Impression et recuits sélectifs d'encres métalliques sur papier – Optimisation des propriétés électriques de boucles RFID-HF en vue d'une production industrielle

Victor Thenot

▶ **To cite this version:**

Victor Thenot. Impression et recuits sélectifs d'encres métalliques sur papier – Optimisation des propriétés électriques de boucles RFID-HF en vue d'une production industrielle. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI029 . tel-01688013

HAL Id: tel-01688013

https://theses.hal.science/tel-01688013

Submitted on 19 Jan 2018

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.

Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : MEP : Mécanique des fluides, Énergétique, Procédés

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Victor THÉNOT

Thèse dirigée par **Nadège REVERDY-BRUAS,** Maître de conférences HDR, Grenoble INP - Pagora, et
Co-encadrée par **Denis CURTIL et Mohamed SAADAOUI**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers**
dans **l'École Doctorale I-MEP2 – Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

Impression et recuits sélectifs d'encres métalliques sur papier – Optimisation des propriétés électriques de boucles RFID-HF en vue d'une production industrielle

Thèse soutenue publiquement le **12 juillet 2017,**
devant le jury composé de :

Monsieur Tan-Phu VUONG
Professeur, Grenoble INP- Phelma / IMEP-LAHC, Grenoble, Président
Madame Hélène DEBEDA
Maître de conférences HDR, Bordeaux INP – IMS, Bordeaux, Rapporteur
Monsieur Philippe DELAPORTE
Directeur de Recherche, LP3 - CNRS, Marseille, Rapporteur
Monsieur Bernard RATIER
Professeur, XLIM, Limoges, Examinateur
Monsieur Damien DELERUYELLE
Professeur, INSA, Lyon, Examinateur
Madame Nadège REVERDY-BRUAS
Maître de conférence, Grenoble INP - Pagora, Grenoble, Directrice de thèse
Monsieur Denis CURTIL
Enseignant-Chercheur, Grenoble INP - Pagora, Grenoble, Co-encadrant
Monsieur Mohamed SAADAOUI
Chargé de recherche, ENSM-SE, Gardanne, Co-encadrant
Monsieur Gaël DÉPRÈS
Ingénieur R&D, Arjowiggins Creative Papers, Voiron, Invité

REMERCIEMENTS

C'est avec une émotion certaine que j'écris ces dernières lignes qui viennent mettre un point final à plus de trois ans de travail. Je ne suis pas très doué pour les remerciements mais je vais tout de même essayer de n'oublier personne. Quand bien même, je n'oublierais jamais ceux qui de près ou de loin ont contribué à ces travaux ou simplement à mettre un peu de bonne humeur dans mon quotidien.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre un industriel, Arjowiggins, et deux laboratoires de recherche : Le laboratoire de Génie des procédés Papetiers (LGP2, Grenoble) et le Centre de Microélectronique de Provence (CMP / École des Mines de Saint-Etienne, Gardanne).
Ainsi, mes premières pensées vont naturellement à Gaël Déprès, mon encadrant industriel, qui fut à l'initiative de ce projet de recherche et qui a tout de suite cru en moi pour le porter. Un grand merci, Gaël, pour m'avoir fait confiance et m'avoir laissé une très grande autonomie dans la gestion de mon travail, de mon planning, de mes allées et venues dans les différents laboratoires, … tout en sachant être présent dès lors que j'en avais besoin, tant sur le plan professionnel qu'humain. Merci aussi de m'avoir envoyé dans des conférences et salons aux quatre coins de l'Europe m'ayant permis de développer un large savoir faire en électronique imprimée, de faire de passionnantes rencontres et de toujours garder un œil sur l'état de l'art.

Mes pensées se tournent ensuite vers mon équipe d'encadrement. Ma directrice de thèse Nadège Reverdy-Bruas, mais aussi Denis Curtil et Mohamed Saadaoui, qui n'ont jamais démérités dans leur fonction de co-encadrant. Merci Nadège pour ta bonne humeur, tes relectures attentives et notamment cette capacité à cibler les points de détail qui contribuent grandement à la qualité d'un manuscrit. Merci Denis pour ton sourire et ta bonne humeur à chaque fois que j'entrais dans ton bureau, ta disponibilité et ta réactivité à toute épreuve malgré la charge de travail que tu pouvais avoir à coté par moments. J'ai beaucoup apprécié nos différents échanges et tes conseils avisés lors de la construction des différentes manips. *Last but not least* … une chaleureuse pensée à Mohamed pour son investissement et sa disponibilité qui m'ont toujours fait me sentir bien lors de mes venues à Gardanne. Un grand merci pour toutes ces journées, et ces soirées passées à travailler ensemble ou à discuter de tout et n'importe quoi. Tu as de loin été la personne la plus disponible pour moi durant ces trois années et je ne te remercierais jamais assez pour tous le temps que tu m'as consacré, tes conseils, ton expérience, ta rigueur et tes connaissances scientifiques, tes encouragements, … si bien que je repartais toujours de Gardanne plus motivé qu'en arrivant ! Je souhaite sincèrement à tous les doctorants d'avoir la chance de recevoir un encadrement d'une aussi grande qualité.

Je pense que nous avons fait une bien belle équipe et je n'oublierai pas nos réunions de travail, à Voiron, à Grenoble, à Gardanne, ou par visioconf quand Webex voulais bien fonctionner… Ces réunions très constructives, qui permettent de recentrer le travail et ou chacun, de par ses compétences, apporte sa pierre à l'édifice. Ces réunions ou cela partait dans tous les sens et où je savais encore moins ce que j'avais à faire en sortant qu'avant d'y entrer ! Ces réunions en fin de thèse dont je mettais une demi-journée à me remettre tellement l'ampleur du travail à accomplir, en si peu de temps, me paraissait insurmontable. Eh oui, une thèse c'est avant tout un travail personnel, un combat avec soi même, et vous avez tous su m'accompagner par vos conseils, vos encouragements et votre disponibilité. Une page se tourne, mais la relation que nous avons construite continuera, je l'espère et j'en suis persuadé, à travers d'autres projets que nous mènerons ensemble.

D'autre part, j'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon Jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Vos expertises respectives ont permis, le jour de la soutenance, d'orienter la discussion vers de nombreuses perspectives liées à mes recherches. Un grand merci à Tan-Phu Vuong (IMEP-LAHC / Grenoble INP - Phelma) pour avoir présidé ce Jury dans la bonne humeur, et à Hélène Debeda (IMS – Bordeaux INP) et Philipe Delaporte (LP3 – CNRS) pour avoir rapporté mes travaux et pour leurs suggestions pertinentes. Je remercie de même Damien Deleruyelle (INSA Lyon) et Bernard Ratier (XLIM) d'avoir accepté d'être examinateurs au sein de ce jury avec une mention spéciale à l'attention de Mr Ratier pour avoir fait l'effort d'assister à ma soutenance, à distance, malgré le fait d'avoir été victime d'un accident quelques jours plus tôt !

Je tiens aussi à remercier Jocelyn Gaumet, dont le projet de fin d'étude portait sur l'étude du recuit photonique IPL. Ses travaux m'ont servi de base dans la compréhension de ce procédé et ont permis d'étoffer ma partie expérimentale. Merci aussi à Rémi Gambino, qui m'a aidé à finaliser les dernières manips, en parallèle de la rédaction, et sans qui je n'aurais eu le temps d'intégrer à ce manuscrit certains résultats importants.

Je remercie de plus toutes les personnes qui m'ont aidée dans mon travail en me transmettant leurs connaissances et/ou leur expérience. Martine Rueff pour la partie thermique, Naceur Belgacem pour la DMA, la TGA, et sa connaissance des polymères, Daniel expert de la Novacentix, Oussama le pro de l'analyseur de spectres, Abdel maître incontesté de la Ceradrop, Jessica et Olivier pour leur aide sur le MEB et j'en oublie certainement !

L'ambiance sur le lieu de travail est aussi quelque chose qui m'est cher, c'est pourquoi je remercie toutes les personnes qui ont fait partie de mon quotidien et qui contribuent à faire vivre un laboratoire ou une entreprise. Je regrette cependant que mes déplacements réguliers entre tous les sites ne m'ai pas permis de tisser plus de liens avec certains d'entre vous mais j'ai toujours pris plaisir à échanger quelques mots autour d'un café ou au détour d'un couloir.
A Gardanne, merci à : Roger, Malika, Éloïse, Henda, Thierry, Cyril, Gaëlle, Rémi, Thierry M., Béatrice, Fred, ...
A Grenoble, merci à : Aurore, Raphaël, Didier, Lionel, Anne, Bernard, Céline, Fanny H., Guillaume, Fanny T., Louis, Vincent, José, Frédéric, Mickael, Cécile, Olivier, Chu, Franck, Mazen, Lydia, …
Enfin, coté Arjo, merci à : Christine, Blandine, Lise-Marie, Christophe C., Jean-Marie B., Véronique, Céline, Julien, Greg, Christophe J., Agnès, Béatrice, Stéphanie, Annie, Guy, Pierre, Jérôme, Guillaume, Philippe, Corinne, Chantal, Gaëtan, Nicolas, Léo, … Merci encore à Gaël et Jean-Marie Vau de m'avoir permis de continuer l'aventure Powercoat qui, je l'espère, ne fait que commencer …

Merci à mes amis les plus proches, qui malgré la distance sont toujours restés fidèles dans leur témoignage d'affection et ont toujours pris le temps de venir nous rendre visite à Grenoble. Vous voir est toujours un immense plaisir.

Enfin, je remercie profondément ma famille qui par leur simple présence m'ont donné la force d'atteindre mes objectifs.

Merci à Julia, l'élu de mon cœur, pour m'avoir suivie pour mes études loin de sa famille et de ses amis, pour sa patience et son soutien sans failles depuis plus de huit ans et particulièrement ces six derniers mois… Aujourd'hui, c'est moi qui te souhaite une grande réussite dans tes projets ! Merci aussi de m'avoir donné pendant cette thèse une magnifique petite fille, Charlie, symbole de notre amour, qui plus d'une fois as su me remonter le morale lors des coups de blues, par ses sourires et son innocence et qui nous a fait l'inestimable cadeau de faire ses nuits à seulement deux mois …

Je remercie naturellement ma maman qui à toujours était là pour moi et le sera toujours. J'ai aussi une pensée émue pour mon père qui n'est plus de ce monde mais qui a énormément contribué à ce que je suis devenu aujourd'hui. Ces dernières lignes sont pour toi, je pense que tu aurais était fier de moi …

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....7

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....15

I. ÉLECTRONIQUE IMPRIMEE : ÉTAT DE L'ART.....17

I.1. Un secteur en pleine émergence.....17

I.2. Substrats pour l'électronique imprimée.....20

I.3. Utilisation du papier pour l'électronique imprimée.....22

I.4. Conclusion.....24

II. PROCEDES D'IMPRESSION INDUSTRIELS ET FORMULATION DES ENCRES POUR L'ELECTRONIQUE.....25

II.1. Potentiel des procédés d'impression en électronique imprimée.....25

II.1.1 Offset.....25

II.1.2 Héliogravure.....28

II.1.3 Flexographie.....30

II.1.4 Sérigraphie.....32

II.1.5 Jet d'encre.....36

II.1.6 Procédés mono-buse et autres techniques.....40

II.1.7 Synthèse.....41

II.2. Encres pour l'imprimerie.....44

II.2.1 Formulation d'une encre.....44

II.2.2 Mécanismes de séchage.....44

II.3. Encres conductrices.....45

II.3.1 Encres à base de carbone.....46

II.3.2 Polymères conducteurs.....46

II.3.3 Encres à base de métaux.....47

II.3.4 Synthèse.....52

III. METHODES DE RECUIT DES ENCRES CONDUCTRICES METALLIQUES SUR SUPPORTS SOUPLES.....54

III.1. Méthodes alternatives de recuit des encres métalliques.....55

III.1.1 Recuit électrique.....55

III.1.2 Recuit plasma.....57

III.1.3 Recuit micro-onde.....57

III.1.4 Recuits photoniques.....58

III.2. Frittage des particules métalliques.....65

III.3. Synthèse.....68

IV. TECHNOLOGIE RFID.....70
IV.1. De la RFID au NFC.....70
IV.1.1 Gammes de fréquence.....70
IV.1.2 Principe de fonctionnement de la RFID-HF.....71
IV.1.3 Cas de la technologie NFC.....72
IV.2. Méthodes de fabrication des tags RFID-HF et aspects économiques.....72
IV.2.1 Support.....72
IV.2.2 Boucle.....72
IV.2.3 Circuit intégré.....73
IV.2.4 Procédé de pose de circuits intégrés Pick & Place.....75
IV.3. État de l'art des tags RFID-HF réalisés par impression.....76
IV.4. Conclusion.....77

Références bibliographiques.....78

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET DES ENCRES CONDUCTRICES.....99

I. INTRODUCTION.....101
II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS.....102
II.1. Introduction.....102
II.2. Substrats utilisés.....102
II.2.1 Papier Powercoat HD.....102
II.2.2 Film PET thermo-stabilisé.....106
II.3. Propriétés physiques.....107
II.3.1 Grammage, épaisseur et masse volumique.....107
II.3.2 Porosité et pénétration de surface.....107
II.3.3 Humidité.....110
II.3.4 Rugosité.....110
II.3.5 Énergie de surface.....111
II.3.6 Caractérisation de l'absorption optique.....112
II.4. Propriétés thermiques.....113
II.4.1 Analyse mécanique dynamique.....113
II.4.2 Retrait dimensionnel en température.....114
II.4.3 Conductivité thermique.....116
II.4.4 Capacité calorifique massique.....119

III. CARACTERISATION DES ENCRES UTILISEES.....120
III.1. Nomenclature.....120
III.2. Flexographie.....120
III.2.1 Présentation des encres.....120
III.2.2 Taille des particules.....121
III.2.3 Propriétés rhéologiques.....122
III.2.4 Composition et analyse TGA/DTA.....122
III.2.5 Caractérisation de l'absorption optique.....125

III.3. Sérigraphie.....126
III.3.1 Présentation des encres.....126
III.3.2 Taille des particules.....127
III.3.3 Propriétés rhéologiques 129
III.3.4 Composition et analyse TGA/DTA.....132
III.3.5 Caractérisation de l'absorption optique.....134

IV. CONCLUSION.....136
Références bibliographiques.....137

CHAPITRE III : IMPRESSION ET RECUITS SELECTIFS D'ENCRES METALLIQUES SUR SUBSTRATS SOUPLES.....141

I. INTRODUCTION.....143
II. METHODES ET PROCEDES DEVELOPPES POUR LE RECUIT SELECTIF 144
II.1. Recuit sélectif des encres conductrices.....144
II.1.1 Recuit thermique en étuve.....144
II.1.2 Recuit par lumière pulsée (IPL).....146
II.1.3 Recuit proche infrarouge (NIR).....151
II.2. Banc de mesure in-situ de la résistance électrique pendant le recuit.....155
II.3. Procédé de fabrication des véhicules de test.....158
II.3.1 Introduction.....158
II.3.2 Impression des électrodes et recuit de stabilisation.....160
II.3.3 Impressions des lignes transversales.....162
II.4. Caractérisation géométrique des lignes imprimées.....164
II.5. Effet du recuit sur le papier.....164

III. RESULTATS ET DISCUSSION.....165
III.1. Évaluation de la section des pistes imprimées.....165
III.1.1 Largeur des pistes.....165
III.1.2 Évaluation des épaisseurs d'encre.....165
III.2. Recuit thermique.....168
III.2.1 Courbes caractéristiques.....168
III.2.2 Microstructure.....170
III.2.3 Effet du recuit sur le papier Powercoat HD.....171
III.2.4 Synthèse des résultats.....172
III.3. Recuit par lumière pulsée (IPL).....176
III.3.1 Influence des paramètres du recuit IPL.....176
III.3.2 Influence du substrat.....181
III.3.3 Modélisation thermique du recuit IPL.....182
III.3.4 Microstructure.....184
III.3.5 Effet du recuit sur le papier Powercoat HD.....186
III.3.6 Synthèse des résultats.....186
III.4. Recuit proche infrarouge (NIR).....188

III.4.1 Influence des paramètres du recuit NIR……189
III.4.2 Cas du recuit NIR sur substrat HS-PET……193
III.4.3 Évaluation de la température de l'encre en fin de recuit……195
III.4.4 Microstructure……198
III.4.5 Effet du recuit sur le papier Powercoat HD……200
III.4.6 Synthèse des résultats……200

IV. CONCLUSION……203
Références bibliographiques……206

CHAPITRE IV : REALISATION ET CARACTERISATION DE BOUCLES RFID-HF ……209

I. INTRODUCTION……211
II. THEORIE DES ANTENNES RFID-HF……212
II.1. Conception des antennes RFID-HF……212
II.1.1 Généralités……212
II.1.2 Facteur de qualité……213
II.1.3 Influence de la géométrie et du procédé d'impression……214
II.1.4 Épaisseur de peau……215
II.2. Champ magnétique d'un lecteur RFID-HF……215
II.3. Champ d'activation et distance de lecture du transpondeur……216

III. MATERIELS ET METHODES……219
III.1. Conception de l'antenne……219
III.2. Impression et recuit……220
III.3. Caractérisation et modélisation du module de l'impédance et de la phase des boucles imprimées……221

IV. RESULTATS ET DISCUSSION……222
IV.1. Caractérisation du module de l'impédance et de la phase des boucles imprimées……222
IV.2. Calcul de l'épaisseur d'encre moyenne des boucles imprimées……225
IV.3. Calcul de la résistivité des boucles ayant subie un recuit NIR……226
IV.4. Synthèse des facteurs de qualité obtenus par rapport à ceux de la littérature……227

V. ASPECTS ECONOMIQUES……229
V.1. Dimension optimale de l'antenne……229
V.2. Calcul de l'épaisseur d'encre théorique……229
V.3. Évaluation de la porosité du dépôt d'encre……230
V.4. Cout d'un tag RFID-HF……232

VI. CONCLUSION……236
Références bibliographiques……238

CONCLUSION GENERALE.....**243**

ANNEXES.....**251**

INTRODUCTION GENERALE

TABLE DES MATIERES

I. De la lithographie à l'impression de composants électroniques 8
II. Contexte du projet 9
II.1. Partenaires académiques 9
II.2. Arjowiggins en quelques mots 9
II.3. Intérêt pour l'électronique imprimée 10
II.4. Une gamme de papiers dédiés à l'électronique : Powercoat 10
II.5. Le papier intelligent : Powercoat Alive 12
III. Conclusion 13
Références bibliographiques 14

I. DE LA LITHOGRAPHIE A L'IMPRESSION DE COMPOSANTS ELECTRONIQUES

Depuis plusieurs décennies, la très grande majorité des dispositifs électroniques est fabriquée sur supports rigides, à base de fibres de verre, de résine époxy et d'une fine couche de cuivre massif. Communément appelés « circuit imprimés » ou PCB (Printed Circuit Boards), cette appellation est pourtant impropre étant donné qu'ils sont obtenus le plus souvent, par une technique d'ablation chimique à l'aide d'une couche de masquage. De la même manière, les puces électroniques, ou circuit intégrés, sont des composants électroniques plus ou moins complexes réalisés par photolithographie, sur de fines tranches de silicium appelés wafers. Cette technique complexe, onéreuse, et comportant de nombreuses étapes, permet à l'aide d'un masque de transférer un motif avec une précision atteignant aujourd'hui quelques dizaines de nanomètres. Il est alors possible de regrouper de nombreuses fonctions électroniques sur une surface très réduite. Ainsi, les nouvelles générations de microprocesseurs comportent plusieurs milliards de transistors sur des surfaces de quelques centimètres carrés. Cependant, une des principales limitations de cette technique réside dans la taille des wafers qui sont classiquement d'un diamètre de 200 à 300 mm bien que l'industrie du silicium bascule progressivement vers des wafers de 450 mm. De plus, le procédé photolithographique est un procédé soustractif, dans lequel la matière non voulue est retirée ce qui consomme donc plus de matière que celle réellement nécessaire à la fabrication d'un dispositif. Le procédé génère par ailleurs des effluents acides, des métaux lourds ainsi que des composés organiques volatils, qui doivent être collectés et retraités. Son impact sur l'environnement n'est donc pas négligeable.

De leur coté, les procédés d'impression n'ont cessé de se développer pendant des siècles du fait d'un besoin croissant d'information et de transmission des connaissances. Ce développement a conduit à des volumes de plus en plus importants, avec des cadences de plus en plus rapides et des coûts tirés vers le bas. C'est avec l'invention de la presse d'impression typographique, dans les années 1450 par Johannes Gutenberg, que la diffusion de l'information à grande échelle a véritablement démarré. La typographie, qui repose sur l'utilisation de caractères en reliefs, a été le procédé d'impression le plus répandu jusqu'aux années 1950, période aussi marquée par une rapide adoption du procédé offset. Ensuite, de nombreux procédés ont eux aussi émergés, et le panel de substrats imprimables s'est considérablement élargi au cours du temps. Aujourd'hui, outre le support papier largement utilisé, il est aussi possible d'imprimer sur le carton, le plastique, les métaux, le verre, le bois ou encore le textile. L'un des principaux attrait de l'impression est sa capacité à reproduire un motif à l'identique avec une grande productivité et à un coût de revient minime. En effet, l'impression est une technique parfaitement optimisée, permettant de limiter les étapes au strict minimum car, contrairement à la lithographie, elle repose sur le principe additif en ne déposant de la matière que là où cela est nécessaire. De plus elle est aussi bien adaptée aux petites séries qu'à la production de masse. C'est pourquoi de nombreux chercheurs, dans des domaines variés, se sont intéressés à l'impression dans la mesure où cette technique pourrait à terme représenter une alternative efficace et bas coût pour produire des composants électroniques sur des supports flexibles de grande surface.

II. CONTEXTE DU PROJET

II.1. Partenaires académiques

Commençons tout d'abord par rappeler que cette thèse est le fruit d'une collaboration entre un industriel majeur dans le domaine des papiers techniques et de créations, **Arjowiggins Creative Papers** (centre R&D de Voiron) et deux laboratoires de recherche académiques :

- le **Laboratoire du Génie des Procédés Papetiers** (LGP2), à Grenoble. Historiquement focalisé sur la fabrication du papier et les procédés d'impression, le LGP2 diversifie son périmètre de recherche en se tournant aujourd'hui vers l'électronique imprimée, les encres fonctionnelles, et les matériaux bio-sourcés.
- Le **Centre de Microélectronique de Provence** (CMP), rattaché à l'École des Mines de Saint-Etienne (EMSE), dont les compétences sont plus axées sur la microélectronique bien que le CMP se tourne lui-aussi depuis quelques années vers l'électronique imprimée, les antennes RFID HF et les techniques de recuit sélectif des encres conductrices.

II.2. Arjowiggins en quelques mots

Sequana, société cotée sur le Premier marché de la Bourse de Paris, est un acteur majeur du secteur papetier. Avec une présence dans plus de 45 pays, Sequana sert principalement une clientèle composée d'entreprises et d'imprimeurs. Pour cela, la société dispose de deux filiales :

- **Antalis** : n°1 en Europe et n°2 mondial de la distribution de papier et de solutions d'emballage. Cette filiale représente près de deux tiers du chiffre d'affaires du groupe avec 2,6 milliards d'euros et près de 1,7 million de tonnes de papier distribuées en 2015
- **Arjowiggins** : n°1 mondial de la production de papier technique et de création avec près de 600.000 tonnes de papier produites chaque année et plus de 500 ans de savoir faire.

Sequana, emploi 9300 collaborateurs et a réalisé un chiffre d'affaires de 3,3 milliards d'euros en 2015. Sa stratégie est de placer l'innovation au cœur de sa politique afin de toujours proposer à ses clients une palette de produits diversifiés et novateurs [1].

Leader mondial de la fabrication de papiers techniques et de création, Arjowiggins est présent principalement en Europe, mais aussi en Amérique du Nord, Amérique Latine et en Asie (cf. figure 1).

Sa stratégie est d'innover en permanence pour offrir à ses clients des produits et solutions à forte valeur ajoutée et respectueux de l'environnement. Arjowiggins n'est pas un producteur de papiers classiques : il intègre dans tous ses supports les dernières avancées technologiques qui permettent à ses clients de disposer de solutions originales répondant à leurs besoins. En

particulier, Arjowiggins est précurseur dans les papiers respectueux de l'environnement et les papiers intégrant des solutions de sécurité [2,3].

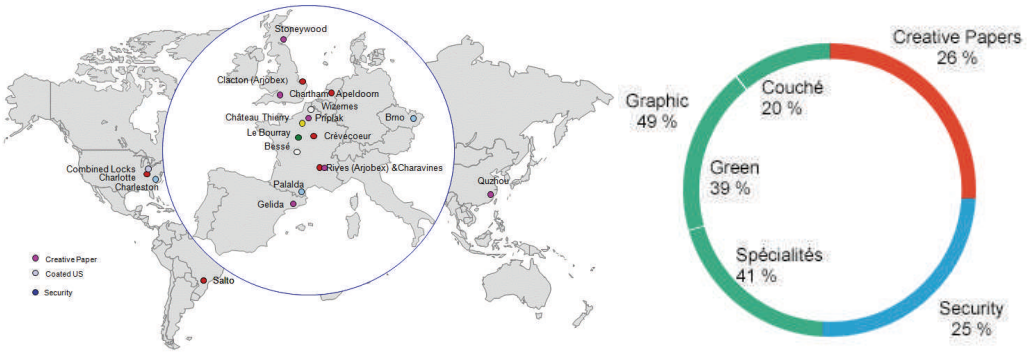


Figure 1. Implantation mondiale des usines Arjowiggins et répartition du chiffre d'affaires par divisions (2014)

Fort de 3500 collaborateurs et 13 sites de production, Arjowiggins a réalisé un chiffre d'affaires de 0,9 milliard d'euros en 2015. Ses activités reposent sur trois divisions distinctes :

- **Graphique :** Papiers couchés 1 face et 2 faces, papiers recyclés, pâte recyclée, ouate de cellulose ; ces papiers sont utilisés pour l'impression et l'édition.
- **Papiers de création :** Papiers fins, calque, beaux arts, Reliure, priplak, publicité et promotion, communication d'entreprise, packaging de luxe ; ces papiers sont utilisés pour la communication.
- **Sécurité :** Billets de banque, documents de sécurité et RFID, E-documents (passeports biométriques, solutions de traçabilité, …), protection des marques.

II.3. Intérêt pour l'électronique imprimée

Pour se différencier de ses concurrents et rester compétitif sur un marché difficile, Arjowiggins mise beaucoup sur l'innovation qui constitue un facteur clé pour continuer d'offrir des solutions et produits à forte valeur ajoutée à ses clients. C'est ainsi que la division « papier de création » d'Arjowiggins, soucieuse de toujours intégrer les dernières avancées technologiques à ses supports papiers, a placé beaucoup d'espoirs dans ce marché émergent de l'électronique imprimée, majoritairement tourné vers l'utilisation de substrats souples. Dans un premier temps il a donc été nécessaire d'identifier les différentes propriétés requises afin d'adapter le substrat aux contraintes spécifiques de l'impression d'encres fonctionnelles. Un programme de recherche ambitieux a été lancé en 2008, afin de mettre au point un substrat papier capable de concurrencer les films plastiques tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphtalate (PEN) ou encore le polyimide (PI).

II.4. Une gamme de papiers dédiés à l'électronique : Powercoat

Après environ trois ans de recherches portant sur la formulation d'un papier dédié à l'électronique, Arjowiggins est capable de proposer un substrat papier, le Powercoat HD, permettant de répondre à un grand nombre d'exigences du marché [4]. En effet, le papier

Powercoat a pour ambition de fournir une alternative écologique aux substrats plastiques (PET, PEN, PI, etc.) déjà largement utilisés.

Sa spécificité réside dans la technique d'enduction brevetée (cf. chapitre II), lui conférant un lissé exceptionnel pour un papier (cf. figure 2). L'impression sur ce papier avec des encres conductrices à base d'argent a donné de bons résultats lors des premiers essais réalisés dans le cadre d'un Master en 2010 [5]. Faisant suite à ces essais, il a été montré dans le cadre d'un second Master en 2011, que les papiers fabriqués par cette technique avaient des états de surfaces comparables à ceux des plastiques (rugosité inférieure à 20 nm) et permettaient l'impression de composants passifs de type résistance et condensateurs [6]. D'autres travaux ont ensuite été menés en 2012 et 2013, pour améliorer la résistance thermique et la stabilité dimensionnelle du papier permettant ainsi des traitements thermiques à plus haute température, engendrant un recuit optimisé et de meilleures conductivités des encres [7,8].

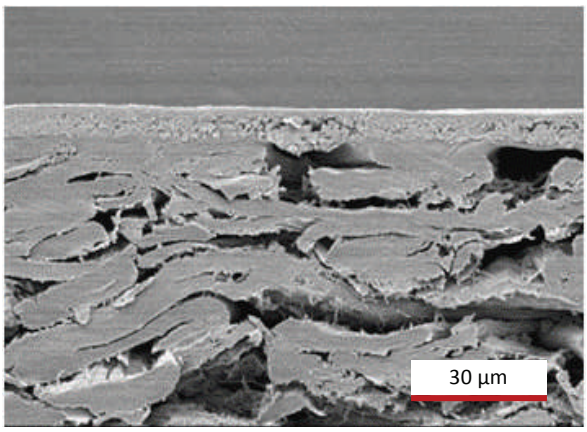


Figure 2. Coupe MEB d'une feuille de papier Powercoat HD

Les caractéristiques principales du Powercoat sont les suivantes :

- Un lissé exceptionnel pour un papier : avec une rugosité inférieure à 10 nm, le Powercoat HD a un état de surface comparable aux meilleurs plastiques. Ce lissé permet d'envisager le dépôt de pistes d'encre d'une épaisseur aussi faible que quelques centaines de nanomètres.
- Une très bonne tolérance thermique : capable de supporter 200°C pendant cinq à dix minutes (et même plus sur des temps très courts) sans modification visible ou altération mécanique, le Powercoat permet d'atteindre des conductivités très élevées lors du recuit des encres conductrices et ainsi, à performances égales, de diminuer la charge d'encre utilisée.
- Une surface adaptée à la grande majorité des procédés d'impression, mais aussi aux techniques de dépôt de métaux ou d'oxydes métalliques sous vide. Son énergie de surface est telle qu'il ne nécessite aucun traitement de surface préalable tout en garantissant une très bonne accroche des encres.

Une autre propriété remarquable, est son caractère recyclable et biodégradable qui permet de réduire l'impact environnemental quelle que soit l'application visée.

Lancé commercialement à Santa-Clara (USA) en Décembre 2012, le Powercoat reçoit successivement de prestigieux prix dans différents domaines (cf. figure 3) confirmant ainsi sa capacité à répondre à un besoin du marché par des propriétés soigneusement étudiées pour recevoir des encres fonctionnelles. En parallèle, de nombreux partenariats avec des industriels du secteur et des laboratoires de recherche comme le CEA ou le LGP2 (Grenoble), permettent de mettre en évidence les capacités du Powercoat HD dans le cadre de réalisations diverses : capteurs, composants passifs, antennes RFID, …

Figure 3. Listes des différents prix obtenus par Powercoat

Fort de ce premier succès, Arjowiggins poursuit ses développements et met au point un second substrat papier, le Powercoat XD, principalement destiné aux procédés d'impressions en continu bobine-bobine (R2R) comme la sérigraphie et la flexographie, permettant de répondre à des problématiques industrielles de réductions des coûts. Introduit sur le marché tout juste un an plus tard, en décembre 2013, le Powercoat XD vise entre autres, le marché très prometteur des antennes RFID imprimées.

II.5. Le papier intelligent : Powercoat Alive

Compte tenu du positionnement historique de la division Papiers de Création sur les marchés de la communication et du packaging de luxe, l'étape suivante a été de s'intéresser de près aux technologies permettant une interaction avec le papier. C'est dans ce contexte qu'Arjowiggins s'est tourné vers la technologie de l'identification par radiofréquences (RFID) et plus particulièrement vers la communication en champ proche (Near-Field Communication) ou NFC, qui fonctionne dans la gamme des hautes fréquences (13,56 MHz) et permet une interaction à quelques centimètres avec la majorité des nouveaux smartphones qui, peu à peu, intègrent tous cette technologie. Ainsi, il devient possible de créer un lien entre le matériau papier, très répandu dans la vie de tous les jours, et le monde numérique. L'utilisation de l'électronique imprimée afin de répondre à cette problématique constitue la raison d'être de ces travaux de thèse.

Après de premiers résultats concluants, il a été possible dès 2015, de mettre sur le marché une première gamme de papiers connectés ou papiers intelligents, le Powercoat Alive, intégrant des antennes NFC imprimées. Le produit se présente en formats 460x320 mm comportant 2 ou 25 antennes imprimées sur Powercoat puis contrecollées entre 2 feuilles de papier graphique. Ces formats sont ensuite imprimables par la quasi-totalité des procédés d'impression conventionnels afin de réaliser divers objets connectés comme des brochures, invitations, cartes de visites, publicités, packagings communicants, …

III. CONCLUSION

La collaboration entre deux laboratoires de recherche a permis de mener cette thèse dans les meilleures conditions en ayant accès au savoir-faire de chacun, et à un grand nombre d'équipements d'impression de recuit et de caractérisation. La tutelle d'Arjowiggins a permis de son coté de ne jamais perdre de vue l'approche industrielle. Ainsi, de nombreux choix ont été faits de telle manière à toujours concilier performance et faisabilité sans oublier les aspects énergétiques et économiques.

La disponibilité préalable d'un support papier innovant dédié à l'impression électronique, le développement récent des méthodes de recuit sélectifs et l'utilisation des dernières encres commerciales distribuées sur le marché, ont permis de faire se rencontrer dans les travaux présentés ici, le meilleur de chaque discipline jusqu'à l'obtention d'antennes NFC performantes et produites de manière industrielle.

Le plan général de ce document se compose dans un premier temps d'une étude bibliographique (chapitre I). Elle permet de d'exposer le champ de connaissances nécessaires à la compréhension de ce mémoire, en présentant tout d'abord le domaine de l'électronique imprimée et en dressant un état de l'art de l'utilisation du papier dans ce contexte. Ensuite, les différents procédés d'impression et les types d'encres conductrices sont présentés. Puis les méthodes de recuit sont décrites. Finalement, la dernière partie traite du fonctionnement et de la fabrication des tags RFID NFC, et donne un aperçu des antennes réalisées par impression dans la littérature.

Un second chapitre, dresse une caractérisation des substrats utilisés dans cette étude et s'attarde plus particulièrement sur la méthode de fabrication et sur l'ensemble des propriétés du papier Powercoat HD. Ce chapitre présente aussi les encres conductrices considérées à travers différentes caractérisations, utiles à la compréhension ultérieure des phénomènes mis en jeu lors des étapes d'impression et de recuit.

Le troisième chapitre vise à l'étude des méthodes de recuits sélectifs, proche infrarouge et lumière pulsée, pour des échantillons imprimés en sérigraphie et en flexographie. La mise en place d'un banc de mesure in-situ de la résistance électrique lors du recuit, permet notamment d'acquérir une meilleure connaissance des procédés de recuit et d'étudier l'influence de leurs différents paramètres. Les meilleures performances électriques atteintes sont discutées et mises en regard avec l'évolution de la microstructure des encres métalliques. Finalement, une synthèse permet de mettre en lumière les solutions qui s'imposent comme étant les plus attrayantes d'un point de vue industriel.

Fort des enseignements précédemment établis, le dernier chapitre, traite de la réalisation et de la caractérisation d'antennes NFC dans des conditions de recuit optimisés et montre le potentiel du papier Powercoat, couplé à une technique de recuit sélectif pour la production de masse d'antennes NFC.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

[1] Site Web de Sequana, disponible sur : http://www.sequana.com/ (consulté le 21/02/2017)

[2] Site Web d'Arjowiggins, disponible sur : http://www.arjowiggins.com/ (consulté le 21/02/2017)

[3] Site Web d'Arjowiggins Creative Papers, disponible sur : http://www.arjowigginscreativepapers.com/ (consulté le 21/02/2017)

[4] Site Web du Papier Powercoat, disponible sur : http://powercoatpaper.com/ (consulté le 21/02/2017)

[5] Gausseaume P. Optimisation d'un support biodégradable pour l'électronique imprimée. 2010. Rapport de Master, Grenoble INP-Pagora.

[6] Vergini T. Optimisation d'une nouvelle technique de couchage pour des papiers à très faible rugosité. 2011. Rapport de Master, Grenoble INP-Pagora.

[7] Bienville N. Etude et optimisation thermique du papier électronique. 2012. Rapport de Master, Grenoble INP-Pagora.

[8] Sarrasin C. Stabilité dimensionnelle d'un papier destiné à l'électronique imprimée, 2013. Rapport de Master, Grenoble INP-Pagora.

CHAPITRE I :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

TABLE DES MATIERES

I. Électronique imprimée : État de l'art 17

I.1. Un secteur en pleine émergence 17

I.2. Substrats pour l'électronique imprimée 20

I.3. Utilisation du papier pour l'électronique imprimée 22

I.4. Conclusion 24

II. Procédés d'impression industriels et formulation des encres pour l'électronique 25

II.1. Potentiel des procédés d'impression en électronique imprimée 25

II.1.1 Offset 25

II.1.2 Héliogravure 28

II.1.3 Flexographie 30

II.1.4 Sérigraphie 32

II.1.5 Jet d'encre 36

II.1.6 Procédés mono-buse et autres techniques 40

II.1.7 Synthèse 41

II.2. Encres pour l'imprimerie 44

II.2.1 Formulation d'une encre 44

II.2.2 Mécanismes de séchage 44
II.3. Encres conductrices 45
II.3.1 Encres à base de carbone 46
II.3.2 Polymères conducteurs 46
II.3.3 Encres à base de métaux 47
II.3.4 Synthèse 52
III. Méthodes de recuit des encres conductrices métalliques sur supports souples 54
III.1. Méthodes alternatives de recuit des encres métalliques 55
III.1.1 Recuit électrique 55
III.1.2 Recuit plasma 57
III.1.3 Recuit micro-ondes 57
III.1.4 Recuits photoniques 58
III.2. Frittage des particules métalliques 65
III.3. Synthèse 68
IV. Technologie RFID 70
IV.1. De la RFID au NFC 70
IV.1.1 Gammes de fréquences 70
IV.1.2 Principe de fonctionnement de la RFID-HF 71
IV.1.3 Cas de la technologie NFC 72
IV.2. Méthodes de fabrication des tags RFID-HF et aspects économiques 72
IV.2.1 Support 72
IV.2.2 Boucle 72
IV.2.3 Circuit intégré 73
IV.2.4 Procédé de pose de circuit intégré Pick & Place 75
IV.3. État de l'art des tags RFID-HF réalisés par impression 76
IV.4. Conclusion 77
Références bibliographiques 78

I. ÉLECTRONIQUE IMPRIMEE : ÉTAT DE L'ART

I.1. Un secteur en pleine émergence

L'idée d'utiliser l'impression pour fabriquer des dispositifs électroniques n'est pas nouvelle. En effet, il est possible de trouver quelques contributions dès les années 50. On peut notamment citer les travaux de Brassel et Fancher qui utilisaient la sérigraphie pour l'impression de pistes conductrices ou encore la découverte des polymères fortement conducteurs dès la fin des années 70 par Heeger A.J., MacDiarmid A.G. et Shirakawa H., dont les travaux seront récompensés par le prix Nobel de Chimie en 2000 [1-3].

Cependant, ce n'est réellement que depuis le début des années 2000, que l'électronique imprimée devient un secteur en pleine émergence, faisant l'objet de nombreuses recherches et développements comme en atteste la figure I.1.

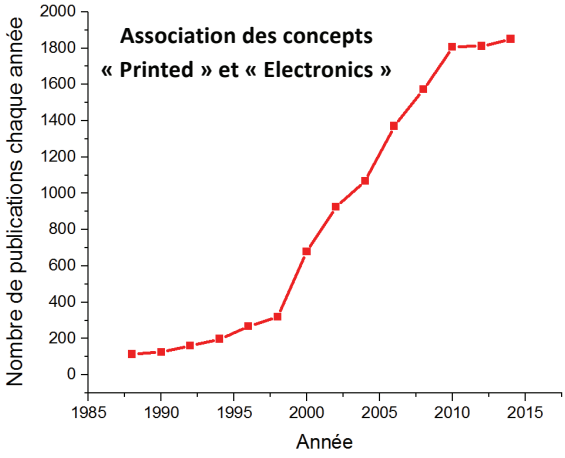


Figure I-1. Nombre d'articles comportant les concepts « Printed » et « Electronic » associés (Source : SciFinder CAS 2015)

L'électronique imprimée désigne l'ensemble des technologies permettant l'impression de circuits et composants électroniques par l'utilisation des procédés d'impression conventionnels tels que la sérigraphie, la flexographie, l'offset ou encore le jet d'encre [4, 5]. L'un des aspects les plus intéressants de ce marché naissant, bien que générateur de contraintes, est sans aucun doutes la possibilité d'imprimer des supports souples et peu coûteux tels que les films polymères polyéthylène téréphtalate (PET), polyéthylène naphtalate (PEN), le papier ou encore le textile.

Un autre point important, réside dans le fait que l'impression soit une technique additive qui permet de déposer de la matière seulement là où cela est nécessaire, au contraire des procédés photolithographiques qui sont soustractifs. Cette considération importante a pour conséquence une simplification de la complexité de fabrication, tout en réduisant fortement le nombre d'étapes nécessaires (cf. figure I-2). De plus, l'impression nécessite des matériaux fonctionnels sous la forme d'encres (ou de pâtes) ce qui n'implique pas systématiquement le besoin de travailler sous vide ou dans un environnement salle blanche.

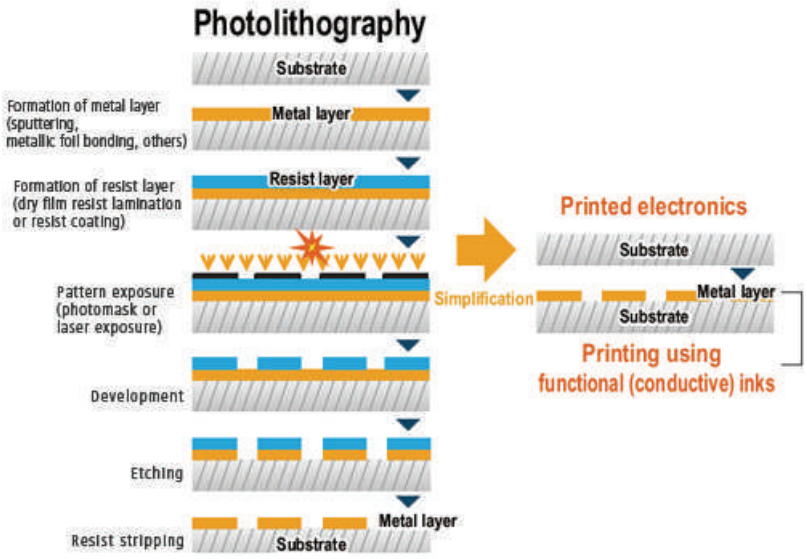


Figure I-2. Comparaison du procédé photolithographique et de l'électronique imprimée en termes d'étapes de fabrication

Le tableau I-1 dresse un comparatif entre l'électronique conventionnelle et l'électronique imprimée.

	Électronique conventionnelle	**Électronique imprimée**
Procédé	Fournée	Continue
Surface produite	Faible	Modérée à très haute
Investissement	Extrêmement élevé	Faible à modéré
Cycles de développement	Très long	Court
Substrat	Rigide, semi-rigide	Variable, flexible, rigide
Matériaux	Bien connus et qualifiés	Nouveau, en développement
Volume d'une série	Important	Petit à très important
Impact environnemental	Modéré	Très limité
Coût	Modéré si forts volumes	Faible à Modéré
Performances	Très élevées	Faibles à modérées

Tableau I-1. Comparaison de l'électronique conventionnelle et de l'électronique imprimée

Ce marché naissant laisse donc présager de belles opportunités, d'autant qu'il est important de rappeler qu'il ne se substituerait pas au marché de la microélectronique traditionnelle sur silicium mais constituerait plutôt un élargissement de ce dernier. Dans de nombreux cas, ces deux technologies seraient même complémentaires.

Bien que les performances atteintes en électronique imprimée soient encore bien inférieures à celles des technologies sur silicium, le rapport coût/performance demeure néanmoins très intéressant. Si la complexité d'une application augmente, il pourra être nécessaire de recourir à une approche hybride consistant en l'intégration de composants silicium à un dispositif réalisé par électronique imprimée [6, 7]. La figure 3 donne quelques exemples de dispositifs

hybrides sur papier, reportés dans la littérature. L'idée étant de tirer profit du potentiel de l'impression pour réaliser des antennes, des composants passifs ou des capteurs sur des surfaces souples et d'hybrider des composants, et même des puces en silicium, difficilement réalisables par impression telles que des mémoires ou des microcontrôleurs.

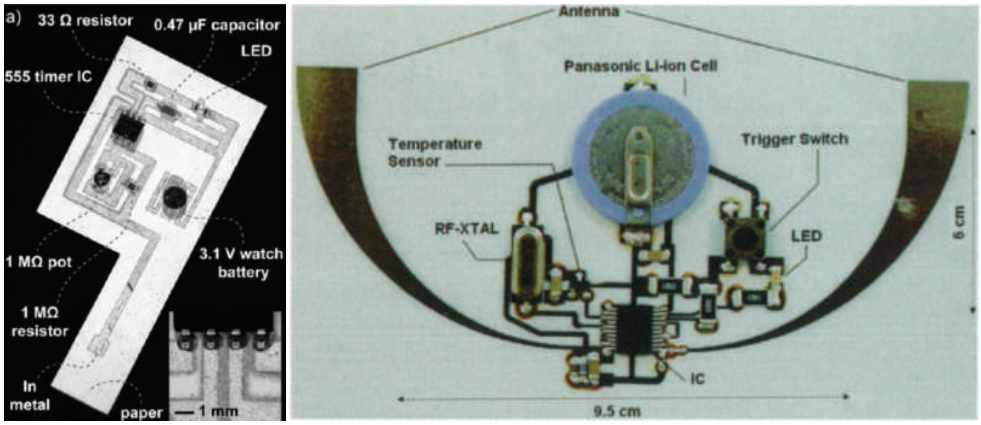


Figure I-3. Exemple de dispositifs hybrides silicium / électronique imprimée (Sources : [6,7])

L'intérêt nouveau aujourd'hui porté aux techniques d'impression, réside principalement dans leur immense potentiel de productivité. Le tableau I-2 présente une comparaison de la productivité des presses d'imprimerie standard face à une ligne de production de microélectronique sur silicium.

	Micro-électronique conventionnelle	**Impression**	
		Offset	Héliogravure
Type de substrat	Wafer de Silicium	Bobine de papier	
Dimension du substrat	Diamètre 30 cm	120 cm	380 cm
Cadence de production	6000 Wafer/semaine	15 $m.s^{-1}$	15 $m.s^{-1}$
Surface annuelle	≈ 88 000 m^2/an	≈ 65000 m^2/heure	≈ 205000 m^2/heure
Temps d'impression pour une surface équivalente à un an de production de Wafer		**1,9 h**	**0,6 h**

Tableau I-2. Comparaison de la productivité du procédé silicium et des techniques d'impression conventionnelles [adapté de 8]

Une presse d'imprimerie est capable d'imprimer en moins de deux heures, une surface de papier équivalente à celle produite en un an sur une ligne silicium. Il n'est encore pas possible aujourd'hui d'atteindre ces cadences pour une impression d'encres fonctionnelles. Néanmoins, cette comparaison met en évidence la rupture totale que pourrait représenter l'électronique imprimée d'ici quelques années. Ainsi, le succès de la fabrication de dispositifs bas-coût résidera très certainement dans l'utilisation des procédés d'impression en continu (Roll-to-Roll ou R2R). En effet, de nombreuses recherches portent déjà sur des lignes d'électronique imprimée en bobine-bobine [9-11] et notamment dans le secteur des tags RFID [12, 13], susceptibles de représenter des volumes considérables d'ici quelques années.

Les procédés d'impression utilisables pour l'électronique imprimée sont nombreux et possèdent tous leurs spécificités, en termes d'épaisseur du dépôt, de vitesse, de résolution,… [4, 5, 8, 14]. Ainsi, le choix du procédé est bien souvent dicté par l'application et les volumes considérés. On remarque cependant dans la littérature, le fort développement du jet d'encre pour l'électronique imprimée [15-19]. En effet, ce procédé sans contact, permet d'imprimer toutes sortes de formulations avec une très bonne résolution. De plus, le jet d'encre est un procédé numérique (pas de forme imprimante), il est ainsi possible de changer de motif à souhait. C'est pourquoi, la technologie jet d'encre constitue un précieux outil de prototypage dans les laboratoires. Cependant, certaines contraintes (disponibilité et coût des encres, vitesse, fissuration, adhésion au substrat, bouchage de buses, effet « coffe-ring », etc.) font encore barrière à son adoption sur les lignes de production en continu [20-23].

Les domaines visés par l'électronique imprimée sont multiples, mais quelques applications principales se dégagent comme les diodes électroluminescentes OLED (Organic Light Emitting Diodes, [11, 24]), les cellules photovoltaïques organiques (OPV, [25, 26]), les capteurs [15, 27-31] ou encore le marché très prometteur des tags RFID et plus généralement des objets connectés [32-37].

Bien que les premiers produits réalisés en électronique imprimée commencent tout juste à apparaitre sur le marché, la technologie est encore jeune et parfois peu mature. Ainsi, afin d'éduquer les consommateurs à ces nouveaux usages, il semble important de commencer par développer des produits de niche où l'avantage de l'électronique imprimée est évident. Pour conquérir les marchés de masse, il reste toutefois quelques challenges à relever, notamment le développement et l'optimisation de nouveaux matériaux et procédés afin, de pourvoir intégrer de l'électronique dans les produits du quotidien, au coût le plus bas

I.2. Substrats pour l'électronique imprimée

Le support le plus utilisé en électronique imprimée est le plastique, et notamment, le Polyéthylène Téréphtalate (PET), le Polyéthylène Naphtalate (PEN) et le Polyimide (PI). Le papier, quant à lui, est généralement assez peu utilisé du fait de sa grande rugosité associée à une porosité importante [38]. D'autres substrats sont parfois utilisés en électronique imprimée comme le verre, le textile, le silicium ou encore les céramiques [39].

Pour une application donnée, différents facteurs peuvent influencer le choix d'un substrat [40]. Cependant les principales propriétés à prendre en compte sont l'état de surface (rugosité, porosité et énergie de surface), la tolérance à la température et le coût. Pour ce qui est des applications optoélectroniques (OPV, OLED, etc.) la transparence du substrat peut aussi être un critère de choix déterminant.

L'utilisation d'encres fonctionnelles souvent très coûteuses et les dépôts de couches très minces (inférieures au micromètre) requièrent un état de surface adapté en termes de rugosité. La porosité est également primordiale car elle impacte la pénétration de l'encre dans le support [41]. La figure I-4 présente des ordres de grandeur de la rugosité de différents substrats utilisés en électronique imprimée.

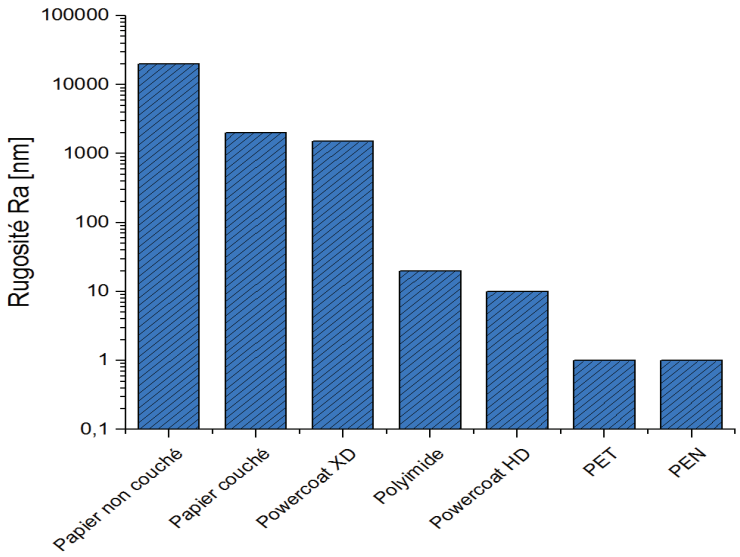


Figure I-4. Ordre de grandeur de la rugosité de différents substrats

La tolérance thermique du substrat est aussi un paramètre crucial, dans la mesure où les couches d'encres fonctionnelles doivent le plus souvent subir un traitement thermique (séchage, évaporation des solvants, recuit des particules métalliques, etc.). De la même manière, l'impression de plusieurs couches successives exige une bonne stabilité dimensionnelle du support vis-à-vis de la température. La tolérance à la température est donc souvent un facteur limitant pour l'utilisation des films polymères qui ont la plupart du temps des températures de transition vitreuse assez basses [40]. De nombreux fournisseurs proposent donc des versions stabilisées en température (Heat Stabilized) des principaux films (HS-PET, HS-PEN), avec pour conséquence d'augmenter significativement le coût du support. De la même manière, le Polyimide est un substrat polymère inerte et capable de résister à des températures proches de 300°C. Cependant, son coût reste très important et limite son usage à des applications spécifiques ou à fortes valeurs ajoutées. Le tableau I-3 présente le coût des principaux substrats ainsi que leur température maximale d'utilisation.

Substrat	Coût [cent/dm²]	Température maximale d'utilisation [°C]
PET	≈ 2	120
HS-PET	≈ 2,5	150
PEN	≈ 3,5	160
PI	≈ 30	300
Papier classique	≈ 0,1	120 - 140
Powercoat HD	4 - 5	200 - 220
Powercoat XD	2	180 – 200

Tableau I-3. Coût et température maximale d'utilisation des principaux substrats [38, 40]

Afin de concilier l'utilisation d'un substrat bas coût avec de hautes performances, une autre approche consiste à utiliser des méthodes de recuits sélectifs permettant de chauffer préférentiellement les matériaux fonctionnels sans dégrader le support. Ces méthodes seront présentées dans la partie III de ce chapitre.

I.3. Utilisation du papier pour l'électronique imprimée

Le papier est un matériau ayant une longue histoire et qui est aujourd'hui très répandu dans notre quotidien. Bien que l'avènement du numérique soit de nos jours en partie responsable de son déclin, son utilisation pourrait repartir à la hausse s'il était possible d'y ajouter des fonctionnalités électroniques en plus de l'impression graphique. Cependant, son utilisation comme substrat pour l'électronique n'est pas évidente. En effet, parmi la gamme de substrats souples disponibles pour l'électronique imprimée, le papier a souvent été mis de côté au profit des substrats plastiques présentant un meilleur état de surface. Ses capacités reconnues pour l'impression graphique ont souvent conduit à laminer des films plastiques comportant de l'électronique, entre deux feuilles de papier comme c'est par exemple le cas de certains tickets de transport. A l'inverse, il est possible de laminer ou d'extruder une fine couche de plastique à la surface d'une feuille de papier pour rendre sa surface apte à l'impression électronique. Dans ce cas, l'une de ses caractéristiques fondamentales, à savoir sa recyclabilité, s'en trouve pourtant notablement impactée.

