déposer un matériau sous forme d'encre, éventuellement en utilisant l'eau comme solvant ou véhicule, par voie liquide à température ambiante et sous pression atmosphérique. Elles s'avèrent donc plus économes en termes de consommation de matière première, d'énergie, de fluides et de coût de mise en place des moyens de production. Enfin, ces techniques ouvrent de plus la voie vers l'utilisation de supports flexibles comme les plastiques ce qui n'est pas possible avec un matériau rigide et cassant tel que le silicium.

1.3.3. Principaux modes de fonctionnement de l'impression jet d'encre

L'impression jet d'encre est une technique d'impression sans contact qui consiste à générer un flux de gouttelettes de quelques picolitres à des fréquences élevées de plusieurs kHz dans le but de réaliser un motif.

La pièce centrale d'un dispositif d'impression jet d'encre est la tête d'impression. Elle est composée d'une ou plusieurs buses, souvent plus d'une centaine. Il s'agit de canaux à l'extrémité desquels sont générées des gouttelettes dont le volume varie de un à quelques dizaines de picolitres. Le diamètre moyen de ces cavités est généralement compris entre 20 et 100 μ m. La tête d'impression est adressée électroniquement par une série de capteurs et de servomoteurs afin de coordonner la formation des gouttelettes, le déplacement de la tête et celui du substrat afin d'assurer la précision du dépôt et une résolution optimale du motif à réaliser.

Si tous les types d'imprimantes possèdent une tête d'impression, la façon dont les gouttelettes sont générées varie selon le type d'appareillage utilisé. Celui-ci a été amené à évoluer depuis la mise au point de la technologie d'impression par jet d'encre entre les années 1960 et les années 1980. Parmi les différents modes d'impression jet d'encre, on distingue deux familles principales.

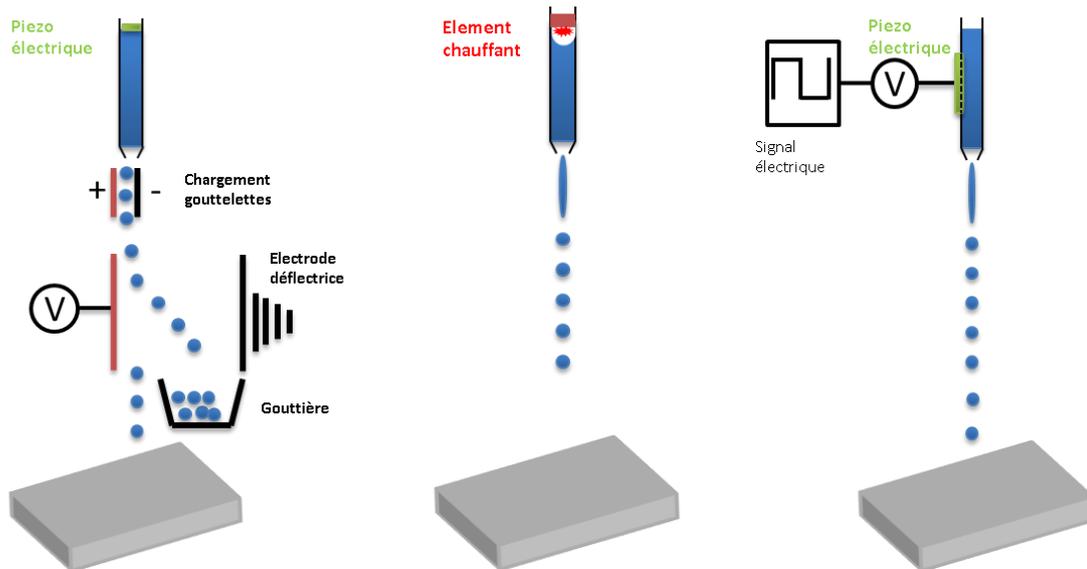


Figure 19 : Principe de fonctionnement des différents modes de l'impression jet d'encre : jet d'encre continu, jet d'encre à la demande de type thermique et jet d'encre à la demande de type Piézo

La Figure 19 permet de comparer le principe de formation des gouttes pour les 3 technologies décrites ci-dessous.

1.3.3.1. Impression continue (Continuous inkjet, CIJ)

Il s'agit du développement le plus ancien de l'impression par jet d'encre. Lors de l'impression en continu, des gouttes sont générées en permanence au sein de la tête d'impression. Une fois éjectées de la buse, elles passent entre deux électrodes ce qui permet de les charger électriquement ou non. Ensuite, les gouttes passent à proximité d'une électrode qui joue le rôle de défecteur. Les gouttelettes chargées, attirées par l'électrode sont déviées vers une gouttière. Les gouttelettes non chargées poursuivent leur trajectoire pour atterrir sur le substrat. Afin de limiter les pertes de matériaux, il est possible de recycler l'ensemble des gouttes déviées lors du premier passage et de les réinjecter vers les buses d'impression à l'aide d'un système de pompes. Au sein de ce système, le dispositif permettant de générer les gouttes est assez simple à mettre au point mais sa complexité est liée aux pompes, gouttières, réservoirs et électrodes utilisés lors de la sélection des gouttes, ce qui engendre un dispositif encombrant.

1.3.3.2. Impression à la demande (Drop On Demand, DOD)

Suite aux premiers développements de la technologie jet d'encre, des travaux ont été entrepris afin de mettre au point un système moins encombrant offrant un meilleur contrôle sur la formation des gouttelettes. Par opposition au mode décrit précédemment, il existe un autre mode qui consiste à générer uniquement les gouttes nécessaires à la réalisation du motif. Il s'agit de l'impression à la demande. Ce mode peut être lui-même divisé en deux sous-catégories.

1.3.3.2.1. Le mode thermique

En ce qui concerne ce mode de dispense, les gouttelettes ne sont pas générées par une action mécanique mais par une action physique. Dans la paroi de la buse se trouve un élément chauffant. L'augmentation de la température à un endroit précis entraîne la vaporisation du fluide puis la

formation d'une bulle. Il en résulte une augmentation de la pression qui va permettre de générer une micro gouttelette à l'autre extrémité de la buse.

Il n'est pas possible de moduler la puissance apportée au système lors de la génération des gouttelettes. Les encres compatibles avec ce procédé sont le plus souvent à base d'eau et leur viscosité voisine de 1cP. De plus l'augmentation de la température est susceptible de dégrader les molécules fragiles éventuellement présentes dans l'encre, de type ADN ou protéines. En contrepartie, le coût de production d'une tête d'impression est moindre en raison de la relative simplicité du dispositif.

1.3.3.2.2. *Le mode piézoélectrique*

L'impression de type piézoélectrique est la plus récente des technologies d'impression à la demande, elle a été développée au début des années 1990 par la firme Epson. Il s'agit de la technique utilisée lors des travaux de thèse, elle sera donc expliquée plus en détail que les autres techniques.

Un cristal piézoélectrique (PZT) logé dans la paroi de la buse d'impression est soumis à un pulse de tension (Figure 20). Suivant la polarité de la tension appliquée, le cristal se contracte ou se détend. La séquence type correspondant à la formation d'une seule goutte est la suivante (Figure 20) :

- Tension de départ nulle, position du piézoélectrique neutre au repos.
- Segment tension négative : la pression dans la buse diminue. La buse se remplit.
- Augmentation de la tension puis plateau : la pression dans la buse augmente. Une micro goutte se forme à l'extrémité de la buse.
- Diminution de la tension : la pression dans la buse diminue. La goutte formée est libérée et le reste de l'encre reste à l'intérieur de la buse.
- Retour à la position initiale de repos.

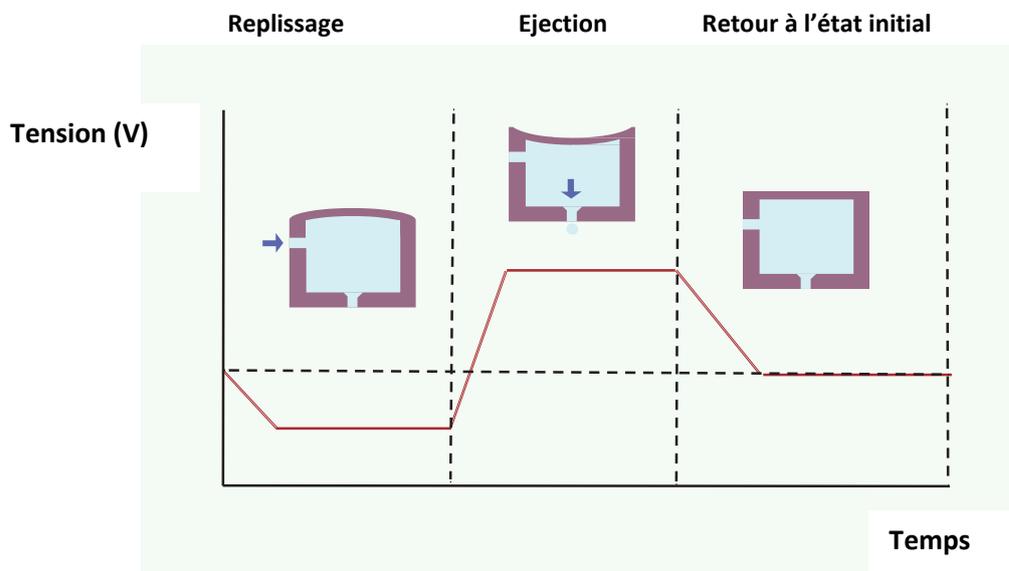


Figure 20 : Processus de formation d'une goutte suivant la tension appliquée au piézoélectrique

Par rapport à la technologie thermique, la gamme de fluide compatible avec ce procédé est plus large et une grande liberté est offerte sur le contrôle de la phase de formation des gouttelettes.

En règle générale, le profil du pulse de tension appliqué diffère très peu selon le fluide ou l'appareil utilisé. Il suffit de modifier les valeurs minimales et maximales de la tension ainsi que la pente ou la longueur des différents segments du profil suivant l'encre utilisée. Par exemple, pour éjecter une encre relativement visqueuse, il est nécessaire d'appliquer une tension plus élevée, pendant un temps plus long, par rapport à une encre dont la viscosité est proche de celle de l'eau.

Lors de la formation d'une gouttelette, peu de temps après son éjection de la buse, celle-ci est composée d'une partie sphérique, la tête, et d'une queue plus ou moins longue qui relie la tête à l'extrémité de la buse d'impression (70 μs sur la Figure 21a). Lors d'une éjection optimale, la partie sphérique ayant une vitesse plus élevée, la queue va s'étirer (110 μs) puis se détacher de la buse en étant entraînée sous l'effet de la gravité par la tête (130 μs), qu'elle va rattraper pour finalement former un seul ensemble sphérique (à partir de 150 μs).

Au contraire lorsque l'éjection n'est pas optimale ou l'encre non compatible, la queue va se détacher à la fois de la tête et de l'extrémité de la buse (70 μs sur la Figure 21b), pour donner naissance à une ou plusieurs gouttes secondaire (à partir de 90 μs). C'est ce que l'on appelle un satellite. Ce satellite pourra, ou non, rejoindre la première partie de la goutte pour former un seul ensemble. Il est vivement recommandé de ne pas travailler avec une encre entraînant la formation de satellites, en raison d'une baisse de précision de l'impression.

Au cours des travaux d'impression nous chercherons donc à reproduire le comportement observé sur la Figure 21a.

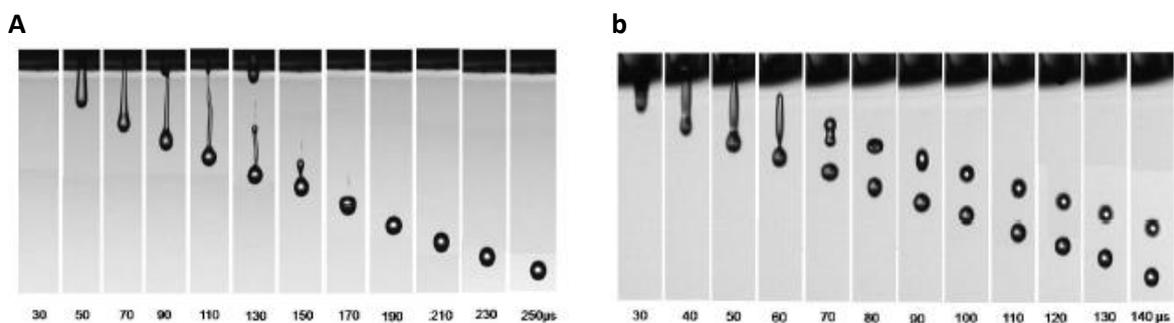


Figure 21 : Evolution d'une gouttelette au cours de sa formation puis de son éjection par une buse d'impression piézoélectrique dans le cas d'une encre idéale (a) dans le cas d'une encre trop fluide avec formation de satellites (b), d'après¹⁸.

1.3.3.3. Comparaison de la technique piézoélectrique et de la technique thermique

Aujourd'hui, la technologie DOD domine le marché de l'impression jet d'encre. La version thermique est la plus répandue dans les imprimantes à usage domestique ou bureautique, domaines dans lesquels les encres déposées se limitent aux encres d'impressions mises au point par le fabricant. En revanche, les applications à l'échelle industrielles privilégient l'usage de la technologie piézoélectrique, principalement en raison du choix plus large d'encres compatibles avec le procédé et du meilleur contrôle de l'étape de formation des gouttelettes, permettant le dépôt de matériaux plus « exotiques ».

Le Tableau 2 permet de comparer les caractéristiques de ces 2 modes d'impression en ce qui concerne leur fonctionnement et les fluides utilisés. Nous utiliserons dans cette thèse la technique piézoélectrique, c'est celle que je vais développer par la suite.

| Technologie | Avantages | Inconvénients |
|-----------------|--|--|
| Piézoélectrique | <ul style="list-style-type: none"> • Gamme d'encre compatible plus large • Meilleur contrôle de la formation des gouttes | <ul style="list-style-type: none"> • Prix des têtes d'impression plus élevé • Usage régulier nécessaire • Entretien plus important |
| Thermique | <ul style="list-style-type: none"> • Simplicité du système • Faible coût de fabrication des têtes d'impression | <ul style="list-style-type: none"> • Gamme d'encres compatibles limitée • Faible viscosité et tension de vapeur élevée • Dégradation possible du matériau à cause de la chaleur |

Tableau 2: Comparaison de la technologie d'impression piézoélectrique et de la technique d'impression thermique.

1.3.4. Développement de la technologie impression jet d'encre, d'un usage domestique jusqu'à l'échelle du laboratoire

1.3.4.1. Découverte et mise au point de la technologie impression jet d'encre

D'un point de vue historique, la découverte du principe fondateur du jet d'encre remonte à 1878 quand Lord Rayleigh montre qu'il existe un mécanisme selon lequel il est possible de générer des gouttes à partir d'un jet continu de fluide lorsque celui-ci est soumis à une perturbation provoquée par une onde¹⁹²⁰.

Bien plus tard, dans les années 1950, Siemens met au point un appareil mettant en application ce principe jusqu'ici purement théorique. Dans les années 1960, Sweet²¹ met en application ce même principe et démontre qu'il est possible de générer un flux continu de gouttelettes régulièrement espacées et de taille contrôlée en appliquant une vague de pression à une cavité remplie de liquide. Il prouve ensuite qu'il est possible de modifier la trajectoire de certaines gouttelettes, préalablement chargées électriquement après passage entre 2 électrodes, pour ensuite les orienter vers une gouttière alors que les gouttes non chargées poursuivent leur trajectoire vers le substrat. Il s'agit du principe sur lequel repose l'impression en jet continu. (Continuous Inkjet, **CIJ**). Cette technologie est brevetée par IBM au cours des années 1970 et qui commercialise la première imprimante jet d'encre grand public est commercialisée en 1976, il s'agit de l'IBM 4640 Inkjet printer.

La technologie du jet d'encre connaît une évolution importante en 1977 lorsqu'apparaît un procédé qui permet de générer uniquement les gouttes nécessaires à la réalisation du motif à imprimer. Il s'agit de l'impression dite « goutte à la demande » (Drop on Demand, DOD). Les gouttes sont générées par un échauffement local à l'aide d'une résistance qui entraîne la formation d'une bulle de vapeur dans les buses. Cette technologie est développée à la même période par Canon sous le nom de Bubblejet et par Hewlett Packard sous le nom de Thinkjet.

Le faible coût de production d'une telle technologie est tel que l'utilisateur peut se permettre de remplacer les têtes d'impression dès que les cartouches sont vides.

De son côté Epson développe ses propres têtes d'impression basées sur le principe DOD mais pour lesquelles la formation des gouttes est rendue possible grâce à l'action mécanique d'une membrane piézoélectrique qui se déforme lorsqu'on lui applique une tension électrique. Ces travaux aboutissent à la commercialisation de la première imprimante grand public fonctionnant selon la technologie piézoélectrique en 1994 par Epson, sous le nom de Stylus 800.

1.3.4.2. Premiers travaux de recherche à l'aide d'imprimantes de bureau



Figure 22 : Imprimante de bureau EPSON

Les thématiques de recherches consacrées à l'impression jet d'encre a connu une progression importante au cours des dernières années, notamment en ce qui concerne la thématique du dépôt de nano matériaux. A l'origine, dans les années 1990, les premiers dépôts par jet d'encre dans les laboratoires ont été réalisés à l'aide d'imprimantes de bureau classiques (Figure 22), de faible valeur, de marque Epson, Canon ou encore Hewlett Packard. Au cours de ces essais, l'encre à l'intérieur des cartouches était remplacée par des dispersions ou des encres à base de nanomatériaux. L'utilisateur bénéficie d'un appareil à faible coût pour réaliser ses dépôts mais en contrepartie, il ne peut procéder à aucun réglage des paramètres d'impression. La fenêtre concernant les caractéristiques des encres compatibles avec ce procédé est dans ce cadre extrêmement limitée, puisqu'elles doivent être très proches de celles des encres d'imprimerie conventionnelles.

1.3.4.3. Développement de moyens d'impressions dédiés à la recherche



Figure 23 : Tête d'impression Microdrop(a), Imprimante Fujifilm Dimatix(b), Imprimante industrielle LITREX(c)

De nos jours, et même si certains groupes utilisent toujours des imprimantes de bureau conventionnelles dans le cadre d'activités de recherche et développement ou de fabrication rapide de prototypes, de nouveaux équipements dédiés à un usage dans le domaine de la recherche sont apparus sur le marché.

D'une part, des dispositifs composés de têtes d'impression mono buse (Figure 23a) comme celles fournies par les fabricants Xaar, Microdrop ou Microjet sont disponibles. Ces appareils fonctionnent grâce au principe du jet d'encre piézoélectrique qui est décrit plus en détail dans le paragraphe

1.3.4.2.2. Par rapport à une imprimante de bureau, ce type de matériel permet de procéder à des essais de formulation tout en ayant accès au réglage de certains paramètres lors de la phase d'impression, comme par exemple la tension électrique appliquée au piézoélectrique. Il est possible de travailler avec un système plus développé en adaptant des accessoires tels qu'une caméra stroboscopique permettant de visualiser l'éjection des gouttes ou encore une plateforme permettant le déplacement du substrat lors de l'éjection, ce qui entraîne un surcout de l'équipement. Il est également possible de jumeler plusieurs buses côte à côte afin d'augmenter la vitesse ou le volume des dépôts. Il s'agit donc d'appareils utiles pour développer la formulation d'une encre, cependant leur usage est limité dans le domaine de la réalisation de prototypes et de dépôt grande surface.

Dans ce cadre, des appareils spécialement dédiés au développement et à la formulation d'encres depuis l'échelle du laboratoire jusqu'à une échelle semi industrielle sont apparus ces dernières années. Ces appareils combinent les fonctionnalités d'une imprimante domestique puisqu'ils permettent de concevoir et déposer un motif, tout en permettant le réglage de nombreux paramètres d'impression, grâce à la présence d'une caméra donnant accès et donc l'usage, dans certaines limites, d'encres non conventionnelles. L'appareil le plus répandu est la Dimatix de chez Fujifilm visible sur la Figure 23b. Sa particularité est de fonctionner avec un dispositif de cartouches jetables à faible coût, permettant d'essayer de nombreuses formulations sans crainte de détériorer une tête d'impression d'une valeur de plusieurs k€.

Enfin, une gamme d'appareil de volume supérieur permet d'envisager la réalisation de prototypes à une échelle semi industrielle. Parmi les principaux fournisseurs, on peut citer Litrex (Figure 23c) ou encore la société française Ceradrop. Ces machines combinent la vitesse d'impression d'imprimantes de bureau, elles sont équipées de têtes d'impression dotées de plus d'une centaine de buses, et une très grande liberté dans les réglages des paramètres d'impression, comme la forme des pulses de tension appliqués au piézoélectrique en fonction du choix de l'encre, la température et la fréquence d'éjection, l'espacement inter gouttes, etc...De même que pour la gamme d'appareils décrite dans le paragraphe précédent, la palette de matériau pouvant être déposés est assez large. Cependant, en raison du prix des têtes d'impression, ces appareils ne sont pas vraiment adaptés à la formulation d'encres mais plutôt à la réalisation de dispositifs grande surface en utilisant des encres développées à l'aide d'appareils moins coûteux. Le prix de ces appareils est supérieur à 100 000€. Le Tableau 3 récapitule les caractéristiques des différentes gammes d'appareils que l'on peut trouver sur le marché.

| Catégories de machine | Année de mise sur marché | Principaux fournisseur | Prix (€) (Estimé) | Avantages | Limites |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|---|
| Imprimante de bureau | 1994 | Epson | 700 à l'époque 300 en 2014 | Faible prix | Pas de réglages de paramètres possibles |
| Tête d'impression monobuse | 1995 | Microdrop Xaar Microjet | 7 000 En 2014 | Visualisation éjection Gestion de certains paramètres | Pas de déplacement possible. Modules permettant le déplacement de la tête et la visualisation de l'éjection en option. |
| Imprimante échelle R&D | 2005 | Dimatix | 40 000 | Liberté de réglage des paramètres. Cartouches jetables adaptée pour formulation d'encre | Vitesse d'impression faible pour motifs grande surface |
| Imprimante échelle semi industrielle | 2005 | Ceradrop Litrex | 150 000 | Nombreuses buses d'impression Vitesse d'impression Adapté grandes surfaces | Phase de réglage longue Prix |

Tableau 3: Comparatif des différentes gammes de dispositifs d'impression utilisant la technique piézoélectrique disponibles sur le marché

Enfin, notons que l'engouement du monde de la recherche pour le dépôt de matériaux par jet d'encre remonte aux environs de 1995 et n'a cessé de croître au cours des années qui ont suivi (Figure 24). Ceci peut être corrélé avec l'apparition à la même période des premiers modèles d'imprimantes grand public et de dispositifs monobuses piézoélectriques. L'apparition ultérieure de plateformes et autres dispositifs d'impression permettant de formuler des encres non conventionnelles et de réaliser des motifs tout en contrôlant de nombreux paramètres permet d'expliquer la croissance rapide de cette thématique de recherche entre 2005 et 2010.

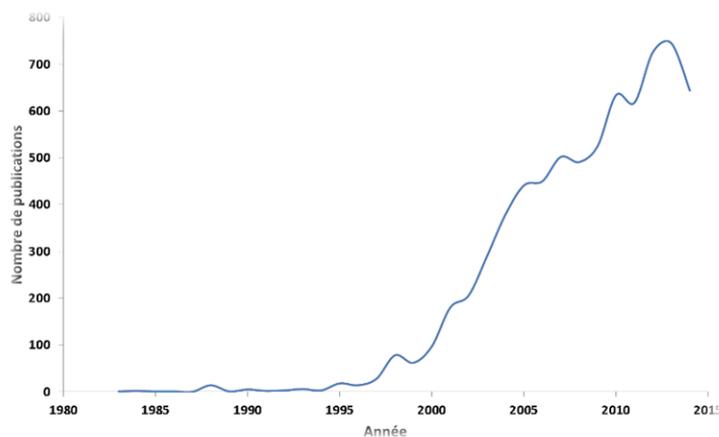


Figure 24 : Evolution de nombre de publications scientifiques consacrées à l'impression jet d'encre au cours des années. Recherche effectuée sur Scopus le 12/12/2014.

1.3.5. Propriétés des encres compatibles avec le procédé d'impression jet d'encre

1.3.5.1. Propriétés et composition d'une encre

Afin de s'assurer de la compatibilité d'une encre à imprimer ou à formuler avec la technologie impression jet d'encre, plusieurs paramètres sont à prendre en considération :

- Une encre imprimable est une encre qui doit être capable de traverser une buse d'impression sans la boucher et avec laquelle il est ensuite possible de former des micro gouttelettes de forme et de taille régulières et contrôlables.
- Dans un second temps, l'encre doit posséder une mouillabilité adaptée au substrat afin que les gouttes isolées lorsqu'elles entrent en contact avec le support coalescent puis sèchent de manière uniforme afin de former un film continu tout en conservant les propriétés fonctionnelles du matériau comme par exemple sa conductivité électrique.

La plupart des encres sont constituées de 3 composants principaux :

- Le pigment, ou la charge, qui va donner à l'encre ses propriétés fonctionnelles, par exemple sa couleur ou sa conductivité électrique.
- Cette charge est dissoute ou dispersée dans un solvant, également appelé véhicule, qui est en proportion le constituant majoritaire de l'encre. Généralement, le fait de simplement disperser une charge dans un solvant ne suffit pas à obtenir une encre imprimable.
- Une espèce liante assure la formation d'un film continu et uniforme une fois le solvant évaporé après séchage.
- Enfin, l'ajout d'additifs, en faibles proportions, est nécessaire afin de modifier certaines propriétés de l'encre.

Il est possible de distinguer deux familles d'encres :

- D'un côté les encres dont la charge est insoluble, par exemple dans le cadre de l'imprimerie classique un pigment ou un polymère dans le cas d'une encre conductrice. Le matériau est alors finement dispersé mais pas dissous.
- Dans les autres types d'encres, la charge est dissoute à l'aide d'un solvant approprié et l'encre est assimilable à une solution.

Dans le domaine des encres conductrices, ce sont les charges introduites qui confèrent à l'encre ses propriétés conductrices. Ces charges peuvent être des métaux, des particules organiques ou des polymères intrinsèquement conducteurs. Chacune possède des gammes de conductivité électrique différentes (Tableau 4). Les exemples de charges les plus couramment utilisées seront décrits en détail dans la partie 1.4 de ce chapitre.

| Matériau | Conductivité intrinsèque(S/cm) |
|----------------------|--------------------------------|
| Graphene | 10^6 |
| Nanotubes de carbone | 10^6 |
| Argent | $6,3.10^5$ |
| Cuivre | $5,9.10^5$ |
| Or | $4,5.10^5$ |
| Aluminium | $3,8.10^5$ |
| Fer | 10^5 |
| PANI | 0,02 – 10 |
| PEDOT-PSS | 0,01 – 100 |

Tableau 4 : Conductivité intrinsèque des principales charges utilisées dans les encres conductrices

De la même manière que les encres à base de pigments colorés classiques, les encres conductrices sont formulées de manière à répondre aux spécifications propres à la méthode d'impression visée. Les autres espèces entrant dans la composition des encres sont principalement des additifs permettant de modifier certaines propriétés physico chimiques de l'encre ou d'améliorer la qualité de la dispersion. Elles sont introduites dans l'encre en faibles quantités, de l'ordre de 0.1 à 1% du volume total de la formulation.

1.3.5.2. Définition des grandeurs physiques utiles

Différents paramètres physiques interviennent dans le phénomène de formation des gouttes. Certains sont des propriétés de l'encre elle-même :

- ✓ La viscosité (Pa.s ou cP) η
- ✓ La masse volumique (Kg.m^{-3}) ρ
- ✓ La tension de surface (N/m ou Jm^{-2}) γ

D'autres dépendent des caractéristiques de la machine d'impression

- ✓ Diamètre de la buse d'impression (m) α
- ✓ Vitesse d'éjection des gouttes (m.s^{-1}) v

Ces grandeurs interviennent dans le calcul de nombres sans dimension qui permettent de caractériser le comportement d'une goutte.

Le nombre de Reynolds **Re** qui est le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité au sein d'un liquide :

$$\text{Re} = \frac{v\alpha\rho}{\eta}$$

Le nombre de Webber **We** qui est le rapport entre les forces d'inertie et les forces de capillarité :

$$\text{We} = \frac{\alpha\rho v^2}{\gamma}$$

A partir de ces 2 nombres, il est possible d'en définir un troisième, appelé **Z** qui est l'inverse du nombre d'Ohnesorge **Oh** :

$$Z = \frac{Re}{We^{1/2}} = \frac{(\alpha\rho\gamma)^{1/2}}{\eta}$$

Ce nombre ne dépend pas de la vitesse d'éjection des gouttes. Il est possible à partir de la valeur de ce nombre de prédire si une encre est compatible ou non avec le procédé d'impression par jet d'encre, plus précisément s'il est possible de former des gouttes régulières à partir de cette encre. Il a été défini pour la première fois par Fromm en 1984²².

1.3.5.3. Intérêt et influence des principaux paramètres

A chaque grandeur physique introduite précédemment est associée une gamme de valeur, correspondant aux spécifications qu'une encre compatible avec le procédé jet d'encre doit satisfaire (Tableau 5). Dans un premier temps, chaque paramètre doit voir sa valeur située à l'intérieur de cette gamme. Il convient ensuite de s'assurer que la combinaison des valeurs des différents paramètres permet la formation de gouttelettes.

| Paramètre | Valeur minimum | Valeur maximale | Problèmes engendrés | Actions de contrôle Résolution des problèmes |
|---|-----------------------|-----------------------|--|--|
| Viscosité | 2Cp | 30cP | <2cP Rupture des gouttes Formation de satellites >30cP Ejection des gouttes impossible | Ajout épaississant Ajout de dispersant pour réduire viscosité |
| Tension superficielle | 28mN/m | 45mN/m | <28mN/m Étalement de l'encre sur la plaque à buse Pas d'éjection >45mN/m Mauvaise mouillabilité Mauvaise formation des gouttes | Ajout d'un cosolvant Ajout d'un surfactant |
| Taille des particules | 0nm | <5% diamètre buse | Obstruction des buses | Dispersant, stabilisant, filtration |
| Masse volumique | 1000Kg/m ³ | 1500Kg/m ³ | <u>d<1</u> L'aspiration empêche l'encre d'être éjectée de la buse <u>d>1.5</u> L'encre s'échappe de la buse malgré l'aspiration | |
| Z (inverse du nombre d'Ohnesorge Oh) | 1 | 10 | <u>Z<1</u> Encre trop visqueuse Pas de formation des gouttes <u>Z>10</u> Formation de satellites | Contrôle des caractéristiques de l'encre lors de la phase de formulation |

Tableau 5 : Plage de valeur adaptée pour les différents paramètres rentrant en compte dans la caractérisation d'une encre imprimable.

1.3.5.3.1. Viscosité

Les solvants les plus couramment utilisés, comme l'eau ou les solvants organiques ont une viscosité voisine de 1 cP, ce qui est relativement faible. De plus ces solvants ont un point d'ébullition proche ou inférieur à 100 °C, ce qui est susceptible de provoquer l'évaporation de ce solvant dans les buses d'impression lors de l'éjection de l'encre et donc le séchage et le bouchage des buses. L'ajout d'un cosolvant possédant une viscosité et un point d'ébullition élevés comme par exemple le glycérol ou l'éthylène glycol permet de résoudre ces problèmes. Une autre solution consiste à ajouter une espèce de la famille des polymères. Il est important de veiller à ce que le cosolvant ou tout autre additif ne nuise pas aux performances des matériaux déposés. Il est éventuellement possible de dégrader les additifs introduits, notamment ceux de type polymère par un recuit thermique. A l'inverse, si la viscosité de l'encre est trop importante, il est possible d'ajouter des espèces au pouvoir dispersant, capable d'assurer la séparation des particules entre elles. La viscosité influe sur la forme de la goutte lors de son éjection. Une encre de viscosité élevée formera une goutte suivie d'une queue relativement longue.

1.3.5.3.2. Tension superficielle

Dans la plupart des encres, la tension superficielle est généralement voisine de celle du solvant. Dans le cas des encres à base d'eau, cette valeur (71.8 mN/m) est trop élevée, c'est pourquoi l'ajout d'un surfactant s'avère nécessaire. Les espèces recommandées sont les surfactants non ioniques qui permettent de minimiser les interactions entre ces derniers et le pigment présent dans l'encre. De plus ces espèces ne génèrent que peu de mousse comparativement aux surfactants ioniques. Cette caractéristique détermine en tout premier lieu la possibilité de former des gouttelettes. Si la tension superficielle est trop faible, le fluide préférera s'étaler sur la plaque à buse afin de minimiser la quantité d'énergie nécessaire. Si elle est trop élevée, la force exercée sur le fluide suite à l'augmentation de la pression dans la buse est insuffisante pour isoler un micro volume d'encre du reste de l'encre contenue dans la buse, et la formation d'un jet de gouttelettes impossible²³.

1.3.5.3.3. Granulométrie des particules en solution

Le bouchage des buses peut intervenir lors de l'utilisation de dispersions de nanoparticules. Dans une buse d'impression, ces nanoparticules peuvent former des agglomérats, les particules de petites tailles venant s'agglomérer sur les plus grandes. Ce phénomène est appelé hétéro coagulation. Il a lieu quand la quantité de particules de taille micrométrique atteint une concentration seuil.

La règle généralement admise consiste à considérer que la taille limite admissible pour les particules correspond à 5% du diamètre des buses²⁴. Cette tolérance permet de travailler avec des encres à bases de nanoparticules dispersées dans des solvants sans impact sur l'environnement comme l'eau ou l'éthanol. Il est possible d'imprimer des particules de plus grande taille mais cela entraîne un bouchage prématuré des buses, ce qui est hautement problématique dans le cas où l'on utilise des têtes d'impression dont le prix est élevé ou une encre dont le pigment est insoluble dans la plupart des solvants.

1.3.5.3.4. Densité

En règle générale, la densité des encres est proche de 1 car l'encre est majoritairement composée de solvant et le taux de charge reste faible. La tête d'impression est dotée d'une pompe qui permet de maintenir le liquide à l'intérieur des buses. Les encres de densité trop élevées sont susceptibles de s'écouler à travers les buses lors des périodes de repos.

1.3.5.4. Prévion de la compatibilité d'une encre avec le procédé jet d'encre

Les nombres Re , We et Z définis précédemment dans le paragraphe 1.3.6.2 permettent d'établir des prévisions concernant la compatibilité d'une encre avec l'impression jet d'encre. Fromm²², qui a défini le nombre Z en 1984, prévoit qu'une éjection correcte n'est possible que si Z est supérieur à 2. Derby et Reiss prévoient eux qu'une encre n'est imprimable que si le nombre Z associé est compris entre 1 et 10^{25} .

Il est ainsi possible de définir un système de « coordonnées spatiales » pour n'importe quelle encre ou dispersion, afin de la situer par rapport à la zone d'idéalité associée à l'impression jet d'encre, délimitée par les 4 segments de droite rouges visibles sur l'abaque de la Figure 25²⁶.

Les encres pour lesquelles $Z < 1$ sont généralement des encres de viscosité trop élevées pour être éjectées susceptibles de boucher les buses d'impression.

A l'inverse les encres pour lesquelles $Z > 10$ sont généralement des encres de faible viscosité. Elle sont éjectables mais possèdent une faible cohésion, ce qui engendre la présence de satellites²⁷. Il s'agit d'une situation moins critique que le cas évoqué dans le paragraphe précédent. Les cas $Z = 1$ et $Z = 10$ sont représentés par les 2 segments parallèles.

Duineveld²⁸ prévoit qu'une goutte doit posséder une vitesse minimale pour pouvoir être éjectée, en fonction de différents paramètres, ce qui se traduit par une valeur minimale de Re égale à 4. Cette limite est représentée par la droite parallèle à l'axe des abscisses.

Enfin, différents auteurs²⁹ ont observé que pour certains fluides, l'atterrissage sur le substrat après éjection s'accompagne de la présence d'éclaboussures réduisant ainsi la précision du dépôt. Ce phénomène est observé pour les fluides pour lesquels $We^{1/2} \cdot Re^{1/4} > 50$, ce qui correspond au segment situé en haut à droite de la Figure 25.

Ces considérations ont le mérite de délimiter un cadre à l'aide de valeurs numériques, traduisant des phénomènes physiques indésirables que sont :

- Une encre trop fluide
- Une encre trop visqueuse
- Une encre éjectée trop lentement
- Une encre Formant des éclaboussures à l'atterrissage sur le substrat

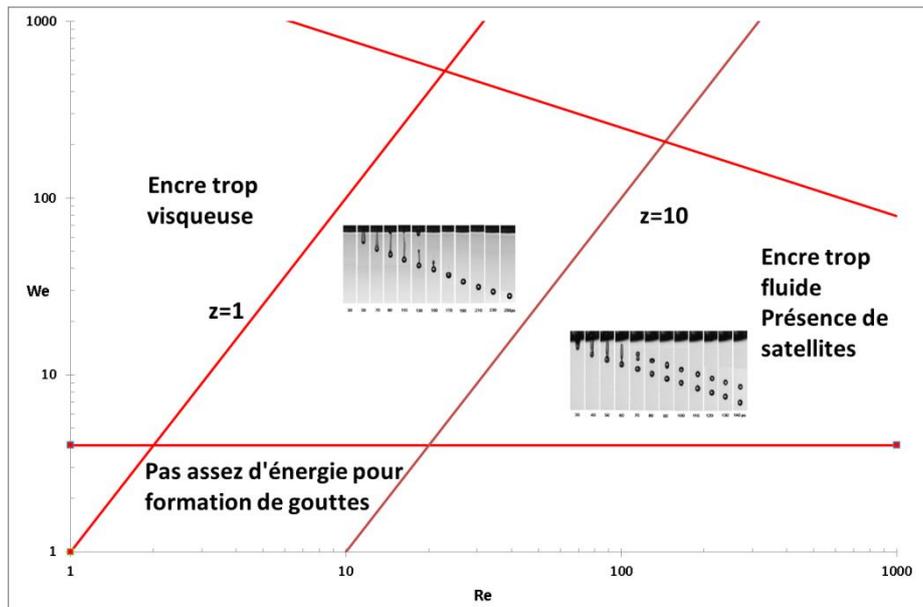


Figure 25 : Cartographie prévisionnelle d'une encre imprimable en fonctions de ses caractéristiques physico chimiques, d'après²³.

D'après cette théorie, connaissant les caractéristiques de l'encre et du système d'impression, il est possible de calculer le nombre de Weber et de Reynolds associés et formuler l'encre en fonction des valeurs obtenues, afin de maximiser les chances d'obtenir une encre imprimable.

1.3.6. Conclusion

Il est important de garder à l'esprit concernant la démarche décrite dans le paragraphe 1.3.6.4 qu'il s'agit avant tout de prédictions théoriques qui ne garantissent pas à 100% la compatibilité d'une encre avec l'impression jet d'encre. Ceci en particulier dans le cas de dispersions de polymères ou d'autres types de nanoparticules dont il est difficile de prévoir le comportement newtonien ou non dans la buse d'impression. Le formulateur devra donc effectuer les essais et réglages nécessaires pour vérifier que l'encre répond au cahier des charges relatif à l'impression jet d'encre. Néanmoins ces données ont l'intérêt de fournir une base de départ solide quant aux caractéristiques que doit posséder une encre imprimable, ainsi que dans la sélection d'une charge conductrice afin de réaliser une encre conductrice.

L'objectif de la thèse est de parvenir à intégrer l'encre conductrice par la voie de la technologie jet d'encre dans des composants électroniques. Dans cette optique, les matériaux permettant de répondre au cahier des charges

La partie suivante permettra, en gardant à l'esprit les exigences imposées par la méthode de dépôt choisi, de proposer un état de l'art des différentes familles de matériaux envisageables. Seront abordées successivement les voies de synthèses, la mise en œuvre, les propriétés et les exemples d'utilisation de chacun, ce qui permettra de comparer les avantages et les inconvénients des différentes charges conductrices pouvant être utilisées.

1.4. Etat de l'art des familles de matériaux conducteurs déposables par impression jet d'encre

Comme expliqué dans les paragraphes précédents, la gamme de matériaux électriquement conducteurs pouvant être déposés par impression jet d'encre est relativement restreinte. Ceci en raison de la limitation portant sur la taille des particules pouvant être utilisées ainsi que sur la viscosité des encres. La plupart des encres conductrices sont des dispersions dans lesquelles la charge conductrice est présente sous forme de nanoparticules. Elles doivent en effet être inférieures au μm car l'utilisation de particules de taille supérieure est susceptible d'entraîner le bouchage des buses d'impression. De même, une concentration en charges trop élevée est susceptible d'entraîner une hausse de la viscosité au-delà de la fenêtre compatible avec le procédé jet d'encre.

Les problématiques communes à l'ensemble des matériaux dans le cadre de la conception d'une encre à base de charges conductrices sont connues. Il s'agit d'obtenir une dispersion fine et sans agrégats de nanoparticules, de morphologie et de taille contrôlées et régulières, le tout sans impuretés. Cette dispersion doit être stable dans le temps et ses caractéristiques être compatibles avec le procédé d'impression. Il est pour cela nécessaire d'ajouter de nombreux additifs en faibles quantités, tout en veillant à préserver les performances intrinsèques des charges conductrices.

Les paragraphes suivants présentent un état de l'art des différentes familles de nanomatériaux électriquement conducteurs qui peuvent être mis en œuvre par impression jet d'encre.

1.4.1. Les encres à base de charges métalliques

Les encres à base de charges métalliques ne constituent qu'une sous-catégorie des encres métalliques qui comportent également des formulations comme par exemple les pâtes à l'argent dédiées à d'autres techniques d'impression comme par exemple la sérigraphie.

1.4.1.1. Propriétés et mise en œuvre

Les nano charges métalliques étant connues pour leurs excellentes propriétés conductrices (Tableau 6), elles apparaissent à première vue comme des matériaux de tout premier choix afin de réaliser une encre de conductivité électrique élevée.

| Métal | Conductivité électrique intrinsèque @20°C (S/cm) | Stabilité vs oxydation |
|-----------|--|------------------------|
| Or | $4,1 \cdot 10^5$ | +++ |
| Argent | $6,3 \cdot 10^5$ | ++ |
| Cuivre | $5,9 \cdot 10^5$ | O |
| Aluminium | $3,5 \cdot 10^5$ | - |

Tableau 6 : Conductivités électriques et stabilité vis-à-vis de l'oxydation des principaux métaux

Plusieurs métaux sont couramment utilisés en tant que charges conductrices, tels que l'aluminium, le cuivre, l'argent ou l'or. L'argent est de loin le métal le plus utilisé car il constitue un bon compromis grâce à sa grande stabilité et faible réactivité à l'oxydation par rapport au cuivre et à l'aluminium et à son prix par rapport à celui de l'or.

Les nanoparticules métalliques peuvent être obtenues selon 2 procédés :

- La première approche, de type Top down, selon laquelle les nanoparticules sont obtenues à partir du métal pur.
- L'autre approche, de type Bottom up, moins coûteuse, consiste à synthétiser les nanoparticules en phase liquide.

L'étape suivante du processus de fabrication d'une encre consiste à disperser et stabiliser ces nanoparticules en phase aqueuse ou dans un solvant organique. Une première contrainte provient de la densité élevée des métaux, ce qui a pour conséquence de nécessiter l'ajout de quantités importantes de surfactants afin d'empêcher leur sédimentation rapide. En revanche la plupart de ces substances possèdent un caractère isolant et altèrent la conductivité électrique du dépôt réalisé.

De plus, les nanoparticules de métal une fois déposées par impression requièrent un traitement thermique, le frittage (sinterring en anglais), afin de provoquer l'agglomération des particules entre elles et ainsi augmenter la conductivité des films réalisés. Dans la très grande majorité des cas, la conductivité des films d'argent réalisés à partir de nanoparticules est de 80% inférieure à celle de l'argent pur.

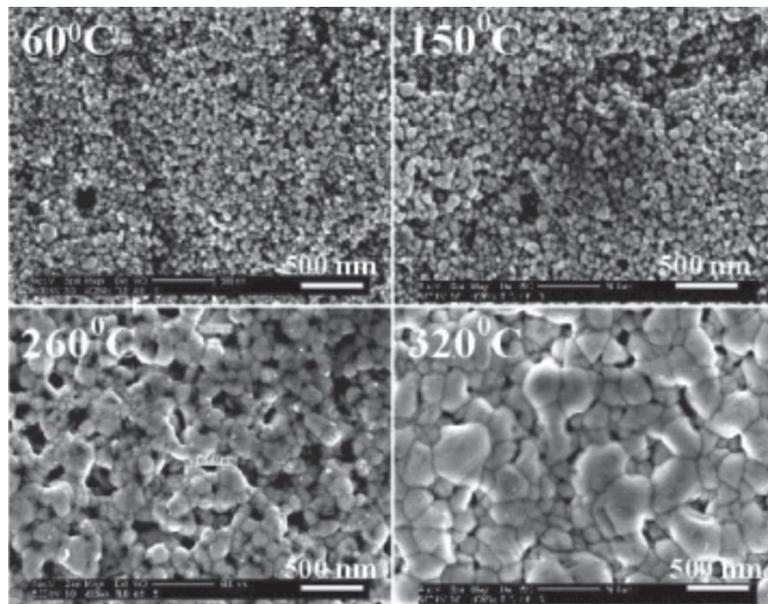


Figure 26 : Evolution de la morphologie de nanoparticules d'argent déposées sur lames de verre en fonction de la température de frittage (d'après³⁰)

1.4.1.2. Disponibilité commerciale des encres métalliques

Le prix des encres étant indexé sur celui de la matière première, celui-ci est dépendant du cours du métal. On trouve aujourd'hui dans le monde plus d'une centaine de fournisseurs d'encres à base de nanoparticules de métaux formulées et prêtes à être déposées par jet d'encre. Il s'agit pour la plupart de sociétés coréenne et américaines, par exemple : Cabot, Suntronix...

Parmi les inconvénients des encres à base de nanoparticules d'argent, on peut citer le prix du matériau, qui est corrélé à celui de l'argent sous forme massive. Celui-ci a atteint un prix d'environ 550 €/kg. En conséquence, le prix moyen de l'argent sous forme de nanoparticules était d'environ 6000 €/kg en 2012. A titre indicatif, le marché des encres à base de nanoparticules d'argent représentait en 2013 un chiffre d'affaires de 260 millions de \$ soit 3% du marché total des encres et pâtes à base d'argent qui s'élevait lui à 8 milliards de \$ la même année.

1.4.1.3. Exemple d'applications en électronique organique

Les principales applications concernant ce type de matériau en électronique organique pour un dépôt par jet d'encre sont les électrodes métalliques dans les transistors organiques,³¹⁻³⁴ les cellules solaires organiques^{35,36} ou encore les OLED³⁷. Des essais ont été menés afin de réaliser des pistes conductrices à base d'argent par dépôt jet d'encre dans une puce RFID³⁸, pour des performances 10 fois moindres par rapport à un composant réalisé par sérigraphie avec une pâte à l'argent.

| Référence | Matériau/ Solvant | Application | Performances | Condition recuit thermique |
|--------------------------------|---|---------------------------------|--|-------------------------------|
| Allen ³⁸ 2009 | Nanoparticules Argent Cabot/ Ethylène glycol+ Ethanol | Puce RFID | $R_s = 0,1 \Omega/\square$ $\sigma = 25\% \sigma_{Ag \text{ pur}}$ | Recuit 240 °C/20 min |
| Gamerith ³¹ 2007 | Argent cuivre composite | OFET | $\sigma = 7,3 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ | 200 °C |
| Gamerith ³¹ 2007 | Précurseurs d'argent | OFET | $\sigma = 1,7 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$ | 250 °C |
| Magdassi ³⁷ 2010 | Nanoparticules argent chargées + électrolyte | OLED | $\sigma = 1,5 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$ | Ambiante |
| Noguchi ³² 2008 | Nanoparticules argent dans tétradécane | OFET | $\mu = 0,3 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ | 220 °C/1heure |
| Whiting ³³ 2009 | Encre Nanoparticules argent Cabot | OFET | $\sigma = 3,3 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$ $\mu = 0,9 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ On/off ratio = 10^6 | Recuit 140 °C/1heure |
| Whiting ³³ 2009 | Précurseur argent/ Xylène | OFET | $\sigma = 5,10^4 \text{ S/cm}$ $\mu = 0,9 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ On/off ratio = $2 \cdot 10^6$ | N/A |
| Franeker ³⁶ 2013 | Encre commerciale nanoparticules Ag Suntronics | Cellule solaire organique | Rendement = 1,94% | 130 °C |
| Kim ³⁴ 2005 | Encre commerciale Précurseurs INKTEC | OFET | $R_s 0,2-0,4 \Omega/\square$ On/off ratio = 10^7 $\mu = 0,07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ | N/A |
| Doggart ³⁹ 2009 | Acétate d'argent (précurseur) + éthanol amine/ Butanol | Transistor | On/off ratio = 10^6 $\mu = 0,05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ | Recuit 140 °C |
| Angmo ³⁵ 2014 | Encre commerciale Sunchemical | Cellule solaire organique | $R_s = 1 \Omega/\square$ Rendement = 1.96% | Recuit 140 °C/ 20 minutes |

Tableau 7 : Exemples d'utilisation d'encres à base de nanoparticules métalliques déposées par jet d'encre

Cependant, les modules réalisés sont de petites surfaces et la question du coût se pose pour la réalisation de modules grandes surfaces, domaine dans lequel les encres à l'argent déposées par sérigraphie sont majoritairement utilisées en raison de l'épaisseur des dépôts d'environ 10µm.

1.4.2. Les encres à base de charges carbone

Au cours des dernières années, des matériaux nanométriques composés uniquement d'atomes de carbone et possédant une structure proche de celle du graphite ont été développés en laboratoire et sont apparus sur le marché. Ces matériaux sont remarquables grâce à leurs propriétés intrinsèques,

aussi bien mécaniques qu'électriques. Ils semblent donc constituer des matériaux de choix afin de réaliser une encre conductrice.

1.4.2.1. Les nanotubes de carbone

1.4.2.1.1. Propriétés et mise en œuvre

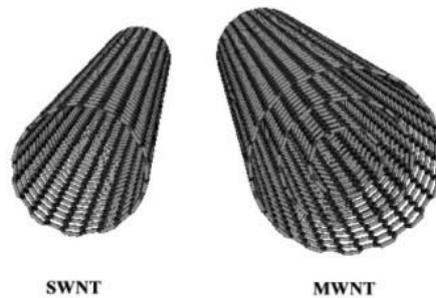


Figure 27 : Nanotubes de carbone dans la structure mono feuillet (SWNT) et multi feuillet (MWNT)

Les nanotubes de carbones (CNT) sont des matériaux conducteurs dérivés de la famille des fullerènes. Ils sont organisés en structures de forme cylindrique de quelques dizaines de nm de long, pour un diamètre de quelques nm. Ils sont divisés en 2 catégories : les nanotubes simple-paroi (SWCNT) et les nanotubes multi-parois (MWCNT) (Figure 27).

La conductivité électrique intrinsèque des CNT mono feuillet et multi feuillet peut atteindre respectivement 10^6S/cm et 3.10^5S/cm , valeurs proches de celles des métaux. De plus ces matériaux possèdent de très bonnes propriétés mécaniques et optiques.

Les principales méthodes de production sont l'ablation par arc électrique et l'ablation laser appliqués à des électrodes de graphite. Ce sont des techniques coûteuses en énergie car les températures atteintes sont de l'ordre de 1700°C . Il existe également une approche Bottom-up en phase aqueuse mais qui est moins répandue.

Les CNT ont la particularité de s'agréger très facilement en raison de fortes interactions de Van der Waals entre eux. De plus il s'agit d'espèces particulièrement hydrophobes. Le principal défi à relever dans la réalisation d'une encre à base de CNT est d'obtenir une dispersion fine, sans amas et stable dans le temps. Plusieurs approches sont envisageables afin de stabiliser la dispersion des nanotubes de carbone : l'ajout de surfactants, l'utilisation d'ultrasons, l'utilisation de solvants organiques, la fonctionnalisation des parois des CNT par greffage espèces hydrophiles.

D'autre part, les nanotubes de carbone sont beaucoup moins conducteurs une fois agglomérés car le courant électrique ne circule qu'en bordure de l'amas et pas dans les CNT situés au centre.

Lors de la mise en œuvre des CNT au cours d'une dispersion plusieurs limites apparaissent :

- Le faible taux de charge des encres, moins de 1%, lié à une hausse rapide de la viscosité.

- Le caractère hydrophobe des charges.
- L'ajout nécessaire de stabilisants aux propriétés isolantes.

En conséquence, les valeurs observées sont inférieures à 10 S/cm. De plus, la mobilité intrinsèque de ce matériau est de 100 000 cm²/(V.s) mais la valeur maximale mesurée dans des composants intégrant les CNT déposés par jet d'encre est d'environ 30 cm²/(V.s).

1.4.2.1.2. Disponibilité commerciale

La plupart des CNT disponibles commercialement sont vendus sous forme de poudres puis dispersés et stabilisés par l'utilisateur lui-même avant l'impression. Il existe cependant des cartouches remplies avec des encres à base de CNT. Le prix moyen des nanotubes de carbone varie entre 50 et 300\$/g en fonction de la pureté du produit. La société Nanolab fournit des dispersions de CNT prêtes à être imprimées.