Les obstacles majeurs à l'utilisation du papier pour les applications électroniques sont sa porosité et sa rugosité. De par sa nature fibreuse, une feuille de papier classique présente une forte rugosité pouvant atteindre quelques dizaines de micromètres ainsi qu'une porosité pouvant dépasser les 50%. Cela conduit, lors du dépôt d'encres fonctionnelles, à une perte par pénétration et à une faible résolution d'impression (cf. figure I-5). Il a été montré dans la littérature qu'un papier standard n'est pas idéal pour l'impression de pistes conductrices [38, 41-44]. De plus, les fibres de cellulose sont sensibles à l'humidité ainsi qu'à certaines catégories de produits chimiques pouvant être présents dans la formulation des encres fonctionnelles. Sans traitement préalable et précaution particulière, le papier ne peut donc que difficilement être utilisé pour la réalisation de dispositifs électroniques complexes.

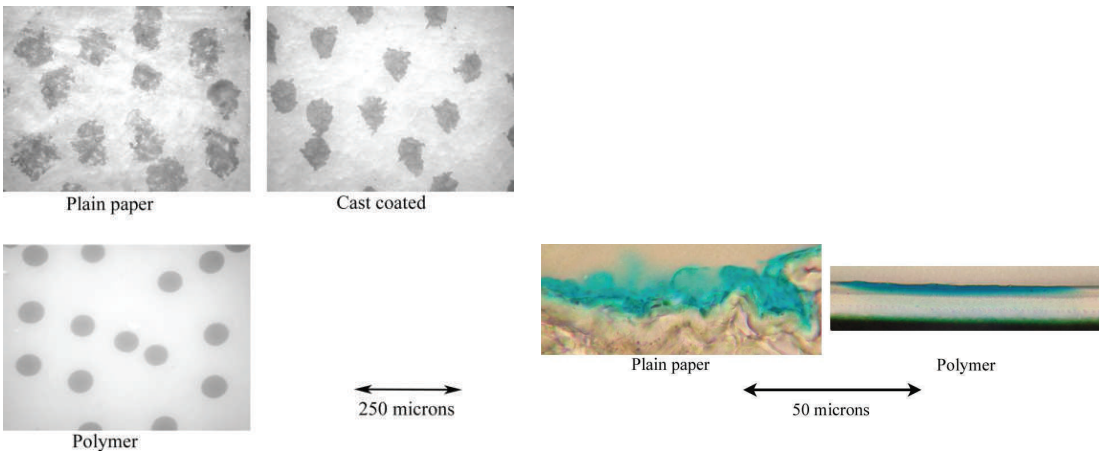


Figure I-5. Impression de gouttes, en jet d'encre, sur différents substrats (Images microscopiques de surface et vues en coupe) [44]

Néanmoins, le papier possède d'intéressantes propriétés comparativement aux substrats plastiques. C'est un matériau bio-sourcé, composé de fibres de cellulose, polymère renouvelable le plus abondant sur terre. Ainsi, le papier est biodégradable, recyclable et

provient la plupart du temps de forêts durablement gérées. Le support papier possède également une meilleure tolérance à la température, propriété essentielle lors du recuit thermique des encres conductrices à l'issue de l'impression [38]. En effet, la dégradation de la cellulose ne s'opère qu'à des températures de l'ordre de 250 à 260°C [44]. De plus, le papier a déjà fait ses preuves en termes de compatibilité avec les procédés d'impression et notamment en bobine (R2R), étant déjà utilisé depuis des décennies à ces fins. Pour finir, le principal attrait du papier en tant que support souple pour l'électronique est son coût très bas en comparaison avec les autres substrats classiquement utilisés (tableau I.4).

Étant donnés les forts enjeux liés à l'utilisation du papier comme support flexible et peu coûteux, de nombreuses études s'attachent à caractériser ce substrat pour des applications électroniques. Par exemple, Dogome et al. ou Hrehorova et al. , s'intéressent aux relations entre les propriétés des papiers et les performances électriques des circuits imprimés [45, 46]. De la même manière, Ohlund et al. [42] ont montré que la rugosité et la porosité sont les paramètres les plus importants pour obtenir de bonnes performances électriques sur support papier. Les pistes d'amélioration évoquées consistent donc à avoir une surface fermée et très lisse. Les travaux de Denneulin et al. [47] ont porté sur le développement d'un traitement basé sur le dépôt d'un film en jet d'encre permettant, d'améliorer l'état de surface des papiers destinés à une impression électronique. Bollström et al. ont mis au point par enductions successives de couches de latex et de pigments minéraux un papier suffisamment lisse et fermé [48]. D'autres travaux traitent aussi de l'amélioration de l'état de surface du papier par des méthodes conventionnelles de couchage à base d'amidons ou d'alcool polyvinilique [49, 50]. Cependant les rugosités obtenues sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et ne permettent pas toujours la réalisation des dispositifs les plus complexes nécessitant des films très fins. Trnovec et al.ont montré la faible performance de transistor imprimés sur un papier planarisé par couchage (Ra = 260 nm) et préconisent l'utilisation d'un substrat d'une rugosité inférieure à 50 nm [51, 52].

Ces dernières années, le substrat papier suscite un intérêt croissant et a déjà été utilisé pour un vaste champ d'applications. En effet, de nombreuses publications montrent la possibilité d'y imprimer des pistes conductrices, des capteurs, des composants passifs, des antennes RFID ou encore des transistors organiques. Le tableau I-5 présente un panel d'applications électroniques réalisées sur papier.

D'autre part, Aliaga et al. ont montré que l'impression de pistes conductrices sur papier n'impacte pas la recyclabilité du dispositif, dans la mesure ou leur proportion est très faible par rapport à la quantité de papier. De la même manière les éventuels composants en siliciums sont collectés lors du processus de recyclage et ne perturbent donc pas la fabrication de nouveaux papiers [53].

Auteur	Type de papier	Procédés	Application
Unander et al., 2009, [31]	Carton ondulé	Sérigraphie	Capteur d'humidité
Gao et al., 2013, [28]	Papier photo nano-poreux	Jet d'encre	Capteur d'humidité + antenne RFID UHF
Quddious et al., 2016, [54]	Papier photo Kodak	Jet d'encre	Capteurs d'humidité et de gaz + antenne RFID UHF
Anderson et al., 2002, [55]	Papier photo Agfa	Couchage et sérigraphie	Écran électrothermique, matrice de pixels (transistors)
Shin et al., 2014, [56]	Papier photo	Sérigraphie	Écran électrochromique
Eder et al., 2004, [57]	Papier en fibres de coton + Couche barrière polymère	Évaporation, spincoating et photolithographie	Transistor Organique (Pentacene)
Trnovec et al., 2009, [51]	Papier planarisé par couchage	Héliogravure et spincoating	Transistor Organique (F8T2)
Kawahara et al., 2013, [58]	Papier photo	Jet d'encre et sérigraphie	Transistor Organique (Pedot :pss)
Trifunovic et al., 2015, [59]	Papier Powercoat	Couchage	Silicium polycristallin
Anderson et al., 2012, [60]	Papier Filtre	Filtration, lamination	Supercapacité
Hubler et al., 2012, [61]	Papier impression-écriture	Flexographie	Haut-parleurs piezo électriques
Jabbour et al., 2012, [62]	Formette Franck (40% fibres longues, 60% fibres courtes	Filtration	Batterie Li-ion
Merilampi et al., 2007, [63]	Papier impression-écriture, carton plat, Multiart gloss	Sérigraphie	Antenne RFID UHF
Rida et al., 2008, [64]	Non précisé	Jet d'encre	Antenne Rfid UHF 3D (cubique)
Abutarboush et al., 2013, [65]	Non précisé	Jet d'encre	Antenne large-bande (GHz)
Thenot et al., 2014, [66]	Papier Powercoat	Jet d'encre, flexographie et sérigraphie	Antennes RFID-HF

Tableau I-4. Exemples d'applications électroniques sur substrat papier

I.4. Conclusion

L'électronique imprimée est un domaine de recherche actif, qui laisse présager le développement de nouveaux produits dans des domaines très variés. Le développement de nouvelles encres fonctionnelles, la possibilité de les imprimer sur des supports souples de grandes surfaces et l'hybridation de puces issues de la microélectronique, permet d'entrevoir de nouvelles applications.

Bien que les films plastiques se soient logiquement imposés de par leurs propriétés de surface, le papier possède de nombreux avantages concurrentiels et ne cesse de susciter l'intérêt. En effet, son faible coût, sa recyclabilité et sa plus grande tolérance à la température le rende très attractif, ce qui a conduit à mettre au point des solutions permettant aujourd'hui son utilisation dans de nombreuses applications.

II. PROCEDES D'IMPRESSION INDUSTRIELS ET FORMULATION DES ENCRES POUR L'ELECTRONIQUE

II.1. Potentiel des procédés d'impression en électronique imprimée

Imprimer consiste à déposer de l'encre sur un substrat pour y créer un motif. Pour cela, de nombreux procédés ont été développés au cours du temps, tous ayant leurs spécificités en termes d'épaisseur de dépôt, de résolution, de pression d'impression ou encore de la possibilité d'imprimer des substrats rigides, fragiles, en trois dimensionsetc… Les procédés d'impression sont souvent classifiés en deux catégories : les procédés d'impression utilisant une forme imprimante (pouvant elle-même être en creux ou en relief) et les procédés d'impression sans forme imprimante, appelés aussi impression numérique ou NIP pour « Non-Impact Printing » [67]. Certains procédés ne seront pas présentés par la suite, car leur utilisation reste très marginale ou parce qu'ils reposent sur une technologie incompatible avec l'impression de composants électroniques, comme par exemple la magnétographie.

L'objectif des paragraphes suivants est donc de dresser une liste des principaux procédés d'impression industriels, d'expliquer leur fonctionnement et d'évaluer leur potentiel dans le cadre de l'électronique imprimée. Bien que la majorité des travaux reportés dans la littérature utilisent le jet d'encre ou la sérigraphie, d'autres procédés comme la flexographie ou l'héliogravure sont de plus en plus étudiés du fait de leur fonctionnement en bobine et donc de leur forte productivité.

II.1.1 Offset

II.1.1.a. Description du procédé

L'offset demeure encore aujourd'hui le procédé d'impression le plus répandu dans le domaine de l'édition et du packaging. Ce procédé s'applique à une grande variété de supports comme le papier, le carton, les films polymère ou encore les métaux. Le schéma de principe est présenté sur la figure I-6.

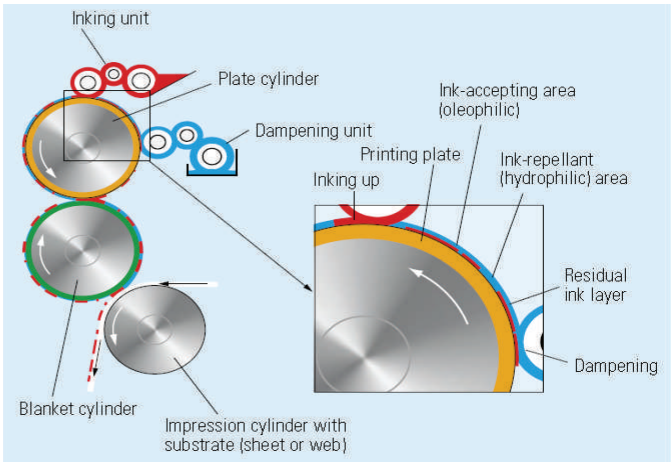


Figure I-6. Schéma de principe du procédé offset [67]

Au contraire des procédés comme la flexographie ou l'héliogravure, pour lesquels la forme imprimante est respectivement en reliefs et en creux, l'offset un procédé comportant une forme imprimante quasiment plate, sur laquelle la discrimination entre les zones imprimantes et non-imprimantes est basée sur des notions physico-chimique d'attraction et de répulsion. En effet, la forme d'impression se compose d'une plaque en aluminium flexible (d'une épaisseur typique de 300 µm) enduite d'un film photosensible d'une épaisseur de 1 à 2 µm. Le motif est ensuite obtenu par une insolation UV directe ou indirecte, à travers un film de masquage pouvant être négatif ou positif. Pour une insolation avec un film négatif, l'émulsion photosensible polymérise lors de l'exposition à la lumière UV, devenant insoluble pendant de la phase de développement. Les zones non exposées sont ensuite dépouillées de manière chimique, ne laissant ainsi apparaitre que l'aluminium.

La plaque est ensuite fixée à un rouleau, sur lequel les zones non-imprimante sont d'abord recouvertes d'une solution aqueuse dite de mouillage. Cette solution se dépose facilement sur la plaque du fait de son importante énergie de surface de l'ordre de 70 $mJ.m^{-2}$, tandis qu'elle ne peut se déposer sur les surfaces imprimantes hydrophobes, possédant une énergie de surface plus faible d'environ 35 $mJ.m^{-2}$. Ensuite, les rouleaux encreurs déposent de l'encre grasse, qui ne peut s'étaler sur les zones préalablement mouillées, et ne se dépose donc que sur les zones imprimantes (cf. figure I-7).

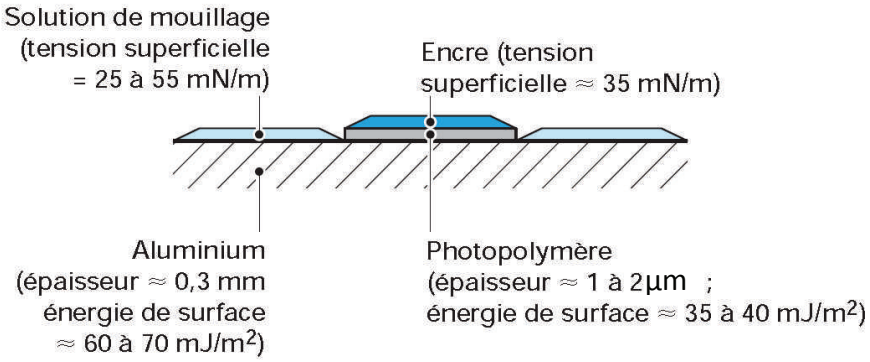


Figure I-7. Schéma d'une plaque offset conventionnelle et propriétés physico-chimiques des différentes zones de la plaque [68]

L'une des particularités de ce procédé est le fait que l'image n'est pas transférée directement sur le support à imprimer (cf. figure I-6). En effet, l'image est d'abord reportée sur une plaque élastomère compressible appelée blanchet, puis transférée finalement sur le substrat. L'utilisation de ce double transfert permet de réduire l'usure de la plaque, de limiter l'apport d'eau au substrat et d'améliorer le transfert d'encre dans le cas de supports rugueux [69, 70].

II.1.1.b. Exigences

La rhéologie des encres offset est complexe du fait de cet antagonisme entre l'encre et la solution de mouillage, ne laissant pas une grande liberté lors de leur formulation. Ce sont des encres dites grasses, à base d'huiles végétales ou de résines, ayant une forte viscosité statique, généralement comprise entre 5 à 100 Pa.s [68, 69].

De plus, le maintien de l'équilibre mouillage/encre doit être suivi et adapté tout au long de l'impression afin de garder une qualité optimale [71].

II.1.1.c. Avantages et limitations

L'offset est un procédé précis, tant au niveau de la résolution, que du repérage entre différentes couches successives. En effet, la résolution peut atteindre 15 µm en utilisant de préférence une insolation directe de la plaque de type « laser beam » [4].

Par ailleurs, l'offset est un procédé très rapide, disponible à la fois en feuille à feuille (sheet-fed) et en bobine (web-fed). La cadence d'impression est de l'ordre de 6000 à 15000 impressions par heure.

Le procédé offset possède cependant quelques inconvénients pouvant être gênants lors de son utilisation dans le cadre de l'impression de circuits électroniques.

Parmi ces limitations, la présence d'eau inhérente au procédé offset conventionnel peut, dans certains cas, poser problème en présence d'encres fonctionnelles organiques ou d'encres conductrices réduisant ainsi les performances finales du film imprimé [4]. Cet inconvénient peut cependant être contourné en utilisant le procédé offset « warterless » dans lequel, la solution de mouillage est remplacée par un film de silicone au niveau des zones non imprimantes. Dilfer et al. ont utilisé par exemple le procédé offset waterless pour l'impression de ligne conductrices à partir d'une encre à base de polymère conducteur PEDOT:PSS [72].

Une autre limitation réside dans le fait que l'épaisseur d'encre déposée en offset est seulement de 1 à 2 µm. Ainsi, selon les exigences en terme de résistance électrique des pistes conductrices, il pourra être nécessaire de superposer plusieurs couches repérées. En effet, la rhéologie des encres offset impose l'utilisation de résines et d'additifs qui peuvent rendre difficile la formulation d'encres métalliques, tout en assurant de bonnes propriétés électriques.

Pour finir, l'offset se prête mal aux faibles tirages du fait d'un coût de démarrage important ainsi qu'à d'importantes pertes de matière fonctionnelle au nettoyage des groupes d'impression, pouvant posséder classiquement une vingtaine de rouleaux encreurs [71].

II.1.1.d. Applications

Compte tenu des limitations énoncées précédemment et de la difficulté à utiliser l'offset à l'échelle du prototypage, peu de travaux traitent de l'utilisation de ce procédé pour la réalisation de composants électroniques. Le tableau I-5 donne des exemples de dispositifs ou de structures conductrices, réalisés par impression offset.

Référence	Applications	Support d'impression	Type d'encre fonctionnelle	Épaisseur du dépôt	Principaux résultats
Evans et al., 1999, [73]	Filtre RF	Polyéthylène Papier (Polyart)	Ag	Non mesuré	Pertes en transmission de 1,3 dB à 443 MHz

Harrey et al., 1998, [74]	Condensateur plans	Film PET	Ag	≈ 3 µm	Résistance carré =150 mΩ/□ 150 pF/cm²
Ramsey et al., 2002, [75]	Lignes conductrices	Papier synthétique	Ag	3 à 5 µm	Résistance carré =150 mΩ/□
Harrey et al., 2002, [76]	Capteur d'humidité capacitif	Polyimide, Polyethersulfone	Ag	Non mesuré	≈1 pF/%RH Temps de réponse < 5 min
Reuter et al., 2007, [77]	Couche conductrice	PET, PEN	PEDOT:PSS	≈ 0,5 µm	60 $m.min^{-1}$ Résistance carré = 0,5 kΩ/□

Tableau I-5. Exemples de circuits imprimés en offset

II.1.2 Héliogravure

II.1.2.a. Description du procédé

L'héliogravure est un procédé d'impression reposant sur le transfert d'encre au substrat à partir d'un cylindre gravé. Le cylindre est constitué de petites alvéoles plus ou moins profondes, qui forment le motif à imprimer. L'héliogravure est particulièrement adaptée pour les très longs tirages (supérieurs à 500 000 exemplaires) du fait d'une très grande stabilité du procédé. Cette technique est principalement utilisée dans la publication, le packaging et pour l'impression de décors stratifiés. La figure I.8 présente le schéma de principe du procédé.

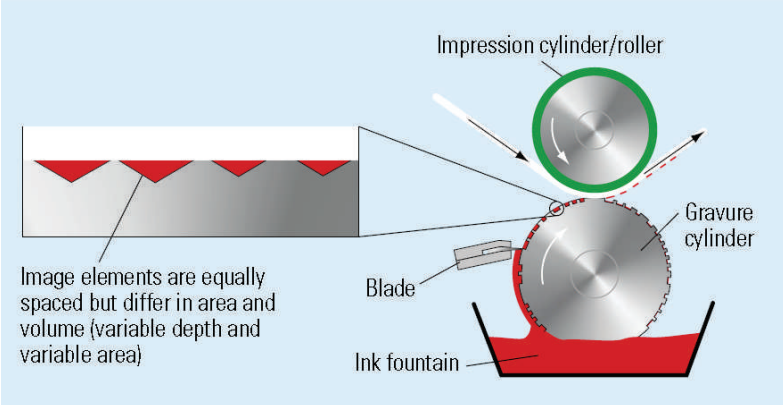


Figure I-8. Schéma de principe de l'héliogravure [67]

Le cylindre est d'abord enduit d'une couche de nickel puis de cuivre. Il est ensuite gravé mécaniquement, chimiquement ou à l'aide d'un laser avant d'être finalement couvert d'une couche de chrome, permettant une plus grande résistance à l'usure.

Lors de l'impression, le cylindre barbote dans un encrier et une racle permet de doser la quantité d'encre à sa surface, en retirant l'excédent [70]. L'encre restant dans les alvéoles est ensuite transférée au support, grâce à une pression importante.

II.1.2.b. Exigences

En héliogravure, une grande variété de formulations d'encres peut être utilisée : base aqueuse, base solvant, ou plus rarement les encres polymérisables aux UV. Afin de garantir

une impression uniforme et constante tout au long du tirage, la viscosité de l'encre sera de préférence contrôlée et régulée tout au long de l'impression. Cette viscosité varie de 0,01 à 0,2 Pa.s.

II.1.2.c. Avantages et limitations

L'héliogravure est un procédé en bobine (R2R) pouvant imprimer sur des laizes de plusieurs mètres, à une vitesse de plusieurs centaines de mètres par minute. Cela en fait l'une des techniques d'impression les plus productives [8, 78]. De plus, la résolution est bonne, avec la possibilité d'imprimer des lignes très fines d'une largeur de quelques dizaines de micromètres [8, 79]. En terme d'épaisseur, le dépôt se situe généralement entre 0,5 et 12 µm [4, 80].

L'héliogravure présente certaines limitations pour l'impression électronique. La première est relative au fait que le procédé nécessite une très forte pression afin de transférer l'encre au substrat. Ainsi, le panel de supports utilisables avec cette technique est restreint aux substrats flexibles, comme les films plastiques et le papier. Pour l'impression de substrat rigide, comme le verre, il est cependant possible d'utiliser la technique d'héliogravure offset qui consiste dans un premier temps, à transférer sous pression l'encre à un cylindre intermédiaire compressible (blanchet), puis au support rigide. Cette technique a par exemple été utilisée par Pudas et al., qui étudient l'influence des paramètres d'impression sur les performances électriques de lignes conductrices (encre argent), imprimées sur céramique [81].

Une autre limitation inhérente au procédé héliogravure, est la difficulté d'obtenir des lignes conductrices fines, parfaitement droites et continues à partir d'alvéoles séparées. Ainsi, les bords des motifs imprimés sont le plus souvent en dents de scie, ce qui peut provoquer des effets de bords indésirables dans certaines applications, et notamment lors de la réalisation de dispositifs hautes fréquences. Pour limiter ce problème il faut préférer la gravure du cylindre au laser, ce qui permet d'augmenter la linéature jusqu'à 1000 lignes/cm, par rapport à une gravure mécanique (environ 100 lignes/cm) [4].

II.1.2.d. Applications

Du fait de sa très forte productivité, le procédé d'héliogravure a déjà été étudié afin de réaliser des dispositifs électroniques. Le tableau I-6 présente quelques exemples reportés dans la littérature.

Référence	Application	Support d'impression	Type d'encre fonctionnelle	Épaisseur du dépôt	Principaux résultats
Sung et al., 2010, [79]	Pistes conductrices	PET	Nanoparticules Ag 33 – 75 %.wt	0,1 à 0,3 µm	Ratio cell spacing / cell width = 1,06 - 1,4 Min width 30 nm
Pudas et al., 2005, [82]	Pistes conductrices et antennes RFID	PET, PP, PES	Microparticules Ag 60 – 70%.wt	4 à 7 µm	R = 60 mOhm/sq

Hrehorva, 2011, [83]	Pistes conductrices et résistances	Verre	Nano et microparticules Ag 40 et 80%.wt	Nano 0,5 µm Micro 2 – 6 µm	Gravure et orientation des lignes important ρ = 25 µΩ.cm
Puetz et al., 2008, [78]	OLED	PET	Nanoparticules ITO 50 -60%.wt	0,6 µm	Transmission > 80% R = 400 Ω/sq
Hambsch et al., 2010, [84]	Transistors organiques à effet de champ	PET	PEDOT :PSS, PTPA2 1 %	Non précisé	Rendement 75% sur 50.000 OFET Mobilité = 5.10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
Noh et al., 2011, [85]	Transistors (TFT)	PET	Diélectrique, Nanotubes de carbone	0,7 à 3 µm	Délai 23 ms à 20 Hz
Zhu et al., 2014, [86]	Antenne RFID UHF	Feuille de nanocellulose transparente	Microparticules d'Ag	Non précisé	Bonnes performances RF des antennes
Allen et al., 2011, [13]	tag	PET thermostabilisé	Ag 20%	2 - 4,5 µm	R = 41 mΩ/sq Facteur de qualité ≈ 3,8
Jung et al., 2010, [87]	Antennes RFID-HF	PET	Encre Ag et diélectrique	1,5 µm	ρ = 20 µΩ.cm Facteur de qualité ≈ 6

Tableau I-6. Exemples d'applications électroniques réalisées en héliogravure

II.1.3 Flexographie

II.1.3.a. Description du procédé

La flexographie est un procédé d'impression basé sur le transfert d'encre sur le substrat depuis une forme imprimante en relief, appelée cliché. Ce dernier est fabriqué en caoutchouc ou plus souvent en polymère photosensible. Un rouleau gravé, appelé anilox, permet d'assurer l'encrage du cliché. L'encre est finalement transférée à la surface du substrat, par pression du cliché sur ce dernier, grâce au cylindre d'impression ou de contre-pression [70,71]. La figure I-9 schématise le procédé flexographique.

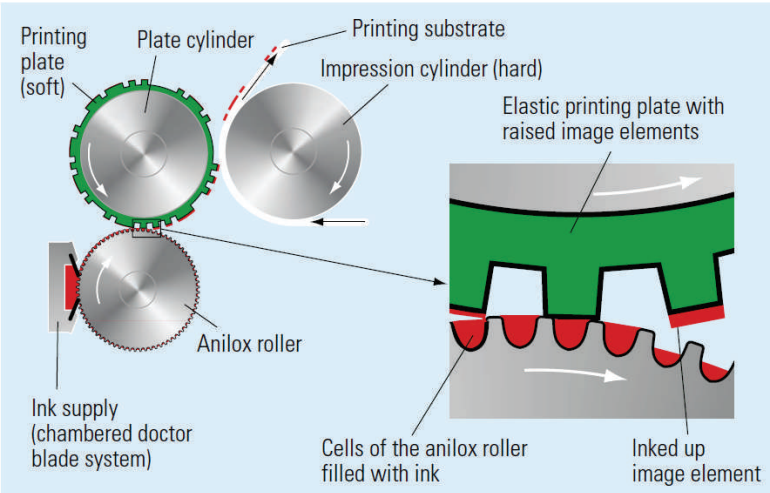


Figure I-9. Schéma de principe du procédé flexographique [67]

La plaque photopolymère a une épaisseur généralement comprise entre 1,14 et 3 mm et peut être fabriquée à des duretés allant de 40 à 80 Shore, selon le substrat à imprimer [88]. Par exemple, on utilisera une dureté plus faible lorsque le substrat est rugueux pour mieux épouser les rugosités de ce dernier [70].

Le cylindre anilox est généralement enduit d'une couche de nickel puis de cuivre. Il est ensuite gravé mécaniquement et finalement couvert d'une couche de chrome, permettant une plus grande résistance à l'usure. Il existe aussi des anilox en céramique gravé au laser. Ces derniers, plus coûteux mais particulièrement durables, seront préférés pour les longs tirages. Ils offrent de plus, un meilleur transfert de l'encre lors de l'impression.

Plusieurs systèmes d'encrage sont possibles. L'anilox peut barboter directement dans un encrier tandis qu'une racle à sa surface permet de doser la quantité d'encre en retirant l'excédent. Le plus souvent l'encrage est effectué par une chambre à racles appliquées directement sur l'anilox [4] (cf. figure I-9).

II.1.3.b. Exigences

En flexographie, une grande variété de formulations d'encre peut être utilisée : base aqueuse, base solvant, ou encres réticulables aux UV. Leur viscosité relativement faible varie de 0,05 à 0,5 Pa.s. [4, 8, 68].

Le procédé flexographique permet aussi, d'imprimer une très grande variété de substrats (papier, carton, films plastiques, métal, etc.) et même les plus fragiles (carton ondulé, verre) dans la mesure où la pression appliquée est très faible [4, 67].

II.1.3.c. Paramètres d'impression

Les propriétés du dépôt dépendent grandement de l'anilox et plus particulièrement de la géométrie de ses alvéoles (profondeur, largeur, forme et méthode de gravure). La linéature de l'anilox, qui s'exprime en nombre d'alvéoles par centimètre, varie généralement de 40 à 250 lignes/cm pour les anilox chromés, et peut atteindre 600 lignes/cm pour une gravure laser sur céramique [67]. Plus le nombre d'alvéoles est élevé, meilleure sera la résolution mais plus faible sera le dépôt [4, 88].

Du fait de la déformabilité du cliché, les pressions devront être soigneusement réglées. En effet, une trop forte pression implique une déformation des motifs et un élargissement des lignes [67, 89, 90].

II.1.3.d. Avantages et limitations

La flexographie est un procédé bien maîtrisé et efficace qui permet d'imprimer de nombreux substrats (faible pression) avec une cadence très élevée (plusieurs centaines de mètres par minute). La résolution est correcte, avec une finesse de ligne pouvant atteindre environ 40 µm et une gamme d'épaisseurs comprises entre 0,8 à 8 µm [4, 8].

L'une des principales limitations de la technologie est l'effet de halo caractéristique, qui se forme irrémédiablement en périphérie des motifs, même si les pressions sont correctement réglées. Ce halo est dû, bien que la pression soit faible, à l'écrasement du cliché sur le substrat et provoque des bords souvent irréguliers, pouvant ainsi gêner le fonctionnement de certains dispositifs électroniques.

Enfin, il est souvent nécessaire de trouver le bon compromis entre résolution et épaisseur du dépôt. Ces deux paramètres variant dans des sens opposés en fonction de la linéature de l'anilox.

II.1.3.e. Applications

Il existe assez peu de travaux utilisant la flexographie en électronique imprimée, pourtant, la forte productivité, la résolution très correcte et la possibilité d'imprimer des substrats fragiles en font un procédé très intéressant pour l'électronique. Le tableau I-7 présente des exemples d'applications électroniques réalisées en flexographie.

Référence	Application	Support d'impression	Type d'encre fonctionnelle	Épaisseur du dépôt	Principaux résultats
Siden et al., 2007, [14]	Antennes RFID UHF	PET	Encres microparticules d'Ag	Non précisé	La performance des antennes est proche de celles en cuivre massif
Kattumenu, 2008, [91]	Pistes conductrices, antennes RFID UHF	Différents papier	Encres microparticules d'Ag 65 – 85 %.wt	1,5 à 7,5 µm	R = 350 mΩ/sq
Deganello et al., 2010, [92]	Grilles conductrices	PET thermostabilisé couché ITO	Encre nanoparticules d'Ag	0,74 µm	2 Ω/sq pour une couverture visuelle de 10 % 5 $m.min^{-1}$
Yu et al., 2012, [93]	Grilles conductrices	PET	Nanoparticules d'Ag 60 %.wt	0,15 µm	Transmission 73 % et R = 11 Ω/sq 25 $m.min^{-1}$
Hosel et al., 2012, [94]	Pistes conductrices	Substrat barrière (Amcor)	nanoparticules d'Ag 25 et 60 %.wt	Non mesuré	R = 1,15 Ω/sq 2,5 $m.min^{-1}$

Tableau I-7. Exemples d'applications électroniques réalisées en flexographie

II.1.4 Sérigraphie

II.1.4.a. Description du procédé

La sérigraphie est une technique d'impression à plat, qui repose sur le principe du pochoir. La plupart du temps, une toile tendue sur un cadre est partiellement obstruée par une résine photosensible. Une encre visqueuse est forcée à passer à travers le maillage par l'action d'une pression exercée à l'aide d'une racle (cf. figure I-10). Après impression, une étape de nappage est souvent réalisée afin de pré-remplir la maille avant le passage de racle suivant.

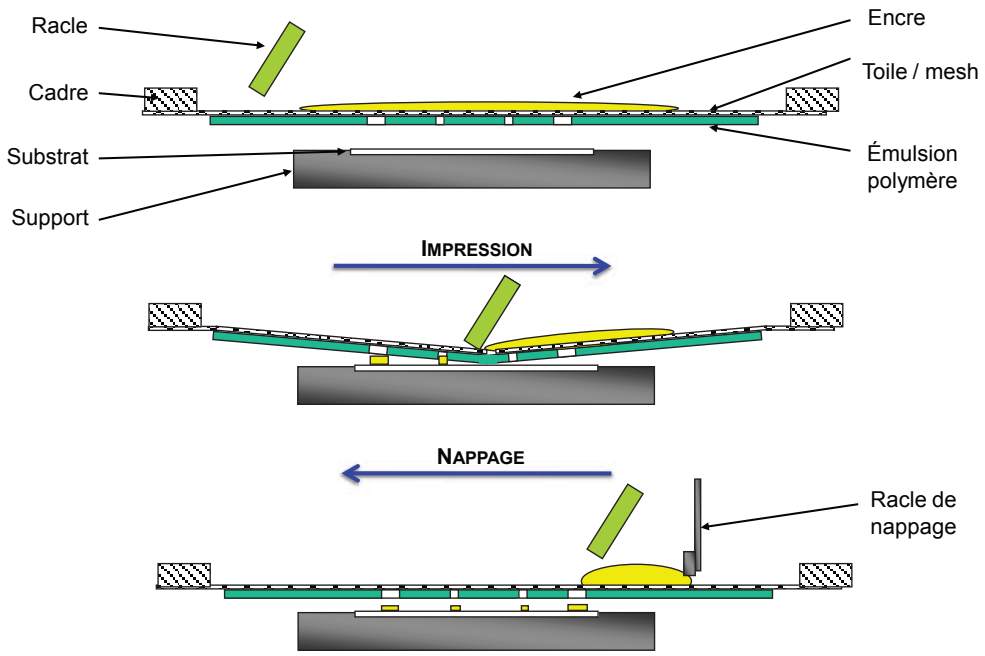


Figure I-10. Schématisation du procédé d'impression par sérigraphie

La forme imprimante complète est appelée écran et se compose généralement d'un cadre léger en aluminium. La maille est, la plupart du temps, réalisée en polyester ou en nylon mais peut aussi être remplacée par un pochoir métallique en acier inoxydable [67].

II.1.4.b. Exigences

Les encres ou pâtes sérigraphiques sont complexes et leur écoulement est souvent fortement lié à leur composition. Ces encres peuvent être à base d'eau, de solvants ou réticulables aux UV [70]. Leur viscosité statique est élevée et varie entre 0,5 à 100 Pa.s [4, 68, 70].

La viscosité doit rester élevée lorsque l'encre est sur l'écran, afin de ne pas traverser la maille. Lors du passage de racle, elle doit fortement chuter pour permettre de traverser les motifs et d'être transférée sur le support, traduisant un comportement rhéofluidifiant. Après le transfert, la viscosité de l'encre ne doit pas augmenter trop rapidement, afin de permettre de combler les éventuels manques et d'assurer un nivellement de la surface, mais suffisamment rapidement pour ne pas engendrer un étalement, responsable de l'élargissement des motifs [39]. Neider et al. proposent de simuler l'impression à l'aide d'un rhéomètre pour observer le comportement rhéologique des encres sérigraphiques [95].

La viscosité des pâtes, outre l'adjonction d'additifs, peut notamment être ajustée en fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur forme [39, 96, 97].

II.1.4.c. Paramètres d'impression

La maille polyester

Les propriétés du dépôt d'encre sont principalement impactées par le choix de la toile en termes de linéature, de diamètre de brin et d'ouverture. La figure I-11 présente les différents paramètres d'une maille utilisée en sérigraphie.

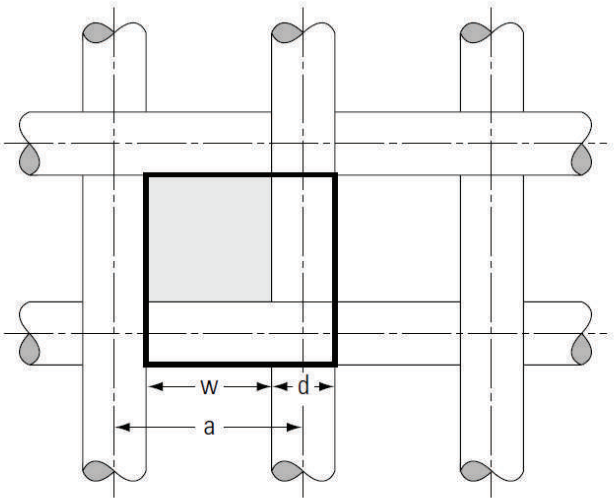


Figure I-11. Géométrie de la maille sérigraphique. Avec a : l'espacement entre les fils, d : le diamètre de brin et w l'ouverture.

La linéature d'un écran de sérigraphie correspond au nombre de fils par unité de longueur (cm ou inch), elle est comprise entre 10 et 200 fils/cm [67]. Le diamètre de brin (d) est de quelques dizaines de micromètres. L'ouverture (w) est calculée suivant l'équation suivante :

$$w = \frac{1}{linéature} - d \qquad \text{(I.1)}$$

On peut alors calculer le pourcentage de surface ouverte suivant l'équation I.2

$$Surface\ ouverte\ [\%] = 100 * \frac{w^2}{a^2} \qquad \text{(I.2)}$$

On remarque que, pour un même diamètre de fil, plus la linéature augmente, plus l'ouverture diminue or, il a été montré que plus la surface ouverte est grande, meilleur sera l'écoulement de l'encre à travers la maille [98]. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser des fils plus fins lorsque la linéature augmente.

Pour l'impression de lignes très fines, une linéature élevée sera utilisée. En effet, Yin et al. montrent que la définition des bords et les performances électriques de lignes conductrices sont meilleures lorsque la maille est plus fine [99]. L'augmentation de la linéature aura cependant comme conséquence, une diminution de l'épaisseur du dépôt. Salmeron et al. montrent que pour une même encre, l'épaisseur du dépôt diminue de 30 à 9 µm lorsque la linéature augmente de 43 à 140 fils/cm [100].

La racle

La racle est, la plupart du temps, fabriquée en polyuréthane de différentes duretés. Plus cette dernière est élevée, plus le substrat doit être lisse et meilleure sera la définition des lignes fines. Un bon compromis semble se situer vers une dureté de 70 à 80° shore. L'angle de racle est de l'ordre de 60 degrés afin d'avoir le meilleur compromis entre un bon raclage et un bon remplissage des zones imprimantes.

Les principaux paramètres du procédé

- **La vitesse de racle** : elle doit être adaptée à la viscosité de la pâte afin de permettre un cisaillement suffisant pour transférer l'encre à travers la maille. Elle est généralement comprise entre 25 et 500 $mm.s^{-1}$. Pan et al. montrent que la définition de lignes fines est meilleure à faible vitesse [101]. Au contraire, une vitesse élevée permet un meilleur nivèlement de l'encre et une rugosité de surface plus faible [102].
- **La pression** : Aussi basse que possible tout en garantissant un bon transfert de l'encre au support. Une pression trop élevée réduit l'épaisseur du dépôt et augmente l'usure de l'écran et de la racle.

II.1.4.d. Avantages et limitations

La sérigraphie est un procédé robuste, relativement simple et bas coût, permettant d'imprimer une grande variété d'encres électroniques [70]. La sérigraphie est le seul procédé d'impression qui permette de réaliser des dépôts d'une épaisseur allant de quelques centaines de nanomètres à près de 100 µm [4].

Concernant les limitations, la résolution latérale et la cadence sont relativement faibles comparativement aux autres procédés d'impression. En effet, il est difficile sur une ligne de production d'atteindre des largeurs de ligne inférieures à 100 µm. La vitesse d'impression est généralement de quelques mètres par minute, avec un maximum pouvant atteindre 30 $m.min^{-1}$ [8].

II.1.4.e. Applications

La sérigraphie connait un regain d'intérêt grâce à l'électronique, du fait de sa robustesse et de sa compatibilité avec un large panel de substrats. Le tableau I-8 présente quelques applications de la sérigraphie en électronique imprimée.

Référence	Application	Support d'impression	Type d'encre fonctionnelle	Épaisseur du dépôt	Principaux résultats
Yin et al., 2008, [99]	Pistes conductrices	Lame de verre	Nanoparticules d'Ag 20 – 60 %.wt	0,5 – 2,12 µm	L'épaisseur diminue avec la largeur de ligne ρ = 33 µΩ.cm
Faddoul et al., 2012, [39]	Pistes conductrices	Céramique LTCC	Encre microparticules d'Ag 67 – 75 %.wt	9 – 14 µm avant recuit 1,4 – 6 µm après recuit	Frittage à 875°C ρ = 1,6 – 3,1 µΩ.cm

Bao et al., 1997, [103]	Transistors organiques à effet de champ (P3HT)	PET couché ITO	Diélectrique polyimide + microparticules d'argent	Électrodes 10 µm	Mobilité : 0,015 – 0,045 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
Harting et al., 2009, [104]	Transistors à effet de champ	Papier impression-écriture	Nanoparticule de silicium + Microparticules d'argent + Diélectrique	5 – 10 µm	Mobilité : 0,3 – 0,7 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ Bonne stabilité dans le temps
Verilhac et al., 2010, [105]	Transistors à effet de champ	PEN	Encre semi-conductrice (triarylamine copolymer)	≈ 100 nm	Mobilité : 0,025 – 0,035 $cm^2/V.s$
Krebs et al., 2009, [106]	Cellules photovoltaïques organiques	PET couché ITO	Encres ZnO, PEDOT:PSS, P3MHOCT/PCBM/ZnO, et microparticules d'argent	Ag 6 µm PEDOT:PSS 250nm P3CT 90 nm ZnO 30 nm	Cellules entièrement imprimées en sérigraphie ≈ 3 – 4 €/module Faibles performances, nombreuses pistes d'amélioration
Lim et al., 2009 [107]	Tags antivol (EAS) 8,2 MHz	PEN	Encre microparticules d'Ag	10 – 15 µm	ρ = 30 µΩ.cm Facteur de qualité 6,7 (45 pour une impression en 20 couches – 350 µm)
Martinez-Olmos et al., 2013, [108]	Tag RFID-HF pour mesure de la concentration en O_2	PEN	Encre microparticules d'Ag	13,4 µm	ρ = 40 µΩ.cm Facteur de qualité à 13,56 MHz : 3,5 Limite de détection O_2 de 40 ppm
Salmeron et al., 2013, [100]	Tags RFID-HF	PET, PI et PEI	Encre microparticules d'Ag	9 – 30 µm	ρ = 40 - 50 µΩ.cm Facteurs de qualité 2,5 à 5,1 Sérigraphie meilleure que jet d'encre pour les antennes RFID
Chou et al., 2014, [109]	Capteur de glucose / microfluidique	PET + RuO_2 membrane (sputtering)	Diélectrique epoxy et encre microparticules d'Ag	Non précisé	Réponse inférieure à 10 s, bonne sensibilité et linéarité, mesure pH

Tableau I-8. Exemples d'applications électroniques réalisées en sérigraphie

II.1.5 Jet d'encre

II.1.5.a. Description du procédé

Le jet d'encre est un procédé d'impression numérique sans contact développé dans les années 60. Il consiste à former et éjecter des gouttes uniformes de très faible volume (quelques picolitres), à travers des buses. C'est sans doute le procédé qui a connu le plus

grand nombre de développements ces vingt dernières années notamment grâce à la photographie numérique, la personnalisation d'imprimés et la possibilité d'imprimer sur presque tous les supports. C'est un procédé très utilisé en électronique, du fait de sa capacité à imprimer directement le motif voulu à partir d'un ordinateur, sans recourir à la fabrication d'une forme imprimante.

Il existe deux grandes déclinaisons de ce procédé :

- **Le jet d'encre continu (Continuous Ink Jet) :** cette méthode repose sur l'éjection de gouttes d'encre en continu, à partir d'un réservoir sous pression. Les gouttes sont ensuite chargées électrostatiquement en passant près d'une électrode, et sont sélectivement déviées par l'application d'un champ électrique créé entre deux armatures [4, 67]. Les gouttes chargées, qui ne sont pas destinées à être imprimées, sont alors déviées dans une gouttière de recirculation (cf. figure I-12). Cette méthode n'est pas utilisée en électronique, car elle ne permet d'atteindre qu'une faible résolution. De plus, le principe de déflection électrostatique n'est pas applicable à toutes les formulations d'encres fonctionnelles pour l'électronique. Le recyclage et l'injection de l'encre récupérée de la gouttière vers le circuit d'impression pose aussi problème en termes de stabilité et qualité d'impression.

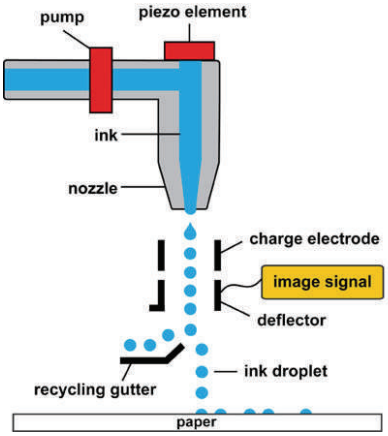


Figure I-12. Principe du jet d'encre continue

- **La goutte à la demande (Drop On Demand) :** dans ce cas, une goutte n'est générée que lorsqu'on en a besoin. Ceci est rendu possible par une élévation cyclique de la pression du réservoir par le biais d'un élément piézo-électrique ou thermique. Dans ce dernier cas, c'est la formation d'une bulle, due à la vaporisation rapide à proximité de l'élément chauffant, qui est responsable de l'éjection de la goutte (cf. figure I-13.A). Cette méthode thermique, bien que très répandue dans les imprimantes jet d'encre de bureau, n'est généralement pas considérée en électronique imprimée, dans la mesure où, la formulation de l'encre nécessite obligatoirement l'utilisation d'un solvant volatil. Dans le cas d'un actionneur piézo-électrique, l'élévation de la pression dans le canal d'impression se fait grâce à la déformation mécanique de l'élément piézo-électrique lorsqu'une tension électrique est appliquée à ses bornes (cf. figure

I-13.B). C'est cette méthode qui est privilégiée en électronique du fait de sa flexibilité et de la possibilité de contrôler précisément les propriétés de la goutte, en optimisant la forme de l'impulsion appliquée sur l'élément piézo-électrique.

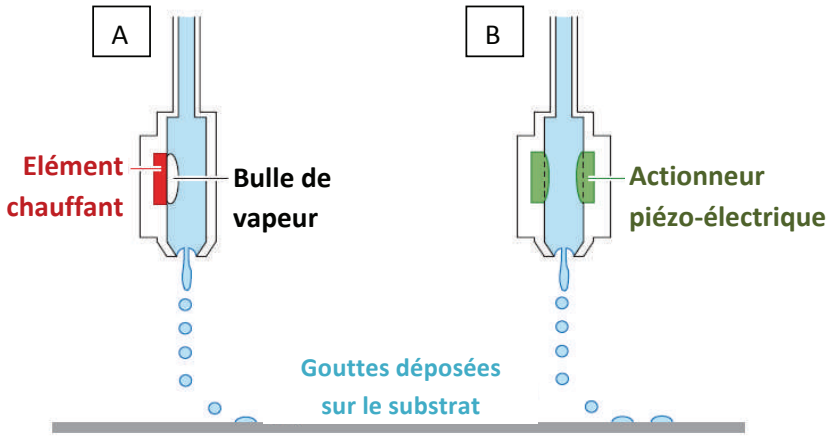


Figure I-13. Principe du jet d'encre DoD [110].
A : Méthode thermique ; B : Méthode piézo-électrique

Le volume des gouttes est généralement entre 5 et 30 picolitres (diamètre de 21 à 50 µm), ce qui permet d'atteindre de très bonnes résolutions. La distance entre les buses et le substrat est généralement proche de 1 mm [4, 68].

II.1.5.b. Exigences

La formulation des encres jet d'encre reste assez complexe. En effet, les gouttes doivent avoir une bonne cohésion interne et l'encre ne doit pas sécher et obstruer les buses. Ses propriétés doivent aussi tenir compte de son affinité avec la buse, et avec le substrat [110].

Les encres peuvent être aqueuses, à base solvants, réticulables UV ou encore « hot-melt ». Si elles contiennent des particules, ces dernières doivent impérativement être de dimensions nanométriques pour prévenir l'obstruction des buses. Des additifs peuvent aussi éviter aux particules de s'agglomérer. La viscosité est très faible, et varie de 1 à 40 mPa.s, mais elle peut parfois être légèrement modifiée lors de l'impression par un léger chauffage du réservoir [68, 70]. La tension superficielle de l'encre, souvent de l'ordre de 30 $mJ.m^{-2}$ [110] doit être adaptée au type de buses afin, de permettre la formation et l'éjection des gouttes.

II.1.5.c. Avantages et limitations

Le jet d'encre piézo-électrique est incontestablement l'une des technologies d'impression la plus répandue en électronique imprimée, de par sa flexibilité sans concurrence. En effet, il est possible d'optimiser les circuits à souhait et d'imprimer quasiment n'importe quel substrat d'une manière numérique, sans contact, et dans des dimensions très variées. De plus, la résolution de l'impression est très haute, avec des largeurs minimales de lignes comprises entre 10 et 50 µm selon le type de buses utilisées [4, 68, 110].

Cependant, le procédé jet d'encre demeure assez lent pour prétendre à son intégration sur des lignes de production. Les faibles épaisseurs déposées, typiquement entre 0,05 et 0,5 µm peuvent conduire, pour les applications les plus exigeantes, à réaliser plusieurs passes successives [111]. De plus, la stabilité de l'éjection et la maintenance du circuit d'impression s'avèrent souvent être un réel challenge. En effet, la moindre instabilité au niveau de l'encre ou du procédé, est rapidement responsable de désagréments tels que la formation de gouttes satellites, déviées, ou encore le bouchage des buses. Ces erreurs de placement peuvent créer des courts-circuits, ou des circuits ouverts, nuisibles à la fiabilité des dispositifs imprimés en jet d'encre [4, 112, 113]. Pour finir, les encres commerciales sont à base d'argent ou de polymères conducteurs et les encres innovantes sont majoritairement développées à petites échelles, dans les laboratoires.

II.1.5.d. Applications

Les travaux mettant en œuvre le jet d'encre pour la réalisation de dispositifs électroniques sont très nombreux, le tableau I-9 en présente quelques-uns.

Référence	Application	Support d'impression	Type d'encre fonctionnelle	Épaisseur du dépôt	Principaux résultats
Liu et al, 2005, [114]	OFET	Aluminium gate sur SiO_2	PEDOT:PSS PVP diélectrique Polypyrrole	300 – 600 nm	Mobilité : 0,1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
Villani et al. 2009, [24]	OLED	PET couché ITO	PF6 polymère d'émission	570 nm	Voltage d'activation à 8V
Eggenhuisen et al. 2014, [25]	OPV	Verre	Encre naoparticules d'Ag PEDOT :PSS P3HT /PCBM ZnO	Non précisé	75% des performances atteintes pour un même dispositif en spin coating et évaporation
Ando et al., 2013, [15]	Capteur de déformation	PET	Encre nanoparticules d'Ag	1,9 µm	Utilisation d'une imprimante de bureau Bonne linéarité des capteurs
Chioleriot et al., 2012, [115]	Lignes de transmission RF pour application micro-onde	Plaques d'alumine	Encres nanoparticules d' Ag 16 – 22 %.wt	2 à 6 µm en 6 couches	ρ = 35 µΩ.cm Les pistes imprimées en jet d'encre conviennent pour des applications très hautes fréquences > 20 MHz
Ortego et al., 2012, [111]	RFID-HF	Polyimide	Encres nanoparticules d'Ag 20 %	1 à 10 couches 0,5 à 8 µm	ρ = 11 µΩ.cm Facteur de qualité 4,9 (4 couches) et 7,8 (6 couches)
Lee et al., 2016, [116]	Inductances RF à forts facteurs de qualité (900 MHz et 2,4 - 5 GHz)	Papier	Encre ferromagnétique de nanoparticules de cobalt	Non précisé	Miniaturisation grâce aux particules ferromagnétiques Facteurs de qualité > à 25 Inductances > 8 nH

Tableau I-9. Exemples d'applications électroniques réalisées en jet d'encre

II.1.6 Procédés mono-buse et autres techniques

D'autres procédés de dépôt existent, mais leur utilisation reste aujourd'hui principalement cantonnée à l'échelle du laboratoire du fait de leur complexité, de leur coût ou encore de la difficulté à transposer ces techniques à une échelle industrielle.

II.1.6.a. Impression par aérosol

L'impression aérosol (Aerosol-jet or spray printing) repose sur la formation à partir de gaz, dans un atomiseur, d'un aérosol de gouttes de liquide d'environ 1 à 5 µm. Cet aérosol est ensuite déposé à la surface du substrat après avoir traversé une buse d'un diamètre de l'ordre de 10 µm [117]. La gamme de viscosité des fluides utilisables est assez large et varie de 0,7 à 2500 Pa.s, ce qui permet d'envisager des formulations d'encres assez variées (suspension de particules métalliques, diélectriques, polymères, etc.). La vitesse maximale de cette technologie est de l'ordre d'une dizaine de mètres par minute [38, 117, 118].

Concernant les applications, nous pouvons par exemple citer les travaux de Horteis et al. qui utilisent l'aérosol pour l'impression de pistes conductrices collectrices, pour des cellules photovoltaïques [119]. L'utilisation de l'aérosol a aussi été démontrée pour la réalisation de transistors imprimés [120, 121].

II.1.6.b. (Micro)-Dispense de liquides

Des techniques de dispense basées sur l'application d'une pression sur un réservoir et sur l'extrusion d'un fluide à travers une seringue peuvent aussi être utilisées. La particularité de ces techniques réside dans la possibilité de dispenser un flux continu, non plus sous forme de goutes séparées comme c'est le cas en jet d'encre [117].

Des structures conductrices originales ont été démontrées à l'échelle du laboratoire, notamment par Ahn et al. qui présentent des pistes de seulement quelques micromètres de largeur, et des interconnections en forme d'arches [122].

II.1.6.c. Techniques reposant sur l'utilisation d'un laser - LIFT

De nombreuses techniques de transfert de matière sont basées sur l'utilisation d'un faisceau laser très énergétique (Laser chemical vapor deposition LCVD, Laser enhanced electroless plating LEEP, etc.). Pour l'impression de matériaux et d'encres fonctionnels, la plus utilisée à ce jour est la technologie LIFT, « Laser Induced Forward Transfert », mise au point récemment [117].

Le LIFT utilise un faisceau laser pulsé pour éjecter un pixel de matière, à partir d'un ruban de donneur vers un substrat receveur. Ce donneur est composé d'un film support transparent dans la longueur d'onde du laser, sur lequel est déposé le matériau à transférer. Il est ensuite placé à une distance de 25 à 100 µm du substrat receveur [117]. Sous l'action du faisceau laser, une faible quantité de matière à déposer est vaporisée instantanément à l'interface

avec le film support. La variation de volume provoquée par cette vaporisation est responsable de l'éjection du pixel de matière.

Cette technique a été mise en œuvre pour la première fois par Bohandy et al. [123], puis étudiée par la suite à de nombreuses reprises pour l'impression de matériaux très variés sous différentes phases : liquide, solide, ou encore sous forme de poudre [124-127]. En effet, la possibilité d'imprimer une large variété de matériaux comme les métaux, la céramique ou encore des matériaux plus fragiles, comme de l'ADN ou des cellules vivantes [128], constitue le principal avantage de cette technique.

Cependant, l'une des limitations de ce procédé est la présence du donneur dont la préparation implique notamment une étape supplémentaire à maitriser. L'adhésion des matériaux transférés est aussi un problème récurrent qui oblige souvent à réaliser un traitement de surface préalable du substrat receveur [129].

II.1.6.d. Techniques d'enduction

De nombreuses techniques de couchage peuvent aussi être considérées en électronique, souvent en combinaison d'autres techniques d'impression. C'est par exemple le cas des procédés « slot-die », lame d'air, couchage rideau, « reverse gravure », etc. Ces méthodes conduisent généralement à des dépôts très homogènes dont l'épaisseur est finement maitrisée. Cependant, il n'est alors pas possible de réaliser des motifs, leur utilisation serait donc limitée à certaines applications telles que l'impression de couches barrières pour les cellules photovoltaïques ou pour les diodes électroluminescentes [130-133].

II.1.7 Synthèse

La figure I-14 permet de synthétiser les principaux procédés d'impression décrits précédemment, en termes de résolution latérale et d'épaisseur du dépôt.

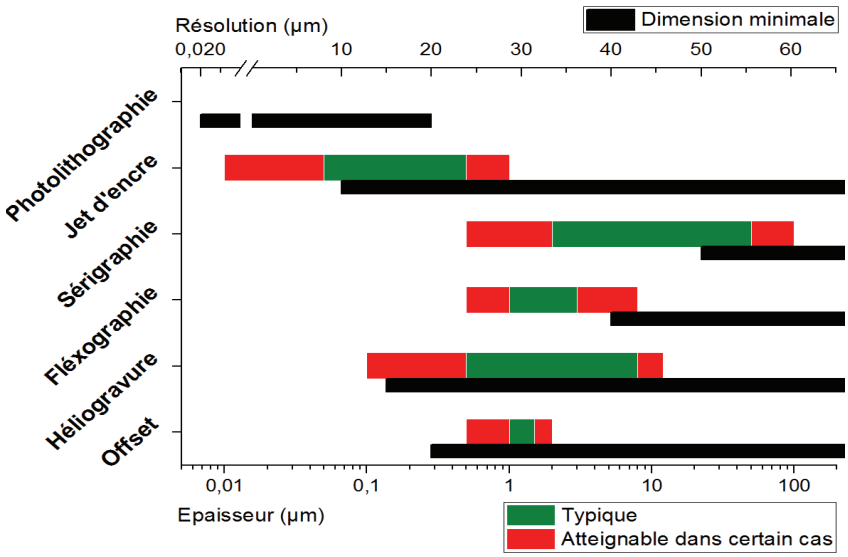


Figure I-14. Comparaison des principaux procédés d'impression en termes d'épaisseur de dépôt et de résolution latérale

Le tableau I-10 récapitule les principales caractéristiques des procédés d'impression industriels applicables en électronique imprimée.

Dans le cadre de ces travaux, qui s'intéressent à la production à grande échelle d'antennes radiofréquences dites RFID-HF (13,56 MHz), les principales exigences lors du choix du procédé sont :

- **Les performances électriques des antennes :** la résistance électrique totale d'une antenne RFID-HF doit être la plus basse possible. En plus des performances intrinsèques des encres métalliques imprimées telles que la conductivité électrique, c'est surtout l'épaisseur déposée qui permettra d'ajuster cette résistance électrique. L'héliogravure, la flexographie et la sérigraphie sont les procédés qui répondent le mieux à cette exigence, en termes d'épaisseur de dépôt.
- **La disponibilité d'encres conductrices commerciales** fiables et au coût le plus bas. En effet, il n'est pas toujours facile de trouver des encres conductrices commerciales disponibles pour de forts volumes. De plus, la contribution du prix de l'encre est non négligeable dans le coût total d'une antenne imprimée. C'est sans aucun doute les encres pour la sérigraphie qui sont les plus disponibles sur le marché. Il est aussi relativement aisé de trouver des formulations commerciales adaptées à l'héliogravure et à la flexographie. La disponibilité des encres diélectriques qui rentrent dans le procédé de fabrication de l'antenne est aussi à prendre en considération.
- **Une résolution suffisante** pour réaliser des designs d'antennes compactes et pour pouvoir imprimer les plots de connexion des puces NFC. Pour cela une résolution comprise entre 50 et 100 µm est satisfaisante.
- **La possibilité d'imprimer en bobine** est un aspect important pour la production à grande échelle d'étiquettes RFID sur papier. La productivité ne doit pas nécessairement atteindre les cadences des rotatives graphiques dans la mesure où, les dispositifs électroniques imprimés sont plus complexes, à plus forte valeur ajoutée, et nécessitent un niveau de qualité irréprochable. De plus, si la fabrication implique de reporter des composants en silicium, comme c'est le cas pour les antennes RFID, c'est bien souvent cette étape qui limitera la cadence de production (< 10 000 puce/h en utilisant le procédé de report de composant dit « Pick and Place »). Ainsi, une vitesse d'impression comprise entre 1 et 50 $m.min^{-1}$ est largement suffisante dans la majorité des cas.

La prise en compte de toutes ces considérations nous a donc amenés à ne considérer dans cette étude que la sérigraphie et la flexographie, procédés qui répondent parfaitement à la problématique d'impression d'antennes RFID-HF sur papier.

Procédé d'impression	Viscosité [mPa.s]	Épaisseur du dépôt [µm]	Résolution latérale [µm]	Type de substrat	Productivité	Remarques
Offset	5 000 – 100 000	0,5 - 2	20 - 50	Papier, films polymères	> 10 000 feuilles/h 10 - 1000 $m.min^{-1}$	La présence d'une solution de mouillage peut être problématique pour les encres fonctionnelles
Héliogravure	10 - 200	0,1 - 12	15 - 75	Papier couché, film polymères La forte pression appliquée exclut les substrats fragiles	Bien adaptée aux très longs tirages (> 500 000) 20 - 1000 $m.min^{-1}$	L'obtention de lignes parfaitement droites et continues à partir d'alvéoles séparées est difficile
Flexographie	50 -500	0,5 - 8	40 - 80	Papier, film polymères, carton ondulé, verre, métaux, … La faible pression permet d'imprimer des substrats fragiles	10 - 600 $m.min^{-1}$	L'épaisseur du dépôt et le bord des motifs est bien souvent inhomogène du fait du halo caractéristique (écrasement du cliché)
Sérigraphie	500 – 100 000	0,5 - 100	50 - 100	Tous les substrats	Assez faible : < 800 feuilles/h 10 – 50 $m.min^{-1}$	Le procédé sérigraphique permet de déposer d'importantes épaisseurs d'encre, la résolution et la cadence sont assez faibles
Jet d'encre	1 - 40	0,01 - 1	10 - 50	Tous les substrats	Assez faible : > 1500 feuilles/h 1 – 150 $m.min^{-1}$	Risque de mauvais placement de la goutte et obstruction de buses pouvant causer des court-circuits ou des ruptures de continuité
Photolithographie		0,01 - 2	0,02	Wafer de silicium	6000 wafers/sem soit 88 000 m^2/an	Environnement salle blanche Procédé soustractif De nombreuses étapes nécessaires

Tableau I-10. Récapitulatif des principales caractéristiques des procédés d'impression industriels

II.2. Encres pour l'imprimerie

II.2.1 Formulation d'une encre

Quelle que soit l'application visée, la formulation d'une encre se compose toujours de trois catégories de composants [68, 70].

- **La matière colorante ou fonctionnelle** dans le cas des encres pour l'électronique : il s'agit souvent de particules dispersées ou de composants solubles. C'est cette matière qui assure la fonctionnalité première de l'encre (coloration, conduction, etc.)
- **Le véhicule :** C'est la phase fluide de l'encre qui se compose de liants polymères (résines) et/ou de solvants. Le véhicule permet de mettre en suspension la matière fonctionnelle avant impression et d'obtenir une encre ayant notamment une viscosité adaptée au procédé. Après impression, le véhicule permet de lier la matière fonctionnelle entre elle et au support, et éventuellement de protéger cette dernière lors de son usage.
- **Les additifs :** de nature variée, ils permettent d'ajuster certaines propriétés de l'encre à l'état liquide (tensio-actif, agents rhéologiques, encapsulation des particules, etc.) et peuvent aussi jouer un rôle sur le film sec (protection, toucher, etc.). Le type d'additif est donc largement fonction du procédé d'impression, du substrat ou encore de l'application visée.

La proportion de ces différents composants dépend ensuite beaucoup du procédé d'impression. Pour des encres graphiques, la proportion massique de pigments est généralement de 5 à 20 %, le véhicule représente près de 75 % tandis que les additifs peuvent représenter de 6 à 10 %.

Pour une encre conductrice à base de particules d'argent, la fraction massique de particules sera de l'ordre de 20 à 30 % en jet d'encre, de 40 à 70 % en flexographie et peut attendre 75 à 85 % pour une pâte sérigraphique.

II.2.2 Mécanismes de séchage

L'une des particularités recherchées pour une encre est sa capacité à rester stable et fluide à l'état liquide et lors de l'impression puis, de sécher le plus vite possible dès lors qu'elle est déposée en couche fine. Bien que le séchage à cœur puisse durer un peu plus longtemps, l'encre doit donc se figer rapidement pour éviter l'étalement sur le substrat [68, 70].

Différents mécanismes de séchages existent et peuvent éventuellement être combinés [68] :

- **Le séchage physique** (ou séchage par infiltration) : le véhicule de l'encre pénètre dans les porosités du support par capillarité, ne laissant en surface que la matière colorante ou fonctionnelle. En électronique, ce type de séchage est rarement considéré dans la mesure où les substrats plastiques ne comportent généralement peu ou pas de porosités. Dans ce cas, une étape ultérieure de traitement thermique sera nécessaire. Le séchage physique peut cependant permettre un séchage accéléré et mieux

maîtrisé, ainsi qu'une meilleure adhésion de l'encre sur le support. Wu et al. ont montré qu'un couchage nanoporeux à base de silice sur PET, permet d'améliorer l'absorption des solvants de l'encre et d'accélérer ainsi le séchage [134].

- **Le séchage chimique** : dans ce cas, le véhicule de l'encre polymérise au contact de l'oxygène de l'air (oxydo-polymérisation) ou sous l'effet d'un rayonnement UV (photopolymérisation) et se solidifie. L'oxydo-polymérisation est une méthode très utilisée pour les encres offset graphiques mais qui ne présente pas d'intérêt en électronique imprimée. En revanche, la réticulation UV est souvent utilisée pour le séchage des encres diélectriques. Un mélange de monomères et de photo-initiateurs permet un séchage de l'encre en une fraction de seconde sous UV.
- **Séchage thermique** : les solvants sont évaporés lors du passage dans un sécheur à air chaud ou infrarouge. De tels sécheurs sont couramment utilisés en imprimerie conventionnelle et notamment sur les presses de flexographie, d'héliogravure et pour le séchage des encres sérigraphiques (tunnels à air chaud). C'est aussi l'une des méthodes compatibles avec l'électronique imprimée.

Le paragraphe suivant traite plus particulièrement des encres conductrices pour l'électronique imprimée.

II.3. Encres conductrices

Il est possible de trouver dans la littérature toutes sortes de formulations d'encres fonctionnelles pour l'électronique, développées pour répondre à des applications bien précises (OLED, cellules photovoltaïques, transistors, antennes RFID, capteurs, etc.). Toutefois, trois grandes catégories d'encre se dégagent :

- **Les encres semi-conductrices** : Inorganiques, elles présentent de meilleures performances et sont plus stables mais leur adaptation aux procédés d'impression n'est pas simple. Les semi-conducteurs organiques sont en revanche plus faciles à imprimer et plus flexibles, au détriment des performances. Ces encres sont largement utilisées pour la réalisation des couches actives des transistors, OLED et OPV [24, 25, 84, 104, 106, 114].
- **Les encres diélectriques** : Les matériaux isolants sont indispensables en électronique pour la réalisation de dispositifs tels que les condensateurs ou les transistors. Pour ces applications, leur permittivité doit idéalement être élevée et leur épaisseur la plus fine possible [38, 135, 136]. Les diélectriques sont aussi indispensables pour réaliser des ponts conducteurs (franchissement de pistes conductrices) notamment dans le cas des étiquettes RFID-HF. De nombreux matériaux peuvent être utilisés : alumine, acryliques, PVP, PVA, PI, … [85, 87, 103, 114, 120]
- **Les encres conductrices** : indispensables à la réalisation des dispositifs électroniques, elles interviennent à tous les niveaux pour la réalisation de pistes, d'électrodes d'interconnections, d'antennes, etc. Ces encres seront plus particulièrement traitées dans les paragraphes suivants.

II.3.1 Encres à base de carbone

Le carbone est un élément chimique non métallique, qui possède de nombreuses formes allotropiques dont les deux principales sont le graphite (structure hexagonale) et le diamant (structure cristalline tétraédrique). Il existe aussi sous forme amorphe, c'est par exemple le cas du noir de carbone ou des fibres de carbone [137].

Le graphite : c'est un matériau bas coût, composé de feuillets hexagonaux non compacts appelés graphènes. Sa résistivité est de l'ordre de 1000 à 5000 µΩ.cm, selon son niveau d'organisation [137]**.** Son utilisation a déjà été reportée dans la littérature pour la réalisation de capteurs ou d'électrodes [138, 139].

Le graphène : il s'agit d'un feuillet monoatomique de graphite dont la découverte de ses propriétés très attractives (mobilité, propriétés mécaniques, etc.) a été récompensée par le prix Nobel de physique en 2010 (Geim et Novoselov) [140, 141].

Le graphène a été utilisé pour la réalisation de capteurs, de structures pour le stockage d'énergie ou encore pour la réalisation d'électrodes transparentes, intervenant dans la fabrication d'OLED, ou OPV [142-146].

Sa conductivité intrinsèque est très proche de celle des meilleurs métaux soit quelques µΩ.cm. Cependant ces valeurs n'ont encore jamais été atteintes pour des films imprimés [147].

Les nanotubes (CNT) : apparu pour la première fois dans les années 90 [148], les nanotubes de carbone ont un diamètre nanométrique (1 à 25 nm) et une longueur de quelques micromètres. Ils sont composés de plans de graphène monoatomique enroulés sur eux-mêmes. Les nanotubes dont la paroi n'est constituée que d'un seul plan, sont dits monofeuillets (SWCNT : Single Wall CNT), s'ils sont composés de plusieurs plans de graphène, ils sont dits multifeuillets (MWCNT : Multi Wall CNT). En fonction de leur arrangement, de leur diamètre et de leur chiralité, ils peuvent se comporter comme un conducteur ou semi-conducteur [137].

Les CNT présentent d'exceptionnelles propriétés physiques (électriques, optiques, thermiques, etc.), et ont été largement utilisés en électronique afin de réaliser des transistors ou encore des capteurs [85, 121, 149-151]. Leur résistivité intrinsèque est de l'ordre de 10 à 100 µΩ.cm [137, 152]. Déposés en films fins de quelques dizaines de nanomètres, ils peuvent permettre la réalisation d'électrodes transparentes comme remplacement de l'ITO lors de la fabrication des OPV et OLEDs [153, 154].

Cependant, les CNT sont relativement coûteux et leur utilisation soulève de nombreuses questions par rapport à leur dangerosité pour la santé [155, 156].

II.3.2 Polymères conducteurs

C'est dans les années 70 que Shirakawa, MacDIarmid et Heeger ont découvert que le polyacétylène, polymère π-conjugué, peut être rendu conducteur par dopage chimique [3].

Depuis, de nombreux travaux ont été conduits afin de mettre au point de nouveaux polymères avec des meilleures performances électriques et de comprendre les phénomènes de conduction dans ces matériaux. Aujourd'hui, la polyaniline et le poly(3,4-ethylènedioxythiophène), plus communément appelé PEDOT, sont parmi les polymères conducteurs les plus utilisés en électronique imprimée. D'autres substances comme les polythiophènes ou le polypyrrole sont aussi considérées [114].

En solution acide, la polyaniline peut atteindre une résistivité de seulement 200 à 300 µΩ.cm. Cependant, la conductivité des films obtenus à partir d'encres est plutôt de l'ordre de 5000 µΩ.cm [157]. La polyaniline a notamment été utilisée pour la réalisation de supercapacités ou de capteurs d'humidité [155, 158].

Le PEDOT, une fois dopé en formant un complexe avec le PSS (poly(styrène sulfonic acid)), peut être imprimé et forme des films d'une résistivité de l'ordre de 1000 à 10 000 µΩ.cm [159]. Le PEDOT:PSS est facilement soluble dans l'eau, il est stable sur le long terme et ses propriétés de transparences sont acceptables. Cependant, il est difficile d'obtenir des dispersions de PEDOT:PSS concentrées à plus de 2% sous peine d'observer des agrégats nuisibles à son imprimabilité et aux performances électriques. Le PEDOT:PSS a été utilisé à de nombreuses reprises pour la réalisation de dispositifs imprimés tels que des capteurs des transistors, des cellules photovoltaïques, … [25, 84, 106, 114, 160]

Un dopage électrochimique de ces polymères peut aussi être mis à profit pour la réalisation d'écrans électrochromiques. Par exemple, le PEDOT, qui est bleu dans son état réduit, devient transparent lorsqu'il est oxydé [161].

II.3.3 Encres à base de métaux

La dernière grande catégorie d'encres conductrices comprend celles qui sont formulées à partir de métaux. L'incorporation de matériaux métalliques dans l'encre devra être bénéfique pour obtenir, des films imprimés, de faible résistivité électrique proche de celle des métaux massiques, soit entre 1,59 et 100 µΩ.cm (cf. tableau I-11).

II.3.3.a. Choix du métal

Le choix du métal s'effectue en fonction de plusieurs critères comme les performances électriques, la stabilité physico-chimique dans les conditions opératoires, la facilité de manipulation et le coût. En termes de résistivité électrique, c'est l'argent qui est le meilleur conducteur suivi par le cuivre et l'or (cf. tableau I-11). En termes de prix, en 2016, une once d'or coûte environ 1250$, tandis qu'une once d'argent est autour de 18$ et celle de cuivre vaut moins de 15 centimes de dollar.

Bien que l'utilisation du cuivre soit très attractive de par son coût et ses performances électriques à l'état massique, il présente d'importantes difficultés de manipulation et de stabilité, du fait de son oxydation spontanée lorsqu'il est exposé à l'air [162]. Des travaux ont permis de montrer le potentiel d'utiliser les nanoparticules de cuivre encapsulées dans une matrice polymère pour éviter son contact avec l'air [163]. L'incorporation d'un réducteur

organique dans l'encre permet aussi de réduire des nanoparticules d'oxyde de cuivre en cuivre, en utilisant le recuit par lumière pulsée [164-167]. Cependant, la ré-oxydation inhérente du cuivre après recuit pose un problème de fiabilité des dispositifs dans le temps.

L'or est beaucoup trop cher pour prétendre à être utilisée dans des encres conductrices. Ainsi, seules quelques applications de niches sont visées par l'utilisation d'encres à base d'or telles que les électrodes pour le biomédical [168-171].

L'argent constitue un bon compromis entre les performances électriques, le coût abordable et la stabilité dans le temps. En effet, son oxydation ne s'effectue qu'à très haute température et c'est pour ces raisons que l'argent reste le métal le plus utilisé en électronique aujourd'hui.

Le tableau I-11, récapitule les principales propriétés d'intérêt de quelques métaux utilisés en électronique imprimée [172-176].

Métal	Température de fusion [°C]	Point de fusion des nanoparticules [°C]	Résistivité à 20°C [µΩ.cm]	Coefficient d'expansion thermique à 25 °C [ppm.K^{-1}]
Argent (Ag)	962	200 (11 nm) 300 (20 nm) 350 (30 nm)	**1,59**	18,9
Cuivre (Cu)	1085	200 (40 nm) 400 (50 nm)	**1,68**	16,5
Or (Au)	1064	550 (5 nm) 950 (10 nm)	**2,21**	14,2
Nickel (Ni)	1455	900 (10 nm)	**6,93**	13,4
Platine (Pt)	1768		**10,5**	8,8
Étain (Sn)	232		**11,9**	22,0

Tableau I-11. Principales propriétés de certains métaux utilisés en électronique imprimée

II.3.3.b. Argent à l'échelle particulaire

Bien que la résistivité de l'argent pur soit très faible (1,59 µΩ.cm), il ne sera pas possible d'atteindre cette valeur pour des films imprimés. En effet, la formulation d'une encre implique l'utilisation de particules d'argent individualisées ou, plus rarement, de précurseurs d'argent, comme c'est le cas des encres « MOD » (Metal-Organic Decomposition) [177, 178].

Les microparticules

Les microparticules (µP) sont souvent fabriquées par broyage mécanique de métaux massifs (approche « top-down »). Elles se présentent sous forme de microplaquettes d'une dimension pouvant aller jusqu'à 15 à 20 µm et d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres. Au vu des tailles micrométriques, les encres réalisées à partir de ces particules ne sont pas compatibles avec le procédé jet d'encre et sont majoritairement déposées en sérigraphie. Les films imprimés et recuits présentent des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de micromètres.

Le tableau I-12 donne quelques exemples d'encres formulées à partir de microparticules d'argent, citées dans la littérature, et permet de comparer les valeurs de résistivité obtenues pour ce type d'encres.

Référence	Composition de l'encre	Support d'impression	Procédé d'impression	Type de recuit	Épaisseur du dépôt	Résistivité [µΩ.cm]
Ramsey et al., 1997, [75]	Ag µP Résines organiques	Papier synthétique	Offset	Recuit étuve à 80°C	3 à 5 µm	45 – 75
Hrehorova et al., 2011, [83]	Ag µP (< 3 µm) 80%	Verre	Héliogravure	Recuit 120°C – 10 min	5 à 6 µm	30 - 40
Kattumenu, 2008, [91]	Encres microparticules Ag 65 – 85%	Différents papier	Flexographie	3 Sécheurs air chaud à 105 °C	1 à 3 µm	60 - 120
Merilampi et al., 2009, [179]	- A : Ag µP (< 5 µm) 70% + Résine vinylchloride - B : Ag µP (3 – 15µm) 60% + 10% Résine polyester	Papier	Sérigraphie	Recuit étuve 120 et 180°C pendant 30 min	A : 13 µm B : 30 µm	A : 31 (120°C) 21 (180°C) B : 135 (120°C) 111 (180°C)
Lim et al., 2009, [107]	Ag µP (1 – 5 µm)	PEN	Sérigraphie	Recuit étuve 120°C – 5 à 30 min	9 µm	30 - 40
Martinez-Olmos et al., 2013, [108]	Ag µP	PEN	Sérigraphie	Recuit étuve 120° - 5 min	13,4 µm	≈ 40
Salmeron et al., 2013, [100]	Ag µP	PI	Sérigraphie	Recuit étuve 160° - 30 min	9,3 µm	44
Park et al., 2016, [180]	Ag µP (1-10 µm) + diethylène glycol butyl ether	PI	Héliogravure	Recuit Infrarouge de 10 s	6 µm	173

Tableau I-12. Exemples de travaux antérieurs utilisant des encres argent à microparticules

On constate que les valeurs de résistivités reportées pour des encres argent à microparticules, sont comprises entre 21 et 173 µΩ.cm et sont plus généralement de l'ordre de 30 à 50 µΩ.cm, soit 20 à 30 fois la résistivité de l'argent massique. En effet, l'utilisation des microparticules induit l'utilisation de matières liantes (résines), qui subsistent après recuit et nuisent à la conductivité du film d'encre sec.

Un avantage de l'utilisation des microparticules est le faible coût des encres. De plus, leur taille rend leur utilisation compatible avec des substrats rugueux tels que le papier [38]. Cependant, l'utilisation des microparticules implique des épaisseurs de dépôt plus importantes, une rugosité de surface élevée et une plus faible résolution dimensionnelle.

La figure I-15 présente des clichés MEB de la surface d'encres formulées à base de microparticules d'argent.

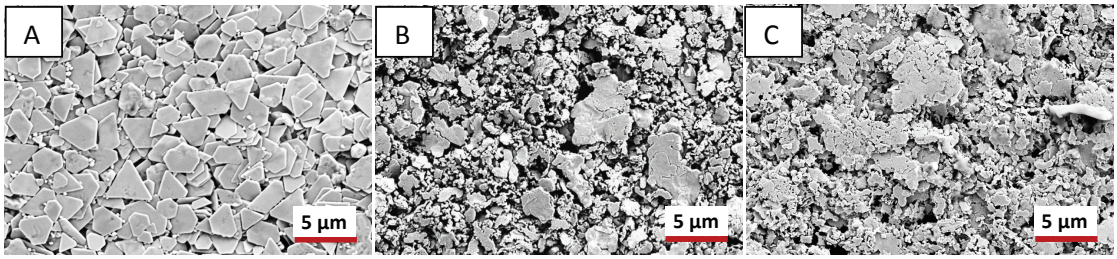


Figure I-15. Images MEB d'encres microparticules d'argent imprimées A : Encre Sérigraphique (Novacentrix Metalon HPS-021LV) ; B : Encre Sérigraphique (Acheson Electrodag PF-410) ; C : Encre flexographique (SunChemical CXT-0346)

Les nanoparticules

Les nanoparticules métalliques (nP) suscitent un grand intérêt scientifique du fait de leurs propriétés physiques très attractives et du développement du jet d'encre qui implique leur utilisation [20, 96]. En effet, leur importante surface spécifique a pour effet de modifier leurs propriétés par rapport au matériau massif et notamment, en termes de propriétés d'absorption optiques et de température de fusion [181]. Il a été montré à plusieurs reprises que la température de fusion des nanoparticules diminue nettement lorsque leur diamètre avoisine la dizaine de nanomètres [174-176]. De plus, la diffusion atomique est accentuée par la surface aux échelles nanométriques ce qui permet d'obtenir des contacts physiques améliorés entre les nanoparticules à des températures assez modérées (< 200°C). Ces importantes propriétés ont été mises en avant afin de réduire la température du recuit sur des substrats souples sensibles, ne pouvant pas supporter les températures appliquées dans le cas des matériaux massiques. Le tableau I-11 donne quelques exemples de la température de fusion des nanoparticules métalliques en fonction de leur taille.

Ainsi, les films imprimés issus de nanoparticules offrent la plupart du temps de meilleures performances électriques par rapport aux encres microparticules (cf. tableau I-13). A performances égales, il est alors possible d'utiliser moins d'encre. En contrepartie, le coût des encres nanoparticules est plus élevé. D'une part, leur production est plus compliquée car elle peut faire intervenir des procédés de synthèse chimiques (approche « bottom-up »), et d'autre part, la formulation est plus complexe et implique bien souvent l'utilisation de polymères encapsulants (par exemple PVP : polyvinyl pyrrolydone) afin de prévenir l'agrégation des particules et, de stabiliser ainsi la suspension colloïdale [17, 182, 183].

Un autre problème fréquemment relevé dans la littérature concerne la formation de craquelures lors du recuit des pistes imprimées avec ce type d'encres [21]. En effet, ceci est dû aux contraintes mécaniques d'origine thermique, qui sont générées aux interfaces à cause de la différence des coefficients d'expansion thermique (CTE) entre le film métallique (de l'ordre de 10 à 20 $ppm.K^{-1}$ (cf. tableau I-11)) et les substrats polymères (60 et 200 $ppm.K^{-1}$) [173]. Au contraire, il semble que l'utilisation du papier permette d'accommoder ces contraintes thermomécaniques étant donné qu'il présente un CTE très proche de celui des métaux d'environ 16 $ppm.K^{-1}$ [184]. Il est aussi possible d'utiliser une méthode de recuit

sélectif très rapide qui a pour conséquence, de réduire les déformations du substrat et d'éliminer les défauts de structures [185].

Finalement, il convient de noter que l'impact des nanoparticules sur la santé, leurs modes de pénétration et leur fixation dans le corps humain sont encore mal connus. De nombreuses études s'attachent aujourd'hui à déterminer plus précisément les risques que font encourir leur manipulation [186]. Il convient à l'heure actuelle des connaissances, de prendre toutes les précautions lors de leur utilisation.

Le tableau I-13 présente quelques travaux qui utilisent des encres nanoparticules et permet ainsi d'apprécier les valeurs de résistivités atteintes avec ce type d'encre.

En outre, on peut constater qu'il n'existe que très peu de travaux traitant de l'utilisation d'encres à base de nanoparticules imprimées en sérigraphie. A notre connaissance et à l'heure actuelle, il n'existe que quelques encres commerciales à nanoparticules formulées pour la sérigraphie.

Référence	Composition de l'encre	Support d'impression	Procédé d'impression	Type de recuit	Épaisseur du dépôt	Résistivité [µΩ.cm]
Allen et al., 2011, [13]	Argent 20%	PET thermostabilisé	Héliogravure	Sécheur air-chaud 150°C 60 secondes	2 µm	≈ 40
Jung et al., 2010, [87]	Ag nP 60 - 80 %	PET	Héliogravure	Sécheurs air-chaud 150°C 10 secondes	1,5 µm	20
Yu et al., 2012, [93]	Ag nP 60 %	PET	Flexographie	Sécheurs air-chaud 140°C + Sécheur infrarouge	0,2 µm	22
Chioleriot et al., 2012, [115]	Ag nP Ag 16 – 22 %	Plaques d'alumine	Jet d'encre	Plaque-chauffante (20 à 330 °C)	6 couches 2 à 3 µm	35
Ortego et al., 2012, [111]	Ag nP 20 %	PI	Jet d'encre	Recuit étuve à 200°C 30 minutes	1 à 10 couches 0,5 à 8 µm	11
Allen et al., 2008, [187]	Ag nP 34,5 % (10 – 20 nm) Triethylène glycol monoether	Papier photo	Jet d'encre	Recuit électrique par effet joule I_{max} = 300 mA 60 secondes	0,9 µm	2,7
Tobjork et al., 2012, [188]	Ag nP 20 % (20 – 50 nm) Ethanol Ethylène glycol	Papier couché Verre	Jet d'encre	Lampes infrarouge	0,3 – 0,5 µm	6 – 10 papier (3 – 10 s) 3 - 6 Verre (1 - 5 min)
Park et al., 2013, [185]	Ag nP 57,2 % (8 – 15 nm)	PI	Jet d'encre	Recuit par lumière pulsée (IPL)	0,5 – 1 µm	3,6 – 7,4 (IPL) 4,1 (étuve)

Albrecht et al., 2016, [167]	Ag nP 35 % Triethylène glycol monoether	9 papiers 10 films polymère	Jet d'encre	Recuit par lumière pulsée (IPL) Etuve 220°C 1 heure	≈ 0,7 µm	2,5 à 10
Yin et al, 2008, [99]	Ag nP 20 – 60 % Diethylène glycol + eau	Lames de verre	Sérigraphie	Séchage 70°C 5 min Recuit 200°C 60 min	2,1 µm	33
Shin et al., 2009, [189]	Ag nP 70 %	PET	Sérigraphie	Etuve 120°C 1 min	16,8 µm	3

Tableau I-13. Exemples de travaux antérieurs utilisant des encres argent nanoparticules

Les valeurs de résistivités électriques issues de la littérature pour des encres à base de nanoparticules d'argent sont comprises entre 2,5 et 40 µΩ.cm soit, 1,5 à 25 fois la conductivité de l'argent massique. Ainsi, on constate bien les performances accrues de ce type d'encre en comparaison aux microparticules.

Les meilleures valeurs sont généralement obtenues pour des recuits à haute température et pour des durées de plusieurs dizaines de minutes, sur des substrats ayant de meilleures propriétés thermiques (PI, verre, etc.), ou dans certains cas par l'utilisation de méthodes de recuit sélectives (recuit électrique, infrarouge, lumière intense pulsée).

II.3.4 Synthèse

La figure I-16 permet de comparer la plage de conductivité électrique des différents types d'encres à partir des données issues de la littérature.

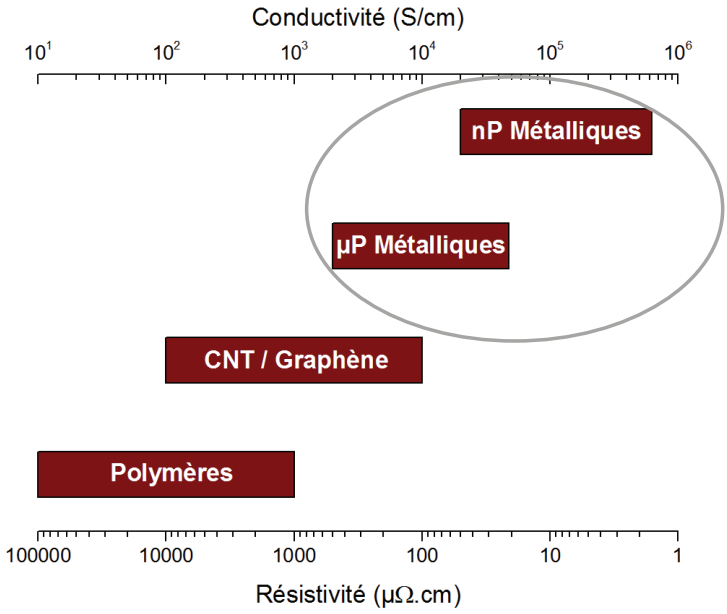


Figure I-16. Comparaison de la conductivité électrique des formulations d'encres conductrices en fonction du type de particules

Dans la suite de ces travaux, le choix s'est porté sur l'utilisation d'encres micro et nanoparticules d'argent. En effet, la fabrication et les performances des étiquettes RFID sont fortement liées aux performances des antennes qui les composent. La faible résistance électrique des films imprimés est donc un point clé lors de la conception et de la caractérisation de ces antennes. Les particules métalliques sont aujourd'hui les seuls matériaux capables de satisfaire cette exigence.

En effet, nous avons vu que les encres à base de particules métalliques, et plus particulièrement celles à base d'argent, sont les plus performantes, avec des résistivités minimales de l'ordre de 3 à 40 μΩ.cm (soit 2 à 25 fois la résistivité de l'argent massique).

Les encres argent peuvent être mises en œuvre par l'ensemble des procédés d'impression de plus, la performance des dépôts est stable dans le temps. Enfin, c'est très certainement la catégorie d'encre la plus mature et dont l'offre commerciale est aujourd'hui la plus développée.

III. METHODES DE RECUIT DES ENCRES CONDUCTRICES METALLIQUES SUR SUPPORTS SOUPLES

Après leur impression, les encres métalliques nécessitent un traitement thermique afin d'évaporer les composés organiques présents dans leur formulation. Ce traitement permet notamment de dégrader les encapsulants organiques greffés à la surface des nanoparticules métalliques. Ceci va aussi permettre d'établir leurs propriétés de conduction électrique. Cette étape, communément appelé recuit de frittage ou de coalescence, est généralement réalisée par l'élévation de la température de l'encre dans une étuve ou dans un tunnel à air chaud, à des températures pouvant aller jusqu'à quelques centaines de degrés.

Cependant, les substrats flexibles les plus communément utilisés en électronique imprimée ont une faible tolérance à la température, ce qui a pour conséquence directe une limitation des traitements thermiques (cf. tableau I-14). Si la température de recuit dépasse la température de transition vitreuse pendant un temps suffisamment long, des déformations thermomécaniques irréversibles seront engendrées, ayant pour conséquence une détérioration des performances globales des dispositifs électroniques. Au contraire, si la température n'est pas assez élevée, les performances électriques des films imprimés seront limitées. Dans ce cas, la durée du recuit devra être prolongée (de quelques dizaines de minutes à quelques heures) ceci ayant pour conséquence de rendre le procédé très lent, inefficace et coûteux. Ainsi, le recuit des encres métalliques sur les films plastiques s'avère être un réel challenge, et particulièrement lors du passage à des techniques industrielles à hautes cadences et en bobines (R2R).

Substrat	T_g [°C]	T_{max} [°C]
PET	62	120, 150 (heat-stabilized)
PEN	125	160, 190 (heat-stabilized)
PC	147	140
PI	360	300
Papier	-	140 - 220

Tableau I-14. Propriétés thermiques des principaux supports pour l'électronique [40, 173]

Plusieurs approches ont alors été développées ces dernières années afin de tenter de solutionner ces questions de recuit.

La première approche consiste à choisir un support capable de tolérer de hautes températures : c'est par exemple le cas du polyimide (cf. tableau I-14), qui constitue l'un des substrats de référence dans les laboratoires. Toutefois, son coût (de l'ordre de 30 cent/dm²) exclut son utilisation pour la production de masse [38, 190]. Les substrats papiers constituent aussi une intéressante piste de recherche dans la mesure où ils présentent les avantages d'un coût faible, d'une température maximale d'utilisation potentiellement élevée (140 – 220°C), d'une dilatation plus réduite que les polymères et d'une grande adaptabilité. En effet, leurs propriétés physiques, optiques, et leur épaisseur peuvent être optimisées en fonction d'une application ou d'une encre donnée. Les récents progrès ont permis la mise au point de

papiers très faiblement poreux et d'une rugosité adaptée à l'impression électronique [38, 48, 191].

Une autre approche largement développée ces dernières années consiste à réduire la taille des nanoparticules et à adapter la formulation des encres, pour permettre un recuit à plus basse température [192, 193]. En effet, nous avons vu précédemment que la température de fusion baisse de manière significative avec le diamètre des particules [174, 175]. Cependant, l'utilisation de particules aux échelles nanométriques va de pair avec une augmentation de la surface spécifique et nécessitera alors l'utilisation d'une quantité importante d'encapsulants organiques qu'il faudra éliminer par la suite. Il est aussi possible de limiter au maximum la quantité de cet encapsulant mais, cela aura pour conséquence de nuire à la stabilité de l'encre dans la durée, ce qui pose de réels problèmes pour la commercialisation de ces encres [194].

La dernière approche repose sur l'utilisation de techniques de recuit alternatives ou sélectives, permettant de chauffer préférentiellement l'encre tout en limitant la diffusion de la température dans le substrat. La durée du recuit se trouve aussi réduite à l'échelle de quelques secondes, voir millisecondes tout en obtenant des performances électriques au moins équivalentes à celles obtenues par la méthode thermique conventionnelle. Ces méthodes permettront de soutenir le développement de lignes de productions de masse de dispositifs électroniques imprimés.

L'objectif de la partie suivante est donc de présenter les différentes techniques de recuit alternatives pouvant être mise en œuvre à la place du recuit thermique conventionnel.

III.1. Méthodes alternatives de recuit des encres métalliques

III.1.1 Recuit électrique

Le recuit électrique repose sur l'application d'un courant électrique continu, qui traverse une ligne imprimée et provoque ainsi son échauffement localisé (cf. figure I-17). En effet, le fait de ne chauffer que la ligne limite au minimum la contrainte thermique au niveau du substrat [190]. Cette méthode, dont la durée est de l'ordre de quelques secondes, est appelée recuit électrique rapide (RES).

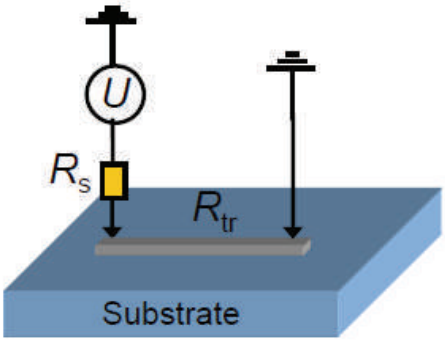


Figure I-17. Principe du recuit électrique rapide [195]

Un séchage préalable à l'étuve ou à l'air libre permet l'évaporation des solvants et l'établissement des plots métalliques pour la prise de contact électrique avec le circuit d'excitation externe. En outre, il permet de maîtriser la résistance initiale de la piste, qui devra rester suffisamment résistive pour que la méthode soit rapide et efficace [187 ,196]. De plus, le contact direct avec la ligne permet un suivi in-situ de la résistance électrique et une optimisation du recuit. Une résistance en série permet généralement de limiter le courant maximal et empêcher ainsi la surchauffe (cf. figure I-17).

Pour ce qui est des encres à base de nanoparticules, Allen et al. et Hummelgard et al. ont tous deux montré que le recuit électrique se compose de deux étapes [187, 197]. Dans les premiers instants du procédé, une chute rapide la résistivité électrique est observée. Ceci est dû à la décomposition de l'encapsulant et à la mise en contact des nanoparticules. Ensuite, l'augmentation de la température permet d'assister la diffusion atomique interparticulaire conduisant à une baisse de la résistivité pendant plusieurs secondes. Alastalo et al. estiment que la température maximale de la ligne conductrice peut atteindre les 200 – 250°C, tandis que celle du substrat (papier photo) ne dépasse pas les 60°C [195].

Allen et al. ont montré que les films obtenus à partir de nanoparticules d'argent présentent de très faibles résistivités électriques, comprises entre 2,7 et 6,5 µΩ.cm, pour une durée de recuit de seulement 1 minute. En revanche, la résistivité de la même encre recuite à 120°C pendant 20 minutes n'est que de 334 µΩ.cm [187]. Ceci confirme les hautes températures atteintes par ce procédé.

Roberson et al. mettent aussi en pratique cette technique de recuit sur des encres à base de microparticules (dépôts imprimés par sérigraphie et séchés pendant 7 jours à température ambiante) et obtiennent de très bons résultats avec, pour un recuit de seulement une minute des résistivités 2 fois plus basses que celle obtenue dans une étuve standard [196]. Toutefois, il a aussi été montré que le recuit est inhomogène sur les lignes comportant des variations de largeurs, et que les résultats ne sont pas satisfaisants sur des lignes très courtes ou très longues. Dans certains cas, l'adhésion de l'encre sur le support est faible en comparaison avec le recuit à l'étuve.

En effet, le recuit électrique peut conduire à des zones non uniformément recuites. Par ailleurs, son inconvénient majeur réside dans le fait que cette technique nécessite un contact physique avec la structure à recuire, ce qui limite son implantation sur des lignes de production en bobine.

Afin de pallier au problème du contact électrique, Allen et al. proposent une adaptation du circuit d'excitation par l'utilisation d'un courant alternatif [198]. Un module électrique coaxial, placé juste au-dessus du substrat, permet de générer un champ électromagnétique. Un courant induit se créé dans la structure imprimée et provoque le chauffage sans contact par effet Joule. La méthode de recuit électrique sans contact permet alors un recuit plus homogène des structures et pourrait être intégrée à une ligne de production en bobine. De nombreux paramètres comme la résistance initiale, la tension appliquée, et la durée de recuit doivent être optimisés pour obtenir un recuit uniforme et performant [199].

Finalement, l'utilisation de cette méthode a été démontrée pour la réalisation de mémoire WORM (Write Once Read Memory) imprimées en héliogravure [200].

La possibilité de travailler sur des grandes surfaces et la possible intégration de cette méthode sur une ligne de production en font une méthode intéressante. Mais la nécessité de réaliser un pré-séchage des structures reste désavantageux et force l'utilisation d'un module supplémentaire tel qu'un tunnel à air-chaud, ou un système infrarouge.

III.1.2 Recuit plasma

Un plasma est un gaz ionisé généré par l'application d'une énergie importante (activation) et qui a pour effet d'exciter les ions présents dans le gaz. Le prérequis à l'utilisation de cette technique comme recuit sélectif, est de pouvoir utiliser un plasma dont la température est plus basse que la tolérance des substrats [190]. L'interaction de l'encre avec les ions excités et le champ électromagnétique permet alors le recuit de l'encre.

Les résultats obtenus en laboratoire par l'utilisation de plasmas à basse pression, sur des encres nanoparticules d'argent, montrent des résistivités de l'ordre de 2 à 5 fois celle de l'argent massique [201, 202]. Or, ces techniques plasma doivent être conduites sous vide, pour une durée de plusieurs dizaines de minutes ce qui impacte la mouillabilité des substrats, et limite la réalisation d'autres étapes d'impression. De plus, la faible pénétration des ions dans la couche imprimée provoque un recuit inhomogène dans l'épaisseur du dépôt imprimé.

Pour pallier ces effets, des recuits utilisant une torche plasma fonctionnant à pression atmosphérique ont été étudiés [203, 204]. L'utilisation de ce type de plasmas, outre le fait de ne pas nécessiter de vide, permet de réduire les temps de recuit à seulement quelques minutes et laisse entrevoir une possible intégration sur des lignes de production. Mais, la modification des propriétés de surface du substrat et l'effet de peau (inhomogénéité dans l'épaisseur) restent des problèmes qui devront être résolus dans l'avenir.

III.1.3 Recuit micro-ondes

En fonction de leur conductivité et de leur tangente de perte, les matériaux absorbent ou non les micro-ondes. Les métaux purs sont bien connus pour réfléchir les micro-ondes, cependant il a été montré que ce n'est plus vrai dans le cas de particules de petite taille [205]. En parallèle, les substrats polymères sont transparents aux micro-ondes, il est alors possible d'effectuer un chauffage sélectif de l'encre.

Il a été montré que les micro-ondes peuvent être utilisées avec succès pour le recuit de nanoparticules d'argent, permettant d'atteindre en seulement deux minutes, les mêmes performances électriques qu'un recuit thermique à 220°C pendant une heure [206]. Le phénomène physique responsable de la génération de la chaleur et de la diminution de la résistivité électrique n'est pas identifié à ce jour. Ma et al. ont émis l'hypothèse que c'est la génération de courants de Foucault dans les structures métalliques, initialement très résistives, qui créé la chaleur par effet Joule [205]. L'établissement d'une conductivité électrique optimale conduit de nouveau à une réflexion totale des micro-ondes.

Les limitations du recuit micro-ondes sont liées à la nécessité de réaliser un pré-séchage préalable pour établir une résistivité initiale, une grande dépendance de la résistivité électrique par rapport à la géométrie conduisant à des recuits non-uniformes et la nécessité d'imprimer des structures de type antenne à côté des dispositifs pour augmenter le couplage avec les micro-ondes. La non-uniformité du recuit, qui provient la plupart du temps de petites variations d'épaisseur d'encre dues à l'impression, peut conduire à des points chauds et ainsi à une dégradation localisée du support lors du traitement micro-ondes [190, 205-207].

Perelaer et al. ont obtenu de très bons résultats, en combinant un premier traitement des structures par lumière pulsée (IPL), à un recuit micro-ondes, menant à des résistivités de l'ordre de 4 µΩ.cm en moins de 15 secondes, pour le recuit d'une encre nanoparticules d'argent sur un substrat polyimide [208].

De la même manière que pour la méthode plasma, le recuit micro-ondes est une technique qui a montré de très bons résultats en laboratoire toutefois, son utilisation n'est encore pas prouvée à plus grande échelle. A l'heure actuelle, tous les mécanismes du recuit micro-ondes ne sont pas encore bien compris ainsi, plusieurs années seront encore nécessaires avant de voir émerger de potentielles utilisations industrielles.

III.1.4 Recuits photoniques

Les techniques de recuit photonique des encres métalliques reposent sur l'utilisation d'un rayonnement électromagnétique allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. L'absorption optique caractéristique des particules métalliques permet un chauffage sélectif de la majorité des encres métalliques utilisées en électronique imprimée, en se plaçant dans une gamme de longueur d'onde soigneusement choisie, pour laquelle le substrat n'est pas ou peu affecté par l'irradiation. Pour que cette approche ait une efficacité maximale, la différence d'absorption entre le support et les encres doit être la plus importante possible.

Par exemple, des nanoparticules métalliques et sphériques montrent un pic d'absorption caractéristique dans le visible dû à la résonance du plasmon de surface (fréquence d'oscillation de 420 nm pour des nanoparticules sphériques d'argent de 20 nm de diamètre). Ce pic d'absorption est lié à la taille et à la forme des particules, il se décale vers l'infrarouge lorsque la taille des particules augmente. Au contraire, les substrats polymères utilisés en électronique n'absorbent généralement que dans l'UV et relativement peu dans le visible [181, 209-212].

Plusieurs sources de rayonnement peuvent être utilisées afin de mettre en pratique cette approche de chauffage sélectif. Les gammes de longueurs d'onde d'excitation les plus communément utilisées pour les encres à base de particules métalliques, sont le proche infrarouge ou l'infrarouge moyen (NIR et MIR), et du proche UV au proche IR tel que c'est le cas des recuits par lumière pulsée qui ont un large spectre principalement dans le visible (Intense pulsed light ou photonic flash sintering). L'ultraviolet seul est souvent exclu dans la mesure où les substrats souples ont une forte absorption dans cette bande de longueurs d'onde, malgré le fait que de nombreuses encres organométalliques (MOD) montrent une

forte absorption dans ce domaine [213, 214]. Le recuit laser est aussi une méthode qui peut être considérée. Dans ce cas, l'irradiation est réalisée pour une seule longueur d'onde ou sur une gamme très restreinte. Il est alors possible de choisir précisément la longueur d'onde permettant une absorption maximale de l'encre, sélectivement par rapport au support [215].

III.1.4.a. Recuit laser

Le recuit laser d'encres métalliques consiste à irradier les pistes à l'aide d'un faisceau laser motorisé. La longueur d'onde est choisie de telle sorte à correspondre au maximum d'absorption de l'encre. Ce sont donc les lasers d'argon qui sont les plus utilisés avec une longueur d'onde comprise entre 488 et 515 nm (gamme qui englobe notamment le pic plasmon des nanoparticules d'argent) [209, 210, 215-219]. Le recuit des particules est assuré par l'élévation rapide de la température induite au niveau du film d'encre qui peut atteindre des températures supérieures à 500°C, comme cela a été montré sur des substrats tels que le verre ou le silicium [220, 221]. Dans le cas de l'utilisation de substrats plastiques plus sensibles tels que le PET ou le PEN, les paramètres du procédé devront être soigneusement ajustés pour éviter d'induire une diffusion thermique des films vers le support pouvant générer d'importantes dégradations thermomécaniques [222]. Une autre conséquence de l'élévation très rapide de la température réside dans l'obtention de surfaces rugueuses au niveau des dépôts imprimés du fait d'une évaporation trop rapide des composés organiques et de la densification du film [220, 221, 224].

Pour limiter au maximum la dissipation thermique vers le substrat, des lasers pulsés nano ou femto-seconde sont utilisés [215, 222, 225]. Kumpulainen et al. comparent les recuits laser pulsé (515 nm) et continu (940 nm) à un recuit thermique à l'étuve (220°C – 60 minutes) sur des pistes imprimées en jet d'encre, avec une encre nanoparticules d'argent, sur un substrat PI. Dans chaque cas, les résistivités obtenues sont proches de trois fois la résistivité de l'argent massif avec des performances légèrement meilleures pour le recuit laser continu [222]. De plus, la technique pulsée est plus complexe à mettre en œuvre, dans la mesure où elle nécessite une très bonne synchronisation du déplacement mécanique avec la fréquence des pulses.

Pour conclure, la technique du recuit laser permet une élévation très rapide de la température avec une résolution d'ajustement de l'ordre de quelques micromètres. De plus, la longueur d'onde est ajustée en fonction de l'absorption de l'encre et du support utilisé. Cependant, cette élévation de température doit être précisément ajustée pour limiter l'inhomogénéité du recuit dans l'épaisseur et pour ne pas dégrader les substrats les plus fragiles thermiquement. En effet, de nombreuses contributions montrent la possibilité d'atteindre des résistivités comprise entre 2 à 3 fois celle de l'argent massique sur verre ou sur PI. Sur les substrats moins tolérants à la chaleur tels que le PET ou le PEN, la résistivité la plus basse est de l'ordre de 5 fois la résistivité de l'argent massique [226, 227].

Toutefois, la méthode laser est difficile à mettre en pratique, notamment du fait du déploiement de systèmes complexes et coûteux afin d'assurer le déplacement du faisceau laser sur la structure imprimée. De plus, la taille du spot laser comprise entre 3 et 200 µm, et

une vitesse de défilement maximale de l'ordre de 100 $mm.s^{-1}$, ne permettent pas encore d'utiliser cette technique sur de grandes surfaces ou sur des lignes de production en continu [190].

III.1.4.b. Recuit Infrarouge

L'infrarouge est une technique déjà utilisée depuis des décennies dans le domaine de l'impression, ou pour le séchage des couches papetières. En électronique imprimée, il existe encore assez peu de travaux reportant son usage. Elle repose sur l'utilisation de lampes émettant un rayonnement lumineux proche de celui d'un corps noir, avec un pic d'émission compris entre 0,78 et 3 µm pour le proche infrarouge (NIR) et, entre 3 à 50 µm pour l'infrarouge moyen (MIR) [226]. Dans l'industrie graphique ou papetière, les lampes utilisées émettent le plus souvent dans le MIR entre 3 et 15 µm.

Les premiers travaux proposant l'utilisation de lampes infrarouge pour le recuit d'encres conductrices ont été menés par Denneulin et al. sur des pistes d'encre à nanoparticules d'argent, imprimées par jet d'encre sur substrat papier et sur verre [227]. Cette étude montre qu'il est possible d'atteindre sur papier les mêmes performances électriques qu'un recuit étuve de 200°C - 5 minutes, par une illumination IR (8 à 15 µm) de seulement deux minutes. Des mesures de températures réalisées au niveau du substrat montrent une rapide élévation de température de ce dernier (180 à 210°C). Elles prouvent, que l'infrarouge moyen n'est pas sélectif par rapport au papier et permet seulement de réduire la durée de recuit par rapport à un traitement thermique.

Tobjork et al. utillisent quant à eux des lampes IR ayant un pic d'émission à 4 µm, et démontrent la possibilité d'atteindre sur papier, des résistivités de l'ordre de 8 à 10 µΩ.cm en moins de 20 secondes. Ils montrent par ailleurs que le support papier est mieux adapté à la technique de recuit infrarouge que les films plastiques, tels que le PET, pour lequel la dissipation rapide de la chaleur emmagasinée par la piste, provoque des déformations locales et irréversibles [188].

Une approche plus sélective consiste à utiliser des lampes émettant dans le proche infrarouge, et plus particulièrement entre 0,8 et 2 µm, car l'absorption des substrats flexibles les plus communément utilisés en électronique imprimée est très faible dans cette gamme de longueurs d'onde (cf. figure I-18).

Au contraire, l'absorption des encres métalliques dans le NIR est importante, pouvant même atteindre 90% pour une encre liquide à base de nanoparticules d'argent [228]. Toutefois, il a été montré que l'absorption d'une encre argent imprimée diminue au fur et à mesure que le recuit se prolonge, du fait de la structuration du film conduisant à l'augmentation de sa réflexion optique [188, 228].