1.4.2.1.3. Exemples d'applications

Quelques exemples sont décrits dans la littérature, de CNT déposés par jet d'encre (Tableau 8). Les CNT font office de matériau semi-conducteur, comme par exemple composants de couche active semi-conductrice dans les transistors organiques⁴⁰⁻⁴⁴. Il est possible de réaliser des électrodes suffisamment conductrices de transistor après de nombreux passages d'impression, de l'ordre de la centaine⁴⁵. Il est également possible de réaliser des électrodes suffisamment conductrices et transparentes utilisées dans la fabrication d'OLED⁴⁶. Les CNT ont également été utilisés dans le cadre de la réalisation de transistors intégrés dans des antennes pour puce RFID⁴¹ et de capteurs.

| Référence | Matériau/ Solvant | Application | Performances | Additifs |
|-------------------------------|----------------------|-------------|--|---------------------------------|
| Azoubel ⁴⁶ 2014 | MWCNT/ Eau | OLED | $\sigma = 5 \text{ S/cm}$ 35,2 Cd.m ⁻² Rs = 1 k Ω /□ après 6 passages | Dispersants Sonication 5 min |
| Chen ⁴² | SWCNT/ | Transistor | $\mu = 10\text{-}30\text{cm}^2/(\text{V.s})$ | |

| | | | | |
|---|--|---|--|--------------------------------|
| 2011 | Eau | | On/off ratio =10 ⁴ -10 ⁷ | |
| Lee⁴⁷ 2012 | SWCNT Eau/ Méthanol | Couche conductrice transparente | T = 80%@550nm Rs = 0,87 kΩ/□ | 2mg/mL Sonication 30 min |
| Okimoto⁴⁵ 2010 | SWCNT/ DMF | Transistor | 10 ⁴ /10 ⁵ on/off ratio μ = 1,6-4,2 cm ² /(Vs) | DMF sonication 180min |
| Small⁴³ 2007 | SWCNT + dérivé PANI (PMAS), acide polyméthylaniline sulfonique /eau | Capteur | σ = 0,9 S/cm Rs = 100 kΩ/□ après 1 passage | |
| Chen⁴¹ 2012 | CNT | OFET pour dispositif antenne RFID | On/off ratio =1000 | |
| Vaillancourt⁴⁰ 2008 | CNT solution | OFET | On/off ratio =138 R = 200 kΩ | |
| Beecher⁴⁴ 2007 | SWCNT 0.1-0.2 mg/mL/ NMP | OFET | On/off ratio = 10 ⁶ Rs = 50 MΩ/□ μ = 0,07 cm ² /(Vs) | |

Tableau 8 : Tableau : Exemples d'utilisation d'encres à base de CNT déposées par jet d'encre

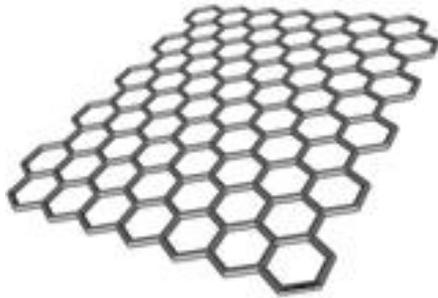
En conclusion, les CNT possèdent de bonnes très bonnes propriétés conductrices intrinsèques théoriques, comparables à celles des métaux. Cependant lors de la mise en œuvre de ce matériau au cours d'une dispersion, le faible taux de charge des encres, lié à une hausse de la viscosité dès les faibles concentrations et à un caractère hydrophobe limite la conductivité électrique des films réalisés. Les valeurs observées sont inférieures à 10S/cm. De plus, la mobilité intrinsèque de ce matériau est de 100 000 cm²/(V.s) mais la valeur maximale mesurée dans des composants intégrant les CNT déposés par jet d'encre est d'environ 30 cm²/ (V .s).

1.4.2.2. Le graphène

1.4.2.2.1. Propriétés et mise en œuvre

Cette famille de matériaux, très proche des CNT, a été découverte récemment, en 2004, par André Geim à l'Université de Manchester⁴⁸. Ce matériau se présente sous forme de feuillets monocouche de quelques nanomètres d'épaisseur, composés d'atomes de carbone. La structure du matériau est analogue à celle du graphite. Le graphène existe sous deux forme; la forme pure et la forme oxydée, l'oxyde de graphène (Figure 28a et b).

A



B

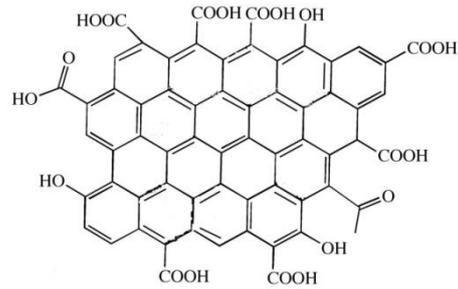


Figure 28 : Structure du graphène pur (a) et de l'oxyde de graphène (b)

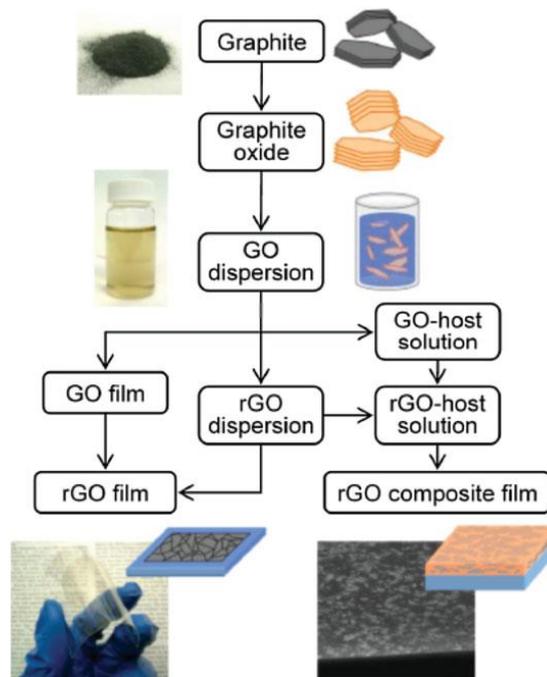


Figure 29 : Etapes du procédé d'obtention et de mise en œuvre de l'oxyde de graphène en voie liquide (d'après⁴⁹)

Plusieurs techniques sont envisageables afin d'obtenir des feuillets de graphène : les approches bottom-up (CVD) ou les approches top-down par exemple l'exfoliation mécanique ou exfoliation en solution du graphite

En ce qui concerne la mise en œuvre du matériau, une fois les feuillets obtenus, 2 approches sont à envisager :

- La dispersion de feuillets de **graphène pur**, plus conducteur mais difficile à disperser. Ainsi, dans ce cas, il est possible d'obtenir des feuillets, par exfoliation chimique dans des solvants organiques comme le DMF⁵⁰ (N,N diméthyl formamide) ou le NMP⁵¹ (N méthyl-2-pyrrolidone), qui toutefois s'avèrent nocifs pour l'environnement. Dans le cas où le matériau pur, très hydrophobe, est ensuite dispersé en phase aqueuse, la mise en solution est facilitée par l'ajout de surfactants ou de polymères. Les concentrations maximales sont comprises entre 0,002 et 0,6%. Des concentrations plus élevées sont atteintes en ajoutant de l'éthyle cellulose (EC) en solution⁵². Ces contraintes sont communes au graphène et aux CNT.

- L'oxydation du graphène permet de le rendre plus hydrophile et donc plus facile à mettre en œuvre en phase aqueuse. Cependant cette opération dégrade les propriétés électriques du matériau. L'oxyde de graphène est obtenu facilement par exfoliation du graphite dans l'eau à l'aide d'ultrasons. Il est rendu hydrophile par la présence de groupement de type hydroxyle, époxy (COC), carbonyle (R1(C=O) R2) et carboxyliques (RCOOH). Il est ainsi possible d'obtenir des encres dont la concentration en oxyde de graphène est comprise entre 0,1 et 1% sans ajout de surfactants.

Une des dernières étapes du processus consiste à réduire l'oxyde de graphène, (Figure 28), afin de restaurer une partie des propriétés électriques du matériau d'origine. Les espèces chimiques couramment utilisées pour ce procédé de réduction sont l'hydrazine ou encore l'acide ascorbique. La réduction est parfois réalisée au cours d'un recuit thermique à une température voisine de 300 °C sous atmosphère inerte.

Pour éviter toute confusion, le produit final porte dans ce cas le nom d'**oxyde de graphène réduit** (Reduced Graphene Oxide, RGO en anglais).

En ce qui concerne le graphène, de nombreuses étapes sont nécessaires depuis l'obtention du matériau sous forme de feuillets jusqu'à la réalisation du dépôt en voie liquide, ceci pour un faible rendement au vu des propriétés conductrices observées à ce jour. Il apparaît donc légitime de s'interroger sur la faisabilité de la mise à l'échelle de la production de ce matériau puis sa dispersion en phase liquide.

La conductivité mesurée après impression la plus élevée à ce jour est d'environ 250 S/cm mais dans la plupart des exemples, la conductivité moyenne est comprise entre 1 et 30 S/cm. Il faut toutefois garder à l'esprit qu'il s'agit d'un matériau découvert il y a seulement une dizaine d'années, et qui est donc susceptible de connaître des évolutions dans les années à venir.

1.4.2.2.2. Exemples d'applications pour l'électronique organique

Parmi les exemples d'applications intégrant des couches de graphène déposées par jet d'encre (Tableau 9), on peut citer le rôle d'électrodes conductrices⁵⁰ ou de couche active semi conductrice⁵¹ dans des transistors organiques ou dans des photo détecteurs⁵³, ou encore les capteurs chimiques^{54,55} et de température dans lesquels ils jouent le rôle de couche active. En ce qui concerne les dépôts les plus conducteurs, ils n'ont pas encore été intégrés dans des dispositifs et restent à l'états de films conducteurs⁵².

| Référence | Matériau / Solvant | Application | Performances | Additifs |
|----------------|--------------------|--|--|--|
| Torrisoni 2012 | Graphène / NMP | OFET | Transparent 80% $R_s = 30 \text{ K}\Omega/\square$ $\mu = 95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ On/off ratio = 10 $\mu = 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ On/off ratio = $4 \cdot 10^5$ avec PQT12 | Exfoliation |
| Huang 2011 | GO / Eau | Capteur chimique H ₂ O ₂ | $\sigma = 1 \text{ à } 9 \text{ S/cm}$ | Exfoliation dans l'eau Réduction par hydrazine ou par chauffage après dépôt |
| Kong | GO | Capteur temperature | $R_s = 0,3 \text{ M}\Omega/\square$ 86%transparence | Feuillet oxyde de graphène dispersés dans l'eau Réduction avec lampe IR à 200°C |

| | | | | |
|---|--|------|---|--|
| 5 6 2 0 1 2 | 2 m g / m L / E a u | | | |
| L e e 5 7 2 0 1 3 | R G O / E a u | Film | $\sigma = 0,06 \text{ S/cm}$ $\sigma = 1,2 \text{ S/cm}$ après traitement | Réduction par hydrazine avant impression 200 passages Ajout SDS pour meilleur dispersion |
| L i m 5 0 | P V A + R G O / D M F | OFET | $\mu = 0.23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ | Exfoliation dans DMF + eau Réduction par chauffage 300°C atmosphère Ar/N ₂ |
| S e c o r 5 2 2 0 1 3 | G r a p h e n e 3 m g / m L / c y c l o h e x a n o | Film | $\sigma = 250 \text{ S/cm}$ | Exfoliation dans ethanol+ethyl cellulose (solubilisation) puis dilution dans mélange Cyclohexanone Terpineol puis recuit 300°C |

| | | | | |
|---|--|--|----------------------------|---|
| | n e + T e r p i n e o l | | | |
| F i n 5 3 2 0 1 4 | G r a p h e n e 6 m g / m L / N M P | Photodétecteur | $\sigma = 30 \text{ S/cm}$ | Exfoliation |
| D u a 5 5 2 0 1 0 | R G O 3 m g / m L / E a u | Capteur chimique Vapeur Cl ₂ , NO ₂ ... | $\sigma = 15 \text{ S/cm}$ | Triton x100 + PEG Réduction par acide ascorbique après dépôt |

Tableau 9 : Exemples d'utilisation d'encres à base de graphène déposées par jet d'encre

Ainsi, les CNT, et le graphène possèdent de bonnes très bonnes propriétés conductrices intrinsèques, voisines de 10^6 S/cm , comparables à celles des métaux. Cependant, les performances annoncées concernent les matériaux en sortie de synthèse. Les résultats obtenus après impression ne sont pas du tout du même ordre de grandeur et, rapportés à la complexité de la mise en solution de ces matériaux, ne semblent pas constituer des charges conductrices.

1.4.3. Les encres à base de polymères conducteurs

Les polymères intrinsèquement conducteurs sont des matériaux pouvant être synthétisés chimiquement en voie liquide. Selon le matériau, la synthèse est plus ou moins longue et plus ou moins

complexe, comme expliqué dans la partie 1.1. Ces matériaux n'ont pas les mêmes ordres de grandeur de conductivité électrique intrinsèque que les matériaux décrits précédemment, mais le rendement de la synthèse chimique est élevé et leur mise en œuvre moins contraignante. A ce jour, seuls 2 types de matériaux offrent un compromis entre facilité et rapidité de la synthèse chimique, faible coût du monomère, bonnes propriétés conductrices post impression et stabilité du matériau, ce qui permet ainsi d'envisager leur utilisation en tant que charge conductrice au sein d'une encre.

1.4.3.1. Le PEDOT : PSS, un exemple de polymère conducteur disponible commercialement

1.4.3.1.1. Exemples d'applications en électronique organique

Dans la plupart des travaux présentés, le PEDOT : PSS (Figure 30) est déposé sous forme de dispersion en phase aqueuse. Il s'agit à ce jour du seul exemple de polymère intrinsèquement conducteur disponible commercialement sous forme de dispersion en phase aqueuse, ce qui explique l'abondance des exemples d'utilisation dans le domaine de la recherche.

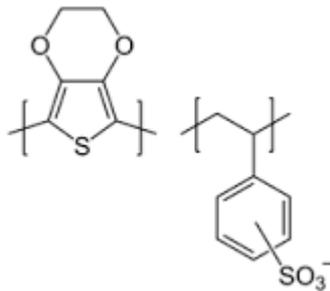


Figure 30 : Structure chimique du PEDOT (à gauche) et du PSS (à droite)

Il est possible d'augmenter la conductivité des films réalisés par ajout d'additifs tels que l'éthylène glycol⁵⁸, le polyéthylène glycol⁵⁹ ou le glycérol⁶⁰, ou encore le DMSO⁶¹, en solution ou à la surface des dépôts réalisés, ce qui permet de désagglomérer les nanoparticules et améliorer la morphologie des dépôts.

La gamme de conductivité électrique pour ce matériau est large, de 0,001 à environ 1000 S/cm suivant le grade et l'ajout ou non d'espèces dopantes secondaires.

Ce matériau est utilisé en particulier pour ses propriétés antistatiques, notamment dans les pellicules photographiques.

1.4.3.1.2. Disponibilité commerciale

Le PEDOT : PSS est disponible commercialement sous le nom de Clevios. Ce produit est fabriqué par la firme **Heraeus**. Il était précédemment connu sous le nom de Baytron P et était distribué par Bayer. Parmi les produits disponibles commercialement on peut également citer la gamme Orgacon distribuée par la société **Agfa**.

Les formulations disponibles commercialement sont pour la plupart compatibles avec l'impression jet d'encre étant données leurs propriétés physico chimiques. Le taux de charges des encres est généralement compris entre 1 et 2%. Les travaux de formulations se limitent la plupart du temps à des dilutions dans l'eau déminéralisée et à l'ajout d'éthylène glycol qui peut également jouer le rôle d'humectant puisqu'il confère à l'encre un point d'ébullition plus haut que celui de l'eau, ce qui empêche le PEDOT : PSS de sécher dans les buses d'impression.

En ce qui concerne les performances de ce produit, il est possible d'atteindre des conductivités électriques comprises entre 30 et 900 S/cm pour les grades les plus conducteurs de la gamme Clévios. Les produits de la gamme Orgacon permettent de réaliser des films dont la résistance surfacique est voisine de 1000 Ω/\square après un seul passage.

1.4.3.1.3. Exemples d'applications en électronique organique

Le Tableau 10 regroupe quelques exemples de dépôt du PEDOT : PSS par impression jet d'encre.

| Référence | Fournisseur | Application | Performances | Additifs |
|--|----------------------------------|--|--|---|
| Yoshioka ⁶² 2005 | Bayer BaytronP | OLED | $R_s = 2.10^3 \Omega/\square$ | Glycerol 4.5% TritonX |
| Van franker ³⁶ 2014 | Orgacon Haute conductivité | Cellule solaire | PCE = 1,94% | Dépose sur grille argent |
| Bhansali ⁶³ 2013 | Clevios PH 1000 | Composant mémoire résistant Couche semi conductrice entre 2 électrodes | On/off ratio = 1000 $\sigma = 900 \text{ S/cm}$ $\sigma = 1-3 \text{ S/cm}$ | EG+ DMSO 4% pour électrode conductrice |
| Lim ⁶⁴ 2006 | Bayer BaytronP | Transistor | On/off = 1000 $\mu = 6.10^3 \text{ cm}^2/\text{V.S}$ $\sigma = 0,04 \text{ S/cm}$ $\sigma = 0,8 \text{ S/cm}$ avec DMSO | DMSO 17% |
| Eom ³ 2009 | Bayer BaytronP | Cellule solaire organique | PCE = 3,16%max $\sigma = 162 \text{ S/cm}$ avec EGBE + glycérol $\sigma < 1 \text{ S/cm}$ sans additifs | Glycérol (6%) + EGBE (0.4%) |
| Chen ⁶⁵ 2003 | Bayer BaytronP | Filtre RC | $R_s = 10^6 \Omega/\square$ | N/A |
| Basirico ^{66,67} 2012 | Clevios Pjet et HC | Transistor organique et transistor électrochimique | $\mu = 4-8.10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ On/off ratio = 10^3-10^4 | Ethylène glycol |
| Siringhaus Kawase ⁶⁸ 2001 | Bayer BaytronP | Transistor | $\mu = 0,02 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ | N/A |

Tableau 10 : Exemple d'utilisation d'encres à base de PEDOT : PSS déposées par jet d'encre

Les premiers dispositifs électroniques réalisés grâce à ce matériau remontent à 2000. Siringhaus⁶⁹ a été capable de réaliser un transistor organique à effet de champ au sein duquel le drain et la source sont réalisés à l'aide d'une dispersion aqueuse de PEDOT PSS déposée par jet d'encre.

Le PEDOT : PSS est également couramment utilisé en tant que couche de transport de charge dans les cellules solaires organiques^{3,36}. En effet, ce matériau offre un bon compromis entre transparence, nécessaire pour qu'un maximum de lumière traverse le composant et conductivité électrique, ainsi qu'un niveau énergétique adapté afin que les charges électriques puissent passer d'une couche à l'autre. Les cellules solaires réalisées en déposant la couche de PEDOT : PSS par jet d'encre et par spin-coating ont des rendements comparables. Le dopage secondaire par des additifs tels que le DMSO ou l'éthylène glycol permet d'augmenter la conductivité de manière à réaliser des électrodes conductrices comme le drain et la source d'un transistor^{64,68,70} ou l'anode dans un OLED⁶².

Il est également possible de réaliser un composant mémoire dans lequel une couche de PEDOT :PSS semi-conducteur est encadrée par deux électrodes de PEDOT :PSS plus conductrice grâce à un dopage secondaire à l'aide du DMSO⁶³.

1.4.3.2. La polyaniline

La synthèse chimique étant simple, ce matériau est facile à préparer au laboratoire, même en faible quantité. D'un point de vue industriel, La société française **Rescoll** propose plusieurs gammes de polyanilines dispersées en phase aqueuse. La société **Ormecon GmbH** a développé un polymère de la famille de la polyaniline, connu sous le nom d'ORMECON® pouvant être dispersé dans différents solvants, dont l'eau. Ce produit est depuis 2008 développé et distribué par la société **Enthone INC**. Il est également possible de se fournir en polyaniline sous forme de poudre ou dispersée dans le xylène.

1.4.3.2.1. Exemples d'applications

La polyaniline a été utilisée principalement dans plusieurs capteurs chimiques réalisés par jet d'encre, comme par exemple des capteurs d'humidité, de sulfure d'hydrogène et d'ammoniac comme indiqué dans le Tableau 11.

| Référence | Matériau/ Solvant | Application | Performances | Additifs |
|----------------------------------|---|--|---|---------------|
| Suman ⁷¹ | Aniline dopée DBSA/ Eau DI | Capteur chimique DéTECTEUR uréase | Détection 0,1- 100mmoles/L | Glycérol 0.1% |
| Small ⁴³ | Composite PANI + PMAS +CNT/ Eau DI | Couche conductrice transparente électrochromique (changement de couleur suivant la valeur de la résistance) | Rs = 2,5 KΩ/□ T = 50% W = 30% CNT 1 passage Rs = 1 KΩ/□ T = 30% 3 passages | NA |
| Ngamna ⁷² 2007 | Pani + DBSA / Eau DI | Film conducteur | σ = 132 mS/cm | NA |
| Loffredo ⁷³ 2007 | PANI/ xylène Dispersion commerciale | Capteur chimique NH3 | σ = 10-20 S/cm détection 10-250 ppm | NA |
| Jang ⁷⁴ 2007 | PANI : PSS/ Eau DI | Capteur chimique NH3 | Détection 10 ppb- 300 ppm | NA |
| Hibbard ⁷⁵ 2013 | PANI/DBSA Eau DI | Capteur chimique NH3 | Détection 40-2000 ppb | SDS |
| Clarck ⁷⁶ 2009 | PANI + DBSA/ eau DI | Capteur chimique NH3 | Rs = 200-1000 KΩ/□ | NA |
| Kulkani ⁷⁷ 2012 | PANI + acide sulfonique | Capteur chimique humidité | R = 7-25 KΩ | NA |
| Crowley ^{78,79} 2008 | PANI+ DBSA/eau | Capteur chimique NH3 | Détection 1-100 ppm | NA |
| Crowley ⁸⁰ 2010 | PANI + CuCl2 | Capteur chimique Sulfure d'hydrogène | Détection 2,5-100 ppm | SDS |

Tableau 11 : Exemples d'utilisation d'encres à base de nanoparticules de PANI déposées par jet d'encre

Conclusion

L'impression jet d'encre constitue une solution d'avenir dans le domaine de l'électronique imprimée, non pas en termes de performances pures mais plutôt d'un point de vue financier mais également d'un point de vue impact environnemental.

La principale contrainte liée à cette technologie porte sur la taille des particules des matériaux pouvant être utilisés. Il s'agit donc de sélectionner un matériau suffisamment conducteur, dispersable ou soluble dans un solvant, si possible en phase aqueuse, et dont la granulométrie est compatible avec le procédé d'impression.

Parmi l'ensemble des matériaux conducteurs décrits précédemment et dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 12, le dénominateur commun à tous est une taille de particules inférieure au μm , combinée à des valeurs de conductivité électrique intrinsèque comprises entre 1 et 10^6 S/cm. Cependant de nombreux autres paramètres doivent être pris en considération afin de juger de la qualité et de la pertinence d'un matériau lors de la sélection d'une charge conductrice, en vue d'une application jet d'encre.

Des encres à base de nanoparticules métalliques, en particulier d'argent, formulées pour être compatibles avec le procédé jet d'encre et prêtes à l'emploi sont disponibles sur le marché. Même si les performances électriques affichées sont inférieures à celles du métal pur, elles constituent à ce jour la meilleure option en termes de performance pure. Cependant, cette approche comporte quelques inconvénients. Tout d'abord, le fort taux de charge de ces encres, supérieur à 20%, entraîne une forte dépendance entre le prix de l'encre et celui de la matière première qui est susceptible d'augmenter dans les années à venir. En effet, il s'agit d'une ressource finie dont le prix ne peut aller qu'en augmentant dans les années à venir étant donné les besoins croissants de tels matériaux. Pour ces raisons, ces encres ne paraissent pas pouvoir être utilisées pour des applications de type grande surface en raison des volumes nécessaires ou sur substrat flexibles car ces encres demandent une étape de recuit thermique post impression afin d'augmenter la conductivité des films.

Les nano matériaux à base de carbone, apparus très récemment, constituent à première vue une alternative crédible sur le marché des charges conductrices, étant donnée les performances remarquables annoncées en termes de conductivité. Malheureusement, ces performances ne s'appliquent qu'au matériau dans sa forme solide. Une fois les charges dispersées en phase aqueuse ou dans un solvant organique puis déposées par impression, les conductivités mesurées sont bien inférieures, d'environ 5 ordres de grandeur dans le cas des CNT et 3 dans le cas du graphène. Ces résultats peuvent apparaître décevants comparés aux performances attendues.

Enfin, les polymères conducteurs, qui sont également des matériaux récents, développés depuis les années 1980, sont également des candidats crédibles pour des applications de type électronique organique. Deux matériaux en particulier, la polyaniline (PANI) et le PEDOT : PSS ont l'avantage de pouvoir être synthétisés par voie liquide, ceci à faible coût et à grande échelle. Bien qu'insolubles dans la plupart des solvants, il est possible de les disperser en phase aqueuse sous forme de nanoparticules

à l'aide d'espèces chimiques jouant le double rôle de dopant et d'agent de solubilisation. Il est vrai que les performances électriques sont encore limitées, en particulier par rapport aux espèces métalliques. La nature de la charge facilite la formation de films continus et homogènes et stables une fois l'impression réalisée. Ces matériaux sont dispersables en phase aqueuse, ce qui réduit l'impact sur l'environnement et permet de travailler avec un solvant non nocif et non volatil. Le PEDOT : PSS est disponible commercialement sous forme d'encre prête à l'emploi et constitue la preuve qu'il est possible de proposer une encre à base de charges conductrices de type polymères dispersées en phase aqueuse.

Il apparaît finalement que la conductivité électrique n'est pas le seul paramètre à prendre en considération dans ces travaux. La PANI combine différents avantages qui rendent possible son utilisation en tant que charge conductrice dans une encre compatible avec la technologie jet d'encre. Ce matériau offre la possibilité du contrôle des caractéristiques des particules à l'échelle submicronique grâce au contrôle de certains paramètres lors de la synthèse chimique. La facilité de celle-ci permet d'obtenir rapidement et à faible coût des quantités importantes de matériaux pour réaliser nos travaux. La PANI offre la possibilité de réaliser une encre à base d'eau, ce qui limite l'impact de l'encre sur l'environnement. Pour toutes ces raisons, il nous semble cohérent de consacrer nos travaux de recherche à la mise au point d'une encre au sein de laquelle la polyaniline fait office de charge conductrice.

Ainsi, dans les chapitres suivants, l'ensemble des étapes du processus de fabrication d'une encre à base de polyaniline dispersée en phase aqueuse, depuis la synthèse chimique jusqu'à l'intégration dans des composants électroniques, en passant par les étapes de formulation et d'impression sera décrite en détails. Le fait de placer le point de départ des travaux de thèse dès l'étape d'introduction du monomère dans le réacteur chimique, et non pas de débiter nos travaux à partir d'un polymère commercial, permet d'exercer un contrôle complet sur l'ensemble des étapes de la mise en œuvre et de façonner la charge conductrice puis l'encre suivant nos propres exigences.

| Matériau | Voies de synthèse | Concentration Moyenne des encres (%massique) | Encres Disponibles Commerciale ment | Conductivité Intrinsèque matériau vs encres | Prix g de matière sèche Prix d'1L de dispersion |
|------------------------------|--|---|---|--|---|
| Argent | Voie liquide A partir de précurseurs (ex : nitrate argent) Voie solide Ablation laser Broyage CVD | 20-60% | >100 fournisseurs Cabot Sunjet Suntronics | Perte de 80% $6,7 \cdot 10^5$ S/cm vs $1,5 \cdot 10^5$ S/cm | 5-20 €/g 5000 €/L |
| SWCNT | CVD Laser ablation Arc électrique | 0,01-1% | 1seul Nano ink | 10^6 S/cm vs 1-10 S/cm | 595 €/g 6000 €/L |
| MWCNT | CVD Laser ablation Arc électrique | 0,01-1% | 1 seul Nano ink | 10^6 S/cm vs 1-10 S/cm | 710 €/g 7000 €/L |
| Graphène pur et oxyde | Exfoliation Du graphite dans l'eau (oxyde) ou dans solvant organique (graphène pur) | 0,1-1% oxyde graphène 0,01-0.5% graphène pur | Aldrich Fournisseurs de dispersions à formuler | 10^5 S/cm vs 1-200 S/cm | Graphène pur 1500 €/g Oxyde de graphène réduit 2000 €/g 35000 €/L |
| PEDOT : PSS | Voie liquide oxydation dopage | 1-2% | 2 fournisseurs principaux : Heraeus Agfa | 0.1-10 S/cm Sans dopage 100-900 S/cm après dopage secondaire | Haute Conductivité 200 €/g 4000 €/L Basse Conductivité 8 €/g 160 €/L |
| PANI | Voie liquide Oxydation Dopage | 1-2% | Enthone Rescoll Eonyx | 0.1-10 S/cm | 0,05-0,1 €/g 0,5-1 €/L (données Rescoll) |

Tableau 12 : Comparatif des caractéristiques des différentes familles de matériaux conducteurs électriques pouvant être déposés par impression jet d'encre.

Références

1. The Nobel Prize in Chemistry 2000". at <
15. Huang, J. & Kaner, R. B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 851–855 (2004).
16. Li, D., Huang, J. & Kaner, R. B. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. *Acc. Chem. Res.* **42**, 135–145 (2009).
17. Li, D. & Kaner, R. B. Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 968–975 (2006).
18. Jang, D., Kim, D. & Moon, J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir* **25**, 2629–2635 (2009).
19. Lord Rayleigh. On the Capillary Phenomena of Jets. *Proceedings of the R. Society London* **29**, 71–97 (1879).
20. Lord Rayleigh. On the instability of jets. *Proceedings of the London mathematical society* **10**, (1878).

21. Sweet, R. G. High Frequency Recording with Electrostatically Deflected Ink Jets. *Rev. Sci. Instrum.* **36**, 131 (1965).
22. Fromm, J. Numerical-calculation of the fluid-dynamics of drop-on-demand jets. *IBM J. Res. Dev.* **28**, 322–333 (1984).
23. Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 395–414 (2010).
24. Ewers, G. Digital inkjet ceramics – Where do we go from here? (2015). at <<http://www.xaar.com/en/MediaDocuments/Digital-inkjet-ceramics.pdf>>
25. Derby, B. & Reis, N. Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions. *Mrs Bull.* **28**, 815–818 (2003).
26. Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 395–414 (2010).
27. Jang, D., Kim, D. & Moon, J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir* **25**, 2629–2635 (2009).
28. Duineveld, P. C. Ink-jet printing of polymer light-emitting devices. *Proc. SPIE* **4464**, 59–67 (2002).
29. Bholra, R. & Chandra, S. Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface. *J. Mater. Sci.* **34**, 4883–4894 (1999).
30. Kamyshny, A., Ben-Moshe, M., Aviezer, S. & Magdassi, S. Ink-Jet Printing of Metallic Nanoparticles and Microemulsions. *Macromol. Rapid Commun.* **26**, 281–288 (2005).
31. Gamerith, S. *et al.* Direct Ink-Jet Printing of Ag–Cu Nanoparticle and Ag-Precursor Based Electrodes for OFET Applications. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3111–3118 (2007).
32. Noguchi, Y., Sekitani, T., Yokota, T. & Someya, T. Direct inkjet printing of silver electrodes on organic semiconductors for thin-film transistors with top contact geometry. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 043303 (2008).
33. Whiting, G. L. & Arias, A. C. Chemically modified ink-jet printed silver electrodes for organic field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 253302 (2009).
34. Kim, D. & Moon, J. Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, J30 (2005).
35. Angmo, D., Sweelssen, J., Andriessen, R., Galagan, Y. & Krebs, F. C. Inkjet Printing of Back Electrodes for Inverted Polymer Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **3**, 1230–1237 (2013).
36. van Franeker, J. J. *et al.* All-solution-processed organic solar cells with conventional architecture. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117**, 267–272 (2013).
37. Magdassi, S., Grouchko, M., Berezin, O. & Kamyshny, A. Triggering the Sintering of Silver Nanoparticles at Room Temperature. *ACS Nano* **4**, 1943–1948 (2010).
38. Allen, M. L., Jaakkola, K., Nummila, K. & Seppa, H. Applicability of Metallic Nanoparticle Inks in RFID Applications. *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* **32**, 325–332 (2009).
39. Doggart, J., Wu, Y. & Zhu, S. Inkjet printing narrow electrodes with $\leq 50\ \mu\text{m}$ line width and channel length for organic thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 163503 (2009).
40. Vaillancourt, J. *et al.* All ink-jet-printed carbon nanotube thin-film transistor on a polyimide substrate with an ultrahigh operating frequency of over 5 GHz. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 243301 (2008).
41. Chen, M. Y., Pham, D., Subbaraman, H., Lu, X. & Chen, R. T. Conformal Ink-Jet Printed S-Band Phased-Array Antenna Incorporating Carbon Nanotube Field-Effect Transistor Based Reconfigurable True-Time Delay Lines. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **60**, 179–184 (2012).

42. Chen, P. *et al.* Fully Printed Separated Carbon Nanotube Thin Film Transistor Circuits and Its Application in Organic Light Emitting Diode Control. *Nano Lett.* **11**, 5301–5308 (2011).
43. Small, W. R. & in het Panhuis, M. Inkjet Printing of Transparent, Electrically Conducting Single-Walled Carbon-Nanotube Composites. *Small* **3**, 1500–1503 (2007).
44. Beecher, P. *et al.* Ink-jet printing of carbon nanotube thin film transistors. *J. Appl. Phys.* **102**, 043710 (2007).
45. Okimoto, H. *et al.* Tunable Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Produced Exclusively via Inkjet Printing. *Adv. Mater.* **22**, 3981–3986 (2010).
46. Azoubel, S., Shemesh, S. & Magdassi, S. Flexible electroluminescent device with inkjet-printed carbon nanotube electrodes. *Nanotechnology* **23**, 344003 (2012).
47. Lee, Y.-I., Kim, S., Lee, K.-J., Myung, N. V. & Choa, Y.-H. Inkjet printed transparent conductive films using water-dispersible single-walled carbon nanotubes treated by UV/ozone irradiation. *Thin Solid Films* **536**, 160–165 (2013).
48. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
49. Eda, G. & Chhowalla, M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Adv. Mater.* **22**, 2392–2415 (2010).
50. Lim, S. *et al.* Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide/Poly(Vinyl Alcohol) Composite Electrodes for Flexible Transparent Organic Field-Effect Transistors. *J. Phys. Chem. C* **116**, 7520–7525 (2012).
51. Torrisi, F. *et al.* Inkjet-Printed Graphene Electronics. *ACS Nano* **6**, 2992–3006 (2012).
52. Secor, E. B., Prabhumirashi, P. L., Puntambekar, K., Geier, M. L. & Hersam, M. C. Inkjet Printing of High Conductivity, Flexible Graphene Patterns. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1347–1351 (2013).
53. Finn, D. J. *et al.* Inkjet deposition of liquid-exfoliated graphene and MoS₂ nanosheets for printed device applications. *J. Mater. Chem. C* **2**, 925 (2014).
54. Huang, L., Huang, Y., Liang, J., Wan, X. & Chen, Y. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. *Nano Res.* **4**, 675–684 (2011).
55. Dua, V. *et al.* All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 2154–2157 (2010).
56. Kong, D., Le, L. T., Li, Y., Zunino, J. L. & Lee, W. Temperature-Dependent Electrical Properties of Graphene Inkjet-Printed on Flexible Materials. *Langmuir* **28**, 13467–13472 (2012).
57. Lee, C.-L., Chen, C.-H. & Chen, C.-W. Graphene nanosheets as ink particles for inkjet printing on flexible board. *Chem. Eng. J.* **230**, 296–302 (2013).
58. Ouyang, J., Chu, C.-W., Chen, F.-C., Xu, Q. & Yang, Y. High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 203–208 (2005).
59. Wang, T., Qi, Y., Xu, J., Hu, X. & Chen, P. Effects of poly(ethylene glycol) on electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrenesulfonic acid) film. *Appl. Surf. Sci.* **250**, 188–194 (2005).
60. Lee, M.-W., Lee, M.-Y., Choi, J.-C., Park, J.-S. & Song, C.-K. Fine patterning of glycerol-doped PEDOT:PSS on hydrophobic PVP dielectric with ink jet for source and drain electrode of OTFTs. *Org. Electron.* **11**, 854–859 (2010).
61. Kim, J. ., Hung, J. ., Lee, D. . & Joo, J. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synthetic Metals* **126**, (2002).

62. Yoshioka, Y. & Jabbour, G. E. Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers. *Synth. Met.* **156**, 779–783 (2006).
63. Bhansali, U. S. *et al.* Metal-Free, Single-Polymer Device Exhibits Resistive Memory Effect. *ACS Nano* **7**, 10518–10524 (2013).
64. Lim, J. A. *et al.* Solvent effect of inkjet printed source/drain electrodes on electrical properties of polymer thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 082102 (2006).
65. Chen, B., Cui, T., Liu, Y. & Varahramyan, K. All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology. *Solid-State Electron.* **47**, 841–847 (2003).
66. Basiricò, L., Cosseddu, P., Fraboni, B. & Bonfiglio, A. Inkjet printing of transparent, flexible, organic transistors. *Thin Solid Films* **520**, 1291–1294 (2011).
67. Basiricò, L. *et al.* Electrical characteristics of ink-jet printed, all-polymer electrochemical transistors. *Org. Electron.* **13**, 244–248 (2012).
68. Kawase, T., Shimoda, T., Newsome, C., Sirringhaus, H. & Friend, R. H. Inkjet printing of polymer thin film transistors. *Thin Solid Films* **438-439**, 279–287 (2003).
69. Sirringhaus, H. *et al.* High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science* **290**, 2123–2126 (2000).
70. Mannerbro, R., Rånklöf, M., Robinson, N. & Forchheimer, R. Inkjet printed electrochemical organic electronics. *Synth. Met.* **158**, 556–560 (2008).
71. Suman *et al.* Chronocoulometric determination of urea in human serum using an inkjet printed biosensor. *Anal. Chim. Acta* **697**, 98–102 (2011).
72. Ngamna, O. *et al.* Inkjet printable polyaniline nanoformulations. *Langmuir* **23**, 8569–8574 (2007).
73. Loffredo, F., Burrasca, G., Quercia, L. & Sala, D. D. Gas Sensor Devices Obtained by Ink-jet Printing of Polyaniline Suspensions. *Macromol. Symp.* **247**, 357–363 (2007).
74. Jang, J., Ha, J. & Cho, J. Fabrication of Water-Dispersible Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonate) Nanoparticles For Inkjet-Printed Chemical-Sensor Applications. *Adv. Mater.* **19**, 1772–1775 (2007).
75. Hibbard, T., Crowley, K. & Killard, A. J. Direct measurement of ammonia in simulated human breath using an inkjet-printed polyaniline nanoparticle sensor. *Anal. Chim. Acta* **779**, 56–63 (2013).
76. Clark, N. B. & Maher, L. J. Non-contact, radio frequency detection of ammonia with a printed polyaniline sensor. *React. Funct. Polym.* **69**, 594–600 (2009).
77. Kulkarni, M. V., Apte, S. K., Naik, S. D., Ambekar, J. D. & Kale, B. B. Processing and formulation of inkjet printable conducting polyaniline based ink for low cost, flexible humidity sensors using untreated polymeric substrate. *Smart Mater. Struct.* **21**, 035023 (2012).
78. Crowley, K. *et al.* Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles. *Talanta* **77**, 710–717 (2008).
79. Crowley, K. *et al.* Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles. *Talanta* **77**, 710–717 (2008).
80. Crowley, K. *et al.* Fabrication of Polyaniline-Based Gas Sensors Using Piezoelectric Inkjet and Screen Printing for the Detection of Hydrogen Sulfide. *IEEE Sens. J.* **10**, 1419–1426 (2010).

Chapitre 2

Synthèses chimiques et caractérisations de la polyaniline

Table de matières du chapitre 2

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 69 |
| 2.1. Description du matériel et du procédé de synthèse | 70 |
| 2.1.1. Présentation des moyens de synthèse..... | 70 |
| 2.1.2. Paramètres de la synthèse imposés et communs à l'ensemble des essais..... | 71 |
| 2.1.3. Paramètres spécifiques aux synthèses menées lors de la thèse..... | 71 |
| 2.2. Synthèses et caractérisations morphologiques de la PANI | 72 |
| 2.2.1. PANI globulaire synthétisée selon la voie de synthèse conventionnelle | 72 |
| 2.2.1.1. Protocole de synthèse de la PANI globulaire | 73 |
| 2.2.1.2. Caractérisation de la morphologie du polymère..... | 74 |
| 2.2.2. Synthèse de la PANI de type « grain de riz » | 75 |
| 2.2.2.1. Mécanisme de formation des particules de PANI | 75 |
| 2.2.2.2. Protocole de la synthèse | 78 |
| 2.2.2.3. Caractérisation de la morphologie du matériau | 78 |
| 2.2.3. Synthèse de la PANI fibrillaire par co-oxydation | 79 |
| 2.2.3.1. Protocole de la synthèse | 81 |
| 2.2.3.2. Caractérisation de la morphologie | 82 |
| 2.3. Evolution de la conductivité électrique en fonction des différents paramètres de la synthèse .. | 83 |
| 2.3.1. Influence de la concentration en PVA sur la conductivité et la morphologie des particules | 83 |
| 2.3.2. Influence de la quantité d'oxydant introduite | 85 |
| 2.3.3. Etude de l'influence du dopant sur la conductivité de la charge | 85 |
| 2.4. Caractérisation des différentes polyanilines synthétisées..... | 86 |
| 2.4.1. Caractérisation par spectroscopie UV-visible..... | 86 |
| 2.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge..... | 88 |
| 2.4.3. Analyse thermogravimétrique des charges synthétisées | 90 |
| Conclusion | 91 |
| Références..... | 92 |

Introduction

Ce chapitre est consacré aux synthèses et aux caractérisations de la polyaniline (PANI). Comme expliqué dans le chapitre 1 du manuscrit, il existe de multiples façons de fabriquer ce polymère, permettant d'ajuster différentes propriétés, en fonction du type d'application visé.

La société Rescoll possède plusieurs brevets permettant de fabriquer la PANI, sous forme de particules dispersées en phase aqueuse, à l'échelle pilote. C'est pourquoi nous avons choisi de fabriquer le polymère nous-même et ainsi pouvoir opérer un contrôle total sur l'ensemble des étapes du procédé, depuis le monomère jusqu'à l'intégration du polymère par impression jet d'encre dans un composant pour l'électronique organique.

L'ensemble des choix effectués lors de la synthèse est imposé par un cahier des charges établi en tenant compte de la future méthode de mise en œuvre du matériau envisagée : l'impression jet d'encre.

Pour rappel, le cahier des charges concernant la charge conductrice que l'on souhaite obtenir est le suivant :

- Conductivité électrique minimale de 1 S/cm.
- Matériau facilement dispersable et stable en phase aqueuse.
- Dimensions des particules primaires du matériau inférieures 1 μm une fois dispersées pour ne pas entraîner un bouchage des buses d'impression.

Dans un premier temps, un des objectifs de la thèse est de fabriquer une polyaniline dispersable en phase aqueuse faisant office de charge conductrice dans une encre. Il est donc indispensable de structurer la PANI à l'échelle nanométrique lors de l'étape de synthèse chimique. Ceci afin que la PANI conserve cette structure tout au long des étapes ultérieures de la mise en œuvre.

Nous avons synthétisé 3 sortes de polyaniline présentant les morphologies suivantes :

- PANI globulaire
- PANI grain de riz
- PANI fibrillaire

A l'issue de la synthèse, après lavages et purifications, le polymère est récupéré sous forme de poudre. Afin de caractériser le produit final, les propriétés suivantes sont étudiées :

- La conductivité électrique du matériau.
- La morphologie des particules constituant ce matériau.
- L'état d'agrégation du matériau à l'échelle du micromètre.

Ces deux derniers paramètres seront étudiés avec une attention particulière car la charge n'étant pas dissoute mais seulement dispersée en phase aqueuse, la présence de particules supérieures au micromètre est susceptible d'entraîner un bouchage des buses d'impression, rendant ainsi notre encre conductrice inutilisable dans la suite des travaux.

Si nous sommes amenés à effectuer certains arbitrages, les considérations concernant la morphologie seront prioritaires sur celles qui concernent la conductivité électrique, afin d'assurer une encre stable et imprimable.

En conséquence, les différents types de polymères synthétisés seront caractérisés en utilisant les techniques suivantes :

- Mesure de la conductivité électrique par la méthode des 4 pointes alignées.
- Etude de la morphologie et de la taille des particules primaires du matériau à l'échelle du micron par microscopie électronique à balayage.
- Etude de la stabilité du polymère par ATG.
- Spectroscopie IR et UV-vis afin de caractériser la structure de la molécule synthétisée ainsi que sa pureté.

2.1. Description du matériel et du procédé de synthèse

Ce chapitre traite de la fabrication du polymère conducteur, depuis sa synthèse chimique à partir du monomère jusqu'aux étapes de lavage et purification. A ce stade des travaux, le polymère conducteur est à l'état de poudre. Il sera par la suite dispersé en phase aqueuse.

2.1.1. Présentation des moyens de synthèse

La synthèse chimique du matériau est réalisée à l'intérieur d'un réacteur double enveloppe de 10 litres équipé d'un cryostat, visible sur la Figure 31. En effet la réaction de polymérisation étant exothermique, il convient donc de contrôler la température à l'intérieur du milieu réactionnel au cours de la synthèse afin d'éviter un échauffement prolongé, qui pourrait entraîner un emballement de la réaction. Il est également démontré que l'abaissement de la température de réaction permet d'augmenter la cristallinité¹ et la masse moléculaire² du polymère.

La contenance du réacteur permet d'obtenir une quantité de polymère sous forme de poudre généralement comprise entre 100 et 300g d'équivalent matière sèche en fin de synthèse. Cette quantité de matière permet, lors des étapes suivantes de la réalisation de l'encre, de préparer des dispersions dont le volume est d'au moins de 1litre.



Figure 31 : Réacteur équipé d'un cryostat utilisé lors de la synthèse de la polyaniline

2.1.2. Paramètres de la synthèse imposés et communs à l'ensemble des essais

Certains paramètres de la réaction sont fixés pour l'ensemble des essais réalisés :

- La polymérisation est réalisée par oxydation chimique, ceci afin d'obtenir le produit final sous forme de poudre et en quantités suffisamment importantes. Ainsi, la poudre sera par la suite dispersée en phase aqueuse pour pouvoir caractériser et formuler l'encre conductrice.
- La structuration du matériau à l'échelle nanométrique se déroule sans ajout d'espèce ou d'interface structurante, simplement en contrôlant les conditions de la réaction et d'ajout des différents réactifs, selon l'approche "Template free"³. Ce choix permet de limiter l'ajout dans le réacteur de réactifs pouvant faire diminuer la conductivité électrique de la charge ou devant être éliminés par la suite, alourdissant l'étape de purification du matériau.
- Enfin, afin d'obtenir des valeurs de conductivité électrique suffisamment élevées, supérieures à 1 S/cm, la méthode de dopage sélectionnée est la méthode "contre-ion". Les dopants sélectionnés seront donc des molécules chargées négativement afin d'établir des liaisons de type ionique avec la chaîne de polyaniline et d'obtenir un matériau électriquement neutre.

2.1.3. Paramètres spécifiques aux synthèses menées lors de la thèse

Au cours des travaux, plusieurs paramètres de la réaction chimique seront étudiés. Ceux-ci concernent à la fois le choix de certains réactifs, les quantités introduites et les conditions dans lesquelles ceux-ci sont introduits à l'intérieur du réacteur. Il s'agit des paramètres suivants :

- Nature et concentration d'oxydant introduit
- Conditions d'ajout de l'oxydant
- Stabilisation de la charge dispersée en phase aqueuse
- Concentration de stabilisant introduit

Ces paramètres sont étudiés en raison de la stratégie employée dans les travaux présentés :

Les deux premiers paramètres permettent d'ajuster la morphologie et la taille des particules primaires du matériau à travers le contrôle des phénomènes de nucléation intervenant au cours de la polymérisation, comme expliqué dans le paragraphe 1.2.4 du chapitre 1. Ces deux caractéristiques constituent les premiers verrous critiques qu'il est indispensable de lever avant de poursuivre nos travaux, en particulier la phase concernant les premiers essais d'impression. Les deux derniers paramètres ne constituent pas des verrous critiques. En revanche, ils influent directement sur la principale fonctionnalité de l'encre, sa conductivité électrique.

2.2. Synthèses et caractérisations morphologiques de la PANI

2.2.1. PANI globulaire synthétisée selon la voie de synthèse conventionnelle

Le dopant utilisé au cours de la synthèse de la charge est un diester obtenu par réaction d'estérification entre l'acide sulfo-succinique et l'éthanol. Sa structure est visible sur la Figure 32. Il appartient à la famille des Plast-dopants, développés notamment par Olinga et al et Dufour et al en 2000 et 2001^{4,5}.

Pour rappel, le dopant joue un double rôle. Il permet d'augmenter la conductivité électrique du matériau grâce à la fonction acide sulfonique SO_3H présente en bout de chaîne. L'autre partie de la molécule se compose d'une chaîne hydrophile qui permet de faciliter la dispersion du polymère en phase aqueuse.

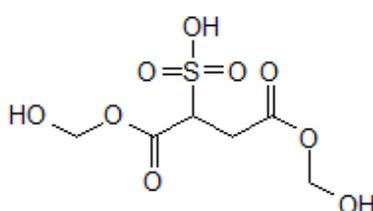


Figure 32 : Structure moléculaire du dopant utilisé

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier visible sur la Figure 33 permet d'identifier notamment une bande à 1692 cm^{-1} caractéristique de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de la fonction ester présente dans le dopant. Les bandes à 1377 cm^{-1} et 1141 cm^{-1} sont caractéristiques de la liaison $\text{S}=\text{O}$ de la fonction acide sulfonique.

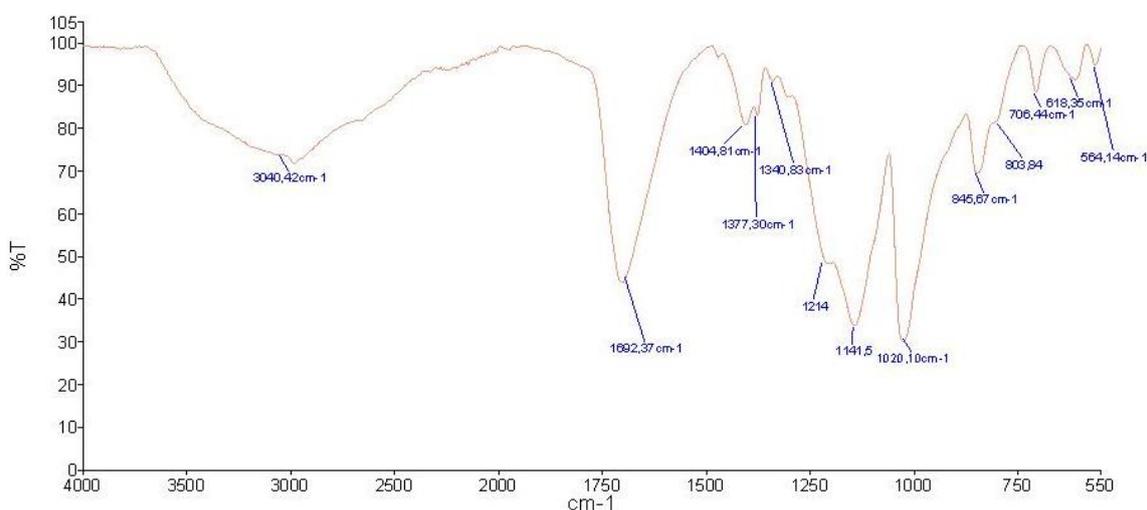


Figure 33 : Spectre IR-TF du dopant utilisé lors de la synthèse

2.2.1.1. Protocole de synthèse de la PANI globulaire

Le protocole de la synthèse se divise en 2 parties distinctes :

Phase de polymérisation

- Dans un premier temps, 2414 g de dopant (10 moles) sont dissous dans 2000 g d'eau déminéralisée. Ce mélange est versé dans le réacteur de 10L sous agitation constante, à 300 tr/min. La température de consigne du cryostat est fixée à 5°C.
- 312 g d'aniline (3,33 moles) sont ajoutés au mélange en contrôlant la température. Le mélange est maintenu sous agitation durant une heure, afin d'assurer la transformation de l'aniline en ion anilinium. Cette réaction s'accompagne d'un changement de couleur du milieu réactionnel, passant du marron au blanc laiteux.
- Une solution de polyvinyle alcool (PVA), qui permet une stabilisation stérique des particules en solution afin d'éviter une sédimentation trop rapide, est alors ajoutée. Le PVA permet également de faciliter la filmabilité de l'encre après séchage lors du dépôt par impression. La quantité de PVA introduite correspond à un ratio molaire $n_{\text{PVA}}/n_{\text{aniline}}$ de $4 \cdot 10^{-4}$, soit 750 g de solution de PVA dans l'eau à 10%. La masse molaire du PVA est de 205 000 g/mol. Enfin, 2500 g d'eau sont introduits dans le réacteur afin de porter le volume du milieu réactionnel à un total de 10L une fois l'ensemble des réactifs introduits.
- Dans un second temps, la réaction de polymérisation est amorcée par l'ajout de 764 g de persulfate d'ammonium (APS, de formule brute $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, dissous dans 2000 g d'eau). Cet ajout est réalisé progressivement, avec un léger débit continu, pendant 1 heure. Durant cette étape puis lors du déroulement ultérieur de la réaction de polymérisation, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation constante. La température à l'intérieur du réacteur est ajustée à une consigne de 5 °C, afin de limiter l'échauffement du milieu réactionnel.

L'évolution de la température au sein du réacteur est mesurée et contrôlée tout au long de la réaction chimique. La Figure 34 montre que l'augmentation de la température, liée à la réaction de polymérisation, intervient après un temps d'induction de 10 minutes suivant l'ajout de l'espèce oxydante. Il s'agit du temps nécessaire à l'intégration d'une quantité critique d'APS, permettant d'amorcer la réaction de polymérisation. L'augmentation de la température se poursuit durant 1 h, ce qui correspond à la durée nécessaire pour introduire la totalité de l'oxydant. Une fois la polymérisation terminée, la température baisse pour revenir au niveau de la température de consigne du réacteur.

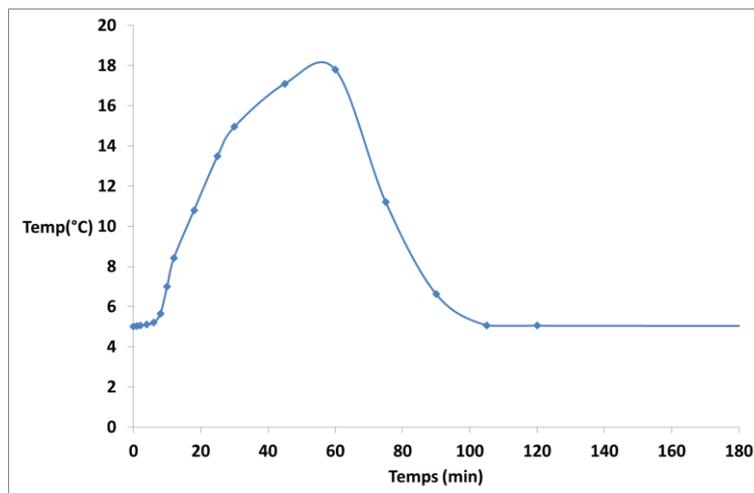


Figure 34 : Evolution de la température à l'intérieur du réacteur en fonction de l'avancement de la réaction de polymérisation.

Phase de lavage et de purification du matériau obtenu

- Après la phase de polymérisation, le matériau est isolé, lavé et purifié. Un premier traitement est réalisé afin de séparer le polymère des sous-produits de réaction ainsi que des réactifs introduits en excès. Le contenu de réacteur est précipité dans un volume de 15 litres d'acétone puis le tout est filtré sur un Buchner par aspiration sous vide. Les agrégats de PANI, formés par précipitation dans l'acétone, sont retenus dans le filtre présent sur le Buchner. Les autres produits et impuretés sont entraînés par le solvant dans le filtrat par aspiration.
- La poudre ainsi récoltée est ensuite lavée successivement 2 fois puis filtrée sur Buchner avec un mélange de 3 litres d'acétone et de 3 litres d'éthanol pour en augmenter la pureté.
- Après le troisième lavage, le polymère, à l'état de poudre, est séché jusqu'à ce qu'un taux d'extrait sec de 45% soit atteint. Ce taux d'extrait sec permet de faciliter la dispersion ultérieure de la poudre en phase aqueuse.

2.2.1.2. Caractérisation de la morphologie du polymère

L'observation de la poudre recueillie par microscopie électronique à balayage, visible sur la Figure 35, permet de caractériser la morphologie du matériau à l'échelle submicronique.

Au cours de la polymérisation, d'après les travaux de Wessling⁶, la polyaniline s'organise en particules primaires de 10 nm de diamètre. Par la suite, ces particules primaires, par nucléation, donnent naissance à des structures composées de plusieurs dizaines de ces particules primaires qui constituent une sorte de motif élémentaire pour les particules observables par MEB.

Le matériau synthétisé est fortement agrégé. Les particules composant ce matériau sont de forme dite globulaire, fortement liées entre elles. La taille des particules est voisine de 300nm en moyenne. La conductivité électrique, mesurée par la méthode des 4 pointes alignées est de 3,5 S/cm.

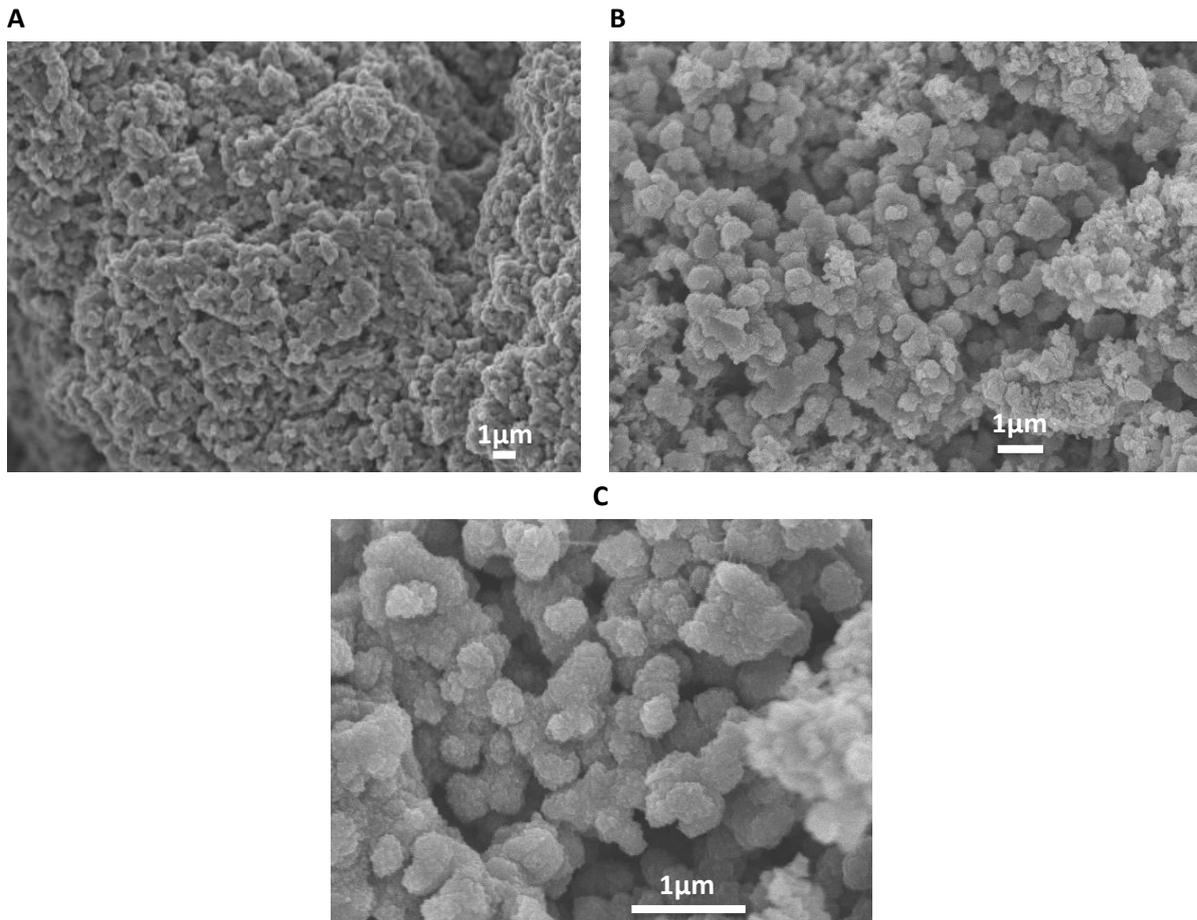


Figure 35 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la charge obtenue par ajout progressif de l'APS sous agitation constante pour différents grossissements x 5 000 (A), x 15 000 (B) et x 30 000(C)

L'aspect irrégulier et agrégé de la surface des nanoparticules témoigne que le phénomène de nucléation hétérogène intervient au cours de la réaction, conformément aux résultats précédemment décrits dans la littérature³. Par rapport au cahier des charges initial, les contraintes portant sur la conductivité électrique de la charge et sur la taille des particules est respectée.

Les essais suivants concernant la synthèse auront pour objectif de modifier la structure des nanoparticules, notamment en limitant le phénomène de croissance secondaire observé à la surface de celles-ci afin d'obtenir une structure davantage fibrillaire pour pouvoir ensuite étudier l'influence de la morphologie des particules sur les propriétés de la polyaniline dispersée en phase aqueuse.

2.2.2. Synthèse de la PANI de type « grain de riz »

2.2.2.1. Mécanisme de formation des particules de PANI

L'aspect fortement agrégé de la charge conductrice observée précédemment s'explique par les modes de nucléation intervenant à l'intérieur du réacteur lors de la formation des particules primaires. Ces phénomènes sont décrits et expliqués dans différents travaux publiés par Kaner et Li entre 2000 et 2006^{3,7,8}.

Deux types de nucléations interviennent lors de la formation des particules primaires :

- La nucléation homogène, à partir de nucléi présents en solution, phénomène intervenant au début de la réaction de polymérisation.
- La nucléation hétérogène, se produisant à la surface de particules primaires formées au début de la réaction et donc intervenant dans un second temps.

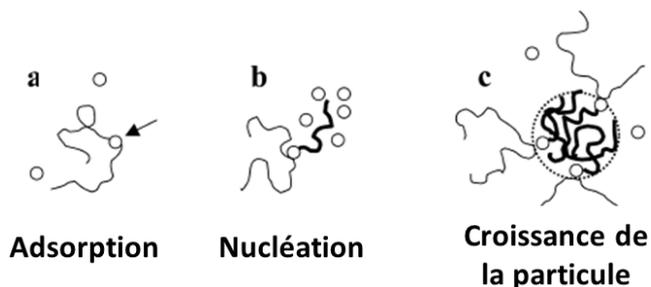


Figure 36 : Modèle de formation des particules de PANI en présence de stabilisant, d'après⁹

Selon les travaux de Stejkal⁹, le mécanisme de formation des particules primaires de PANI est le décrit en Figure 36. En présence de stabilisant soluble dans l'eau, symbolisé par les lignes fines, les oligomères d'aniline (cercles) s'adsorbent à la surface de celui-ci (Figure 36a). Ce phénomène permet de former un nucléus de PANI (Figure 36b). S'ensuit alors la croissance de la particule primaire à partir de ce point de nucléation (Figure 36c).

Le stabilisant favorise donc la formation des particules à l'intérieur du mélange réactionnel et non sur les bords du réacteur.

L'état d'agrégation observé lors de l'étude de la morphologie des particules est une conséquence directe du mode de nucléation intervenant dans le réacteur.

- Si la nucléation est purement homogène, les particules formées seront très peu ou pas agrégées car formées à partir de nucléi distincts, sans interactions entre eux.
- Si le phénomène de nucléation hétérogène intervient lors de la réaction à la suite de la phase de nucléation homogène, le matériau est fortement agrégé.

Ce phénomène n'est pas propre à la polyaniline et est également observé lors de la formation de particules de silice¹⁰.

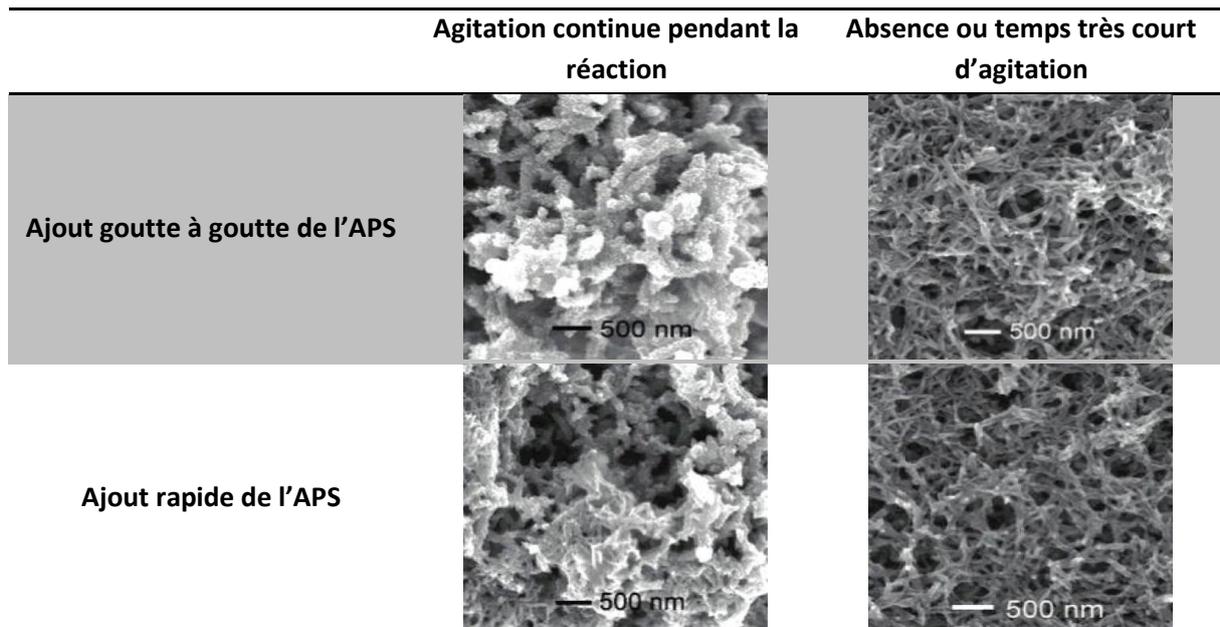


Figure 37 : Morphologie des particules de PANI selon le mode d'ajout de l'APS et selon la durée de l'agitation mécanique à l'intérieur du réacteur, d'après³

Toujours d'après les travaux de Kaner, un moyen de contrôle de la prédominance de l'un ou l'autre des modes de nucléations repose sur les conditions de l'agitation mécanique imposée au milieu réactionnel, comme le montre la Figure 37.

- Le maintien du milieu réactionnel sous agitation constante favorise l'apparition de la phase de nucléation hétérogène et donc l'agrégation des particules. En effet, dans ce cas, la probabilité que les différents nucléi et particules entrent en contact les uns avec les autres est fortement augmentée. En revanche, la vitesse d'ajout de l'APS n'a pas d'influence sur ce phénomène.
- Au contraire, l'ajout de l'oxydant de manière rapide dans le réacteur, combiné à l'arrêt après quelques minutes de l'agitation mécanique à l'intérieur du réacteur permet de supprimer le phénomène de nucléation secondaire et ainsi d'obtenir un matériau peu agrégé. En effet dans ce cas les réactifs sont consommés rapidement, limitant fortement la phase de nucléation secondaire.

La forte agrégation des particules de polyaniline observée dans le cadre de la première synthèse réalisée (chapitre 2.2.1) s'explique par un phénomène initial de nucléation homogène, se produisant lors des premiers instants de la réaction, donnant naissance à une première série de particules de polyaniline de type fibrillaire. Cette phase est suivie d'une phase de nucléation hétérogène, phase au cours de laquelle de nouvelles particules se forment à la surface des particules formées précédemment, donnant à l'ensemble des particules un aspect globulaire.

En accord avec ces considérations et notre cahier des charges, nous décidons dans un premier temps d'apporter certaines modifications au processus de synthèse chimique en modifiant seulement les conditions opératoires mais en conservant les mêmes réactifs. Nous souhaitons vérifier si la seule modification des conditions d'ajout de l'oxydant et d'agitation permet effectivement d'obtenir un matériau présentant une structure de type fibrillaire.

2.2.2.2. Protocole de la synthèse

Lors de la synthèse, les deux modifications suivantes sont apportées par rapport au protocole utilisé pour la synthèse de la PANI globulaire d'après les travaux de Li et Kaner³

- **L'oxydant (APS) est ajouté de manière très rapide**
- L'agitation mécanique à l'intérieur du réacteur après ajout de l'APS est **arrêtée après 5 minutes**.

Ainsi, l'APS est rapidement réparti de façon homogène à l'intérieur de l'ensemble du réacteur afin de multiplier les sites de nucléation primaire. De plus, il est consommé immédiatement. L'agitation est arrêtée après 5 minutes pour limiter les rencontres entre sites de nucléation distincts et afin que le mécanisme de nucléation soit exclusivement de type homogène.

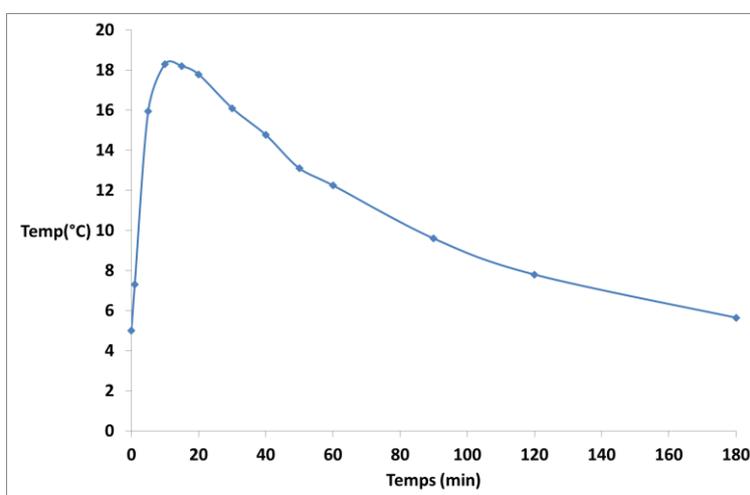


Figure 38 : Evolution de la température à l'intérieur du réacteur en fonction de l'avancement de la réaction de polymérisation.

Par rapport au mode de synthèse décrit précédemment, nous pouvons constater à partir de la Figure 38 que la hausse de température à l'intérieur du réacteur se produit plus rapidement, après une période d'induction inférieure à 2 minutes. Cette augmentation de température est rapide mais sa durée est limitée dans le temps et cesse environ 5 minutes après la fin de la phase d'ajout de l'oxydant.

Au cours de la synthèse, l'APS est rapidement réparti dans l'ensemble du réacteur, ce qui permet de créer de nombreux sites de nucléation distincts. En conséquence, l'APS est très rapidement consommée, d'où la montée rapide en température qui intervient plus rapidement que précédemment.

Les mesures de conductivité électrique par la méthode des 4 pointes alignées permettent de mesurer une conductivité de 1,4 S/cm.

2.2.2.3. Caractérisation de la morphologie du matériau

Par comparaison de la morphologie avec le matériau synthétisé précédemment, il est à présent possible de distinguer sur la Figure 39 des particules présentant une apparence nettement moins agrégée. Les particules formées possèdent une taille comprise entre 100 et 200 nm leur morphologie est de type « grain de riz » (Rod en anglais).

L'aspect lisse de ces particules permet de confirmer que, conformément aux résultats décrits par Kaner, le mécanisme de nucléation hétérogène est fortement limité grâce à l'arrêt de l'agitation 5 minutes après le début de la réaction. Cependant, l'aspect fibrillaire des particules obtenues n'est pas vraiment prononcé. Nous chercherons donc dans la suite des essais de synthèse à favoriser la croissance de particules présentant une telle structure.

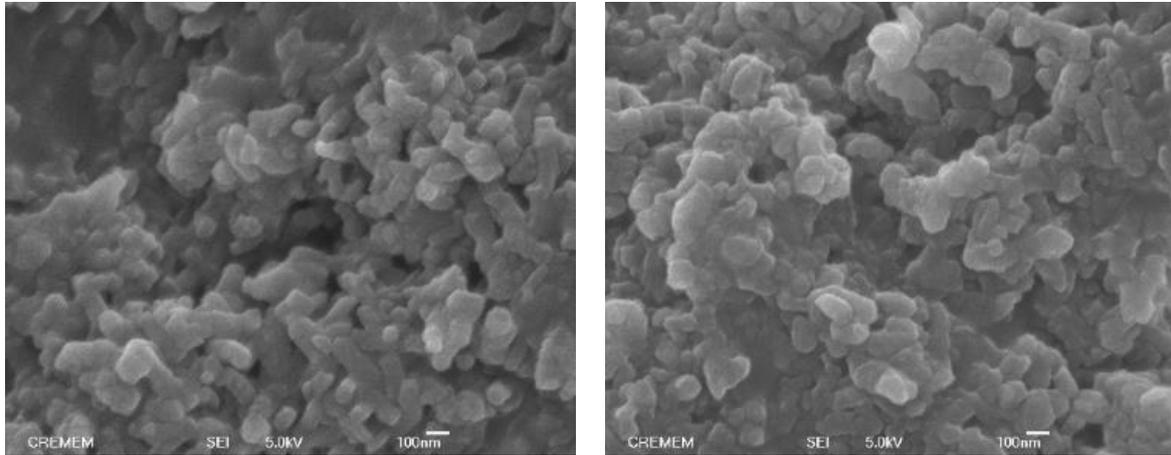


Figure 39 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la charge synthétisée par ajout rapide de l'APS et arrêt rapide de l'agitation au sein du réacteur. Grossissement x 50 000.

2.2.3. Synthèse de la PANI fibrillaire par co-oxydation

Nous cherchons maintenant à obtenir un troisième type de PANI, possédant un aspect fibrillaire plus prononcé. Parmi les techniques utilisées pour obtenir un matériau présentant une telle structure, tout en conservant une approche Template-free, on trouve :

- La synthèse de la PANI à une température de 60 °C à l'intérieur du réacteur⁸
- La synthèse de la PANI sous irradiation d'ultrasons à l'intérieur du réacteur¹¹
- Le recours à la polymérisation inter faciale et donc l'utilisation de 2 solvants non miscibles contenant respectivement l'aniline et l'oxydant¹².

Ces méthodes de synthèse s'avèrent relativement contraignantes à mettre en œuvre d'un point de vue matériel, en particulier pour une synthèse se déroulant dans un réacteur de 10 litres tel que celui que nous utilisons. Le chauffage du réacteur à 60 °C entraîne une surconsommation d'énergie. L'usage d'ultrasons nécessite d'introduire une sonotrode à l'intérieur du réacteur. Enfin, la polymérisation interfaciale nécessite l'utilisation d'un solvant organique, qu'il faudra éliminer par la suite.

Des recherches bibliographiques nous ont permis d'identifier une autre technique permettant de favoriser la croissance des particules de PANI de manière à leur conférer une morphologie de type fibrillaire. Cette technique consiste à amorcer la réaction de polymérisation à l'aide d'hypochlorite de sodium, de formule NaOCl.

Cette méthode est décrite dans les travaux de Rahy^{13,14}. L'usage simultané d'hypochlorite de sodium et d'APS en tant qu'oxydants permet de former exclusivement des nanoparticules de PANI de type fibrillaire, visibles sur la Figure 40.

- Les particules observées dans cette étude ont une longueur moyenne comprise en 1 et 2 μm , valeur cependant située en dehors des spécifications imposées par notre cahier des charges.
- La conductivité électrique mesurée est de 24 S/cm.

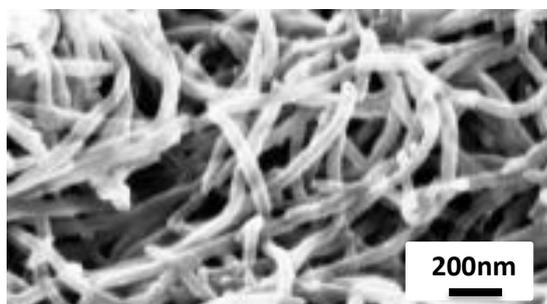


Figure 40 : PANI fibrillaire obtenue par co-oxydation par APS et NaOCl, d'après les travaux de Rahy et al¹⁴.

Les observations décrites montrent que la structure fibrillaire est observée quelle que soit la nature du dopant employé, ce qui en fait une technique robuste.

Cette approche est également décrite dans les travaux présentés par Osorio-Fuente¹⁵, s'inspirant des travaux de Rahy décrits précédemment. Dans cette étude, la PANI est dopée par un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide camphrosulphonique (CSA). De même, les particules formées sont de nature fibrillaire (Figure 41).

Par rapport aux travaux de Rahy, deux différences notables sont observées :

- La longueur des particules primaires, de type fibrillaire est seulement de 100 à 200nm dans le cas d'une co-oxydation, dimensions compatibles avec notre cahier des charges.
- La conductivité électrique est plus faible, comprise entre 0.01 et 0.1S/cm.

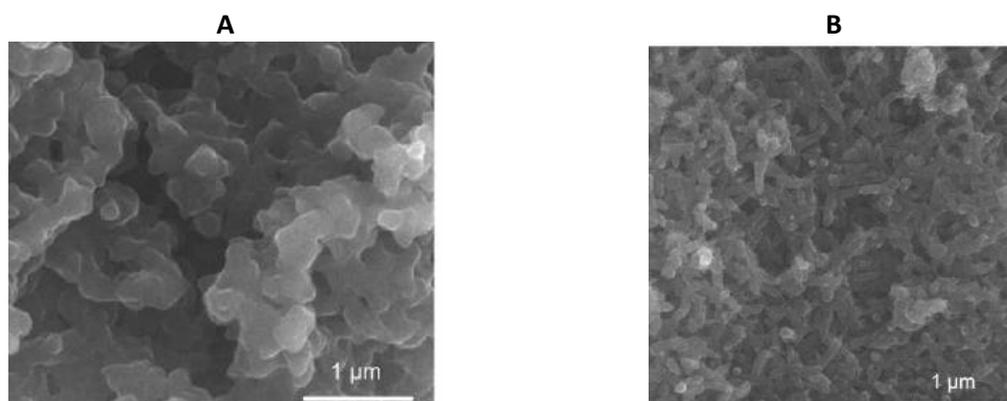


Figure 41 : Particules de PANI obtenues par oxydation par l'APS seul(A) et par un mélange APS/NaOCl(B), d'après¹⁵.

Il semble que la nature du dopant employé (acides minéraux dans les travaux de Rahy, acide alkylsulfonique dans les travaux d'Osorio-Fuente) influe sur la longueur des fibres de PANI.

Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport aux techniques évoquées au début du paragraphe. Elle nécessite uniquement l'ajout d'un réactif supplémentaire lors de la synthèse. De plus, ce réactif de faible coût a pour sous-produit de réaction le chlorure de sodium (NaCl) et l'acide chlorhydrique (HCl), faciles à éliminer lors de la phase de lavage. De plus la réaction est réalisable en conservant l'eau comme unique milieu réactionnel.

Nous décidons donc, à partir de ces considérations, de proposer un 3^{ème} protocole de synthèse de la PANI. Le dopant utilisé étant dérivé d'un acide sulfonique, nous nous attendons à obtenir des particules primaires de longueur réduite, compatibles avec notre cahier des charges.

2.2.3.1. Protocole de la synthèse

Par rapport aux protocoles utilisés précédemment, les modifications apportées ont pour objectif de supprimer totalement la nucléation hétérogène pouvant intervenir à la surface des particules de PANI et d'obtenir un matériau de type fibrillaire.

Phase de polymérisation

- Dans un premier temps, 2414 g de dopant (10 moles) sont dissous dans 2000 g d'eau déminéralisée. Ce mélange est versé dans le réacteur de 10 L sous agitation constante, à 300 tr/min. Le réacteur double paroi est équipé d'un cryostat permettant de contrôler la température du mélange. La température de consigne est fixée à 5 °C.
- 312g d'aniline (3.33 moles) sont ajoutés au mélange en contrôlant la température. Le mélange est maintenu sous agitation durant une heure, afin d'assurer la transformation de l'aniline en ion anilinium. Cette réaction s'accompagne d'un changement de couleur du milieu réactionnel, qui passe du marron au blanc.
- Une solution d'alcool polyvinylique (PVA), qui permet une stabilisation stérique des particules en solution afin d'éviter une sédimentation trop rapide, est alors ajoutée sous agitation constante à 300 tr/minutes. Le PVA permet également de faciliter la formation de films après séchage lors du dépôt de l'encre. La quantité de PVA introduite correspond à un ratio molaire $n_{PVA}/n_{aniline}$ de 4.10^{-4} , soit 750 g de solution de PVA dans l'eau à 10%. La masse molaire du PVA est de 205 000 g/mol. Enfin, 2500 g d'eau sont introduits dans le réacteur afin de porter le volume du milieu réactionnel à un total de 10L une fois l'ensemble des réactifs introduits.
- **La réaction de polymérisation est divisée cette fois ci en 2 étapes.** Il s'agit d'une co oxydation. Dans un premier temps, la réaction de **polymérisation** proprement dite est amorcée par l'ajout 275g de solution **d'hypochlorite de sodium (NaOCl)** à 14% mélangée à 440 g d'eau distillée pour en ramener la concentration à 5%. Cette solution est versée très rapidement dans le réacteur sous agitation à 300 tr/min. L'agitation est ensuite stoppée après 5 minutes.
- **Au bout de 4 heures**, une solution composée de 191 g de **persulfate d'ammonium (APS)** dissous dans 1800 g d'eau est ajoutée dans le réacteur très rapidement et sous agitation à 300 tr/min. L'agitation est ensuite arrêtée au bout de 5 minutes et la réaction de polymérisation se déroule durant 16 heures. Durant la phase d'ajout de l'oxydant et lors du déroulement ultérieur de la réaction de polymérisation, le milieu réactionnel est maintenu à une température de 5 °C afin d'en limiter l'échauffement.

Au cours de la réaction, l'évolution de la température au sein du réacteur est mesurée tout au long de la réaction chimique. Nous observons, de même que pour la PANI décrite dans le paragraphe 2.2.1, que l'augmentation de la température, liée à la réaction de polymérisation intervient moins de 2 minutes après le début de l'ajout de l'espèce oxydante, de façon brutale puis baisse pour revenir vers la valeur de la température de consigne moins de 5 minutes après l'arrêt de l'agitation.

Phase de lavage et de purification

La phase de lavage quant à elle s'effectue selon le même protocole que pour les synthèses décrites précédemment.

2.2.3.2. Caractérisation de la morphologie

L'observation par microscopie électronique à balayage du matériau visible sur la Figure 42 permet de constater que les particules obtenues présentent une structure de type fibrillaire. Leur aspect lisse témoigne de la prédominance du phénomène de nucléation homogène au cours de la croissance de ces particules, comme attendu.

En ce qui concerne les dimensions des particules, il s'agit de fibres de type bâtonnet, de diamètre voisin de 100nm et de longueur moyenne comprise entre 200 et 300nm. Par rapport aux particules obtenues précédemment, l'amorçage de la réaction à l'aide de l'hypochlorite de sodium permet bien d'augmenter la taille des particules dans une seule direction, conformément aux résultats décrits dans la littérature. De cette manière nous obtenons un matériau de type fibrillaire dont les dimensions sont conformes au cahier des charges initial.

Les mesures de conductivité électrique par la méthode des 4 pointes donnent pour ce matériau une conductivité de 1,2 S/cm.

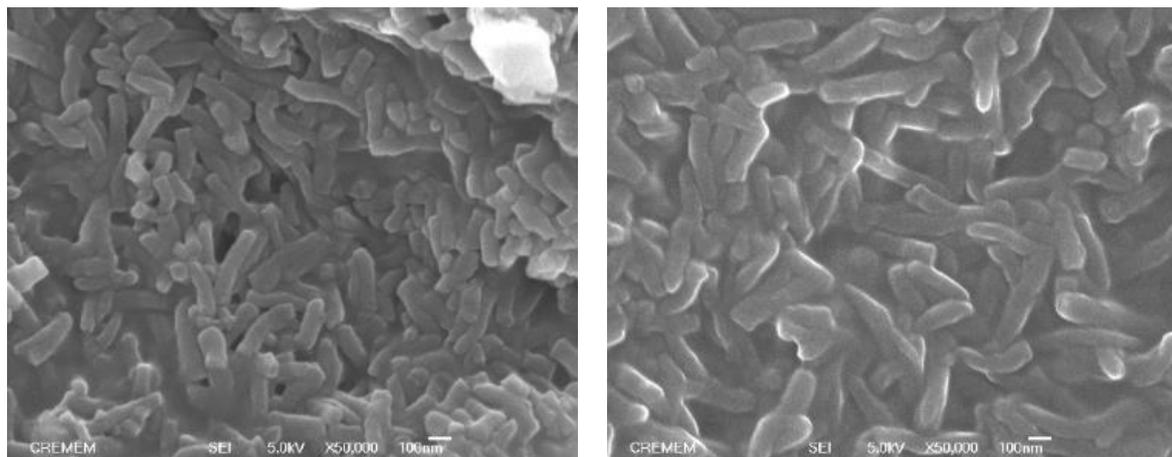


Figure 42 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la charge obtenue par co-oxydation du monomère par un mélange hypochlorite de sodium/Persulfate d'ammonium. Grossissement x 50 000.

En conclusion, les essais menés jusqu'à présent ont permis de synthétiser 3 polyanilines de morphologies différentes et de les caractériser uniquement d'après cette propriété. Les essais décrits dans les paragraphes suivants permettent d'étudier l'influence de plusieurs paramètres de la réaction sur la conductivité de la charge et la morphologie.

2.3. Evolution de la conductivité électrique en fonction des différents paramètres de la synthèse

2.3.1. Influence de la concentration en PVA sur la conductivité et la morphologie des particules

Au cours des travaux de synthèse, nous sommes amenés à étudier l'influence de la quantité de stabilisant introduit sur la conductivité électrique de la charge.

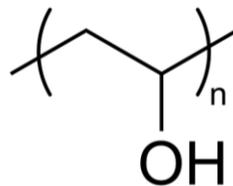


Figure 43 : Structure moléculaire du PVA

L'alcool polyvinylique (PVA) dont la structure est donnée sur la Figure 43 permet de stabiliser la charge en phase aqueuse, afin que les particules ne sédimentent pas trop rapidement une fois dispersées. En revanche, ce stabilisant possède un caractère électriquement isolant¹⁶.

La Figure 44 montre que la conductivité de la charge décroît avec la quantité de PVA ajoutée lors de la synthèse. Les essais ont été réalisés en utilisant la PANI fibrillaire par co-oxydation.

Il convient donc d'opérer un choix concernant la quantité de stabilisant à introduire afin de trouver un équilibre entre stabilité de l'encre et conductivité électrique. Le ratio naniline/nPVA de 13600, qui correspond à l'ajout de 50g de PVA dans le réacteur est associé à une sédimentation rapide de la PANI en solution, en moins de 24h. Nous choisissons de sélectionner la ratio naniline/nPVA de 9100 ce qui correspond à l'ajout de 75g de PVA qui permet d'obtenir une conductivité de 1,2S/cm et qui permet de conserver une dispersion de PANI stable au moins une semaine.

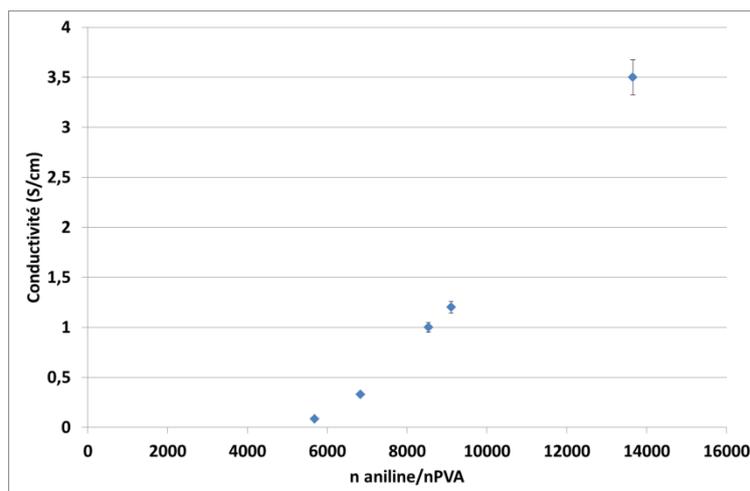
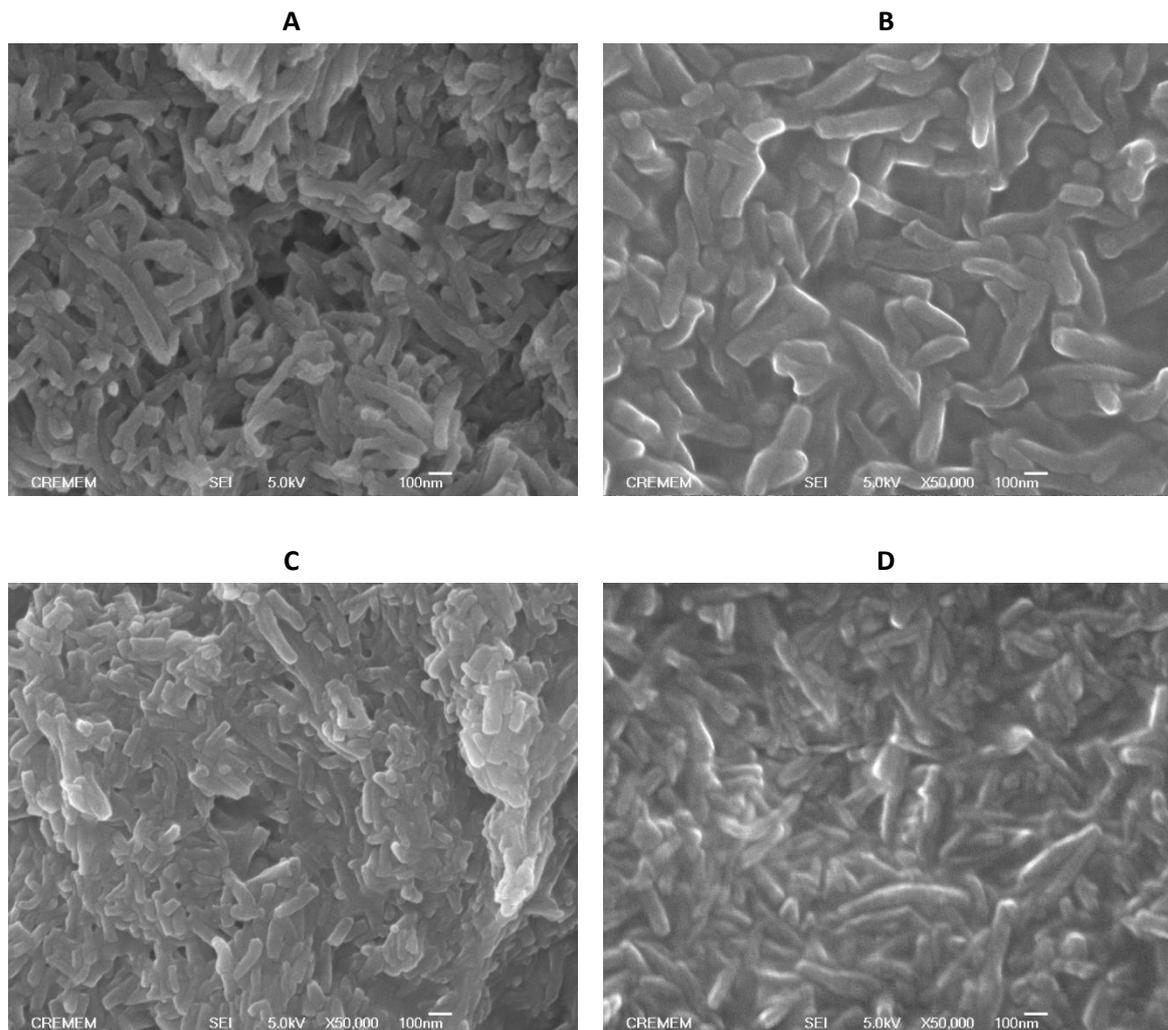


Figure 44 : Evolution de la conductivité électrique de la charge en fonction de la quantité de stabilisant introduite au cours de la synthèse

Les micrographies par microscopie électronique à balayage (Figure 45) montrent que quelle que soit la quantité de PVA introduit, la charge conserve la même structure, de type fibrillaire dans le cas présent. En revanche, à concentration d'aniline constante, l'augmentation de la concentration en PVA

entraîne une diminution de la longueur des particules. Ceci s'explique par le fait que le nombre de sites de nucléation est proportionnel à la concentration en PVA, d'après le modèle proposé par Stejkal⁹. Le fait d'augmenter la concentration en PVA entraîne une augmentation du nombre de sites de nucléation potentiels. Davantage de nucléi se forment et la quantité de PANI restant constante, celle-ci se répartit sur un nombre plus élevé de sites, d'où la diminution de la longueur des particules observées.

Le ratio de $4 \cdot 10^{-4}$ semble un compromis acceptable entre conductivité électrique, voisine dans ce cas de 1,2 S/cm, et stabilité de la charge une fois dispersée. En effet la sédimentation est plus lente quand la concentration en PVA augmente.



**Figure 45 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la charge synthétisée par co-oxydation, pour différentes concentrations de PVA introduites : 5 g/L (A) ; 7,5 g/L (B) ; 10 g/L (C) et 12 g/L (D).
Grossissement x 50 000.**

2.3.2. Influence de la quantité d'oxydant introduite

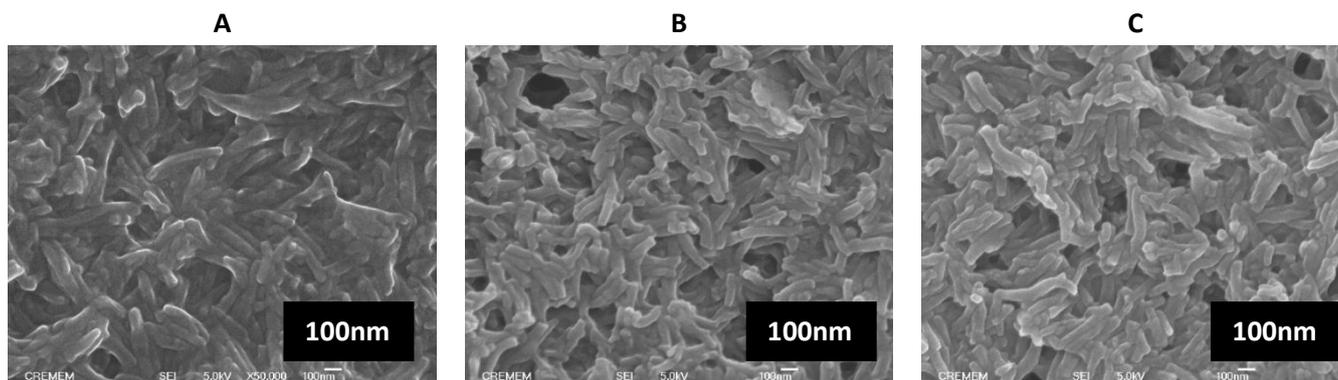


Figure 46 : Micrographie par microscopie électronique à balayage pour différentes quantité d'oxydant lors de la polymérisation par co-oxydation, respectivement 0,084 (A), 0,134(B) et 0,168(C) mol/L.

Grossissement x 50 000

Au cours des essais menés, l'influence de la quantité de substance oxydante introduite dans le réacteur a été étudiée. Les essais ont été menés sur la polyaniline fibrillaire par co-oxydation. Le ratio molaire NaOCl/APS est maintenu constant mais la quantité de matière totale d'oxydant est augmentée. Il s'avère que le fait d'augmenter la quantité d'oxydant utilisée permet d'augmenter le rendement de la réaction mais ne permet pas de modifier sensiblement la morphologie des particules de polymère obtenues ni les valeurs de la conductivité électrique. Seule la longueur des fibres est légèrement modifiée (Figure 46).

2.3.3. Etude de l'influence du dopant sur la conductivité de la charge

La méthode de dopage sélectionnée est la méthode du contre-ion. Nous avons sélectionné deux dopants différents : le sulfosuccinate de diéthyl (Figure 32) et l'acide hydroxy éthane sulfonique (Figure 47). Ces deux dopants possèdent une fonction acide sulfonique SO_3H permettant de neutraliser les charges positives présentes à l'intérieur de la chaîne du polymère. Ces deux substances diffèrent par la nature de la chaîne hydrophile qui est plus longue dans le cas du diester.

Il apparait (Tableau 13) que la charge obtenue par dopage par le diester issue de l'acide sulfosuccinique est deux fois plus conductrice que celle obtenue avec l'acide hydroxyéthane sulfonique, et ce à la fois dans le cas d'une oxydation lente par ajout d'APS. Les différents essais ont été réalisés en introduisant la même quantité de stabilisant afin de pouvoir comparer les valeurs de conductivité électrique mesurées.

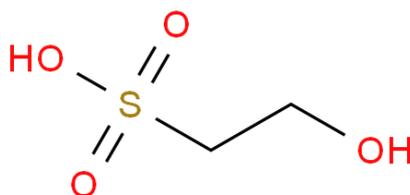


Figure 47 : Structure de l'acide hydroxyéthane sulfonique

| Mode de synthèse | Nature du dopant | Conductivité électrique (S/cm) |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| PANI globulaire | Acide sulfosuccinique | 3,55 |
| PANI globulaire | Acide hydroxyétane sulfonique | 1,60 |
| PANI fibrillaire | Acide sulfosuccinique | 1,20 |
| PANI fibrillaire | Acide hydroxyétane sulfonique | 0,66 |

Tableau 13 : Evolution de la conductivité électrique de la polyaniline en fonction de la nature du dopant et du mode de synthèse.

Les mesures de conductivité montrent qu'en dépit de la modification du dopant, la PANI globulaire reste plus conductrice que la PANI fibrillaire.

2.4. Caractérisation des différentes polyanilines synthétisées

2.4.1. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.

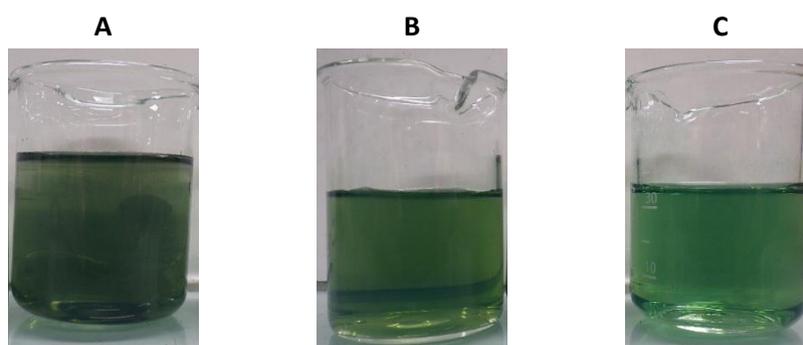


Figure 48 : Dispersions de PANI dans l'eau pour les 3 types de charges : globulaire (A), fibrillaire (B) et fibrillaire par co-oxydation (C)

La spectroscopie UV visible permet d'identifier les transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Ce type de caractérisation est particulièrement adapté aux polymères conducteurs qui comportent de nombreux électrons délocalisés, grâce à la conjugaison, pouvant changer d'état d'énergie par excitation.

Protocole de préparation des échantillons

La polyaniline sous forme de poudre est dispersée en phase aqueuse. La concentration de la dispersion en polymère est fixée à $5 \cdot 10^{-2}$ g/L. La poudre est d'abord pré dispersée en phase aqueuse à l'aide d'un mélangeur à pale de type **Dispermat**. Une fois la poudre dispersée, la qualité de la dispersion est affinée par application d'ultrasons à l'aide d'une sonotrode, puis une dilution est effectuée afin d'obtenir la concentration souhaitée. Les mesures sont réalisées dans des cuves de quartz pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 1010nm. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-visible de la marque Safas, modèle UV mc².

La couleur verte des différentes dispersions (Figure 48) montre que la polyaniline est présente en phase aqueuse sous sa forme conductrice dite sel d'émeraude.

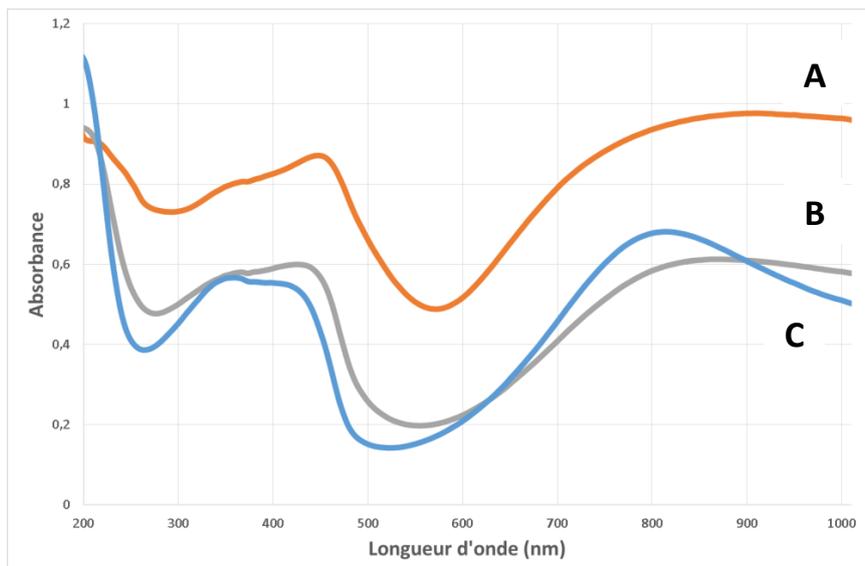


Figure 49 : Spectre d'absorption UV-visible des polyanilines dispersées en phase aqueuse. PANI respectivement globulaire (A, orange), grain de riz (B, Gris) et fibrillaire (C, bleu).

| Voie de synthèse de la PANI | PANI Globulaire | PANI Grain de riz | PANI Fibrillaire |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|
| Transition électronique | Longueur d'onde (nm) | | |
| Transition π - π^* | 369 | 366 | 359 |
| Transition bandes polarons | 447 | 425 | 410 |
| Transition π -polarons | 910 | 865 | 814 |

Tableau 14 : Longueur d'onde des différentes bandes d'absorption mesurées par spectroscopie UV-visible.

La Figure 49 montre le spectre d'absorption UV-visible des différents types de polyanilines synthétisées.

La polyaniline, dans sa forme sel d'éméraldine conductrice, présente 3 bandes d'absorption caractéristiques :

- La première bande vers 360 nm correspond à une transition entre le niveau π et le niveau π^* à l'intérieur des cycles benzéniques. ¹⁷
- La seconde bande aux alentours de 420 nm est attribuée à une transition entre les bandes correspondant aux **polarons** le long de la chaîne du polymère. ¹⁸
- La troisième bande, plus large, aux alentours de 850 nm est attribuée à une transition entre le niveau π et la bande des **polarons**. ¹⁹

Enfin, la lente décroissance de l'absorbance observée au-delà de 900 nm, est caractéristique des polymères conducteurs ayant un comportement métallique.

L'ensemble de ces bandes d'absorption caractéristiques est observé pour les 3 types de polyanilines étudiées. Les longueurs d'onde associées à chaque transition pour chaque type de PANI sont récapitulées dans le Tableau 14.

Le fait que la première transition s'effectue à une longueur d'onde plus faible dans le cas de la polyaniline fibrillaire signifie que l'écart énergétique entre le niveau π et le niveau π^* est plus élevé. Ce phénomène peut s'expliquer par une longueur de conjugaison plus faible le long de la chaîne de polymère de ce matériau¹⁸.

Connaissant cette longueur d'onde pour chaque type de polyaniline formée, il est possible de calculer l'énergie correspondant au gap π - π^* en utilisant la formule suivante :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda e}$$

Avec :

- E_g : la hauteur de la bande interdite (band gap) en eV
- h : la constante de Planck en J.s
- c : la vitesse de la lumière dans le vide en $m.s^{-1}$
- λ : la longueur d'onde correspondant à la transition π - π^* en m
- e : la charge élémentaire en C.

On obtient alors les résultats suivant :

| Matériau | PANI globulaire | PANI grain de riz | PANI fibrillaire co-oxydée |
|------------|-----------------|-------------------|----------------------------|
| E_g (eV) | 3,36 | 3,39 | 3,45 |

Tableau 15 : Band gap des différents types de polyaniline synthétisés

Ces valeurs sont élevées mais grâce au dopage, la création de polarons permet de faciliter le passage des électrons du niveau π vers le niveau π^* .

De plus, on note que les deux autres bandes d'absorption caractéristiques de la PANI sous forme de sel d'éméraldine sont fortement décalées vers les longueurs d'onde plus faibles dans le cas de la polyaniline fibrillaire. Ceci est peut-être dû à une longueur de conjugaison plus faible au sein de ce matériau et donc une moindre délocalisation des électrons. Ceci explique en partie la plus faible conductivité électrique de ce matériau.

2.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'identifier les principaux groupements chimiques et liaisons chimiques présents au sein du matériau (Figure 50).