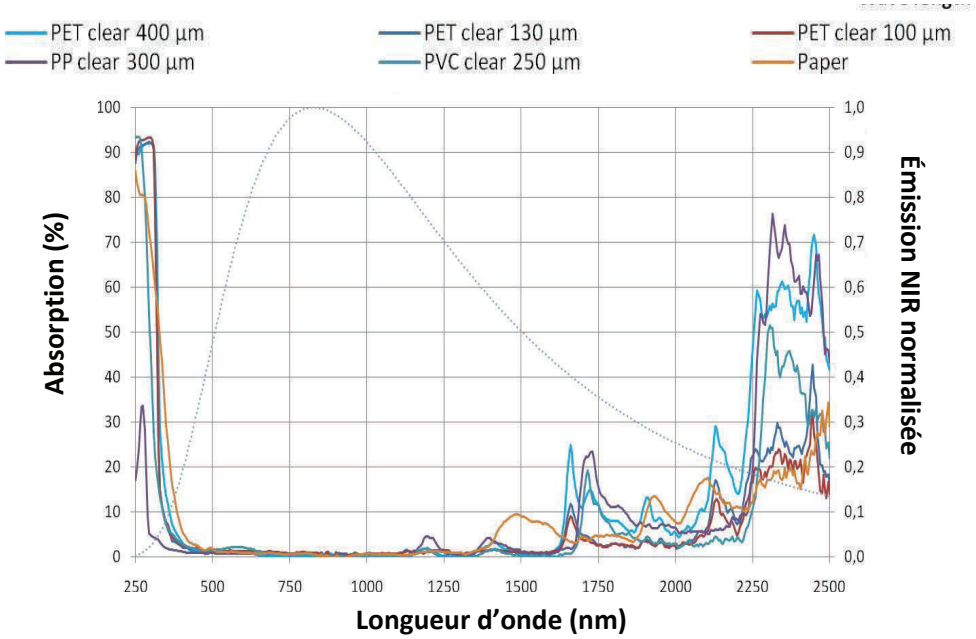


Figure I-18. Absorption de différents substrats polymères et émission NIR [212]

Cherrington et al. comparent les recuits à l'étuve (140°C – 10 minutes), MIR et NIR sur une même encre nanoparticules d'argent, déposée par « slot-die » sur substrat PET. Ils obtiennent des performances électriques équivalentes pour des recuits de 10 minutes, 84 secondes et 2,1 secondes en étuve, MIR et NIR respectivement. Pour une ligne de production fonctionnant à 100 $m.min^{-1}$, ces durées de recuit correspondent à une rampe NIR de 3m de longueur contre 140 m en MIR et un tunnel à air chaud de 1 km, ce qui est irréalisable [228].

Sowade et al. reportent l'utilisation de lampes NIR, ayant un pic d'émission réglable entre 0,94 et 1,2 µm, sur des structures imprimées à partir d'encre à nanoparticules d'argent par jet d'encre, sur support PEN non séchées au préalable. Ils obtiennent des résistivités électriques de l'ordre de 9 à 12 µΩ.cm, pour un recuit NIR de seulement 0,5 secondes, contre 27 µΩ.cm pour un recuit de 30 minutes à 130°C, sur plaque chauffante. Ils soulignent que, la plus forte absorption de l'encre à 0,94 µm, permet d'élever la température plus rapidement et de diminuer le temps d'irradiation diminuant aussi la résistivité. La température de l'encre en fin de recuit est estimée à 180°C tandis que celle du substrat reste en dessous de 140°C. Si l'exposition est trop importante, le substrat se déforme de manière irréversible au niveau des structures imprimées, d'autant plus si ces dernières comportent des inhomogénéités d'épaisseurs. Pour finir, l'utilisation d'un réflecteur en aluminium poli, placé sous l'échantillon lors de l'irradiation NIR (cf. figure I-19), permet d'obtenir une structure plus dense, attribuée à l'irradiation de la piste des deux côtés du support, tout en réduisant l'énergie d'exposition de près de 65% [229].

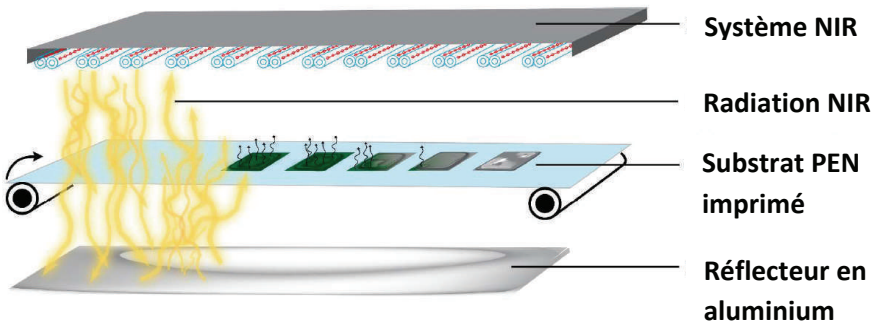


Figure I-19. Utilisation d'un réflecteur pour augmenter l'efficacité de l'irradiation NIR [229]

Dans une contribution récente, Park et al. présentent l'utilisation d'un recuit NIR (0,8 à 2 µm) sur une encre à nanoparticules et une encre à microparticules d'argent, toutes deux imprimées en héliogravure sur un substrat polyimide. Ils montrent que le recuit NIR est aussi très performant sur les encres à base de plaquettes d'argent micrométriques (1 – 10 µm) et permet une durée de recuit inférieure à 10 secondes dans tous les cas. Cependant une délamination de l'encre est observée pour des conditions de recuit trop sévères [180].

Pour conclure sur l'utilisation du recuit infrarouge, les différentes contributions reportées dans la littérature démontrent la compatibilité avec les encres métalliques nano et micrométriques sur des temps de procédé très rapides, de l'ordre de la seconde. Ainsi, le recuit NIR est l'une des méthodes les plus compétitives à considérer pour une adaptation aisée, et bas coût, sur des lignes de production en bobine, pouvant aller jusqu'à des vitesses d'une centaine de mètres par minute. L'une des seules limitations de cette technique réside dans son incompatibilité avec l'utilisation des substrats polymères les plus sensibles thermiquement tels que le PET et le PEN tandis que, son utilisation sur un support papier ou PI est très prometteuse.

III.1.4.c. Recuit par lumière Xénon pulsée (IPL)

Le recuit par lumière intense pulsée (IPL) est une technique de recuit photonique pour laquelle des lampes au xénon sont excitées d'une manière pulsée. Le rayonnement lumineux émis s'étend de l'UV au proche infrarouge (200 – 1000 nm). Le maximum d'émission est principalement situé dans le visible. La durée caractéristique d'un pulse est de l'ordre de quelques microsecondes à quelques millisecondes. La sélectivité de la technique IPL est très élevée dans la mesure où l'émission englobe le pic d'absorption plasmon de la pluparts des nanoparticules métalliques utilisées en électronique imprimée [190, 209, 210]. Les substrats souples, quant à eux, n'absorbent que très peu dans le visible comme cela a été vu précédemment (cf. figure I-18).

La décharge de super-condensateurs aux bornes des lampes permet d'ioniser le gaz xénon, ce qui a pour effet de générer un rayonnement lumineux très énergétique. L'absorption de cette lumière par les encres conductrices provoque une rapide élévation de leur température [230-232]. La façon dont l'énergie emmagasinée dans les condensateurs est dispensées (tension, fréquence, durée des pulses, etc.) va déterminer le profil thermique du recuit dans le film et

dans le substrat et par conséquence, les performances électriques finales mais aussi la dissipation de chaleur vers le substrat et son éventuelle dégradation [231, 233-235]. En effet, des délaminations du film d'encre et une dégradation du substrat sont fréquemment reportées dans la littérature, pour des conditions de recuit trop sévères [236-241].

Le tableau I-15 dresse un état de l'art des travaux traitant du recuit IPL d'encres à base de particules d'argent, et permet d'apprécier les performances électriques atteignables sur différents substrats. Lorsque cela est possible, une comparaison avec la résistivité obtenue pour la même encre et pour un recuit à l'étuve est donnée.

Ces différents travaux montrent que la résistivité électrique atteinte, comprise le plus souvent entre 2 et 10 fois celle de l'argent massif, est généralement proche de celle obtenue à l'étuve pour un recuit à une température de l'ordre de 200°C. Cependant, la durée du recuit IPL n'est que de quelques millisecondes.

D'après le tableau et à notre connaissance, il n'existe aucune publication mentionnant l'utilisation du recuit IPL sur des encres à base de microparticules.

Bien que les encres cuivre ne soient pas étudiées dans le cadre de ces travaux, précisons quand même que le recuit IPL est l'une des seules techniques permettant leur recuit dans les conditions atmosphériques. En effet, la montée rapide en température du film d'encre sur une durée très courte, permet de réduire l'oxyde de cuivre présent à la surface des particules conduisant ainsi, à l'obtention de structures conductrices. Pour cela, l'énergie nécessaire au recuit, de l'ordre de quelques dizaines de $J.cm^{-2}$, est supérieure à celle utilisée pour le recuit des encres argent et implique l'utilisation de substrats plus résistants thermiquement, tel que le verre ou le polyimide. Les meilleures résistivités reportées pour des encres cuivre imprimées par jet d'encre varient de 5 à 100 µΩ.cm [164, 167, 234, 235, 244-246].

Enfin, des effets de peau peuvent être inhérents au recuit IPL. West et al. montrent par exemple, que pour un dépôt initial de nanoparticules d'une épaisseur de 35 µm avant recuit, l'épaisseur se trouve réduite jusqu'à 21,6 µm après recuit IPL. Des observations en coupe montrent que seulement la moitié supérieure est correctement recuite. Cela prouve que la pénétration du rayonnement dans une structure épaisse n'est pas assurée. Les auteurs montrent alors que le recuit IPL est optimal pour des épaisseurs atteignant jusqu'à 5 µm environ [231].

Référence	Type d'encre	Support d'impression	Procédé d'impression	Spectre IPL [nm]	Nb pulses x durée [ms]	Énergie [J.cm^{-2}]	Résistivité étuve [µΩ.cm]	Résistivité IPL [µΩ.cm]
Schroder et al., 2006, [230]	Ag nP	PET	Jet d'encre	200 - 1500	1 x 0,1	1,13	X	4,9
Yung et al., 2010, [242]	Ag nP	PET, PI et papier photo	Jet d'encre	X	4 x 0,5	X	X	6,2 (PET) 7,1 (PI) 10,5 (papier)
Lee et al., 2011, [239]	Ag nP 3 - 7 nm	PI	Jet d'encre	160 – 2500	3 x 5	20 - 30	4,6 210°C – 30 min	7 - 8
Kang et al., 2011, [236]	Ag nP 20 - 40 nm	PI	Jet d'encre	380 – 1000	4, 6, 6	50	4 200°C – 30 min	4,9
Hosel et al., 2012, [94]	Ag nP 40 - 70 nm	Film barrière Amcor	Flexographie	190 – 1000	4 x 0.5	1,75	X	20 - 25
Abbel et al., 2012, [232]	Ag nP 30 - 50 nm	PEN	Jet d'encre	350 - 900	30 x 6	X	23 150°C – 30 min	10
Galagan et al., 2013, [243]	Ag nP 30 - 50 nm	Verre	Jet d'encre	350 - 900	< 5 secondes	X	24 130°C – 30 min	14
Park et al., 2013, [185]	Ag nP 8 - 15 nm	PI	Jet d'encre	380 - 1000	15 x 5 + 1 x 150	10 - 20	4,1 220°C – 60 min	3,6
Chung et al., 2013, [237]	Ag nP 30 – 50 nm	PET	Offset	380 - 950	1 x 1,5	3	400 120° C – 60 min	152
Albrecht et al., 2016, [167]	Ag nP	Différents films polymères et papiers	Jet d'encre	X	1, 2	≈ 3	X	2,5 - 10

Tableau I-15. Exemples de travaux portant sur le recuit d'encres argent en IPL

Finalement, le recuit IPL est une technique très intéressante, facilement adaptable aux grandes surfaces et ayant fait l'objet de nombreuses études ces dix dernières années. Elle représente une sérieuse alternative pour l'intégration sur des lignes de productions à très hautes vitesses. En effet, une durée de recuit de quelques millisecondes, une grande sélectivité et la possibilité de travailler à l'air ambiant (même pour les encres cuivre), constituent des atouts considérables.

Toutefois, la grande majorité des travaux menés aujourd'hui, a été effectuée à l'échelle du laboratoire et le transfert du recuit IPL à plus grande échelle peut s'avérer long et fastidieux [241]. En effet, le recuit IPL nécessite de nombreuses optimisations pour pleinement tirer parti de ses avantages et ainsi obtenir les meilleures performances. De plus, le passage d'un recuit statique à un recuit dynamique requiert un travail itératif afin d'obtenir une bonne synchronisation du défilement avec la fréquence des pulses, permettant un recuit homogène de la surface des structures imprimées, sans zone sous ou surexposée.

III.2. Frittage des particules métalliques

Les encres métalliques nécessitent un post-traitement à l'issue de l'étape l'impression permettant d'une part, d'évaporer et de dégrader les composés organiques (solvants, encapsulants) d'autre part, d'obtenir la meilleure conduction possible.

Selon la taille des particules présentent dans l'encre, de la nature du procédé de recuit et du profil thermique (température maximale, durée), une coalescence des particules et éventuellement un accroissement de la taille des grains se produit. Ce phénomène complexe, appelé frittage, correspond à la consolidation et à la structuration d'un matériau, au travers des mécanismes de diffusion atomique et transports de matière à différentes échelles.

Il a été vu précédemment que la température de fusion des nanoparticules est plus faible que celle du matériau massif. Ceci est principalement dû au fort ratio entre les atomes de surface par rapport aux atomes de volume, ce qui augmente la réactivité des nanoparticules aux phénomènes de diffusion atomiques, surtout par la surface.

Quelle que soit la méthode de recuit utilisée, une élévation de la température provoque une agitation thermique et va faciliter le déplacement des atomes ainsi qu'un réarrangement cristallins vers une configuration plus stable. Les atomes de surface, plus libres, diffusent le long de chemins privilégiés [247].

Le frittage se déroule en trois phases distinctes [247-249].

- **La phase initiale :** elle correspond à une température de procédé de ¼ de la température de fusion, et consiste principalement à une mise en contact des particules et à la formation de collets ou joints de grains. C'est ce qu'on appelle la coalescence. L'énergie de surface tend à être réduite par une diminution de la surface libre.

- **La phase intermédiaire :** pour celle-ci, la température de frittage est comprise entre ¼ et ¾ de la température de fusion. Pendant cette phase, on observe une densification de la structure par l'élimination de la porosité ouverte. La diffusion de matière se fait au niveau du joint de grain et la taille des particules augmente.
- **La phase finale :** la densification est maximale, les pores restants sont isolés, de forme sphérique, et disparaissent progressivement. C'est la fin du processus de frittage.

Lors du frittage, deux types de mécanismes de transport de matière sont mis en jeu et s'opèrent généralement en parallèle [250-252].

- **Les mécanismes non-densifiant :** ils sont activés en premier lors de la phase initiale dans la mesure où, ils se produisent à basse température. La détermination de la dimension et de l'angle du collet de coalescence permettent de suivre l'avancement de ces mécanismes. La distance entre les centres de chaque nanoparticule reste constante.
- **Les mécanismes densifiant :** ils s'opèrent à plus haute température, principalement pendant les étapes intermédiaire et finale, et s'accompagnent d'une croissance de la taille des grains et d'un rapprochement de ces derniers.

La figure I-20 représente de manière schématique les différents mécanismes liés à la phase initiale, sur trois nanoparticules, ainsi que les six trajectoires de diffusion atomiques privilégiées, permettant la formation du collet de coalescence par apport de la matière entre les grains [247, 253, 254].

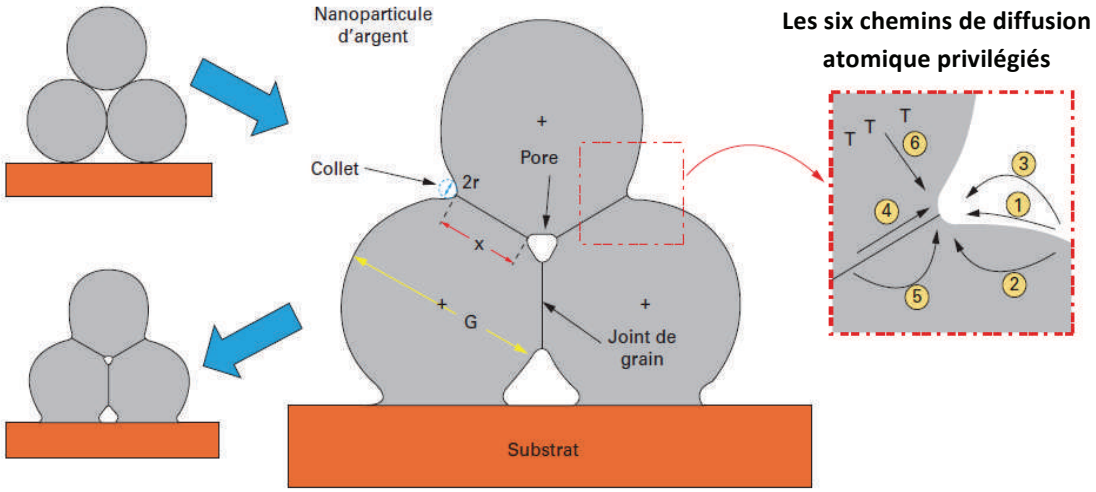


Figure I-20. Evolution du contact entre trois nanoparticules lors de la coalescence [112]

Le tableau I-16 permet, pour sa part, de nommer ces différents chemins de diffusion décrits dans la littérature et de préciser dans chaque cas la provenance de la matière et le type de mécanisme. Ces chemins de diffusion permettent tous une consolidation du film d'encre.

Mécanisme	Chemin de diffusion	Origine de la matière	Type de mécanisme
1	Diffusion en surface	Surface	Non-densifiant
2	Diffusion de volume dans le réseau cristallin	Surface	Non-densifiant
3	Evaporation-condensation	Surface	Non-densifiant
4	Diffusion en volume	Joint de grain	Densifiant
5	Diffusion au joint de grain	Joint de grain	Densifiant
6	Ecoulement visqueux	Défauts dans le réseau cristallin	Densifiant

Tableau I-16. Description des différentes trajectoires de diffusion responsables de la formation du collet de coalescence

En réalité ces chemins de diffusion ont d'abord été établis pour des particules à l'échelle micrométrique, mais il est reconnu aujourd'hui, que ces mécanismes de diffusion peuvent être extrapolés au domaine nano [112]. La cinétique de coalescence, activée à plus basse température dans le cas des nanoparticules s'explique, par la grande proportion d'atomes de surface et la présence d'un fort gradient de potentiel chimique à l'interface. Ainsi, les mécanismes de diffusion de surface sont prépondérants pendant le recuit de nanoparticules, ce qui a été confirmé par de récentes simulations numériques de la diffusion [255, 256].

La force motrice de frittage qui correspond à la contrainte associée à la courbure de surface, est décrite par l'équation de Laplace (cf. équation I.1). Elle est d'autant plus grande que les particules sont petites, ce qui contribue à expliquer la forte réactivité des nanoparticules et l'intérêt de leur usage pour des recuits à basse température [257]. Cette force motrice est activée par la réduction de l'énergie de surface lors du recuit [258].

$$\sigma = \gamma.k = \gamma.\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) = P' - P'' \qquad \text{(I.1)}$$

Où, γ est l'énergie de surface du matériau, k sa courbure donnée par la somme des inverses des rayons de courbure des particules 1 et 2 (cf. figure I-21.A) et ΔP (= P' – P'') la différence de pression de part et d'autre de l'interface séparant la phase gazeuse de la phase solide.

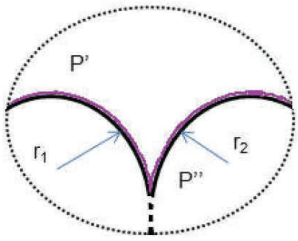


Figure I-21. Illustration de l'équation de Laplace

La présence d'une distribution poly-disperse de nanoparticules implique une variation de la courbure aux joints de grains ce qui, selon l'équation de Laplace favorise la croissance de grain. En effet, la courbure conduit à la compression de la matière du côté de la particule la plus petite et donc, à une tension du côté de la plus grosse. La contrainte générée tend à

rapprocher les deux particules et il y a finalement grossissement par absorption de la petite particule par la plus grosse (effet Oswald).

Ces phénomènes de coalescence et de croissance de grain, ont été mis en évidence dans la littérature de nombreuses fois, pour différents modes de recuits [17, 164, 187, 259, 260].

III.3. Synthèse

Lors de la fabrication de dispositifs en électronique imprimée, le recuit est d'une importance cruciale car c'est cette étape qui va majoritairement déterminer les performances électriques des structures conductrices. Étant donnée la faible tolérance thermique des supports souples bas coût, la méthode conventionnelle du recuit à air-chaud conduit à des performances limitées ou à des temps de traitement incompatibles avec l'implémentation sur une ligne de production. C'est pourquoi les méthodes de recuit sélectives constituent une réelle alternative afin d'obtenir les meilleures performances électriques, tout en réduisant la durée du traitement.

Les méthodes de recuit électrique rapides ont prouvé leur efficacité en laboratoire mais restent très sensibles à la géométrie des motifs imprimés et nécessitent un pré-séchage des structures. Cette méthode est complexe, et ne semble pas encore assez mature pour une adaptation en production.

Les torches plasma atmosphériques permettent un recuit dans les conditions ambiantes. Mais, le traitement reste aujourd'hui limité à de petites surfaces. La modification des propriétés de surface des substrats à cause du plasma, les rendant impropres à une nouvelle impression, et l'inhomogénéité du recuit dans l'épaisseur (effet de peau), sont autant d'inconvénients qui excluent pour l'instant l'utilisation de cette méthode dans un cadre industriel.

Pour le recuit aux micro-ondes, la principale limitation est l'homogénéité du recuit qui est très difficile à maîtriser en présence d'un dépôt présentant des variations d'épaisseurs ou des géométries variées. Cette surchauffe localisée peut être évitée en ajustant soit la puissance appliquée soit, la fréquence centrale des micro-ondes tout au long du recuit, ce qui introduit une complexité supplémentaire. Finalement, et comme pour le recuit électrique, un pré-séchage des structures est nécessaire ce qui est un désavantage pour une production rapide en ligne.

Les techniques de recuit photoniques exploitent les propriétés d'absorption des encres métalliques dans les longueurs d'ondes allant de l'UV à l'infrarouge. Une irradiation dans ces régions permet alors de chauffer préférentiellement les encres tandis que les substrats restent transparents à ces longueurs d'ondes et demeurent ainsi inaffectés. Le recuit laser permet d'adapter précisément la longueur d'onde en fonctions des propriétés d'absorption de l'encre et du support. Toutefois, une optimisation fine des paramètres (puissance, laser pulsé ou continu, vitesse de balayage, etc.) est nécessaire pour parvenir à effectuer un recuit sur des substrats thermiquement fragiles. De plus, l'application de cette méthode à de grandes surfaces est possible mais nécessite des systèmes complexes de miroirs afin de

scanner toute la structure, avec un spot de seulement quelques micromètres. Ainsi, l'utilisation du laser reste pour l'instant cantonnée à la fabrication d'électrodes pour transistors, là où sa très haute résolution est un vrai atout.

Pour ce qui est du recuit infrarouge, il a été montré que les recuits effectués dans l'infrarouge moyen (3 à 50 µm) sont peu sélectifs et qu'il est préférable d'utiliser une irradiation dans le proche infrarouge (NIR). En effet la majorité des substrats n'absorbent que très peu dans ce domaine et il est ainsi possible d'obtenir une très bonne sélectivité du recuit dans cette région. Cette méthode, d'une durée de l'ordre de la seconde, est tout à fait compatible avec une implémentation sur une ligne de production à haute vitesse. Cependant, la dissipation de la chaleur de la piste vers le substrat implique l'utilisation de supports résistant mieux à la température, comme le polyimide ou le papier. Bien que ne faisant pas l'objet de nombreuses recherches, le recuit NIR apparait être une technique très prometteuse et semble être la solution la plus simple et la moins coûteuse à déployer à grande échelle.

Enfin, le recuit IPL, basé sur l'émission pulsée de lumière, est incontestablement la technique la plus étudiée. Elle permet le traitement thermique de grandes surfaces et sa durée caractéristique est seulement de l'ordre de la milliseconde. Très bien adaptée au recuit de nanoparticules, avec un spectre d'émission majoritairement dans le visible, cette technique n'a, à notre connaissance, encore jamais fait ses preuves pour le recuit de microparticules. L'émission d'une irradiation pulsée sur quelques microsecondes permet une grande maîtrise de la dissipation de la chaleur vers le substrat. Cependant, cela à pour conséquence de complexifier le passage d'un recuit statique à une méthode en continue. En effet, il faudra alors une bonne synchronisation des pulses avec le défilement, et un recouvrement tel qu'aucune zone ne soit sous ou surexposée. Finalement, l'optimisation de ce procédé en vue d'une intégration industrielle, pourra s'avérer longue et complexe.

Dans la suite de ces travaux, l'utilisation du papier nous a conduits à nous intéresser en priorité aux recuits photoniques, et plus particulièrement aux méthodes NIR et IPL qui semblent les plus prometteuses et les plus matures en vue d'une utilisation industrielle. En effet, quelques équipementiers proposent déjà des systèmes permettant leur implémentation sur des lignes de production, pour des vitesses de plusieurs dizaines de mètres par minute. La possibilité d'obtenir de très bonnes performances électriques, souvent meilleures qu'à l'étuve, et pour des durées de seulement quelques secondes, est une perspective très prometteuse pour la production d'étiquettes RFID par impression et à grands volumes.

Pour finir, notons que les travaux portant sur l'utilisation de ces techniques de recuit sur un substrat papier et pour différentes encres métalliques restent très limités dans la littérature. C'est dans cette optique que les travaux menés se sont orientés vers la comparaison des techniques de recuit NIR et IPL, sur différents substrats et pour différents types d'encres métalliques. Le but étant de déduire la meilleure combinaison encre/substrat/recuit permettant de fabriquer des antennes performantes et bas coût à des cadences industrielles.

IV. TECHNOLOGIE RFID

IV.1. De la RFID au NFC

L'identification par radiofréquence ou RFID, est une technologie largement déployée depuis ces dernières années dans des secteurs très variés comme la logistique, le transport, l'identification, le paiement sécurisé, le contrôle d'accès, etc. Elle repose sur la communication sans fil, entre un lecteur et une étiquette, via une onde électromagnétique. Les récents développements autour des objets connectés contribuent sans aucun doute à renforcer son usage, dans la mesure où la technologie RFID permet une interaction sans contact à une distance pouvant aller de quelques centimètres, à plusieurs dizaines de mètres.

Le marché mondial de la RFID connait aujourd'hui une forte croissance de 7 à 8% par an et a pesé 10,1 milliards de dollars en 2015. Certains analystes estiment qu'il pourrait représenter près de 25 milliards en 2020 [216].

IV.1.1 Gammes de fréquences

En fonction de l'application et de l'environnement dans lequel la communication doit avoir lieu, plusieurs gammes de fréquences peuvent être utilisées. On distingue généralement trois grands domaines de fréquences [262, 263], tels qu'illustrés sur la figure I-22.

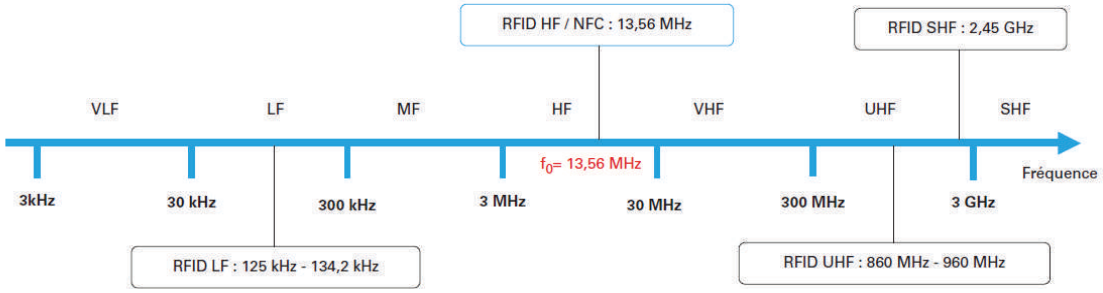


Figure I-22. Bandes de fréquences utilisées pour la RFID [264]

- **Basse fréquence (LF)** : de 30 à 300 kHz, la distance de lecture n'est que de quelques centimètres, l'antenne est composée d'une boucle inductive et la pénétration des ondes à travers les tissus biologiques est importante. Les principales applications sont, le contrôle d'accès et l'identification vétérinaire.
- **Haute fréquence (HF)** : de 3 à 30 MHz, la distance maximale de lecture se situe autour du mètre, l'antenne se compose d'une bobine inductive et la pénétration des ondes dans la matière est bonne, bien que la lecture soit perturbée en présence de surfaces métalliques. Les applications sont le contrôle d'accès, le transport, le paiement, …
- **Ultra haute fréquence (UHF)** : de 0,3 à 3 GHz, la pénétration du signal est moyenne et la sensibilité à l'environnement est importante. Cependant, c'est le domaine qui permet d'obtenir les plus grandes distances de lecture allant de 7 à 50 mètres. Le couplage n'est plus de type inductif et l'antenne est un dipôle. Cette technologie est principalement utilisée pour la logistique et la traçabilité.

IV.1.2 Principe de fonctionnement de la RFID-HF

Un système RFID se compose toujours de deux entités qui communiquent entre elles [263] (cf. figure I-23) :

- **Le tag (ou transpondeur)** : il est placé au niveau de l'élément à identifier. Il a la capacité de répondre à une requête provenant d'un lecteur.
- **Le lecteur** : il émet une onde électromagnétique au transpondeur et reçoit sa réponse. Une intelligence, souvent déportée comme un ordinateur, est capable d'interpréter cette réponse et d'identifier le tag.

On peut distinguer les transpondeurs actifs et passifs. Ces derniers ne possèdent aucune source d'énergie : c'est l'onde électromagnétique provenant du lecteur qui induit un courant dans l'antenne et permet leur fonctionnement. Les transpondeurs passifs sont potentiellement de petite taille, ont une bonne durée de vie, et sont les moins couteux.

Les tags actifs possèdent leur propre source d'énergie (batterie) qui peut leur permettre d'effectuer des opérations lorsqu'ils ne sont pas dans le champ d'un lecteur : relever l'information d'un capteur, accéder à la mémoire, émettre une trame, … Les tags actifs ont de plus une distance de lecture accrue. Cependant, ils sont souvent de grande taille et plus couteux du fait de la présence d'une batterie.

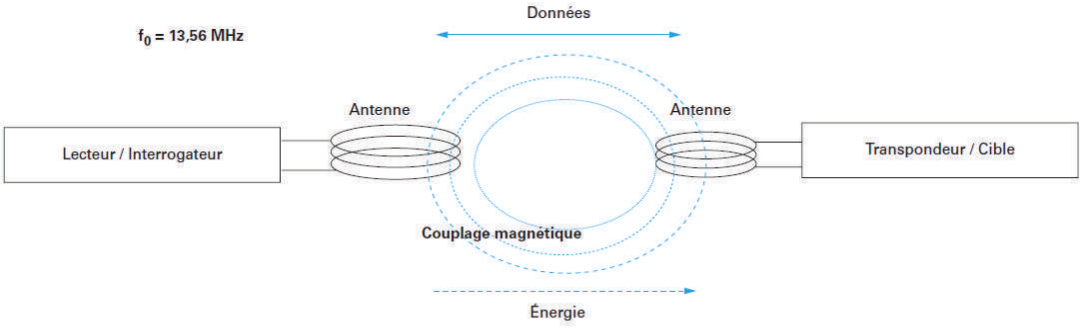


Figure I-23. Principe de fonctionnement d'une communication RFID-HF [264]

Le transpondeur est quant à lui composé de trois éléments [263, 265] :

- **Le substrat :** ce sont bien souvent des supports souples tels que le PET, le teslin, ou le papier. Dans tous les cas, ils doivent être isolants électriquement. L'épaisseur varie généralement de 20 à 200 µm et détermine la rigidité mécanique du transpondeur.
- **L'antenne :** déposée sur le support isolant, elle peut être réalisée à partir de différents matériaux conducteurs tel que le cuivre, l'aluminium ou l'argent. Filaire, gravée ou imprimée, son but est de participer à la réception des ondes électromagnétiques nécessaires à la communication du tag. C'est elle qui détermine principalement la taille totale du transpondeur.
- **Le circuit imprimé (IC) :** c'est l'élément central du tag, il intègre à minima une mémoire et une interface RF. Il possède de plus un identifiant unique, l'UID, permettant d'identifier l'objet. Pour les systèmes passifs, la puce est alimentée par le

courant induit dans l'antenne. Elle communique avec le lecteur en modulant le signal RF. Les puces RFID répondent à différents standards de communication. En HF (13,56MHz), les normes les plus communes sont les ISO14443 et 15693, ou encore l'ISO 18000-3. Elles permettent de définir les protocoles de communication, les codages utilisés ou encore le type de modulation du signal.

IV.1.3 Cas de la technologie NFC

Interagir avec son environnement en validant son titre de transport, effectuer un paiement depuis son smartphone, entrer dans sa chambre d'hôtel sont autant d'usages qui reposent sur la technologie NFC. Elle s'appuie sur un ensemble de normes directement héritées des technologies existantes et constitue donc une extension de la RFID-HF (13,56 MHz). Elle amène une interopérabilité jusqu'alors limitée entre les technologies sans contact, en permettant la communication très courte distance (< 10 cm) entre deux objets de manière rapide, simple et sécurisée. Une nouvelle série de normes a vu le jour dans les années 2000 pour définir et encadrer l'usage de la NFC (NFC-IP1, NFC-IP2, NFC Forum tags, etc.), et garantir l'interopérabilité avec les technologies antérieures [264].

L'intégration de cette technologie dans la grande majorité des smartphones commercialisés aujourd'hui permet à chacun de disposer d'un lecteur lui permettant de lire le contenu de cartes ou d'étiquettes sans contact et de dématérialiser cartes bancaires, cartes de fidélité, billets d'avion, etc.

IV.2. Méthodes de fabrication des tags RFID-HF et aspects économiques

IV.2.1 Support

Le support isolant est généralement un substrat souple, type papier ou film polymère d'une épaisseur pouvant varier de 20 à 800 µm. Dans certain cas, un substrat rigide, type FR4 peut aussi être utilisé. Sa taille est déterminée par l'application finale et par la dimension de l'antenne. Elle varie ainsi généralement de 10 x 10 mm à un format carte bancaire standard (ID1) de 86 x 54 mm.

Pour un support négocié à 4 €/m², le coût de substrat pourra donc représenter environ 0,5 à 2 cents par tag.

IV.2.2 Boucle

L'épaisseur du conducteur métallique est généralement de 1 à 30 µm pour des largeurs de pistes pouvant descendre jusqu'à quelques centaines de micromètres. Plusieurs procédés peuvent être utilisés [263] :

- **Le fil de cuivre :** dans ce cas, la boucle est simplement réalisée à l'aide d'un enroulement de fil de cuivre. Il est généralement utilisé dans le cas d'applications se devant d'être robustes, comme les passeports ou pour des raisons de miniaturisation de l'antenne tel que c'est le cas des boucles utilisées pour l'identification animalière à

134 kHz. Son coût de mise en œuvre, la liaison avec la puce et l'intégration dans une carte est légèrement coûteuse.

- **Gravure chimique :** c'est l'une des méthodes la plus utilisées pour la réalisation de tags RFID-HF bas-coûts bien que ce soit un procédé soustractif polluant. Le substrat est préalablement recouvert d'une couche uniforme de métal massif (cuivre ou aluminium) par lamination ou électrodéposition. Une étape de photolithographie et un trempage dans un bain chimique permet de structurer la boucle de l'antenne.
- **L'impression :** la réalisation des antennes par impression d'encres conductrices est une technique assez nouvelle. Elle pourrait permettre de produire de grandes quantités d'antennes à un coût modéré et avec un faible impact environnemental. Dans ce cas, il faudra optimiser le procédé d'impression d'une encre conductrice et le recuit thermique [191]. Ces aspects seront étudiés dans la suite de ces travaux.

La production d'une boucle inductive pour antenne RFID comporte trois étapes : l'impression des spires, l'impression d'un isolant, l'impression du pont conducteur permettant de fermer la boucle (cf. figure I-24).

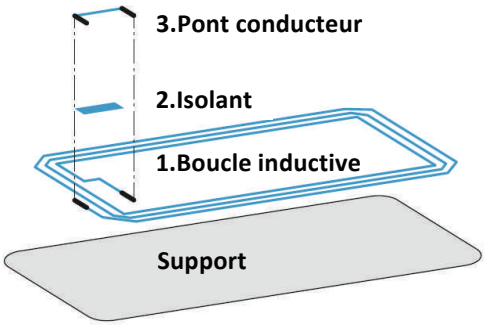


Figure I-24. Les trois étapes de fabrication d'une boucle inductive de type RFID-HF par impression

D'un point de vue économique, le coût de l'antenne est difficile à évaluer du fait d'un manque de données par ailleurs, il dépend grandement de la méthode de fabrication retenue. Le coût d'une antenne réalisée par impression sera estimé dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

IV.2.3 Circuit intégré

Les principaux fabricants de puces RFID-HF à l'heure actuelle sont NXP, ST Microelectronics, EM-Martin et Texas Instruments. Chaque puce RFID-HF à des caractéristiques qui lui sont propres, les principaux critères de choix pour une application donnée sont :

- **Les normes :** ISO14443, ISO15693, NFC Forum, … Elles vont déterminer les protocoles de communication supportés, l'interopérabilité, la distance de lecture ou encore le type de lecteur.
- **La capacité mémoire (EEPROM) :** généralement comprise entre 512 et 64 kbit, la mémoire permet de stocker un certain nombre de données sur la puce.

- **La capacité interne :** toutes les puces disposent d'une capacité interne comprise entre 15 et 100 pF. La conception de l'antenne doit ainsi être réalisée en fonction de l'impédance interne de la puce afin d'ajuster la fréquence de résonnance du tag.
- **Les éléments de sécurité :** lecture seule, protection par mot de passe, compteurs de lecture, modules de cryptographie. Différents niveaux de sécurité sont envisageables en fonction de l'application visée.

D'autres fonctionnalités peuvent être présentes sur les puces RFID comme la présence d'un bus I2C permettant la communication avec un microcontrôleur ou le couplage avec des capteurs [266].

La dimension de ces puces, sous la forme non packagée (bare die), est de l'ordre de 0,6 mm de côté, et peut aller jusqu'à environ 3 mm² pour les puces les plus sécurisées comportant des fonctions de cryptage [265]. L'épaisseur typique d'une puce RFID-HF est de l'ordre de 120 à 150 µm, cependant des puces amincies à des épaisseurs inférieures à 100 µm commencent à être commercialisées par les fondeurs. La figure I-25 présente un exemple de puce RFID classique.

La connexion entre l'antenne et le circuit intégré s'effectue par l'intermédiaire de protubérances ou plots métalliques appelées bumps, d'une dimension de 50 à 100 µm de côté et d'une épaisseur de 15 à 25 µm [265, 267].

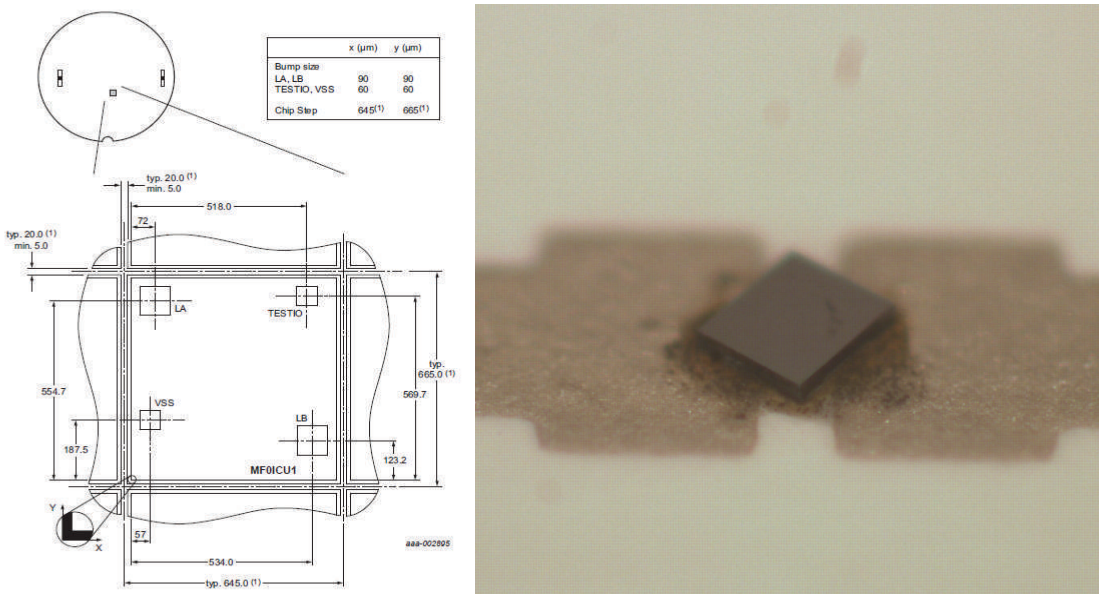


Figure I-25. Détail de la puce RFID Mifare UL de NXP [267] (à gauche) et exemple de puce connectée sur un antenne imprimée (à droite).

En termes de coût, une puce RFID coûtait environ 6 à 7 cents d'€ au début des années 2000. Aujourd'hui la même puce, plus performante, et avec des fonctionnalités supplémentaires, revient à environ 3 à 4 cents d'€. Ce prix devrait restait stable dans les années à venir dans la mesure où le trait de sciage des plaquettes de silicium ne progresse pas aussi vite que la résolution ou une longueur de canal de transistor de 200 nm est généralement utilisée pour

les puces RFID. En effet, une technologie de gravure plus fine aboutirait à une puce plus petite pour laquelle, à trait de scie égal, la perte en silicium serait supérieure. De plus, si la taille des puces est encore réduite, elles deviendront plus difficiles à manipuler et le coût de l'étape de pose risque d'augmenter.

IV.2.4 Procédé de pose de circuit intégré Pick & Place

Le Pick & Place est l'étape qui consiste à prendre une puce unitaire, initialement bumpée et découpée, sur la plaquette de silicium, et à venir ensuite l'aligner et la déposer sur l'antenne. Les cadences nominales des machines de pose de composants sont de l'ordre de 7500 à 10 000 puces par heure, soit 50 à 80 millions de pièces par an sur une ligne de production.

Cette étape est délicate car elle nécessite une très bonne précision de positionnement. D'un côté, l'antenne est réalisée par des procédés d'impression peu précis (résolution > 50 µm). De l'autre, la puce est fabriquée par les procédés extrêmement précis de la photolithographie avec des plots d'interconnexion inférieurs à 100 µm, pouvant être très rapprochés. La figure I-26 illustre les différentes erreurs de positionnement possibles pouvant conduire à un tag non fonctionnel. L'écart des tailles et des précisions entre l'antenne imprimée et la puce est représenté sur la figure I-25.

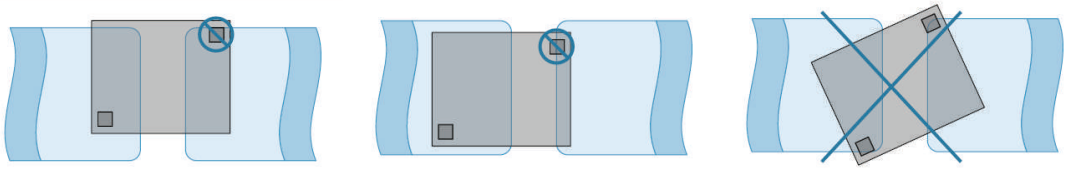


Figure I-26. Erreurs de positionnement de la puce sur l'antenne [265]

L'assemblage de la puce sur l'antenne est effectué avec des colles, réticulables en une dizaine de secondes. Une pression de quelques centaines de grammes et une température de 150 à 200°C sont appliquées durant le procédé [268-270]. Deux types de colles sont souvent utilisées (cf. figure I-27) :

- **Les colles anisotropes (ACP)** : elles sont chargées en billes conductrices dans une matrice polymère. Initialement ces colles sont isolantes et il n'y a pas de conduction dans l'axe horizontal. Lorsque l'on applique une pression et une température, la matrice polymère est chassée et les billes métalliques établissent le contact électrique entre le bump et l'antenne seulement dans l'axe Z [271].
- **Les colles isolantes (NCP) :** elles permettent d'établir le contact électrique entre la puce et l'antenne par simple action mécanique. Lors de sa réticulation, la colle se rétracte et vient compresser la puce, initialement bumpée, contre les pistes conductrices.

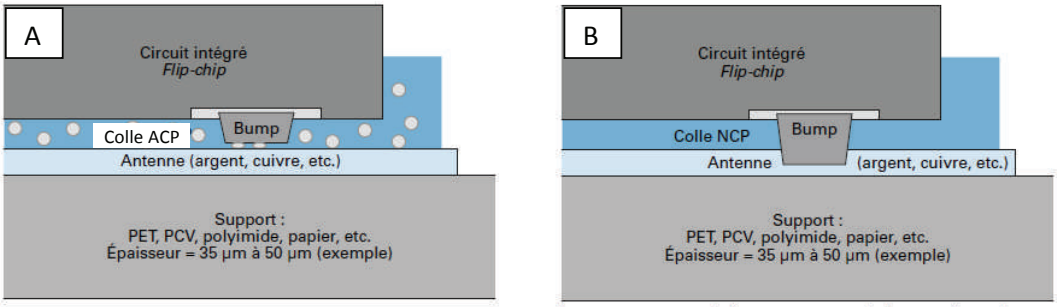


Figure I-27. Principe des colles ACP (A) et NCP (B)

Les colles ACP et NCP sont très techniques et leur coût est de l'ordre de 10 000 € par litre, mais les volumes utilisés sont faibles. Dans l'hypothèse d'un dépôt de 5 µm et d'une puce de 1 mm de côté, il faudra alors 5µL de colle, soit un coût de 0,1 centimes d'€ par antenne [265].

A l'issue du Pick & Place, on obtient un dispositif fonctionnel communément appelé « inlay ». Ce dernier peut ensuite subir différentes étapes de transformation (lamination, impression, découpe, etc.) pour aboutir au produit final, sous forme d'étiquette adhésive, de ticket, de badge, etc.

IV.3. État de l'art des tags RFID-HF réalisés par impression

De nombreuses publications traitent de l'impression et de la caractérisation d'antennes RFID principalement dans les gammes de fréquences HF et UHF. Le tableau I-17 permet de présenter un état de l'art des performances d'antennes RFID-HF réalisées par impression.

Référence	Procédé	Support	Encre et épaisseur	Recuit	Facteur de qualité	Autres résultats
Allen et al., 2009, [272]	Jet d'encre	PI	Ag nP 1 – 3 couches 0,49 – 0,7 µm	240°C 15 min	5,3 (2 couches) 9,3 (3 couches)	ρ = 6,6 µΩ.cm
Mujal et al., 2010, [273]	Jet d'encre	PI	Ag nP 1 – 10 couches 0,86 µm et 1,4 pour 1 et 2 couches	160°C 30 min	5 (8 couches)	ρ = 8,7 µΩ.cm
Ortego et al., 2012, [111]	Jet d'encre	PI	Ag nP 1 – 10 couches 0,8 – 8 µm	200°C 30 min	10,5 (8 µm – 10 couches) 7,8 (4,8 µm – 6 couches) 4,9 (3,2 µm – 4 couches)	ρ = 12,5 µΩ.cm
Salmeron et al, 2013, [100]	Jet d'encre Sérigraphie	PI PET PEI	Ag nP 1 – 16 couches 0,36 – 2,28 µm Ag µP 9 – 30 µm	160°C 60 min	1,7 (jet d'encre) 2,5 – 5,1 (sérigraphie)	ρ = 9 - 25 µΩ.cm (jet d'encre) ρ = 40 – 50 µΩ.cm (sérigraphie)

Cichos et al., 2002, [274]	Sérigraphie	PET	Ag µP 8,8 µm	Non précisé	7,4	ρ = 28 µΩ.cm Effet de peau négligeable
Martinez-Olmos et al., 2013, [108]	Sérigraphie	PEN	Ag µP 13,4 µm	120°C 5 min	3,5	ρ ≈ 40 µΩ.cm
Jung et al., 2010, [87]	Héliogravure	PET	Ag nP 1,42 µm	150°C 10 s	5,6 – 6,9	ρ = 20 µΩ.cm 5 $m.min^{-1}$ Distance lecture 2 cm
Allen et al., 2011, [13]	Héliogravure	HS-PET	Ag nP ≈ 2 µm	150°C 180 s	3,8	ρ = 8,1 µΩ.cm 5 $m.min^{-1}$

Tableau I-17. État de l'art des antennes RFID-HF réalisées par impression

On constate que, les facteurs de qualité des antennes RFID-HF réalisées par impression sont généralement mesurés entre 1 et 10. Ceci reste nettement inférieur à ce qu'il est possible d'obtenir en technologie fil de cuivre ou par gravure chimique d'un film métallique massif où, des facteurs de qualité de l'ordre de 80 à 160 sont obtenus [274-276]. Toutefois, il a été convenu qu'un facteur de qualité compris entre 5 et 10 est suffisant pour un grand nombre d'applications de la RFID [272]. De plus, un facteur de qualité très important risque de poser des problèmes de sélectivité et de couplage entre les tags et leurs lecteurs.

On remarque par ailleurs, qu'aucuns travaux ne portent sur l'utilisation du papier comme substrat pour l'impression d'antennes RFID-HF, ni sur l'utilisation du procédé flexographique qui reste très intéressant d'un point de vue industriel.

IV.4. Conclusion

La RFID-HF est une technologie permettant la communication sans fil entre objets, via un champ électromagnétique pour des besoins d'identification, de sécurisation, de traçabilité, etc. Avec les récentes avancées dans le secteur des objets connectés et le développement de la NFC de plus en plus intégré au niveau des smartphones, tablettes et voitures, ces technologies sont en développement constant. En effet, le nombre de tags commercialisés dans le monde chaque année est en continuelle augmentation [261].

L'utilisation de méthodes d'impression pour la fabrication en masse de transpondeurs RFID-HF devrait faire baisser les coûts de fabrication de ces derniers à condition que l'ensemble des étapes de production soient bien maîtrisées et optimisées. Les récents développements autour de l'impression de nouvelles formes de capteurs (température, humidité, gaz, bio, etc.) devraient permettre l'ouverture vers les tags RFID intelligents et leur future intégration dans d'autres domaines d'applications.

Tout au long de ce manuscrit, le potentiel du substrat papier pour la fabrication d'antennes RFID-HF sera étudié. Pour cela, différents types d'encres métalliques seront considérés (nanoparticules et microparticules), ainsi que deux procédés d'impression (sérigraphie et flexographie), et deux techniques de recuit (IPL et NIR). L'objectif est d'identifier les solutions les plus prometteuses permettant d'obtenir le meilleur compromis entre coût, performances et implémentation industrielle.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

[1] Brassell G et Fancher D. Electrically conductive epoxies for screen printing applications. In: Proceedings, 1959, p. 226.

[2] Keys L, Russo A, Francis F. et Herring Jr S. Fabrication of Multilayer Thick Film Microelectronic Circuits. In: Proc. 1970 ISHM Microelectronics Symp. 1970, p1-6

[3] Chiang CK, Fincher CR, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. Physical Review Letters. 1977;39(17):1098-101.

[4] Blayo A, Pineaux B. Printing processes and their potential for RFID printing. In: Proceedings of the 2005 joint conference on Smart objects and ambient intelligence: innovative context-aware services: usages and technologies. ACM; 2005

[5] Fenoll M. Optimisation des paramètres d'impression pour l'électronique imprimée sur supports souples. Thèse. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG; 2007

[6] Siegel AC, Phillips ST, Dickey MD, Lu N, Suo Z, Whitesides GM. Foldable Printed Circuit Boards on Paper Substrates. Advanced Functional Materials. 2010;20(1):28-35.

[7] Rida A, Yang L, Vyas R, Tentzeris MM. Conductive inkjet-printed antennas on flexible low-cost paper-based substrates for RFID and WSN applications. Antennas and Propagation Magazine, IEEE. 2009;51(3):13–23.

[8] Huebler A, Hahn U, Beier W, Lasch N, Fischer T. High volume printing technologies for the production of polymer electronic structures. In: Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, 2002 POLYTRONIC 2002 2nd International IEEE Conference on. IEEE; 2002 p. 172–176.

[9] Noh J, Yeom D, Lim C, Cha H, Han J, Kim J, et al. Scalability of Roll-to-Roll Gravure-Printed Electrodes on Plastic Foils. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing. 2010;33(4):275-83.

[10] Hösel M, Krebs FC. Large-scale roll-to-roll photonic sintering of flexo printed silver nanoparticle electrodes. Journal of Materials Chemistry. 2012;22(31):15683.

[11] Hast J, Ihme S, Makinen J-T, Keranen K, Tuomikoski M, Ronka K, et al. Freeform and flexible electronics manufacturing using R2R printing and hybrid integration techniques. In: Solid State Device Research Conference (ESSDERC), 2014 44th European. IEEE; 2014, p. 198–201.

[12] Jung M, Kim J, Noh J, Lim N, Lim C, Lee G, et al. All-Printed and Roll-to-Roll-Printable 13.56-MHz-Operated 1-bit RF Tag on Plastic Foils. IEEE Transactions on Electron Devices. mars 2010;57(3):571-80.

[13] Allen M, Lee C, Ahn B, Kololuoma T, Shin K, Ko S. R2R gravure and inkjet printed RF resonant tag. Microelectronic Engineering. 2011;88(11):3293-9.

[14] Siden J, Nilsson H-E. Line width limitations of flexographic-screen-and inkjet printed RFID antennas. In: Antennas and Propagation Society International Symposium, 2007 IEEE, p1745–1748.

[15] Ando B, Baglio S. All-Inkjet Printed Strain Sensors. IEEE Sensors Journal. 2013;13(12):4874-9.

[16] Bozzi M, Tentzeris MM, Lakafosis V, Le T, Kim S, Vyas R, et al. Inkjet-printed antennas, sensors and circuits on paper substrate. IET Microwaves, Antennas & Propagation. 2013;7(10):858-68.

[17] Kamyshny A, Steinke J, Magdassi S. Metal-based inkjet inks for printed electronics. Open Applied Physics Journal. 2011;4:19–36.

[18] Koskinen S, Pykari L, Mantysalo M. Electrical Performance Characterization of an Inkjet-Printed Flexible Circuit in a Mobile Application. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology. 2013;3(9):1604-10.

[19] Shin K-Y, Lee M, Kang H, Kang K, Hwang JY, Kim J-M, et al. Characterization of Inkjet-Printed Silver Patterns for Application to Printed Circuit Board (PCB). Journal of Electrical Engineering and Technology. 2013;8(3):603-9.

[20] Derby B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. Annual Review of Materials Research. 2010;40(1):395-414.

[21] Lee DJ, Oh JH, Bae HS. Crack formation and substrate effects on electrical resistivity of inkjet-printed Ag lines. Materials Letters. 2010;64(9):1069-72.

[22] Lee S-H, Cho Y-J. Characterization of Silver Inkjet Overlap-printing through Cohesion and Adhesion. Journal of Electrical Engineering and Technology. 2012;7(1):91-6.

[23] Soltman D, Subramanian V. Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect. Langmuir. 2008;24(5):2224-31.

[24] Villani F, Vacca P, Nenna G, Valentino O, Burrasca G, Fasolino T, et al. Inkjet Printed Polymer Layer on Flexible Substrate for OLED Applications. The Journal of Physical Chemistry C. 2009;113(30):13398-402.

[25] Eggenhuisen TM, Galagan Y, Biezemans A, Coenen M, Gilot J, Groen P, et al. Organic photovoltaic cells with all inkjet printed layers and freedom of form. In: Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th. IEEE; 2014. p. 2842–2845.

[26] Zedda A, Buntaine J. Technical progresses and commercial pathway for printed organic photovoltaics. In IEEE; 2011. p. 003676-8.

[27] Aliane A, Fischer V, Card T, Coppard R, Chartier I. Large area printed temperature sensors on flexible substrate. In: Advances in Sensors and Interfaces (IWASI), 2013 5th IEEE International Workshop. 2013. p. 188–192.

[28] Gao J, Siden J, Nilsson H-E, Gulliksson M. Printed Humidity Sensor With Memory Functionality for Passive RFID Tags. IEEE Sensors Journal. 2013;13(5):1824-34.

[29] Feng Y, Xie L, Chen Q, Zheng L-R. Low-Cost Printed Chipless RFID Humidity Sensor Tag for Intelligent Packaging. IEEE Sensors Journal. 2015;15(6):3201-8.

[30] Lakafosis V, Rida A, Vyas R, Yang L, Nikolaou S, Tentzeris MM. Progress Towards the First Wireless Sensor Networks Consisting of Inkjet-Printed, Paper-Based RFID-Enabled Sensor Tags. Proceedings of the IEEE. 2010;98(9):1601-9.

[31] Unander T, Nilsson H-E. Characterization of Printed Moisture Sensors in Packaging Surveillance Applications. IEEE Sensors Journal. 2009;9(8):922-8.

[32] Yang L, Staiculescu D, Zhang R, Wong CP, Tentzeris MM. A novel « green » fully-integrated ultrasensitive RFID-enabled gas sensor utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes. In: Antennas and Propagation Society International Symposium, 2009 APSURSI'09 IEEE; 2009. p. 1–4.

[33] Alimenti F, Virili M, Orecchini G, Mezzanotte P, Palazzari V, Tentzeris MM, et al. A New Contactless Assembly Method for Paper Substrate Antennas and UHF RFID Chips. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 2011;59(3):627-37.

[34] Koski K, Koski E, Virtanen J, Björninen T, Sydänheimo L, Ukkonen L, et al. Inkjet-printed passive UHF RFID tags: review and performance evaluation. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2012;62(1-4):167-82.

[35] Salmeron JF, Torres AR, Banqueri J, Carvajal MA, Agudo M. Design and Characterization of Ink-Jet and Screen Printed HF RFID Antennas. In IEEE; 2012. p. 119-23.

[36] Pranonsatit S, Worasawate D, Sritanavut P. Affordable Ink-Jet Printed Antennas for RFID Applications. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology. 2012;2(5):878-83.

[37] Roselli L, Mariotti C, Mezzanotte P, Alimenti F, Orecchini G, Virili M, et al. Review of the present technologies concurrently contributing to the implementation of the Internet of Things (IoT) paradigm: RFID, Green Electronics, WPT and Energy Harvesting. In: Wireless Sensors and Sensor Networks (WiSNet), 2015 IEEE Topical Conference. IEEE; 2015. p. 1–3.

[38] Tobjörk D, Österbacka R. Paper electronics. Advanced Materials. 2011;23(17):1935–1961.

[39] Faddoul R, Reverdy-Bruas N, Blayo A. Formulation and screen printing of water based conductive flake silver pastes onto green ceramic tapes for electronic applications. Materials Science and Engineering: B. 2012;177(13):1053-66.

[40] MacDonald WA, Looney MK, MacKerron D, Eveson R, Adam R, Hashimoto K, et al. Latest advances in substrates for flexible electronics. Journal of the Society for Information Display. 2007;15(12):1075–1083.

[41] Ihalainen P, Määttänen A, Järnström J, Tobjörk D, Österbacka R, Peltonen J. Influence of Surface Properties of Coated Papers on Printed Electronics. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012;51(17):6025-36.

[42] Öhlund T, Örtegren J, Forsberg S, Nilsson H-E. Paper surfaces for metal nanoparticle inkjet printing. Applied Surface Science. 2012;259:731-9.

[43] Lin Y, Gritsenko D, Liu Q, Lu X, Xu J. Recent Advancements in Functionalized Paper-Based Electronics. ACS Applied Materials & Interfaces. 2016;8(32):20501-15.

[44] Hodgson A. The role of paper in the future of printed electronics. Alan Hodgson Consulting. 2007

[45] Dogome K, Enomae T, Isogai A. Method for controlling surface energies of paper substrates to create paper-based printed electronics. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2013;68:21-5.

[46] Hrehorova E, Pekarovicova A, Bliznyuk VN, Fleming PD. Polymeric materials for printed electronics and their interactions with paper substrates. Proc IS&T Digital Fabrication. 2007;16–20.

[47] Denneulin A, Bras J, Blayo A, Neuman C. Substrate pre-treatment of flexible material for printed electronics with carbon nanotube based ink. Applied Surface Science. 2011;257(8):3645-51.

[48] Bollström R, Määttänen A, Tobjörk D, Ihalainen P, Kaihovirta N, Österbacka R, et al. A multilayer coated fiber-based substrate suitable for printed functionality. Organic Electronics. 2009;10(5):1020-3.

[49] Schuman T, Wikström M, Rigdahl M. Coating of surface-modified papers with poly(vinyl alcohol). Surface and Coatings Technology. 2004;183(1):96-105.

[50] Kunari V, Kokko A, Erho T, Kaljunen T, Sipilainen-Malm T, Keranen M. Creating functionality on paper usin novel roll to roll surface treatment equipment: Case studies. In : PaperCon 2011. TAPPI, 2011:1180-91

[51] Trnovec B, Stanel M, Hahn U, Hübler AC, Kempa H, Sangl R, Forster M. Coated Paper for Printed Electronics. Professional Papermaking. 2009; Vol. 6, p. 49-51

[52] Kaihovirta NJ, Tobjörk D, Mäkelä T, Österbacka R. Rough plastic substrates for producing all-printed low-voltage organic transistors. In: International Conference on Organic Electronics. Eindhoven, Netherlands, 16–18 June 2008.

[53] Aliaga C, Zhang H, Dobon A, Hortal M, Beneventi D. The influence of printed electronics on the recyclability of paper: A case study for smart envelopes in courier and postal services. Waste Management. 2015;38:41-8.

[54] Quddious A, Yang S, Khan M, Tahir F, Shamim A, Salama K, et al. Disposable, Paper-Based, Inkjet-Printed Humidity and H2S Gas Sensor for Passive Sensing Applications. Sensors. 2016;16(12):2073.

[55] Andersson P, Nilsson D, Svensson P-O, Chen M, Malmström A, Remonen T, et al. Active Matrix Displays Based on All-Organic Electrochemical Smart Pixels Printed on Paper. Advanced Materials. 16 oct 2002;14(20):1460-4.

[56] Shin H, Yoon B, Park IS, Kim J-M. An electrothermochromic paper display based on colorimetrically reversible polydiacetylenes. Nanotechnology. 2014;25(9):94011.

[57] Eder F, Klauk H, Halik M, Zschieschang U, Schmid G, Dehm C. Organic electronics on paper. Applied Physics Letters. 2004;84(14):2673.

[58] Kawahara J, Ersman PA, Katoh K, Berggren M. Fast-Switching Printed Organic Electrochemical Transistors Including Electronic Vias Through Plastic and Paper Substrates. IEEE Transactions on Electron Devices. 2013;60(6):2052-6.

[59] Trifunovic M, Shimoda T, Ishihara R. Solution-processed polycrystalline silicon on paper. Applied Physics Letters. 2015;106(16):163502.

[60] Andersson. Contacting paper-based supercapacitors to printed electronics on paper substrates. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 2012;27(2):476-80.

[61] Hübler AC, Bellmann M, Schmidt GC, Zimmermann S, Gerlach A, Haentjes C. Fully mass printed loudspeakers on paper. Organic Electronics. 2012;13(11):2290-5.

[62] Jabbour L, Destro M, Gerbaldi C, Chaussy D, Penazzi N, Beneventi D. Use of paper-making techniques for the production of Li-ion paper-batteries. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 2012;27(2):472.

[63] Merilampi S, Ukkonen L, Sydänheimo L, Ruuskanen P, Kivikoski M. Analysis of Silver Ink Bow-Tie RFID Tag Antennas Printed on Paper Substrates. International Journal of Antennas and Propagation. 2007;2007:1-9.

[64] Rida A, Vyas R, Yang L, Kruesi C, Tentzeris MM. Low cost inkjet-printing paper-based modules for RFID sensing and wireless applications. In: Microwave Conference, 2008 EuMC 2008 38th European. 2008. p. 1715–1718.

[65] Abutarboush HF, Shamim A. Conformal and green electronics: A wideband inkjet printed antenna on paper substrate. In: Antennas and Propagation (EuCAP), 2013 7th European Conference. 2013. p. 3099–3102.

[66] Thenot V. Charaterization of printed NFC tags on paper using different printing process. Lope-c, Munich, 2014.

[67] Kipphan H. Handbook of Print Media. Springer, Germany; 2001

[68] Blayo A. Formulation des encres pour l'impression. Techniques de l'ingénieur. J2290, 2007

[69] MacPhee J. Mechanics of printing: Fundamentals of lithographic printing. Sewickley, Pa: GATFF Press; 1998. 364 p.

[70] Leach RH, The Printing ink manual. 5th ed. London ; New York: Blueprint; 1993. 993p.

[71] Karwa A. Printing studies with conductive inks and exploration of new conducting polymer compositions. Thèse. Rochester Institute of Technology; 2006. Disponible sur: https://ritdml.rit.edu/handle/1850/1318

[72] Dilfer S, Schmitt N. Printing conductive layers using waterless offset technology considering the influences of the low-viscosity polymer inks and the rubber blankets. Journal of Coatings Technology and Research. 2012;9(4):475-82.

[73] Evans PSA, Harrey PM, Ramsey BJ, Harrison DJ. RF circulator structures via offset lithography. Electronics Letters. 1999;35(19):1634.

[74] Harrey PM, Evans PSA, Ramsey BJ, Harrison D. A novel manufacturing process for capacitors using offset lithography. In: ecodesign. IEEE; 1999. p. 842.

[75] Ramsey BJ, Evans PSA, Harrison D. A novel circuit fabrication technique using offset lithography. Journal of Electronics Manufacturing. 1997;7(1):63-7.

[76] Harrey PM, Ramsey BJ, Evans PSA, Harrison DJ. Capacitive-type humidity sensors fabricated using the offset lithographic printing process. Sensors and Actuators B: Chemical. 2002;87(2):226-32.

[77] Reuter K, Kempa H, Brandt N, Bartzsch M, Huebler AC. Influence of process parameters on the electrical properties of offset printed conductive polymer layers. Progress in Organic Coatings. 2007;58(4):312-5.

[78] Puetz J, Aegerter MA. Direct gravure printing of indium tin oxide nanoparticle patterns on polymer foils. Thin Solid Films. 2008;516(14):4495-501.

[79] Sung D, de la Fuente Vornbrock A, Subramanian V. Scaling and Optimization of Gravure-Printed Silver Nanoparticle Lines for Printed Electronics. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. 2010;33(1):105-14.

[80] Hrehorova E. Materials and Processes for Printed Electronics: Evaluation of Gravure Printing in Electronics Manufacture. *Dissertations*. 2007, Disponible sur : http://scholarworks.wmich.edu/dissertations/873

[81] Pudas M, Hagberg J, Leppävuori S. Printing parameters and ink components affecting ultra-fine-line gravure-offset printing for electronics applications. Journal of the European Ceramic Society. 2004;24(10-11):2943-50.

[82] Pudas M, Halonen N, Granat P, Vähäkangas J. Gravure printing of conductive particulate polymer inks on flexible substrates. Progress in Organic Coatings. 2005;54(4):310-6.

[83] Hrehorova E, Rebros M, Pekarovicova A, Bazuin B, Ranganathan A, Garner S, et al. Gravure Printing of Conductive Inks on Glass Substrates for Applications in Printed Electronics. Journal of Display Technology. 2011;7(6):318-24.

[84] Hambsch M, Reuter K, Stanel M, Schmidt G, Kempa H, Fügmann U, et al. Uniformity of fully gravure printed organic field-effect transistors. Materials Science and Engineering: B. 2010;170(1-3):93-8.

[85] Noh J, Minhun Jung, Kyunghwan Jung, Gwangyong Lee, Joonseok Kim, Soyeon Lim, et al. Fully Gravure-Printed D Flip-Flop on Plastic Foils Using Single-Walled Carbon-Nanotube-Based TFTs. IEEE Electron Device Letters. 2011;32(5):638-40.

[86] Zhu H, Narakathu BB, Fang Z, Tausif Aijazi A, Joyce M, Atashbar M, et al. A gravure printed antenna on shape-stable transparent nanopaper. Nanoscale. 2014;6(15):9110.

[87] Jung M, Kim J, Noh J, Lim N, Lim C, Lee G, et al. All-Printed and Roll-to-Roll-Printable 13.56-MHz-Operated 1-bit RF Tag on Plastic Foils. IEEE Transactions on Electron Devices. 2010;57(3):571-80.

[88] Dykes Y. Flexography: Principles & Practices. vol.1, Foundation of Flexographic Technical Association

[89] Bould DC, Claypole TC, Bohan MFJ. An investigation into plate deformation in flexographic printing. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture. 2004;218(11):1499–1511.

[90] Yusof MS, Zaidib AMA, Claypole TC, Gethin DT. The effects of printing plate on the reproduction of fine solid line printing in flexography. In: Printing Future Days: 2nd International Student Conference on Print and Media Technology, 2007. p. 214-218.

[91] Kattumenu RC. Flexography printing of silver based conductive inks on packaging substrates. Thèse. 2008.

[92] Deganello D, Cherry JA, Gethin DT, Claypole TC. Patterning of micro-scale conductive networks using reel-to-reel flexographic printing. Thin Solid Films. 2010;518(21):6113-6.

[93] Yu J-S, Kim I, Kim J-S, Jo J, Larsen-Olsen TT, Søndergaard RR, et al. Silver front electrode grids for ITO-free all printed polymer solar cells with embedded and raised topographies, prepared by thermal imprint, flexographic and inkjet roll-to-roll processes. Nanoscale. 2012;4(19):6032.

[94] Hösel M, Krebs FC. Large-scale roll-to-roll photonic sintering of flexo printed silver nanoparticle electrodes. Journal of Materials Chemistry. 2012;22(31):15683.

[95] Neidert M, Zhang W, Zhang D, Kipka A. Screen-printing simulation study on solar cell front side AG paste. In: Photovoltaic Specialists Conference, 2008 PVSC'08 33rd. IEEE; 2008. p. 1–4.

[96] Sanson A, Mercadelli E, Roncari E, Licheri R, Orrù R, Cao G, et al. Influence of processing parameters on the electrical response of screen printed SrFe0.6Ti0.4O3−δ thick films. Ceramics International. 2010;36(2):521-7.

[97] Liang T-X, Sun WZ, Wang L-D, Wang YH, Li H-D. Effect of surface energies on screen printing resolution. Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part B: Advanced Packaging, IEEE Transactions on. 1996;19(2):423–426.

[98] Stephens J., Screen Printing Process. Blueprint, 2nd edition, 1996

[99] Yin W, Lee D-H, Choi J, Park C, Cho SM. Screen printing of silver nanoparticle suspension for metal interconnects. Korean Journal of Chemical Engineering. 2008;25(6):1358–1361.

[100] Salmerón JF, Molina-Lopez F, Briand D, Ruan JJ, Rivadeneyra A, Carvajal MA, et al. Properties and Printability of Inkjet and Screen-Printed Silver Patterns for RFID Antennas. Journal of Electronic Materials. 2013.

[101] Pan J, Tonkay GL, Quintero A. Screen printing process design of experiments for fine line printing of thick film ceramic substrates. Industrial and Manufacturing Engineering. 1998;37.

[102] Shapee SM, Alias R, Ibrahim A, Ambak Z, Yusoff ZM, Saad MR. Screen Printing Parameter Effect on the Surface Roughness Measurement of Printed Gold Paste on LTCC Tape. Key Engineering Materials. 2009;421-422:485-9.

[103] Bao Z, Feng Y, Dodabalapur A, Raju VR, Lovinger AJ. High-performance plastic transistors fabricated by printing techniques. Chemistry of Materials. 1997;9(6):1299–1301.

[104] Härting M, Zhang J, Gamota DR, Britton DT. Fully printed silicon field effect transistors. Applied Physics Letters. 2009;94(19):193509.

[105] Verilhac J-M, Benwadih M, Seiler A-L, Jacob S, Bory C, Bablet J, et al. Step toward robust and reliable amorphous polymer field-effect transistors and logic functions made by the use of roll to roll compatible printing processes. Organic Electronics. 2010;11(3):456-62.

[106] Krebs FC, Jørgensen M, Norrman K, Hagemann O, Alstrup J, Nielsen TD, et al. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2009;93(4):422-41.

[107] Lim N, Kim J, Lee S, Kim N, Cho G. Screen Printed Resonant Tags for Electronic Article Surveillance Tags. IEEE Transactions on Advanced Packaging. 2009;32(1):72-6.

[108] Martínez-Olmos A, Fernández-Salmerón J, Lopez-Ruiz N, Rivadeneyra Torres A, Capitan-Vallvey LF, Palma AJ. Screen Printed Flexible Radiofrequency Identification Tag for Oxygen Monitoring. Analytical Chemistry. 2013;85(22):11098-105.

[109] Chou J, Tsai Y, Cheng T, Liao Y, Ye G, Yang S. Fabrication of Arrayed Flexible Screen-Printed Glucose Biosensor Based on Microfluidic Framework. 2014

[110] Derby B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. Annual Review of Materials Research. 2010;40(1):395-414.

[111] Ortego I, Sanchez N, Garcia J, Casado F, Valderas D, Sancho JI. Inkjet Printed Planar Coil Antenna Analysis for NFC Technology Applications. International Journal of Antennas and Propagation. 2012;2012:1-6.

[112] Cauchois R. Impression et recuit de nanoparticules métalliques pour l'électronique imprimée. 2014. Technique de l'ingénieur, re222.

[113] Tekin E, Smith PJ, Schubert US. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. Soft Matter. 2008;4(4):703.

[114] Liu Y, Varahramyan K, Cui T. Low-Voltage All-Polymer Field-Effect Transistor Fabricated Using an Inkjet Printing Technique. Macromolecular Rapid Communications. 2005;26(24):1955-9.

[115] Chiolerio A, Cotto M, Pandolfi P, Martino P, Camarchia V, Pirola M, et al. Ag nanoparticle-based inkjet printed planar transmission lines for RF and microwave applications: Considerations on ink composition, nanoparticle size distribution and sintering time. Microelectronic Engineering. 2012;97:8-15.

[116] Lee H, Cook BS, Murali KP, Raj M, Tentzeris MM. Inkjet Printed High-Q RF Inductors on Paper Substrate With Ferromagnetic Nanomaterial. IEEE Microwave and Wireless Components Letters. 2016;26(6):419-21.

[117] Hon KKB, Li L, Hutchings IM. Direct writing technology—Advances and developments. CIRP Annals - Manufacturing Technology. 2008;57(2):601-20.

[118] Exemple de machine Aerosol commercialisée par Optomec, datasheet : https://www.optomec.com/wp-content/uploads/2014/08/AJ5X-System-WEB-0216.pdf (Consulté le : 27/02/2017)

[119] Hörteis, M, Mette A, Richter PL, Fidorra F, Glunz SW. Further progress in metal aerosoljet printing for front side metallization of silicon solar cells. Proceedings of the 22nd EU-PVSEC. 2007.

[120] Cho JH, Lee J, Xia Y, Kim B, He Y, Renn MJ, et al. Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic. Nature Materials. 2008;7(11):900-6.

[121] Vaillancourt J, Zhang H, Vasinajindakaw P, Xia H, Lu X, Han X, et al. All ink-jet-printed carbon nanotube thin-film transistor on a polyimide substrate with an ultrahigh operating frequency of over 5 GHz. Applied Physics Letters. 2008;93(24):243301.

[122] Ahn BY, Duoss EB, Motala MJ, Guo X, Park S-I, Xiong Y, et al. Omnidirectional Printing of Flexible, Stretchable, and Spanning Silver Microelectrodes. Science. 2009;323(5921):1590-3.

[123] Bohandy J, Kim BF, Adrian FJ. Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser. Journal of Applied Physics. 1986;60(4):1538-9.

[124] Adrian FJ. A study of the mechanism of metal deposition by the laser-induced forward transfer process. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 1987;5(5):1490.

[125] Colina M, Duocastella M, Fernández-Pradas JM, Serra P, Morenza JL. Laser-induced forward transfer of liquids: Study of the droplet ejection process. Journal of Applied Physics. 2006;99(8):84909.

[126] Pimenov SM, Shafeev GA, Smolin AA, Konov VI, Vodolaga BK. Laser-induced forward transfer of ultra-fine diamond particles for selective deposition of diamond films. Applied Surface Science. 1995;86(1-4):208-12.

[127] Constantinescu C, Diallo AK, Rapp L, Cremillieu P, Mazurczyk R, Serein-Spirau F, et al. Laser-induced forward transfer of multi-layered structures for OTFT applications. Applied Surface Science. 2015;336:11-5.

[128] Hopp B, Smausz T, Kresz N, Barna N, Bor Z, Kolozsvári L, et al. Survival and Proliferative Ability of Various Living Cell Types after Laser-Induced Forward Transfer. Tissue Engineering. 2005;11(11-12):1817-23.

[129] Rapp L., Impression par laser (LIFT) de transistors organiques en films minces. Thèse. Université de la méditerranée (Aix-Marseille II), 2010.

[130] Krebs FC. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2009;93(4):394-412.

[131] Blankenburg L, Schultheis K, Schache H, Sensfuss S, Schrödner M. Reel-to-reel wet coating as an efficient up-scaling technique for the production of bulk-heterojunction polymer solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2009;93(4):476-83.

[132] Krebs FC. Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2009;93(4):465-75.

[133] Kaihovirta NJ, Tobjörk D, Mäkelä T, Österbacka R. Low-Voltage Organic Transistors Fabricated Using Reverse Gravure Coating on Prepatterned Substrates. Advanced Engineering Materials. 2008;10(7):640-3.

[134] Wu J, Liu L, Jiang B, Hu Z, Wang XQ, Huang YD, et al. A coating of silane modified silica nanoparticles on PET substrate film for inkjet printing. Applied Surface Science. 2012;258(12):5131-4.

[135] Facchetti A, Yoon M-H, Marks TJ. Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics. Advanced Materials. 2005;17(14):1705-25.

[136] Kang H, Kitsomboonloha R, Jang J, Subramanian V. High-Performance Printed Transistors Realized Using Femtoliter Gravure-Printed Sub-10 µm Metallic Nanoparticle Patterns and Highly Uniform Polymer Dielectric and Semiconductor Layers. Advanced Materials. 2012;24(22):3065-9.

[137] Loiseau A, Launois P, Petit P, Roche S, Salvetat J-P, éditeurs. Understanding Carbon Nanotubes. Springer Berlin Heidelberg; 2006. (Lecture Notes in Physics; vol. 677).

[138] Venancio EC, Mattoso LHC, Herrmann Júnior PS de P, MacDiarmid AG. Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, « throw-away » sensors. Sensors and Actuators B: Chemical. 2008;130(2):723-9.

[139] Manzoli A, Steffens C, Paschoalin RT, Correa A, Alves W, Leite F, et al. Low-Cost Gas Sensors Produced by the Graphite Line-Patterning Technique Applied to Monitoring Banana Ripeness. Sensors. 2011;11(12):6425-34.

[140] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. Nature Materials. 2007;6(3):183-91.

[141] Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics. 2009;81(1):109-62.

[142] Blake P, Brimicombe PD, Nair RR, Booth TJ, Jiang D, Schedin F, et al. Graphene-Based Liquid Crystal Device. Nano Letters. 2008;8(6):1704-8.

[143] Wu J, Agrawal M, Becerril HA, Bao Z, Liu Z, Chen Y, et al. Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes. ACS Nano. 2010;4(1):43-8.

[144] Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. Nano Letters. 2008;8(1):323-7.

[145] Wu J, Becerril HA, Bao Z, Liu Z, Chen Y, Peumans P. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. Applied Physics Letters. 2008;92(26):263302.

[146] Xu Y, Hennig I, Freyberg D, James Strudwick A, Georg Schwab M, Weitz T, et al. Inkjet-printed energy storage device using graphene/polyaniline inks. Journal of Power Sources. 2014;248:483-8.

[147] Marinho B, Ghislandi M, Tkalya E, Koning CE, de With G. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. Powder Technology. 2012;221:351-8.

[148] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature. 1991;354(6348):56-8.

[149] Wang H, Guo J, Li J, Wei J. Fabrication of bimetallic nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes composites for microelectronic circuits. Carbon. 2011;49(3):779-86.

[150] Cao Q, Rogers JA. Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects. Advanced Materials. 5 2009;21(1):29-53.

[151] Dragoman M, Flahaut E, Dragoman D, Al Ahmad M, Plana R. Writing simple RF electronic devices on paper with carbon nanotube ink. Nanotechnology. 2009;20(37):375203.

[152] Dervishi E, Li Z, Xu Y, Saini V, Biris AR, Lupu D, et al. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. Particulate Science and Technology. 2009;27(2):107-25.

[153] Mustonen T, Kordás K, Saukko S, Tóth G, Penttilä JS, Helistö P, et al. Inkjet printing of transparent and conductive patterns of single-walled carbon nanotubes and PEDOT-PSS composites. physica status solidi (b). 007;244(11):4336-40.

[154] Small WR, in het Panhuis M. Inkjet Printing of Transparent, Electrically Conducting Single-Walled Carbon-Nanotube Composites. Small. 2007;3(9):1500-3.

[155] Muller J, Huaux F, Lison D. Respiratory toxicity of carbon nanotubes: How worried should we be? Carbon. 2006;44(6):1048-56.

[156] Dan Elgrabli. Toxicité et clairance pulmonaires des nanotubes de carbone. Sciences du Vivant. Thèse. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2008. Disponible sur : <tel-00347713>

[157] Stejskal J, Bogomolova OE, Blinova NV, Trchová M, Šeděnková I, Prokeš J, et al. Mixed electron and proton conductivity of polyaniline films in aqueous solutions of acids: beyond the 1000 S cm $^{-1}$ limit. Polymer International. 2009;58(8):872-9.

[158] Kulkarni MV, Apte SK, Naik SD, Ambekar JD, Kale BB. Ink-jet printed conducting polyaniline based flexible humidity sensor. Sensors and Actuators B: Chemical. 2013;178:140-3.

[159] Heraeus encres PEDOT:PSS Clevios : https://www.heraeus.com/en/group/products_and_solutions_group/conductive_polymers/cpolymers/conductive-polymers.aspx (consulté le : 28/02/2017)

[160] Bayon R, Musembi R, Belaidi A, Bar M, Guminskaya T, Luxsteiner M, et al. Highly structured TiO/In(OH)S/PbS/PEDOT:PSS for photovoltaic applications. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2005;89(1):13-25.

[161] Inganäs O. Hybrid electronics and electrochemistry with conjugated polymers. Chemical Society Reviews. 2010;39(7):2633.

[162] Magdassi S, Grouchko M, Kamyshny A. Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability. Materials. 2010;3(9):4626-38.

[163] Magdassi S, Grouchko M, Berezin O, Kamyshny A. Triggering the Sintering of Silver Nanoparticles at Room Temperature. ACS Nano. 2010;4(4):1943-8.

[164] Kim H-S, Dhage SR, Shim D-E, Hahn HT. Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics. Applied Physics A. 2009;97(4):791-8.

[165] Ryu J, Kim H-S, Hahn HT. Reactive Sintering of Copper Nanoparticles Using Intense Pulsed Light for Printed Electronics. Journal of Electronic Materials. 2011;40(1):42-50.

[166] Hwang H-J, Chung W-H, Kim H-S. *In situ* monitoring of flash-light sintering of copper nanoparticle ink for printed electronics. Nanotechnology. 2012;23(48):485205.

[167] Albrecht A, Rivadeneyra A, Abdellah A, Lugli P, Salmeron JF. Inkjet printing and photonic sintering of silver and copper oxide nanoparticles for ultra-low-cost conductive patterns. J Mater Chem C. 2016;4(16):3546-54.

[168] Castañeda MT, Merkoçi A, Pumera M, Alegret S. Electrochemical genosensors for biomedical applications based on gold nanoparticles. Biosensors and Bioelectronics. 2007;22(9-10):1961-7.

[169] Tiwari P, Vig K, Dennis V, Singh S. Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications. Nanomaterials. 14 juin 2011;1(1):31-63.

[170] Jensen GC, Krause CE, Sotzing GA, Rusling JF. Inkjet-printed gold nanoparticle electrochemical arrays on plastic. Application to immunodetection of a cancer biomarker protein. Physical Chemistry Chemical Physics. 2011;13(11):4888.

[171] Määttänen A, Ihalainen P, Pulkkinen P, Wang S, Tenhu H, Peltonen J. Inkjet-Printed Gold Electrodes on Paper: Characterization and Functionalization. ACS Applied Materials & Interfaces. 2012;4(2):955-64.

[172] Li D, Sutton D, Burgess A, Graham D, Calvert PD. Conductive copper and nickel lines via reactive inkjet printing. Journal of Materials Chemistry. 2009;19(22):3719.

[173] Haynes WM, Lide DR, Bruno TJ. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 2016.

[174] Buffat P, Borel JP. Size effect on the melting temperature of gold particles. Physical Review A. 1976;13(6):2287.

[175] Yeshchenko OA, Dmitruk IM, Alexeenko AA, Dmytruk AM. Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix. Physical Review B. 2007;75(8).

[176] Tiwari P, Vig K, Dennis V, Singh S. Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications. Nanomaterials. 2011;1(1):31-63.

[177] Perelaer J, Hendriks CE, de Laat AWM, Schubert US. One-step inkjet printing of conductive silver tracks on polymer substrates. Nanotechnology. 2009;20(16):165303.

[178] Dearden AL, Smith PJ, Shin D-Y, Reis N, Derby B, O'Brien P. A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Subsequent Production of Conductive Tracks. Macromolecular Rapid Communications. 2005;26(4):315-8.

[179] Merilampi S, Laine-Ma T, Ruuskanen P. The characterization of electrically conductive silver ink patterns on flexible substrates. Microelectronics Reliability. 2009;49(7):782-90.

[180] Park J, Kang HJ, Shin K-H, Kang H. Fast sintering of silver nanoparticle and flake layers by infrared module assistance in large area roll-to-roll gravure printing system. Scientific Reports. 2016;6:34470.

[181] Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. The Journal of Physical Chemistry B. 2003;107(3):668-77.

[182] Kim D, Moon J. Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics. Electrochemical and Solid-State Letters. 2005;8(11):J30.

[183] Zhang Z, Zhang X, Xin Z, Deng M, Wen Y, Song Y. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics. Nanotechnology. 2011;22(42):425601.

[184] Mark RE. Handbook of physical testing of paper. Crc Press, 2001.

[185] Park S-H, Jang S, Lee D-J, Oh J, Kim H-S. Two-step flash light sintering process for crack-free inkjet-printed Ag films. Journal of Micromechanics and Microengineering. 2013;23(1):15013.

[186] Ostiguy C, IRSST (Québec). Health effects of nanoparticles. Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec; 2006.

[187] Allen ML, Aronniemi M, Mattila T, Alastalo A, Ojanperä K, Suhonen M, et al. Electrical sintering of nanoparticle structures. Nanotechnology. 2008;19(17):175201.

[188] Tobjörk D, Aarnio H, Pulkkinen P, Bollström R, Määttänen A, Ihalainen P, et al. IR-sintering of ink-jet printed metal-nanoparticles on paper. Thin Solid Films. 2012;520(7):2949-55.

[189] Shin D-Y, Lee Y, Kim CH. Performance characterization of screen printed radio frequency identification antennas with silver nanopaste. Thin Solid Films. 2009;517(21):6112-8.

[190] Wünscher S, Abbel R, Perelaer J, Schubert US. Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices. J Mater Chem C. 2014;2(48):10232-61.

[191] Thenot V. Charaterization of printed NFC tags on paper using different printing process. Lope-c, Munich, 2014.

[192] Jung I, Shin K, Kim NR, Lee HM. Synthesis of low-temperature-processable and highly conductive Ag ink by a simple ligand modification: the role of adsorption energy. Journal of Materials Chemistry C. 2013;1(9):1855.

[193] Ankireddy K, Vunnam S, Kellar J, Cross W. Highly conductive short chain carboxylic acid encapsulated silver nanoparticle based inks for direct write technology applications. J Mater Chem C. 2013;1(3):572-9.

[194] Wakuda D, Kim K, Suganuma K. Room temperature sintering of Ag nanoparticles by drying solvent. Scripta Materialia. sept 2008;59(6):649-52.

[195] Alastalo AT, Mattila T, Allen ML, Aronniemi MJ, Leppäniemi JH, Ojanperä KA, et al. Rapid Electrical Sintering of Nanoparticle Stuctures. MRS Proceedings. 2008;1113.

[196] Roberson DA, Wicker RB, MacDonald E. Ohmic Curing of Printed Silver Conductive Traces. Journal of Electronic Materials. 2012;41(9):2553-66.

[197] Hummelgård M, Zhang R, Nilsson H-E, Olin H. Electrical Sintering of Silver Nanoparticle Ink Studied by In-Situ TEM Probing. Docoslis A, PLoS ONE. 2011;6(2):e17209.

[198] Allen M, Alastalo A, Suhonen M, Mattila T, Leppaniemi J, Seppa H. Contactless Electrical Sintering of Silver Nanoparticles on Flexible Substrates. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 2011;59(5):1419-29.

[199] Jang S, Lee DJ, Lee D, Oh JH. Electrical sintering characteristics of inkjet-printed conductive Ag lines on a paper substrate. Thin Solid Films. 2013;546:157-61.

[200] Leppäniemi J, Mattila T, Kololuoma T, Suhonen M, Alastalo A. Roll-to-roll printed resistive WORM memory on a flexible substrate. Nanotechnology. 2012;23(30):305204.

[201] Reinhold I, Hendriks CE, Eckardt R, Kranenburg JM, Perelaer J, Baumann RR, et al. Argon plasma sintering of inkjet printed silver tracks on polymer substrates. Journal of Materials Chemistry. 2009;19(21):3384.

[202] Wolf FM, Perelaer J, Stumpf S, Bollen D, Kriebel F, Schubert US. Rapid low-pressure plasma sintering of inkjet-printed silver nanoparticles for RFID antennas. Journal of Materials Research. 2013;28(9):1254-61.

[203] Wünscher S, Stumpf S, Teichler A, Pabst O, Perelaer J, Beckert E, et al. Localized atmospheric plasma sintering of inkjet printed silver nanoparticles. Journal of Materials Chemistry. 2012;22(47):24569.

[204] Kim K-S, Bang J-O, Choa Y-H, Jung S-B. The characteristics of Cu nanopaste sintered by atmospheric-pressure plasma. Microelectronic Engineering. 2013;107:121-4.

[205] Ma J, Diehl JF, Johnson EJ, Martin KR, Miskovsky NM, Smith CT, et al. Systematic study of microwave absorption, heating, and microstructure evolution of porous copper powder metal compacts. Journal of Applied Physics. 2007;101(7):74906.

[206] Perelaer J, de Gans B-J, Schubert US. Ink-jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks. Advanced Materials. 2006;18(16):2101-4.

[207] Perelaer J, Klokkenburg M, Hendriks CE, Schubert US. Microwave Flash Sintering of Inkjet-Printed Silver Tracks on Polymer Substrates. Advanced Materials. 2009;21(47):4830-4.

[208] Perelaer J, Abbel R, Wünscher S, Jani R, van Lammeren T, Schubert US. Roll-to-Roll Compatible Sintering of Inkjet Printed Features by Photonic and Microwave Exposure: From Non-Conductive Ink to 40% Bulk Silver Conductivity in Less Than 15 Seconds. Advanced Materials. 2012;24(19):2620-5.

[209] Moores A, Goettmann F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. New Journal of Chemistry. 2006;30(8):1121.

[210] Zhang JZ, Noguez C. Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. Plasmonics. 2008;3(4):127-50.

[211] Li Y, Verbiest T, Strobbe R, Vankelecom IFJ. Silver nanoparticles as localized « nano-heaters » under LED light irradiation to improve membrane performance. Journal of Materials Chemistry A. 2014;2(9):3182.

[212] Bär K. AdphosNIR® Photonic high performance drying and sintering at an affordable cost. 2012. IDTechEx Printed Electronics USA

[213] Jahn SF, Blaudeck T, Baumann RR, Jakob A, Ecorchard P, Rüffer T, et al. Inkjet Printing of Conductive Silver Patterns by Using the First Aqueous Particle-Free MOD Ink without Additional Stabilizing Ligands †. Chemistry of Materials. 2010;22(10):3067-71.

[214] Jahn SF, Jakob A, Blaudeck T, Schmidt P, Lang H, Baumann RR. Inkjet printing of conductive patterns with an aqueous solution of [AgO2C(CH2OCH2)3H] without any additional stabilizing ligands. Thin Solid Films. 2010;518(12):3218-22.

[215] Maekawa K, Yamasaki K, Niizeki T, Mita M, Matsuba Y, Terada N, et al. Drop-on-Demand Laser Sintering With Silver Nanoparticles for Electronics Packaging. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology. 2012;2(5):868-77.

[216] Ko SH, Chung J, Pan H, Grigoropoulos CP, Poulikakos D. Fabrication of multilayer passive and active electric components on polymer using inkjet printing and low temperature laser processing. Sensors and Actuators A: Physical. 2007;134(1):161-8.

[217] Yeo J, Hong S, Lee D, Hotz N, Lee M-T, Grigoropoulos CP, et al. Next Generation Non-Vacuum, Maskless, Low Temperature Nanoparticle Ink Laser Digital Direct Metal Patterning for a Large Area Flexible Electronics. Han A, PLoS ONE. 2012;7(8):e42315.

[218] Yun J, Cho K, Park B, Kang HC, Ju B-K, Kim S. Optical Heating of Ink-Jet Printable Ag and Ag–Cu Nanoparticles. Japanese Journal of Applied Physics. 2008;47(6):5070-5.

[219] Cheng Y-T, Uang R-H, Wang Y-M, Chiou K-C, Lee T-M. Laser annealing of gold nanoparticles thin film using photothermal effect. Microelectronic Engineering. 2009;86(4-6):865-7.

[220] Chung J, Bieri NR, Ko S, Grigoropoulos CP, Poulikakos D. In-tandem deposition and sintering of printed gold nanoparticle inks induced by continuous Gaussian laser irradiation. Applied Physics A. 2004;79(4-6):1259-61.

[221] Lesyuk R, Jillek W, Bobitski Y, Kotlyarchuk B. Low-energy pulsed laser treatment of silver nanoparticles for interconnects fabrication by ink-jet method. Microelectronic Engineering. 2011;88(3):318-21.

[222] Kumpulainen T, Pekkanen J, Valkama J, Laakso J, Tuokko R, Mäntysalo M. Low temperature nanoparticle sintering with continuous wave and pulse lasers. Optics & Laser Technology. 2011;43(3):570-6.

[223] Chung J, Ko S, Bieri NR, Grigoropoulos CP, Poulikakos D. Conductor microstructures by laser curing of printed gold nanoparticle ink. Applied Physics Letters. 2004;84(5):801-3.

[224] Bieri NR, Chung J, Poulikakos D, Grigoropoulos CP. An experimental investigation of microresistor laser printing with gold nanoparticle-laden inks. Applied Physics A. 2005;80(7):1485-95.

[225] Peng P, Hu A, Zhou Y. Laser sintering of silver nanoparticle thin films: microstructure and optical properties. Applied Physics A. 2012;108(3):685-91.

[226] Norme ISO 20473:2007. Optique et photonique – Bandes spectrales

[227] Denneulin A, Blayo A, Neuman C, Bras J. Infra-red assisted sintering of inkjet printed silver tracks on paper substrates. Journal of Nanoparticle Research. 2011;13(9):3815-23.

[228] Cherrington M, Claypole TC, Deganello D, Mabbett I, Watson T, Worsley D. Ultrafast near-infrared sintering of a slot-die coated nano-silver conducting ink. Journal of Materials Chemistry. 2011;21(21):7562.

[229] Sowade E, Kang H, Mitra KY, Weiß OJ, Weber J, Baumann RR. Roll-to-roll infrared (IR) drying and sintering of an inkjet-printed silver nanoparticle ink within 1 second. J Mater Chem C. 2015;3(45):11815-26.

[230] Schroder KA, McCool SC, Furlan WF. Broadcast Photonic Curing of Metallic Nanoparticle Films. Presented at NSTI Nanotech. 2006;7:11.

[231] West J, Sears J, Carter M, Smith S. Photonic sintering of silver nanoparticles: comparison of experiment and theory. INTECH Open Access Publisher; 2012.

[232] Abbel R, van Lammeren T, Hendriks R, Ploegmakers J, Rubingh EJ, Meinders ER, et al. Photonic flash sintering of silver nanoparticle inks: a fast and convenient method for the preparation of highly conductive structures on foil. MRS Communications. 2012;2(4):145-50.

[233] Reinhold I, Mueller M, Muller M, Voit W, Zapka W. Spectrally Enhanced Photonic Sintering. In Proceedings of the NIP28 International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication. 2012.

[234] Hwang H-J, Chung W-H, Kim H-S. *In situ* monitoring of flash-light sintering of copper nanoparticle ink for printed electronics. Nanotechnology. 2012;23(48):485205.

[235] Han W-S, Hong J-M, Kim H-S, Song Y-W. Multi-pulsed white light sintering of printed Cu nanoinks. Nanotechnology. 2011;22(39):395705.

[236] Kang JS, Ryu J, Kim HS, Hahn HT. Sintering of Inkjet-Printed Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Intense Pulsed Light. Journal of Electronic Materials. 2011;40(11):2268-77.

[237] Chung W-H, Hwang H-J, Lee S-H, Kim H-S. *In situ* monitoring of a flash light sintering process using silver nano-ink for producing flexible electronics. Nanotechnology. 2013;24(3):35202.

[238] Jo Y, Oh S-J, Lee SS, Seo Y-H, Ryu B-H, Moon J, et al. Extremely flexible, printable Ag conductive features on PET and paper substrates via continuous millisecond photonic sintering in a large area. J Mater Chem C. 2014;2(45):9746-53.

[239] Lee DJ, Park SH, Jang S, Kim HS, Oh JH, Song YW. Pulsed light sintering characteristics of inkjet-printed nanosilver films on a polymer substrate. Journal of Micromechanics and Microengineering. 2011;21(12):125023.

[240] Falat T, Platek B, Felba J, Moscicki A, Smolarek A, Stojek K. Photonic sintering process of ink-jet printed conductive microstructures. In IEEE; 2012. p. 1-5.

[241] Abbel R, Teunissen P, Rubingh E, van Lammeren T, Cauchois R, Everaars M, et al. Industrial-scale inkjet printed electronics manufacturing—production up-scaling from concept tools to a roll-to-roll pilot line. Translational Materials Research. 2014;1(1):15002.

[242] Yung KC, Gu X, Lee CP, Choy HS. Ink-jet printing and camera flash sintering of silver tracks on different substrates. Journal of Materials Processing Technology. 2010;210(15):2268-72.

[243] Galagan Y, Coenen EWC, Abbel R, van Lammeren TJ, Sabik S, Barink M, et al. Photonic sintering of inkjet printed current collecting grids for organic solar cell applications. Organic Electronics. 2013;14(1):38-46.

[244] Marjanovic N, Hammerschmidt J, Perelaer J, Farnsworth S, Rawson I, Kus M, et al. Inkjet printing and low temperature sintering of CuO and CdS as functional electronic layers and Schottky diodes. Journal of Materials Chemistry. 2011;21(35):13634.

[245] Paquet C, James R, Kell AJ, Mozenson O, Ferrigno J, Lafrenière S, et al. Photosintering and electrical performance of CuO nanoparticle inks. Organic Electronics. 2014;15(8):1836-42.

[246] Niittynen J, Sowade E, Kang H, Baumann RR, Mäntysalo M. Comparison of laser and intense pulsed light sintering (IPL) for inkjet-printed copper nanoparticle layers. Scientific Reports. 2015;5:8832.

[247] Ashby M. A first report on sintering diagrams. Acta Metallurgica. mars 1974;22(3):275-89.

[248] Coble RL. Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts. Journal of Applied Physics. 1961;32(5):793-9.

[249] Xu F, Hu X, Niu Y, Zhao J, Yuan Q. In situ observation of grain evolution in ceramic sintering by SR-CT technique. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. déc 2009;19:s684-8.

[250] Bernache-Assolant D, Bonnet JP. Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide. 2005. Technique de l'ingénieur, AF6620 V1.

[251] Matsuno M, Bonifacio CS, Rufner JF, Thron AM, Holland TB, Mukherjee AK, et al. In situ transmission electron microscopic investigations of reduction-oxidation reactions during densification of nickel nanoparticles. Journal of Materials Research. sept 2012;27(18):2431-40.

[252] Carter CB, Norton MG. Ceramic Materials. New York, NY: Springer New York; 2013.

[253] Herring C. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. Journal of Applied Physics.1950;21(4):301-3.

[254] Swinkels FB, Ashby MF. A second report on sintering diagrams. Acta Metallurgica. 1981;29(2):259-81.

[255] Ding L, Davidchack RL, Pan J. A molecular dynamics study of sintering between nanoparticles. Computational Materials Science. 2009;45(2):247-56.

[256] Pan J. Modelling sintering at different length scales. International Materials Reviews. 2003;48(2):69-85.

[257] German RM. Sintering theory and practice. New York: Wiley; 1996. 568 p.

[258] Huang L. Sintering metal nanoparticules films. Thèse, State university of new York at Binghamton. 2012.

[259] Khan A, Rasmussen N, Marinov V, Swenson OF. Laser sintering of direct write silver nano-ink conductors for microelectronic applications. In: Holmes AS. 2008 ; p. 687910.

[260] Kim C, Nogi M, Suganuma K. Electrical conductivity enhancement in inkjet-printed narrow lines through gradual heating. Journal of Micromechanics and Microengineering. 2012;22(3):35016.

[261] Das R. RFID: 2015 Reviw and Outlook to 2020. IDTechEx, 2015

[262] Tetelin C. Systèmes et techniques RFID. 2012. Techniques de l'ingénieur, e1470.

[263] Finkenzeller K. RFID Handbook. 2nd ed. New York: Wiley; 2003.

[264] Benfattoum A. La technologie NFC – Principes de fonctionnement et applications. 2013. Techniques de l'ingénieur, s8650.

[265] Grasset Y. Montage d'étiquettes RFID passives – productivité accrue des solution d'assemblage. 2011. Techniques de l'ingénieur, e1472

[266] Puce NXP Ntag I²C. Disponible sur : http://www.nxp.com/products/identification-and-security/nfc-and-reader-ics/connected-tag-solutions/ntag-ic-energy-harvesting-nfc-forum-type-2-tag-with-field-detection-pin-and-ic-interface:NT3H1101_NT3H1201/ (consulté le 09/03/2017).

[267] Fiche technique de la puce Mifare UL. MF0ICU1 – MIFARE Ultraligh contactless single-ticket IC. Rev 3.9. Disponible sur : *www.nxp.com/documents/data_sheet/MF0ICU1.pdf (consulté le 09/03/2017).*

[268] Banda C, Johnson RW, Zhang T, Hou Z, Charles HK. Flip Chip Assembly of Thinned Silicon Die on Flex Substrates. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing. 2008;31(1):1-8.

[269] Tan Zhang, Zhenwei Hou, Johnson RW, Del Castillo L, Moussessian A, Greenwell R, et al. Flexible Electronics: Thin Silicon Die on Flexible Substrates. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing. 2009;32(4):291-300.

[270] *Van Den Brand J, Kusters R. Flipchip bonding of thin Si dies onto PET foils: possibilities and applications. In: 18th European Electronics and Packaging Conference (EMPC), 2011*

[271] Paik K-W. Recent advances in anisotropic conductive adhesives (ACAs) materials and processing technology. In IEEE;2010. p. 1-4.

[272] Allen ML, Jaakkola K, Nummila K, Seppa H. Applicability of Metallic Nanoparticle Inks in RFID Applications. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. 2009;32(2):325-32.

[273] Mujal J, Ramon E, Díaz E, Carrabina J, Calleja A, Martínez R, et al. Inkjet printed antennas for NFC systems. In: 2010 17th IEEE International Conference on Electronics, Circuits, and Systems (ICECS). 2010. p. 1220-3.

[274] Cichos S, Haberland J, Reichl H. Performance analysis of polymer based antenna-coils for RFID. In IEEE; 2002. p. 120-4.

[275] Gebhart M, Szoncso R. Optimizing Design of Smaller Antennas for Proximity Transponders. In IEEE; 2010. p. 77-82.

[276] Eken F. RFID Receiver Antenna Project for 13.56 MHz Band. TE 401 Microwave Course Term Project, 2004.

CHAPITRE II :

CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET DES ENCRES CONDUCTRICES

TABLE DES MATIERES

I. Introduction 101

II. Caractérisation des substrats 102

II.1. Introduction 102

II.2. Substrats utilisés 102

II.2.1 Papier Powercoat HD 102

II.2.2 Film PET thermo-stabilisé 106

II.3. Propriétés physiques 107

II.3.1 Grammage, épaisseur et masse volumique 107

II.3.2 Porosité et pénétration des encres 107

II.3.3 Humidité 110

II.3.4 Rugosité 110

II.3.5 Énergie du surface 111

II.3.6 Caractérisation de l'absorption optique 112

II.4. Propriétés thermiques 113

II.4.1 Analyse mécanique dynamique 113

II.4.2 Retrait dimensionnel en température 114

II.4.3 Conductivité thermique 116
II.4.4 Capacité calorifique massique 119
III. Caractérisation des encres utilisées 120
III.1. Nomenclature 120
III.2. Flexographie 120
III.2.1 Encres utilisées 120
III.2.2 Taille des particules 121
III.2.3 Propriétés rhéologiques 122
III.2.4 Composition et analyses TGA/DTA 122
III.2.5 Caractérisation de l'absorption optique 125
III.3. Sérigraphie 126
III.3.1 Encres utilisées 126
III.3.2 Taille des particules 127
III.3.3 Propriétés rhéologiques 129
III.3.4 Composition et analyses DTA-TGA 132
III.3.5 Caractérisation de l'absorption optique 134
IV. Conclusion 136
Références bibliographiques 137

I. INTRODUCTION

Comme décrit dans l'étude bibliographique, différents procédés d'impression peuvent être considérés pour la fabrication de circuits imprimés sur supports souples [1-2]. Étant donné que les travaux de recherche ici présentés s'intéressent principalement à la fabrication à grande échelle de tags RFID HF imprimés, le choix s'est naturellement porté vers deux procédés industriels, la flexographie et la sérigraphie, permettant de produire ce type de produits en bobines, à des cadences élevées et avec une résolution suffisante.

Bien que l'impression jet d'encre pour l'électronique imprimée demeure l'une des techniques les plus étudiées ces dernières années, plusieurs restrictions nous ont conduit à exclure son usage dans le cas particulier de l'impression d'antennes NFC. En effet, l'une des propriétés intrinsèques de l'impression jet d'encre est la faible épaisseur d'encre déposée (< 0,5 µm) qui, même en utilisant une encre performante ne permet pas d'obtenir une antenne ayant une résistance suffisamment basse sans devoir recourir à l'impression de couches successives. Au contraire, les procédés flexographique et sérigraphique permettent respectivement des dépôts moyens de l'ordre de 0,8 à 2,5 µm et de 3 à 100 µm en un seul passage [3]. D'autre part, bien que très répandue dans les laboratoires de recherche, l'impression jet d'encre de pistes conductrices peine encore à se démocratiser à l'échelle industrielle, pour les raisons énumérées ci-après. Aucun équipementier ne propose aujourd'hui une machine jet d'encre capable d'imprimer de l'électronique en bobine à des cadences élevées. Il n'existe que très peu d'encres commerciales disponibles et les capacités de production demeurent encore assez faibles conduisant à des prix très élevés (5 à 25 k€ par litre). De plus, la formulation de suspension de nanoparticules est bien souvent complexe et difficile à stabiliser dans le temps. Pour finir, les multiples interactions qui existent entre l'encre, la tête d'impression, le substrat impliquent bien souvent de longues études de faisabilités afin de pouvoir transposer avec succès, les résultats en conditions industrielles.

Pour les deux procédés d'impression retenus, le choix a été fait de considérer différents types d'encres commerciales composées de microparticules, de nanoparticules d'argent ou encore d'alliages de métaux afin d'établir dans chaque cas les performances typiques pouvant être atteintes. Bien que potentiellement très intéressantes d'un point de vue économique, ont été exclues de ces travaux les encres cuivres qui ne peuvent pas être mise en œuvre à l'étuve ou au proche infrarouge et impliquent l'utilisation du recuit IPL [4-5]. Par ailleurs, leur ré-oxydation est difficile à maitriser et requiert à minima une étape supplémentaire d'encapsulation (vernis ou résine isolante) après impression, recuit et pose de la puce [6]. Finalement, cinq encres ont été utilisées et seront caractérisées dans ce chapitre.

En ce qui concerne les substrats, le papier Powercoat HD, point central de ces travaux, sera considéré, mais aussi un film PET thermostabilisé commercial.

La première partie de ce chapitre s'intéresse aux propriétés des substrats utilisés et plus particulièrement à celles du papier Powercoat HD. La seconde partie dresse une caractérisation des différentes encres considérées tout au long de ces travaux.

II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS

II.1. Introduction

Dans ces travaux, nous nous intéresserons particulièrement à l'impression et au recuit de pistes conductrices sur support papier. L'objectif sera par la suite de comparer les performances électriques obtenues sur Powercoat HD spécialement conçu pour l'électronique imprimée, avec celles obtenues sur PET. Ce dernier est un des films polymère le plus largement utilisé dans l'industrie de par son faible coût et sa stabilité dans le temps.

C'est pourquoi, à chaque fois que cela a été possible, les résultats obtenus sur papier ont été comparés avec des tests similaires sur un support PET commercial.

II.2. Substrats utilisés

II.2.1 Papier Powercoat HD

II.2.1.a. Procédé de fabrication

Les principales spécificités du Powercoat HD par rapport à un papier usuel sont sa couche de lissage le rendant apte au dépôt d'encres conductrices, ainsi que sa résistance et sa faible dilatation vis-à-vis de la température, indispensable dans tout procédé de recuit.