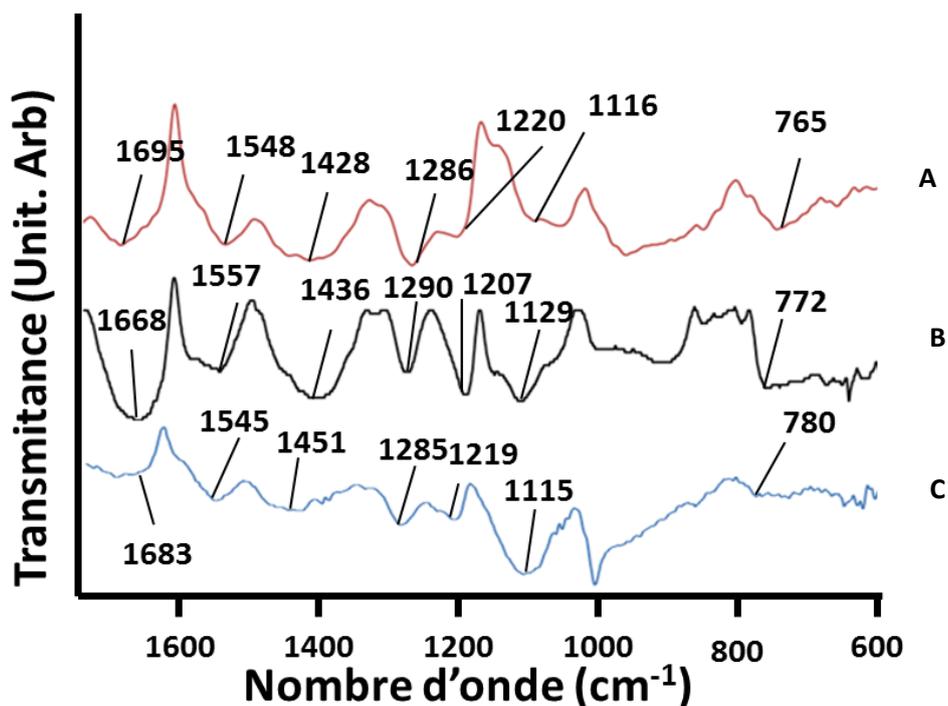


Figure 50 : Spectre IR des PANI synthétisées, respectivement fibrillaire(A), globulaire(B) et grain de riz(C)

Par soucis de clarté, les nombre d'onde et les groupements associés aux pics d'absorption observés sur les différents spectres sont regroupés dans le Tableau 16 ci-dessous.

| | PANI fibrillaire | PANI globulaire | PANI grain de riz |
|--------------------------------|--|-----------------|-------------------|
| Groupement | Nombre d'onde (cm⁻¹) | | |
| C=C (N=Q=N) | 1548 et 1695 | 1557 et 1668 | 1545 et 1683 |
| C=C(N-B-N) | 1458 | 1436 | 1451 |
| Car-N amine secondaire | 1286 | 1290 | 1285 |
| C-N⁺ polaron | 1220 | 1207 | 1219 |
| C=N (N=Q=N) | 1116 | 1129 | 1115 |
| Car-H (benzene) | 765 | 772 | 780 |

Tableau 16 : Nombre d'onde des bandes d'absorption caractéristiques de la polyaniline mesurées par spectroscopie IR.

Le matériau de référence est la PANI globulaire.

- Les bandes observées à 1668 et 1557 cm⁻¹ sont associées à l'élongation des liaisons C=C dans les motifs de type Quinone (N=Q=N) diimine²⁰.
- La bande d'absorption à 1436cm⁻¹ est associée à l'élongation des liaisons C=C dans les motifs de type Benzène (N=B=N) diamine¹⁹
- La bande à 1290 cm⁻¹ est associée à l'élongation de l'amine secondaire (C-N)¹⁸
- La bande à 1207 cm⁻¹ est caractéristique de la présence de polarons C-N⁺ dans la chaîne du polymère²⁰
- La bande à 1129 cm⁻¹ est caractéristique de l'élongation de la liaison C=N dans l'enchaînement de type quinone diimine (N=Q=N)¹⁵.

- La bande à 772 cm^{-1} est caractéristique de la déformation des liaisons C-H hors du plan sur les cycles de benzène¹⁸.

Les positions des bandes d'absorption des trois types de PANI sont très proches, indiquant qu'il n'y a pas de modification fondamentale dans la structure chimique, seule la morphologie est modifiée. Le matériau synthétisé est dans les 3 cas la polyaniline sous forme émeraude sel (ES).

2.4.3. Analyse thermogravimétrique des charges synthétisées

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des poudres est réalisée sous atmosphère inerte d'azote suivant une montée en température de type rampe à la vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{minute}$ entre 20 et 900°C . Cette analyse permet de mesurer la tenue en température des différentes polyanilines synthétisées.

Pour les 3 types de polyaniline, on distingue, d'après la Figure 51, 4 phases de perte de masse distinctes :

La première phase de perte de masse, modérée, entre 20 et environ 180°C correspond à l'évaporation des traces de solvant présentes à la surface de la poudre.

La perte de masse entre 200°C et 300°C correspond à la dégradation de la molécule de dopant, qui s'accompagne d'un dédopage de la charge. Ceci est confirmé par l'analyse thermogravimétrique du dopant seul (courbe rouge sur la Figure 51) qui montre que le dopant se dégrade à partir de 100°C jusqu'à 270°C .

La perte de masse entre 300 et 400°C est associée à la dégradation du PVA seul.

Enfin, la dernière phase de perte de masse intervenant entre 400 et 600°C correspond à la dégradation des cycles de la molécule de polyaniline elle-même, conformément aux résultats disponibles dans la littérature²¹. Ceci est confirmé par le thermogramme de la PANI fibrillaire dédopée, dans sa forme émeraude base (EB) (courbe bleu foncé sur la Figure 51).

Ces observations sont conformes aux résultats que l'on peut trouver dans la littérature concernant la polyaniline sous forme de sel d'émeraude²².

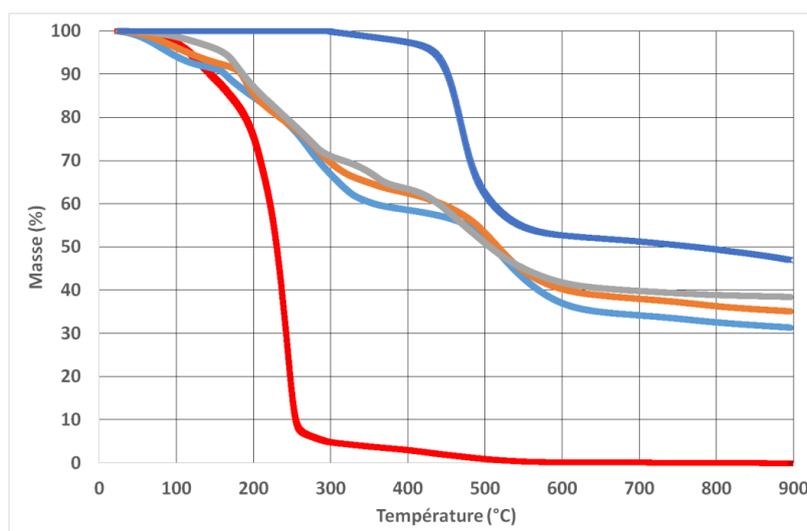


Figure 51 : Analyse thermogravimétrique de la PANI globulaire (orange), de la PANI grain de riz (gris) et de la PANI fibrillaire (bleu pâle). La courbe rouge est associée au dopant et la courbe bleu foncée à la PANI fibrillaire dédopée ES.

Conclusion

Au cours des différents essais réalisés, il apparaît que le principal paramètre permettant de contrôler la morphologie des particules de polyaniline est avant tout le choix ainsi que le mode d'ajout de l'oxydant, qui est l'initiateur de la réaction de polymérisation. Suivant les choix effectués, l'un des 2 types de nucléations intervenant lors de la formation des particules, à savoir la nucléation homogène ou la nucléation hétérogène qui survient dans un deuxième temps, sera privilégié au détriment de l'autre. De ce phénomène découle directement la morphologie des particules.

Nous avons maintenant à notre disposition 3 polyanilines, présentant chacune un type de morphologie et une valeur de conductivité électrique différente (Figure 52 et Figure 53). La moindre conductivité de la PANI fibrillaire peut s'expliquer par un moindre degré d'agrégation entre les particules qui réduit la conductivité inter-chaîne, un plus faible taux de dopage, ou encore une plus faible longueur de conjugaison au sein de la chaîne du polymère.

Les différentes caractérisations menées montrent que le matériau obtenu en fin de synthèse est bien la polyaniline sous sa forme sel d'émeraude conductrice, quelle que soit le mode de synthèse sélectionné.

Les étapes suivantes consisteront à disperser les différentes charges en phase aqueuse pour ensuite les caractériser, afin de déterminer si elle est bien compatible avec le procédé impression jet d'encre selon un nouveau cahier des charges, portant sur le matériau en phase liquide. Les 3 types de charges ayant une conductivité conforme aux spécifications demandées, c'est donc la qualité de la dispersion qui permettra de qualifier ou non un matériau. C'est lors de cette phase que l'une de ces charges sera sélectionnée pour la suite des travaux

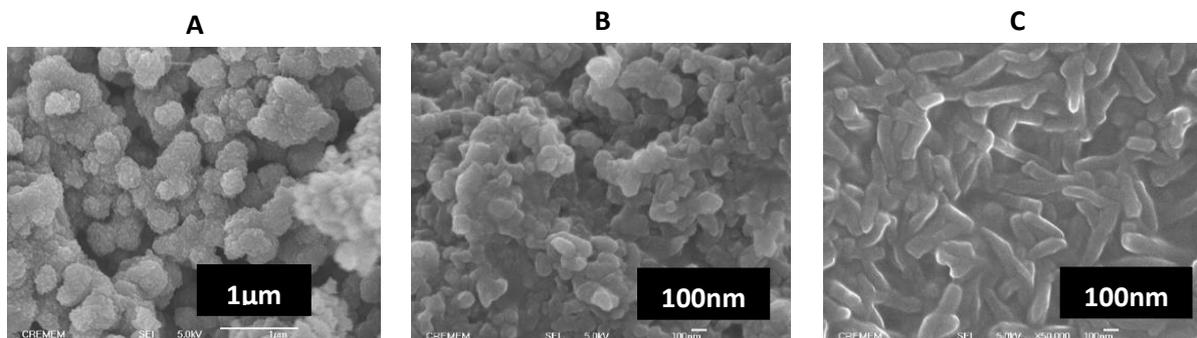


Figure 52 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la charge en fonction du mode d'ajout de l'oxydant : PANI globulaire (A) PANI grain de riz (B) et PANI fibrillaire (C). Grossissement x 50 000.

| Matériau | PANI globulaire | PANI grain de riz | PANI fibrillaire |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| Morphologie | Globules | « grains de riz » | Fibrillaire |
| Dimensions particules | $D_{particules} = 300 \text{ nm}$ | $L_{particules} = 100 \text{ nm}$ | $D_{particules} = 100 \text{ nm}$ $L_{particules} = 200-300 \text{ nm}$ |
| Conductivité électrique (S/cm) | 3,5 | 1,4 | 1,2 |
| Etat d'agrégation | Matériau fortement agrégé | Matériau partiellement agrégé | Matériau très peu agrégé |

Figure 53 : Récapitulatif des principales propriétés des 3 types de polyaniline synthétisées

Références

1. Stejkal, J. the effect of polymerization temperature on molecular weight. *Synthetic Metals* **96**, 55–61 (1998).
2. Adams, P. N. low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline. *Polymer* **37**, 3411–3417 (1996).
3. Li, D. & Kaner, R. B. Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 968–975 (2006).
4. Olinga, T. E., Fraysse, J., Travers, J. P., Dufresne, A. & Pron, A. Highly Conducting and Solution-Processable Polyaniline Obtained via Protonation with a New Sulfonic Acid Containing Plasticizing Functional Groups. *Macromolecules* **33**, 2107–2113 (2000).
5. Dufour, B. *et al.* Effect of Plasticizing Dopants on Spectroscopic Properties, Supramolecular Structure, and Electrical Transport in Metallic Polyaniline. *Chem. Mater.* **13**, 4032–4040 (2001).
6. Wessling, B. New Insight into Organic Metal Polyaniline Morphology and Structure. *Polymers* **2**, 786–798 (2010).
7. Huang, J. & Kaner, R. B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. *Chem Commun* 367–376 (2006). doi:10.1039/B510956F
8. Li, D., Huang, J. & Kaner, R. B. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. *Acc. Chem. Res.* **42**, 135–145 (2009).
9. Stejskal, J. & Sapurina, I. On the origin of colloidal particles in the dispersion polymerization of aniline. *J. Colloid Interface Sci.* **274**, 489–495 (2004).
10. Kosuge, K., Sato, T., Kikukawa, N. & Takemori, M. Morphological Control of Rod- and Fiberlike SBA-15 Type Mesoporous Silica Using Water-Soluble Sodium Silicate. *Chem. Mater.* **16**, 899–905 (2004).
11. Jing, X., Wang, Y., Wu, D., She, L. & Guo, Y. Polyaniline nanofibers prepared with ultrasonic irradiation. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **44**, 1014–1019 (2006).
12. Huang, J. & Kaner, R. B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 851–855 (2004).
13. Rahy, A. & Yang, D. J. Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers. *Mater. Lett.* **62**, 4311–4314 (2008).
14. Rahy, A. *et al.* Polyaniline Nanofiber Synthesis by Co-Use of Ammonium Peroxydisulfate and Sodium Hypochlorite. *Chem. Mater.* **20**, 4808–4814 (2008).
15. Osorio Fuente, J. . Submicrometric Fibrillar structures of codoped polyaniline obtained by co-oxidation using the NaOCl/Ammonium peroxydisulfate system : Synthesis and characterization. *J.Mex.Chem.Soc* **57**, pp306–313 (2013).
16. Dutta, P., Biswas, S., Ghosh, M., De, S. K. & Chatterjee, S. The dc and ac conductivity of polyaniline–polyvinyl alcohol blends. *Synth. Met.* **122**, 455–461 (2001).
17. McCall, R. P. *et al.* Spectroscopy and defect states in polyaniline. *Phys. Rev. B* **41**, 5202 (1990).
18. Yu, H. *et al.* Cyclodextrin-assisted synthesis of water-dispersible polyaniline nanofibers by controlling secondary growth. *Mater. Chem. Phys.* **133**, 459–464 (2012).
19. Li, X. & Li, X. Oxidative polymerization of aniline using NaClO₂ as an oxidant. *Mater. Lett.* **61**, 2011–2014 (2007).
20. Stejskal, J. *et al.* Solid-state protonation and electrical conductivity of polyaniline. *Macromolecules* **31**, 2218–2222 (1998).

21. Ding, L. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. *Synthetic Metals* **104**, 73–78 (1999).
22. Abell, L., Pomfret, S. J., Adams, P. N. & Monkman, A. P. Thermal studies of doped polyaniline. *Synth. Met.* **84**, 127–128 (1997).

Chapitre 3

Dispersion du polymère en phase aqueuse et réalisation d'encre conductrices

Table des matières du chapitre 3

| | |
|---|-----|
| Introduction..... | 97 |
| 3.1. Préparation de l'encre : Pré-dispersion, broyage et dispersion par ultrasons de la PANI. | 98 |
| 3.1.1. Caractérisation de la poudre recueillie après lavage et purification | 98 |
| 3.1.2. Différentes étapes de broyage et dispersion de la PANI..... | 100 |
| 3.2. Suivi de l'évolution de la granulométrie au cours du procédé de dispersion..... | 103 |
| 3.2.1. Granulométrie après l'étape de pré-dispersion..... | 104 |
| 3.2.2. Granulométrie après l'étape de broyage au panier à billes..... | 104 |
| 3.2.3. Granulométrie après l'étape de dispersion par ultrasons | 106 |
| 3.2.4. Bilan | 108 |
| 3.3. Caractérisation de la dispersion sans aucun additif | 108 |
| 3.3.1. Caractérisation de la viscosité et du comportement rhéologique..... | 108 |
| 3.3.2. Mesures de tension superficielle | 109 |
| 3.3.3. Situation et état de la dispersion avant ajout d'additifs par rapport aux spécifications de l'impression jet d'encre | 110 |
| 3.4. Modification des propriétés de la dispersion..... | 112 |
| 3.4.1. Comportement rhéologique..... | 112 |
| 3.4.2. Tension superficielle..... | 114 |
| 3.4.3. Caractéristiques associées à la dispersion formulée et définition du futur domaine expérimental..... | 116 |
| 3.4.4. Récapitulatif des modifications apportées à la dispersion | 118 |
| Conclusion | 118 |
| Références..... | 120 |

Introduction

Ce chapitre est consacré aux travaux de dispersion, de formulation et de caractérisation de la PANI en phase aqueuse.

Dans un premier temps, nous allons sélectionner ou écarter chacune des polyanilines disponibles en fonction de leur granulométrie et de leur stabilité en phase aqueuse. Dans un second temps, les premiers travaux de formulation, permettant d'ajuster les valeurs des différentes propriétés de la dispersion seront décrits. L'objectif final est d'obtenir des dispersions se situant dans la gamme des spécifications de la technologie jet d'encre. Ceci afin de pouvoir, par la suite, en étudier le comportement et éventuellement en optimiser les propriétés lors de la phase d'impression. La démarche suivie est présentée sur la Figure 54.

En ce qui concerne l'encre que nous souhaitons formuler, le polymère est dispersé en phase aqueuse, ce qui se traduit par une suspension de fines particules à l'intérieur de l'encre. De façon analogue, certaines encres d'imprimerie classiques sont composées de pigments insolubles finement dispersés. La phase de dispersion de ces charges est une étape clé de la fabrication d'une encre, qui permet de réduire progressivement la taille des particules jusqu'à atteindre une taille moyenne inférieure au micromètre. Elle assure également la stabilité dans le temps de la dispersion.

Le but de ces premiers travaux de formulation est également d'identifier et de lever les verrous majeurs liés aux caractéristiques de la dispersion, pouvant empêcher par la suite la formation et l'éjection de gouttelettes. A l'inverse, les valeurs de certains paramètres peuvent se situer en dehors du domaine expérimental optimal, sans pour autant empêcher l'éjection de goutte. Ces paramètres non critiques seront optimisés dans un second temps, au cours des premiers essais d'impression.

Les principaux paramètres étudiés dans ce chapitre sont la granulométrie de la charge, la viscosité, le comportement rhéologique, ainsi que la tension superficielle de la dispersion. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1.3, les propriétés à prendre en compte sont récapitulés dans le Tableau 17 ci-dessous :

| Propriété | Valeur cible | Moyen de caractérisation |
|------------------------------|--|---------------------------------------|
| Taille des particules | Max < 1 μm Moyenne < 0,5 μm | Analyse DLS |
| Viscosité | < 30 cP Comportement newtonien | Viscosimètre Brookfield Rhéomètre |
| Tension superficielle | < 42 mN/m | Goniomètre Méthode goutte pendante |
| Bulles | Absence de bulle et de mousse | Visuel |
| Valeur de Z | 1 < Z < 10 | Calculs mathématiques |

Tableau 17 : Propriétés de la dispersion à étudier

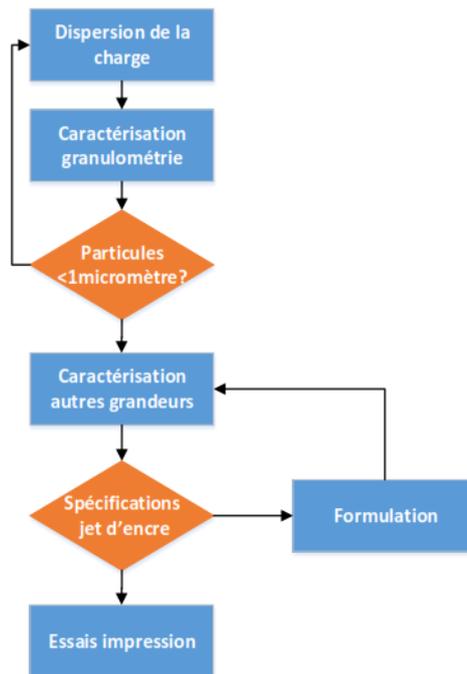


Figure 54 : Diagramme de flux du processus de la phase de dispersion puis de formulation de la PANI.

3.1. Préparation de l'encre : Pré-dispersion, broyage et dispersion par ultrasons de la PANI.

L'objectif de cette phase des travaux est de parvenir à réduire au maximum la taille des particules de PANI en solution.

Les appareils utilisés permettent de préparer des volumes d'au moins 1L de PANI sous forme dispersée. Cette dispersion sera ensuite utilisée en tant que base de départ pour les travaux de formulations de l'encre et d'essais d'impression.

3.1.1. Caractérisation de la poudre recueillie après lavage et purification

A l'issue de l'étape de lavage et purification de la poudre, la PANI se présente sous forme de grains dont la taille est comprise entre 0,1 et 1 mm, visibles en microscopie optique sur la Figure 55. Il n'est pas possible de caractériser ces particules par diffusion dynamique de la lumière (DLS) car leur taille est supérieure à 1 μm .

Ces grains sont composés d'agglomérats de particules de taille inférieure au μm , comme le montre la Figure 56. Les grains sont formés suite à la pression exercée sur la PANI lors du lavage et séchage sur Buchner. L'ensemble des essais permettant la réduction de la granulométrie est appelé comminution. Ce cliché montre que le matériau n'est pas à l'état de nanoparticules à l'issue de la phase de lavage, ainsi, l'opérateur ou l'utilisateur n'est pas exposé à des nanoparticules sous forme de poudre volatile au cours de la préparation de l'encre. Celles-ci sont seulement obtenues une fois la PANI dispersée en phase aqueuse.

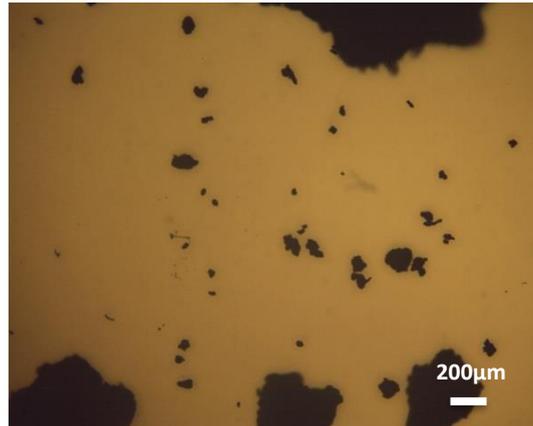


Figure 55 : Photographie de la poudre après purification réalisée par microscopie optique.

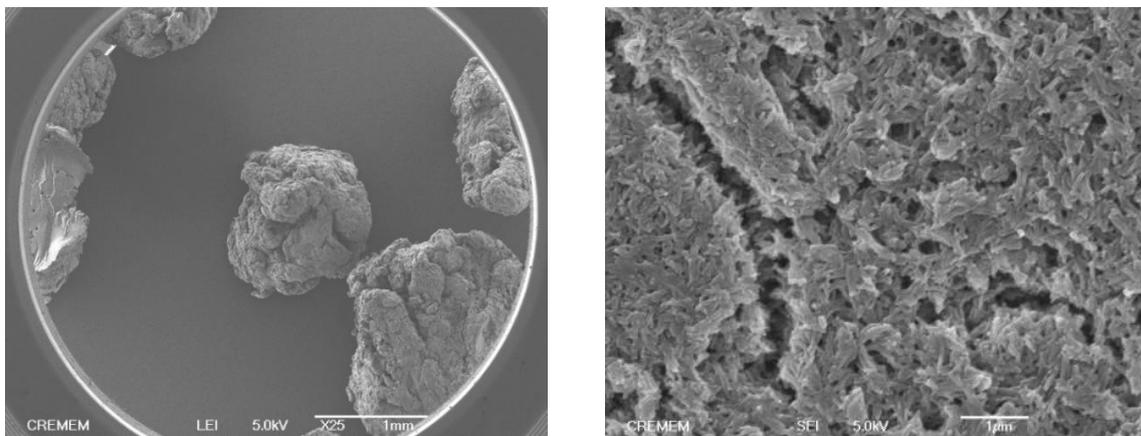


Figure 56 : Micrographie par microscopie électronique à balayage d'un grain de PANI après lavage et micrographie de la surface du grain. Grossissement respectivement x 25 et x 50 000.

La fragmentation de particules, pour des volumes de dispersion de l'ordre d'un litre peut être réalisée en utilisant différents appareils. Les familles d'appareils les plus couramment utilisées sont les disperseurs ou mélangeurs à pale, les broyeurs à billes, les broyeurs à cylindres et les mélangeurs à ultrasons. Les paragraphes suivants présentent le fonctionnement de certains de ces appareils, ainsi que les mécanismes sur lesquels reposent ces appareils.

Le processus général de dispersion de la charge est composé de 3 sous-étapes : la pré-dispersion, le broyage et la dispersion par ultrasons. Les mécanismes propres à chaque appareil, visibles sur la Figure 57 sont détaillés dans l'annexe 1 et comparés dans le paragraphe suivant. La cohésion entre les particules primaires au sein des agrégats est causée par les forces de Van Der Waals et par des interactions magnétiques et électrostatiques.

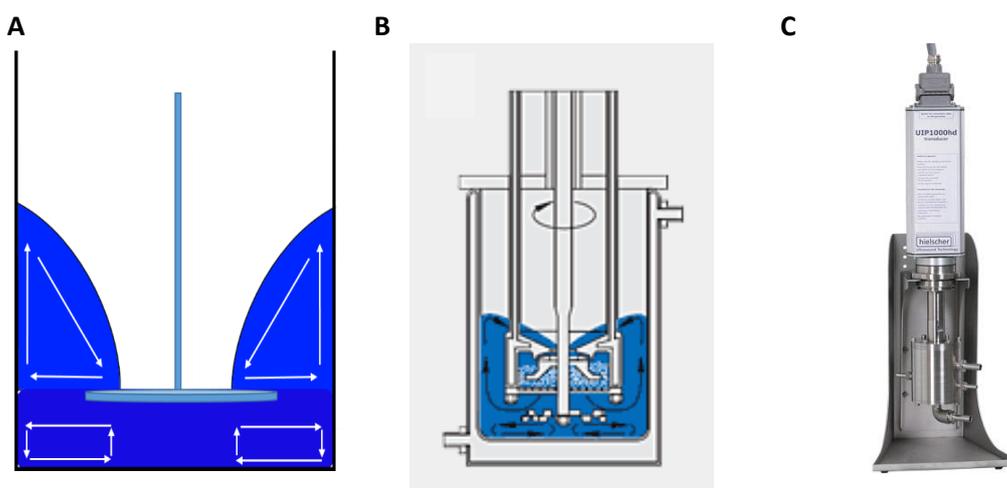


Figure 57 : Appareils utilisés lors des 3 phases du processus de dispersion de la PANI : Mélangeur à pale (A), broyeur à bille (B) et mélangeur ultrason (C)

3.1.2. Différentes étapes de broyage et dispersion de la PANI

Comme mentionné précédemment la dispersion est réalisée sur de grands volumes (1 L). Les procédés couramment utilisés dans la littérature pour la préparation des dispersions au laboratoire ne sont pas adaptés pour notre application. Il s'agit principalement des techniques de centrifugation¹⁻³ et de dispersion à l'aide d'un bain à ultrasons⁴. Elles sont davantage adaptées pour la préparation de dispersions dont le volume est de quelques mL en raison de la contenance des équipements.

Nous avons dû mettre en œuvre des techniques adaptées aux volumes utilisés : disperseur à pale, broyeur à billes suivi d'une dispersion par ultra-sons.

Chaque type d'appareil possède son propre mécanisme d'application de la contrainte de cisaillement. Néanmoins, 2 paramètres importants sont communs à l'ensemble des outils utilisés lors de la fragmentation de poudre sous forme de grains⁵:

- Le **nombre de contraintes** (NC ou stress event en anglais) exercées sur une particule isolée par unité de temps, paramètre assimilable à une « fréquence ».
- L'**intensité de chaque contrainte** (SI ou stress intensity en anglais) exercée sur une seule particule, paramètre assimilable à une « force ».

Une analogie simple illustrant ce phénomène est la fragmentation d'une coquille de noix à l'aide d'un marteau. Le nombre de contraintes est assimilable aux nombres de coups de marteaux portés et l'intensité de la contrainte est assimilable à l'intensité de chaque coup de marteau.

La force de cohésion d'un agrégat est inversement proportionnelle au diamètre de celui-ci. En d'autres termes, l'énergie nécessaire pour casser un agrégat de particules augmente lorsque la taille de celui-ci diminue. Une condition indispensable pour morceler cet agrégat est d'exercer une contrainte de cisaillement dont l'intensité est supérieure à la force de cohésion de l'agrégat⁶.

Un appareil est d'autant plus efficace que le nombre de contraintes et l'intensité de celles-ci, rapportés au nombre de particules à l'intérieur du mélange, sont élevés. La contrainte exercée sur chaque agrégat doit être supérieure à la force de cohésion de ces derniers.

Cas du disperseur à pale

La contrainte de cisaillement est principalement exercée par le véhicule en mouvement⁷ sur les agglomérats. Les particules sont cisailées entre deux nappes de fluide de vitesse distinctes. Le taux de cisaillement est proportionnel au gradient de vitesse entre ces 2 nappes⁶. En revanche, il est indépendant de la taille des particules.

L'intensité de la contrainte dépend de 3 paramètres :

- La masse volumique de la dispersion ρ (kg/m³)
- La viscosité cinématique de la dispersion, produit de la viscosité dynamique et de la masse volumique de la dispersion, ν_l (m²/s)
- La puissance spécifique, soit la puissance apportée par le moteur à la pale par unité de volume de dispersion, ε (W/m³). Ce paramètre est proportionnel à la vitesse de rotation de la pale.

D'après l'équation suivante⁷ :

$$SI = C_1 \rho (\varepsilon \cdot \nu_l)^{1/2}$$

Dans laquelle C_1 est une constante.

Cas du broyeur à bille

La contrainte de cisaillement est plus importante que dans le cas précédent car elle est exercée par les billes en mouvement dans la chambre de broyage. Le cisaillement est principalement exercé lorsque qu'une particule est piégée entre une bille possédant une vitesse élevée et une autre de plus faible vitesse⁸. Le taux de cisaillement est proportionnel au gradient de vitesse entre ces 2 billes.

L'intensité de la contrainte (SI) exercée sur une charge isolée, pour un taux de remplissage du panier à billes constant dépend de 4 paramètres :

- Le diamètre des billes d_{billes} (m)
- La vitesse de rotation de la pale du broyeur v (tour/s)
- La densité des billes ρ_{billes} (kg/m³)
- La taille des particules x (m)

Selon l'équation suivante⁷ :

$$SI = \frac{C_2 d_{billes}^3 v^2 \rho_{billes}}{x^3}$$

Dans laquelle C_2 est une constante.

Comparaison des 2 techniques

Les équations définies précédemment montrent que la contrainte exercée par le mélangeur à pale est indépendante de la taille des particules, alors que celle exercée par le broyeur à bille augmente quand la taille des particules diminue. La Figure 58 permet de comparer l'intensité des contraintes exercées par ces 2 techniques par rapport à la force de cohésion des agrégats d'après un modèle simplifié, pour

une vitesse de rotation de la pale de mélange ce chaque appareil constante. Les limites liées à l'usage d'un mélangeur à pale s'expliquent donc :

- Par les plus faibles valeurs de la contrainte de cisaillement, celle-ci étant exercée par le véhicule en mouvement
- Par le fait que la contrainte de cisaillement est indépendante de la taille des particules.

A l'inverse, en ce qui concerne le broyage à l'aide d'un panier à bille, la valeur de la contrainte de cisaillement est inversement proportionnelle à la taille des particules, ce qui entraîne une augmentation de la contrainte exercée au fur et à mesure de la réduction de la taille des particules. Cependant la force de cohésion des agrégats augmente également avec la réduction de leur taille, en raison en particulier de l'augmentation des forces de Van Der Waals lorsque la taille des agrégats diminue. Ceci induit une valeur de taille limite au-delà de laquelle le broyeur à bille n'est plus efficace. Cette limite est propre au matériau que l'on cherche à broyer, et non à l'appareil utilisé⁹.

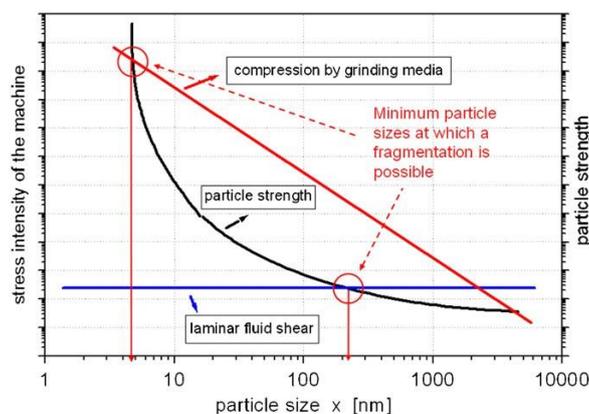


Figure 58 : Intensité de la contrainte exercée sur une particule en fonction de son diamètre pour un mélangeur à pale (Ligne horizontale bleue) et pour un Broyeur à bille (Ligne oblique rouge). La courbe noire donne l'évolution de la force de cohésion d'une particule en fonction de son diamètre. D'après ⁷.

Ainsi, la phase de pré-dispersion précède la phase de broyage car cette dernière permet d'atteindre des tailles d'agrégats inférieures par rapport à la seule pré-dispersion.

Influence de la viscosité du mélange sur la performance du processus de dispersion.

- Si la viscosité est trop faible ; le taux de cisaillement τ étant directement proportionnel à la viscosité dynamique ν du mélange et à la différence de vitesse entre les nappes de liquide $\partial u/\partial y$, selon l'équation suivante :

$$\tau = \nu \frac{\partial u}{\partial y}$$

La contrainte exercée sur les particules n'est pas suffisante pour désagglomérer les particules de PANI.

- Si la viscosité trop élevée, une partie trop élevée de l'énergie mécanique fournie par le moteur entraînant la pale est dissipée sous forme de chaleur. De plus, le gradient de vitesse entre les billes au sein du mélange diminue. En conséquence, la contrainte exercée diminue également⁹.

Cas des ultrasons

Lors de l'étape de dispersion par ultrasons, la sonotrode est immergée dans le récipient contenant la dispersion. Des ondes sonores sont générées par la sonotrode et se propagent à l'intérieur de la dispersion¹⁰.

- Ces ondes provoquent le mouvement des molécules dans le liquide.
- A l'intérieur du liquide, des zones de vide sont créées par les cycles imposés par les ondes. En conséquence des bulles se créent en solution par un phénomène de cavitation¹¹. Elles grossissent jusqu'à exploser.
- De cette manière, lors de l'explosion des bulles, des jets de liquide sont propulsés à haute vitesse, jusqu'à 1000 km/h dans le mélange, ce qui contribue à la séparation des particules lorsqu'ils rentrent en contact avec celles-ci.
- De plus, certaines particules sont entraînées par le liquide en mouvement pour ensuite rentrer à collision à vitesse et donc énergie élevées avec d'autres particules.

La plus grande efficacité de cette technique par rapport aux 2 techniques décrites précédemment s'explique par la création de jets de liquide propulsés à haute vitesse, qui exercent des contraintes de cisaillement d'intensité élevée et qui sont susceptibles d'atteindre l'interface entre les particules plus facilement que les billes du broyeur à bille dont le diamètre moyen est de 1,5 mm.

La Figure 59 permet de comparer les contraintes s'exerçant sur les particules de PANI au cours des différentes étapes de dispersion de la charge.

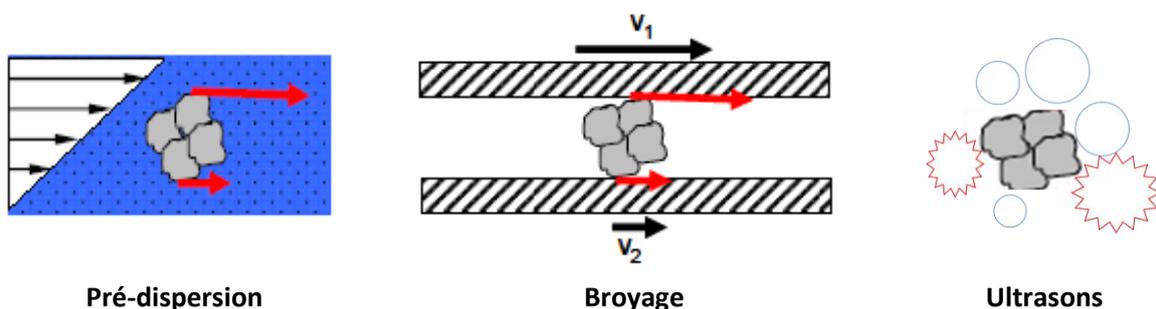


Figure 59 : Schéma de principe de la contrainte exercée sur les particules pour chaque étape du processus de dispersion de la PANI.

3.2. Suivi de l'évolution de la granulométrie au cours du procédé de dispersion.

Au cours des différentes étapes de la dispersion de la PANI en phase aqueuse, décrites dans le paragraphe 3.1, la taille des agrégats est progressivement réduite. La taille des particules minimale qu'il est possible d'atteindre est connue grâce aux différents clichés réalisés par microscopie électronique à balayage. L'objectif est de parvenir à diminuer la taille des agrégats jusqu'à se rapprocher au maximum de la taille des particules primaires. Dans le cas idéal, chaque particule primaire se trouve isolée des autres particules à l'intérieur de l'encre.

Des mesures de granulométrie par la méthode DLS sont ainsi réalisées à l'issue des différentes étapes du processus de dispersion.

3.2.1. Granulométrie après l'étape de pré-dispersion

En fin de pré-dispersion, un échantillon est ensuite prélevé et la granulométrie analysée par la technique DLS. Les résultats sont visibles sur la Figure 60.

Ces résultats montrent que l'étape de pré-dispersion contribue principalement à casser les plus gros agrégats, en particulier ceux de taille supérieure à 300 μm . On note que 20% des agrégats ont une taille supérieure à 100 μm . Ceci confirme les limites de ce procédé en ce qui concerne la fragmentation des agrégats de moindre taille, dans notre cas, cette limite semble se situer aux alentours de 200 μm .

La valeur élevée de l'écart type en ce qui concerne la répartition de la taille des particules montre que la qualité de la dispersion après cette première étape peut être affinée. Les résultats obtenus sont similaires pour les 3 sortes de PANI synthétisées, globulaire, grain de riz et fibrillaire.

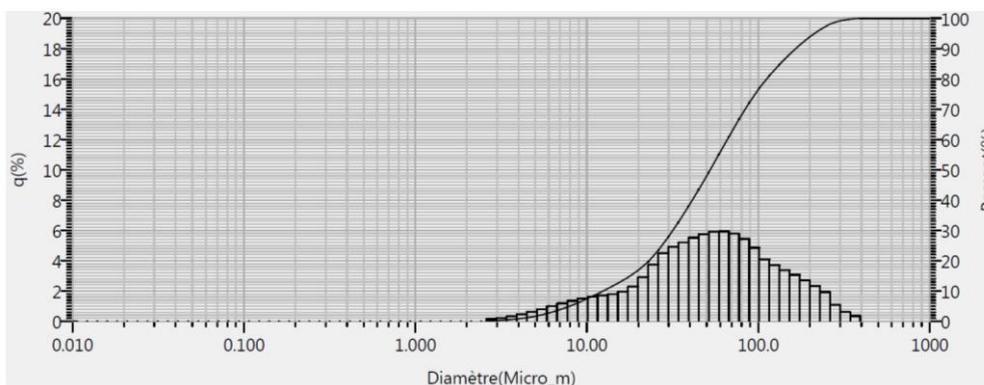


Figure 60 : Granulométrie de la dispersion à la fin de l'étape de pré dispersion.

| Nature de la charge | Taille particules primaires (nm) Estimation Images MEB | Taille moyenne particules (μm) | Ecart type (μm) | Taille particule max (μm) |
|---------------------|---|---|------------------------------|--|
| PANI | 100-300 | 73 | 65 | 400 |

Tableau 18 : Taille moyenne des particules mesurée par technique DLS à la fin du processus de dispersion

3.2.2. Granulométrie après l'étape de broyage au panier à billes.

A la fin du processus de broyage, la dispersion est de nouveau caractérisée par mesure DLS. La Figure 61 présente la répartition des particules en fonction de leur taille à la fin du processus de dispersion mécanique. Il apparaît que la taille moyenne des particules est comprise entre 10 et 20 μm , quel que soit le type de charge.

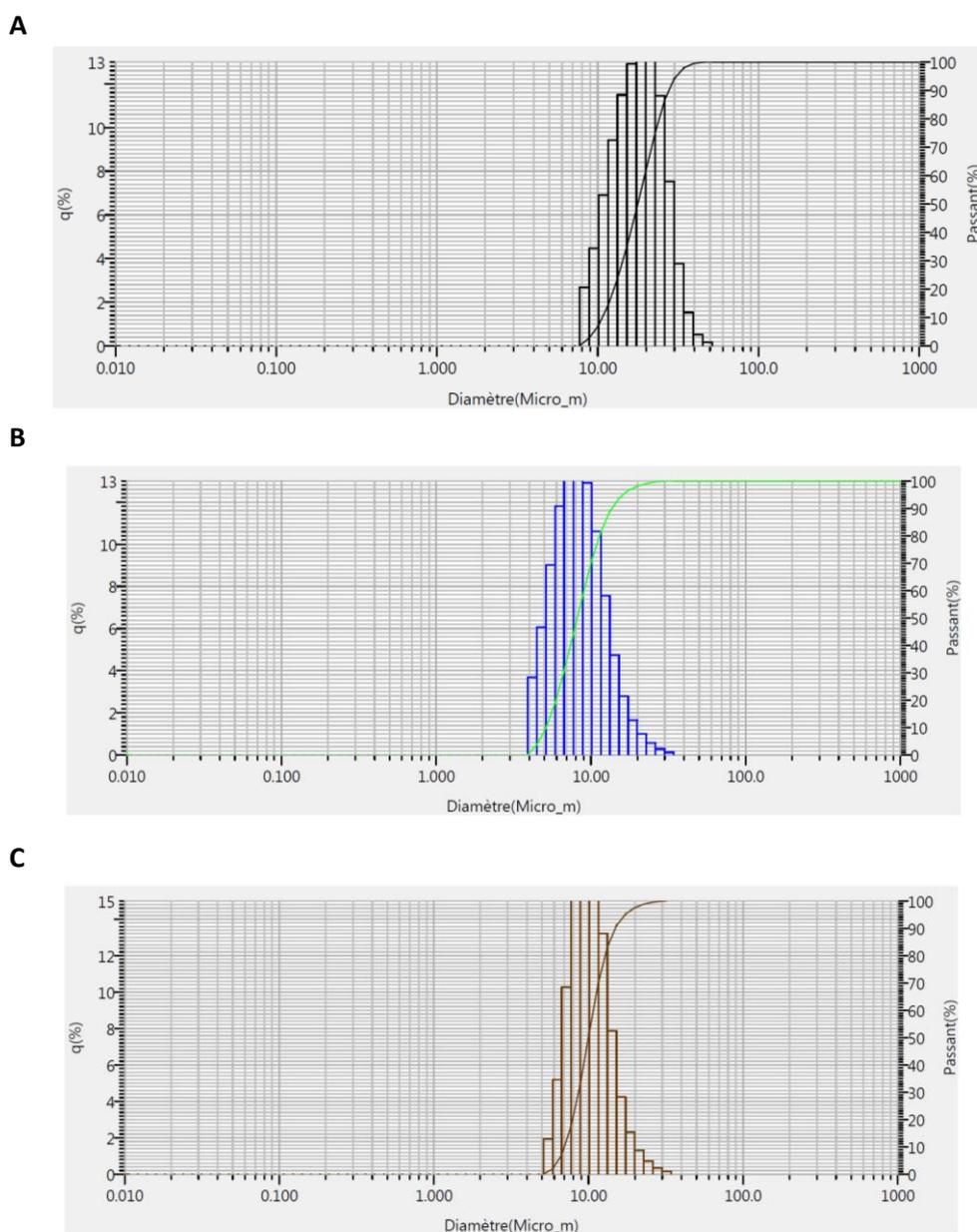


Figure 61 : Granulométrie pour les différents types de charges étudiés, à la fin de l'étape de broyage au panier à bille, respectivement la PANI globulaire(A), grain de riz(B) et fibrillaire(C).

| Nature de la charge | Taille particules (nm) Estimation Images MEB | Taille moyenne particules mesurée (µm) | Ecart type (µm) | Taille particule max (µm) |
|---------------------|---|--|-----------------|------------------------------|
| PANI globulaire | 300 | 9,0 | 3,8 | 31,9 |
| PANI grain de riz | 100 | 18,7 | 6,7 | 37,4 |
| PANI fibrillaire | 100-300 | 10,7 | 3,6 | 35,4 |

Tableau 19 : Taille moyenne des particules mesurée par technique DLS à la fin du processus de broyage suivant le type de charge.

Ces observations permettent de vérifier que le broyage a pour conséquence de sensiblement réduire la taille des agrégats et d'obtenir une dispersion plus fine et de meilleure qualité, comme le montre la diminution de la longueur moyenne des particules et celle de l'écart type associé.

- Ce phénomène s'explique par plusieurs raisons : Tout d'abord, la vitesse de rotation de la pale du panier à billes plus élevée, qui contribue à fournir une vitesse plus élevée à la charge lors de son déplacement, ce qui entraîne des collisions avec les autres particules ou les billes de plus grande énergie.
- De plus, la charge n'entre pas seulement en contact pour un temps très court avec l'élément solide exerçant le cisaillement. Lors de son passage dans le panier de broyage, la charge circule entre les billes, elles même en mouvement. Elle est ainsi soumise à une pression et un cisaillement plus important, exercé simultanément en plusieurs endroits de sa surface, en fonction du nombre de billes entourant la charge, ceci pour un temps prolongé comparativement à la phase de dispersion.
- Enfin, la surface de contact entre la charge et l'élément solide exerçant un cisaillement sur la charge est beaucoup plus élevée dans le cadre du broyage, car le diamètre réduit des billes permet d'augmenter la surface spécifique de l'ensemble.

Ainsi, lors de cette étape, le nombre et l'intensité des contraintes sont augmentées.

Cependant, les valeurs mesurées ne permettent pas d'envisager à cet instant une application de type jet d'encre. Une étape supplémentaire en ce qui concerne la réduction de la granulométrie s'avère donc indispensable.

3.2.3. Granulométrie après l'étape de dispersion par ultrasons

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 62A, en ce qui concerne la PANI globulaire, il s'avère qu'une que plus de 5% des particules présentent une taille supérieure au μm après l'étape de dispersion par ultrasons, ce qui montre que cette charge n'est pas compatible avec le procédé d'impression jet d'encre. Elle ne sera plus utilisée dans la suite des travaux.

Les Figure 62B et C montrent que les 2 types de charges toujours à disposition présentent une taille moyenne de particules inférieure à 300 nm, ce qui les rend potentiellement compatibles avec l'impression jet d'encre. Cependant, la PANI de type grain de riz présente une taille de particules maximale plus élevée, de 844 nm, très proche de la limite haute imposée par notre cahier des charges. De plus l'écart type mesuré est plus élevé, ce qui traduit une dispersion de moins bonne qualité.

Nous décidons donc de sélectionner exclusivement la PANI fibrillaire synthétisée par co-oxydation pour la suite des travaux. Elle présente les meilleures caractéristiques de granulométrie, à savoir une taille moyenne et maximale des particules plus faible et situées à l'intérieur du domaine de compatibilité avec le procédé d'impression jet d'encre. L'écart type est également plus faible, traduisant une dispersion plus homogène. Sa conductivité électrique est moins élevée que les deux autres charges mais reste du même ordre de grandeur, supérieure à 1 S/cm.

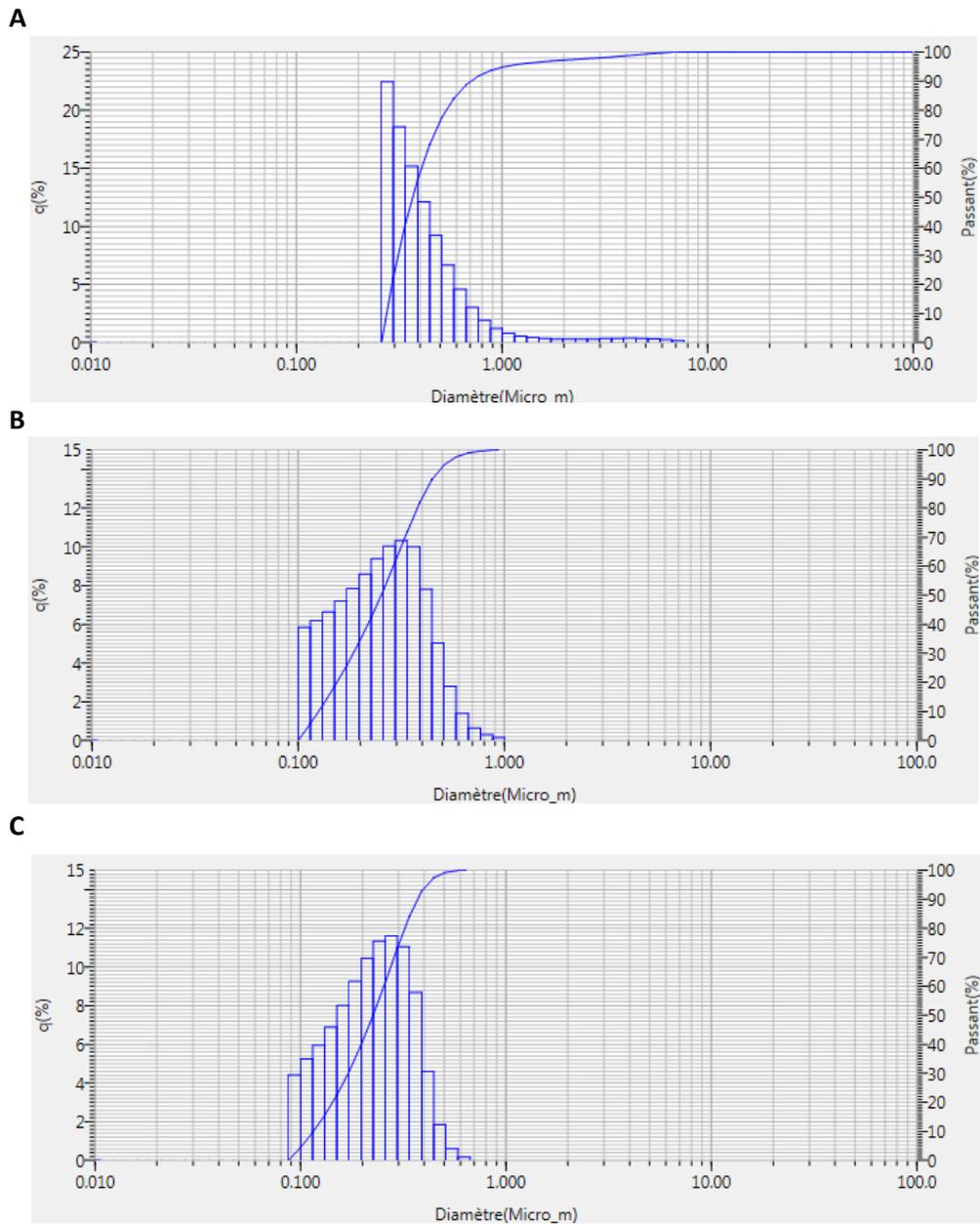


Figure 62 : Granulométrie pour les différents types de PANI étudiées, à la fin de l'étape de dispersion par ultrasons, respectivement la PANI globulaire (A), grain de riz (B) et fibrillaire (C)

| Charge | Taille particules Estimation images MEB (nm) | Taille moyenne particules (nm) | Ecart type (nm) | Taille particule max (nm) |
|-------------------|--|--------------------------------|-----------------|---------------------------|
| PANI globulaire | 300 | 490 | 480 | 8000 |
| PANI grain de riz | 100-200 | 280 | 310 | 840 |
| PANI fibrillaire | 100-300 | 230 | 90 | 490 |

Tableau 20 : Taille moyenne des particules mesurée par technique DLS à la fin du processus de dispersion/broyage suivant le type de charge.

3.2.4. Bilan

En ce qui concerne l'analyse des résultats obtenus, le paramètre à prendre en compte n'est pas seulement la taille moyenne des particules, mais également la taille maximale observée, puisque ce sont les particules de taille supérieure qui entraînent le bouchage des buses d'impression. Il est démontré que lorsque le bouchage des buses d'impression survient, les agglomérats se forment à partir des particules de taille supérieure, sur lesquels viennent se fixer les particules de plus petite taille.

Au cours des différentes étapes de dés-agglomération des particules de PANI, la taille moyenne des particules présentes dans la dispersion est progressivement réduite, en utilisant des appareils permettant d'exercer des contraintes d'intensité croissante sur les agrégats. L'enchaînement de ces étapes répond à différents besoins.

L'étape de pré-dispersion a permis de morceler les agrégats de taille supérieure à 300 μm . La présence de particules de taille supérieure entraînerait une mauvaise circulation de la charge à travers le panier à bille, voire même une obstruction de ce dernier dans les cas les plus extrêmes, rendant inopérant le processus de broyage. De plus elle permet d'assurer un mélange de qualité entre la charge et le véhicule.

L'étape de broyage a permis de réduire la taille des particules d'un ordre de grandeur. Cette étape permet également une incorporation efficace de différents additifs grâce au cisaillement imposé et à la circulation de la matière provoquée, ce qui n'est pas possible lors de la dispersion à l'aide d'ultrasons.

Enfin, l'étape finale de dispersion par ultrasons, par sa puissance, a permis de morceler les agrégats de taille voisine de 10 μm grâce à la formation de bulles pouvant exploser au plus près des interfaces entre les différentes particules, difficilement accessibles à l'aide des billes du broyeur.

En conséquence, l'ensemble des caractérisations ultérieures seront réalisées sur la dispersion du polymère fibrillaire synthétisé par co-oxydation.

3.3. Caractérisation de la dispersion sans aucun additif

Dans un premier temps, des caractérisations sont menées sur la dispersion de PANI dans l'eau à la sortie de l'étape de dispersion par ultrasons, avant tout essai de formulation. Ceci permet d'établir ensuite la liste des caractéristiques de l'encre qu'il est nécessaire de corriger afin d'obtenir une encre conductrice compatible avec le jet d'encre.