Il a été vu précédemment qu'un papier conventionnel n'est pas adapté pour l'impression de structures électroniques du fait d'une trop forte rugosité et d'une pénétration trop importante des encres fonctionnelles dans sa structure. Les techniques papetières usuelles de couchage peuvent permettre par l'ajout de couches successives de pigments et de latex d'effectuer un lissage du papier tout en fermant sa surface pour limiter la pénétration des encres. Cependant, ces méthodes ne permettent pas d'atteindre de très faibles rugosités, similaires à celles des films plastiques (< 50 nm). C'est dans cette optique qu'un travail de recherche et de développement conséquent a été mené par Arjowiggins afin de mettre au point une technique inédite de report de couche à la surface d'un papier de base. Ce procédé breveté [7] consiste au transfert de la faible rugosité d'un film plastique PET à la surface d'un papier.

Fabrication d'une base papier

La première étape consiste à fabriquer une base papier qui représentera la majeure partie du produit fini. Une attention particulière sera portée à la réalisation d'un papier possédant déjà un très bon état de surface et une bonne résistance mécanique. Le choix des fibres de cellulose repose sur un mélange d'environ 75% de fibres courtes (feuillu) afin d'obtenir une grande uniformité de la feuille, et de 25% de fibres longues permettant d'améliorer la résistance mécanique. Une étape de raffinage modérée permet ensuite de fibriller et d'assouplir les fibres de cellulose afin d'améliorer les liaisons entre les fibres et par la suite les propriétés mécaniques finales.

Pour obtenir un papier de base présentant déjà un fort lissé, ce dernier est surfacé en ligne par size-press, une technique papetière qui consiste à faire passer la feuille dans un bain de pigments et de liants afin de déposer une fine couche à sa surface (3 à 5 $g.m^{-2}$ de chaque côté). Dans le cas du Powercoat HD, les pigments utilisés sont des plaquettes de Kaolin dispersées dans un liant. Finalement, le papier subit une étape de calandrage qui consiste à écraser la feuille à forte pression (> 10 bars) entre deux rouleaux lisses de grande dureté.

Enduction de la couche de lissage

La composition de cette couche est une formulation typique de couche papetière. La principale différence réside dans un taux de liant par rapport aux pigments volontairement très élevé de telle sorte à obtenir une surface très fermée ne permettant pas la pénétration des encres fonctionnelles. La formulation utilisée pour cette couche de lissage se compose des éléments suivants :

- Des pigments inorganiques
  - Carbonate de calcium
  - Dioxyde de titane
- Un liant
  - Latex butyle acrylate/styrène
- Des additifs :
  - Dispersant
  - Anti-mousse
  - Agent antistatique
  - Épaississant
  - …

En vue d'obtenir la rugosité finale la plus faible possible, une attention particulière s'est portée sur le choix et l'optimisation de chaque composant, notamment en termes de tailles des particules pigmentaires. La couche humide est de plus filtrée à 75µm à l'issue de sa préparation, afin de retirer les éventuels agrégats.

La deuxième étape est donc l'enduction de cette couche de lissage sur un substrat PET de 12 µm d'épaisseur, lui-même enduit d'une cire anti-adhérente dite « release ». Cette étape est réalisée sur une machine d'héliogravure pourvue de deux groupes, permettant chacun de déposer 6 $g.m^{-2}$ de couche sèche à une vitesse de 120 $m.min^{-1}$. Le séchage est effectué conjointement par des fours à air chaud et par des rampes de lampes infrarouges. L'épaisseur sèche de couche déposée sur le PET après séchage est de l'ordre de 6 µm.

Contre-collage du film enduit sur le papier de base

L'étape suivante consiste au contre-collage du film PET enduit de la couche de lissage à la surface du papier de base. C'est une étape dont l'optimisation est très importante pour assurer une grande adhésion entre la couche et la base papier. Pour cela, une colle polyuréthane à base solvants est utilisée. La chimie d'une colle polyuréthane est la suivante :

Poly-isocyanate (fonction –NCO) + Polyol (fonction alcool –OH) -> Polyuréthane

R – NCO + HO – R' -> R – NH – COOR'

Lors du collage de la couche de lissage, seule la partie isocyanante est déposée (colle monocomposante), ce constituant réagit ensuite avec l'humidité de l'air et du papier (molécules H_2O) pour former le polyuréthane. La réticulation complète est alors obtenue en quelques jours.

Cette étape de transfert est aussi réalisée sur une machine d'héliogravure, composée de deux stations de déroulage et d'une presse permettant le contre-collage du film enduit sur la base papier, à une vitesse de 100 m.min-^{1}. La colle est déposée sur le film puis les solvants sont évaporés à 100°C juste avant la mise en contact des deux bobines dans la presse chauffée à 45°C afin de bien fluidifier la colle lors de la lamination. L'épaisseur de colle sèche déposée est de l'ordre de 4 µm.

Pelage du film PET

Après réticulation complète de la colle polyuréthane (environ une semaine), la dernière étape consiste à peler le film PET. Elle est rendue possible par la présence à l'interface entre le PET et la couche de lissage d'une cire anti-adhérente permettant un bon décollement du PET. Cette opération est schématisée sur la figure II-1.

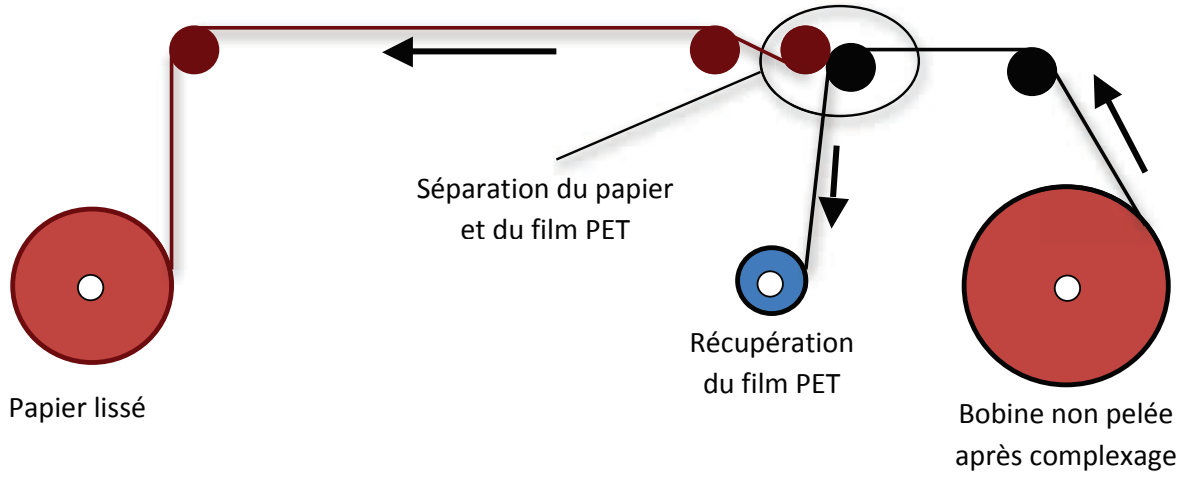


Figure II-1. Schématisation de l'étape de pelage

Cette étape doit être parfaitement maîtrisée car des réglages inadaptés peuvent conduire à un arrachage partiel de la couche transférée, responsable de défauts à la surface du papier fini. Le pelage est effectué à une vitesse de 100 m.min-^{1}, le PET est rembobiné et réutilisé ensuite pour de futures productions.

Synthèse du procédé de fabrication

La figure II-2 synthétise les différentes étapes du procédé de fabrication du papier à fort lissé Powercoat HD.

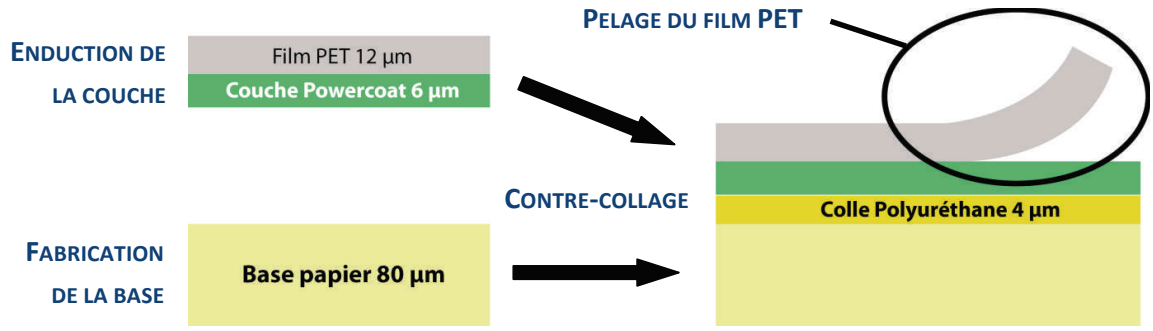


Figure II-2. Représentation schématique du procédé de fabrication du Powercoat HD

La figure II-3 présente des vues en coupe d'un papier classique en comparaison d'un papier Powercoat HD, observés au Microscope Électronique à Balayage (MEB).

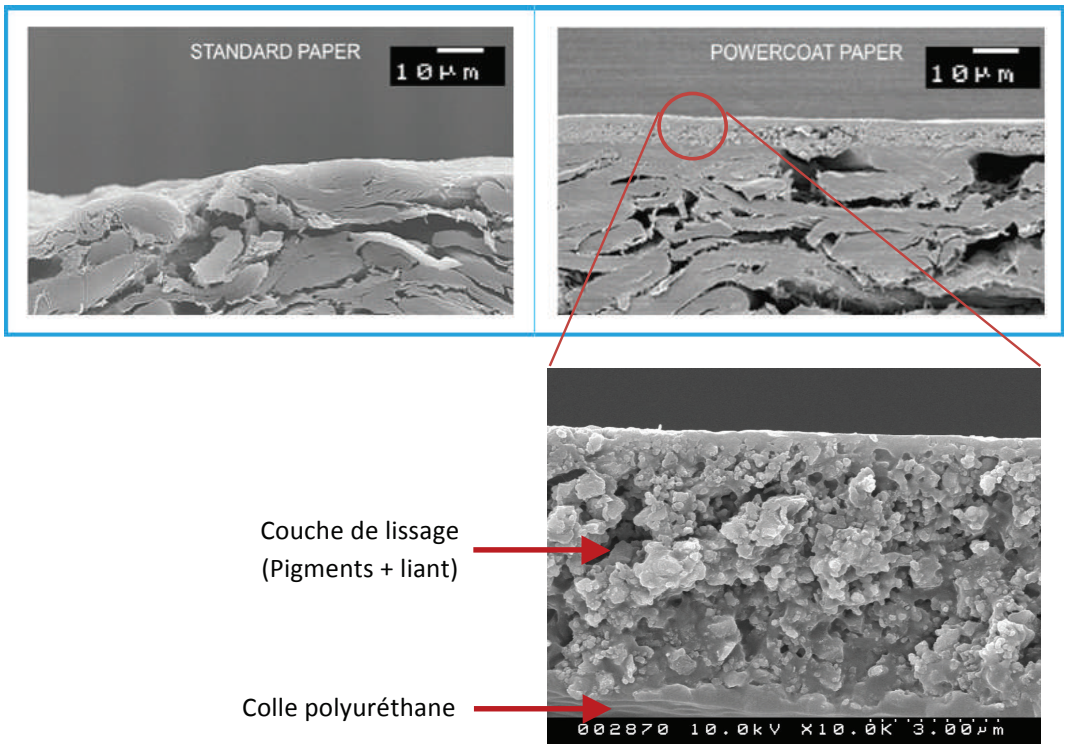


Figure II-3. Coupes MEB d'un papier impression-écriture standard (en haut à gauche) et d'un papier Powercoat HD (en haut à droite) et zoom sur sa couche de lissage (en bas)

L'observation des coupes MEB montre que le Powercoat HD présente une surface lissée bien régulière et de meilleure qualité, comparée à celle d'un papier conventionnel surfacé. De plus, en observant la couche de lissage à fort grossissement on observe une surface très fermée grâce à l'utilisation d'une forte proportion de liant qui enrobe les pigments. Des mesures de rugosités seront présentées dans les parties suivantes.

II.2.1.b. Optimisation de la résistance à la température

Le papier Powercoat HD, issu du procédé de transfert de couche précédemment décrit, s'est révélé apte à l'impression d'encres conductrices à l'aide de différents procédés comme le jet d'encre et la sérigraphie [8-9]. Bien que les résultats obtenus en termes de performances électriques et d'imprimabilité se sont révélés excellents, un jaunissement prononcé du papier lors des recuits thermiques supérieurs à 160°C a été observé. Ce problème, ainsi que l'étude de la stabilité des propriétés mécaniques du papier après traitement thermique ont fait l'objet d'un rapport de master en 2012 [10].

Ces travaux ont permis tout d'abord de montrer une bonne stabilité des propriétés mécaniques du papier Powercoat HD vis-à-vis du recuit thermique en étuve. En effet, aucune altération des propriétés mécaniques supérieure à 5% n'a été observée pour des températures inférieures à 220°C. De plus, l'étude a montré que le retrait dimensionnel du papier, de 0,3% en sens marche SM et de 0,5% en sens travers ST pour un recuit à 220°C pendant 5 minutes, était dû à la perte de son humidité et qu'il retrouvait ses dimensions originelles à moins de 0,1% de déformation résiduelle, après quelques heures de reconditionnement à température ambiante.

Par ailleurs, une étude exhaustive des processus de jaunissement a permis d'optimiser le papier de base par l'utilisation de pâtes issues du procédé kraft, du choix d'une teinte ivoire, et par l'élimination totale des azurants optiques. L'étude du jaunissement de la couche a quant à elle, menée à l'élimination d'un latex styrène-butadiène et à l'ajout de pigment de TiO_2.

L'ensemble de ces modifications a conduit à une importante diminution du jaunissement du papier, qui a été divisé par un facteur 3. La version actuelle du Powercoat HD est alors capable résister à un recuit de 200°C pendant 5 minutes sans modification perceptible de sa teinte, ni altération de ses propriétés mécaniques.

II.2.2 Film PET thermo-stabilisé

Afin de comparer les résultats obtenus sur papier Powercoat HD par rapport à un plastique, l'ensemble des tests d'impression et de recuit ont aussi été menés sur un PET thermo-stabilisé répandu dans le commerce. Il s'agit du film PET Dupont Mylar A [11], commercialisé dans sa version thermostabilisée par la société Technifilm sous l'appellation Polytherm. La stabilisation du substrat permet son utilisation à plus haute température en limitant son retrait lors du recuit des encres conductrices.

Son épaisseur est de 125 µm, son point de fusion se situe entre 220 et 260°C et le fabricant ne recommande pas son utilisation à des températures supérieures à 150°C comme en atteste la rapide évolution du retrait résiduel passé cette température (cf. figure II-4).

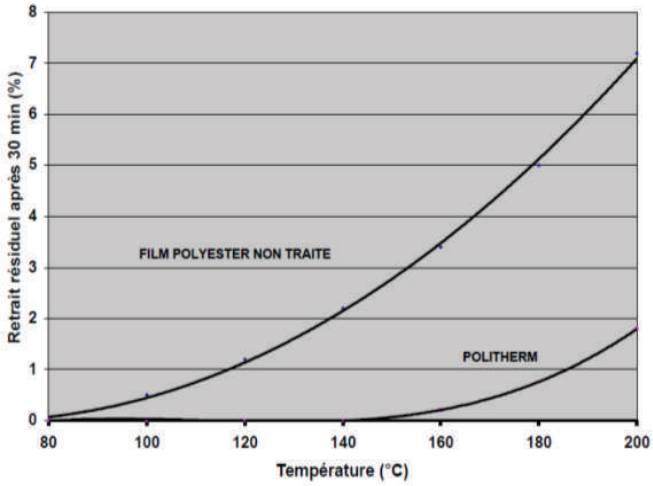


Figure II-4. Evolution du retrait résiduel en fonction de la température, pour un passage à l'étuve de 30 minutes (données fabricant)

Dans l'ensemble des parties suivantes ce film PET thermo stabilisé Polytherm, sera désigné par HS-PET. La fiche technique est disponible en annexe 1.

II.3. Propriétés physiques

II.3.1 Grammage, épaisseur et masse volumique

Le grammage et l'épaisseur des deux substrats ont été mesurés (dix échantillons) permettant aussi le calcul de leur masse volumique. Ces résultats sont présentés dans le tableau II-1.

	Powercoat HD	HS-PET
Grammage [g.m^{-2}]	97,4 ± 0,5	183 ± 2
Épaisseur [µm]	90 ± 1	126 ± 2
Masse volumique [g.cm^{-3}]	1,08 ± 0,04	1,45 ± 0,07

Tableau II-1. Grammage, épaisseur et masse volumiques des substrats considérés

L'épaisseur du papier Powercoat HD a été mesurée à 90 ± 1 µm et celle du HS-PET à 126 ± 2 µm pour une épaisseur théorique de 125 µm.

Le papier est un matériau fibreux composé en partie de cellulose mais aussi de charges minérales, de liants organiques et d'air, sa masse volumique apparente est de 1,08 g/cm^3 ce qui est inférieur à celle du HS-PET (1,45 g/cm^3), qui est un matériau massif.

II.3.2 Porosité et pénétration des encres

En papeterie, la « porosité » est usuellement évaluée à l'aide d'un appareil de type Bendtsen qui mesure en réalité une perméabilité à l'air. Elle est alors exprimée en cm^3.min^{-1} et correspond au débit d'air traversant une surface de papier de 10 cm², sous une dépression de 15 cm de colonne d'eau. Dans le cas du papier Powercoat HD, étant amenée à recevoir des encres conductrices, la couche de surface est tellement fermée qu'il n'est pas possible d'avoir une mesure de perméabilité par les techniques papetières usuelles.

Connaissant la composition précise de la base papier du Powercoat HD, de sa couche et leurs épaisseurs respectives, il est cependant possible d'évaluer sa porosité par calcul.

En effet, la porosité d'une structure quelconque, correspond au rapport du volume des vides sur le volume total. Elle peut être calculée à partir de sa masse volumique et de celle de ses constituants suivant l'équation suivante.

$$Porosité = \varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{total}} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{constituants}} \qquad \text{(II.1)}$$

Pour chaque constituant, la masse volumique peut être obtenue dans la fiche technique du produit, et la dépose sèche est connue à partir des proportions contenues dans la formulation chimique. Il est alors possible de calculer une épaisseur théorique et d'évaluer finalement la masse volumique que devrait avoir la structure si cette dernière ne contenait pas d'air. L'application de l'équation II.1 permet alors de remonter à la porosité. Ce raisonnement est appliqué par la suite à la base papier et à la couche de lissage.

Base papier

D'après les rapports de fabrication consultés, l'épaisseur et le grammage de la base sont respectivement de 80 µm et 80 g.m^{-2}, soit une masse volumique apparente de 1000 kg.m^{-3}. Cette base papier est couchée en ligne, en size-press et reçoit une dépose de 9,5 g.m^{-2} de couche. Le tableau II-2 présente les constituants de la base, leur dépose, masse volumique et épaisseur théorique.

	Dépose [g.m^{-2}]	**Masse volumique [kg.m^{-3}]**	**Épaisseur théorique [µm]**
Fibres cellulosiques	70,5	1500	47,0
Kaolin	5,36	2900	1,85
$CACO_3$	2,30	2700	0,85
Latex	1,23	1060	1,16
PVA	0,61	1260	0,49
TOTAUX	**80**	**1560**	**51,3**

Tableau II-2. Dépose, masse volumique et épaisseur théorique des constituants de la base papier et de sa couche de surfaçage

Ainsi, la masse volumique théorique de la base, sans air, est de 1560 kg.m^{-3}. L'équation II.1 donne alors pour la base papier une porosité de 36%.

Couche de lissage du Powercoat

Pour la couche de lissage, la dépose est de 12 g.m^{-2} pour une épaisseur de 6 µm, ce qui correspond à une masse volumique de 2000 kg.m^{-3}. Le tableau II-3 présente les différents constituants de la couche et leur dépose, masse volumique et épaisseur théorique.

	Dépose [$g.m^{-2}$]	Masse volumique [$kg.m^{-3}$]	Épaisseur théorique [µm]
$CACO_3$	5,36	2700	2,67
TiO_2	2,30	4200	0,57
Latex	1,23	1060	2,26
TOTAUX	**12**	**2180**	**5,5**

Tableau II-3. Dépose, masse volumique et épaisseur théorique des constituants de la couche de lissage

L'équation (II.1) donne alors pour la couche de lissage une porosité de l'ordre de 8%. Cette porosité est susceptible de provoquer une absorption des solvants à l'issue de l'impression d'une encre et d'accélérer ainsi son séchage.

La porosité globale du papier Powercoat est alors de 32 % en considérant une dépose de colle PU de 5 $g.m^{-2}$ et de 4 µm d'épaisseur.

Pénétration des encres

Un test aux encres porométriques a été mené sur le Powercoat HD. Ce test papetier permet de caractériser la capacité d'absorption d'un papier et la vitesse de pénétration des encres [12]. Pour cela, une encre spéciale composée de colorant noir (Lorilleux 3809) est utilisée, son comportement est ensuite étudié dans le temps. Cette encre est déposée à l'aide d'un tampon métallique en bronze, d'un diamètre de 2,4 mm (figure II-5.A), en faisant varier le temps de contact de l'encre avec le papier (t = 7, 15, 30, 60, 120 secondes). Une fois que le temps de contact est atteint, l'excédent d'encre est immédiatement essuyé en un seul mouvement, générant une comète, composé d'une forme circulaire et d'une trainée (figure II-5.B).

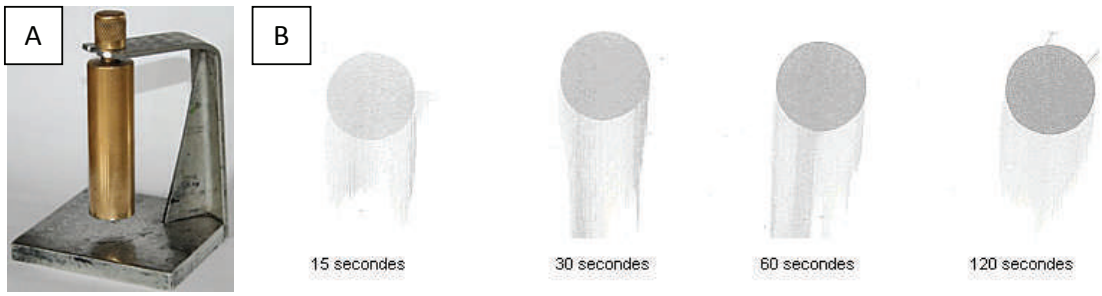


Figure II-5. Test aux encres porométriques Lorilleux

A : Tampon en bronze de diamètre 2,4 cm ; B : Exemples d'empreintes en fonction du temps de pénétration

Les résultats sont ensuite analysés en mesurant la densité optique sur chaque empreinte (minimum 10 mesures). La courbe de densité optique en fonction du temps de contact renseigne sur la cinétique de pénétration. La densité optique à t = 0 étant obtenue par la mesure de densité optique moyenne (Do) sur les trainées d'essuyage.

La vitesse de pénétration est définie par l'équation II.2, elle est calculée pour un temps de pénétration de l'encre de sept secondes.

$$Vitesse\ de\ pénétration\ [s^{-1}] = \frac{Do(\text{à } 7\text{sec}) - Do(\text{à } 0\text{sec})}{7} \qquad \text{(II.2)}$$

La valeur de saturation est définie par la densité optique à 120 secondes (Do(à 120sec)).

Le tableau II-4 présente les moyennes des mesures de densités optiques obtenues pour les deux faces du Powercoat HD.

Temps de contact	**0 s**	**7 s**	**30 s**	**60 s**	**120 s**
Recto : Face lisse	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08
Verso : base papier	0,41	0,42	0,47	0,48	0,50

Tableau II-4. Moyennes des mesures de densité optique en fonction du temps de contact

Pour la face supérieure du Powercoat HD, les valeurs de densité n'évoluent pas avec le temps de contact, et la vitesse de pénétration est nulle (équation II.2). Ce test montre que la couche de lissage permet d'avoir une surface très fermée qui empêche la pénétration des pigments de l'encre. De plus la très faible valeur de densité optique montre que la rugosité de surface est très faible.

Pour ce qui est de la base papier (verso), les valeurs correspondent à celle d'un papier plus conventionnel avec une vitesse de pénétration calculée à 0,0014 s^{-1}, soit une valeur moyenne d'absorption.

II.3.3 Humidité

Un substrat papier du fait de sa nature fibreuse et du caractère hydrophile de la cellulose, contient toujours une faible proportion d'eau qui peut varier en fonction de l'environnement dans lequel il est stocké. Cette humidité est généralement comprise entre 3 et 8% selon le type de papier et son futur usage. C'est pourquoi les mesures physiques faite sur les papiers sont toujours réalisées après un conditionnement préalable d'une durée minimale de 12h dans une salle conditionnée à 23°C et 50% d'humidité relative.

L'humidité du Powercoat HD a été mesurée à 5,5 % par pesée d'une pile de papier, avant et après étuvage à 105°C pendant une heure (ISO287 :2009).

C'est la perte de cette humidité lors du recuit qui conduit majoritairement à des variations dimensionnelles. Après un traitement thermique, le papier se remet ensuite en équilibre, en réabsorbant l'humidité perdue en seulement quelques heures.

Selon sa fiche technique, l'humidité du HS-PET est pour sa part comprise entre 0,5 et 1% [11].

II.3.4 Rugosité

Les techniques de caractérisation de la rugosité, usuellement utilisées en papeterie de type Bendtsen, Bekk, etc. ne sont pas applicables dans le cas du Powercoat HD à cause de sa faible

rugosité. Pour cela, la Microscopie à Force Atomique (AFM), en mode « tapping » a été utilisée (AFM INNOVA, Brucker). Les valeurs moyennes de quatre mesures de rugosité arithmétique (Ra) et quadratique (Rms) sur un carré de surface 5 x 5 µm² ont été extraites.

La figure II-6 présente deux exemples de topographies de surface AFM réalisées sur papier Powercoat HD.

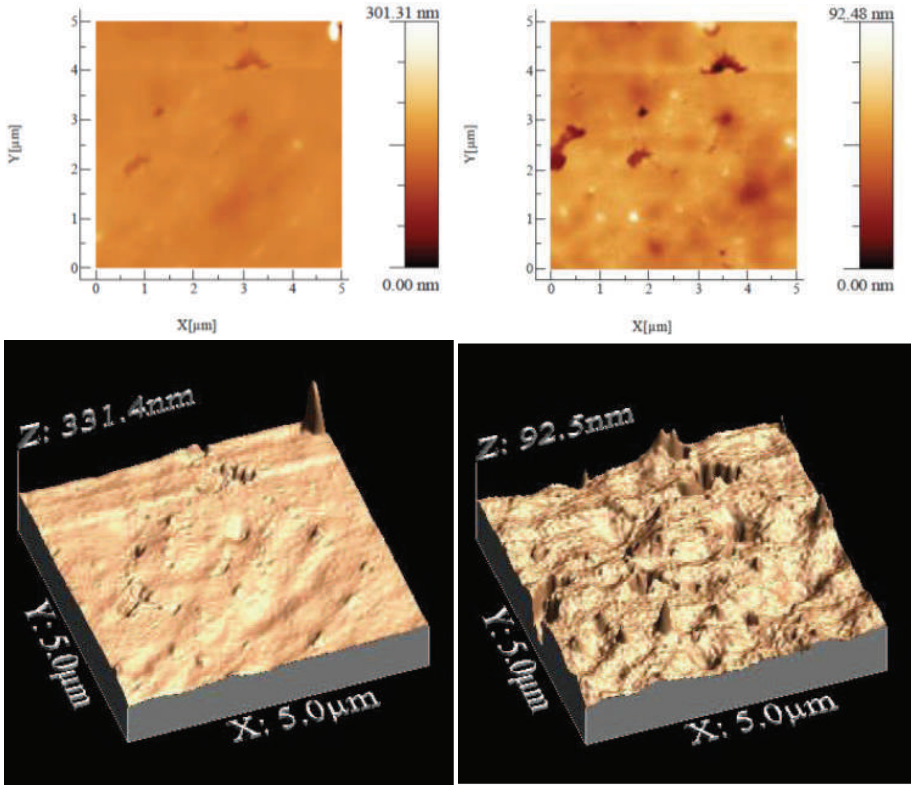


Figure II-6. Exemples de mesures AFM sur papier Powercoat HD

Après traitement, les rugosités moyennes Ra et Rms sont de 6,3 et 9,3 nm, respectivement. Ainsi, le transfert de la couche permet bien d'obtenir un fort lissage de la surface du papier, et rend son utilisation compatible avec l'électronique imprimée.

Un papier typique étant majoritairement constitué de fibres cellulosiques d'un diamètre compris entre 20 et 40 µm et d'une longueur de 1 à 3 mm. Il difficile d'obtenir une rugosité inférieure au micromètre sans recourir à des procédé de couchage successifs et de calandrage [13-15]. Une rugosité moyenne inférieure à 10 nm constitue, pour un papier, une réelle avancée technique. Par comparaison, les rugosités R_a et R_{ms} des films plastiques sont de l'ordre de 1 à 40 nm selon les grades, soit une rugosité comparable à celle du Powercoat HD [11, 16].

II.3.5 Énergie du surface

En électronique imprimée, l'énergie de surface des substrats est une propriété très importante qui conditionne l'étalement et l'adhésion des encres. C'est pourquoi des mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre composé d'une seringue et d'un

tube capillaire, d'une source de lumière et d'une caméra (DAT 1100, Fibro System AB, SE). Deux liquides de référence avec une tension superficielle et des composantes polaires et dispersives connues, ont été utilisés : l'eau distillée et le diiodométhane. La goutte est éjectée à la surface du substrat tandis que l'angle de contact est mesuré toutes les 0,01 s pendant 0,1 s puis toutes les 0,1 s pendant 6 secondes. L'énergie de surface est ensuite calculée en utilisant le modèle de Wu pour des angles pris 1 s après l'éjection de la goutte.

L'énergie de surface totale d'un solide est la somme d'une composante dispersive γ_S^d et d'une composante polaire γ_S^p. L'équation de Wu relie, pour un liquide de référence donné, les deux composantes à l'angle de contact θ [17].

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 4\left(\frac{\gamma_L^d\gamma_S^d}{\gamma_L^d+\gamma_S^d} + \frac{\gamma_L^p\gamma_S^p}{\gamma_L^p+\gamma_S^p}\right) \qquad \text{(II.4)}$$

Le tableau II-5 présente les angles de contact obtenus avec les deux liquides sur le Powercoat HD et le HS-PET ainsi que les composantes dispersives et polaires, et l'énergie de surface totale extraites à partir de l'équation (II.4). Les angles de contact résultent d'une moyenne effectuée sur 10 mesures, le coefficient de variation est inférieur à 5%.

	Angle de contact		**Énergie de surface [mJ.m^{-2}]**		
	Eau distillée	**Diiodométhane**	γ_S^d	γ_S^p	γ_S
Powercoat HD	89,2°	47,9°	36,4	5,3	41,7
HS-PET	61,7°	39,6°	40,3	16,9	57,2

Tableau II-5. Angles de contact, composantes polaires, dispersives et énergie de surface des substrats (1 s après éjection)

L'énergie de surface du powercoat HD est inférieure à celle du HS-PET. Afin d'éviter les phénomènes de démouillage lors de l'impression, il convient que la tension superficielle des encres soit inférieure à celle du substrat.

II.3.6 Caractérisation de l'absorption optique

Pour chaque substrat, des mesures de transmission et de réflexion ont été réalisées entre 250 à 2400 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS/IR (Lambda 950, Perkin Elmer), équipé d'une sphère d'intégration (cf. Figure II-7). L'absorption est ensuite calculée en utilisant la formule suivante :

$$Absorption\ (\%) = 100 - [Transmission(\%) + Réflexion(\%)] \qquad \text{(II.5)}$$

On constate que bien qu'ayant des spectres de réflexion et de transmission assez différents, les deux substrats ont des spectres d'absorption assez similaires. En effet, les deux substrats ont une forte absorption dans le proche UV, ils sont quasi transparents entre 500 et 1300 nm (Visible et proche infrarouge) et leur absorption augmente dans l'infrarouge moyen.

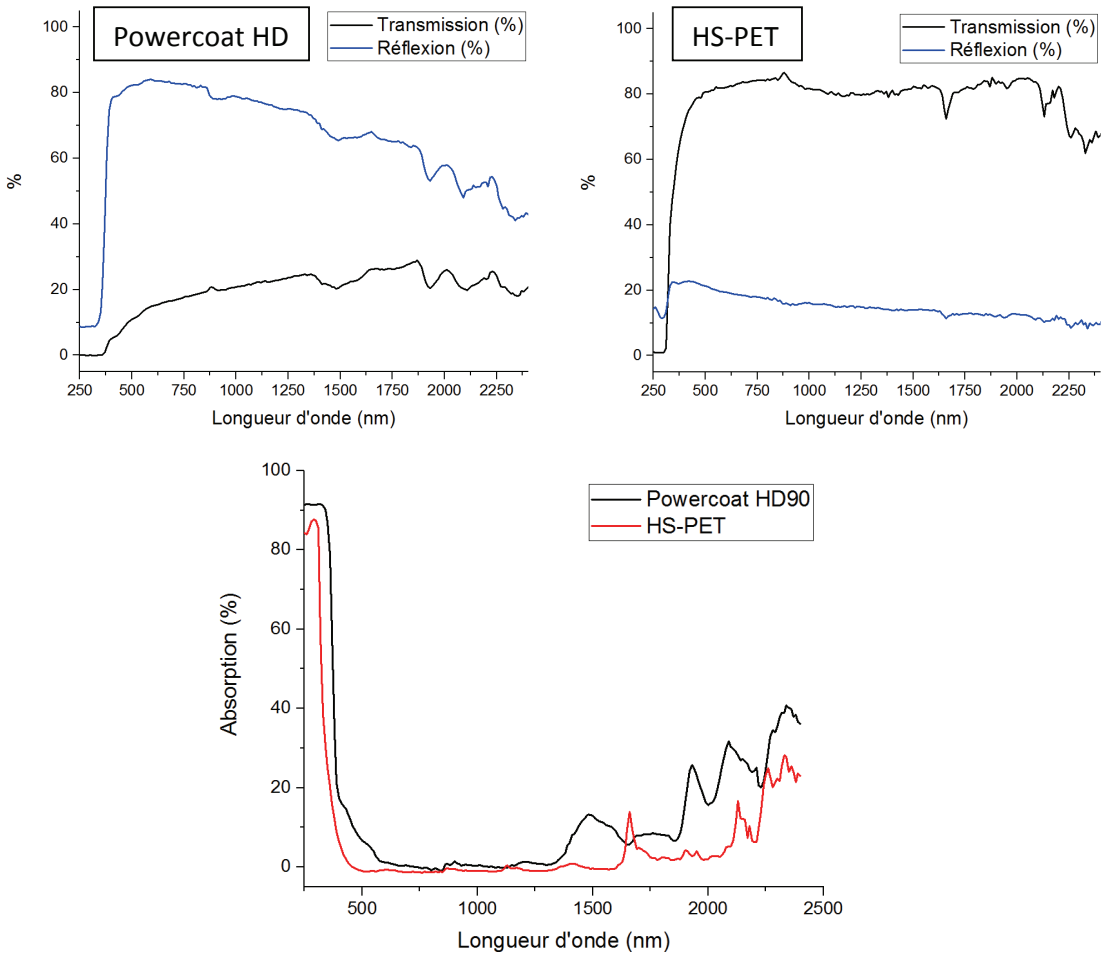


Figure II-7. Courbes de transmission, de réflexion et d'absorption des substrats

Ce sont ces propriétés spécifiques d'absorptions, qui seront exploitées par la suite afin de mettre en œuvre des techniques de recuits sélectifs des encres conductrices. En effet, en travaillant avec des rayonnements compris dans la zone visible-proche IR, l'échauffement des substrats peut être minimisé.

II.4. Propriétés thermiques

II.4.1 Analyse mécanique dynamique

Une analyse mécanique en mode dynamique (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) a été menée sur papier Powercoat HD ainsi que sur différents films polymères. Cette caractérisation permet d'apprécier l'évolution des propriétés mécaniques des substrats lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique. Les analyses ont été réalisées en fluage sur un équipement DMA (RS3, TA Instrument) à une fréquence de 1 Hz. Les échantillons ont été découpés en bandelettes rectangulaires de 5 x 10 mm² et une rampe de température de 3 °C/min a été appliquée entre 50 et 250°C. La figure II-8 présente les mesures de DMA réalisées.

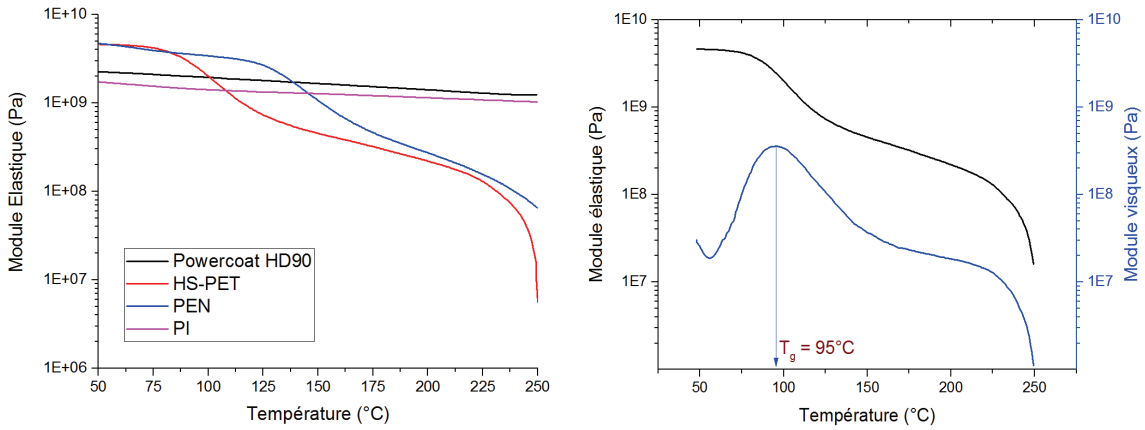


Figure II-8. Analyse mécanique dynamique sur différents substrats souples (à gauche). Module élastique et module visqueux du HS-PET (à droite)

On observe une légère décroissance quasi linéaire du module élastique entre, 50 et 250°C du papier Powercoat HD et du polyimide. Ce dernier est réputé pour sa très bonne stabilité à la température jusqu'à environ 300°C. Cependant, le polyimide a été exclu de cette étude du fait de son coût, environ 30 cents/dm², bien trop élevé pour la production de masse d'antennes NFC.

En ce qui concerne les substrats polymères HS-PET et PEN, plus abordables en terme de coût et largement utilisés en électronique imprimée, on observe une chute rapide du module élastique dès lors que l'on dépasse la température de transition vitreuse (T_g). Cette dernière est déterminée en relevant la température correspondant au maximum de module de perte, elle est respectivement de 95°C et 130°C pour le HS-PET et le PEN (cf. figure II-8). On observe en outre une température de fusion du HS-PET de l'ordre de 245°C.

Ainsi, pour ne pas occasionner de déformation irréversible du substrat, la température maximale devra rester faible sur HS-PET et PEN tandis que des substrats comme le Powercoat HD et le Polyimide pourront permettre des traitements thermiques à plus haute température. Pour déterminer la température maximale d'utilisation du papier Powercoat HD, d'autres paramètres seront à prendre en compte tel que son jaunissement. Cependant, cette caractérisation mécanique montre la possibilité de résister à des pics de températures de l'ordre de 250°C sur des temps courts, comme c'est par exemple le cas d'une brasure.

II.4.2 Retrait dimensionnel en température

Une méthode interne a été mise au point chez Arjowiggins afin de quantifier le retrait dimensionnel du papier Powercoat HD lors d'un traitement thermique à l'étuve. Le mode opératoire est le suivant :

- Une croix de 12 cm est tracée sur un échantillon de papier de 14 x 14 cm² préalablement conditionné 24h à 23°C – 50% HR.
- La feuille est scannée à 600 dpi, et constitue l'état de référence.
- La feuille est ensuite étuvée aux conditions d'essais souhaitées.

- A la sortie de l'étuve, la feuille est placée dans un dessiccateur pour être transportée jusqu'au scanner, elle est ensuite immédiatement scannée de nouveau.
- La feuille est reconditionnée 24h à 23°C – 50% HR puis scannée une dernière fois afin de mesurer le retrait résiduel après reprise de son humidité.
- Les images sont ensuite traitées dans le logiciel Adobe Photoshop, en superposant l'état de référence avec les images obtenues après étuvage et après reconditionnement. Il est ainsi possible en relevant les coordonnées des pixels aux extrémités de la croix de quantifier le retrait.

La longueur des lignes est déterminée à 1 pixel (42,3 µm) près pour une longueur de ligne de 12 cm soit, une erreur de 0,04%. Le retrait moyen est calculé en faisant la moyenne de 5 mesures.

La mesure a été réalisée pour deux conditions d'étuvage :

- 200°C – 10 minutes : recuit étuve maximale admissible sur le papier Powercoat HD
- 150°C – 30 minutes : conditions pour lesquelles le retrait du HS-PET est explicité dans sa fiche technique

Et dans les deux directions du papier sens marche ou sens machine (SM), et sens travers (ST). En effet, le procédé de fabrication du papier implique une anisotropie de ses propriétés mécaniques de par une orientation préférentielle des fibres cellulosiques dans le sens marche.

Le tableau II-6 présente les résultats des mesures de retrait sur Powercoat HD.

		200°C – 10 min	**150°C – 30 min**
Retrait immédiatement après recuit [%}	**SM**	-0,46	-0,43
	ST	-0,89	-0,88
Retrait résiduel après reconditionnement 24h [%]	**SM**	-0,14	-0,14
	ST	-0,17	-0,18

Tableau II-6. Mesures du retrait dimensionnel du Powercoat HD lors d'un traitement thermique à l'étuve

Le retrait est moins marqué dans le sens marche du fait de l'orientation préférentielle des fibres dans ce sens du papier. Il est équivalent pour les deux conditions de recuit. En effet, ce retrait correspond à la contraction du papier du fait de la perte de son humidité. Ainsi, il semblerait que le retrait soit équivalent dès lors que les conditions de recuit sont suffisantes pour permettre l'évaporation totale de l'eau libre présente dans le papier. Lors du reconditionnement, le papier se remet en équilibre avec son environnement et récupère son humidité. Le retrait résiduel est de l'ordre de 0,15% ce qui est légèrement supérieur au retrait résiduel du HS-PET, après un traitement thermique de 30 minutes à 150°C, avec respectivement 0,1 et 0,02% en SM et ST (cf. annexe 1).

II.4.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique est la grandeur qui caractérise la facilité avec laquelle le transport de la chaleur s'effectue des zones chaudes aux zones froides d'un matériau. La conductivité thermique des substrats a été mesurée à l'aide d'un conductivimètre thermique à deux fluxmètres (Captec). Le fonctionnement de ce dispositif est schématisé sur la Figure II-9.

Le système se compose d'un élément chauffant électrique de surface 50 x 50 mm² surmonté d'une mousse isolante et d'une masse, de deux fluxmètres (inférieur et supérieur), de thermocouples en série permettant la mesure de la différence de température (ΔT) entre les deux faces de l'échantillon et d'un radiateur permettant de dissiper la chaleur qui traverse l'échantillon.

Les flux inférieur, supérieur et le ΔT sont mesurés à l'aide de microvoltmètre de précision (MS8218, Mastech). La sensibilité des fluxmètres, donnée par le constructeur de l'appareil est de 9,24 $\mu V.W^{-1}.m^2$ et de 9,86 $\mu V.W^{-1}.m^2$ pour les fluxmètres inférieur et supérieur, respectivement. Celle des thermocouples en série pour la mesure du ΔT est de 544 µV/°C.

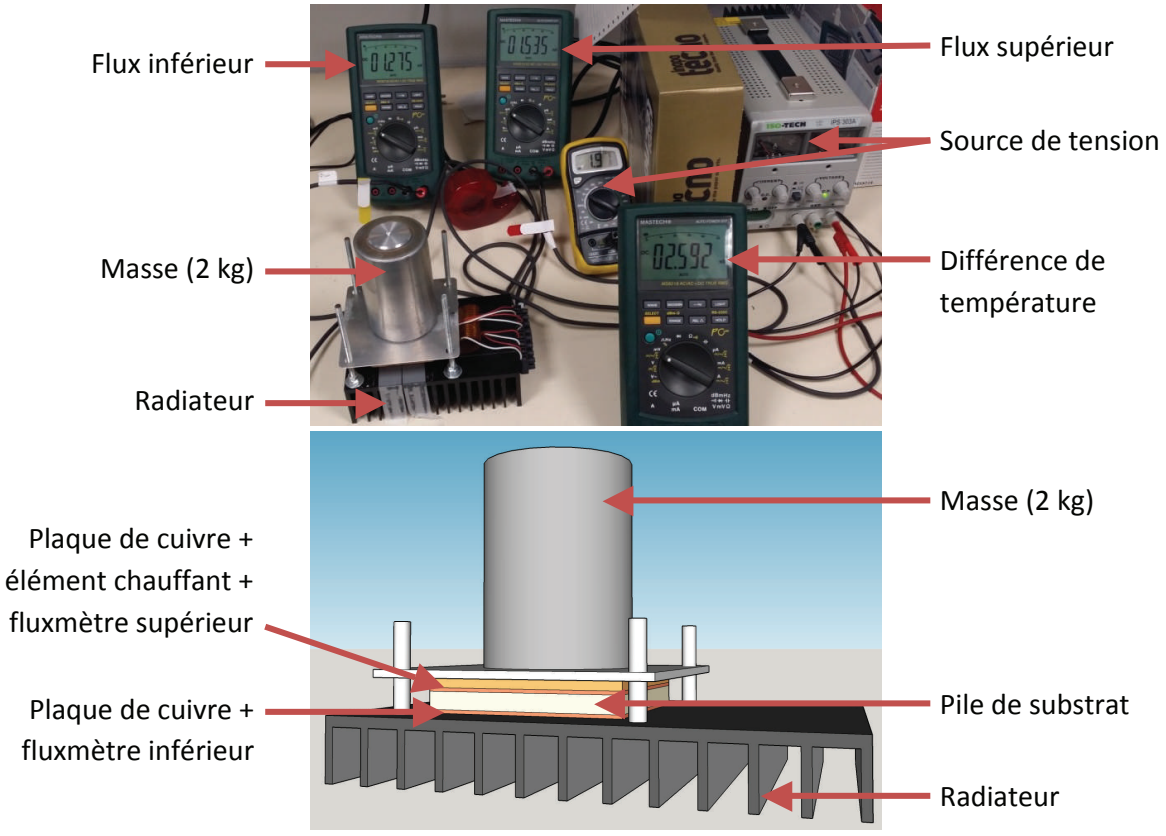


Figure II-9. Description du dispositif permettant la mesure de la conductivité thermique

La densité de flux de chaleur (φ), qui correspond au flux de chaleur traversant une surface donnée s'exprime de la manière suivante :

$$\varphi = \frac{\lambda}{e} * \Delta T \qquad \text{(II.6)}$$

Où λ est la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), e l'épaisseur de l'échantillon (m) et ΔT la différence de température entre les deux faces (K).

A partir de l'équation (II.6), on exprime la résistance thermique surfacique apparente $R_{apparent}$ ($m^2.K.W^{-1}$), qui correspond à la somme de la résistance thermique de l'échantillon et de la résistance de contact entre l'échantillon et la plaque de cuivre :

$$R_{apparent} = R_{échantillon} + R_{contact} = \frac{e}{\lambda_{apparent}} = \frac{\Delta T}{\varphi}$$

Finalement,

$$\frac{\Delta T}{\varphi} = \frac{1}{\lambda_{échantillon}} * e + R_{contact} \qquad \text{(II.7)}$$

Pour chaque substrat, les mesures sont donc réalisées sur cinq empilements de différentes épaisseurs, à une température ambiante de 19°C. La conductivité thermique et la résistance de contact sont ensuite obtenues par régression linéaire en traçant la courbe $\Delta T/\varphi_{avg}$ en fonction de l'épaisseur. Avec φ_{avg} étant la moyenne du flux inférieur et du flux supérieur.

Pour chaque empilement, le mode opératoire est le suivant :

- Découpe précise des feuilles au format 50*50 mm et mesure de l'épaisseur de l'empilement avec un palpeur micrométrique.
- Alignement de l'empilement entre les deux plaques de cuivre et mise en place de la masse de 2 kg.
- Mise sous tension de l'élément chauffant. Réglage de la tension pour obtenir un ΔT le plus proche de 5°C (recommandation du fournisseur).
- Attente de la stabilisation du ΔT et des flux avant de relever les valeurs (≈ 20 minutes).

La figure II-10 présente, pour les deux substrats, la régression linéaire sur les courbes de $\Delta T/\varphi_{avg}$ en fonction de l'épaisseur. Le tableau II-7 présente l'épaisseur des empilements, le ΔT, les flux et les valeurs obtenues pour la résistance de contact et la conductivité thermique.

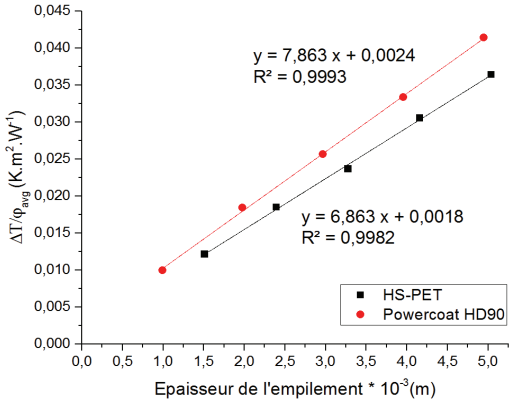


Figure II-10. Régression linéaire pour le calcul de la conductivité thermique

On observe une très bonne linéarité des mesures expérimentales. L'inverse de la pente permet d'extraire la conductivité thermique du substrat et l'ordonnée à l'origine représente la résistance de contact de l'échantillon avec les plaques de cuivre. En réalité, étant donné que la mesure est faite sur une pile de substrat, une résistance de contact entre chaque

feuille qui compose l'empilement existe. Cependant, ces résistances de contact sont très faibles et peuvent être négligées. En effet, les substrats étant fins et souples, la présence d'une masse permet aux différentes épaisseurs de bien se conformer les unes avec les autres. Dans tous les cas, ces résistances de contact sont inférieures à la résistance de contact entre l'échantillon et la plaque de cuivre rigide, déjà très faible (≈ 0,002 $K.m^2.W^{-1}$).

	Nb de feuilles	Epaisseur [mm]	ΔT [K]	φ_{sup} [$W.m^{-2}$]	φ_{inf} [$W.m^{-2}$]	φ_{avg} [$W.m^{-2}$]	λ [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	$R_{contact}$ [$K.m^2.W^{-1}$]
HS-PET	12	1,51	4,9	410	398	404	**0,146**	0,0018
	19	2,39	4,97	275	262	269		
	26	3,28	4,97	212	208	210		
	33	4,16	4,99	172	155	163		
	40	5,04	5,07	146	129	138		
Powercoat HD	11	0,99	4,9	502	485	494	**0,127**	0,0024
	22	1,98	4,92	274	260	267		
	33	2,97	4,9	199	184	191		
	44	3,96	4,95	156	141	149		
	55	4,95	4,94	127	111	119		

Tableau II-7. Détail des points de mesure, conductivité thermique et résistance de contact

Le tableau présente également les flux de chaleur aux extrémités de la pile de substrat. Si l'ensemble de la chaleur était transmise par conduction, de l'élément chauffant au radiateur dans l'axe Z, les flux supérieurs et inférieurs seraient parfaitement égaux. On observe un flux inférieur toujours légèrement plus faible que le flux supérieur ce qui montre qu'il existe des pertes latérales dans les axes X et Y. C'est pourquoi le calcul de la conductivité thermique est effectué à partir du flux moyen qui traverse l'échantillon.

On observe une résistance de contact entre les plaques de cuivre et l'échantillon, légèrement supérieure pour le papier Powercoat HD. Ceci s'explique par une rugosité macroscopique plus importante du papier par rapport au HS-PET. La conductivité thermique du papier Powercoat est inférieure à celle du HS-PET, ce provient notamment de la présence d'un volume non négligeable d'air dans sa structure. Cette valeur de 0,127 $W.m^{-1}.K^{-1}$, est cohérente avec les données issues de la littérature (cf. tableau II-8).

Référence	Type de papier	Conductivité thermique [$W.m^{-1}.K^{-1}$]
MacAdams, 1954 – [19]	Type de papier non précisé	0,130
Kirk et al., 1972 – [20]	Formettes de pâte sulphite Blanchie à différent degrés De raffinage (22 à 75°SR)	0,084 à 0,117
Depoy, 1972 – [21]	Papier sec	0,121
	Papier à 8% d'humidité	0,161
Kerekes, 1979 – [22]	Journal non calandré (459 kg/m^3)	0,119
	Journal calandré (658 kg/m^3)	0,169
Kartovaara et al, 1985 – [23]	Formettes de pâte kraft de bouleau Blanchie (22 à 69°SR)	0,063 à 0,162
Guerin, 2000 – [24]	Formette obtenues à partir de différentes pâtes cellulosiques	0,10 à 0,18

Tableau II-8. Valeurs de conductivités thermiques du papier issues de la littérature

De la même manière, on trouve pour le HS-PET une conductivité thermique de 0,146 $W.m^{-1}.K^{-1}$ ce qui est en accord, avec la fiche technique du PET (0,15 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et avec la littérature qui donne plus généralement pour le PET une fourchette de 0,15 à 0,25. [11, 18].

II.4.4 Capacité calorifique massique

La capacité calorifique massique est une propriété qui décrit la facilité avec laquelle un matériau absorbe de la chaleur venue de l'extérieur. Elle correspond à la quantité de chaleur requise pour élever la température d'un gramme de matière de 1°C.

La mesure de la capacité calorifique du papier Powercoat, n'a pu être menée. Elle peut cependant être estimée à partir des valeurs que l'on trouve dans la littérature.

Hatakeyama et al. [25] ont étudié la capacité calorifique de la cellulose en fonction de sa cristallinité. L'étude a montré que le C_p augmentait linéairement avec la température, tandis qu'il diminuait avec la cristallinité de la cellulose. Le C_p est d'environ 1,5 $J.g^{-1}.K^{-1}$ à 25°C et de 2 $J.g^{-1}.K^{-1}$ à 150°C. Paltakari et al. [26] ont, quant à eux, étudié les C_p de pâtes cellulosiques. Leurs travaux ont montré une évolution similaire à celle obtenue pour la cellulose avec un C_p d'environ 1 $J.g^{-1}.K^{-1}$ à 20°C et de 1,3 $J.g^{-1}.K^{-1}$ à 90°C. Kiiskinen et al. [27] ont mesuré les C_p, entre 30 et 125°C, de papiers préalablement étuvés. L'étude n'a pas montré de différences majeures entre les papiers issus de différentes pâtes et a montré, de même, une forte dépendance à la température avec des valeurs de C_p d'environ 1,2 $J.g^{-1}.K^{-1}$ à 30°C et de 2 $J.g^{-1}.K^{-1}$ à 125°C. Pour finir, David Guérin dans sa thèse [24], a mis en place et appliqué un protocole de mesure du Cp de différents papiers LWC entre 25 et 250°C. Etant donné que l'allure de la courbe présentait un pic du à l'évaporation de l'eau du papier, il a tenu compte de l'humidité initiale pour corriger ses courbes et a proposé une expression du C_p des papiers secs sous forme de fonction affine, valable entre 100° et 200°C :

$$Cp\ [J.g^{-1}.K^{-1}] = A.T + B \qquad (II.7)$$

Avec A compris entre 0,0056 et 0,0075 et B entre 1,1 et 1,2. La valeur de Cp mesurée à 25°C sur des papiers humides est comprise entre 1,4 et 1,5 $J.g^{-1}.K^{-1}$.

Globalement, à partir de la littérature, les matériaux ligno-cellusiques ont un Cp de l'ordre de 1,4 à 1,5 $J.g^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante et d'environ 2 $J.g^{-1}.K^{-1}$. à 120°C.

Pour ce qui est des substrats PET, leur capacité calorifique massique varie généralement de 0,7 à 1,4 $J.g^{-1}.K^{-1}$ [18]. Pour le film HS-PET considéré, elle est de 1,17 $J.g^{-1}.K^{-1}$ [11]. Ainsi, le Cp du HS-PET est environ 20% inférieur à celui d'un papier ce qui pourra conduire à des différences de comportement lors de l'étape de recuit, et plus particulièrement pour les méthodes de recuit sélectives. En effet, si la capacité calorifique est plus élevée, l'élévation de température du support, due à la dissipation de chaleur de la de ligne imprimée, sera plus limitée.

III. CARACTERISATION DES ENCRES UTILISEES

III.1. Nomenclature

Dans un souci de simplification, le choix a été fait pour les parties suivantes, de mettre en place une nomenclature permettant de désigner les encres par un code simple, en s'affranchissant de leur dénomination commerciale. Cette référence est basée sur le procédé d'impression associé à l'encre : « F » pour flexographie et « S » pour sérigraphie et sur le type de particules qui la compose : « n » pour nanoparticules, « µ » pour microparticules et « a » pour alliage.

III.2. Flexographie

III.2.1 Encres utilisées

En flexographie, deux encres commerciales à base aqueuse ont été considérées, l'une est composée de plaquettes d'argent micrométriques (Fµ), l'autre est composée de nanoparticules d'argent (Fn).

Le tableau II-9 présente les principales propriétés ces encres, extraites de leurs fiches techniques respectives ainsi que leur prix pour des quantités de l'ordre de 5 kg.

	Fn	**Fµ**
Désignation commerciale	**PFI - 722**	**CXT – 0346**
Producteur	Novacentrix / PChem, USA	SunChemical Ltd, UK
Type de particules	Nanoparticles d'argent	Plaquettes d'argent micrométriques
Solvant(s)	Eau	Eau
Extrait sec [%]	65 ± 2	75 ± 2
Densité	2,2	2,0
Viscosité (20°C) [mPa.s]	130 à 1000 s^{-1}	400 – 600 (Brookfield)
Conditions de recuit préconisées	140°C (min 80°C) 10 à 60 s	Sécheurs à air chaud standards des presses flexographiques + infrarouge en option
Resistivité [µΩ.cm]	5 à 7	< 37,5
Coût [€.kg^{-1}]	1600 - 1700	850

Tableau II-9. Principales propriétés des encres flexographiques utilisées (données fabricants)

Concernant les conditions de recuit préconisées, on remarque que l'encre à microparticules est formulée de telle manière à être séchée par les sécheurs à air chaud typiquement présents sur les presses graphiques. La fiche technique invite cependant à un post-traitement aux infrarouges afin d'obtenir de meilleures performances électriques. Pour l'encre à base de

nanoparticules, la température de recuit préconisée doit être au minimum de 80°C, ce qui est compatible avec l'utilisation de films plastiques tel que le PET.

Du point de vue du rapport prix/performances, on remarque que l'encre nanoparticules Fn a une résistivité annoncée environ 5 fois inférieure à celle de l'encre à base de microparticules Fμ, et cela pour un coût deux fois supérieur. A ce stade préliminaire, il est encore difficile de résoudre l'équation économique d'autant plus que la grande différence de taille des particules conduira certainement à des films d'encres, à même épaisseur, d'une porosité différente ne contenant donc pas la même quantité d'argent.

III.2.2 Taille des particules

Pour évaluer la taille des particules qui composent les encres, des clichés au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisés à la surface d'échantillons imprimés sur Powercoat HD, mais non recuits (MEB Ultra 55, Carl Zeiss Microscopy). Les échantillons sont initialement séchés après l'impression à 50°C pendant 10 secondes. La figure II-11 présente les images obtenues pour les deux types d'encres

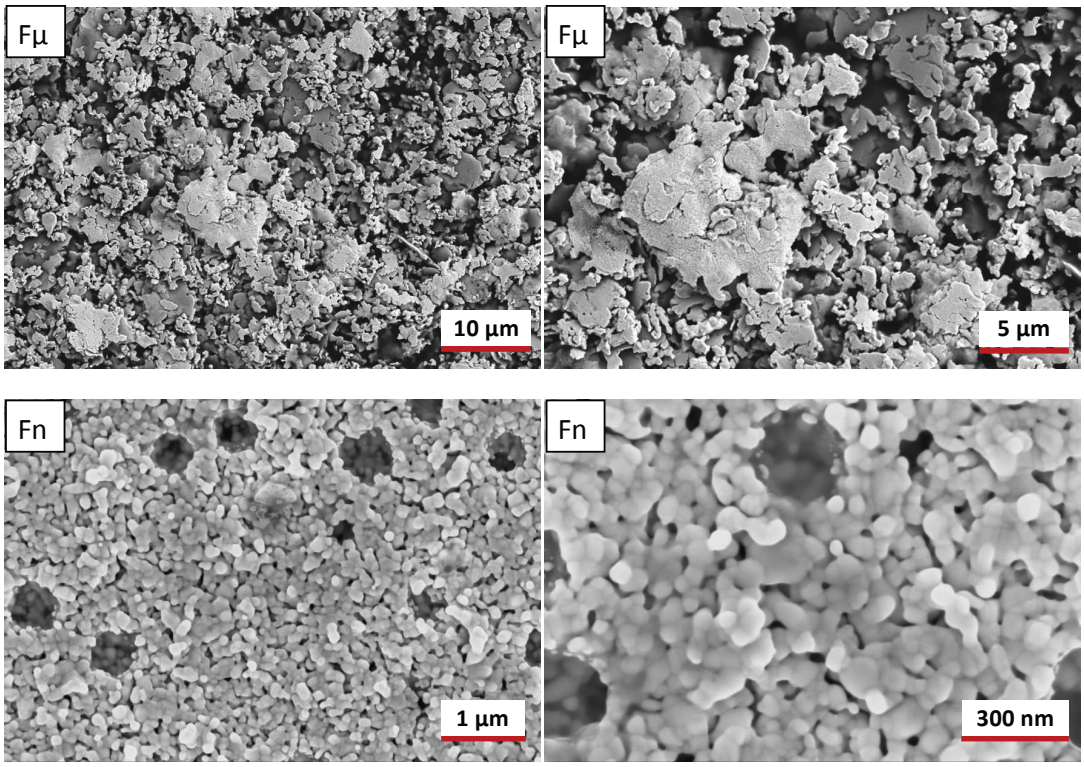


Figure II-11. Image MEB réalisées à la surface d'échantillons imprimés et séchés à 50°C pendant 10 secondes (Flexographie)

Pour l'encre Fμ, on observe des particules d'argent majoritairement en forme de plaquettes. La distribution de taille est assez large avec des particules comprises entre 0,5 et 10 micromètres.

La seconde encre est constituée de particules d'argent nanométriques, de forme sphérique. Leurs diamètres sont compris entre 20 et 100 nm avec une valeur moyenne de l'ordre de 30 à 50 nm.

III.2.3 Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des encres flexographiques ont été caractérisées à l'aide d'un rhéomètre (MCR-302, Anton Paar GmbH). Les mesures ont été réalisées à une température constante de 25°C, avec une géométrie cône-plan (0,5°; diamètre 50 mm; entrefer : 0,102 mm). La figure II-12 présente l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour les deux encres.

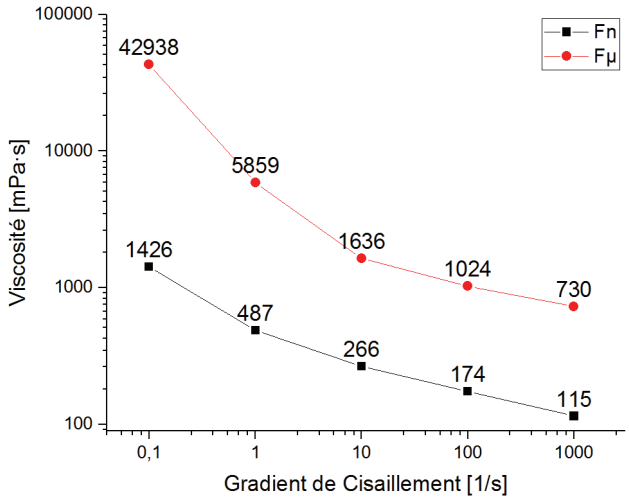


Figure II-12. Viscosité en fonction du gradient de cisaillement des encres flexographiques

On remarque que l'encre Fμ est nettement plus visqueuse que l'encre nanoparticules ce qui est cohérent avec un extrait sec supérieur de 10 % (cf. tableau II-9). En effet, il a été montré que plus la concentration en particules est élevée, plus la viscosité augmente, du fait d'une plus forte interaction entre les particules [28].

Les deux encres présentent un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que leur viscosité chute lorsque le gradient de cisaillement augmente [29].

III.2.4 Composition et analyses TGA/DTA

Outre les plaquettes d'argent et l'eau, l'encre Fμ contient une résine acrylique qui permet de lier les particules et d'assurer une bonne adhésion avec le substrat. Il est probable que l'encre contienne aussi un faible pourcentage d'additifs propriétaires afin d'ajuster la rhéologie. De la même manière, l'encre Fn contient 5 à 10 % d'additifs, surfactants, liants propriétaires et encapsulant permettant de limiter l'agglomération des nanoparticules et ainsi de stabiliser leur dispersion.

Le tableau II-10 présente les constituants connus des encres, leur fraction massique et leur température de dégradation lorsqu'elle est connue.

	Constituants	Fraction massique (%)	T° de dégradation
Fμ	Plaquette d'argent (1 à 10 µm)	65 – 70	/
	Eau	25 - 30	100°C
	Résine acrylique	5 - 10	Pas de donnée
Fn	Nanoparticules d'argent (taille moyenne < 50 nm)	60 - 65	/
	Eau	25 - 35	100 °C
	Liant (propriétaire)	< 5	Pas de donnée
	Surfactants (propriétaire)	< 3	Pas de donnée
	Additifs (propriétaire)	< 2	Pas de donnée

Tableau II-10. Constituants connus des encres flexographiques, fraction massique et température de dégradation (données fournisseurs)

Afin de caractériser le comportement des encres lorsqu'elles sont soumises à un recuit thermique, des mesures de thermogravimétrie et de calorimétrie différentielle TGA/DTA (STA 6000, Perkin Elmer) ont été menées sur les différentes encres afin d'identifier les pertes de masse et le pourcentage réel d'argent qu'elles contiennent. Les caractérisations ont été réalisées sous un flux d'air pour une rampe de température de 10°C par minute. La masse initiale des échantillons est de l'ordre de 40 mg.

La figure II-13 présente, les courbes de TGA/DTA représentant la variation de masse et le flux de chaleur des encres en fonction de la température. Les courbes sont données jusqu'à 600°C car au-delà de cette température plus aucune perte de masse n'est observée.

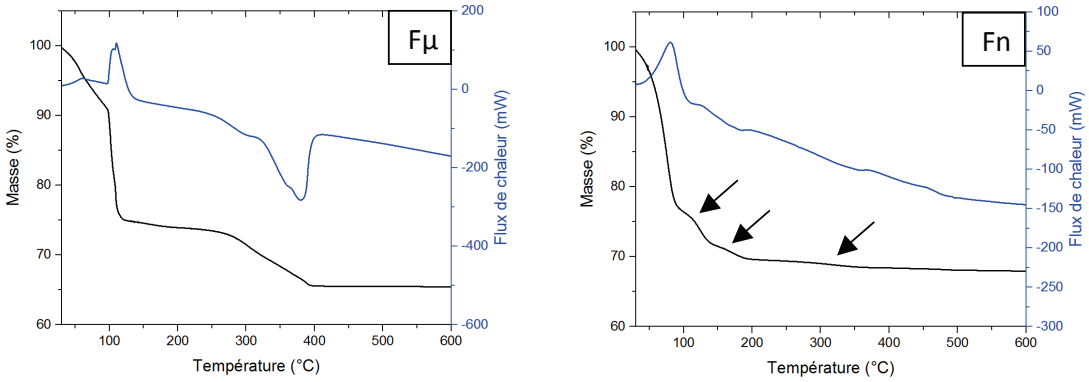


Figure II-13. Courbes de TGA/ DTA des encres flexographiques

Pour les deux encres, une importante perte de masse de l'ordre de 25% est observée aux alentours de 100°C, ce qui correspond à l'évaporation de l'eau.

En ce qui concerne l'encre Fn, on observe à partir de 120°C de faibles pertes de masses de l'ordre de 2 à 3%. Cela est attribué à la dégradation des différents composés organiques de l'encre (encapsulant, additifs, liants). Au-delà de 600°C, ces composants organiques sont détruits et il ne reste plus que l'argent, le pourcentage de masse restante est alors de 65,8%.

Pour l'encre Fμ, on observe sur la courbe de flux de chaleur plusieurs diminutions endothermiques entre 250 et 400°C, conjointement à une perte de masse de 8%. Cette

dernière est très probablement associée à la dégradation de la résine acrylique. La figure II-14 permet de faire un gros plan sur cette zone de la courbe de flux de chaleur et de déterminer ce qui ressemble à une température de transition vitreuse à 276°C, par la méthode des tangentes [30,31]. Cependant, une T_g supérieure à 250°C paraît être un peu élevée pour une résine acrylique. Il serait alors intéressant d'isoler ce liant par centrifugation afin de mener de plus amples analyses sur sa composition par des mesures FTIR et RAMAN. La cuvette observée entre 330 et 400°C correspond pour sa part à la dégradation de la résine, et à une température de fusion de 380°C.

Au-delà de 600°C le pourcentage de masse restante, correspondant à l'argent, est de 65,4% pour l'encre Fμ,

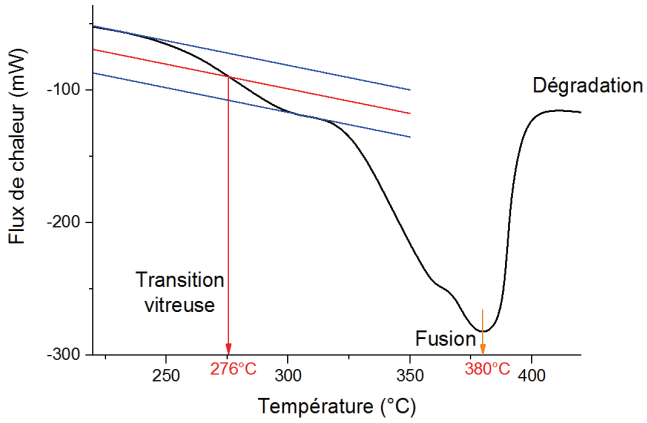


Figure II-14. Courbes de DTA de l'encre Fμ entre 220 et 420°C (dégradation de la résine thermoplastique)

Le tableau II-11 permet de comparer les résultats des caractérisations TGA/DTA des encres avec l'extrait sec et les fractions massiques d'argent et de liant données par le fournisseur.

		Fμ	Fn
Extrait sec annoncé [%]		75 ± 2	65 ± 2
Fraction massique [%]	Argent	65 - 70	60 - 65
	Liant	5 - 10	< 5%
	TGA à 900°C	**65,4**	**65,8**

Tableau II-11. Extrait sec et fractions massiques d'argent et de liant donnés par les fournisseurs et TGA à 900°C

La mesure d'extrait sec est généralement réalisée à une température comprise entre 150 et 200°C et inclut donc à minima l'argent et le liant. Pour l'encre Fμ, on observe bien un plateau entre 100 et 250°C correspondant à un extrait sec de 75%. Pour l'encre Fn, l'extrait sec serait plutôt de l'ordre de 70% et non de 65% comme annoncé par le fournisseur. Le vieillissement de cette encre pourrait expliquer l'augmentation de l'extrait sec dans ce cas. En effet, l'évaporation de l'eau contenue dans l'encre avec le temps provoque une augmentation de sa concentration.

En ce qui concerne la fraction massique d'argent obtenue au-delà de 600°C, les valeurs relevées sont en accord avec les fourchettes données par les fournisseurs. On constate que les fractions d'argent sont similaires pour les deux encres, la différence de près de 10% des extraits secs s'explique alors par une plus forte proportion de liants dans l'encre Fμ.

III.2.5 Caractérisation de l'absorption optique

Les mesures de spectrométrie UV/VIS/IR ont été réalisées pour chaque encre, dans les conditions décrites précédemment pour les substrats. L'analyse a été réalisée sur des aplats d'encre carrés de 3 mm de côté, imprimés strictement dans les mêmes conditions que les motifs servant par la suite à l'étude du recuit (cf. Chapitre III).

En réalité, l'absorption d'une encre est mesurée sur un substrat donné (Powercoat HD ou HS-PET) et ne peut ainsi être complètement dé-corrélée de celle de ce dernier. Cependant, l'influence du substrat est d'autant plus faible que la transmission du film d'encre baisse.

La figure II-15 présente les résultats de caractérisation optiques, pour les deux encres.

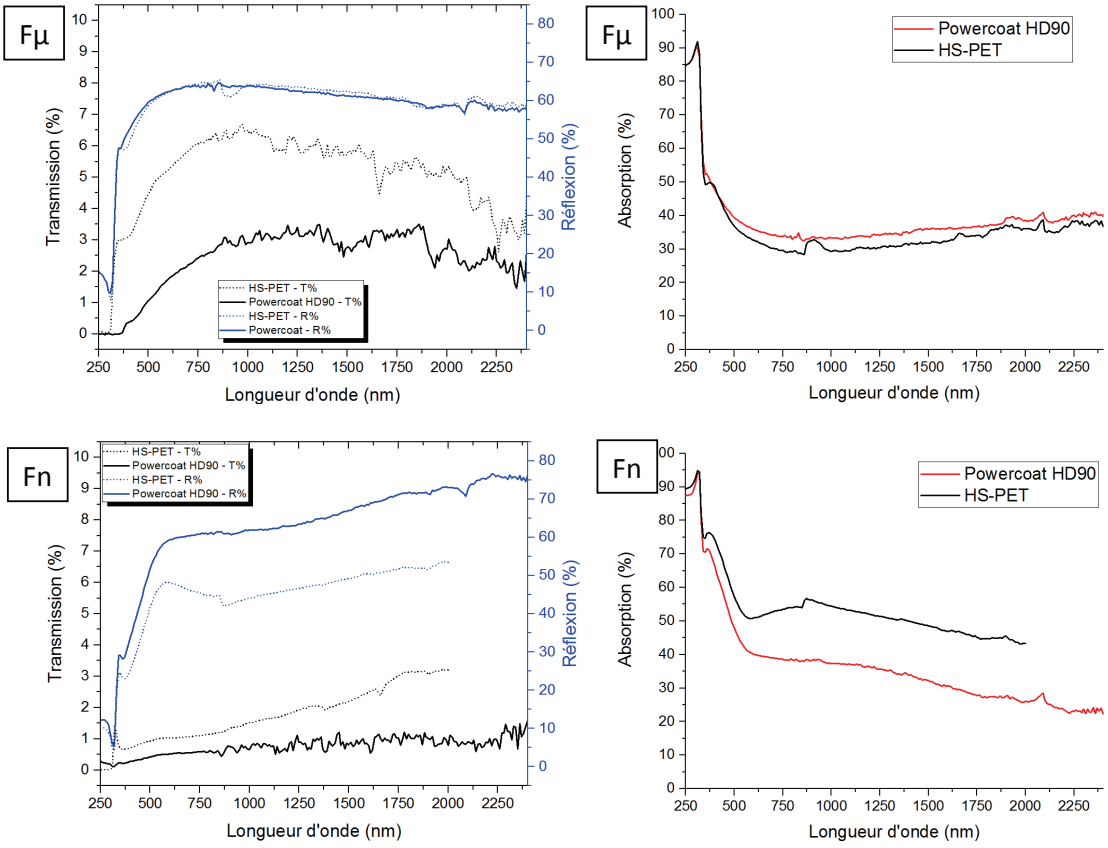


Figure II-15. Courbes de transmission, réflexion et absorption des encres flexographiques, séchées à 50°C pendant 10 secondes, sur Powercoat HD et HS-PET

De manière générale, on remarque que la transmission est toujours très faible (inférieure à 5%). De plus, elle est à chaque fois légèrement plus importante sur HS-PET que sur papier Powercoat HD. On attribue ce résultat au fait que le substrat sur lequel est déposée l'encre

est plus transparent (cf. figure II-7). Sur un même substrat la réflexion est, quant à elle, plus importante pour l'encre à base de nanoparticules.

Pour l'encre Fμ, l'absorption lumineuse est située entre 30 et 40% sur toute la gamme spectrale, à partir du visible. Cette absorption est liée à la présence de porosités dans le film d'argent et à sa microstructuration après séchage (50°C, 10 s). Il semble qu'elle soit équivalente sur les deux substrats pour des particules de taille micrométrique.

Dans le cas de l'encre Fn, l'absorption lumineuse est inférieure lorsque l'encre est imprimée sur papier Powercoat HD. En effet, l'absorption des solvants de l'encre, permise par la structure poreuse du papier et de sa couche ainsi que l'étape de séchage supplémentaire, conduisent à une microstructuration plus évoluée que celle obtenue sur HS-PET [32]. L'amélioration du contact physique entre les nanoparticules (cf. figure II-11) tend à augmenter la réflexion du film imprimé sur papier, et donc à diminuer son absorption.

III.3. Sérigraphie

III.3.1 Encres utilisées

Trois encres commerciales à base d'argent ont été considérées ; une encre composée de nanoparticules (Sn), une encre à base de plaquettes micrométriques (Sμ), et une dernière encre micrométrique (Sa) composée d'un alliage d'étain, d'argent et de cuivre communément nommé SAC (Sn, Ag, Cu). Le tableau II-14, présente les principales propriétés des encres, extraites de leurs fiches techniques respectives ainsi que leur prix pour des quantités de l'ordre de 5 kg.

Ces encres ont toutes été formulées pour l'impression de pistes conductrices sur films polymères basse température, comme le PET ou le PEN. C'est pourquoi les températures de recuit préconisées se situent dans la gamme 120 à 140°C. L'encre à base de nanoparticules Sn nécessite quant à elle, une température minimale de 130° ce qui correspond très probablement à la température de dégradation de l'encapsulant propriétaire des nanoparticules et à l'établissement de contact physique entre ces dernières.

On remarque que la résistivité de l'encre Sn est annoncée environ 5 fois inférieure à celle de l'encre Sμ pour un coût 3 fois supérieur. La résistivité de l'encre alliage Sa, de l'ordre de 200 μΩ.cm après impression et recuit étuve, est élevée en comparaison des performances typiques des encres argent. Cependant celle-ci peut être encore diminuée par l'utilisation d'un procédé de calandrage et de lamination à chaud (80°C), typiquement utilisé dans la production de cartes à puces [33]. De plus, cette encre est spécialement formulée pour l'utilisation d'une technique de recuit photonique permettant d'obtenir des meilleures performances électriques. Son coût, d'environ deux fois inférieur à une encre argent à microparticules, peut donc potentiellement se révéler très intéressant si son utilisation est couplée à une technique de recuit photonique.

	Sn	Sμ	Sa
Dénomination commerciale	**Orgacon SI-P1000x**	**Electrodag PF-410**	**PE815**
Producteur	Agfa-Gevaert NV, BE	Henkel, Acheson, GE	DuPont Ltd, UK
Type de particules	Nanoparticles d'argent	Plaquettes d'argent micrométriques	Billes d'étain (30-60%) Plaquettes d'argent (20-30%) Cuivre (0,25 – 0,5%)
Solvant(s)	- 2-Butoxyethanol - Diethylene glycol - Ethanol	- Diethylene glycol monoethyl ether acetate	- Diethylene glycol monoethyl ether acetate
Extrait sec [%]	59 ± 3	75 ± 1	88 ± 2
Densité	1,8 – 2,0	2,5	4
Viscosité (20°C) [Pa.s]	20 – 60 (Cône-plan, à 1 s^{-1})	10 – 25 (Brookfield, 20 tr/min)	30 – 60 (Brookfield, 10 tr/min)
Conditions de recuit préconisées	> 130°C 7 à 30 minutes	80 à 140°C 15 à 30 min (IR pour hautes vitesses)	120 à 140°C 2 à 10 min + calandrage à 80°C ou recuit photonique
Resistivité [μΩ.cm]	< 12,5	< 62,5	< 200 (étuve) < 62,5 (calandrage à 80°C ou recuit photonique)
Maille préconisée	110 à 180 fils/cm	68 à 110 fils/cm	48 à 90 fils/cm
Coût [€.kg^{-1}]	2000	800	400

Tableau II-12. Principales propriétés des encres sérigraphiques utilisées

III.3.2 Taille des particules

Pour évaluer la taille des particules qui composent les encres, des clichés MEB ont été réalisés à la surface d'échantillons imprimés sur papier. Pour des raisons de manipulation et dans la mesure où les pâtes sérigraphiques ne contiennent que peu de solvants, les échantillons ont été séchés à l'air libre après impression. La figure II-18 présente les images obtenues pour les différentes encres.

L'encre Sμ, similaire à celle utilisée en flexographie, se compose d'une distribution de plaquettes d'argent ayant une taille comprise entre 1 et 10 μm.

Pour ce qui est de l'encre Sa elle est composée à la fois de billes d'étain parfaitement sphériques d'un diamètre variant entre 5 à 20 μm et de plaquettes d'argent micrométriques de 1 à 10 μm. Cependant, les clichés MEB ne permettent pas de distinguer le cuivre peut-être à cause de sa faible teneur (< 0.5 %).

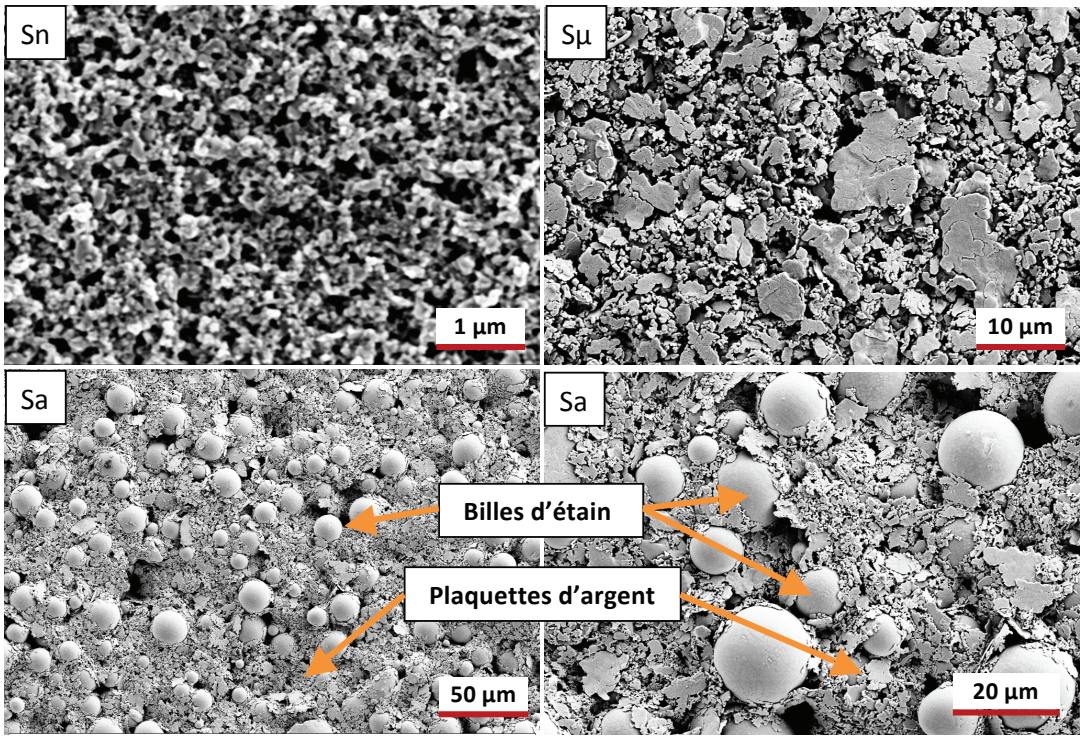


Figure II-16. Clichés MEB réalisées à la surface d'échantillons imprimés en sérigraphie, sur papier Powercoat HD et séchés à l'air libre

Pour finir l'encre Sn ne permet pas de réaliser des clichés exploitables dans le cas présent. En effet, la persistance de l'encapsulant autour des nanoparticules rend la structure isolante électriquement, ce qui dégrade la qualité des observations MEB. On peut tout de même distinguer des particules de forme sphérique avec un diamètre compris entre 20 et 100 nm. Le fournisseur donne en outre, une distribution en taille des nanoparticules entre 10 et 80 nm avec une taille moyenne de l'ordre de 35 µm (cf. figure II-17).

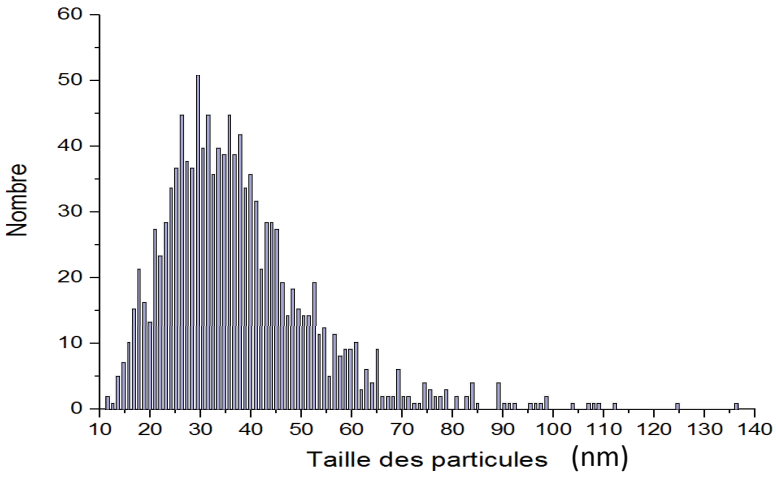


Figure II-17. Distribution en taille de la dispersion de nanoparticules utilisée pour formuler l'encre Sn (Source : Agfa-Gevaert)

III.3.3 Propriétés rhéologiques

La rhéologie des encres sérigraphiques a été caractérisée à l'aide d'un rhéomètre dans les mêmes conditions que précédemment (cf. paragraphe II.2.c).

Le procédé sérigraphique implique l'utilisation de pâtes rhéofluidifiantes. En effet, la pâte doit rester sur l'écran sans s'écouler dans les mailles. Lors du passage de la racle, le gradient de cisaillement augmente et permet l'écoulement à travers la maille restée ouverte de l'écran du fait d'une chute de la viscosité. De plus, les pâtes sérigraphiques montrent en général un comportement thixotropique. Cela signifie que leurs propriétés rhéologiques dépendent du temps [29]. Lorsqu'on arrête de les cisailler, elles retrouvent progressivement leur viscosité initiale. Ce temps soit être suffisamment rapide pour éviter l'étalement de l'encre sur le substrat et ainsi garantir une bonne définition des motifs [28]. En même temps, la restructuration ne doit pas s'opérer trop rapidement afin d'assurer le nivellement du film et de permettre de combler les éventuels vides ou irrégularités d'impression. Il convient alors pour le fournisseur de trouver le bon compromis lors de la formulation.

La figure II-18 présente la variation de la viscosité des trois encres en fonction du gradient de cisaillement. La mesure est obtenue en effectuant d'abord une rampe de cisaillement linéaire entre 1 et 1000 s^{-1} en 200 s suivie immédiatement d'une rampe retour de 1000 à 1 s^{-1} d'une même durée que la rampe retour. Enfin, un cisaillement de 1 s^{-1} est maintenu pendant cinq minutes afin de permettre la restructuration de l'encre.

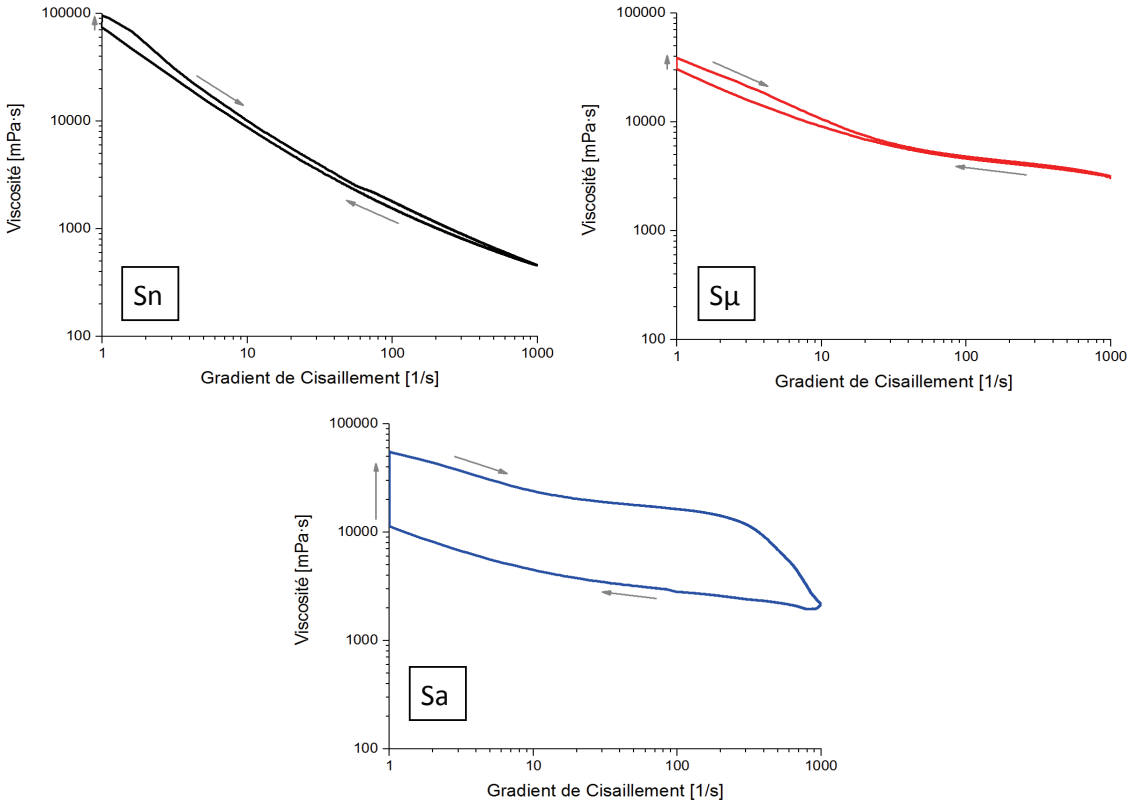


Figure II-18. Courbes d'écoulement des encres sérigraphiques

La figure II-18 met ainsi en évidence le comportement typique des encres sérigraphiques qui sont rhéofuidifiantes et thixotropes. En effet, les courbes d'écoulement mettent en évidence une chute importante de la viscosité lorsque le gradient de cisaillement augmente. De plus, on observe une hystéresis de la viscosité lors de la rampe retour puis un retour progressif à la viscosité initiale.

Le comportement rhéologique des encres lors de l'impression a été simulé par trois intervalles de gradient de cisaillement sachant que ce dernier représente le ratio de la vitesse de déplacement du fluide sur la hauteur de la zone cisaillée.

- Le premier simule l'encre sur la toile avant impression. Un gradient de cisaillement de 0,1 s^{-1} est appliqué pendant 60 secondes.
- Le second correspond au passage de la racle. Un gradient de cisaillement plus important de 1000 s^{-1} est alors appliqué pendant 5 secondes. Ceci correspond à une vitesse de racle de 150 $mm.s^{-1}$ pour une épaisseur d'encre estimée à 150 µm entre la racle et l'écran.
- Finalement, un gradient de cisaillement de 0,1 s^{-1} est appliqué de nouveau pendant 4 minutes afin d'observer la restructuration de la pâte.

Ce protocole est inspiré des travaux de Neidert et al. [34] et de Faddoul et al. [28]. La figure II-19 permet ainsi de comparer l'effet de l'impression sur la viscosité et la cinétique de restructuration pour les trois encres.

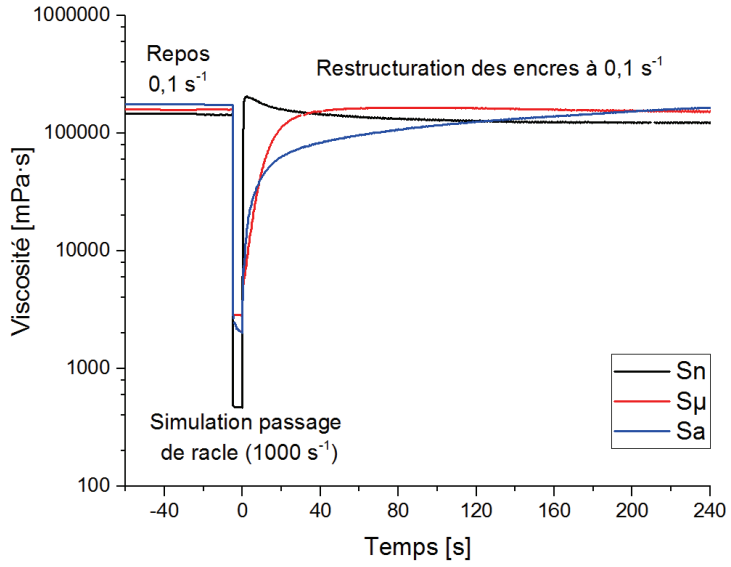


Figure II-19. Simulation du passage de la racle de sérigraphie, effet sur la viscosité des encres en fonction du temps

On constate une chute instantanée de la viscosité lors du passage de racle, permettant l'écoulement des encres à travers les mailles de l'écran. Cependant, la cinétique de restructuration est assez différente pour les trois encres :

- Pour l'encre Sn, la viscosité augmente instantanément à une valeur supérieure à la viscosité initiale à l'arrêt du cisaillement. Cela signifie que l'encre va avoir tendance à se figer sur le substrat. Aucun étalement de l'encre n'aura lieu cependant, cela empêchera aussi son nivellement, indispensable parfois pour combler les éventuels défauts d'impression. Dans ce cas, la rugosité des films imprimés est augmentée et on pourra distinguer des vallées et des bosses en surface qui correspondent à la maille de l'écran (cf. figure 23). Le phénomène a déjà été observé par Shin et al. lors de l'impression d'une pâte d'argent nanométrique en sérigraphie [35].

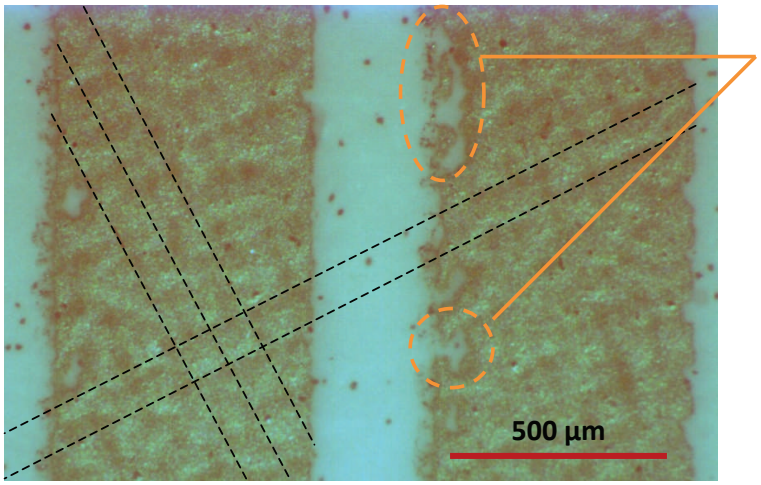


Figure II-20. Image de pistes imprimées avec l'encre Sn (loupe binoculaire).

- Pour l'encre Sµ, la restructuration est moyennement rapide avec un retour à la viscosité initiale en 40 à 50 secondes. Ce comportement est un bon compromis entre nivellement de l'encre et étalement sur le substrat limité.
- Pour l'encre Sa, la restructuration est lente, elle retrouve 50% de sa viscosité initiale en 45 secondes et 100% en environ 4 minutes. Le nivellement sera très bon au détriment de l'étalement qui risque de poser problème lors de l'impression de motifs avec un faible espacement inter-piste. Un autre désavantage potentiel d'une restructuration trop lente est une non-uniformité de l'épaisseur des dépôts. En effet, si le temps entre l'impression de deux échantillons n'est pas strictement identique à chaque fois, la viscosité de la pâte au moment du passage de racle est différente. Ainsi, lors des impressions, une attention particulière a été observée afin d'assurer des temps équivalents entre chaque échantillon. De la même manière, les cinq premières impressions d'une série sont toujours écartées afin de travailler en régime stabilisé.

III.3.4 Composition et analyses DTA-TGA

Le tableau II-15 présente les constituants connus des trois encres, tels que communiqué par les fournisseurs.

	Constituants	Fraction massique (%)	T° de dégradation
Sn	Nanoparticules d'argent (taille moyenne 35 – 40 nm)	40 – 45	/
	2-Butoxyethanol	35 - 45	171°C
	Diethylene glycol	5 - 10	245°C
	Ethanol	5-10	78°C
	Liant (propriétaire)	< 5	Pas de donnée
	Encapsulation (propriétaire)	< 5	Pas de donnée
Sμ	Plaquettes d'argent (1 à 10μm)	60-70	Pas de donnée
	Diethylene glycol monoethyl ether acetate	10 - 30	218°C
	Résine thermoplastique (propriétaire)	5 - 15	Pas de donnée
Sa	Billes d'étain	30 - 60	/
	Plaquettes d'argent	20 -30	/
	Cuivre	0,25 – 0,5	/
	Diethylene glycol monoethyl ether acetate	1 - 5	218°C
	Résine thermoplastique (propriétaire)	< 10	Pas de donnée

Tableau II-13. Constituants connus des encres sérigraphiques, fraction massique et température de dégradation (données fournisseurs)

L'encre Sn comporte un mélange de trois solvants. La nature de l'encapsulant des nanoparticules ainsi que le liant restent confidentielles. Les encres Sμ et Sa sont toutes les deux constituées du même solvant avec une proportion de 5-10% de liants sous forme de résine thermoplastique.

La figure II-21 présente les courbes de TGA/DTA obtenues pour les trois encres.

Pour l'encre Sn, on observe une importante perte de masse de 35% entre 30 et 180°C qui correspond à minima aux évaporations respectives de l'éthanol et du 2-butoxyethanol. Une autre perte de masse est observée entre 250° et 350°C, ce qui correspond très probablement à l'évaporation du dernier solvant, le diethylene glycol conjointement à la dégradation du liant. En ce qui concerne l'encapsulant des nanoparticules, généralement utilisé en très faible concentration, il est difficile d'identifier avec certitude sa température de dégradation. Cependant, cette dernière doit être proche de 130°C ce qui expliquerait pourquoi le fabricant préconise un recuit à partir de 130°C afin d'obtenir une faible valeur de résistivité électrique. Au-delà de 500°C, le pourcentage de masse restant correspondant à l'argent est de 65,3%.

Pour ce qui est de l'encre Sμ, la courbe montre une première perte de masse d'environ 15% avec une inflexion vers les 218°C, correspondant à l'évaporation du solvant. On observe ensuite trois pics endothermiques accompagnés d'une perte de masse de 9%, entre 380 et 480°C. Ils peuvent être attribués à la dégradation de trois résines thermoplastiques distinctes Au final, le pourcentage de masse restant au-delà de 500°C est mesuré à 67,7%.

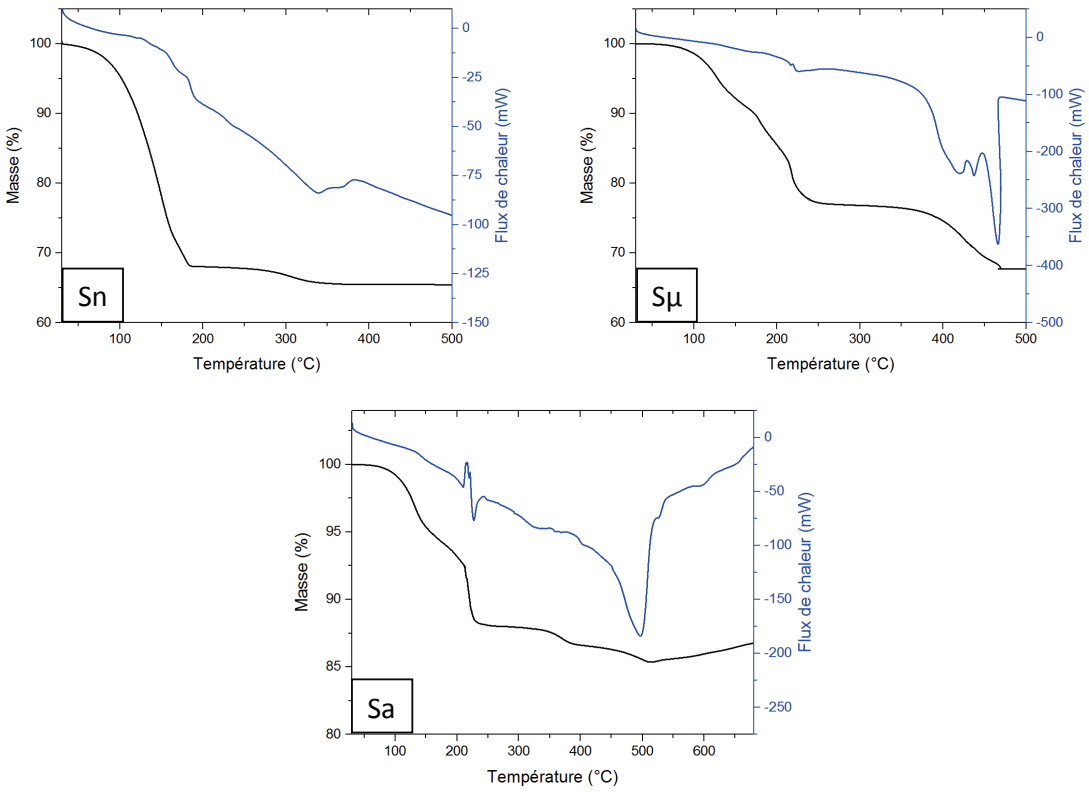


Figure II-21. Courbes de TGA et DTA des encres sérigraphiques

Pour l'encre alliage Sa, on observe une perte de masse à une température proche de 218°C qui correspond à la dégradation du solvant. Le pic endothermique observé à 231,9°C correspond à la fusion des particules d'étain. Une dernière perte de masse est ensuite visible à partir de 350°C et jusqu'à 500°C et correspond très probablement à la dégradation de la résine thermoplastique. Après 500°C, une augmentation exothermique du flux de chaleur accompagné d'une reprise de masse est observée et correspond à une oxydation de l'étain en dioxyde d'étain. Il n'est alors pas possible d'évaluer la masse restante à 900°C.

Finalement, le tableau II-14 permet de comparer les résultats de caractérisation issus de la TGA/DTA avec les données fournisseurs.

		Sn	**Sμ**	**Sa**
Extrait sec annoncé [%]		59	75	88
Fraction massique [%]	Argent	40 - 45	60 - 70	20 - 30
	Etain	/	/	30 - 60
	Cuivre	/	/	0,25 – 0,5
	Liant	< 5	5 - 15	< 10
	Encapsulant	< 5	/	/
	TGA à 900°C	**65,3**	**67,7**	**/**

Tableau II-14. Extrait sec et fractions massiques données par les fournisseurs en comparaison avec les résultats des mesures de TGA/DTA

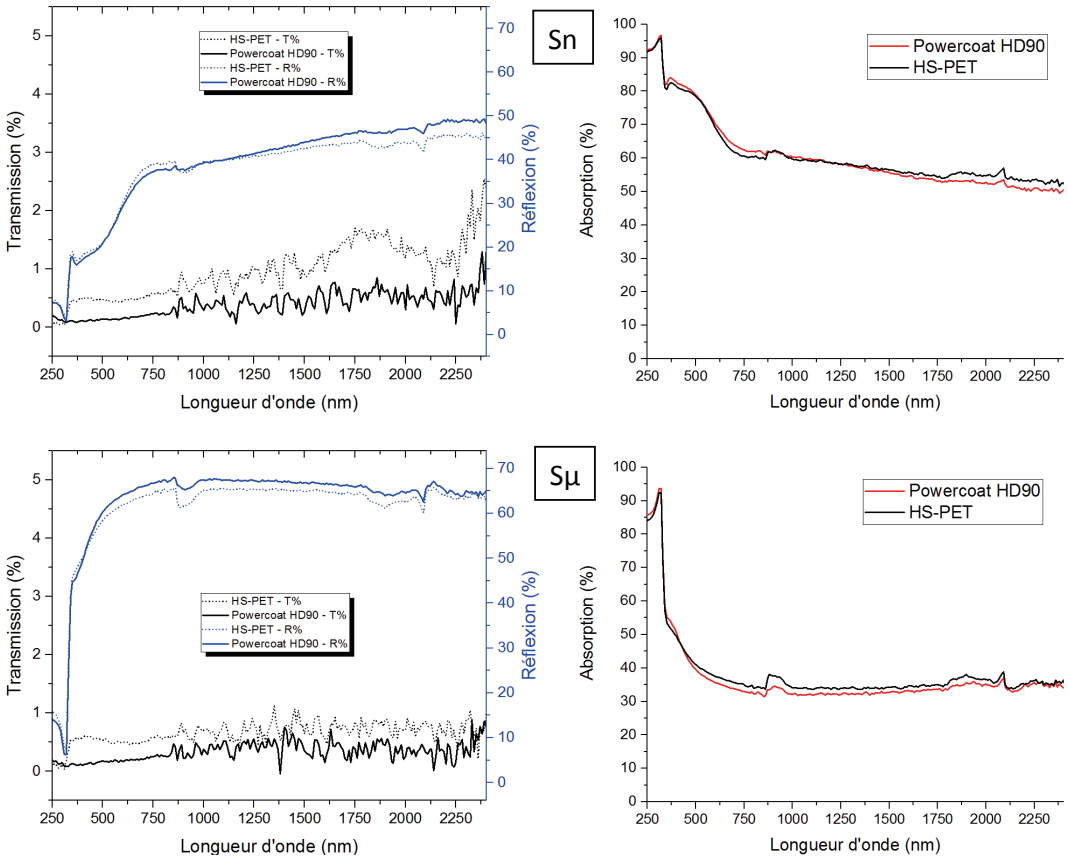
Pour l'encre Sn, la masse restante au-delà de 500°C est de près de 65 % ce qui est supérieur à la fraction d'argent annoncée. De la même manière, le pourcentage de masse vers 200°C, correspondant à l'extrait sec, est de 68% ce qui est près de 20% supérieur à ce qui est donné par le fournisseur. Ceci est très probablement dû au vieillissement de l'encre et à la volatilité de certains solvants (éthanol) qui tendent à augmenter la concentration de l'argent dans le temps.

Pour l'encre microparticules Sμ, on relève un pourcentage massique de 77% à partir de 200°C ce qui correspond bien à l'extrait sec annoncé. De la même manière, le pourcentage de masse au-delà de 500°C, de 68%, correspond bien à la fourchette de fraction massique d'argent donnée par le fournisseur.

Concernant l'encre Sa, du fait d'une oxydation de l'étain, il n'est pas possible de déterminer la fraction massique après dégradation des composés organiques. Pour cela, il aurait été nécessaire de refaire une caractérisation TGA/DTA sous atmosphère inerte (N_2). Pour évaluer l'extrait sec, on note un pourcentage massique de 88% à partir de 200°C qui correspond parfaitement à l'extrait sec annoncé.

III.3.5 Caractérisation de l'absorption optique

De la même manière que pour les encres flexographiques, une caractérisation de l'absorption optique a été menée sur des aplats d'encre séchés à l'air libre après impression. La figure II-22 montre les résultats de la caractérisation optique pour les trois encres sérigraphiques.



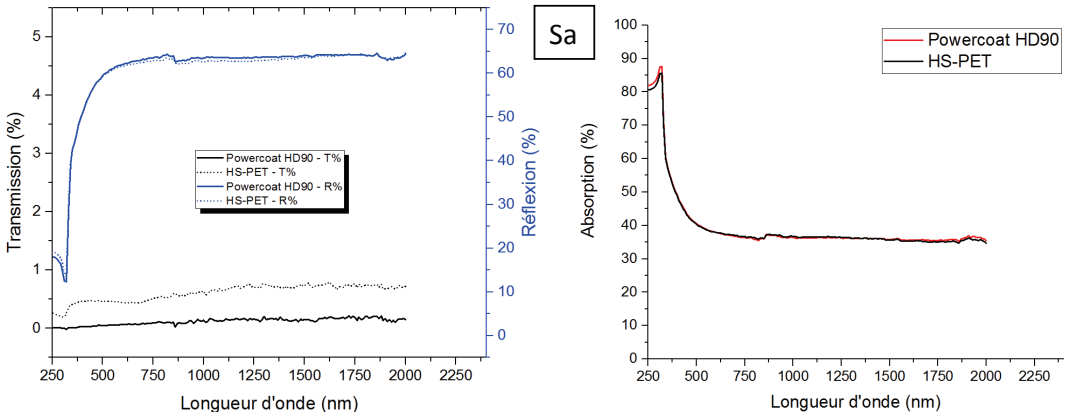


Figure II-22. Courbes de transmission, réflexion et absorption des encres sérigraphiques, séchées à l'air libre, sur Powercoat HD et HS-PET

On remarque que la transmission est très faible avec des valeurs de l'ordre du pourcent, ceci s'explique par un dépôt d'encre de plusieurs micromètres en sérigraphie. L'effet du substrat sera donc négligeable sur les spectres d'absorption.

Quelle que soit l'encre considérée, on observe très peu de différences entre les absorptions sur HS-PET et sur Powercoat HD. Ceci prouve que la microstructuration des films d'encre est équivalente sur les deux substrats.

Pour les encres à microparticules Sμ et Sa, l'absorption moyenne est comprise entre 30 et 40% sur toute la gamme spectrale, à partir du visible. Ce résultat est similaire à ce qui a été observé pour l'encre Fμ.

Dans le cas de l'encre à nanoparticules Sn, la valeur moyenne d'absorption est de l'ordre de 55%, entre 400 et 2400 nm. C'est donc l'encre qui présente la plus forte absorption parmi les cinq encres commerciales considérées.