3.3.1. Caractérisation de la viscosité et du comportement rhéologique

Au cours de la phase d'impression, l'encre est soumise à des taux de cisaillement élevés, supérieurs à 1000 s^{-1} en particulier lors de son passage à travers les buses d'impression. C'est pourquoi la connaissance du comportement rhéologique de l'encre et plus particulièrement l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement exercé est nécessaire.

Nous imposons dans un premier temps la teneur en PANI de la dispersion à 100 mg/mL. La viscosité dynamique de la dispersion est mesurée en fonction du taux de cisaillement sur un rhéomètre. La mesure est réalisée sur un rhéomètre de la marque TA instruments, modèle DHR 1, en utilisant un mobile de forme conique, pour un taux de cisaillement compris entre 10 et 1000 s⁻¹.

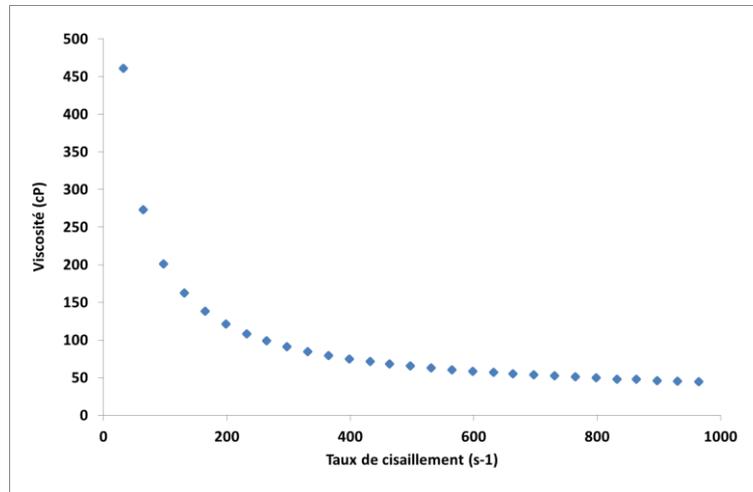


Figure 63 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une dispersion de PANI de teneur 100 mg/mL.

La Figure 63 montre tout d’abord que la dispersion possède un comportement de type rhéo-fluidifiant. La viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Ce phénomène est caractéristique des dispersions de polymères. De plus, la viscosité de la dispersion est supérieure à 400 cP pour les faibles taux de cisaillement, et est supérieure à 30 cP, quel que soit le taux de cisaillement appliqué, valeur qui constitue la limite haute généralement admise pour une encre qui sera utilisée en jet d’encre.

En conséquence, il s’agit donc de résoudre par des travaux de formulation une double problématique :

- Diminuer la viscosité de l’encre à taux de charge constant, pour pouvoir, le cas échéant, pouvoir utiliser une encre la plus concentrée possible lors de la phase d’impression.
- Dans la mesure du possible limiter la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et se rapprocher le plus possible d’un comportement rhéologique de type newtonien.

3.3.2. Mesures de tension superficielle

Une autre propriété importante, mais non critique, de la dispersion est la valeur de la tension superficielle. Celle-ci étant composée à 90% d’eau, la valeur de la tension superficielle de l’encre, déterminée par la méthode de la goutte pendante à l’aide d’un goniomètre de la marque Kruss, modèle DSA 100 est relativement élevée, à 58,7 mN/m. Il apparaît nécessaire de réduire cette valeur pour plusieurs raisons.

Pour que l’encre s’étale correctement sur un substrat sur la couche inférieure dans le cas d’un empilement de couches minces de différents matériaux, il est indispensable que la tension superficielle de l’encre soit inférieure à l’énergie de surface du substrat ou de la couche inférieure d’au moins 15 à 20 mN/m, afin d’assurer un dépôt de qualité et un bon étalement de l’encre.

Afin d'augmenter les chances de réaliser un dépôt convenable deux stratégies sont envisagés :

- Un traitement de surface sur le substrat permet d'en augmenter l'énergie de surface.
- Des essais de formulation de l'encre pour en abaisser la tension superficielle.

De plus, dans le cadre d'une application jet d'encre, une encre ayant une tension superficielle faible aura une meilleure affinité avec les parois de la buse d'impression et pourra ainsi plus facilement la traverser, augmentant ainsi la qualité et la répétabilité de l'éjection des gouttes d'encre.

3.3.3. Situation et état de la dispersion avant ajout d'additifs par rapport aux spécifications de l'impression jet d'encre

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre bibliographique, il est possible, connaissant les valeurs de certaines caractéristiques de l'encre et de l'imprimante, de prévoir la compatibilité de l'encre avec le procédé jet d'encre. Les paramètres, intervenant dans le phénomène de formation des gouttes sont les suivants :

- ✓ La viscosité (Pa.s ou cP) η
- ✓ La masse volumique (Kg.m⁻³) ρ
- ✓ La tension de surface (N.m⁻¹ ou J.m⁻²) γ

D'autres paramètres dépendent des caractéristiques de la machine d'impression :

- ✓ Diamètre de la buse d'impression (m) α
- ✓ Vitesse d'éjection des gouttes (m.s⁻¹) v

A l'aide de ces différents paramètres il est possible de calculer les nombres caractéristiques de la dispersion : le nombre de Reynolds Re , le nombre de Weber We et le nombre Z définis dans le chapitre 1.3.

Pour rappel :

$$Re = \frac{v\alpha\rho}{\eta} \quad We = \frac{\alpha\rho v^2}{\gamma} \quad Z = \frac{Re}{We^{\frac{1}{2}}} = \frac{(\alpha\rho\gamma)^{\frac{1}{2}}}{\eta}$$

Il est ainsi possible de définir un système de « coordonnées spatiales » pour n'importe quelle encre ou dispersion, afin de la situer par rapport à la zone d'idéalité associée à l'impression jet d'encre, délimitée par les 4 segments de droite rouges visibles sur l'abaque de la Figure 64¹².

Ces considérations ont le mérite de délimiter un cadre à l'aide de valeurs numériques, traduisant des phénomènes physiques indésirables que sont :

- Une encre trop fluide
- Une encre trop visqueuse
- Une encre éjectée trop lentement
- Une encre Formant des éclaboussures à l'atterrissage sur le substrat

Afin de pouvoir estimer les valeurs des paramètres We et Re associés à la dispersion avant formulation, nous décidons d'imposer comme valeur minimale et maximale d'éjection des gouttelettes

respectivement 2 et 10 m/s. Ces valeurs ont été mesurées grâce à des essais d'impression réalisés en utilisant une encre modèle prête à l'emploi, fournie par le fabricant de l'imprimante jet d'encre sur laquelle sera réalisée la suite des travaux. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 21. Pour une vitesse de 2 m/s Re et We valent respectivement 0,1 et 1,5 alors que pour une vitesse de 10 m/s, $Re = 0,49$ et $We = 37,3$.

| | Ejection 2m/s | Ejection 10m/s |
|--|--------------------|--------------------|
| Viscosité (Pa.s) | 0,450 | 0,450 |
| Tension superficielle (N/m²) | 0,059 | 0,059 |
| Densité (kg/m³) | 1000 | 1000 |
| Distance caractéristique (m) | $22 \cdot 10^{-6}$ | $22 \cdot 10^{-6}$ |
| Vitesse d'éjection (m/s) | 2 | 10 |
| We | 1,5 | 37,3 |
| Re | 0,10 | 0,49 |
| Z | 0,08 | 0,08 |

Tableau 21 : Caractéristiques associées à la dispersion avant formulation

Ainsi, nous pouvons placer sur l'abaque de la Figure 64 deux points associés à la dispersion et tracer une droite reliant ces deux points.

Cette droite bleue, visible sur la Figure 64, permet de situer la dispersion par rapport au domaine associé aux encres adaptées au jet d'encre. Elle se situe clairement en dehors du domaine de compatibilité avec l'impression jet d'encre, en raison de sa viscosité trop élevée. Le nombre Z associé à la dispersion, et qui est indépendant de la vitesse d'éjection est de 0,08, largement inférieur à 1. Il convient donc d'augmenter la valeur de Re afin de rendre l'encre éjectable. D'après l'expression de Re , une diminution de la viscosité permettrait d'en accroître la valeur.

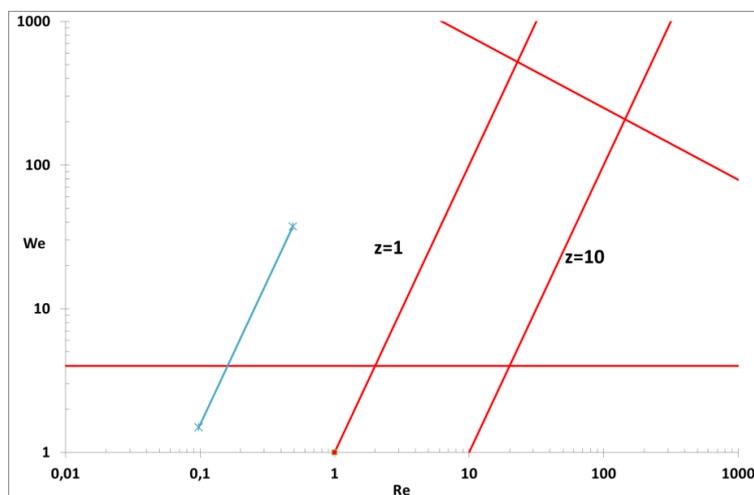


Figure 64 : Abaque $We = f(Re)$ permettant de prédire si une encre est éjectable, d'après¹². L'encre de PANI avant formulation est représentée par le segment bleu, suivant la vitesse d'éjection des gouttes

3.4. Modification des propriétés de la dispersion

3.4.1. Comportement rhéologique

Les spécifications de l'imprimante jet d'encre à notre disposition indiquent que la viscosité des encres doit être inférieure à 30 cP. Afin de diminuer la viscosité des dispersions de PANI nous avons utilisé différents dispersants commerciaux.

Il s'agit de molécules comprenant une queue de type chaîne de polymère et une tête. La tête s'adsorbe à la surface de la charge dispersée alors que la chaîne polymère, par sa longueur, permet de créer un nuage autour de la charge, assurant une répulsion stérique entre les nanoparticules¹³ afin d'empêcher leur réagglomération.

L'encre de PANI étant à base d'eau, nous avons choisi des dispersants comportant une queue hydrophile et une tête hydrophobe susceptible de s'adsorber à la surface de la charge.

Ainsi, plusieurs références commerciales de dispersants sont sélectionnées pour répondre à ces problématiques. L'accès aux informations concernant les composants présents dans ces additifs est difficile. Néanmoins 4 dispersants sont sélectionnés, d'après les spécifications données par les fournisseurs, pour leur compatibilité avec les dispersions de charge en phase aqueuse.

- Tego Dispers 755W (Tego)
- Tego Dispers760W (Tego)
- Solsperse 46 000 (Lubrizol)
- Bykjet 9170 (Byk)

Afin de déterminer l'efficacité de chacun, des mesures de rhéologie sont réalisées après incorporation au sein de la dispersion.

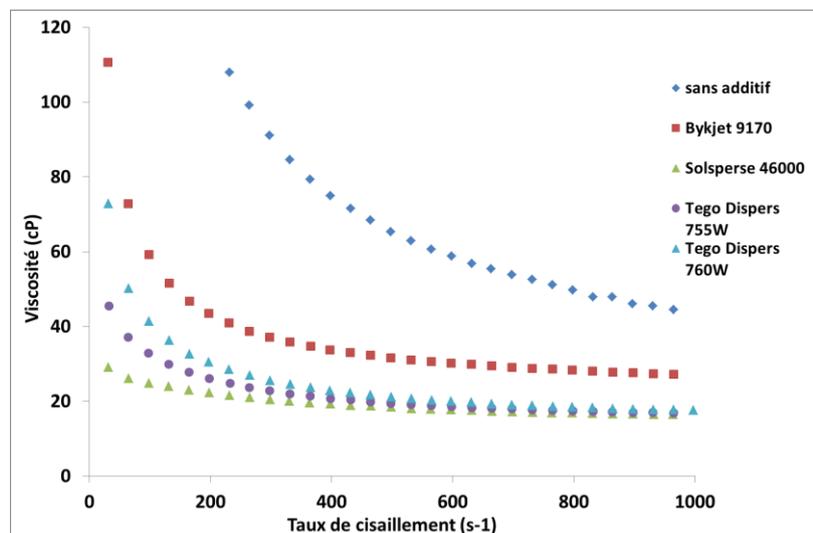


Figure 65 : Analyse rhéologique de la dispersion pour une teneur de 100 mg/mL pour différents dispersants.

La Figure 65 montre que l'ajout de dispersant permet de réduire sensiblement la valeur de la viscosité, en particulier pour les taux de cisaillement les plus faibles. Parmi l'ensemble des dispersants testés le Solsperse 46 000 de Lubrizol présente les meilleures propriétés.

Après recherches dans la littérature, la molécule active de ce dispersant (Figure 66) est un composé de type polyuréthane formé à partir d'un isophorone diisocyanate formant la tête de la molécule, et d'un poly(oxyde d'éthylène)¹⁴ ($M_w=4510\text{g/mol}$) qui joue le rôle de queue hydrophile. Ceci explique l'efficacité de ce dispersant en phase aqueuse, le PEO étant à même d'établir de nombreuses liaisons hydrogène avec l'eau grâce à ses nombreux groupements de type éther, et ainsi assurer une stabilisation stérique autour de la PANI.

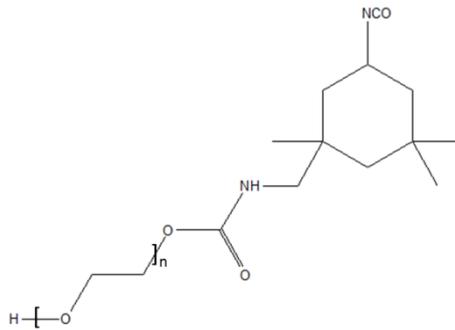


Figure 66 : Structure de la molécule active du Solsperse 46 000

La Figure 65 montre que le Solsperse 46 000 permet :

- D'abaisser la viscosité maximale de la dispersion à environ 30 cP, même pour les faibles valeurs de cisaillement. En ce qui concerne les autres dispersants, l'écart entre la valeur de viscosité aux faibles taux de cisaillement par rapport aux taux de cisaillement supérieurs est plus important.
- De conférer à la dispersion un comportement quasiment newtonien, la viscosité passant de 30 cP pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} à 20 cP pour un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} .
- De stabiliser la dispersion. En effet nous avons observé une déstabilisation de la dispersion quelques heures après incorporation des autres dispersants. Ceci est peut-être dû à la présence de fonctions incompatibles avec la PANI dans les autres dispersants, ce qui entraîne une sédimentation de la charge.

Pour une teneur en PANI de 100 mg/mL, la viscosité mesurée avec le dispersant Solsperse 46 000 est de 30 cP. Cette valeur permet d'envisager l'utilisation dans une imprimante jet d'encre d'une encre dont la teneur maximale serait de 100 mg/mL. Néanmoins, cette valeur maximale n'est qu'indicative, la plupart des encres de type dispersion de polymères en phase aqueuse possèdent une teneur de l'ordre de 10 à 20 mg/mL. Nous avons donc dilué la dispersion de PANI à 45 mg/mL.

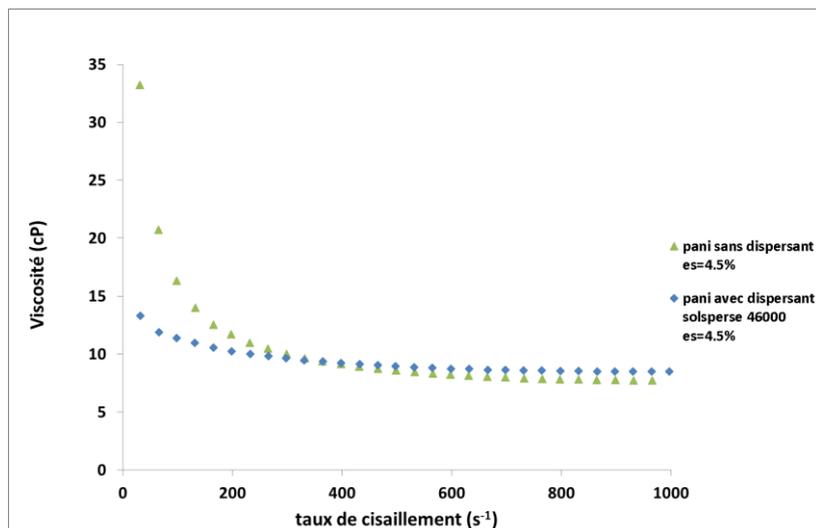


Figure 67 : Analyse rhéologique de la dispersion pour une teneur en polymère de 45mg/mL, avec (losanges bleus) et sans (triangles verts) présence de dispersant Solsperse 46 000.

La Figure 67 montre qu'en l'absence de dispersant, aux faibles taux de cisaillement, la viscosité est supérieure à 30 cP. Il n'est donc pas envisageable de travailler avec une teneur en polymère supérieure à 45 mg/mL. De plus, le caractère rhéo-fluidifiant du mélange est toujours très visible, et semble préjudiciable pour la compatibilité de la dispersion en l'état avec l'impression jet d'encre. On remarque cette fois encore que l'ajout du dispersant Solsperse 46 000 confère un comportement quasi newtonien à la dispersion.

3.4.2. Tension superficielle

La présence de mousses ou de bulles d'air dans la dispersion est problématique car ces bulles peuvent entraîner l'obstruction des buses et donc une mauvaise éjection. De plus, la présence de bulles à la surface du motif imprimé est susceptible d'entraîner des défauts lors du séchage de l'encre. Les bulles d'air se forment lors de la phase de dispersion de la charge.

Les anti-mousses sont des additifs fréquemment employés pour résoudre ces problèmes. Ils se composent de particules hydrophobes, sous forme d'émulsions. En raison de leurs propriétés hydrophobes, ces particules migrent rapidement aux interfaces eau-air présentes dans la dispersion.

Dans le cadre de la formulation de l'encre, l'ajout d'un additif de la famille des antimousses est également nécessaire. Ce produit permet de supprimer l'apparition de mousse ou de bulles d'air à la surface ou piégées à l'intérieur de la dispersion. Il est en effet indispensable d'éviter la formation de bulles lors de la phase d'impression ou lors du séjour de l'encre dans la tête d'impression, celles-ci peuvent entraîner une détérioration du processus de formation et d'éjection des gouttelettes. La mousse consiste en une dispersion stable de bulles d'air à l'intérieur d'un liquide. Ces bulles d'air apparaissent notamment lors de la phase de dispersion et de broyage.

L'additif utilisé est le Tego Foamex 805, distribué par Evonik. La molécule active est un copolymère de type polyether-siloxane¹⁵. Son principe de fonctionnement est le suivant. L'anti-mousse a pour but de déstabiliser ces bulles d'air. Le siloxane est insoluble dans l'eau et hydrophobe mais les fonctions polyether assurent la compatibilité de l'antimousse avec l'eau ce qui évite la formation de défauts lors du séchage du film imprimé¹⁶. L'hydrophobicité de l'antimousse permet d'accéder à l'interface eau-air

au voisinage des bulles. Le film de mousse est ensuite rompu selon les deux mécanismes suivants¹⁷ visibles sur la Figure 68 :

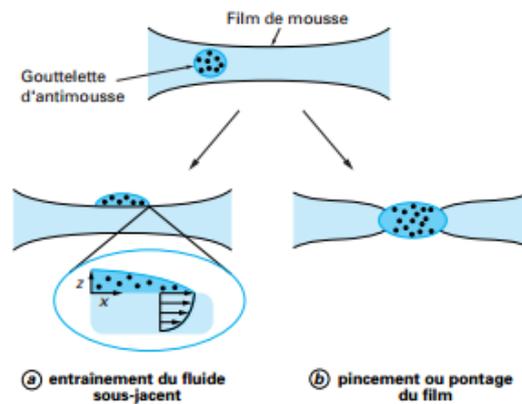


Figure 68 : Schéma de principe de l'action de l'agent antimousse, d'après¹⁷

La gouttelette d'antimousse s'étale à l'interface air/liquide et provoque un amincissement du film par entraînement du fluide sous-jacent ou alors l'amincissement du film est piloté par le démouillage de la gouttelette hydrophobe d'antimousse par pincement ou pontage du film¹⁸. Dans les deux cas, la disparition du liquide autour de la goutte d'antimousse provoque la rupture de l'interface eau-air et donc la rupture de la bulle.

En outre de sa fonction anti-mousse il présente également l'avantage de diminuer la tension superficielle de l'encre à 34 mN/m. Cependant, l'antimousse est introduit dans la dispersion lors de la phase de broyage et les mesures de tension superficielle (Figure 69) montrent que la dilution de la dispersion entraîne une hausse de la tension superficielle car la concentration en anti mousse diminue dans ce cas. Il est donc probable que la tension superficielle de l'encre conductrice soit comprise entre 45 et 34 mN/m.

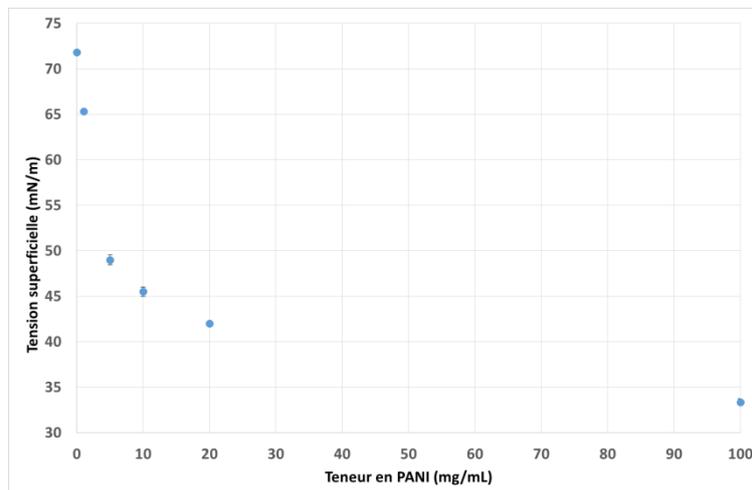


Figure 69 : Evolution de la tension superficielle de l'encre en fonction de la teneur en PANI

De plus, lors de l'ajout de l'antimousse dans la dispersion, on observe une brusque diminution du niveau du liquide dans le récipient, ce qui indique que les bulles d'air présentes dans la dispersion sont chassées, preuve de l'efficacité de l'agent anti-mousse.

3.4.3. Caractéristiques associées à la dispersion formulée et définition du futur domaine expérimental

Grâce aux mesures réalisées sur la dispersion, nous disposons maintenant de toutes les caractéristiques nécessaires afin de calculer les nombres Re , We , et Z associées à la dispersion formulée.

Au cours des travaux d'impression ultérieurs, certains paramètres ne varieront quasiment pas. C'est le cas de la tension superficielle de l'encre et de sa masse volumique. De même le diamètre des buses d'impression est une grandeur fixe. Au contraire, au cours des essais que nous allons mener par la suite, les 2 paramètres qui seront amenés à varier seront :

- La viscosité de l'encre, liée en particulier à la teneur de l'encre en polymère. Elle sera comprise entre 1 cP, viscosité de l'eau, pour les encres les plus diluées et 30 cP (viscosité maximale mesurée pour une encre de teneur en PANI de 100 mg/mL).
- La vitesse d'éjection de l'encre lors de l'impression comprise entre 2 et 10 m/s

Ces calculs nous permettent de définir 4 points correspondant aux cas extrêmes. En joignant ces points deux à deux, nous traçons un quadrilatère, visible sur la Figure 70, délimitant le domaine expérimental dans lequel seront menés les travaux d'impression et de formulation ultérieurs. Les données utilisées pour tracer ce quadrilatère sont récapitulées dans le Tableau 22.

Enfin, notons que les nombres calculés ne permettent pas de prendre en compte certains paramètres comme la granulométrie de la dispersion ou son comportement rhéologique, qui sont tous deux des caractéristiques critiques de l'encre à imprimer.

| | Ejection 2m/s | | Ejection 10m/s | |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Viscosité (Pa.s) | 0,001 | 0,030 | 0,001 | 0,030 |
| Tension superficielle (N/m) | 0,045 | 0,045 | 0,045 | 0,045 |
| Densité (kg/m³) | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Distance caractéristique (m) | $22 \cdot 10^{-6}$ | $22 \cdot 10^{-6}$ | $22 \cdot 10^{-6}$ | $22 \cdot 10^{-6}$ |
| Vitesse d'éjection (m/s) | 2 | 2 | 10 | 10 |
| We | 1,5 | 44,0 | 7,3 | 220,0 |
| Re | 2,0 | 2,0 | 48,9 | 48,9 |
| Z | 1,1 | 31,5 | 1,1 | 31,5 |

Tableau 22 : Caractéristiques associées à la dispersion après la première phase de travaux de formulation

Nous constatons sur la Figure 70 qu'environ 2/3 du nouveau domaine expérimental ainsi défini se superpose avec la zone qualifiée d'optimale pour l'impression jet d'encre.

En ce qui concerne se situant hors de cette intersection, nous pouvons établir une distinction :

- La zone associée aux faibles valeurs de We , en dessous de la ligne rouge horizontale, correspond à une éjection à faible vitesse. Nous veillerons à appliquer une vitesse supérieure à 3 m/s.
- La zone située à droite de la diagonale $Z = 10$ est associée aux encres de très faible viscosité, inférieures à 3 cP. Cet écart n'est pas critique. En effet l'utilisation d'une encre trop fluide, n'empêche pas son éjection, contrairement à une encre trop visqueuse. C'est pourquoi il sera toujours possible de visualiser la morphologie des gouttelettes générées, même si celles-ci ne sont pas parfaites (présence de satellites...), et éventuellement en corriger les défauts.

Ces écarts par rapport à l'idéalité ne sont pas critiques et peuvent être corrigés par réglage des paramètres d'impression.

Notons que le domaine expérimental que nous avons ainsi défini est plus large que nécessaire. Nous avons évalué la teneur maximale en polymère envisageable à 100 mg/mL, en raison des valeurs de viscosité mesurées mais l'état de l'art en ce qui concerne les encres composées de polymères dispersés en phase aqueuse situe la teneur moyenne de la charge entre 10 et 20 mg/mL. De même la plage de vitesse d'éjection sélectionnée est large mais il est difficile d'évaluer la valeur adaptée aux encres que nous allons tester avant les premiers essais d'impression.

Au cours des futurs essais d'impression et de formulation, l'imprimante jet d'encre permettra de réaliser des dépôts et sera également utilisée en tant qu'outil de caractérisation de l'encre, notamment pour évaluer certains paramètres purement qualitatifs comme la morphologie des gouttes qu'il n'est pas possible de mesurer autrement.

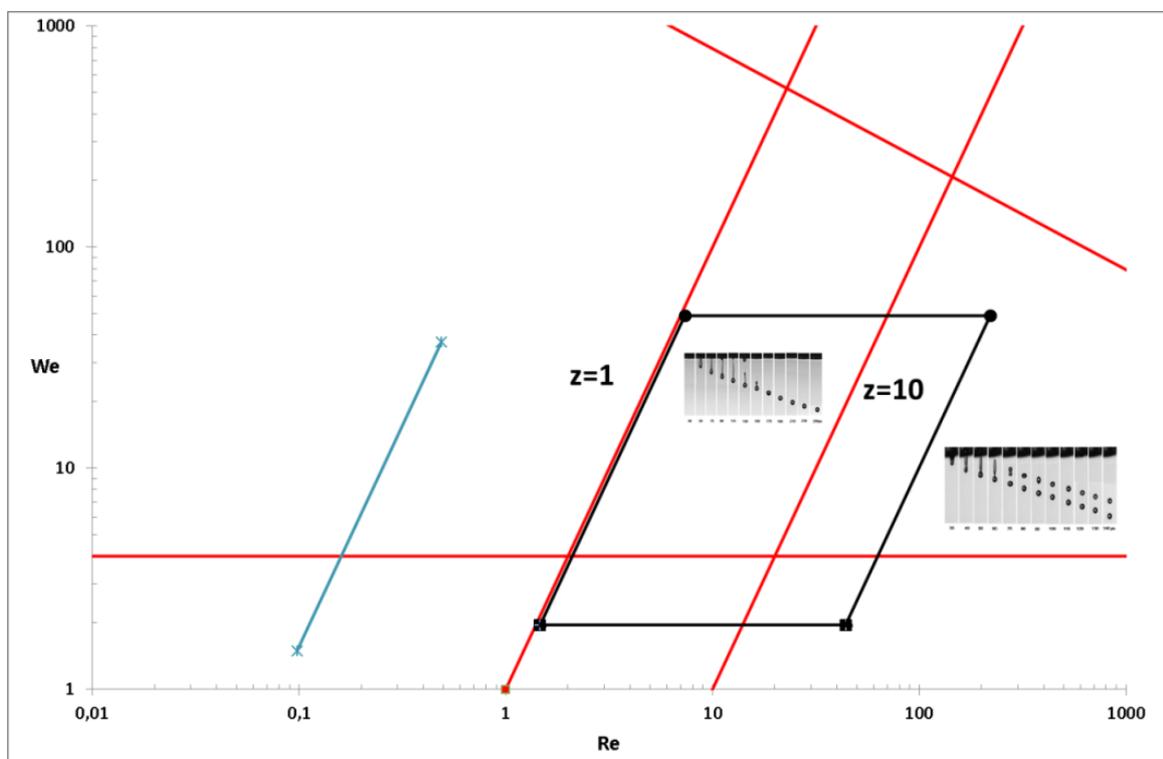


Figure 70 : Abaque $We = f(Re)$. Le quadrilatère noir définit la zone correspondant au domaine expérimental dans lequel seront menés les essais d'impression à partir de la dispersion formulée.

3.4.4. Récapitulatif des modifications apportées à la dispersion

Le Tableau 23 permet de dresser le récapitulatif des modifications apportées à la dispersion au cours des premiers travaux de mise en œuvre et de formulation.

| Propriété | Avant formulation | Problème | Valeur cible | Après formulation | Solution retenue |
|------------------------------|---|--|--|---|----------------------------------|
| Taille des particules | Particules > 100 μm | Taille trop élevée | Max < 1 μm Moyenne < 0,5 μm | Max < 700 nm | Ultrasons et ajout de dispersant |
| Viscosité | 450 cP à 13 s^{-1} 44 cP à 1000 s^{-1} | Comportement rhéofluidifiant viscosité trop élevée | < 30 cP Comportement newtonien | < 30 cP Comportement Quasi newtonien | Ajout dispersant |
| Tension superficielle | 58,7 mN/m | Trop élevée | < 42 mN/m | 34-45 mN/m | Ajout antimousse |
| Bulles | NA | Présence de bulles à la surface de la dispersion | Pas de bulle ni de mousse | / | Ajout antimousse |
| Valeur de Z | 0,08 | Valeurs trop faible Impression impossible | 1 < Z < 10 | 1 < Z < 32 | Formulation par ajout d'additifs |

Tableau 23 : Récapitulatif des modifications apportées à la dispersion

Conclusion

D'un point de vue pratique, dans le long processus de fabrication de l'encre conductrice, les travaux décrits dans ce chapitre permettent de faire évoluer la PANI, initialement à l'état de poudre solide, sous forme de matériau finement dispersé en phase aqueuse.

Ceux-ci ont permis d'une part d'identifier et de lever deux verrous critiques concernant les propriétés de l'encre :

- La granulométrie de l'encre, qui est maintenant inférieure à 1 μm . Ainsi, le risque que les buses d'impressions se bouchent au cours de l'impression est minimisé, même si on ne peut totalement l'exclure, étant donné que l'encre est une dispersion.
- La viscosité de celle-ci, ainsi que le caractère non newtonien.

D'autre part, à ce stade des travaux, la charge conductrice est définitivement sélectionnée, nous utiliserons dans la suite la dispersion de PANI fibrillaire. Ce sont les mesures de granulométrie réalisées qui ont conditionné ce choix.

Il ne s'agissait pas ici de proposer une encre prête à l'emploi avant même les premiers essais d'impression. En revanche, les modifications apportées permettent de recentrer l'encre au cœur du domaine expérimental compatible avec l'impression jet d'encre, tout en nous laissant une marge de manœuvre confortable afin de procéder aux premiers essais d'impression puis améliorer progressivement la qualité du dépôt en fonction des observations, que ce soit par de nouveaux travaux

de formulation ou par optimisation de certains paramètres de la phase d'impression, qui seront décrits dans le chapitre suivant. Au cours des essais ultérieurs, on ne parlera plus de dispersion mais d'encre en ce concerne la charge en phase aqueuse.

Références

1. Clark, N. B. & Maher, L. J. Non-contact, radio frequency detection of ammonia with a printed polyaniline sensor. *React. Funct. Polym.* **69**, 594–600 (2009).
2. Crowley, K., O'Malley, E., Morrin, A., Smyth, M. R. & Killard, A. J. An aqueous ammonia sensor based on an inkjet-printed polyaniline nanoparticle-modified electrode. *The Analyst* **133**, 391 (2008).
3. Morrin, A. *et al.* The fabrication and characterization of inkjet-printed polyaniline nanoparticle films. *Electrochimica Acta* **53**, 5092–5099 (2008).
4. Gomes, T. C., Constantino, C. J. L., Lopes, E. M., Job, A. E. & Alves, N. Thermal inkjet printing of polyaniline on paper. *Thin Solid Films* **520**, 7200–7204 (2012).
5. Kwade, A. & Schwedes, J. Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills. *Powder Technol.* **122**, 109–121 (2002).
6. Schilde, C., Mages-Sauter, C., Kwade, A. & Schuchmann, H. P. Efficiency of different dispersing devices for dispersing nanosized silica and alumina. *Powder Technol.* **207**, 353–361 (2011).
7. Schilde, C., Kampen, I. & Kwade, A. Dispersion kinetics of nano-sized particles for different dispersing machines. *Chem. Eng. Sci.* **65**, 3518–3527 (2010).
8. Kwade, A. Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number. *Powder Technol.* **105**, 382–388 (1999).
9. Knieke, C. *et al.* Nanoparticle Production with Stirred-Media Mills: Opportunities and Limits. *Chem. Eng. Technol.* **33**, 1401–1411 (2010).
10. Nguyen, V. S., Rouxel, D., Hadji, R., Vincent, B. & Fort, Y. Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* **18**, 382–388 (2011).
11. Lauterborn, W. & Ohl, C.-D. Cavitation bubble dynamics. *Ultrason. Sonochem.* **4**, 65–75 (1997).
12. Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 395–414 (2010).
13. Spinelli, H. Polymeric Dispersants in Ink Jet Technology. *Advanced Materials* **10**, 1215–1218 (1998).
14. Yau, H.-L., Cook, W. L., Boland Lussier, B., Haseler, S. C. & Dilauro Bermel, A. Continuous inkjet printer aqueous ink composition.
15. Han, S. S., Xu, J. Y., Zheng, G. & Sun, Y. A Dissertation on Polysiloxane-Antifoaming-Agents: Antifoaming Principles, Synthesis and Compound. *Adv. Mater. Res.* **301-303**, 26–30 (2011).
16. Defoamers-Tego Foamex-documentation technique. at <<http://www.tego.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/Tego/en/Technical-Background/defoamers-tego-foamex.pdf>>
17. Bergeron, V. Antimousses et agents demoussants, mécanismes d'action. *Tech. Ing.* (2003).
18. Joshi, K. S. *et al.* Mechanism of bubble coalescence induced by surfactant covered antifoam particles. *J. Colloid Interface Sci.* **339**, 446–453 (2009).

Chapitre 4

Formulation, impression d'encres conductrices et caractérisation des motifs imprimés

Table des matières du chapitre 4

| | |
|---|-----|
| Introduction..... | 123 |
| 4.1. Ejection d'une encre..... | 125 |
| 4.2. Ejection de l'encre à base de PANI..... | 126 |
| 4.2.1. Motivations et démarche expérimentale..... | 126 |
| 4.2.2. Caractérisation et validation du comportement d'une encre à 1 mg/mL lors de l'impression..... | 127 |
| 4.2.3. Augmentation de la teneur en PANI de l'encre conductrice à 10 mg/mL..... | 130 |
| 4.2.3.1. Essais d'impression et formulation..... | 130 |
| 4.2.3.2. Etude de l'espacement inter-gouttes..... | 132 |
| 4.2.3.3. Dépôt de l'encre sur substrat de verre. Influence de l'épaisseur du film sur la résistance surfacique..... | 133 |
| 4.2.4. Essais de formulation pour une encre à 20 mg/mL..... | 134 |
| 4.2.5. Impression d'une encre à 40 mg/mL..... | 135 |
| 4.3. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des encres..... | 136 |
| 4.3.1. Etude de la vitesse des gouttes..... | 136 |
| 4.3.2. Analyse rhéologique et mesure de viscosité..... | 137 |
| 4.3.3. Mesures de tension superficielle..... | 138 |
| 4.3.4. Discussion concernant la formation des satellites..... | 139 |
| 4.3.5. Bilan/discussion des résultats..... | 140 |
| 4.4. Caractérisation du motif imprimé..... | 142 |
| 4.4.1. Propriétés optoélectroniques..... | 142 |
| 4.4.1.1. Evolution de la résistance surfacique en fonction du nombre de passages d'impression..... | 142 |
| 4.4.1.2. Evaluation du rapport conductivité/transparence..... | 143 |
| 4.4.2. Morphologie des couches imprimées..... | 145 |
| Conclusion..... | 146 |
| Références..... | 147 |

Introduction

Les travaux réalisés jusqu'à présent nous ont permis d'identifier et lever les verrous majeurs qui s'opposent à une mise en œuvre de l'encre par impression jet d'encre. La dispersion de polyaniline, tout en étant compatible par ses propriétés avec cette technologie, ne possède pas l'ensemble des caractéristiques pour pouvoir être considérée comme une encre imprimable par jet d'encre. Les travaux décrits dans ce chapitre ont pour objectif de faire évoluer la dispersion conductrice de départ en encre conductrice imprimable. L'encre devra répondre au cahier des charges suivant :

- Au cours de l'impression, l'encre est éjectée sous forme de gouttes sans obstruer les buses d'impression. Ces gouttes possèdent une trajectoire rectiligne et ne se disloquent pas durant le trajet buse-substrat.
- Après impression, les gouttes isolées coalescent en un film continu, fonctionnel et homogène.
- Les fonctionnalités de la charge, en particulier les propriétés conductrices dans le cas présent, sont préservées après impression.

Afin de satisfaire à l'ensemble des points du cahier des charges précédemment décrit, nous définissons un ensemble de problématiques à résoudre l'une après l'autre :

- Validation de granulométrie de l'encre lors d'un premier passage dans l'imprimante.
- Optimisation de la qualité des gouttes formées (forme et trajectoire), par des travaux de formulation.
- Augmentation progressive de la teneur de l'encre en PANI.
- Impression d'une couche mince seule, caractérisation de la résistance surfacique et de la transparence en fonction de l'épaisseur du dépôt et du nombre de passages.
- Intégration de l'encre dans un composant pour l'organique électronique, qui sera abordée dans le chapitre suivant.

Tout au long des essais décrits, la principale préoccupation qui guidera les choix et arbitrages effectués sera la conservation de la conductivité électrique des couches minces formées. Les choix seront dans un premiers temps effectués selon un paramètre qualitatif, à savoir la morphologie des gouttes et dans un deuxième temps selon des paramètres quantitatifs (valeur de la conductivité électrique notamment). La Figure 71 décrit la démarche suivie ainsi que l'enchaînement des étapes à valider au cours de la mise au point de l'encre conductrice.

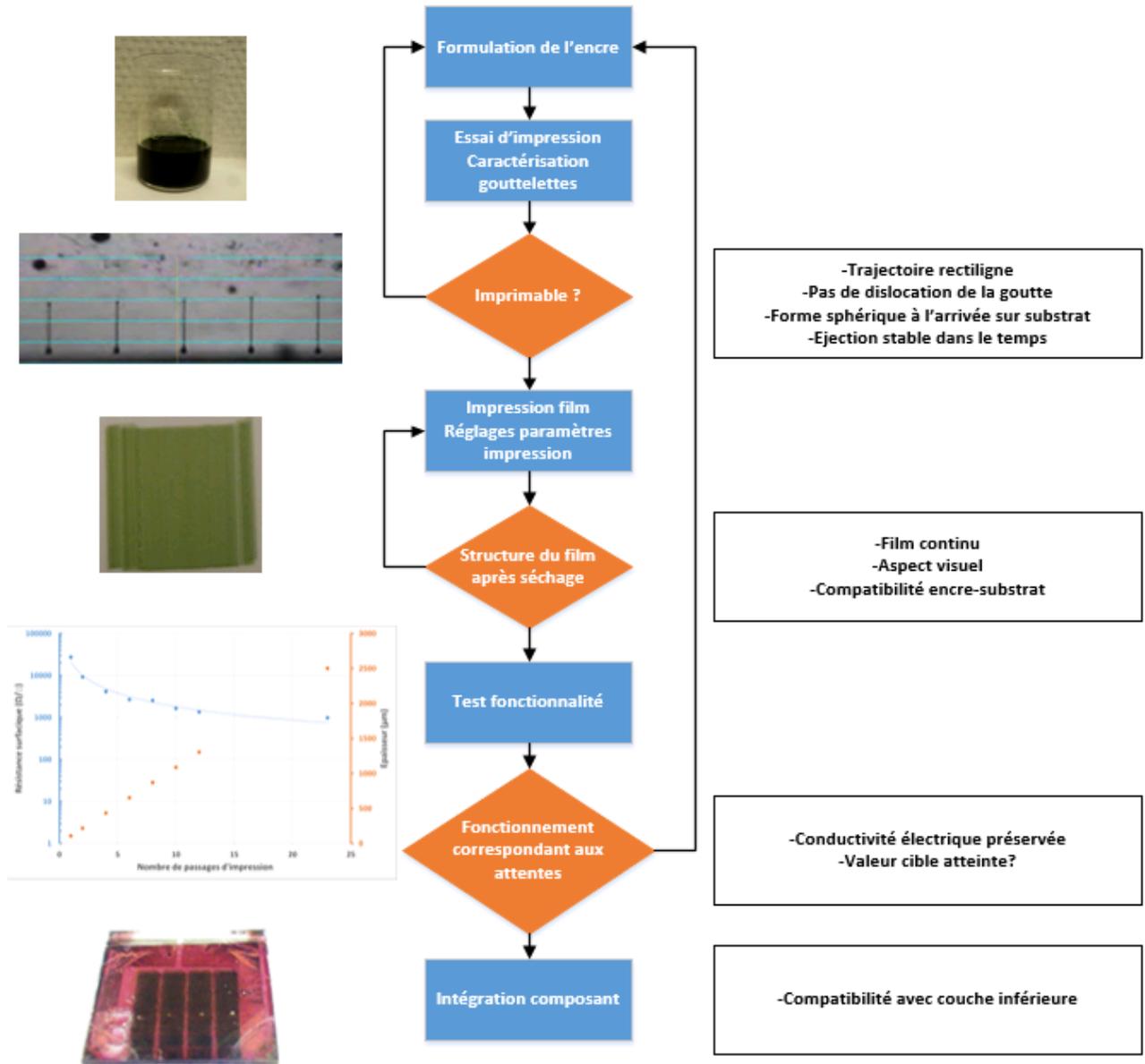


Figure 71 : Diagramme du processus de mise au point de l'encre conductrice récapitulant l'ensemble des problématiques à valider au cours des essais d'impression.

4.1. Ejection d'une encre

L'imprimante utilisée est une imprimante Fujifilm-Dimatix, modèle DMP-2831¹, visible sur la Figure 72. Il s'agit d'une imprimante jet d'encre utilisant la technologie « Drop On Demand ». Il s'agit d'une imprimante à cartouches jetables munies d'une caméra stroboscopique qui permet de visualiser les gouttes éjectées, au cours de leur éjection. Les détails sur le fonctionnement de cette imprimante sont décrits dans l'annexe 2.

La première phase des travaux, décrite dans le paragraphe 4.1, visant à optimiser la morphologie des gouttelettes éjectées se déroule sur la partie droite de l'appareil, où se situe une caméra stroboscopique. La seconde phase, qui concerne l'impression de motifs sur substrat se déroule sur la partie centrale de l'imprimante comprenant le plateau chauffant et mobile.

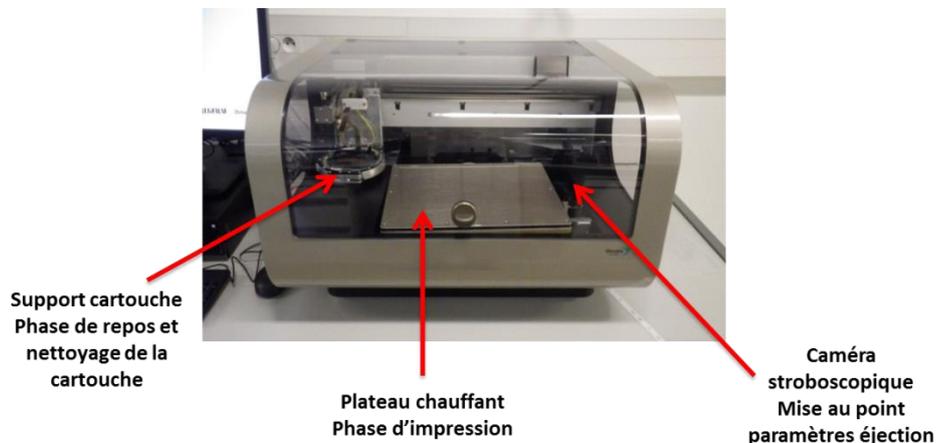


Figure 72 : Imprimante Dimatix DMP-2831 utilisée lors des essais d'impression. Les 3 parties principales de la machine sont indiquées par les flèches rouges.

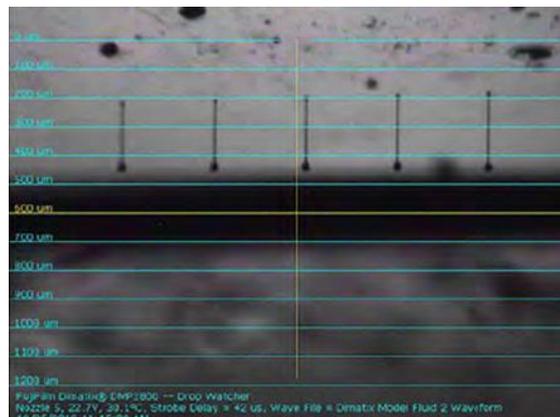


Figure 73 : Exemple d'un cas idéal d'éjection d'une encre, réalisé avec une encre modèle.

La Figure 73 illustre un cas idéal d'impression d'une encre, réalisée en utilisant une encre modèle. Dans cet exemple, la trajectoire des gouttelettes est rectiligne, toutes se déplacent à la même vitesse et ne se disloquent pas au cours du trajet buse-substrat. La présence d'une traînée derrière la partie sphérique de la goutte n'est pas problématique dès lors que ces 2 composantes de la goutte ne se détachent pas au cours du temps de vol. L'objectif des essais d'impression et de formulation est de reproduire cette qualité d'impression en utilisant notre encre à base de PANI.

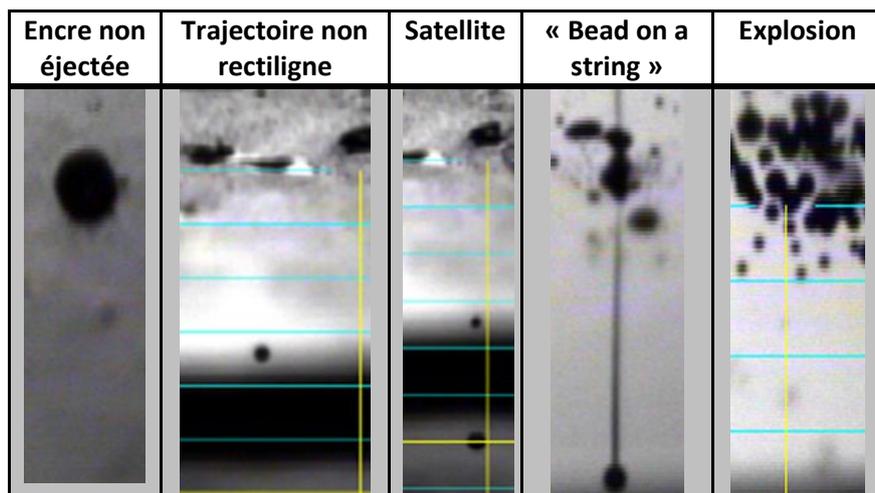


Figure 74 : Défauts observés au cours des essais entraînant une mauvaise qualité d'impression

La Figure 74 présente un aperçu non exhaustif des différents défauts d'éjection des gouttes les plus fréquemment observés lors de l'impression d'une encre. Tous ne présentent pas le même degré de gravité.

Certains défauts sont résolus le plus souvent simplement par modification des paramètres d'impression, comme la non éjection ou les problèmes de trajectoire. En revanche les défauts tels que la formation de satellites, l'effet « bead on a string », (littéralement « perles sur un fil »), c'est-à-dire la formation d'un filet continu reliant la goutte à la buse après son éjection ou la désintégration d'une goutte en multiples gouttelettes de plus petite taille doivent généralement être corrigés par modification de la formulation de l'encre.

4.2. Ejection de l'encre à base de PANI

4.2.1. Motivations et démarche expérimentale

Au cours de ces travaux, l'imprimante jet d'encre est utilisée en tant qu'appareil permettant de réaliser des dépôts, mais aussi comme instrument de caractérisation à part entière. En effet, la formulation d'une encre imprimable est une démarche itérative nécessitant de nombreux essais.

Si une partie de la phase de caractérisation de l'encre s'effectue par la mesure de grandeurs physiques comme expliqué dans le chapitre 3, l'autre partie s'effectue au cours d'essais d'impression, notamment par l'observation des gouttelettes formées et l'influence des paramètres d'impression ou de formulation de l'encre sur leur morphologie. Il s'agit de phénomènes qu'il est impossible d'observer et quantifier autrement que lors du passage de l'encre dans l'imprimante.

Au cours des essais décrits dans ce chapitre, la démarche adoptée consiste dans un premier temps de simplement observer l'influence de paramètres comme la tension appliquée, la teneur en PANI ou la concentration de certains additifs sur la morphologie des gouttes. Les propriétés physico chimiques des encres seront mesurées dans un second temps afin d'expliquer les phénomènes observés.

Dans ce cadre, le domaine expérimental n'est plus délimité par des valeurs numériques mais par des considérations qualitatives. De ce point de vue, en pratique, lorsque l'encre est introduite dans

l'imprimante, les deux principales limites s'opposant à sa mise en œuvre par impression jet d'encre sont, d'après Teichler et al.² :

- Une viscosité trop élevée dans le cas des encres présentant un important taux de charge, entraînant la dissipation de l'énergie exercée par la membrane piézoélectrique, rendant ainsi impossible l'éjection de la goutte.
- La présence de satellites dans le cas des encres présentant un taux de charge moindre, ce qui s'avère problématique pour la résolution du motif à imprimer et pour la stabilité de l'éjection.

Ces phénomènes sont facilement observables en utilisant l'imprimante Dimatix DMP-2831. Il est ainsi plus aisé de se concentrer sur l'observation des gouttes et la correction des éventuels défauts observés que de quantifier des variations parfois infimes de certaines propriétés de l'encre après ajout de certains additifs.

Dans ce chapitre, on parlera de teneur en PANI et non de concentration car la PANI est dispersée et non dissoute en phase aqueuse.

4.2.2. Caractérisation et validation du comportement d'une encre à 1 mg/mL lors de l'impression

Si l'on considère uniquement la viscosité de la dispersion, il est théoriquement possible d'imprimer une encre dont la teneur en PANI peut atteindre jusqu'à 100 mg/mL, d'après les mesures de viscosité présentées dans le chapitre 3. En effet, pour cette teneur, la viscosité de la dispersion est de 30 cP, limite haute du domaine de compatibilité avec le jet d'encre. Cependant, les teneurs des encres à base de polymère conducteur disponibles commercialement, notamment celles à base de PEDOT : PSS, sont comprises entre 10 et 20 mg/mL³. A l'inverse, le taux de charges des encres métalliques peut monter jusqu'à (400 mg/ mL)⁴. Il est donc probable que la teneur retenue à la fin des essais se situe autour de 10 à 20 mg/mL. Nous décidons donc de débiter les essais avec une encre de faible teneur afin de limiter les risques d'obstruction des buses.

La première phase d'essais d'impression consiste simplement à observer l'évolution de la morphologie des gouttes au cours de l'éjection. A ce stade, l'encre n'est donc pas encore déposée sur un substrat.

Les premiers essais sont réalisés avec une encre de teneur en PANI de 1 mg/mL. Cette première série d'essais est réalisée avec une simple dilution dans l'eau de la dispersion préparée lors des travaux décrits à la fin du chapitre 3. L'objectif principal à ce stade est de vérifier que les particules de PANI dispersées ne bouchent pas les buses d'impression.

La Figure 75 permet de comparer la morphologie et la position d'une goutte 50 μ s après son éjection. Elle montre que pour les faibles valeurs de tension électrique, inférieures à 25 V, la trajectoire des gouttes n'est pas parfaitement rectiligne. Ce défaut est corrigé par augmentation du potentiel électrique imposé à la membrane PZT de la buse, qui donne à la goutte une vitesse plus élevée. Malheureusement, à partir de 25 V et au-delà, la vitesse de la goutte est telle que celle-ci se sépare en deux parties de vitesses distinctes.

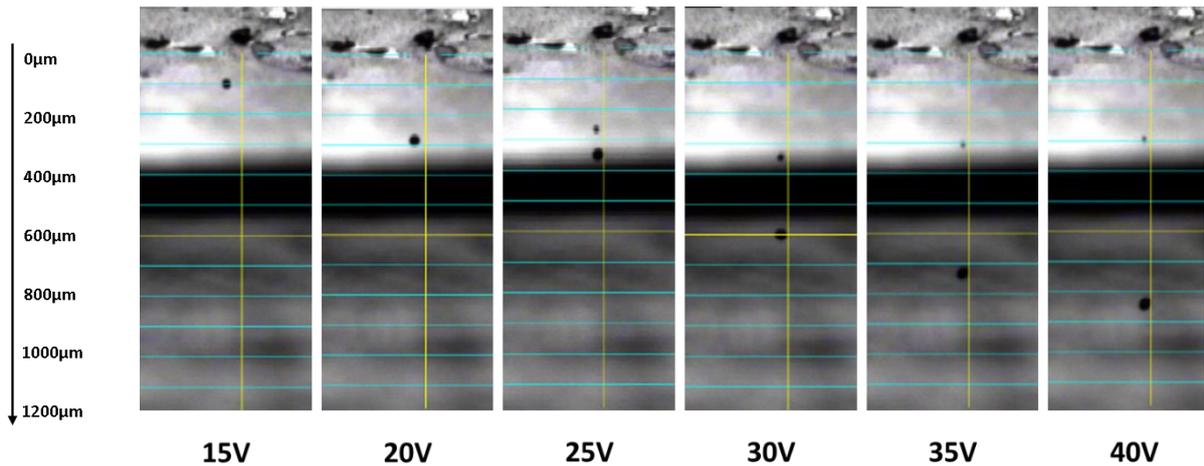


Figure 75 : Position et forme d'une goutte 50µs après son éjection, en fonction de la tension appliquée à la membrane piézoélectrique. La buse d'impression se situe à la verticale de la ligne jaune.

La partie de la goutte la plus rapide, de forme sphérique, est considérée comme la goutte principale et la ou les gouttes secondaires sont appelées satellites. Ce phénomène de satellites est extrêmement préjudiciable pour la résolution du motif imprimé car lorsque la goutte secondaire atteint le substrat, celui-ci se déplaçant au cours de l'éjection, la goutte secondaire atterrit sur le substrat avec un temps de retard à un endroit différent de celui prévu initialement.

La Figure 76 montre l'évolution de la vitesse des gouttes en fonction de la tension appliquée. La courbe se divise en deux domaines :

- Le premier entre 15 et 25 V correspond aux valeurs de tension pour lesquelles on n'observe pas le phénomène de satellite (ronds bleus).
- Le second à partir de 25 V correspond aux valeurs de tension associées à la formation d'un satellite (carrés orange).

Cette figure montre que la vitesse des gouttes augmente avec la tension, et donc l'énergie, appliquée à l'intérieur de la buse. La diminution de la pente après 25 V s'explique par la formation des satellites. Ce phénomène requiert une quantité d'énergie supplémentaire afin de vaincre la tension superficielle de l'encre et d'isoler un faible volume d'encre du reste de la gouttelette.

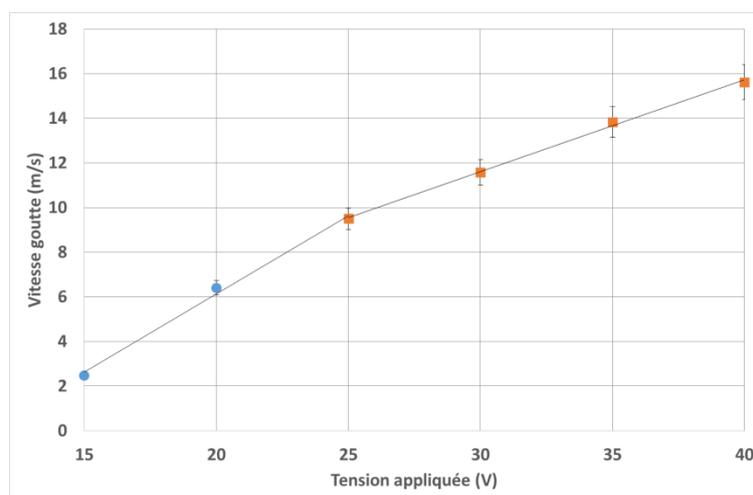


Figure 76 : Evolution de la vitesse des gouttes, 50 µs après éjection, en fonction de la tension appliquée.

La Figure 77 permet de visualiser l'évolution de la morphologie d'une goutte au cours du temps pour une valeur de tension fixée. Ainsi, la Figure 77A montre le caractère non rectiligne de la trajectoire de la goutte pour une tension appliquée de 20 V. La Figure 77B montre l'évolution au cours du temps du phénomène de satellite pour une tension de 35 V. Aux premiers instants, la goutte satellite est de forme allongée, se détache de la goutte principale puis devient sphérique. On constate que cette goutte satellite possède une vitesse plus faible que la goutte principale.

D'autre part, la forme parfaitement sphérique de la goutte principale, sans formation de queue derrière celle-ci est caractéristique des encres de très faible viscosité ou de faible taux de charge.

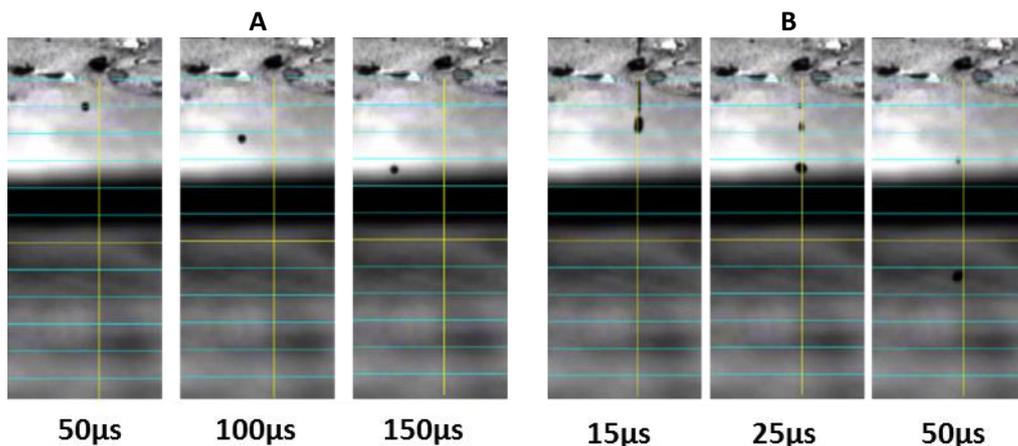


Figure 77 : Evolution au cours du temps de gouttes éjectées à partir de l'encre à 1 mg/mL pour une tension imposée de 20V (A) et de 35V (B).

Ces premières observations montrent également que les microgouttelettes sont éjectées et qu'aucun bouchage des buses n'est observé au cours de l'éjection. Ceci permet de confirmer définitivement que la granulométrie de la dispersion est bien adaptée aux spécifications de l'imprimante.

Les défauts restants de l'encre au cours du trajet buse-substrat, bien visibles sur les Figure 77, sont donc :

- Une trajectoire non rectiligne pour les faibles valeurs de tension.
- La formation de satellites pour les valeurs de tension plus élevées.

Ces deux défauts présentent un degré de gravité moindre qu'un bouchage des buses et peuvent être corrigés par ajustement de la formulation de l'encre.

Malgré ces défauts, un premier film est imprimé sur substrat de papier, permettant une meilleure évaluation visuelle de la qualité de l'impression qu'un substrat transparent tel que le verre.

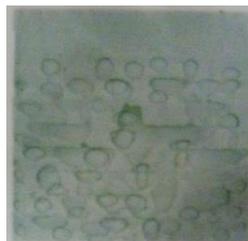


Figure 78 : Motif de forme carré de 1x1cm² imprimé sur papier photo avec une encre de teneur 1 mg/mL en PANI.

La Figure 78 montre le motif imprimé sur substrat papier avec l'encre de teneur 1 mg/mL en PANI. Cette couche de 1 cm² est réalisée avec un seul passage d'impression.

| Tension superficielle de l'encre | Energie de surface papier photo Epson |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| 66,9 mN/m | 59,2 mN/m |

Tableau 24 : Tension superficielle de l'encre imprimée et énergie de surface du substrat.

2 problèmes majeurs apparaissent :

- La mauvaise qualité visuelle du film est due à la valeur de la tension superficielle de l'encre supérieure à l'énergie de surface du substrat comme le montre le Tableau 24. Néanmoins ce film ne présente pas de discontinuité. Les problématiques d'énergie de surface du substrat seront traitées ultérieurement.
- L'épaisseur de la couche imprimée est si faible qu'il est impossible de mesurer une valeur de conductivité électrique, même si le film est continu.

4.2.3. Augmentation de la teneur en PANI de l'encre conductrice à 10 mg/mL

4.2.3.1. Essais d'impression et formulation

L'objectif de cette phase de l'étude est de parvenir à imprimer une encre de teneur 10 mg/mL en PANI. La dispersion de PANI préparée lors du chapitre 3 est simplement diluée afin d'obtenir une teneur de 10 mg/mL. Les films imprimés devront également être suffisamment épais pour pouvoir mesurer des valeurs de conductivité électrique.

La première partie de l'étude consiste à observer la morphologie des gouttes à l'aide de la caméra de l'imprimante. Une tension inférieure à 20 V n'étant pas suffisante pour éjecter les gouttelettes, la tension appliquée a été fixée dans un premier temps à 25 V. La Figure 80A montre que lors de l'éjection, pour une tension de 25 V, les gouttelettes se décomposent en une partie sphérique et un satellite de forme allongée derrière celle-ci qui se désintègre au cours de l'éjection en micro gouttelettes. Ce phénomène est visible sur le 3^{ème} cliché. Afin d'éviter ce phénomène un co-solvant, l'éthylène glycol a été ajouté à la formulation de PANI.

En effet, dans les encres pour lesquelles l'eau fait office de véhicule, l'ajout d'un co-solvant est souvent indispensable. Celui-ci joue plusieurs rôles : il permet la modification du point d'ébullition de l'encre, et donc de la dynamique de séchage, la modification de la viscosité de l'encre ou encore celle de l'énergie de surface de l'encre. Le co-solvant sélectionné pour la suite des travaux est l'éthylène glycol, dont la structure moléculaire est visible sur la Figure 79. Cet additif présente l'avantage d'être totalement miscible dans l'eau, sa structure moléculaire permettant la création de liaisons hydrogène avec l'eau⁵. Ses propriétés physico-chimiques sont récapitulées dans le Tableau 25.

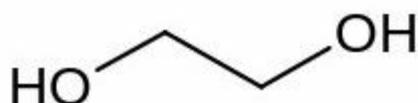


Figure 79 : Structure moléculaire de l'éthylène glycol

| | Eau | Ethylène glycol |
|------------------------------|-----------|-----------------|
| Viscosité | 1 cP | 16 cP |
| Point d'ébullition | 100 °C | 197.3 °C |
| Tension superficielle | 72,8 mN/m | 47.7 mN/m |

Tableau 25 : Comparatif des propriétés de l'eau et de l'éthylène glycol à 20 °C.

De telles propriétés en font un additif de choix en tant qu'humectant, afin d'augmenter légèrement le point d'ébullition de l'encre. D'autre part, cet additif permet également d'augmenter légèrement la viscosité de l'encre pour les faibles teneurs en PANI.

De plus dans de nombreux exemples de la littérature, l'éthylène glycol est incorporé dans des encres à base de PANI, sans qu'il soit démontré un effet néfaste de cet additif sur les propriétés de l'encre⁶.

L'ajout d'éthylène glycol permet, comme le montre la Figure 80B, en appliquant la même valeur de tension que pour la Figure 80A, d'empêcher la formation de satellites. La goutte est composée aux premiers instants de l'éjection d'une partie sphérique et d'une partie allongée. Ces deux composantes restent en contact et la partie allongée rattrape finalement la partie sphérique pour former une seule goutte sphérique lors de l'atterrissage sur le substrat.

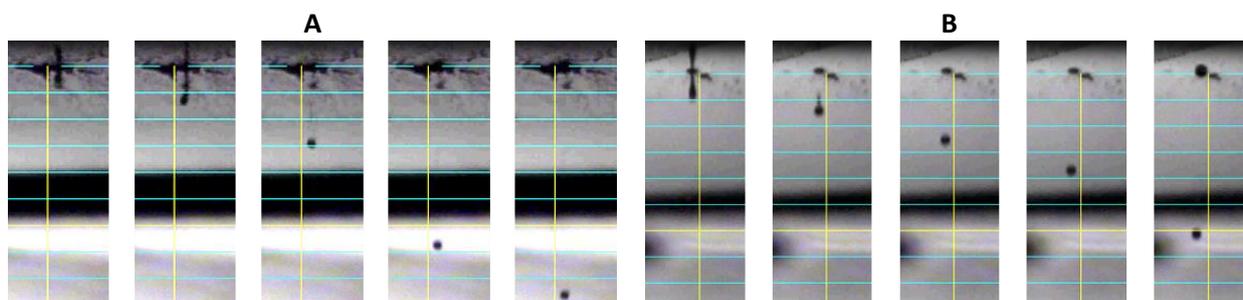


Figure 80 : Evolution de la morphologie des gouttelettes au cours du temps pour une encre à 10 mg/mL en polyaniline contenant respectivement 0% (A) et 10% (B) d'éthylène glycol. La tension appliquée est de 25 V.

La Figure 81, donnant l'évolution de la forme de la goutte en fonction de la tension appliquée, montre que pour une encre contenant 10% d'éthylène glycol, les valeurs de potentiel de 20 et 25 V permettent l'éjection de gouttes de bonne qualité, sans formation de satellite, et de trajectoire rectiligne. La formation de satellites intervient à partir de 30 V. Par ailleurs, une tension de 15 V n'est pas suffisante pour éjecter les gouttelettes. La trajectoire des gouttelettes est cette fois-ci rectiligne, quelle que soit la valeur de tension imposée.

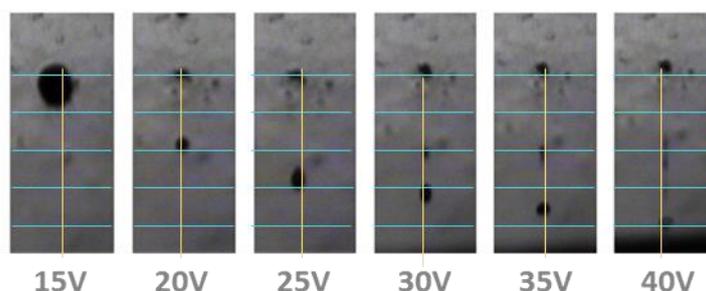


Figure 81 : Evolution en fonction du potentiel appliqué de la morphologie des gouttelettes pour une encre à 10 mg/mL en PANI contenant 10% d'éthylène glycol. Images prises 30 µs après éjection de la goutte.

Comparativement aux gouttes formées avec l'encre de teneur 1 mg/mL, décrites dans le paragraphe 4.2.2, la principale différence est la formation d'un satellite de forme allongée et non plus sphérique derrière la gouttelette pour les valeurs de potentiel supérieures à 30 V.

L'ajout d'éthylène glycol permet d'assurer la cohésion de la goutte. Au cours de l'éjection, la queue rattrape finalement la partie sphérique de la gouttelette, comme le montre plus précisément la Figure 82.

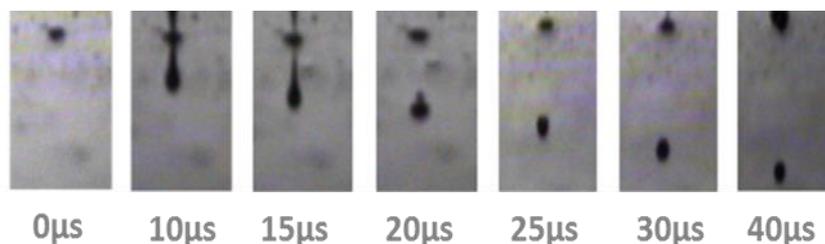


Figure 82 : Détail de l'évolution de la morphologie d'une gouttelette au cours de l'impression pour une encre de teneur 10 mg/mL en PANI et contenant 10% d'éthylène glycol. La tension appliquée est de 25 V.

Cette encre, ainsi formulée, permet de poursuivre les essais d'impression et réaliser des dépôts suffisamment épais. Pour les futurs essais, la tension appliquée est de 25 V, ce qui permet de cumuler trajectoire rectiligne et absence de satellites. Elle est sélectionnée pour les essais décrits dans les paragraphes 4.2.3.2 et 4.2.3.3.

4.2.3.2. Etude de l'espacement inter-gouttes

Les essais suivants sont réalisés en utilisant l'encre de teneur 10 mg/mL en PANI et contenant 10% d'éthylène glycol.

| Tension superficielle de l'encre | Energie de surface papier photo Epson |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| 45,7 mN/m±0,1 | 59,2 mN/m±0,1 |

Tableau 26 : Tension superficielle de l'encre imprimée et énergie de surface du substrat.

La tension superficielle de l'encre est inférieure à l'énergie de surface du substrat, comme le montrent les données du Tableau 26, ce qui est favorable pour la formation d'un film. Des motifs carrés de 1 cm² sont imprimés sur papier photo avec une tension appliquée de 25 V.

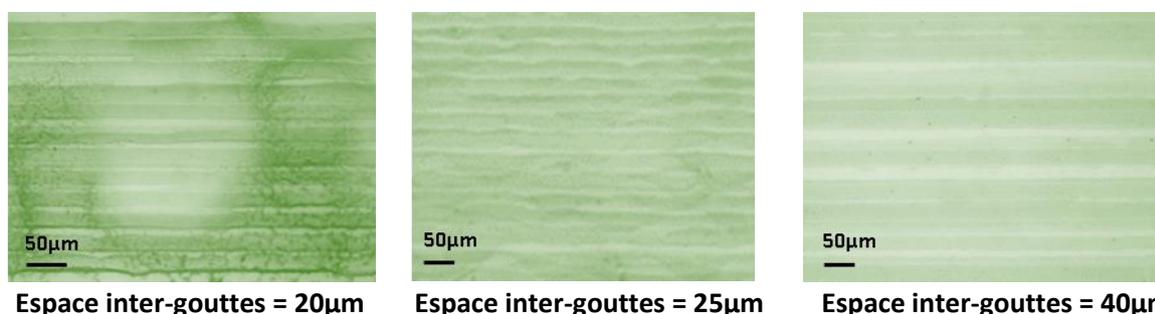


Figure 83 : Détail des films imprimés sur papier photo.

La Figure 83 permet d'étudier l'influence de la distance inter-gouttes sur l'aspect visuel des films réalisés. D'un point de vue visuel, un espacement trop faible (20 µm), entraînant un recouvrement entre les gouttes trop important, perturbe le séchage et donne cet aspect inhomogène au film

imprimé. Un espace inter-gouttes trop élevé (50 μm) empêche la coalescence des gouttes, trop éloignées, et donne au film cet aspect discontinu.

Les conductivités des films réalisés avec 20 et 25 μm d'espace inter-gouttes sont respectivement 0,5 et 0,6 S/cm. En revanche un espace de 50 μm entraîne la formation d'un motif discontinu et la conductivité n'est plus mesurable.

La conductivité mesurée est inférieure à la conductivité « bulk » de la PANI (3,5 S/cm) mesurée sur des films autosupportés de plusieurs dizaines de micromètres réalisés à l'aide d'un filmographe. A ce stade, nous ne pouvons pas dire si cette baisse de la conductivité est liée à une dégradation du matériau liée au mode de dépôt ou à une épaisseur de dépôt trop faible.

Etant donné l'application visée, la préservation de la fonctionnalité est prioritaire par rapport à l'aspect esthétique du film (voir Figure 83). Nous décidons de restreindre le domaine d'étude à l'intérieur de l'intervalle 25 μm -30 μm en ce qui concerne l'espacement inter-gouttes.

4.2.3.3. Dépôt de l'encre sur substrat de verre. Influence de l'épaisseur du film sur la résistance surfacique

Différentes épaisseurs de dépôt sont obtenues par réalisation de plusieurs dépôts successifs sur un même substrat de verre. De cette manière, nous pouvons accéder à de premières valeurs de résistance surfacique des couches minces réalisées à partir de l'encre en fonction de l'épaisseur.

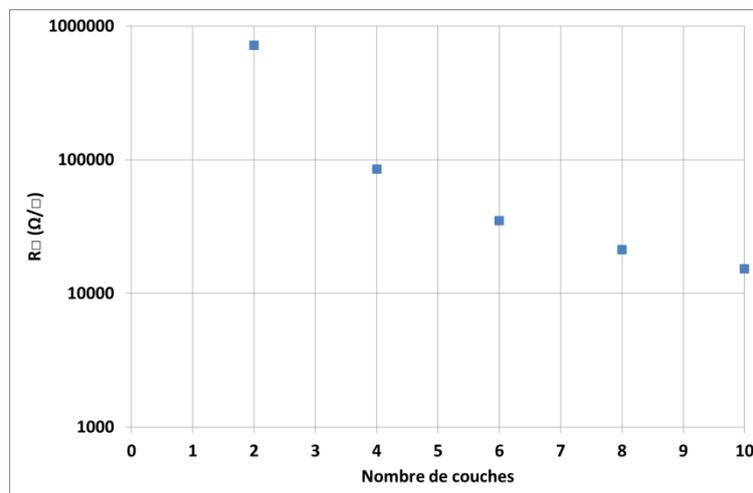


Figure 84 : Evolution de la résistance surfacique des couches minces de PANI en fonction du nombre de dépôts par spin coating successifs pour une encre de teneur 10 mg/mL contenant 10% d'éthylène glycol.

La Figure 84 montre qu'avec une encre à 10 mg/mL et 10 passages la résistance surfacique minimum obtenue est de 15 300 Ω/\square . Cette valeur est beaucoup trop importante pour envisager intégrer cette encre dans des dispositifs électroniques. Afin de minimiser le nombre de passage d'impression, pour des raisons de gain de temps et de volume d'encre consommée, une augmentation de la teneur est nécessaire.

L'objectif suivant est donc d'augmenter la teneur de l'encre en PANI à 20 mg/mL. Cette phase de l'étude a néanmoins permis de vérifier que l'augmentation du taux de charge n'entraîne pas de bouchage des buses. L'ajout d'éthylène glycol a permis de corriger les défauts des gouttes éjectées. De plus, les films imprimés sont suffisamment épais pour pouvoir mesurer des valeurs de conductivité.

4.2.4. Essais de formulation pour une encre à 20 mg/mL

Dans un premier temps, les essais se déroulent comme précédemment avec une simple dilution de la dispersion dans l'eau de manière à en ajuster la teneur en PANI à 20 mg/mL. Puis une quantité croissante d'éthylène glycol est à nouveau ajoutée dans l'encre conductrice.

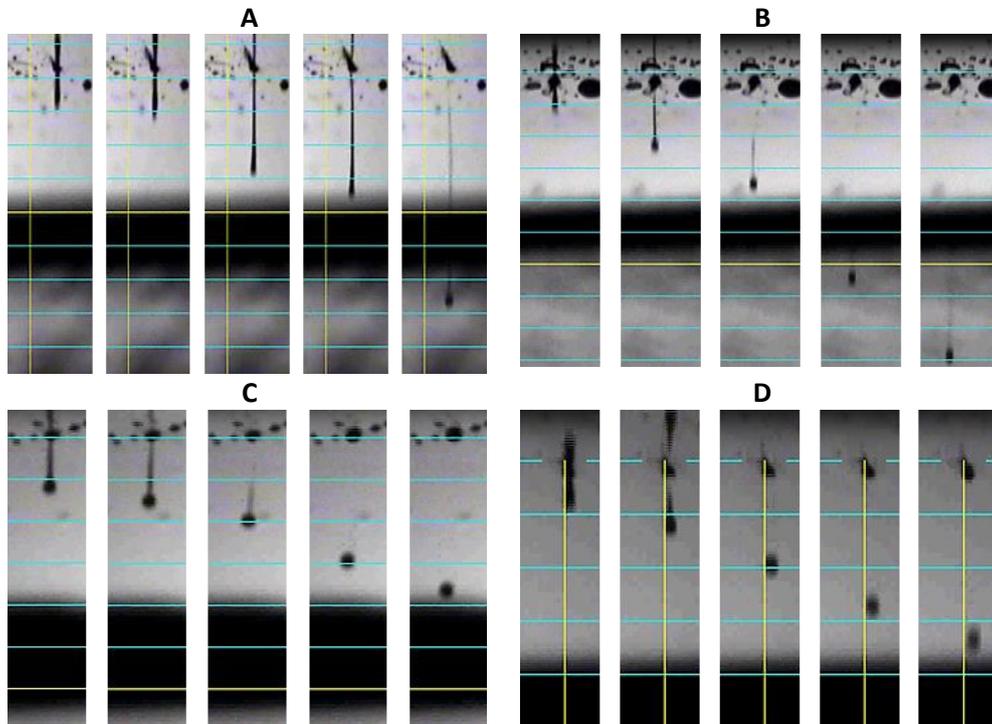


Figure 85 : Evolution d'une gouttelette au cours du temps lors de la phase d'éjection pour une encre de teneur 20 mg/mL en PANI contenant respectivement 0 (A); 5 (B); 10 (C) et 20% (D) d'éthylène glycol. La tension appliquée est de 25 V.

La Figure 85A montre que sans ajout d'éthylène glycol, l'encre est éjectée sous forme de gouttes comportant une très longue partie allongée, reliant la partie sphérique à la buse. Puis celle-ci se désintègre au cours du trajet de la goutte, formant de multiples minuscules satellites, de manière analogue au phénomène observé pour l'encre de teneur 10 mg/mL ne contenant pas d'éthylène glycol.

Les Figure 85 B, C et D montrent que l'ajout d'éthylène glycol dans l'encre permet de réduire la longueur de la queue se formant à l'arrière de la partie sphérique des gouttes éjectées. Lorsque la concentration en éthylène glycol augmente, la longueur de la queue diminue. Entre 10 et 20%, la queue rejoint la partie sphérique de la gouttelette au cours du temps de vol pour ne former qu'un seul ensemble au moment d'atterrir sur le substrat.

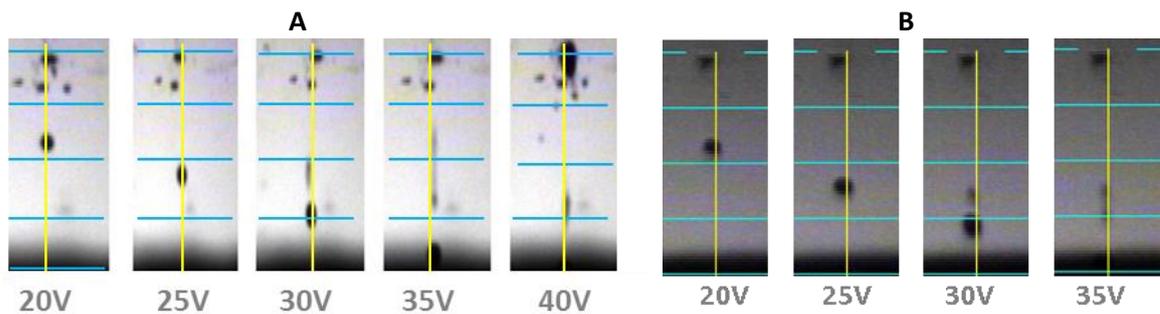


Figure 86 : Evolution en fonction du potentiel appliqué de la morphologie des gouttelettes pour une encre à 20 mg/mL en PANI contenant 10%(A) et 20%(B) d'éthylène glycol. Clichés pris 30 μ s après l'éjection.

La Figure 86 montre qu'une valeur de tension électrique située dans l'intervalle 20-25 V permet de former des gouttes de trajectoire rectiligne sans présence de satellites pour les encres contenant entre 10 et 20% d'éthylène glycol. Au-delà, le phénomène de satellite apparaît, sans doute en raison de l'augmentation de la vitesse des gouttes.

L'ajout d'éthylène glycol permet également d'assurer la continuité de la qualité de l'éjection tout au long de l'impression, lors du temps nécessaire pour déposer l'intégralité du volume d'encre contenu dans la cartouche.

4.2.5. Impression d'une encre à 40 mg/mL

Enfin, toujours dans le but de travailler avec une encre la plus concentrée possible, une dernière série d'essais est consacrée à la formulation d'une encre de teneur 40 mg/mL en PANI. La démarche utilisée est identique aux essais décrits précédemment.

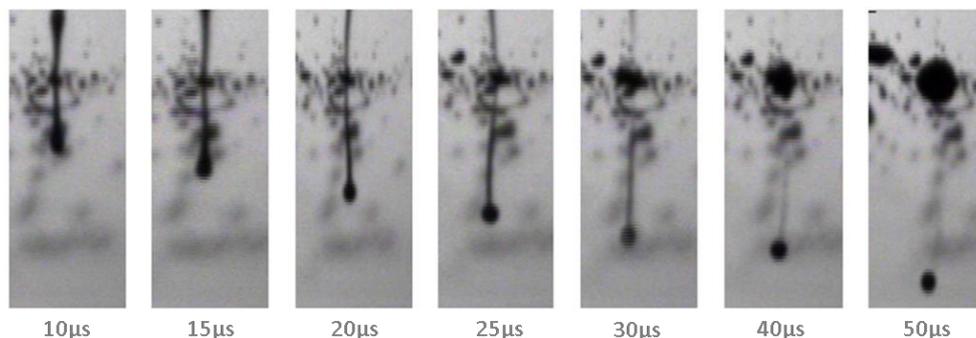


Figure 87 : Evolution de la morphologie des gouttes éjectées au cours du temps pour une encre de teneur 40 mg/mL en PANI contenant 20% d'éthylène glycol. Le potentiel appliqué est de 35 V.

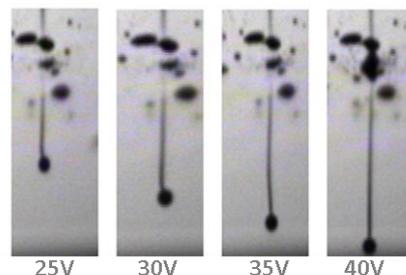


Figure 88 : Evolution de la morphologie des gouttes éjectées en fonction de la tension appliquée pour une encre de teneur 40 mg/mL en PANI contenant 20% d'éthylène glycol. Les clichés sont pris 25 μ s après éjection de l'encre.

Sans ajout d'éthylène glycol, l'impression de l'encre est impossible, celle-ci n'est pas éjectée de la buse, quel que soit le potentiel électrique appliqué. Les essais suivants, réalisés en augmentant le taux de l'encre en éthylène glycol permettent de former des gouttelettes. Les Figure 87 et Figure 88 permettent de constater la mauvaise qualité des gouttes générées lors de l'impression. Leur forme est caractéristique des encres les plus visqueuses compatibles avec l'impression jet d'encre. La partie sphérique est suivie d'une longue queue qui la relie à la buse.

Contrairement au comportement observé pour des encres à 10 ou 20 mg/mL en PANI, la longueur de la partie allongée de la gouttelette augmente jusqu'à ce qu'elle se désintègre, même après ajout d'éthylène glycol. De plus, la durée de l'impression est inférieure à 10 secondes avant que les buses ne cessent d'éjecter correctement pour finir finalement par se boucher.

La suite des travaux d'impression et de caractérisation de l'encre et des films imprimés se déroulera donc avec l'encre de teneur 20 mg/mL contenant 20% d'éthylène glycol, celle-ci permettant de réaliser des films suffisamment épais pour atteindre notre objectif concernant la valeur de résistance surfacique.

4.3. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des encres

4.3.1. Etude de la vitesse des gouttes

Au cours de l'impression, l'énergie transmise à l'encre lors de son éjection est en partie consommée pour former la gouttelette, c'est-à-dire pour isoler un faible volume d'encre du reste du liquide présent dans la buse et former une nouvelle surface à partir de ce volume. Cette énergie est proportionnelle à la viscosité et à la tension superficielle de l'encre. L'autre partie de l'énergie est convertie sous forme d'énergie cinétique et confère une certaine vitesse à la goutte lors de son trajet.

Pour une même forme de pulse de tension, l'énergie totale transmise à l'encre est proportionnelle à la valeur du potentiel électrique appliqué. La quantité d'énergie consommée pour former les gouttelettes étant toujours identique pour une encre donnée, seule l'énergie cinétique transmise, et donc la vitesse des gouttes, augmente quand la tension augmente. La Figure 76, commentée précédemment, donnant l'évolution de la vitesse d'une goutte en fonction du potentiel appliqué, établie à partir des clichés de la Figure 75, illustre bien ce phénomène. On constate que le changement de pente de la courbe correspond à la tension pour laquelle les satellites apparaissent (25 V).

La forme du satellite est liée au taux de charge de l'encre. Plus le taux de charge augmente et plus la traînée est longue.

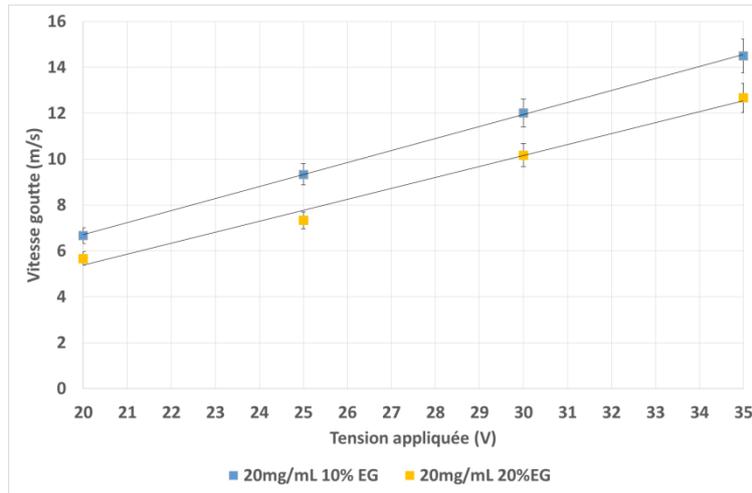


Figure 89 : Evolution de la vitesse de la goutte principale lors de son éjection en fonction du potentiel imposé pour une encre à 20 mg/mL en PANI contenant respectivement 10 et 20% d'éthylène glycol.

Les données de la Figure 89 permettent d'étudier l'évolution de la vitesse de l'encre en fonction du potentiel appliqué pour deux encres de même teneur en PANI, 20 mg/mL mais contenant respectivement 10 et 20% d'éthylène glycol. A potentiel électrique égal, l'encre contenant 10% d'éthylène glycol est éjectée plus rapidement que celle qui en contient 20%. L'éthylène glycol possédant une viscosité supérieure à celle de l'eau, plus son pourcentage est grand plus la vitesse est lente.

4.3.2. Analyse rhéologique et mesure de viscosité

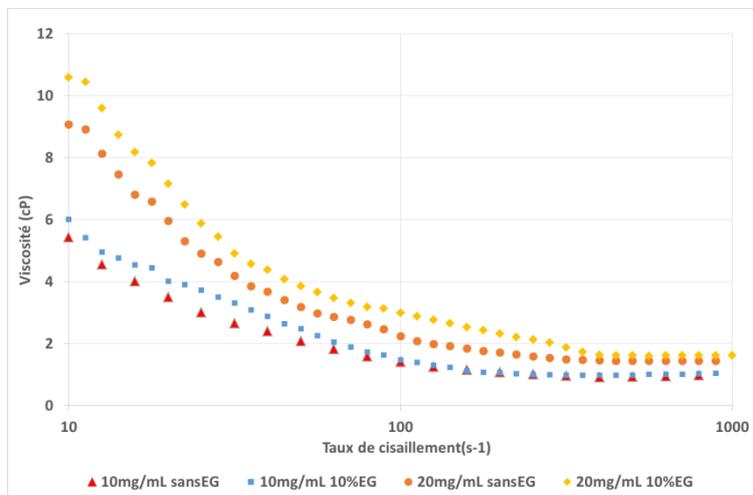


Figure 90 : Analyse rhéologie des encres de teneur 10 et 20 mg/mL en PANI en fonction de la concentration en éthylène glycol.

Afin de confirmer l'hypothèse précédente, des mesures de rhéologie ont été effectuées. La Figure 90 montre que l'ajout d'éthylène glycol permet d'augmenter légèrement la viscosité de l'encre, à teneur en PANI fixée. Cette hausse de viscosité entraîne une baisse de la vitesse d'éjection de l'encre à valeur de tension fixée, comme le montre la Figure 89.

4.3.3. Mesures de tension superficielle

L'augmentation de la teneur de l'encre en PANI s'accompagne d'une baisse de la tension superficielle de celle-ci, comme le montre la Figure 91. En effet, l'agent anti-mousse Tego Foamex 805, additif jouant également le rôle de tensioactif, est incorporé à la dispersion lors de la phase de dispersion-broyage. Ainsi la concentration de cet additif dans l'encre est proportionnelle à la teneur en PANI. Donc plus l'encre est concentrée en PANI, plus il y a de tensioactif présent dans la dispersion et plus la tension superficielle diminue.

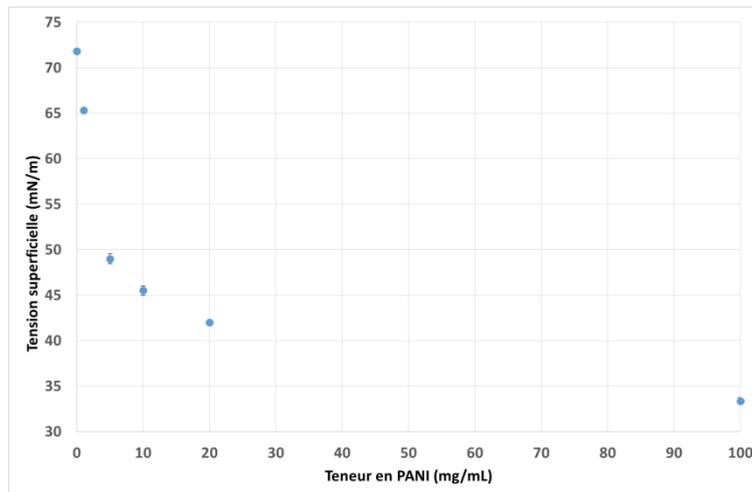


Figure 91 : Evolution de la tension superficielle de l'encre en fonction de la teneur en PANI, sans ajout d'éthylène glycol.

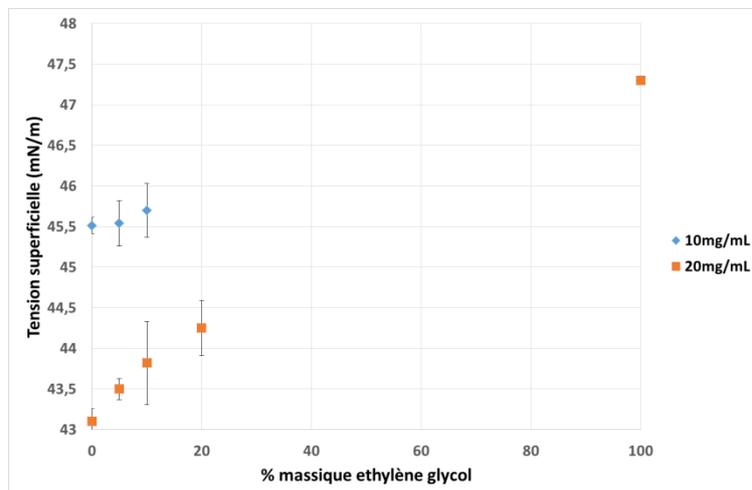


Figure 92 : Evolution de la tension superficielle de l'encre en fonction du %massique d'éthylène glycol, pour une teneur en PANI de 10 et 20 mg/mL.

La Figure 92 montre que l'ajout d'éthylène glycol ne modifie que légèrement la valeur de la tension superficielle de l'encre, en raison de la proximité entre la valeur de la tension superficielle de l'encre sans éthylène glycol dans la gamme de teneur en PANI comprise entre 10 et 20 mg/mL et celle de l'éthylène glycol seul, qui est de 47,3 mN/m à 20°C.

4.3.4. Discussion concernant la formation des satellites

Après analyse de l'ensemble des essais effectués dans le paragraphe 4.2, il apparaît que le comportement des encres au cours de l'éjection peut être classé selon 3 grandes catégories, conformément aux observations précédemment effectuées par Bazilevski sur des encres à base de polymère⁷:

- Formation de satellites, observés pour les faibles teneurs en polymère, jusqu'à 20 mg/mL.
- Elongation de la goutte aux premiers instants de l'éjection puis retour à une goutte de forme sphérique, cas observé après ajout d'éthylène glycol.
- La goutte reste attachée à la buse par un long filament, cas observé pour les encres de teneur 40 mg/mL.

A partir des données présentées dans le paragraphe 4.2 et des mesures présentées dans le paragraphe 4.3, nous souhaitons fournir une interprétation de la présence ou l'absence de satellites en fonction de la composition des encres.

D'après les caractérisations effectuées, l'ajout d'éthylène glycol permettant d'augmenter la viscosité de l'encre, une quantité plus importante d'énergie apportée par la contraction de la membrane piezoélectrique est dissipée. L'énergie cinétique des gouttes est moindre, d'où la diminution de la vitesse des gouttes, ce qui permet d'assurer leur cohésion.

Différentes interprétations sont envisagées dans la littérature.

- ♦ Dong⁸ émet l'hypothèse que pour chaque encre de taux de charge donné, il existe une vitesse limite d'éjection au-delà de laquelle la formation de satellites est inévitable. Ceci semble confirmé par la Figure 75 qui montre que les satellites se forment pour les valeurs de tension supérieures à 25 V dans le cas d'une encre de teneur 1 mg/mL.
- ♦ Dans un mélange eau/éthylène glycol, il se crée un réseau entre les molécules d'eau et d'éthylène glycol⁵, susceptible d'assurer une meilleure cohésion de la goutte. Cependant, la faible variation de la valeur de la tension superficielle de l'encre lors de l'ajout d'éthylène glycol, sur la Figure 92 ne plaide pas en faveur de cette hypothèse. Si cette hypothèse était vérifiée, les variations concernant la valeur de la tension superficielle seraient plus importantes.
- ♦ Perelear⁹ émet l'hypothèse de la formation d'une peau autour des gouttelettes éjectées dans les encres à base de polymères. Dans le cas de gouttes d'encre à base de polystyrène, l'augmentation de la teneur en polymère entraînerait la formation d'une peau à la surface des gouttelettes. Ceci retarderait l'évaporation du solvant au cours du temps de vol et permettrait d'augmenter la cohésion de la gouttelette. Dans le cas des encres à base de PANI on peut penser que sans éthylène glycol, cette peau est présente mais n'est pas suffisante pour retarder l'évaporation de l'eau, d'où la décomposition des gouttes en multiples satellites. L'ajout d'éthylène glycol permet de retarder l'évaporation du solvant, assurant ainsi la cohésion de la goutte.

Cependant, dans l'article en question, la distance parcourue par les gouttes peut aller jusqu'à 20 mm, ce qui constitue une limite à cette interprétation. Dans le cas de nos essais, la distance buse-substrat est de 1 mm. Il semble alors peu probable que cette « peau » ait le temps de se former. En revanche, on peut penser que l'ajout d'éthylène glycol permet de retarder

l'évaporation du solvant ce qui permet d'améliorer la cohésion des gouttes et supprimer dans certains cas la formation de satellites.

- ♦ D'après Hoath,¹⁰ lors de leur passage dans la buse, les encres deviennent très fluides, car soumises à de fort taux de cisaillement, en raison de leur caractère rhéologique fluidifiant. Ensuite, quelques instants après l'éjection, la goutte n'est plus soumise à ces taux de cisaillement élevés et la viscosité de la goutte augmente au cours de son trajet. Cette augmentation de la viscosité empêche la décomposition de la goutte.

Mécanisme proposé dans le cadre des encres à base de PANI

L'augmentation de la teneur en PANI entraîne une hausse de la viscosité de l'encre. On observe alors une augmentation de la longueur de la queue derrière la partie sphérique de la goutte. Pour un taux de PANI donné, il existe une vitesse limite d'éjection. En dessous de cette vitesse la queue a le temps de rattraper la partie sphérique sans se détacher. Au-dessus, la queue se détache et forme un ou plusieurs satellites. L'éthylène glycol permet d'augmenter la viscosité de l'encre. A tension appliquée constante, la vitesse de la goutte diminue, permettant à partir d'une certaine concentration de passer en dessous de la vitesse limite définie plus haut.

Le cas des encres à 40 mg/mL en PANI montre que cet effet ne permet pas de compenser tous les défauts d'une encre, dans le cas des teneurs en PANI élevées. On peut également penser qu'en raison de l'augmentation du point d'ébullition de l'encre quand on ajoute de l'éthylène glycol, l'évaporation du solvant lors du temps de vol est minimisée, ce qui augmente la cohésion de la goutte.

4.3.5. Bilan/discussion des résultats

Le Tableau 27 donne la composition de l'encre retenue pour la phase suivante d'intégration d'une couche de PANI imprimée dans un composant pour l'électronique organique.

| Composant | % massique |
|------------------------|-------------------|
| Eau DI | 77,35 |
| PANI | 2 |
| Tego Foamex 805 | 0,05 |
| Solsperse 46000 | 0,1 |
| Ethylène Glycol | 20 |
| Plast S 70-6 | 0,5 |

Tableau 27 : Composition de l'encre conductrice retenue pour la suite des essais.

Les grandeurs caractéristiques de l'encre retenue, ainsi que les nombres sans dimensions associés, les nombres de Weber We , de Reynolds Re et Z , définis dans le chapitre 1.3 peuvent être calculés.

| Paramètre | Valeur |
|------------------------------|----------------------|
| Vitesse des gouttes (m/s) | 7,2 |
| Viscosité (Pa.s) | $1,63 \cdot 10^{-3}$ |
| Tension superficielle (N/m) | $43,9 \cdot 10^{-3}$ |
| Distance caractéristique (m) | $22 \cdot 10^{-6}$ |
| Densité (Kg/m ³) | 1000 |
| Re | 100 |
| We | 33 |
| Oh | 0,058 |
| Z | 17,3 |

Tableau 28 : Nombres et grandeurs caractéristiques associés à l'encre retenue à l'issue des essais d'impression, pour une tension de 25 V.

Les données du Tableau 28 montrent que le nombre Z associé à l'encre imprimée est de 17,3.

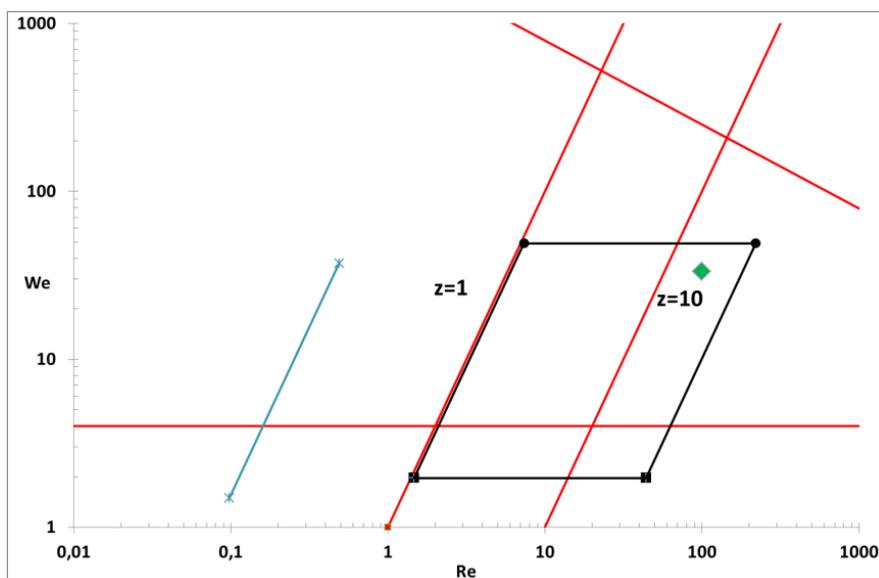


Figure 93 : Zone de compatibilité des encres avec l'impression jet d'encre, en fonction des nombres Re et We associés à chaque encre, d'après Derby¹¹. L'encre retenue est représentée par le losange vert.

La Figure 93 permet de situer notre encre formulée par rapport aux spécifications propres à l'impression jet d'encre dont les limites ont été fixées dans les travaux de Derby et al¹¹.

- Pour rappel, l'abaque bleue sur la gauche est associée aux propriétés de la dispersion avant formulation, définie dans le chapitre 3.
- Le quadrilatère délimité par les 4 abaques rouges correspond à la zone optimale pour le jet d'encre définie par Derby.
- La zone délimitée par le quadrilatère noir correspond à la zone définie après les premiers essais de formulation décrits à la fin du chapitre 3.
- Enfin, le losange vert correspond à l'encre conductrice formulée lors des essais d'impression et retenue pour la suite des travaux.

Comme expliqué dans le chapitre bibliographique, à chaque encre d'imprimerie est associé un nombre Z. Pour notre encre, $Z = 17$. Ces résultats sont en désaccord avec les résultats énoncés par Derby¹¹, selon qui Z doit être compris entre 1 et 10 ou Jang¹² pour qui Z doit être compris entre 4 et 14 pour qu'une encre soit imprimable. En revanche, ils semblent en accord avec les résultats de de Gans¹³ et de Tekin¹⁴ pour qui il est possible d'imprimer des encres pour des valeurs de Z respectivement de 91

et 60. Pour ces auteurs, un des paramètres les plus importants lors de la formation des gouttes est la vapeur de pression saturante du mélange eau/éthylène glycol, qui influe sur la dynamique de séchage. Ce paramètre n'est pas pris en compte dans le calcul de Z.

Il apparaît suite aux essais que même si deux encres possèdent un nombre Z voisin et que ses caractéristiques (viscosité, tension superficielle ...) sont voisines, elles ne présenteront pas forcément la même qualité d'impression, notamment à travers la présence ou non de satellites, en fonction de la nature de la charge.

Il semble que le cas des encres à base de polymères doit être considéré avec précautions en raison du caractère rhéo-fluidifiant de ces matériaux, qui entraîne une variation de la viscosité de l'encre au cours de son éjection. Néanmoins les travaux de Derby permettent tout de même de définir un cadre solide pour le premier stade de formulation des encres comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. Il appartient ensuite à chacun, en fonction de l'encre à imprimer de procéder à des tests d'impression et corriger qualitativement les défauts éventuellement observés.

4.4. Caractérisation du motif imprimé

Les paragraphes précédents étaient principalement consacrés aux caractérisations physico chimiques de l'encre, au cours du temps de vol. Les paragraphes suivants sont consacrés aux caractérisations de la PANI sous forme de couche mince imprimée.

4.4.1. Propriétés optoélectroniques

4.4.1.1. Evolution de la résistance surfacique en fonction du nombre de passages d'impression

Les essais d'impression suivants sont réalisés sur substrat de verre, permettant ainsi de mesurer l'épaisseur des dépôts avec davantage de précision. En raison de la plus faible énergie de surface du verre par rapport à la tension superficielle de l'encre, un traitement de surface est nécessaire comme le montrent les données du Tableau 29. La méthode de traitement de surface sélectionnée est le traitement par plasma atmosphérique, en raison de sa rapidité. Celui-ci permet d'augmenter sensiblement la tension superficielle du verre, la rendant supérieure à l'énergie de surface de l'encre.

| Tension superficielle de l'encre | Energie de surface du verre avant traitement | Energie de surface du verre après traitement |
|----------------------------------|--|--|
| 44,3 mN/m \pm 0,1 | 38,4 mN/m \pm 0,1 | 67,5 mN/m \pm 0,1 |

Tableau 29 : Energie de surface du verre avant et après traitement de surface par plasma atmosphérique et comparaison par rapport à la tension superficielle de l'encre imprimée.

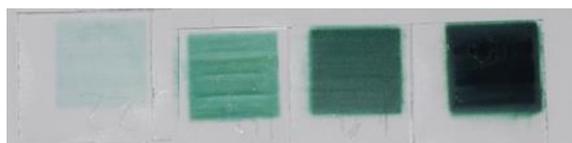


Figure 94 : Couches minces de PANI imprimées sur substrat de verre, après respectivement 1, 4, 8 et 23 passages d'impression.

Les essais suivants consistent à imprimer des couches de PANI d'épaisseur croissante, visibles sur la Figure 94 afin de mesurer l'influence de l'épaisseur du film.

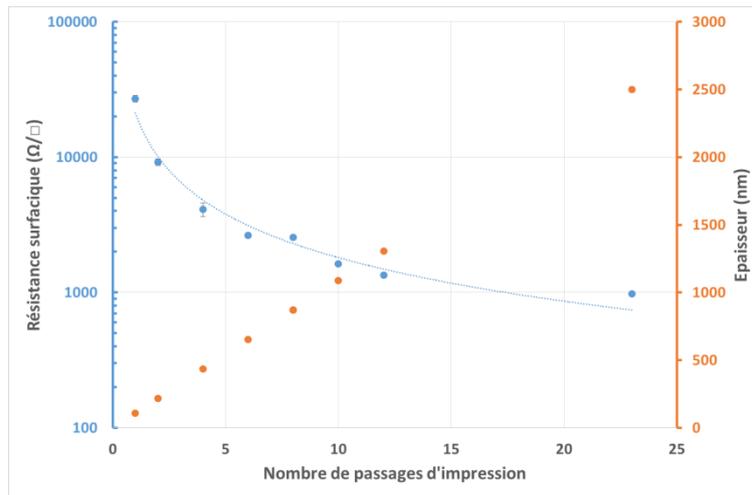


Figure 95 : Evolution de la résistance surfacique des couches minces imprimées et de leur épaisseur en fonction du nombre de passages d'impression

Nous souhaitons à minima atteindre une valeur cible de $1000 \Omega/\square$. Les mesures de résistance surfacique présentés en Figure 95 indiquent qu'une épaisseur de $2,3 \mu\text{m}$ est nécessaire pour atteindre cet objectif soit 23 passages d'impression.

4.4.1.2. Evaluation du rapport conductivité/transparence

En vue d'une éventuelle utilisation comme électrode transparente pour des applications futures, nous avons souhaité évaluer la potentialité de l'encre de PANI.

La transmittance des couches minces de PANI imprimées en fonction de leurs épaisseurs est présentée en Figure 96. Il est évident qu'en l'état l'encre de PANI ne pourra être utilisée comme électrode transparente car seule une épaisseur inférieure à 50 nm permet d'atteindre une transmittance supérieure à 80 %.

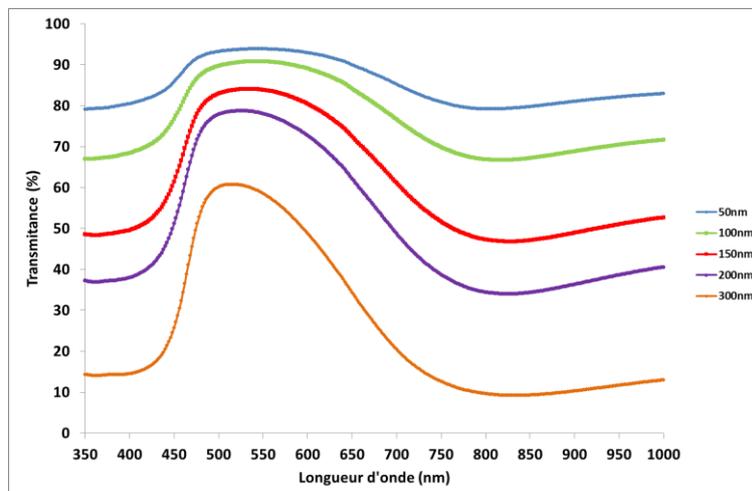


Figure 96 : Evolution de la transmittance d'une couche mince de PANI imprimée en fonction de son épaisseur.

La Transmittance et la résistance surfacique d'une couche mince conductrice sont reliées par la relation suivante¹⁵⁻¹⁸ :

$$T(\lambda) = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_{\square}} * \frac{\sigma_{OP}}{\sigma_{DC}}\right)^{-2} \quad (1)$$

Avec :

- T : La transmittance de la couche mince
- Z_0 : l'impédance caractéristique du vide = 377Ω
- R_{\square} : la résistance surfacique de la couche mince (Ω/\square)
- σ_{op} : la conductivité optique du matériau ($S.cm^{-1}$)
- σ_{DC} : la conductivité électrique du matériau ($S.cm^{-1}$)

Le rapport $\frac{\sigma_{OP}}{\sigma_{DC}}$, appelé facteur de mérite, permet de caractériser les performances d'un matériau en temps qu'électrode conductrice transparente.

La Figure 97 donne l'évolution de la transmittance à 550 nm en fonction de la résistance surfacique pour les matériaux les plus couramment utilisés en temps qu'électrode conductrice transparente.

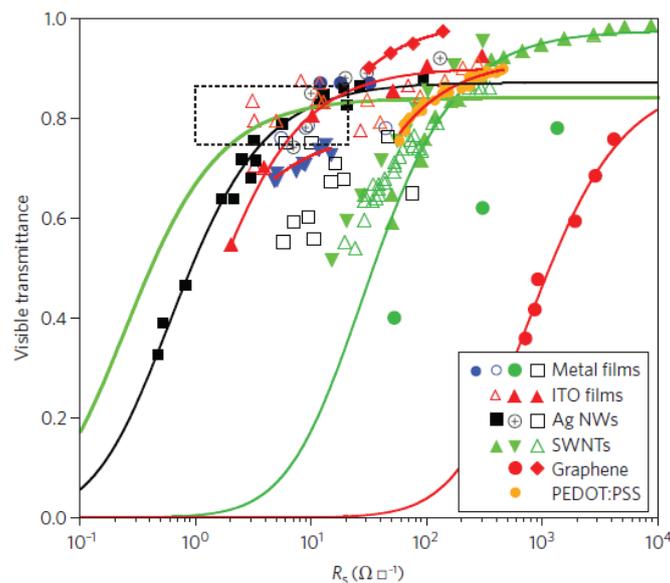


Figure 97 : Evolution de la transmittance en fonction de la résistance surfacique pour les matériaux couramment utilisés en temps qu'électrode conductrice transparente, d'après¹⁶.

Ainsi, connaissant les valeurs de la transmittance pour la longueur d'onde 550 nm et de la résistance surfacique associée pour des couches minces d'épaisseurs différentes, nous pouvons tracer l'évolution de la transmittance en fonction de la résistance surfacique présentée en Figure 98. A partir de ces points expérimentaux, nous pouvons ensuite déterminer la valeur de $\frac{\sigma_{OP}}{\sigma_{DC}}$ qui est de 0,1.

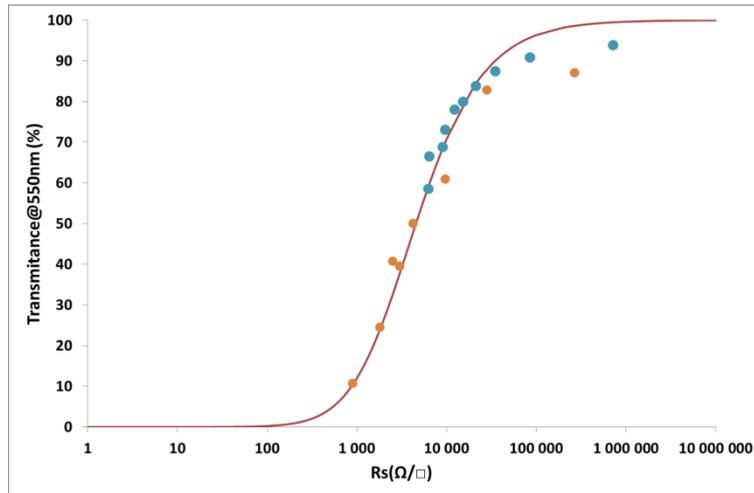


Figure 98 : Evolution de la transmittance à 550nm d'une couche mince de PANI imprimée (points orange) et déposée par spin-coating (points bleus) en fonction de sa résistance surfacique. La courbe rouge est tracée d'après l'équation (1) pour une valeur de $\frac{\sigma_{OP}}{\sigma_{DC}}$ de 0,1.

De plus, nous constatons que les points définis sur des couches minces réalisées par spin-coating (points bleus) et celles réalisées par impression (points orange) suivent la même tendance sur l'abaque, ce qui prouve que l'impression jet d'encre n'altère pas les propriétés du matériau.

Ces résultats nous montrent que la PANI utilisée dans ces travaux n'est pas adaptée pour une utilisation en tant qu'électrode transparente. Nous l'utiliserons donc comme électrode conductrice pour remplacer l'électrode métallique supérieure.

4.4.2. Morphologie des couches imprimées

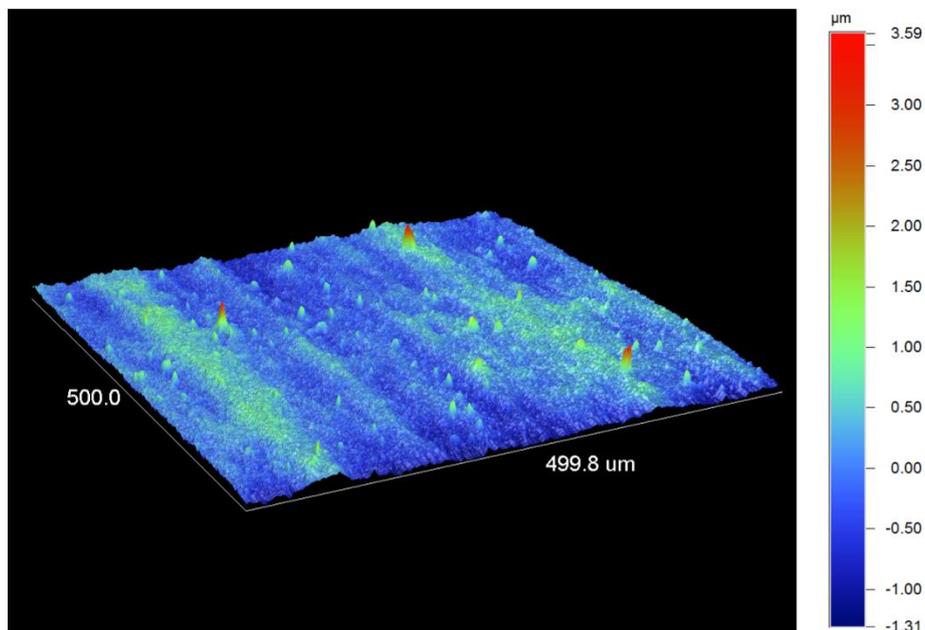


Figure 99 : Analyse surfacique de la rugosité d'une couche de PANI imprimée d'épaisseur 2.5μm par profilométrie optique.

L'analyse surfacique par profilométrie optique d'un motif imprimé de 2,5 μm d'épaisseur est visible sur la Figure 99. Des lignes sont visibles à la surface du film imprimé, perpendiculaire à l'axe des X dans

l'axe de déplacement de la tête d'impression. Cependant la continuité du motif n'est pas remise en cause.

Conclusion

Dans la suite des travaux, l'encre utilisée sera une encre de teneur en PANI de 20 mg/mL et contenant 20% d'éthylène glycol en masse ainsi que divers additifs. Les travaux de formulation ont permis d'aboutir progressivement à l'obtention d'une telle encre présentant les propriétés suivantes :

- Cette encre permet d'éjecter des gouttelettes ne se décomposant pas au cours du temps de vol et dont la trajectoire est rectiligne.
- Il est possible d'imprimer le contenu d'un réservoir entier, soit 1,5 mL, tout en conservant la qualité et la stabilité d'impression initiale tout au long du processus.
- L'impression du contenu d'un réservoir permet d'atteindre une épaisseur de dépôt de 2,5 μm pour une résistance surfacique inférieure à $1000 \Omega/\square$, pour un motif de 1 cm^2 .

A l'issue de cette phase des travaux, l'ensemble des problématiques définies au début de chapitre ont été résolues l'une après l'autre. Nous disposons maintenant d'une encre imprimable et conductrice à base de polyaniline dispersée en phase aqueuse.

En ce qui concerne les propriétés physico-chimiques de l'encre, les principales conclusions sont les suivantes :

- L'encre possède un comportement rhéo-fluidifiant car la viscosité de l'encre diminue avec le taux de cisaillement.
- L'éthylène glycol, utilisé en tant que co-solvant, n'a que très peu d'influence sur la tension superficielle de l'encre. En revanche, il permet d'augmenter la viscosité de l'encre à teneur en PANI fixée. Cette augmentation de la viscosité entraîne une diminution de la vitesse d'éjection des gouttes lors de l'impression et permet d'assurer la cohésion des gouttelettes lors du trajet buse-substrat.
- Il joue également le rôle d'humectant car il empêche à la fois le séchage de l'encre dans la tête d'impression mais aussi son séchage trop rapide sur le substrat.
- Notre principale crainte concernait un éventuel bouchage des buses d'impression mais ce phénomène n'est pas observé pour les encres de teneur inférieure ou égale à 20 mg/mL.

Cette phase de travaux a également prouvé l'intérêt d'utiliser l'imprimante en tant qu'outil de caractérisation à part entière. Au cours de l'optimisation de la forme des gouttelettes, les valeurs quantitatives des différents paramètres comme la viscosité ou la tension superficielle deviennent secondaires par rapport à l'observation de l'aspect des gouttelettes.

Ces couches imprimées par jet d'encre vont maintenant être insérées dans des cellules photovoltaïques organiques en remplacement de l'électrode métallique.

Références

1. <http://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/dmp-2800/index.html>
2. Teichler, A., Perelaer, J. & Schubert, U. S. Inkjet printing of organic electronics – comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments. *J. Mater. Chem. C* **1**, 1910 (2013).
3. <<http://www.heraeus-clevios.com/>>
4. Seerden, K. A. *et al.* Ink-Jet Printing of Wax-Based Alumina Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2514–2520 (2001).
5. Zhang, J. B. *et al.* Hydrogen bonding interactions between ethylene glycol and water: density, excess molar volume, and spectral study. **51**, 420–426 (2008).
6. Gomes, T. C., Constantino, C. J. L., Lopes, E. M., Job, A. E. & Alves, N. Thermal inkjet printing of polyaniline on paper. *Thin Solid Films* **520**, 7200–7204 (2012).
7. Bazilevskii, A. V., Meyer, J. D. & Rozhkov, A. N. Dynamics and breakup of pulse microjets of polymeric liquids. *Fluid Dyn.* **40**, 376–392 (2005).
8. Dong, H., Carr, W. W. & Morris, J. F. An experimental study of drop-on-demand drop formation. *Phys. Fluids* **18**, 072102 (2006).
9. Perelaer, J. *et al.* Droplet Tailoring Using Evaporative Inkjet Printing. *Macromol. Chem. Phys.* **210**, 387–393 (2009).
10. Hoath, S. D., Jung, S., Hsiao, W.-K. & Hutchings, I. M. How PEDOT:PSS solutions produce satellite-free inkjets. *Org. Electron.* **13**, 3259–3262 (2012).
11. Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 395–414 (2010).
12. de Gans, B.-J., Duineveld, P. C. & Schubert, U. S. Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments. *Adv. Mater.* **16**, 203–213 (2004).
13. Tekin, E., Smith, P. J. & Schubert, U. S. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter* **4**, 703 (2008).
14. Jang, D., Kim, D. & Moon, J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir* **25**, 2629–2635 (2009).
15. Wessling, B. New Insight into Organic Metal Polyaniline Morphology and Structure. *Polymers* **2**, 786–798 (2010).
16. Ellmer, K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nat. Photonics* **6**, 809–817 (2012).
17. Scardaci, V., Coull, R. & Coleman, J. N. Very thin transparent, conductive carbon nanotube films on flexible substrates. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 023114 (2010).
18. Dressel, M. & Gréuner, G. *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter.* (Cambridge University Press, 2002).

Chapitre 5

***Intégration de la polyaniline
imprimée dans un composant
pour l'électronique organique***

Table des matières du chapitre 5

| | |
|---|-----|
| Introduction..... | 151 |
| 5.1. Présentation des cellules photovoltaïques organiques | 151 |
| 5.1.1. Principe de fonctionnement..... | 151 |
| 5.1.2. Caractérisation des dispositifs..... | 152 |
| 5.1.3. Architectures des cellules solaires | 154 |
| 5.1.3.1. La structure directe | 155 |
| 5.1.3.2. La structure inverse | 155 |
| 5.2. Mesure du travail de sortie par sonde de Kelvin | 155 |
| 5.3. Méthodes de fabrication | 156 |
| 5.3.1. Lavage des substrats | 157 |
| 5.3.2. Dépôt du ZnO | 157 |
| 5.3.3. Dépôt de la couche active | 157 |
| 5.3.4. Dépôt de l'électrode du dessus..... | 158 |
| 5.4. Réalisation des dispositifs | 158 |
| 5.4.1. Dépôt de l'électrode de PANI sur la couche active | 158 |
| 5.4.2. Intégration d'une couche intermédiaire de V_2O_5 | 161 |
| Conclusion | 164 |
| Références..... | 165 |

Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à l'intégration de l'encre conductrice à base de PANI, dont la synthèse, la formulation et le dépôt par jet d'encre ont été présentés dans les chapitres 2, 3 et 4, en tant qu'électrode supérieure imprimée dans une cellule solaire organique. Cette phase des travaux a été réalisée en utilisant les moyens de fabrication, de dépôt et de caractérisation de la plateforme ELORGA au sein laboratoire IMS de Bordeaux.

Les travaux présentés dans le chapitre précédent ont permis d'aboutir à une encre conductrice imprimable. La dernière étape des travaux de la thèse consiste à valider la fonctionnalité de l'encre, une fois intégrée dans un composant électronique. A ce stade, de nouvelles problématiques entrent en jeu. Elles concernent la compatibilité de la couche imprimée avec la couche inférieure.

Cette compatibilité doit être vérifiée en ce qui concerne :

- L'orthogonalité des solvants, de sorte que le mélange eau-éthylène glycol de l'encre ne dissolve pas la couche inférieure.
- L'énergie de surface de la couche inférieure, qui doit être supérieure à la tension superficielle de l'encre, afin que celle-ci s'étale correctement et forme un film continu.
- Les niveaux énergétiques des couches afin que le transport des charges jusqu'à l'électrode s'effectue correctement.

La fabrication de cellules solaires contenant une couche de PANI imprimée, outre le fait de permettre de tester l'efficacité de notre encre conductrice, permet de réaliser une électrode organique imprimée, proposant ainsi une alternative moins coûteuse à l'évaporation sous vide, à la fois en termes de matériau, par remplacement de l'argent, et en termes de méthodes de dépôt.

5.1. Présentation des cellules photovoltaïques organiques

Dans cette partie nous ne ferons pas une présentation exhaustive des cellules photovoltaïques organiques. Seules les notions utilisées dans la suite du manuscrit seront détaillées.

5.1.1. Principe de fonctionnement

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de convertir l'énergie solaire en électricité. Elle est composée d'un empilement de plusieurs couches de matériaux : une couche photoactive absorbante, des couches de transport de charge et deux électrodes. La couche photoactive est en

général composée d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur d'électrons (

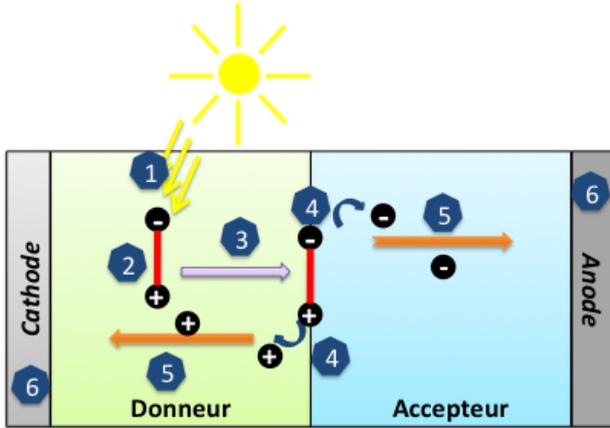


Figure 100), en bicouche ou en mélange. L'absorption de photons par la couche photoactive (Figure 100-1) résulte en la création d'excitons (paires « électron-trou » liées, Figure 100-2). Les excitons diffusent à l'interface entre matériau donneur et accepteur (

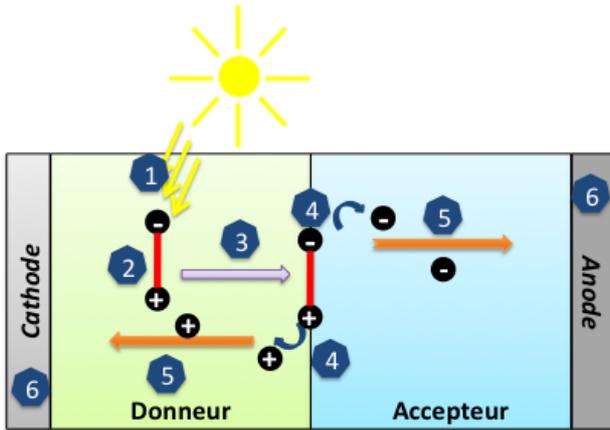


Figure 100-3) puis se dissocie en un électron (e^-) et un trou (h^+) libres (

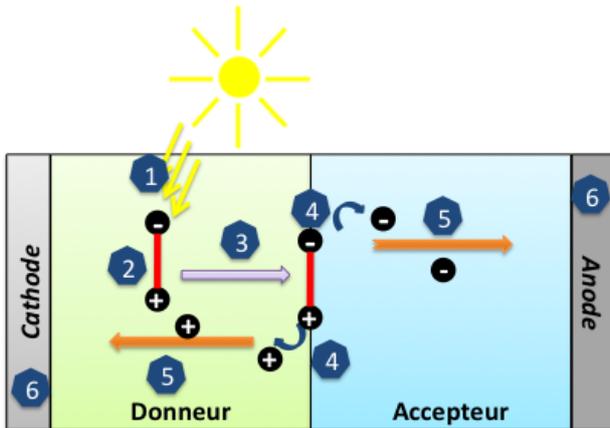
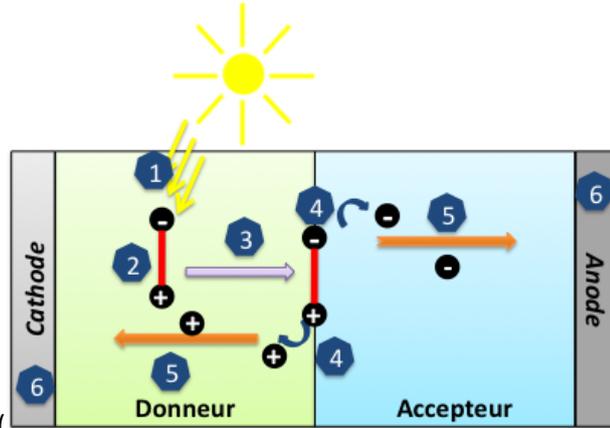


Figure 100-4). Enfin, les électrons et les trous sont transportés respectivement par l'accepteur et le



donneur vers les électrodes (

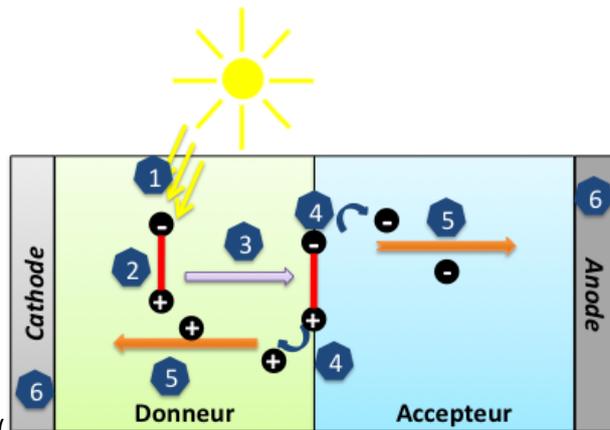


Figure 100-5) afin d'y être collectés (

Figure 100-6).

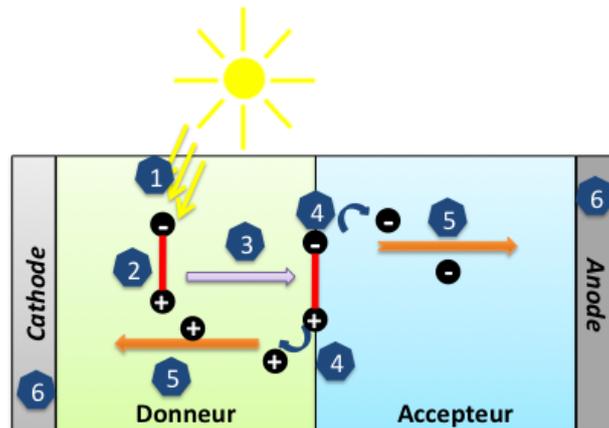


Figure 100 : Schéma de principe du fonctionnement d'une cellule solaire

Les premiers modèles de cellules photovoltaïques organiques étaient réalisés en déposant le donneur et l'accepteur en deux couches distinctes, formant une hétérojonction planeaire (Figure 101a). Tang¹, en 1986, utilise la superposition d'une couche de Phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'une couche de dérivé du Pérylène Tetracarboxylique (PTC) afin de réaliser le premier exemple de cellule solaire à hétérojonction planeaire. Le rendement mesuré est de 1%. La découverte du Buckminster fullerene (C60), très efficace en tant qu'accepteur d'électrons dans les cellules solaires organiques. Sariciftci² fut le premier, en 1993 à intégrer le C60 dans une cellule solaire en réalisant une hétérojonction bicouche

poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV)/C60. Le domaine de dissociation des excitons est alors limité à l'interface entre les deux matériaux donneur et accepteur. Dans les cellules à hétérojonction volumique le donneur et l'accepteur sont mélangés^{3,4}. La surface de l'interface donneur/accepteur est ainsi augmentée, ce qui permet d'obtenir un réseau interpénétré entre le donneur et l'accepteur dans l'ensemble du volume de la couche active (Figure 101b). Ainsi les sites disponibles pour assurer la dissociation des excitons sont plus nombreux, ce qui permet d'augmenter l'efficacité de la cellule solaire. La première cellule solaire à hétérojonction volumique a été réalisée par Yu⁵ en 1995, à partir d'un mélange MEH-PPV/[6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PC₆₁BM).

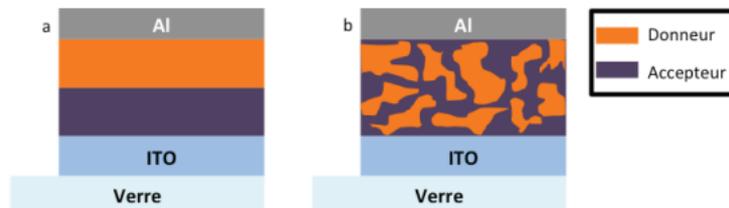


Figure 101 : Hétérojonction bicouche (a) et hétérojonction volumique (b)

5.1.2. Caractérisation des dispositifs

Une cellule solaire est caractérisée en réalisant des courbes caractéristiques courant-tension (I-V) ou densité de courant-tension (J-V) visibles sur la Figure 103. A partir de ces courbes sont extraits les paramètres et grandeurs permettant de mesurer l'efficacité de la cellule.

Lorsque la tension est négative, le champ électrique appliqué se superpose au champ électrique interne présent dans la cellule et celui-ci est d'autant plus grand que la valeur absolue de la tension est élevée. A tension nulle seul le champ interne de la cellule est présent et le courant mesuré correspond au **courant de court-circuit**, appelé **J_{sc}**.

L'augmentation du potentiel appliqué entraîne la création d'un champ externe dans la cellule qui s'oppose au champ interne. Le potentiel pour lequel ces deux champs s'annulent, correspond à un courant mesuré nul, et correspond à la tension en circuit ouvert, appelée **V_{oc}**. Dans le cas du photovoltaïque organique cette valeur est liée à la différence de niveau énergétique entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur.

Il existe un point sur la courbe (J-V) pour lequel le produit J.V atteint une valeur maximale. Il s'agit de la puissance maximale **P_{MAX}** générée par le composant, à laquelle sont associés le courant **J_{MAX}** et la tension **V_{MAX}**.

On peut définir un 3^{ème} paramètre, le facteur de forme **FF**, compris entre 0,25 et 1 :

$$FF = \frac{J_{MAX}V_{MAX}}{J_{sc}V_{oc}}$$

Cette grandeur est influencée par la Résistance série (**R_{série}**) et la Résistance parallèle (**R_p**) du circuit électrique équivalent à la cellule solaire (Figure 102).

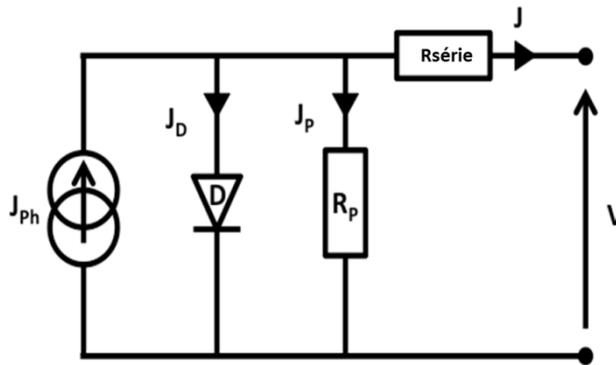


Figure 102 : Circuit électrique équivalent à la cellule solaire

La résistance série est liée à la somme des résistances présentes dans la cellule solaire pouvant s'opposer à la circulation des charges dans le dispositif. Elle dépend de :

- La résistance des matériaux de la couche active
- La résistance des matériaux de l'électrode
- La résistance de contact entre les différentes interfaces
- La résistance liée à la mesure

La résistance série peut être calculée comme l'inverse de la pente de la courbe J-V pour $V = V_{oc}$. Le facteur de forme sera d'autant plus élevé que la résistance série sera faible.

La résistance parallèle représente les pertes de courant à l'intérieur du dispositif. Dans une cellule solaire idéale, R_p tend vers l'infini afin de minimiser les pertes.

Ces pertes sont occasionnées par :

- La recombinaison des excitons
- Des fuites dans les différentes couches
- Des fuites dans les bords de la cellule

Finalement, à partir de toutes ces grandeurs, on calcule le rendement de conversion énergétique, **PCE**

$$PCE = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{IN}}$$

P_{IN} est la valeur de la puissance de la lumière incidente, qui est calibrée à 1000 W/m^2 d'après la norme internationale ISO 9845-1 : 1992.

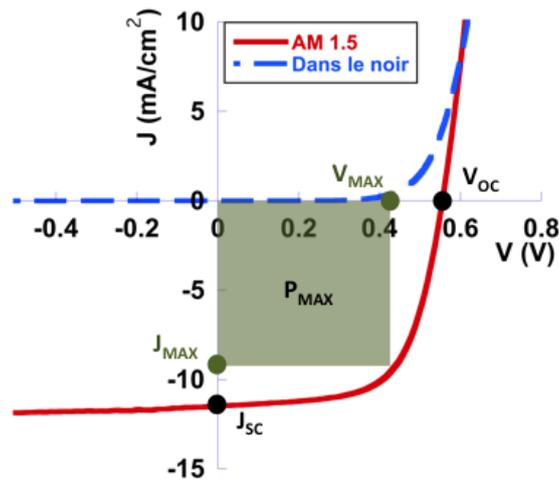


Figure 103 : Courbe J-V d'une cellule solaire organique dans le noir (pointillés bleus) et sous illumination (ligne pleine rouge)

5.1.3. Architectures des cellules solaires

Les architectures des cellules solaires organiques ont évolué par rapports aux premiers dispositifs réalisés dans les années 1980. Les améliorations ont eu pour but d'améliorer les rendements et la stabilité des dispositifs. Aujourd'hui, les deux modèles d'architectures les plus fréquemment rencontrés sont la structure directe et la structure inverse (Figure 104).

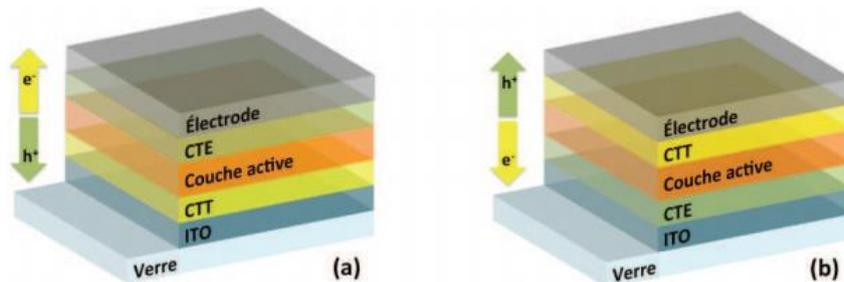


Figure 104 : Cellule solaire organique en structure directe (a) et en structure inverse (b)

5.1.3.1. La structure directe

Il s'agit de la structure utilisée lors des premiers travaux et visible sur la Figure 104a. Elle représentait en 2011 90% des dispositifs publiés dans la littérature⁴. Les trous sont extraits par l'électrode transparente d'ITO. Les électrons sont extraits par l'électrode métallique du dessus qui n'est pas transparente. Le métal le plus couramment utilisé est l'aluminium en raison de son faible travail de sortie adapté à la LUMO de l'accepteur. Afin de faciliter l'extraction des charges, des couches de transport de trous (CTT) et de transport d'électrons (CTE) sont insérées entre la couche active et les électrodes.

Le principal inconvénient de cette structure est son manque de stabilité à l'air libre. En effet, les métaux utilisés, à faible travail de sortie ont tendance à s'oxyder. De plus, le PEDOT:PSS, souvent utilisé comme CTT, est également une source d'instabilité⁶ et son acidité.

5.1.3.2. La structure inverse

La structure inverse est visible sur la Figure 104b. Par rapport à la structure précédente, les trous sont cette fois extraits par l'électrode supérieure métallique (souvent en argent) et les électrons par l'électrode transparente d'ITO. La première cellule présentant cette structure date de 2003⁷, toutefois sans que l'architecture soit qualifiée d'« inverse ». Le terme « inverse » apparaît en 2005 avec les travaux publiés par Sahin⁸ et al et par Glatthaar⁹ et al. Cette fois encore des couches de transport sont intégrées afin de faciliter le transport des charges. L'oxyde de titane (TiO₂) ou l'oxyde de zinc (ZnO) sont couramment utilisés en tant que transporteurs d'électrons. Les couches pour le transport de trous sont généralement des oxydes de métaux de transition comme l'oxyde de molybdène (MoO₃). Le principal avantage de cette structure est sa plus grande stabilité à l'air libre¹⁰, car le PEDOT:PSS n'est pas utilisé et le travail de sortie de l'argent augmente à l'air.

Dans le cadre de nos travaux, puisque l'étape d'impression de la PANI s'effectue à l'air libre, c'est la structure inverse qui sera utilisée.

L'objectif est de remplacer l'électrode d'argent, habituellement déposée par évaporation sous vide en boîte à gants, par une couche de PANI imprimée à l'air libre et sous pression atmosphérique. Ainsi, l'objectif final est de fabriquer une cellule solaire entièrement imprimée et fabriquée par dépôt de matériaux en solution, par spin-coating et/ou impression jet d'encre.

5.2. Mesure du travail de sortie par sonde de Kelvin

Le travail de sortie de la PANI est mesuré à l'aide d'une sonde de Kelvin. Cet appareil fonctionne selon le principe du condensateur vibrant. Lorsque 2 surfaces métalliques proches sont reliées par un courant électrique, les électrons vont circuler du matériau ayant le plus faible travail de sortie vers le matériau de plus haut travail de sortie. L'un sera chargé négativement et l'autre positivement. Un champ électrique se crée entre les 2 surfaces et les niveaux de Fermi des 2 matériaux de sortie s'alignent. Si on soumet le champ électrique à un contre potentiel $-\Delta V_C$ le transfert d'électron s'arrête. En pratique, la sonde vibre à une fréquence ω , ce qui entraîne la création d'un courant alternatif, qui s'annule quand un potentiel $-\Delta V_C$ est appliqué.

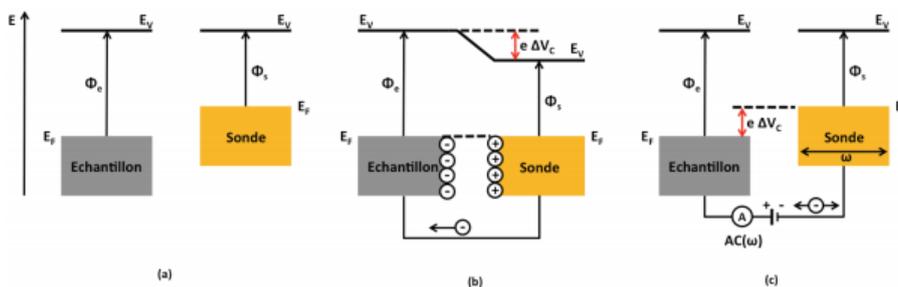


Figure 105 : Schéma de principe de mesure du travail de sortie par la sonde de Kelvin

La valeur du travail de sortie est déterminée à partir d'un matériau de référence dont le travail de sortie est déjà connu. Dans notre cas il s'agit de graphène pyrolytique hautement ordonné (HOPG), dont le travail de sortie est de 4,65 eV. L'encre à base de PANI est déposée par jet d'encre sur substrat de verre. Le champ électrique entre les deux surfaces s'annule pour un contre potentiel de 0,1 eV. Le travail de sortie de la PANI est donc de 4,75 eV. Le travail de sortie de l'argent est de 4,7 eV, il est donc

possible, du point de vue des niveaux énergétique de remplacer l'électrode d'argent par une électrode de PANI.

Des mesures précédentes effectuées au laboratoire par voltamétrie cyclique ont donné une valeur du niveau HOMO pour la PANI de 4,8-4,9 eV, ce qui est cohérent avec les mesures effectuées avec la sonde de Kelvin.

5.3. Méthodes de fabrication

Par rapport aux cellules solaires habituellement fabriquées au laboratoire IMS, nous proposons une structure entièrement imprimée, constituée de matériaux déposés en voie liquide. Le principal intérêt est d'éviter l'utilisation de la technique d'évaporation sous vide. Le procédé de fabrication est présenté en Figure 106 et détaillé dans les paragraphes suivants.

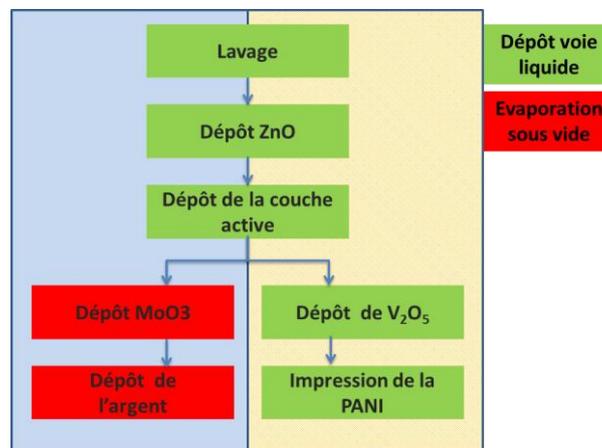


Figure 106 : Comparaison des méthodes de dépôt employées selon le protocole de fabrication conventionnel (à gauche) et selon le protocole mis en œuvre dans le cadre de notre étude (à droite) pour la réalisation de cellules solaires.

5.3.1. Lavage des substrats

Les substrats utilisés sont des lames de verre de dimension 15x15 mm² et d'épaisseur 0,7 mm, recouverts sur les 2/3 de la surface par une couche transparente d'oxyde d'indium (ITO) d'épaisseur 150 nm, et de résistance surfacique de 10 Ω/□. Ces substrats sont fournis par Visontek.

L'étape de lavage des substrats a pour but de supprimer toute trace de contamination organique à la surface de ceux-ci. Ils sont lavés successivement dans 3 bains ultrasoniques, respectivement composés d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol. La durée de chaque bain est de 15 minutes. Les substrats sont ensuite séchés puis sont soumis à un traitement UV-ozone durant 15 minutes afin d'augmenter l'énergie de surface pour faciliter l'étalement des couches supérieures.

5.3.2. Dépôt du ZnO

La couche d'oxyde de zinc joue le rôle de CTE. L'encre est préparée en mélangeant 196 mg de zinc acétate dihydrate (Aldrich) (Figure 107) qui joue le rôle de précurseur et 54 µL d'éthanol amine dans 6 mL d'éthanol. La solution est maintenue sous agitation à 45 °C durant 2 heures puis maintenue sous agitation à température ambiante ensuite.

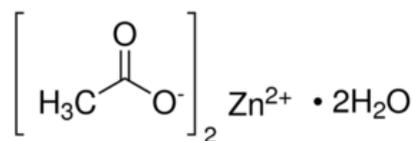


Figure 107 : Structure de l'acétate de zinc dihydrate

L'oxyde de zinc est déposé par spin-coating à 1000 tr/min durant 60 s. Une fine bande est ensuite retirée à l'aide d'un coton-tige imbibé d'éthanol afin de permettre la prise de contact entre l'ITO et l'électrode métallique supérieure. Après dépôt, l'échantillon subit un recuit à 180 °C durant 1 heure à l'air libre.

5.3.3. Dépôt de la couche active

La couche active est réalisée à partir d'une solution de poly(3-hexylthiophène (P₃HT) et de [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PC₆₁BM). Ce couple de matériau est le plus couramment utilisé pour la réalisation des cellules solaires organiques¹¹. La solution est composée de 20 mg de P₃HT régio-régulier (Plextronic, M_w = 100 000 g/mol) (Figure 108B) et 20 mg de PC₆₁BM (Solaris) (Figure 108A) dissous dans 1 mL d'ortho dichlorobenzène (Aldrich, pureté =99%, anhydre). Cette solution est déposée par spin-coating à 1000 tr/min durant 30 s. A la fin du dépôt, la couche n'est pas totalement sèche. Le substrat est placé dans une boîte de Pétri fermée afin de terminer le séchage sous vapeur saturée de solvant et favoriser une bonne nano-organisation de la couche entre domaines de donneur et d'accepteur.



Figure 108 : Structure du du P₃HT (A) et PC₆₁BM (B)

5.3.4. Dépôt de l'électrode du dessus

Selon l'approche conventionnelle, les deux dernières couches sont déposées par évaporation sous vide, à une pression de 10⁻⁶ mbar. Le transporteur de trous, composé d'oxyde de Molybdène (MoO₃) d'épaisseur 20 nm est tout d'abord déposé suivi de l'électrode métallique (environ 100 nm) évaporée à travers un pochoir afin de réaliser le motif souhaité.

Dans notre étude, l'électrode du dessus est constituée de PANI imprimée, à partir de l'encre conductrice mise au point dans le chapitre 4. Le motif déposé est identique à celui évaporé sous vide.

Il est conçu en utilisant le logiciel de l'imprimante jet d'encre. L'impression jet d'encre est réalisée à l'air libre, à température ambiante.

La valeur de l'énergie de surface de la couche active a été mesurée à 24,9 mN/m par la méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (OWRK)^{12,13}. Elle est plus faible que la tension superficielle de l'encre qui est de 44,4 mN/m, ce qui n'est pas favorable au dépôt de l'encre. Les cellules solaires seront donc réalisées selon deux approches :

- Impression de la PANI sur la couche active après un traitement de surface approprié.
- Impression de la PANI sur une couche intermédiaire hydrophile.

5.4. Réalisation des dispositifs

5.4.1. Dépôt de l'électrode de PANI sur la couche active

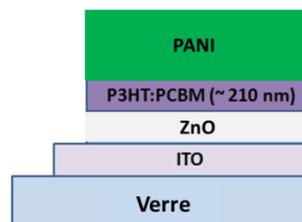


Figure 109 : Structure de cellule solaire intégrant la PANI sous forme d'électrode imprimée

Dans un premier temps, l'électrode de PANI est imprimée directement sur la couche active de la cellule solaire (Figure 109). En raison de l'énergie de surface de cette couche (24,9 mN/m) et de la tension superficielle de l'encre conductrice (44,4 mN/m), un traitement de surface est nécessaire afin réaliser le dépôt de la PANI sur la couche active. Dans ce but, cette dernière est soumise à un traitement de surface par plasma atmosphérique durant 30 s. Après traitement, l'énergie de surface de la couche active est supérieure à la tension superficielle de l'encre (Tableau 30) ce qui permet un étalement correct de l'encre.

| Tension superficielle de l'encre | Energie de surface avant traitement de surface | Energie de surface après traitement de surface |
|----------------------------------|--|--|
| 44,4 mN/m±0,1 | 24,9 mN/m±0,1 | 67,0 mN/m±0,1 |

Tableau 30 : Energie de surface de la couche active avant et après traitement de surface

Nous déposons alors différentes épaisseurs d'encre par impression afin d'étudier l'influence de l'épaisseur des électrodes sur les performances des cellules solaires. Le motif est identique au motif déposé habituellement par évaporation des électrodes d'argent. Le nombre de buses d'impression utilisées lors de l'impression est en moyenne de 5 sur 16. Le temps nécessaire pour réaliser un seul passage est de 1 minute. La température du plateau chauffant lors de l'impression est de 50 °C.

Nous avons étudié l'influence du nombre de passages d'impression, et par conséquent de l'épaisseur de l'électrode de PANI sur les performances photovoltaïques des dispositifs obtenus. Nous avons été jusqu'à 8 passages d'impression ce qui conduit à une résistance surfacique de 2600 Ω/□. Il est prévisible que cette valeur élevée de 2600 Ω/□, risque d'être insuffisante pour obtenir de bonnes

performances photovoltaïques. La Figure 110 montre qu'à partir de 8 passages d'impression, la courbe J-V présente un caractère rectifiant caractéristique d'une cellule solaire.

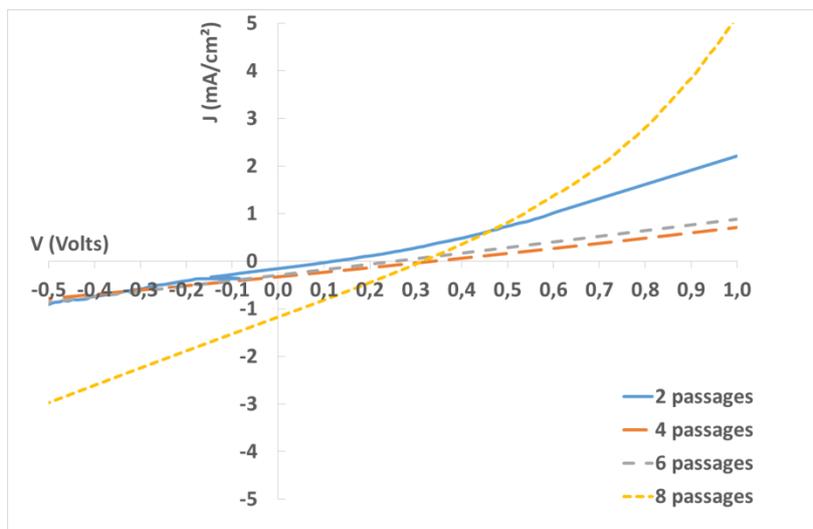


Figure 110 : Courbe (J-V) en fonction du nombre de passages d'impression pour une électrode de PANI imprimée sur la couche active

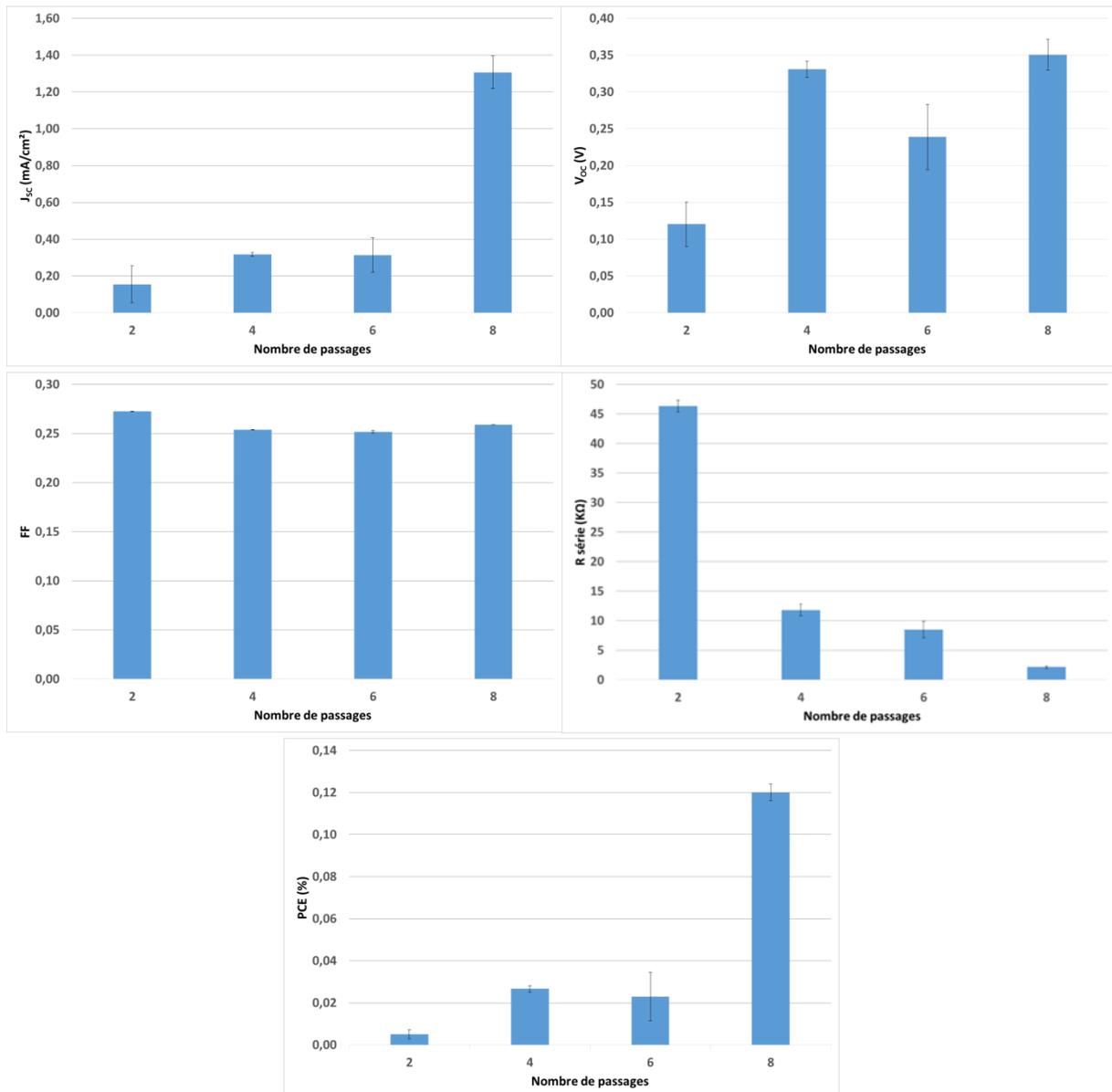


Figure 111 : Evolution des paramètres des cellules solaires en fonction du nombre de passages d'impression

Pour une électrode réalisée par impression de PANI en 8 passages successifs, l'épaisseur de la couche permet d'extraire des électrons et de générer un courant électrique. L'analyse de l'évolution des paramètres de la cellule en fonction du nombre de passages, visibles sur la Figure 111 montre que l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode améliore sensiblement le courant de court-circuit et par suite le rendement de conversion. La résistance série, qui est, entre autres, reliée à la somme des résistances de toutes les couches de la cellule solaire est quant à elle abaissée, ce qui est dû à l'augmentation de la conductivité de l'électrode. Les charges sont plus facilement extraites, ce qui permet d'augmenter la valeur de J_{sc} .

Cependant, la résistance série reste trop élevée pour atteindre des valeurs comparables à celles obtenues en référence avec une électrode d'argent. Il en résulte une valeur de **FF** faible.

Ainsi, par rapport aux cellules de référence la différence de rendement, d'un ordre de grandeur, est due à la valeur élevée de la résistance série $R_{série}$ qui entraîne de faibles valeurs de J_{sc} et de **FF**. On

notera le faible rendement de conversion des cellules de référence (1,5%), ce qui est normal dans le cas d'une cellule inverse ne comportant pas de couche de transport de trous dans sa structure.

| | $J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ | $V_{oc}(\text{V})$ | FF | $R_{série}(\Omega)$ | PCE(%) |
|------------------|---------------------------------|--------------------|------|---------------------|--------|
| PANI | 1,31 | 0,35 | 0,27 | 2000 | 0,12 |
| Référence | 9,7 | 0,40 | 0,39 | 80 | 1,5 |

Tableau 31 : Comparaison des performances pour une cellule solaire avec électrode en PANI imprimée en 8 passages et pour une cellule solaire de référence avec électrode en argent évaporé sous vide

Cette phase d'essais a tout de même permis de montrer que les dispositifs fabriqués sont fonctionnels, même si les performances mesurées sont inférieures d'un ordre de grandeur par rapport aux cellules solaires de référence (Tableau 31).

Nous avons donc choisi de consacrer la suite des essais à la réalisation de modules présentant une structure légèrement différente. L'étude qui suit servira donc de base pour des travaux futurs et nous nous intéresserons surtout à l'évolution des paramètres plutôt qu'aux performances obtenues en valeur absolue

5.4.2. Intégration d'une couche intermédiaire de V_2O_5

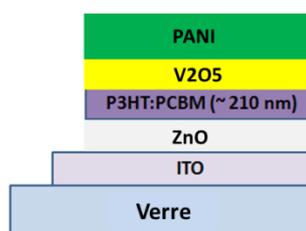


Figure 112 : Structure de cellule solaire intégrant une couche intermédiaire de V_2O_5 entre la couche active et l'électrode de PANI imprimée.

La structure précédente présente l'inconvénient de nécessiter un traitement de surface de la couche active avant dépôt de l'électrode de PANI. Cette étape supplémentaire est susceptible de dégrader cette couche. Cette problématique est résolue en intégrant une couche intermédiaire entre la couche active et l'électrode de PANI imprimée (Figure 112). Cette couche intermédiaire joue un double rôle :

- La surface de la couche d'oxyde est hydrophile, il n'est plus nécessaire d'effectuer un traitement de surface sur la couche active ou sur la couche d'oxyde. Ceci est confirmé par la mesure de l'énergie de surface de cette couche présentée dans le Tableau 32.
- La couche intermédiaire facilite également le transport des trous vers l'électrode.

| Tension superficielle de l'encre | Energie de surface couche active | Energie de surface couche V_2O_5 |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 44,4 mN/m \pm 0,1 | 24,9 mN/m \pm 0,1 | 65,6 mN/m \pm 0,1 |

Tableau 32 : Energie de surface de la couche située sous l'électrode de PANI avant et après dépôt de V_2O_5

Le protocole de fabrication des dispositifs contient une étape supplémentaire, afin de déposer une couche d'oxyde de vanadium (V). L'encre est préparée par voie sol-gel. Le précurseur est le triisopropoxide de vanadium (V) dont la structure est visible sur la Figure 113. 50 mg de précurseur sont dissous dans 9.990 mL d'isopropanol anhydre. On ajoute ensuite un volume de 10 μ L d'acide acétique. La solution est ensuite agitée durant 48 h.

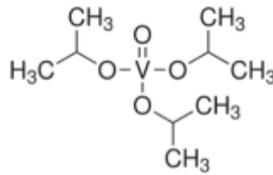


Figure 113 : Structure du triisopropoxide de vanadium (V)

La solution est ensuite déposée par spin-coating à 1000 tr/min durant 60 s. Les échantillons sont laissés au repos durant une heure afin que la couche d'oxyde se forme. Ce procédé permet, à partir d'un précurseur, de réaliser une couche d'oxyde métallique, suite à une hydrolyse des groupements alkoxy puis une condensation des produits hydrolysés.

L'électrode de PANI est ensuite imprimée sur la couche de V_2O_5 sans traitement de surface. La température du plateau chauffant est également de 50 °C. Les caractéristiques des dispositifs réalisés sont visibles sur les Figure 114 et Figure 115. Le nombre de passages a été augmenté à 25 afin d'obtenir une couche plus conductrice.

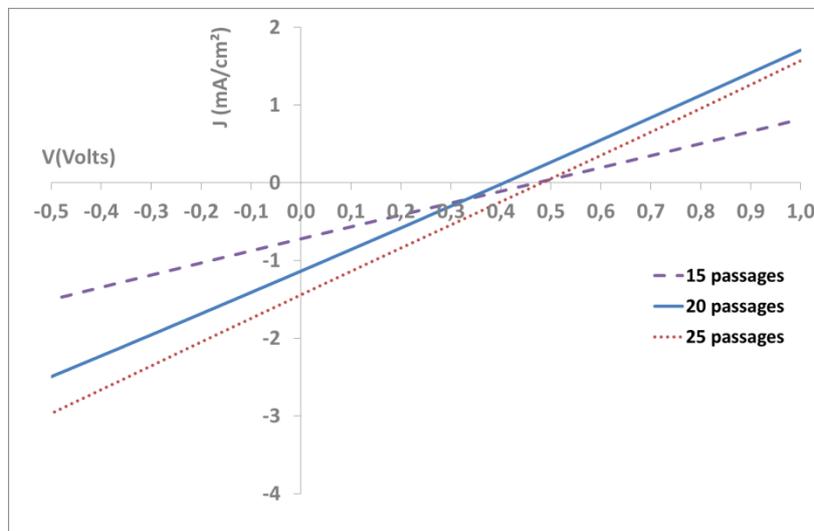


Figure 114 : Courbe (J-V) en fonction du nombre de passages d'impression pour une électrode de PANI imprimée sur une couche de V_2O_5 .

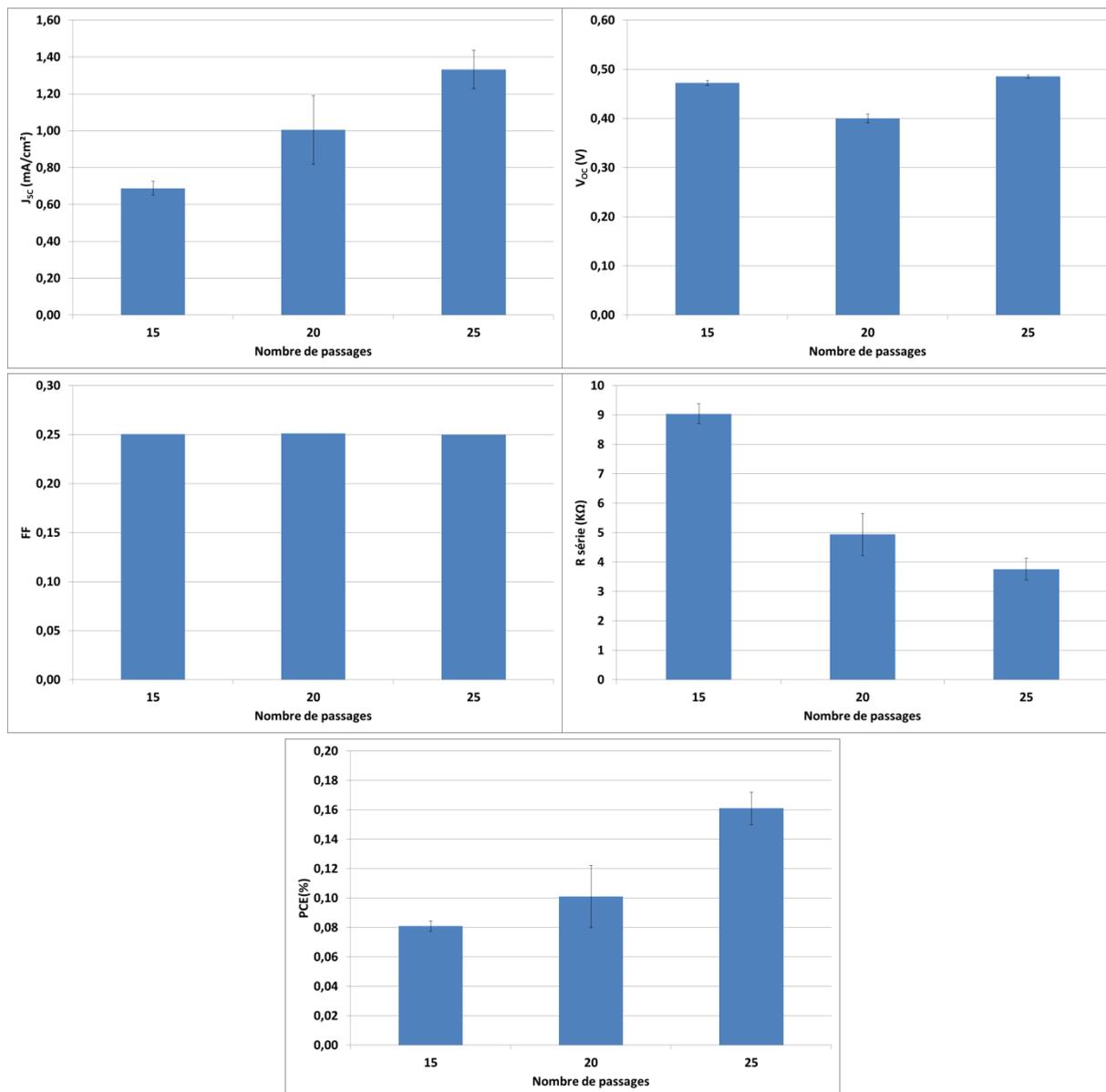


Figure 115 : Evolution des paramètres des cellules solaires en fonction du nombre de passages d'impression

En présence de V_2O_5 , les valeurs de V_{oc} sont plus élevées et sont comprises entre 0,4 et 0,5 V. Pour les autres paramètres la même tendance que précédemment est observée, à savoir une augmentation du courant, du rendement et un abaissement de la résistance série avec le nombre de passages. Cependant les performances des dispositifs à électrode de PANI ne sont pas améliorées, contrairement aux dispositifs de référence avec une électrode en argent dont le rendement passe de 1,5 % à 2,9 % (Tableau 33). Le V_2O_5 a pour but de transporter les trous vers l'électrode chargée de les collecter. Nous pensons que la faible résistance de l'électrode de PANI ne permet pas d'extraire les trous convenablement malgré la présence de l'oxyde de vanadium.

| | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | Rsérie (Ω) | PCE (%) |
|------------------|--------------------------------|--------------|------|---------------------|---------|
| PANI | 1,20 | 0,50 | 0,25 | 3800 | 0,16 |
| Référence | 11,2 | 0,50 | 0,52 | 80 | 2,90 |

Tableau 33 : Comparaison des performances pour une cellule solaire avec électrode en PANI imprimée en 25 passages et pour une cellule solaire de référence avec électrode en argent évaporé sous vide.

Conclusion

En ce qui concerne l'aspect fabrication des cellules solaires, la seule problématique rencontrée concernait la mouillabilité de l'encre conductrice sur la couche inférieure, en raison de la faible énergie de surface de la couche active. Celle-ci a été résolue selon 2 approches :

- Application d'un traitement de surface par plasma atmosphérique sur la couche active.
- Dépôt d'une couche intermédiaire hydrophile et transparente, jouant également le rôle de CTT.

Dans les 2 cas, nous n'avons pas observé de dissolution de la couche inférieure et les électrodes ont pu être déposées correctement, en plusieurs passages successifs afin d'en augmenter l'épaisseur.

Du point de vue des performances mesurées, les cellules solaires dans lesquelles la PANI est intégrée sont fonctionnelles lorsque l'épaisseur déposée est suffisamment élevée. En revanche, les rendements demeurent faibles en raison de la résistance surfacique élevée de la PANI par rapport à l'argent, ce qui se traduit par des valeurs de résistance série supérieures à 2000Ω et des valeurs de J_{sc} inférieures à 2 mA/cm^2 . Les rendements mesurés sont inférieurs d'un ordre de grandeur par rapport aux cellules de référence.

Les voies d'amélioration envisagées seront abordées dans la conclusion générale et les perspectives offertes par l'ensemble des travaux présentés dans la thèse.

Références

1. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
2. Sariciftci, N. S. *et al.* Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 585 (1993).
3. Marin, V. *et al.* Ink-Jet Printing of Electron Donor/Acceptor Blends: Towards Bulk Heterojunction Solar Cells. *Macromol. Rapid Commun.* **26**, 319–324 (2005).
4. Jørgensen, M. *et al.* The state of organic solar cells—A meta analysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **119**, 84–93 (2013).
5. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* **270**, 1789–1791 (1995).
6. Kawano, K. *et al.* Degradation of organic solar cells due to air exposure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3520–3530 (2006).
7. Song, M. Y., Kim, J. K., Kim, K. J. & Kim, Y. K. Photovoltaic characteristics of TiO₂/conjugated polymer junctions. *Synthetic Metals* **137**, (2003).
8. Şahin, Y., Alem, S., de Bettignies, R. & Nunzi, J.-M. Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure. *Thin Solid Films* **476**, 340–343 (2005).
9. Glatthaar, M. *et al.* Organic solar cells using inverted layer sequence. *Thin Solid Films* **491**, 298–300 (2005).
10. Jørgensen, M. *et al.* Stability of Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **24**, 580–612 (2012).
11. Dang, M. T., Hirsch, L. & Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **23**, 3597–3602 (2011).
12. Owens, D. & Wendt, R. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci* **13**, 1741–1747 (1969).
13. Kaelble, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. In: *J. Adhesion 2* (1970), P. 66-81. *J. Adhesion* **2**, 66–81 (1970).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif des travaux de thèse était de synthétiser, formuler et caractériser une encre conductrice et imprimable à base de polyaniline dispersée en phase aqueuse. L'objectif final était l'intégration de cette encre dans un composant pour l'électronique organique.

Les travaux réalisés ont permis de valider l'ensemble des étapes du processus de mise au point de l'encre conductrice et imprimable, jusqu'à l'impression de l'encre en tant qu'électrode supérieure à l'intérieur d'une cellule solaire organique.

Les appareils utilisés lors de la dispersion de la polyaniline en phase aqueuse permettent de préparer des volumes d'encre d'au moins 1 litre. De plus, l'encre obtenue est constituée uniquement de composants à faible impact environnemental, sans solvants volatils et sans que l'utilisateur soit exposé aux nanoparticules de PANI au cours de sa fabrication, puisque celles-ci ne sont observées que lorsque le matériau est dispersé dans l'eau.

Les paragraphes suivants permettent de récapituler les principales conclusions pour chaque grande phase de la mise au point de l'encre.

Synthèses chimiques de la polyaniline

Les travaux de synthèse de la polyaniline présentés dans le chapitre 2 avaient pour objectif d'obtenir un matériau structuré à l'échelle du nanomètre, afin de contrôler la taille des particules et faciliter la dispersion de celles-ci en phase aqueuse. Au cours des travaux de synthèse chimique de la charge conductrice, 3 types de PANI ont été synthétisés :

- Polyaniline globulaire
- Polyaniline fibrillaire
- Polyaniline grain de riz

Une première PANI de type globulaire pour laquelle les particules observées ont un diamètre moyen de 300 nm a été obtenue au cours d'une synthèse réalisée selon l'approche conventionnelle, avec ajout de l'oxydant goutte à goutte et maintien de l'agitation constante durant la réaction. Les essais suivants avaient pour objectif de synthétiser une PANI de type fibrillaire. Les travaux de Kaner et Huang ont montré que la seule modification des conditions d'ajout de l'oxydant, de manière rapide et en arrêtant l'agitation après 5 minutes permettait de synthétiser une PANI fibrillaire, via le contrôle des phénomènes de nucléation dans le réacteur, favorisant une nucléation homogène et non une nucléation hétérogène comme observé pour le premier type de synthèse. Ces essais ont montré que dans le cadre de nos travaux, la PANI obtenue dans ces conditions est moins agrégée, de taille réduite mais ne présente pas un aspect fibrillaire, seulement une morphologie de type « grain de riz ».

Afin d'obtenir une PANI présentant un aspect fibrillaire plus prononcé, nous nous sommes inspirés des travaux de Rahy et Orosio-Fuente qui ont montré que l'ajout d'hypochlorite de sodium en tant qu'oxydant, en plus de l'APS, permet d'augmenter la longueur des particules de PANI. Cette approche a été retenue car elle nécessite uniquement l'ajout d'un réactif peu cher et facile à éliminer par la suite, sans ajout d'autres solvants ou autres réactifs nocifs et difficile à éliminer. La PANI obtenue de cette manière présente une morphologie fibrillaire, les particules obtenues sont des bâtonnets de diamètre 50 nm et de longueur comprise entre 100 et 300 nm.

Ainsi, les travaux de synthèse ont montré que la morphologie et la taille des particules de PANI peut être contrôlée par la nature et les conditions d'ajout des réactifs. Les travaux de caractérisation des charges par spectroscopie UV-visible et infrarouge, ainsi que par ATG ont permis de confirmer que la PANI est obtenue sous sa forme sel d'émeraldine conductrice. La conductivité est comprise entre 1,2 S/cm pour la PANI fibrillaire et 3,5 S/cm pour la PANI globulaire.

Dispersion de la PANI en phase aqueuse

Le chapitre 3 était consacré à la phase de dispersion de la charge en phase aqueuse. Les appareils utilisés ont permis de préparer des dispersions de PANI d'au moins un litre, ce qui constitue une première étape vers la fabrication de cette encre à grande échelle. La taille des particules de PANI au sein de la dispersion est un paramètre critique de la fabrication de l'encre conductrice, c'est pour cette raison que cette problématique a été traitée en priorité. La présence de particules de taille supérieure à 1 μm est susceptible de provoquer le bouchage des buses d'impression. C'est pourquoi la dispersion a été caractérisée par analyse granulométrique au cours des différentes étapes de dispersion de la charge. Ces mesures ont montré que l'étape de pré-dispersion suivie d'une étape de broyage à l'aide d'un panier à bille permet de réduire la taille des agrégats de PANI à environ 10 μm en moyenne.

La dispersion de PANI a donc été affinée en utilisant un disperseur à ultrasons. Cet appareil a permis, pour la PANI grain de riz et fibrillaire de réduire la taille moyenne des particules en phase aqueuse à respectivement 250 et 450 nm pour des tailles maximales mesurées inférieures à 1 μm . En revanche la PANI globulaire a été écartée car après dispersion, plus de 5% de la population possède une taille supérieure à 1 μm . Finalement, seule la PANI fibrillaire a été retenue pour la suite des travaux car elle présentait une taille moyenne de particules dispersées moindre.

Suite à cela, une première phase de formulation, avant impression, a été menée afin de ramener les propriétés de la dispersion à des valeurs conformes avec les spécifications de l'impression jet d'encre. Au cours des travaux différents additifs ont été sélectionnés afin de modifier certaines propriétés de la dispersion.

Un agent dispersant dont la molécule active contient des fonctions de type polyuréthane et oxyde de polyéthylène a été sélectionné et a permis de diminuer la viscosité de l'encre à taux de charge constant, en particulier aux faibles taux de cisaillement lui conférant ainsi un comportement quasi newtonien, tout en assurant une défloculation des particules de polyaniline.

L'ajout d'un agent anti mousse a permis de supprimer la présence de mousse à la surface de la dispersion ainsi que la présence de bulles d'air à l'intérieur de celle-ci, la présence de bulle d'air dans l'encre étant un facteur potentiel de dégradation de la qualité de l'impression. Cet additif a également permis de diminuer la tension superficielle de la dispersion de PANI.

Cette phase d'essais a permis de préparer une dispersion de PANI compatible avec l'impression jet d'encre de teneur en PANI à 100 mg/mL, qui a été utilisée par la suite comme base pour la préparation de l'encre conductrice. La conductivité de la dispersion est de 3,5 S/cm.

Impression de l'encre conductrice

Le but des travaux présentés dans le chapitre 4 était de parvenir à imprimer l'encre conductrice et caractériser les couches minces imprimées. Au cours de cette phase des travaux, l'imprimante jet d'encre a été utilisée comme un instrument de caractérisation à part entière.

Les premiers essais d'impression réalisés avec une encre de teneur en PANI de 1 mg/mL ont permis de valider définitivement la granulométrie de l'encre. Par la suite, aucun bouchage des buses n'a été observé pour les encres dont la teneur est comprise entre 1 et 20 mg/mL.

La caméra présente dans l'imprimante a permis d'observer les gouttelettes formées et d'en corriger les défauts. Le principal type de défaut rencontré est la formation de satellites. Ce phénomène s'est avéré de plus en plus prononcé avec l'augmentation de la teneur en PANI. Il a pu être corrigé par ajout d'éthylène glycol dans l'encre, pour des teneurs en PANI allant jusqu'à 20 mg/mL.

Parmi les différentes hypothèses permettant d'expliquer la correction des défauts grâce à l'éthylène glycol, nous proposons, à partir des mesures de viscosité, de tension superficielle et de vitesse d'éjection des gouttes réalisées sur les différentes encres un modèle selon lequel celui-ci en augmentant la viscosité de l'encre permet de diminuer la vitesse d'éjection de l'encre en dessous d'une vitesse limite, assurer la cohésion des gouttes et éviter la formation de satellites.

Les essais d'impression d'une encre contenant 40 mg/mL de PANI ont en revanche montré un manque de stabilité de l'éjection et finalement une non-éjection de l'encre.

Une fois cette phase validée, la PANI a été imprimée sur substrat de verre en tant que couche mince seule afin de procéder aux caractérisations électro-optiques. Les mesures de conductivité électrique ont montré que, pour une encre de teneur 20 mg/mL, la résistance surfacique est inférieure à 1000 Ω/\square au-delà de 20 passages d'impression. La caractérisation électrique de la charge montre que la conductivité électrique de la couche mince augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum de 3,5 S/cm, valeur qui correspond à la conductivité électrique « bulk » du matériau.

Les mesures de transmittance ont en revanche montré la faible transparence du matériau. Ainsi l'utilisation de ce matériau en temps qu'électrode transparente n'a pas été retenue.

Fabrication de cellules solaires organiques

La dernière phase des travaux de la thèse a été consacrée à la fabrication de cellules solaires organiques. Par rapport aux dispositifs habituellement fabriqués à l'IMS, nous avons proposé une structure dans laquelle l'électrode supérieure d'argent déposée par évaporation sous vide est remplacée par une électrode de PANI imprimée par jet d'encre.

Du point de vue fabrication, la mouillabilité de l'encre conductrice sur la couche inférieure, initialement hydrophobe, a été améliorée de deux façons :

- Par traitement de surface de la couche active de la cellule solaire.
- Par insertion d'une couche de transport de trous possédant des propriétés hydrophiles.

Dans les deux cas, l'encre à base de PANI ne dissout pas la couche inférieure. La PANI a pu être imprimée en couches successives.

Les caractérisations des cellules solaires ont montré que leur rendement est inférieur d'un ordre de grandeur par rapport aux cellules de référence comportant une électrode supérieure en argent. Le rendement maximal mesuré est de 0,2%. L'analyse des paramètres caractéristique des dispositifs montre que la résistance série est supérieure à 2000 Ω contre 100 Ω pour les cellules de référence, en raison la résistance surfacique élevée des électrodes de PANI. Cette valeur élevée a pour conséquence d'abaisser les valeurs du facteur de forme et du courant de court-circuit. Ces dispositifs sont tout de mêmes considérés comme fonctionnels et présentent la particularité d'être composés de couches entièrement déposées par voie liquide à l'air libre.

Perspectives

Les travaux réalisés ont permis d'aboutir à une encre conductrice et imprimable. Cependant, des améliorations sont envisageables en ce qui concerne les performances de conduction électriques mesurées. Une première voie d'optimisation concerne l'augmentation de la conductivité électrique de la polyaniline. Pour cela deux approches sont possibles :

- L'amélioration de la qualité de la dispersion, à travers la réduction de la taille des particules en solution, jusqu'à isoler les particules primaires de PANI, de taille voisine de 10 nm, les unes des autres selon une approche développée par Wessling.
- L'utilisation de co-solvants susceptibles d'augmenter la conductivité de l'encre.

Au cours des travaux présentés, le PVA a été utilisé en tant que stabilisant et agent filmogène. Les caractérisations menées ont montré que cette molécule entraîne une diminution de la conductivité de la PANI. Une voie d'amélioration de l'encre conductrice consisterait à stabiliser la dispersion par une autre méthode permettant de préserver la conductivité électrique du matériau.

Une dernière possibilité consiste à réaliser l'encre conductrice à partir d'un composite PANI/charge conductrice, telles que le graphène, les nanotubes de carbone ou les nanoparticules d'argent. La PANI jouerait alors le rôle de matrice conductrice.

Enfin, en ce qui concerne les applications d'une telle encre, il est envisageable d'utiliser l'encre conductrice développée aux cours des travaux de thèse pour des applications nécessitant une conductivité électrique moindre que les cellules solaires organiques, par exemple dans des dispositifs de type capteur chimique ou jauge de contrainte. De plus, les essais d'impression ont été réalisés sur verre mais il est envisageable d'imaginer des applications entrant dans le cadre de l'électronique imprimée sur substrat flexible.

Annexe1 : Techniques de dispersion utilisées

Processus de pré-dispersion

La phase de pré-dispersion du polymère en phase aqueuse constitue la première étape de la réalisation de l'encre conductrice. Elle se différencie clairement d'une simple phase de mélange ou d'agitation d'une poudre dans l'eau.

L'appareil utilisé est un mélangeur à pale de la marque Dispermat©, modèle CN 50

La charge, sous forme de poudre, est introduite dans l'eau sous vive agitation à l'aide d'une pale ayant une forme de disque denté, visible sur la Figure 116B. La rotation de celle-ci à vitesse élevée entraîne une circulation de l'eau, jouant le rôle de véhicule, et de la charge à l'intérieur du récipient. Un gradient de vitesse se crée à l'intérieur du récipient, une contrainte de cisaillement est ainsi exercée par le liquide sur les agrégats de PANI.

Lors de la phase de préparation des différentes encres, le procédé est le suivant. Dans un premier temps, 25 g de dopant et 300 mL d'eau déminéralisée sont mélangés sous agitation à 500 tr/min durant 5 minutes. La solubilisation de la charge est facilitée par la molécule de dopant. Ensuite, l'équivalent de 100 g de poudre sèche sont introduits sous agitation dans le mélange liquide puis mélangés à grande vitesse. Le ratio matière sèche/volume d'eau (extrait sec) est tel qu'une montée rapide de la température est observée.

Afin de garantir la qualité de la dispersion, la vitesse de rotation imposée à la pale est contrôlée de manière à permettre la formation de ce que qui est familièrement appelé l'effet « doughnut » visible sur la Figure 116B. Ce nom provient de la forme prise par le mélange. Ce phénomène permet d'optimiser la circulation de la matière au sein du récipient. En effet, dans ce cas, l'intégralité de la matière sèche est cisailée, et une circulation fluide, sans turbulences ni zones mortes, est imposée.

La qualité de la dispersion ne sera pas fortement améliorée par une augmentation de la vitesse de rotation de la pale ou de la durée du mélange tant que l'effet doughnut n'est pas observé. Le choix des dimensions du récipient est effectué en fonction des dimensions de la pale, du volume du mélange et de sa viscosité, afin de favoriser une bonne circulation de la matière. Dans le cadre de nos essais, la vitesse exercée est de 1700 tr/min. La durée de cette étape est de 90 minutes.

Lors de cette phase la quantité de solvant introduite est limitée dans le but de contrôler la valeur de la viscosité, dans une gamme permettant de maximiser la quantité d'énergie transmise à la charge. La viscosité de notre pré-dispersion est d'environ 50 000 cP pour un extrait sec de 20%.

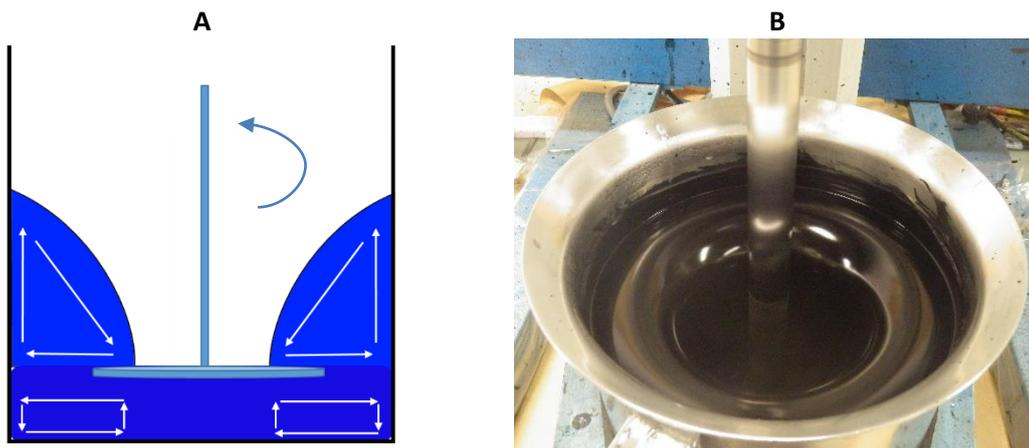


Figure 116 : Schéma de principe de la circulation de la matière au cours de la dispersion dans la configuration optimale (A), également appelée effet doughnut. Illustration de ce phénomène dans le cadre de la dispersion du polymère en phase aqueuse (B).

La concentration élevée en charge permet de réaliser la pré-dispersion à viscosité élevée, ce qui permet d'augmenter le taux de cisaillement appliqué à la charge.

La contrainte de cisaillement est principalement exercée par le véhicule en mouvement. Les particules sont cisailées entre deux nappes de fluide de vitesse distinctes. Le taux de cisaillement est proportionnel au gradient de vitesse entre ces 2 nappes. En revanche, il est indépendant de la taille des particules. La contrainte est ainsi proportionnelle à la vitesse de rotation de la pale.

Processus de broyage de la charge en phase aqueuse

Dans un second temps, la charge pré-dispersée est broyée à l'aide d'un panier à billes. Il s'agit d'un bras équipé d'une chambre remplie de billes de céramique de diamètre 1.5mm et d'une pale d'agitation visible sur la Figure 117. L'appareil utilisé est le même que pour la phase de pré dispersion, il suffit d'adapter le panier à bille sur le Dispermat. De la même manière que lors de la pré-dispersion, la rotation de la pale permet d'assurer le transport de matière jusqu'à l'intérieur de la chambre contenant les billes. A l'intérieur, celles-ci sont en mouvement et cette fois ci, le cisaillement de la charge est exercé par les billes.

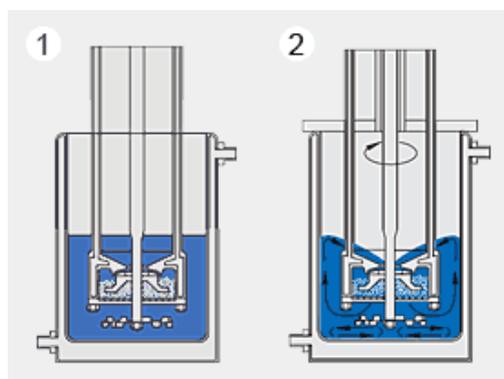


Figure 117 : Schéma de principe de la dispersion à l'aide d'un panier/broyeur à bille lors de la phase de repos (1) et lors de la phase d'agitation (2).

Suite à la pré-dispersion, le volume de la dispersion est porté à environ 1 litre par ajout d'eau déminéralisée. Le principal objectif de cette étape est d'amener la totalité de la charge à l'intérieur du

panier à billes, en particulier les agrégats les plus difficiles à cisailer. La vitesse de rotation permettant d'observer l'effet doughnut varie entre 2700 et 3000 tr/min. La PANI est broyée durant 120 minutes.

Processus de mélange par ultrasons

La dernière étape consiste à disperser la PANI à l'aide d'ultrasons. Lors de cette phase, une sonde générant les ultrasons est plongée directement dans le liquide. L'appareil utilisé est un disperseur modèle UIP 1000hd de marque Hielscher. Le principe de cette technique est le suivant :

Des ondes sonores sont générées par la sonotrode et se propagent à l'intérieur de la dispersion. Ce procédé s'avère très puissant et adapté pour détruire les interactions de type Van Der Waals, responsables de la cohésion entre les particules de PANI. Néanmoins l'utilisateur doit dans un premier temps déterminer le temps optimal d'utilisation afin de ne pas dégrader le matériau en raison d'un échauffement prolongé du mélange.

- Ces ondes provoquent le mouvement des molécules dans le liquide.
- A l'intérieur du liquide, des zones de vide sont créées par les cycles imposés par les ondes. En conséquence, des bulles se créent en solution. Elles grossissent jusqu'à exploser.
- De cette manière, lors de l'explosion des bulles, des jets de liquide sont propulsés à haute vitesse dans le mélange, ce qui contribue à la séparation des particules lorsqu'ils rentrent en contact avec celles-ci.
- De plus, certaines particules sont entraînées par le liquide en mouvement pour ensuite rentrer à collision à vitesse et donc énergie élevée avec d'autres particules.

Un volume de 100 mL de dispersion est prélevé. La sonotrode est plongée dans la dispersion. Les premiers essais permettent de déterminer une fenêtre optimale en ce qui concerne le temps d'application des ultrasons, en fonction du matériau et du solvant utilisé. Au-delà du temps optimal, le mélange s'échauffe et on observe une sédimentation rapide de la charge au fond du récipient, signe d'une perte totale de stabilité. Les essais ont montré que le temps optimal est de 30 s pour un volume de 100 mL de dispersion et une puissance exercée de 60%.

Annexe2 : Présentation de l'imprimante Dimatix DMP-2831

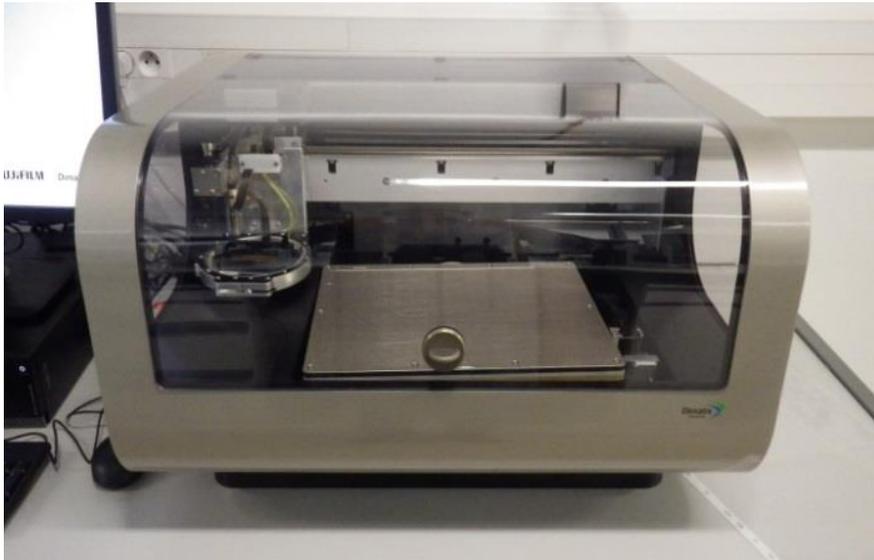


Figure 118 : Imprimante Fujifilm Dimatix-2831, utilisée lors des essais d'impression

La Fujifilm Dimatix DMP-2831 (Figure 118) est une imprimante jet d'encre permettant de travailler à l'échelle du laboratoire et réaliser des travaux de formulation d'encre et de dépôt. Elle fonctionne à l'aide de cartouches de à remplir par l'utilisateur. Une cartouche peut contenir jusqu'à 1.5mL d'encre à imprimer.

Système de cartouche

Les essais d'impression et formulation sont réalisés en utilisant un système de cartouches jetables, visible sur la Figure 119. Les principaux avantages offerts par ce système, en particulier lors de la phase d'optimisation de l'encre, au cours de laquelle de nombreuses combinaisons de paramètres sont testées, sont les suivants :

- Gain de temps grâce à l'absence de nettoyage de la tête d'impression.
- Suppression du risque contamination entre les différentes formulations
- Pas de risque de bouchage définitif des buses en cas de formulation inadaptée. Il suffit d'utiliser une autre cartouche si besoin.

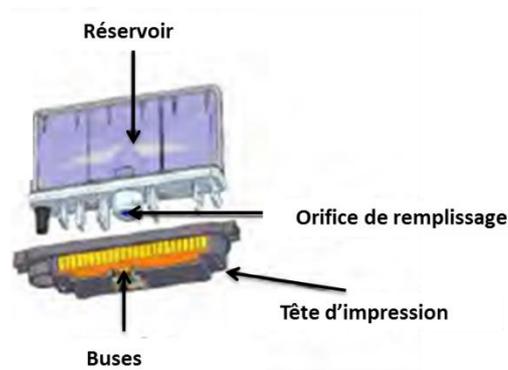


Figure 119: Cartouche utilisée pour l'impression de l'encre, composée d'un réservoir et d'une tête d'impression.

Caméra stroboscopique

L'imprimante jet d'encre est équipée d'une caméra qui permet de visualiser les gouttes éjectées, au cours de leur éjection. Les informations recueillies permettent de caractériser la morphologie des gouttes, leur trajectoire, mais aussi de calculer leur vitesse au cours du trajet buse-substrat. Pour l'ensemble des clichés présentés dans ce chapitre, les lignes jaunes sont placées à la verticale des buses d'impression, afin d'évaluer la trajectoire des gouttes, les lignes bleues correspondent à une distance parcourue de 100 μm . Les buses d'impression sont situées au niveau de la première ligne bleue, qui correspond à une distance de 0 μm .

La caméra stroboscopique fonctionne selon 2 modes :

- Le mode vidéo permet de visualiser l'évolution d'une goutte.
- Le mode statique permet de visualiser une goutte à un instant donné de la phase d'éjection.

La caméra donne l'impression de filmer une seule et même goutte, mais en réalité, dans le cas du mode vidéo, l'évolution de la goutte est reconstituée à partir d'images de différentes gouttes prises avec un léger décalage, donnant l'illusion d'observer une seule et même goutte.

De même, dans le cas du mode statique, l'image figée de la goutte est en réalité reconstituée à partir de plusieurs gouttes vues au même instant après déclenchement de l'éjection.

Cet outil, en particulier en mode statique, permet de valider la stabilité de l'éjection et donc la qualité de l'encre. Il constitue le principal outil de caractérisation des encres pour les essais décrits dans le paragraphe 4.1.

Paramètres d'impression

Les paramètres d'impression sont des paramètres propres à l'imprimante jet d'encre, par opposition aux paramètres de formulation. Leur réglage s'effectue dans le logiciel de gestion de l'imprimante. Les principaux paramètres sont les suivants :

- Forme du motif de tension et valeur maximale de tension appliquée à la membrane piézo-électrique des buses d'impression.
- Espacement inter-gouttes.

Etant donné la faible viscosité de l'encre, liée au faible taux de charge, le motif du pulse sélectionné pour l'ensemble des essais à venir, visible sur la Figure 120 est un motif simple, adapté aux liquides très fluides comportant une montée, un plateau puis un retour à la valeur initiale de la tension. Les fluides plus visqueux sont éjectés à l'aide de pulses de forme plus complexe, comprenant plusieurs plateaux, de manière à augmenter la quantité d'énergie transmise à l'encre en raison de la dissipation de celle-ci sous forme viscoélastique.

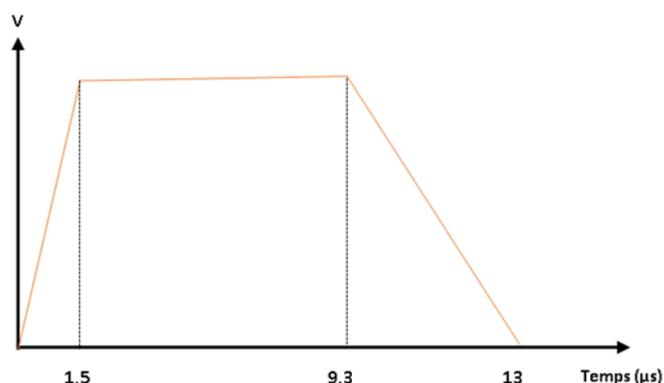


Figure 120: Forme du pulse de tension utilisé lors de l'impression de l'encre conductrice

Les valeurs de tension électrique évoquées dans les paragraphes à venir correspondent pour l'ensemble des essais à la valeur maximale atteinte après augmentation de la tension, au niveau du plateau. La valeur initiale et finale de la tension est 0 V.

Un des paramètres d'impression les plus importants de cette phase de l'étude est l'espacement inter-gouttes. Ce paramètre permet de contrôler la distance entre le centre de chaque goutte isolée. Ces gouttes, une fois déposées coalescent puis sèchent pour former un ensemble continu et homogène. Un espacement inter-goutte trop faible entraîne un défaut lors du séchage du motif imprimé, en raison du taux de recouvrement élevé entre les gouttes, ainsi qu'une surconsommation d'encre pour imprimer une surface donnée. A l'inverse, une valeur trop élevée est synonyme de discontinuité dans le film imprimé.

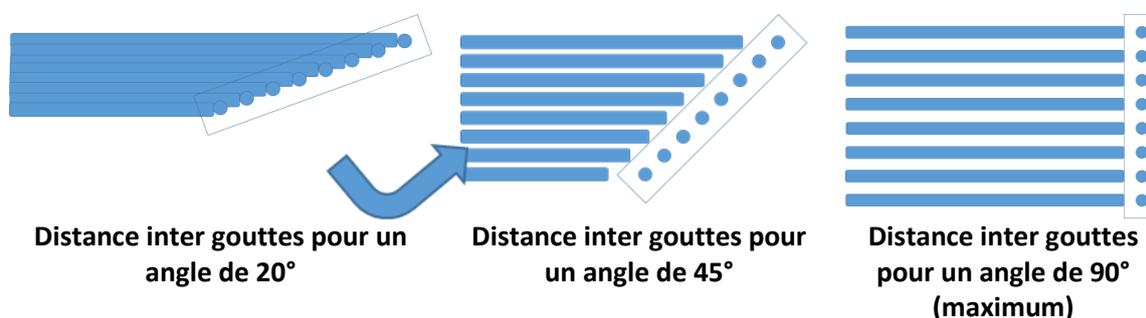


Figure 121: Variation de la distance inter gouttes en fonction de l'orientation de la tête d'impression

La Figure 121 illustre la variation de l'espacement inter-goutte en fonction de l'angle de la tête d'impression. L'espacement dans la direction de l'axe des X est contrôlé par le logiciel de gestion de l'imprimante. En ce qui concerne l'axe des Y, c'est à l'utilisateur d'orienter manuellement la tête d'impression de façon à contrôler l'espace entre les lignes formées

Protocole de réalisation des essais d'impression

L'ensemble des essais d'impression sont réalisés en appliquant le protocole suivant.

- Le réservoir de la cartouche est rempli à l'aide d'une seringue. Le volume d'encre introduit est de 1,5 mL. Le réservoir et la partie contenant la tête d'impression sont assemblés. La cartouche est positionnée sur son support. Un faible volume d'encre est éjecté à haute fréquence lors d'un cycle de nettoyage, de manière à amorcer l'éjection. La cartouche est ensuite laissée au repos pour 30 minutes afin de laisser l'encre pénétrer dans les buses d'impression.

- Le motif à imprimer est défini en amont de l'impression, à l'aide d'un logiciel dédié. L'opérateur peut réaliser le motif lui-même s'il est composé de motif simple de types lignes, carrés, rectangles. S'il est trop complexe, il est possible de le concevoir sur un logiciel approprié puis le télécharger. Il est possible de contrôler la position de chaque goutte sur le substrat si nécessaire. Les informations relatives au motif sont regroupées dans un fichier informatique spécifique.
- L'étape suivante consiste à observer les gouttelettes éjectées par chaque buse. La cartouche se place pour cela au-dessus d'une gouttière dans laquelle l'encre est éjectée. Au cours de l'éjection, les gouttes passent devant la caméra stroboscopique.
- Il est possible de modifier la forme du pulse de tension ou la valeur de la tension appliquée à chaque buse en temps réel au cours de cette phase et de visualiser l'effet de cette modification sur les gouttes à l'aide de la caméra.
- Si les caractéristiques des gouttelettes sont satisfaisantes pour une buse donnée, en termes de morphologie et de trajectoire, cette buse est sélectionnée pour la phase d'impression. Une fois la sélection des buses opérée, la tension appliquée à chacune est ajustée de manière à ce que les gouttes soient éjectées à la même vitesse pour toutes les buses. L'ensemble de ces réglages est regroupé dans un fichier qui constitue les paramètres d'éjection. Les buses sélectionnées pour la phase d'impression doivent être placées les unes à la suite des autres. Elles sont ainsi sélectionnées de manière à obtenir la plus grande plage de buses consécutives. Ainsi, il est possible d'observer 15 buses fonctionnelles mais de ne pouvoir en retenir que 8, si la buse numéro 9 ne fonctionne pas.
- Une fois les paramètres d'éjection (tension appliquée et buses actives) et les paramètres d'impression (motif à imprimer et espacement inter gouttes) définis, les fichiers associés sont sélectionnés avant de lancer l'impression du motif.
- Le substrat est positionné sur le plateau mobile et aspirant. Il est possible de chauffer le substrat jusqu'à 60 °C. Une seconde caméra, située sur le support de la cartouche permet de procéder à l'alignement du substrat et définir avec précision le point d'origine de l'impression.
- L'impression est alors lancée. Dans le cas où plusieurs couches successives sont déposées, l'intégralité du motif est imprimée une première fois, avant impression de la couche suivante.

Annexe 3 : Techniques de caractérisation

Caractérisation par la méthode des 4 pointes

Quatre pointes alignées et équidistantes (Figure 122) sont mises en contact avec l'échantillon. Une tension U est appliquée par les 2 pointes internes à l'aide d'un nano-voltmètre, afin de créer une différence de potentiel. Un courant I peut être mesuré par les deux pointes externes, reliées à un ampèremètre. Connaissant U , I et l'épaisseur de l'échantillon, il est possible de déterminer :

- La résistance (Ω)
- La résistance surfacique (Ω/\square)
- La conductance (S)
- La conductivité (S/cm)

La valeur obtenue est une valeur moyenne calculée à partir de 5 mesures.

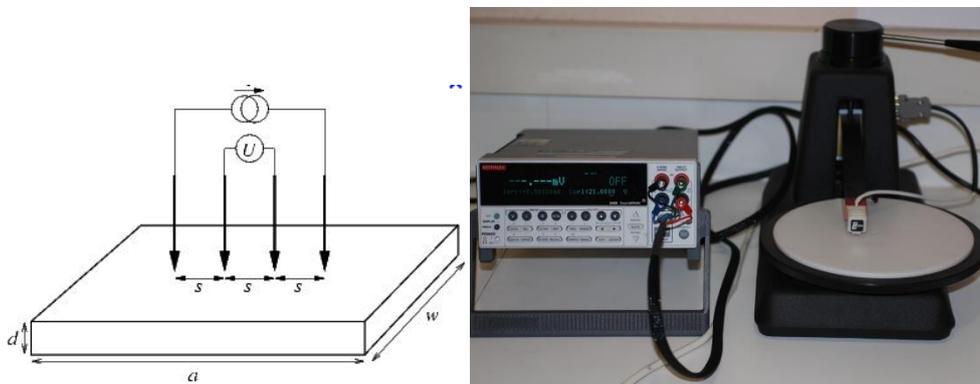


Figure 122 : Principe de la mesure par la méthodes des 4 pointes et appareil utilisé

Mesure de rhéologie

La rhéologie des encres et des dispersions à été étudiée à l'aide d'un rhéomètre. L'appareil utilisé est un rhéomètre de marque TA instruments, modèle DHR 1. Il s'agit d'un rhéomètre à contrainte imposée et vitesse contrôlée. Un couple donné, associé à une valeur de contrainte est appliqué au fluide pour le mettre en mouvement. La vitesse du fluide en réponse à cette sollicitation est mesurée, ce qui permet de calculer le taux de cisaillement.

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique mesure les variations de masse dans un échantillon en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet d'étudier la stabilité d'un matériau ou sa composition massique. L'appareil se compose d'une enceinte étanche qui permet de contrôler l'atmosphère, d'un four permettant la montée en température et d'un ordinateur qui permet l'acquisition des données.

L'appareil utilisé est commercialisé par TA instruments, modèle Q50. Les analyses ont été effectuées sous atmosphère d'azote avec une montée en température de 10 °C/min entre 25 °C et 900 °C.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique permet de caractériser les fonctions chimiques présentes au sein d'un matériau. Son fonctionnement est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Les interactions entre la molécule analysée et le rayonnement infrarouge produit des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans la molécule. L'appareil mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption associées. Les longueurs d'ondes sont associées à des liaisons chimiques spécifiques.

Cette technique permet de déterminer les fonctions chimiques présentes dans les différentes polyanilines synthétisées. L'appareil utilisé est commercialisé par Perkin Elmer, modèle Spectrum One.

Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis)

Cette technique permet de caractériser les transitions intervenant au sein des molécules contenant des électrons de type π ou de type n. Ces électrons absorbent l'énergie pour des longueurs d'onde données situées dans le domaine de l'ultraviolet ou du visible. Cette énergie absorbée permet l'excitation des électrons π ou n et des transitions électroniques vers les niveaux supérieurs

Cette technique permet de déterminer le band gap des polyaniline synthétisées ainsi que la présence de polarons dans la molécule. Les mesures ont été effectuées à l'IMS sur un spectromètre de marque Safas, modèle UV mc².

Microscopie électronique en balayage

La microscopie électronique en balayage (MEB) permet l'observation de la topographie des surfaces. Elle fonctionne par détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et qui permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur de quelques nm, et une grande profondeur de champ. Les mesures ont permis d'analyser la morphologie des polyanilines synthétisées. Les essais ont été réalisés à la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT, anciennement CREMEM)

Mesure de granulométrie par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière sert à mesurer la taille des particules et des molécules en solution. Cette technique mesure la diffusion des particules soumises au mouvement brownien et calcule une distribution de taille des particules au moyen de la relation de Stokes-Einstein. Les mesures ont été effectuées sur un granulomètre Malvern Zetasizer au LCPO.

Mesure de l'énergie de surface

La mesure de l'énergie de surface d'un matériau est réalisée par la méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble, aussi appelée méthode des 3 liquides. D'après l'équation de Young, la tension superficielle d'un liquide γ_L la tension interfaciale entre le liquide et le solide γ_{SL} et l'énergie de surface du solide γ_S sont reliés par l'équation suivante :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$$

Avec θ l'angle de contact entre le liquide et le solide. Avant de déterminer la valeur de l'énergie de surface du solide, il faut déterminer la valeur de γ_{SL}

D'après la méthode de Fowkes, il est possible de calculer γ_{SL} grâce à l'équation suivante :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P})$$

Avec $\gamma_S^D, \gamma_L^D, \gamma_S^P, \gamma_L^P$ respectivement les composantes dispersives de la tension superficielle du liquide et de l'énergie de surface du solide ; les composantes polaires de la tension superficielle et du solide.

L'énergie de surface du solide est donc calculée en mesurant l'angle de contact entre le solide et 3 liquides dont la composant polaire et dispersive sont connues. Ces mesures ont été effectuées sur en utilisant de l'eau déminéralisée, de l'éthylène glycol et du diodométhane. L'appareil utilisé est un goniomètre de marque Kruss, modèle DSA 100.

Mesure de la tension superficielle

La tension superficielle d'un liquide est déterminée par la méthode de la goutte pendante. Au bout d'une aiguille de seringue, on, forme une goutte à l'équilibre, prête à chuter. Un cliché de la goutte pris à l'aide d'une caméra permet d'en analyser la forme par traitement d'image à l'aide d'un logiciel dédié.

D'après la relation de Laplace :

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho g y + \gamma \frac{2}{R_0}$$

Avec :

- γ la tension superficielle du liquide [N/m]
- R_1 et R_2 les rayons de courbure de la goutte au point M [m]
- $\Delta \rho$ la différence de masse volumique entre le fluide de la goutte et le fluide à l'extérieur de la goutte, l'air dans notre cas. [kg/m³]
- g l'accélération de la pesanteur : 9,81m/s²
- y l'ordonnée du point M
- R_0 le rayon de courbure au sommet de la goutte (à l'apex)

L'analyse de la courbure de la goutte (Figure 123) à partir d'un cliché permet d'établir une équation paramétrique du contour de la goutte, ce qui permet de calculer informatiquement la valeur de la tension superficielle du liquide.

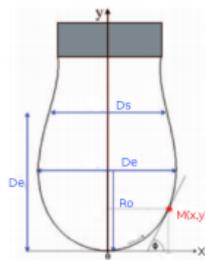


Figure 123 : Analyse du contour d'une goutte par la technique de la goutte pendante

Communications scientifiques

Communications lors de conférences nationales

Synthèse caractérisation et formulation d'encre conductrices à base de polyaniline pour dépôt par impression jet d'encre.

M.Le Bail, T.Olinga, L.Vignau

Matériaux et Nanostructures π -Conjugués (MNPC 2013)

Annecy, France, du 7 au 11 octobre 2013

Poster

Innovations dans les encres conductrices électriques dans le domaine de l'électronique organique sur supports flexibles : Des applications du transistor à la cellule solaire.

M.Le Bail, M.Oyharçabal, L.Vignau

Atelier technique Carbon Inspired 2

Pessac, France, le 7 Octobre 2014

Oral

Synthèse, caractérisation, formulation et dépôt par inkjet d'encre conductrices à base de polyaniline pour l'électronique organique.

M.Le Bail, M. Oyharçabal, J. Jovanovic, L. Vignau

Science et technologie des systèmes π Conjugués (SPIC 2015)

Angers, France, du 12 au 16 octobre 2015

Oral

Synthèse et formulation d'encres conductrices imprimables par jet d'encre pour l'électronique organique.

Dans le cadre de la fabrication de dispositifs pour l'électronique organique à grande échelle, les besoins en matériaux conducteurs stables à l'air libre, de coût réduit et compatibles avec les techniques d'impression sont croissants. Ces matériaux sont destinés à remplacer les couches métalliques déposés par des méthodes telles que la gravure ou l'évaporation sous vide. Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif la mise au point d'une encre imprimable stable à l'air libre, composée de polyaniline dispersée en phase aqueuse. L'originalité de cette thèse est de décrire l'intégralité de ce processus, depuis la synthèse chimique de la charge, à partir du monomère jusqu'à l'intégration de l'encre conductrice dans une cellule solaire organique sous forme d'électrode imprimée, en passant par la formulation de l'encre. La première partie des travaux consacrés à la synthèse chimique de la charge a permis d'obtenir un matériau nano structuré, de taille et morphologie contrôlée, dispersable en phase aqueuse et conducteur. Cette dispersion a ensuite été formulée pour lui conférer des propriétés compatibles avec l'impression jet d'encre et lever des verrous critiques comme la granulométrie. La phase d'essai d'impression jet d'encre a permis de valider l'étape de formulation et d'optimiser la morphologie des gouttelettes éjectées. Les couches minces imprimées ont permis d'atteindre des résistances surfaciques inférieures à $1000 \Omega/\square$. Finalement l'encre conductrice a pu être imprimée en tant qu'électrode supérieure dans des cellules solaires organiques.

Mots clés : polyaniline, encre conductrice, formulation, impression jet d'encre, électronique organique

Synthesis and formulation of inkjet-printable conductive inks for organic electronics.

Considering large-scale development and fabrication of organic electronic devices, needs for low cost conductive printable materials are growing. These materials are designed to replace thin metallic layers deposited via gravure or thermal evaporation. The objective of the work presented in this report is to obtain a conductive and inkjet printable aqueous stable dispersion of polyaniline. Originality of this PhD work is to describe all the steps from the chemical synthesis of polyaniline starting from the monomer, until the integration of the conductive ink in an organic solar cell as a conductive top electrode, through formulation of the ink to meet inkjet printing requirements. During the first part of work dedicated to chemical synthesis of PANI, we managed to produce a nanostructured and conductive material, with controlled size and morphology, which was dispersed in water. This aqueous dispersion was formulated to meet inkjet printing requirements and break technological locks such as particle size in the PANI dispersion. Formulation step was then validated during printing trials, which allowed optimising shape of ejected droplets. Printed PANI thin layers showed sheet resistance below $1000 \Omega/\square$ after 20 printing passes. Finally, conductive ink was printed as a top electrode in fully solution-processed printed organic solar cell.

Keywords : polyaniline, conductive ink, formulation, inkjet printing, organic electronics

Unité de recherche

Laboratoire de l'intégration du matériau au système, UMR 5218, 351, avenue de la libération 33400 Talence