IV. CONCLUSION

A travers une caractérisation des substrats, nous avons vu dans un premier temps que le Powercoat HD est bien adapté à l'impression d'encres fonctionnelles. Avec une faible porosité de surface, et un lissé comparable à celui des films plastiques, ses propriétés se prêtent aux applications les plus exigeantes. De plus, sa bonne tolérance à la température (> à 200°C), située entre le PET et le polyimide, et sa capacité calorifique relativement élevée en font un support prometteur. Enfin, la très faible absorption des deux substrats du visible au proche infrarouge, et plus particulièrement entre 0,5 à 1,5 µm, autorise la mise en œuvre des techniques de recuits photoniques.

D'autre part, deux encres conductrices métalliques en flexographie et trois en sérigraphie, ont été sélectionnées. Ceci permettra d'évaluer les performances électriques respectives des encres à nanoparticules et à microparticules et d'identifier les techniques de recuit les mieux adaptées dans chaque cas. Par ailleurs, les mesures de spectrophotométrie montrent une forte absorption de ces dernières de l'UV au proche infrarouge avec des valeurs de l'ordre de 50 à 60% pour les encres à nanoparticules et de 40% pour les encres à microparticules, là où les supports sont quasiment transparents.

Ces résultats montrent donc un important différentiel d'absorption entre les substrats et les encres. Cette sélectivité sera exploitée dans la pratique, au cours du chapitre suivant, lors de la mise en œuvre des recuits NIR et IPL.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[1] Blayo A. Pineaux B. Printing processes and their potential for RFID printing. In: Proceedings of the 2005 joint conference on Smart objects and ambient intelligence: innovative context-aware services: usages and technologies. ACM;2005. p. 27–30.

[2] Fenoll M. Optimisation des paramètres d'impression pour l'électronique imprimée sur supports souples. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2007.

[3] Huebler A, Hahn U, Beier W, Lasch N, Fischer T. High volume printing technologies for the production of polymer electronic structures. In: Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, 2002 POLYTRONIC 2002 2nd International IEEE Conference. IEEE; 2002. p. 172–176.

[4] Ryu J, Kim H-S, Hahn HT. Reactive Sintering of Copper Nanoparticles Using Intense Pulsed Light for Printed Electronics. Journal of Electronic Materials. 2011;40(1):42-50.

[5] Albrecht A, Rivadeneyra A, Abdellah A, Lugli P, Salmeron JF. Inkjet printing and photonic sintering of silver and copper oxide nanoparticles for ultra-low-cost conductive patterns. J Mater Chem C. 2016;4(16):3546-54.

[6] Magdassi S, Grouchko M, Kamyshny A. Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability. Materials. 2010;3(9):4626-38.

[7] Depres G, Vau J-M. Feuille imprimable ultra lisse et recyclable et son procédé de fabrication. Brevet FR2010052879 / WO2011077048. 22-12-2010.

[8] Gausseaume P. Optimisation d'un support biodégradable pour l'électronique imprimée. 2010. Rapport de Master, Grenoble INP-Pagora.

[9] Vergini T. Optimisation d'une nouvelle technique de couchage pour des papiers à très faible rugosité. 2011. Rapport de Master, Grenoble INP-Pagora.

[10] Bienville N. Etude et optimisation thermique du papier électronique. 2012. Rapport de Master, Grenoble INP-Pagora.

[11] Fiche technique du Polyester Mylar A. Disponible sur : http://usa.dupontteijinfilms.com/informationcenter/downloads/Physical_And_Thermal_Properties.pdf (consulté le 13/03/2017)

[12] Garido-Yanez J, Test aux encres poromètriques. Cerig. 2006. Disponible sur : http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/tutoriel/tests-imprimabilite/page04.htm (consulté le : 03/04/2017)

[13] Bollström R, Määttänen A, Tobjörk D, Ihalainen P, Kaihovirta N, Österbacka R, et al. A multilayer coated fiber-based substrate suitable for printed functionality. Organic Electronics. 2009;10(5):1020-3.

[14] Schuman T, Wikström M, Rigdahl M. Coating of surface-modified papers with poly(vinyl alcohol). Surface and Coatings Technology. mai 2004;183(1):96-105.

[15] Trnovec B, Stanel M, Hahn U, Hübler AC, Kempa H, Sangl R, Forster M. Coated Paper for Printed Electronics. Professional Papermaking. 2009; Vol. 6, p. 49-51

[16] MacDonald WA, Looney MK, MacKerron D, Eveson R, Adam R, Hashimoto K, et al. Latest advances in substrates for flexible electronics. Journal of the Society for Information Display. 2007;15(12):1075–1083.

[17] Wu S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. 1971;34(1):19-30.

[18] Speight JG, Lange NA, éditeurs. Lange's handbook of chemistry. 16t. ed., 70th anniversary ed. New York: McGraw-Hill; 2005.

[19] McAdams WH. Heat transmission. 3. ed. Malabar, Florida: Krieger; 1985. 532 p.

[20] Kirk LA, Tatlicibasi C. Measurement of Thermal Conductivity of Paper by a Heat Pulse Method. TAPPI Journal, 1972;55(12):1697-1700

[21] DEepoy JA. Analog-computer simulation of paper drying-workable model. Pulp and Paper Magazine of Canada. 1972;73(5):67-74.

[22] Kerekes RJ. A Simple Method for Determining Thermal Conductivity and Contact Resistance of Paper. In: 1979 TAPPI Engineering Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, 1979. p.521-528.

[23] Kartovaara I, Rajal R, Luukkala M, Sipi K. Conduction of Heat in Paper. Papermaking Raw Material vol.1, Transaction of the 8th Fundamental Research Symposium, Oxford, 1985, p381-411

[24] Guérin D. Etude du calandrage des papiers LWC pour impression en héliogravure. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2000.

[25] Hatakeyama T, Nakamura K, Hatakeyama H. Studies on heat capacity of cellulose and lignin by differential scanning calorimetry. Polymer. 1982; 23(12):1801-1804.

[26] Paltakari J, Karlsson M. Determination of Specific Heat for Dry Fibre Material. CPPA 82nd Annual Meeting Week 96. Convention Centre, Montréal, Canada, 1996. p. s. B117-B120.

[27] Kiiskinen HT, Lyytikäinen K, and Hämäläinen JP. Specific heats of dry Scandinavian wood pulps. Journal of pulp and paper science. 1998;24(7):219-223.

[28] Faddoul R, Reverdy-Bruas N, Blayo A. Formulation and screen printing of water based conductive flake silver pastes onto green ceramic tapes for electronic applications. Materials Science and Engineering: B. 2012;177(13):1053-66.

[29] Barnes HA, Hutton JF, and Walters K. An introduction to rheology, 3ème Impression. Amsterdam: Elsevier, 1993.

[30] Widmann G. Interprétation des courbes de TGA. Mettler Toledo, Usercon 13. 2001. Disponible sur : http://fr.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/3/TA_UserCom13_02409297102424 01_files/tausc13f.pdf (consulté le : 14/03/2017)

[31] Widmann G. Interprétation des courbes de DSC. Mettler Toledo, Usercon 11. 2000. Disponible sur : http://fr.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/8/TA_UserCom11_06558237102523 41_files/tausc11f.pdf (consulté le : 14/03/2017)

[32] Wu J, Liu L, Jiang B, Hu Z, Wang XQ, Huang YD, et al. A coating of silane modified silica nanoparticles on PET substrate film for inkjet printing. Applied Surface Science. 2012;258(12):5131-4.

[33] Hoang N, Shin K-H, Lee S. Improvement of surface roughness and conductivity by calendering process for printed electronics. In: Ubiquitous Robots and Ambient Intelligence (URAI), 2011 8th International Conference. 2011. p. 685–687.

[34] Neidert M., Zhang W., Zhang D., and Kipka A. “Screen-Printing Simulation Study on Solar Cell Front Side Ag Paste.” Proceedings of 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC ’08), May 2008, San Diego, CA, USA

[35] Shin D-Y, Lee Y, Kim CH. Performance characterization of screen printed radio frequency identification antennas with silver nanopaste. Thin Solid Films. 2009;517(21):6112-8.

CHAPITRE III :

IMPRESSION ET RECUITS SELECTIFS D'ENCRES METALLIQUES SUR SUBSTRATS SOUPLES

TABLE DES MATIERES

Références bibliographiques.....206
.....142
I. Introduction 143
II. Méthodes et procédés développés pour le recuit sélectif.....144
II.1. Recuit sélectif des encres conductrices.....144
II.1.1 Recuit thermique en étuve.....144
II.1.2 Recuit par lumière pulsée (IPL).....146
II.1.3 Recuit proche infrarouge (NIR).....151
II.2. Banc de mesure in-situ de la résistance électrique pendant le recuit 155
II.3. Procédé de fabrication des véhicules de test.....158
II.3.1 Introduction.....158
II.3.2 Impression des électrodes et recuit de stabilisation 160
II.3.3 Impression des lignes transversales 162
II.4. Caractérisation géométrique des lignes imprimées.....164
II.5. Effet du recuit sur le papier.....164
III. Résultats et discussion.....165

III.1. Évaluation de la section des pistes imprimées....165
III.1.1 Largeur des pistes....165
III.1.2 Évaluation des épaisseurs d'encre....165
III.2. Recuit thermique....168
III.2.1 Courbes caractéristiques....168
III.2.2 Microstructure....170
III.2.3 Effet du recuit sur le papier Powercoat HD....171
III.2.4 Synthèse des résultats....172
III.3. Recuit par lumière pulsée (IPL)....176
III.3.1 Influence des paramètres du recuit IPL....176
III.3.2 Influence du substrat....181
III.3.3 Modélisation thermique du recuit IPL....182
III.3.4 Microstructure....184
III.3.5 Effet du recuit sur le papier Powercoat HD....186
III.3.6 Synthèse des résultats....186
III.4. Recuit proche infrarouge (NIR)....188
III.4.1 Influence des paramètres du recuit NIR....189
III.4.2 Cas du recuit NIR sur substrat HS-PET....193
III.4.3 Évaluation de la température de l'encre en fin de recuit....195
III.4.4 Microstructure....198
III.4.5 Effet du recuit sur le papier Powercoat HD....200
III.4.6 Synthèse des résultats....200
IV. Conclusion....203
Références bibliographiques....206

I. INTRODUCTION

A l'issue de l'étape d'impression d'une encre métallique, il est nécessaire de réaliser un recuit thermique communément appelé frittage. Ce dernier va permettre l'évaporation des solvants, des résidus organiques ainsi que la microstructuration des particules métalliques. De manière générale, plus la température du recuit est élevée, meilleure sera la conductivité électrique finale des films imprimés. Cependant, le recuit est bien souvent dicté par la mauvaise tenue en température des substrats souples tels que le plastique ou le papier. Pourtant, en fonction des solvants, résines et des encapsulants utilisés lors de la formulation des encres, ces dernières nécessitent très souvent des températures supérieures à 150°C pour développer leurs performances électriques. C'est dans cette optique que les recuits sélectifs ont été développés de manière à assurer un meilleur recuit des encres métalliques tout en préservant l'intégrité du support souple.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier les performances de différentes méthodes de recuits sélectifs de pistes conductrices imprimées. Ces recuits sont basés sur l'interaction entre la lumière et l'encre imprimée. L'idée est de tirer profit des propriétés d'absorption de l'encre et du support dans une certaine gamme de longueurs d'onde, permettant ainsi de chauffer préférentiellement l'encre sans dégrader le substrat. Deux méthodes sélectives seront considérées : le recuit par lumière intense pulsée (IPL) appelé aussi recuit photonique et le recuit proche infrarouge (NIR). En parallèle, des recuits thermiques ont été réalisés dans une étuve conventionnelle afin de servir de base de comparaison.

Afin d'optimiser chaque procédé de recuit et d'étudier l'influence des différents paramètres, un dispositif de suivi in-situ de la résistance des pistes imprimées a été mis en œuvre pendant le recuit. L'objectif étant d'atteindre la plus faible valeur de la résistivité électrique sans dégradation du substrat ou même du film conducteur mince obtenu. Il convient par ailleurs de veiller à ce que la durée totale du recuit soit courte afin de garantir une possible implémentation sur une ligne de production industrielle à haute cadence de type R2R (Roll to Roll).

La première partie permet de présenter les différentes méthodes mise en œuvre dans ce chapitre et notamment les techniques de recuit, la mise en place du suivi de résistance in-situ et les procédés d'impression. La seconde partie présente et discute les résultats obtenus.

II. METHODES ET PROCEDES DEVELOPPES POUR LE RECUIT SELECTIF

II.1. Recuit sélectif des encres conductrices

II.1.1 Recuit thermique en étuve

Le recuit thermique par convection dans une étuve standard est une méthode classiquement utilisée en laboratoire mais aussi de manière industrielle, dans des tunnels, pour le recuit des encres conductrices. Le principal désavantage de cette méthode est sa durée qui varie généralement de quelques minutes à plus d'une heure. De plus, cette méthode est non sélective dans la mesure où aussi bien l'encre que le substrat sont chauffés. La température maximale de recuit est donc bien souvent limitée par la tolérance du substrat à supporter la chaleur, ce qui ne permet pas toujours d'obtenir les performances électriques optimales. De plus, l'utilisation du recuit thermique en milieu industriel implique une limitation de la cadence de production, l'utilisation de tunnels de plusieurs mètres de longueurs, une consommation électrique importante (environ 10 kW/m) et des performances électriques limitées en fonction du substrat et de l'encre imprimée.

Dans le cadre de cette étude, le recuit en étuve servira de base de comparaison afin d'évaluer les performances électriques des encres métalliques recuites par IPL et NIR. Les recuits ont été ainsi réalisés dans une étuve ventilée de laboratoire d'une puissance électrique nominale de 1,27 kW (UT6, Heraeus). Des mesures de température préalables ont permis de mettre en évidence une non-uniformité de la température au sein même de l'étuve. Ainsi, il a fallu veiller à toujours positionner les échantillons au même emplacement. Par ailleurs, un temps de 15 minutes a été observé entre l'introduction de chaque nouvel échantillon afin que la diminution de température due à la sortie de l'échantillon précédant puisse être compensée. Le temps d'ouverture de l'étuve, correspondant à l'introduction ou à la sortie de l'échantillon a été mesuré à (3 ± 1) secondes.

Les recuits des encres ont été réalisés entre 120 et 200°C et ce pour différentes durées. L'utilisation du HS-PET et du papier Powercoat HD limite la température maximale du recuit à 150°C et 200°C respectivement. Les durées de recuit des encres sur le papier à des températures supérieures à 180°C impose également des temps de recuit de l'ordre de 5 à 10 minutes afin d'éviter le jaunissement.

La figure III-1 présente les courbes de températures mesurées par un thermocouple (multimètre Fluke 179 + thermocouple type K 80BK) placé au niveau de l'échantillon pour différentes conditions de recuit. On observe une très bonne reproductibilité pour une même température de consigne. A l'introduction dans l'enceinte portée à la température de consigne, l'échantillon est à température ambiante (25 ± 2°C), puis la température augmente très fortement dans les 30 premières secondes jusqu'à atteindre environ 20 à 30 degrés sous la température de consigne. Ensuite, la température augmente plus doucement jusqu'à atteindre la consigne en 15 minutes environ. Cela signifie que pour des temps de recuit inférieurs à 15 minutes, l'échantillon n'atteindra pas réellement la température de consigne de l'étuve.

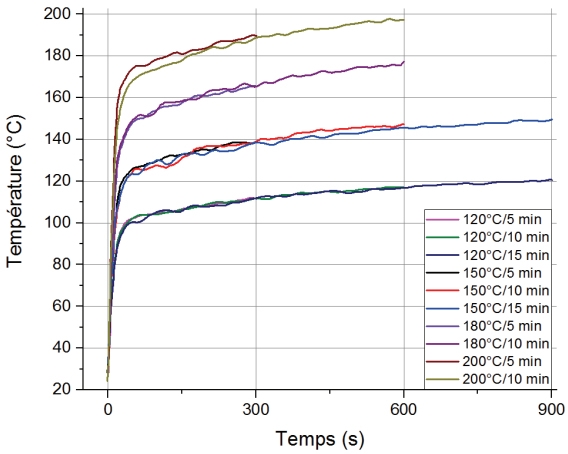


Figure III-1. Profils de la montée en température au niveau de l'échantillon pour différentes conditions de recuit en étuve standard

La figure III-1 permet en l'occurrence d'estimer la quantité de chaleur convective emmagasinée par l'échantillon à partir de l'équation suivante :

$$Q_{ech}(Joule) = h * S * \int_{t_0}^{t_{max}} (T_{consigne} - T_{ech}).dt \qquad \text{(III.1)}$$

Où h est le coefficient de transfert thermique de l'air sous flux convectif libre modérée (20 $W.m^{-2}.K^{-1}$; [1,2]) et S est la surface de l'échantillon (25 cm^2).

Température [°C]	Temps [min]	$Q_{éch}$ [J]	$E_{éch}$ [$J.cm^{-2}$]
120	5	242	**9,7**
	10	321	**12,8**
	15	350	**14,0**
150	5	314	**12,5**
	10	427	**17,1**
	15	504	**20,2**
	60	751	**30,0**
180	5	355	**14,2**
	10	504	**20,1**
200	5	414	**16,6**
	10	519	**22,5**

Tableau III-1. Grandeurs énergétiques mises en jeu pour le recuit des encres conductrices dans une étuve

Ainsi, on remarque que les énergies mises en jeu au niveau de l'échantillon pour un recuit à l'étuve (convection libre sous flux modéré) sont de l'ordre de 10 à 30 $J.cm^{-2}$.

En divisant l'énergie par la durée de traitement, on obtient pour le recuit étuve, de faibles densités de puissance de l'ordre de 15 à 40 $mW.cm^{-2}$.

II.1.2 Recuit par lumière pulsée (IPL)

II.1.2.a. Dispositif expérimental

Le recuit par lumière pulsée IPL appelé aussi recuit photonique, a été réalisé sur l'équipement semi-industriel PulseForge 3200-X1 (Novacentrix). Ce système est basé sur l'utilisation de deux lampes au xénon, reliées à un banc de super-capacités préalablement chargées par un circuit à haute tension. La décharge des capacités aux bornes des lampes provoque l'ionisation du xénon et l'émission de photons énergétiques. Pour ce type de recuit, l'émission des lampes s'effectue de manière pulsée pour une meilleure modulation du flux lumineux. Par ailleurs, la durée de vie d'une lampe est généralement de l'ordre de 10^6 à 10^7 pulses [3].

L'équipement permet de fonctionner soit en mode statique soit en mode dynamique, permettant la mise en mouvement de l'échantillon par un système de convoyeur à une vitesse pouvant aller jusqu'à 50 $m.min^{-1}$. La figure III-2 présente une photo de l'équipement installé au CMP de Gardanne en salle blanche (classe 1000).

Figure III-2. Equipement de recuit IPL, PulseForge 3200 de Novacentrix, installé à Gardanne.

L'ionisation du gaz contenu dans les lampes décrite par Koechner et Brass [4] s'accompagne de l'émission de photons sur un spectre lumineux qui s'étend de l'UV au proche infrarouge (180 à 1200 nm). Une vitre en quartz, positionnée entre les lampes et l'échantillon permet de filtrer une partie des ultraviolets qui sont bien souvent absorbées par les substrats plastiques ou papier et qui pourrait ainsi causer d'éventuelles dégradations ou déformations mécaniques irréversibles. La figure III-3 présente un comparatif entre le spectre d'émission des lampes xénon avec les spectres d'absorption des substrats et de deux encres nano et microparticules d'argent. Enfin, un réflecteur elliptique permet de concentrer la lumière sur une surface irradiée de 76 x 150 mm^2, avec une uniformité d'exposition annoncée de ± 2%.

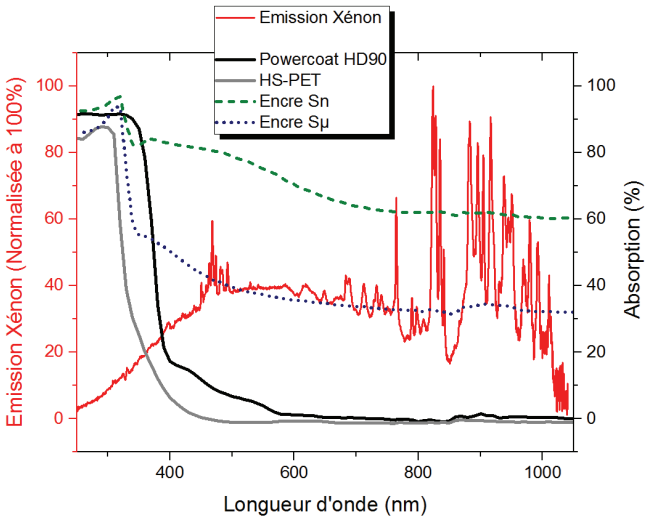


Figure III-3. Comparatif entre l'émission du xenon et l'absorption des encres Sn, Sμ et du papier Powercoat HD

En mettant en regard l'émission de la lampe avec l'absorption du substrat et des encres métalliques, on constate bien que le caractère sélectif de cette méthode de recuit pourra être exploité. En effet, l'absorption moyenne des encres sur cette gamme de longueurs d'onde est de l'ordre de 70 % et de 40% pour les encres Sn et Sμ, respectivement, tandis que celle du papier Powercoat HD est inférieure à 15 %.

L'intensité lumineuse émise, fonction de la décharge des condensateurs sous forme d'un train de pulses, peut être précisément optimisée à l'aide d'un logiciel de contrôle dédié. De plus, le profil réel de l'intensité lumineuse dispensée par les lampes est mesuré grâce à des photodiodes à fibres optiques placées à proximité des lampes. La figure III-4, permet d'expliquer la différence entre la consigne et le profil réel de l'intensité lumineuse et décrit les différents paramètres ajustables lors de la mise au point d'une condition de recuit.

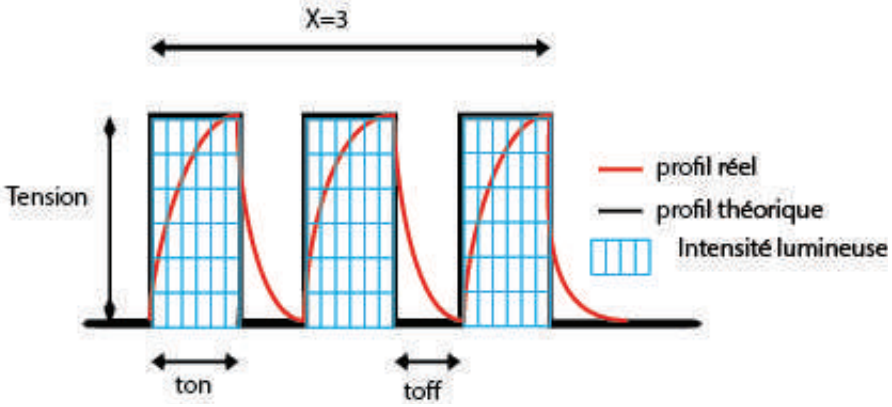


Figure III-4. Représentation schématique des différents paramètres ajustables lors d'un recuit IPL

L'énergie totale dispensée lors d'un recuit est fonction :

- De la tension appliquée aux bornes des lampes (jusqu'à 400 V),
- De la durée des pulses t_{ON} (de 25 µs à 10 ms),
- Du temps de pause entre deux pulses t_{OFF}, déterminé par la fréquence de répétition (kHz),
- Et du nombre de pulses appliqués X.

Cependant comme l'illustre la figure III-5, deux conditions de recuit ayant la même énergie globale n'auront pas forcement le même impact sur le film imprimé.

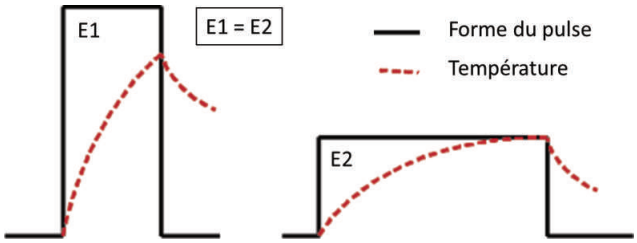


Figure III-5. Schématisation de deux pulses ayant la même énergie et impact théorique sur le profil de température (pour un recuit IPL)

En effet, la manière dont cette énergie est dispensée dans le temps peut notamment conduire à un profil de température différent au niveau de l'encre et donc à des propriétés électriques différentes. Ces effets ont été notamment étudiés par Chung et al. qui étudient, pour une encre argent à nanoparticules déposée en jet d'encre sur PET, l'influence du t_{ON}, du t_{OFF}, et du nombre de pulses pour une énergie totale dispensée équivalente [5]. Ils montrent alors que l'évolution de la microstructure des dépôts d'encre et notamment du joint de grain, varie selon la manière dont cette énergie est dispensée dans le temps. De plus, un trop grand nombre de pulses conduit à une déformation du PET et à une délamination du film d'encre.

De la même manière, Kang et al. observent l'évolution de la microstructuration d'une encre argent à nanoparticules déposée en jet d'encre sur Polyimide, pour une énergie totale de 50 $J.cm^{-2}$ apportée en 1, 2 ou 3 pulses [6]. Ils montrent alors une meilleure agglomération des particules et de plus faibles résistivités pour un recuit en 2 ou 3 pulses et attribuent ce phénomène à un recuit plus homogène dans l'épaisseur.

Au contraire, Hwang et al. montrent, pour un dépôt d'encre à nanoparticules de cuivre sur Polyimide, que pour une énergie constante, la résistance carrée et plus faible lorsque le nombre de pulses est réduit [7].

Dans ces travaux, l'énergie maximale émise par l'équipement Novacentrix considéré est de 7800 Joules, ce qui correspond à une puissance électrique maximale de 12 kW. La puissance électrique d'excitation de la lampe dépend de la tension électrique à ses bornes, U (V), de l'intensité électrique qui la traverse, I (A), de la durée du pulse, t_{ON} (s) et de la fréquence de répétition Fr (Hz), et peut s'exprimer par l'équation III-2 :

$$P_{excitation}\,(Watt) = U\,.\,I\,.\,t_{ON}\,.\,Fr \qquad \text{(III.2)}$$

On estime généralement que plus de 95% de la puissance électrique d'excitation est réellement convertie en puissance lumineuse émise [3].

L'énergie émise s'exprime comme l'intégrale de la puissance d'excitation sur la durée du recuit par le nombre de pulses, X.

$$E_{irradié}(Joule) = X * \int P_{excitation} \, . \, dt \qquad \text{(III.3)}$$

En pratique, l'énergie réellement émise par les lampes sera pour chaque condition de recuit mesurée à l'aide d'un bolomètre (BX-100, Novacentrix). Cet outil se compose d'un corps noir qui absorbe l'intégralité de la puissance émise par la lampe et d'un thermocouple qui permet alors de corréler l'élévation de température du corps noir avec la puissance surfacique reçue au niveau de l'échantillon. Généralement l'énergie reçue de la lampe au niveau de l'échantillon se situe entre 1 à 6 J.cm^{-2}. Soit une densité de puissance supérieure à 100 kW.cm^{-2} pour des recuits d'une durée de l'ordre de 10 ms.

La lumière incidente absorbée par l'encre métallique est convertie en énergie thermique et provoque une élévation rapide de la température. Le gradient de température entre la surface de l'encre et le substrat est alors très important [8]. Afin de limiter la dissipation de la chaleur vers le substrat et la dégradation qui s'ensuit, la durée d'irradiation, correspondant à la durée d'un pulse ou d'une série de pulses (t_{pulse}), doit être inférieure à la constante d'équilibre thermique du substrat imprimé ($\tau_{substrat}$). Par ailleurs et pour garantir un recuit homogène dans l'épaisseur du film, t_{pulse} doit être supérieur à la constante d'équilibre thermique de l'encre (τ_{encre}). Ainsi, il convient de respecter l'inégalité suivante :

$$\tau_{encre} < t_{pulse} < \tau_{substrat} \qquad \text{(III.4)}$$

Cette constante d'équilibre (τ) dépend de la capacité thermique massique Cp (J.kg^{-1}.K^{-1}), de la conductivité thermique K (W.m^{-1}.K^{-1}), de la masse volumique ρ (kg.m^{-3}) et de l'épaisseur du film d'encre e (m), elle s'exprime de la façon suivante [9].

$$\tau_i[s] = \frac{C_p \, e^2 \rho}{4.K} \qquad \text{(III.5)}$$

(i) étant soit le substrat soit le film d'encre imprimé.

Le tableau III-2 présente quelques valeurs de constantes d'équilibre thermique, pour les substrats et un film d'argent massique de différentes épaisseurs.

	HS-PET	Powercoat HD	Argent massique		
Cp [J.kg^{-1}.K^{-1}]	1170	≈ 2000 (à 120 °C)	235		
K [W.m^{-1}.K^{-1}]	0,15*	0,13*	420		
ρ [g.cm^{-3}]	1,45*	1,09*	10,5		
e [µm]	126*	90*	2	15	30
τ	**45 ms**	**34 ms**	**6 ps**	**0,3 µs**	**1,3 µs**

Tableau III-2. Constante d'équilibre thermique de quelques matériaux. (*) correspond à des valeurs mesurées expérimentalement.

La constante d'équilibre du HS-PET est supérieure à celle du papier, principalement du fait d'une épaisseur 40% supérieure à celle du Powercoat HD. Pour garantir une meilleure sélectivité du recuit entre l'encre et le substrat, il faudra utiliser des temps de recuit inférieurs à 30 millisecondes.

II.1.2.b. Évaluation de la température de recuit

La connaissance de la température de l'encre pendant le recuit est un élément important pour comprendre et optimiser le procédé en fonction du couple encre/substrat.

Pour les techniques sélectives et rapides, la mesure de la température de l'encre pendant le recuit est difficile. En effet, les techniques de mesures avec contact (thermocouple, fibre optique) sont influencées par l'absorption des rayonnements du recuit par la sonde. Une mesure sans contact à l'aide d'un pyromètre est elle aussi problématique dans la mesure où l'émissivité du film d'encre varie pendant le recuit. Il n'existe à ce jour aucune technique fiable et reconnue pour répondre à cette problématique. Dans la littérature, on peut trouver quelques travaux qui reposent sur l'utilisation d'un thermocouple ou sur l'évaluation de la température à partir de la mesure de la résistance électrique [10].

Une autre approche, proposée par Guillot et al. consiste à estimer la température à partir d'un modèle théorique basé sur la diffusion de la chaleur [11]. Baudino O. a évalué la température du recuit photonique dans une direction (en considérant que l'épaisseur du film est très inférieure devant celle du substrat) à travers la résolution numérique de l'équation de la chaleur et en calculant le flux de chaleur absorbé par le film imprimé (cf. équations III.6 et III.7). Ce modèle va être utilisé dans la suite de ces travaux pour estimer les profils de température [12].

$$\rho . C_p . \frac{\partial}{\partial t}(T) = \frac{\partial}{\partial x}\left(K . \frac{\partial T}{\partial x}\right) + Q_{absorbée} \qquad \text{(III.6)}$$

Où ρ, C_p, K et $Q_{absorbée}$ sont respectivement la masse volumique, la capacité calorifique massique, la conductivité thermique et la puissance absorbée par l'encre imprimée.

La puissance absorbée par le film d'encre s'exprime de la manière suivante :

$$Q_{absorbée}(x,t) = P(t) . \frac{\int a(\lambda).I(\lambda).d\lambda}{\int I(\lambda).d\lambda} . \frac{E(x)}{\int P(t).dt} \qquad \text{(III.7)}$$

Où P, α, I, λ et E représentent respectivement, la puissance de la lumière, l'absorption du film imprimé, l'intensité de la lumière émise, la longueur d'onde et l'énergie de la lumière émise par les lampes.

Cette dernière a été mesurée à l'aide du bolomètre au niveau de l'échantillon, la puissance totale de la lumière est mesurée grâce au jeu de photodiodes intégrées très proches des lampes, tandis que l'intensité lumineuse est donnée par le spectre d'émission de la lampe xénon.

Pour finir, l'absorption des encres a été mesurée avant et après recuit par spectrophotométrie comme décrit dans le chapitre II (cf. II.2.e et II.3.e).

Par ailleurs, il a été montré que l'absorption d'une encre dépend de la taille de ces particules, de leur forme, de leur concentration et de leur pouvoir stérique [13-16]. Ainsi la modification de la morphologie du film d'encre induite par le recuit (microstructure, taille des domaines cristallins, etc.), aura pour impact de modifier l'absorption du dépôt. Cependant, Baudino O. a précédemment démontré que la prise en compte de la variation de l'absorption du film pendant le recuit pourra induire des variations de température simulée pendant les premiers instants du recuit, mais que la température finale est identique à celle dans le cas où on ne considère que l'absorption finale des films [12]. Ainsi, pour modéliser l'élévation de la température pendant le recuit IPL, seule l'absorption finale des films imprimés a été considérée.

Après la détermination de la puissance absorbée, la résolution numérique de l'équation III.6 permet de simuler les profils de température en fonction du temps pour différentes conditions de recuit. Le tableau III-3 donne les valeurs des propriétés thermiques utilisées pour la résolution numérique.

	Powercoat HD	**HS-PET**	**Film d'argent imprimé**
Capacité thermique [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	0,0065 * T (°C) + 1,2	1170	$A0 + A1.T + \ldots + A4.T^4$
Conductivité thermique [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	0,127	0,146	$B0 + B1.T + B2.T^2$
Émissivité	0,95	0,85	0,7 < 130°C et 0,03 > 130°C
Coefficient de transfert thermique [$W.m^{-2}.K^{-1}$]	20		
Masse volumique [$g.cm^{-3}$]	1,09	1,45	10,5
Épaisseur [µm]	90	126	Épaisseur mesurée : 1 – 30

Tableau III-3. Propriétés des matériaux utilisées pour la simulation de température lors du recuit IPL.

Avec A0 = 106,49 ; A1 = 1,1625 ; A2 = 0,038316 ; A3 = 5,5273.10-6 ; A4 = -2,83.10-9
et B0 = 441,65 ; B1 = -0,0475 ; B2 = -1,96.10-5 [17]

II.1.3 Recuit proche infrarouge (NIR)

II.1.3.a. Dispositif expérimental

Le recuit proche infrarouge (NIR) est une technique de recuit sélective, basé sur l'émission d'un rayonnement dont le pic se situe dans la gamme de longueur d'ondes de 0,8 à 1,5 µm. L'émission, proche de celle d'un corps noir est générée par une ou plusieurs ampoules remplies de gaz dans lesquelles un filament de tungstène est mis sous tension. Contrairement au recuit IPL, L'émission s'effectue de manière continue sur une durée d'exposition de l'ordre de la seconde.

L'équipement utilisé est un module semi-industriel M4 commercialisé par la société Adphos, et pouvant être équipé de une à trois lampes de 2,5 kW ou d'une seule lampe de 5,4 kW [18]. Un réflecteur permet de focaliser l'émission des lampes sur une surface annoncée de 330 x 124 mm². Les lampes sont refroidies par un flux d'air lors du recuit.

Un convoyeur permet d'utiliser l'équipement en mode statique ou en dynamique à une vitesse allant jusqu'à 15 $m.min^{-1}$. La figure III-6 montre des photos de l'équipement dans les deux modes d'utilisation ainsi qu'une vue des lampes NIR.

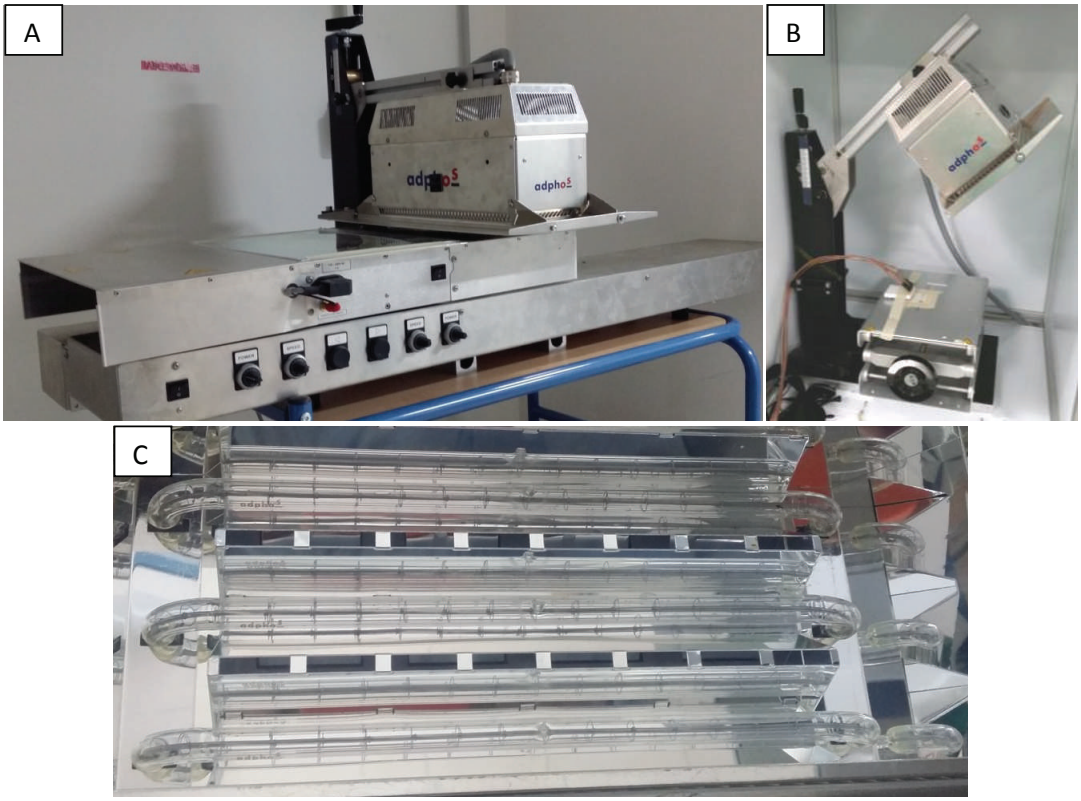


Figure III-6. Dispositif de recuit NIR adphos
A : Montage avec convoyeur (Voiron) ; B : Utilisation en mode statique lors du recuit in-situ (Salle blanche de Gardanne) ; C : Lampes NIR

Pour l'étude du recuit par suivi in-situ, le module a été utilisé en mode statique (cf. figure III-6.B) en n'utilisant qu'une seule lampe.

Différents réglages ont ensuite été expérimentés en faisant varier :

- La puissance de la lampe (2,5 ou 5,4 kW),
- La distance d entre l'échantillon et la lampe (6, 7 et 8 cm),
- La durée du recuit, contrôlée par un compteur (précis au 1/100 s)

Pour chaque couple puissance/distance, la durée du recuit est ensuite optimisée dans l'objectif d'obtenir les plus faibles résistivités électriques tout en évitant la dégradation du film imprimé et des substrats.

La figure III-7 présente une comparaison entre le spectre d'émission du module NIR utilisé et l'absorption des substrats et de quelques encres métalliques.

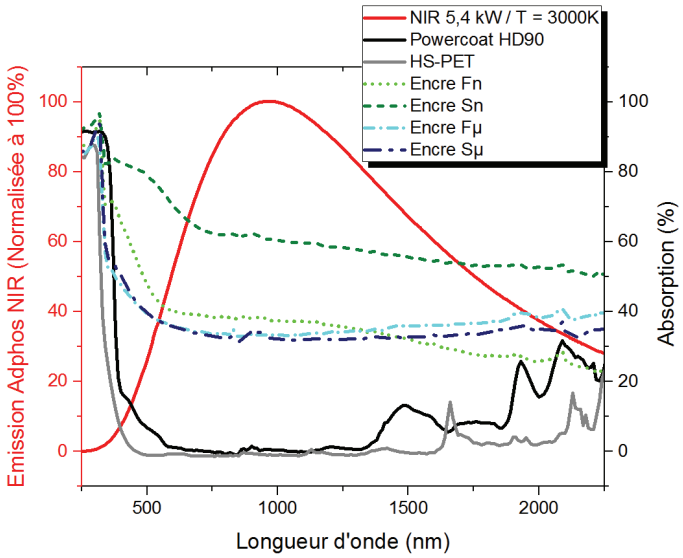


Figure III-7. Spectres d'emission des lampes NIR et d'absorption des encres et du Powercoat HD

On constate le caractère sélectif de cette méthode de recuit pour laquelle l'absorption moyenne des encres est comprise entre 40 et 60% tandis que celle du substrat demeure inférieure à 15%.

Comme pour le recuit IPL, la puissance reçue de la lampe au niveau de l'échantillon a été mesurée en utilisant le même bolomètre que précédemment. Une moyenne est faite sur cinq mesures et donne lieu à des coefficients de variation compris entre 2 et 4%. Étant donné que le bolomètre est conçu pour le recuit IPL, une saturation a été observée pour des énergies atteignant 20 à 25 $J.cm^{-2}$, ce qui correspond à des durées inférieures à celles réellement utilisées lors des essais de recuit in-situ. Cependant, une très bonne linéarité de l'énergie dispensée avec le temps de recuit a pu être établie et permet ainsi une extrapolation de l'énergie pour des temps plus long. La figure III-8 montre l'énergie reçue par l'échantillon en fonction de la puissance de la lampe ainsi que de la distance entre l'échantillon et la lampe.

Pour une émission continue, l'énergie reçue au niveau de l'échantillon augmente linéairement avec la durée d'illumination. De plus, lorsque la distance entre la lampe et l'échantillon augmente, l'énergie totale émise par la lampe s'applique sur une plus grande surface ce qui a pour effet de diminuer l'énergie reçue par unité de surface.

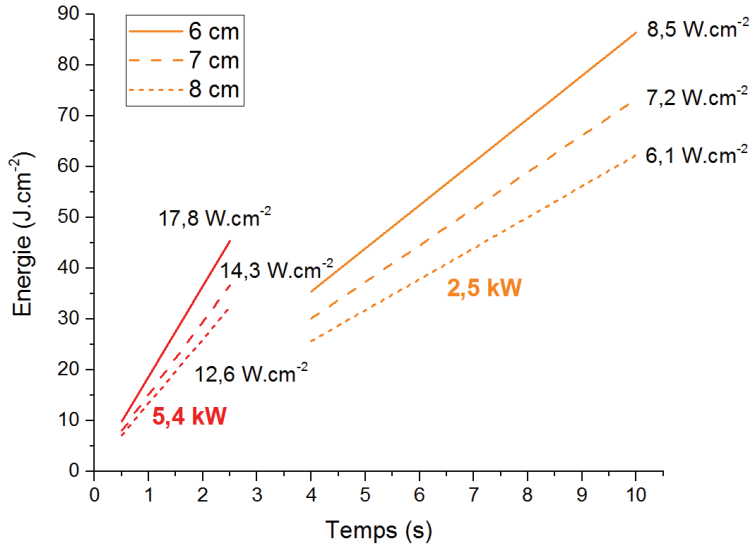


Figure III-8. Energie reçue au niveau de l'échantillon en fonction de la puissance de la lampe et de la distance.

La pente des droites d'énergie en fonction du temps correspond à la densité de puissance reçue par l'échantillon. Pour un recuit NIR, cette dernière est donc de l'ordre de 6 à 18 W.cm^{-2} en fonction de la puissance de la lampe et de la distance lampe/échantillon.

L'ordonnée à l'origine, qui devrait théoriquement être nulle, est de l'ordre de 1 J.cm^{-2} dans tous les cas, elle correspond au fait qu'à l'arrêt de la lampe, l'illumination ne se stoppe pas instantanément. Ainsi, l'échantillon reçoit encore de l'énergie de la lampe avant son refroidissement et son extinction complète.

II.1.3.b. Évaluation de la température de recuit

La modélisation de la température de l'échantillon pendant le recuit NIR nécessite de connaitre la distribution de la puissance émise pendant toute la durée du recuit (cf. équation III.7). Étant donné que cette valeur n'a pas pu être mesurée expérimentalement la température a été évaluée seulement en fin de procédé. En effet, en mesurant précisément la résistance électrique en fin de recuit NIR et sa valeur après refroidissement à température ambiante, la température pourra être déterminée selon l'équation suivante :

$$R(T) = R_0 * [1 + \alpha * (T - T_0)] \qquad \text{(III.8)}$$

Avec α étant le coefficient de température donné en ppm.K^{-1}.

Afin de déterminer le facteur α, les échantillons recuits aux NIR ont été chauffés sur une plaque chauffante et la résistance électrique a été mesurée selon la configuration quatre pointes. Un thermocouple fixé sur la piste imprimée permet de mesurer sa température. La figure III-9 montre un exemple de la variation de la résistance électrique de lignes d'argent imprimées et précédemment recuites au NIR, en fonction de la température mesurée au niveau de la piste.

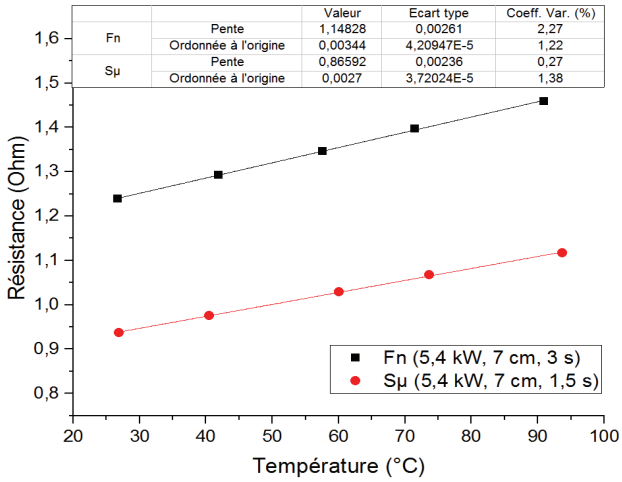


Figure III-9. Exemples de courbes de variation de la résistance électrique en fonction de la température, après un recuit NIR

Pour tous les échantillons mesurés, on observe une bonne linéarité de la résistance avec la température. Il est alors possible d'extraire la valeur du coefficient α et d'estimer la température de fin de recuit. Ce facteur α dépend des conditions de recuit mais aussi de la microstructure du film d'argent précédemment recuit.

II.2. Banc de mesure in-situ de la résistance électrique pendant le recuit

Afin de mieux comprendre l'influence des différents paramètres mis en jeu lors des recuits NIR et IPL sur la résistivité électrique des pistes imprimées, un dispositif de suivi in-situ de la résistance a été mis en place au CMP de Gardanne [12].

Les véhicules de test utilisés pour l'acquisition in-situ de la résistance sont des structures Kelvin permettant de réaliser une mesure de résistance en configuration quatre pointes sur huit électrodes assez longues pour permettre de connecter le système d'acquisition dans une zone qui ne sera pas exposée aux rayonnements des recuits (cf. figure III-10, en rouge).

Figure III-10. Structure Kelvin utilisée pour le suivi in-situ de la variation de la résistance électrique pendant le recuit NIR et IPL (dimensions en mm)

A leur extrémité, une ligne transversale sera imprimée dont la résistance fera l'objet du suivi in-situ. Les deux électrodes externes sont destinées à imposer un courant tandis que les six électrodes restantes permettent de mesurer la tension pour trois longueurs de piste

différentes. La comparaison de ces trois mesures permet ainsi de vérifier l'uniformité du recuit sur l'ensemble de la ligne. Le procédé d'impression de ces électrodes sera détaillé dans le paragraphe II.5.

Le banc de mesure se compose d'une source de courant pilotable, d'un système d'acquisition de type PXI (National Instrument) avec une fréquence d'échantillonnage de 1,25 MS.s^{-1} sur 12 bits, et d'un logiciel réalisé sous LabView permettant de gérer les paramètres de l'acquisition, et de mesurer les résistances électriques initiales et finales (cf. figure III-11). Dans le cas du recuit IPL pour lequel les durées de pulses sont de 20 à 200 µs, la fréquence utilisée pour les trois voies de tensions a été fixée à 250 kHz, soit une mesure toutes les 4 µs. Pour le recuit NIR, étant donné que la durée caractéristique du procédé est de l'ordre de la seconde, la fréquence d'échantillonnage a été fixée à 5kHz, soit une mesure toutes les 0,2 ms.

Le tableau III-4 donne les différentes composantes du système d'acquisition utilisé tandis que la figure III-11 schématise l'ensemble du dispositif in-situ.

Composant	Fabricant	Référence
Châssis PXI	National Instrument	PXI-1033
Carte d'acquisition	National Instrument	PXI-6070E
Bloc de connexions blindé	National Instrument	BNC-2120
Source de courant pilotable	Keithley	2635A

Tableau III-4. Références des composants du système d'acquisition in-situ

Le logiciel de commande LabView permet d'acquérir la tension sur les trois canaux, et de régler à la fois la fréquence d'échantillonnage et le courant délivré par la source. De plus, un traitement des bruits de fond liés aux connecteurs et aux appareils de mesure est effectué sur les différents signaux. Le logiciel permet aussi de réaliser une mesure de résistance avant et après le recuit en mode balayage de courant. Pour la mesure in-situ, la courant est constant, fixé à 20 mA. Ce courant a été choisi de manière à limiter la dissipation thermique au niveau de la piste par effet Joule.

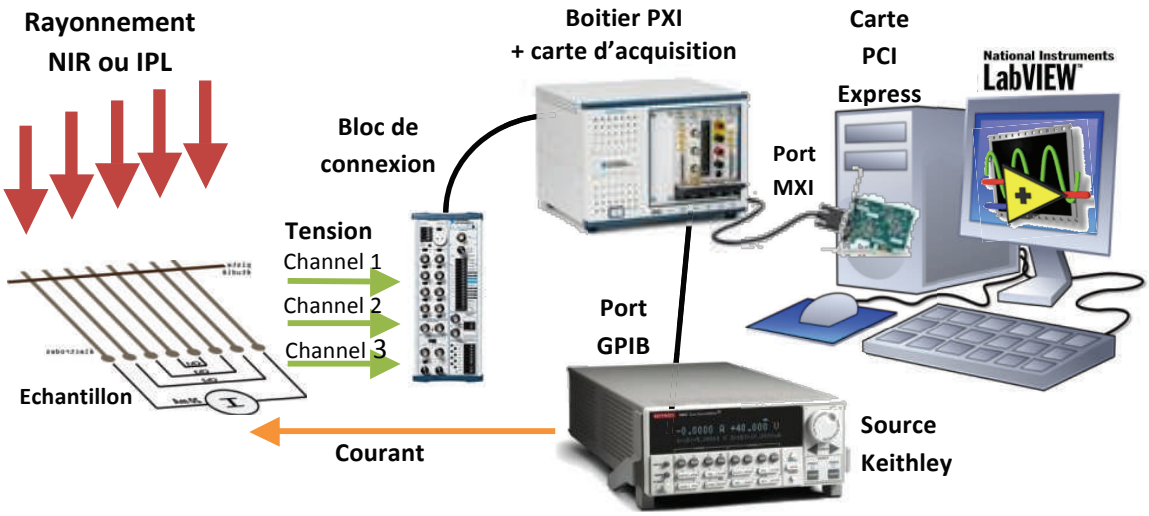


Figure III-11. Représentation schématique du dispositif de suivi de résistance in-situ

Pour le recuit IPL, le système d'acquisition permet de plus d'enregistrer la consigne électrique d'activation des lampes ainsi que la tension électrique aux bornes des photodiodes (cf. figure III-12). Cette dernière est directement corrélée à la densité de puissance émise par les lampes.

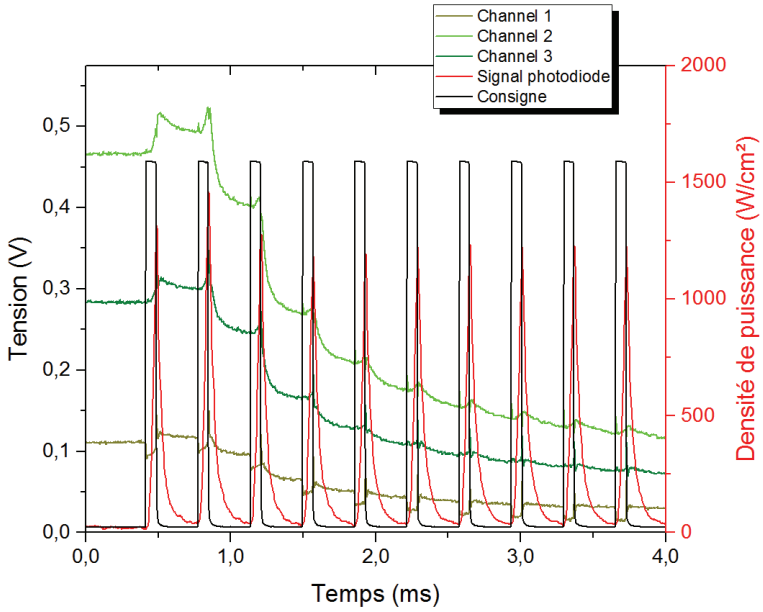


Figure III-12. Représentation graphiques des signaux enregistrés pendant un recuit IPL

La mesure in-situ de la résistance dans le cas du recuit à l'étuve standard a été réalisée au laboratoire de Voiron (Arjowiggins) à l'aide d'un micro-ohmmètre de précision (BS407, TTI). Etant donné que ce dernier ne dispose que d'une seule entrée, la mesure est effectuée en configuration 4 pointes, seulement pour des lignes imprimées de 35 mm de longueur. Dans le cas du recuit à l'étuve, de durée caractéristique de plusieurs minutes, la mesure est donc effectuée toutes les secondes. Le système de mesure électrique est composé d'une pièce en téflon dans laquelle des pointes à ressort en Ni-Au ont été montées. Les connexions électriques sont assurées par des câbles électriques gainés capables de résister à une température de 220°C (cf. figure III-13). Un thermocouple permet de mesurer à chaque instant la température réelle au niveau de l'échantillon.

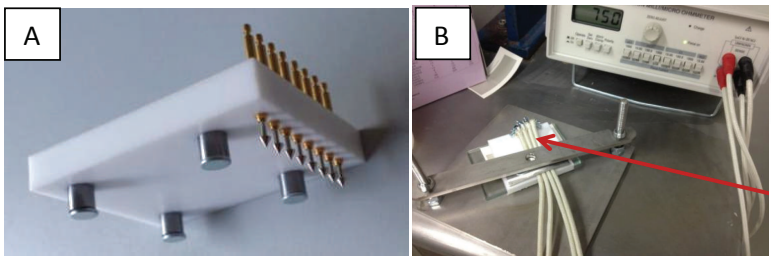


Figure III-13. Système de mesure in-situ utilisé pour le recuit en étuve
A : Pièce en téflon permettant d'assurer le contact électrique avec électrodes ; B : Micro-ohmmètre et mesure 4-pointes

II.3. Procédé de fabrication des véhicules de test

II.3.1 Introduction

La structure Kelvin retenue pour le suivi in-situ de la résistance est constituée d'une rangée d'électrodes verticales permettant la connectique vers le système d'acquisition, ainsi que d'une ligne transversale qui sera soumise au recuit (cf. figure III-10). Afin de garantir une meilleure stabilité électrique pendant les étapes du recuit, les électrodes sont imprimées et recuites dans un premier temps, ensuite la ligne transversale, objet de l'étude, est imprimée et séchée dans un second temps. La figure III-14 présente le déroulement des procédés d'impression, de séchage et de recuit des véhicules de test utilisés :

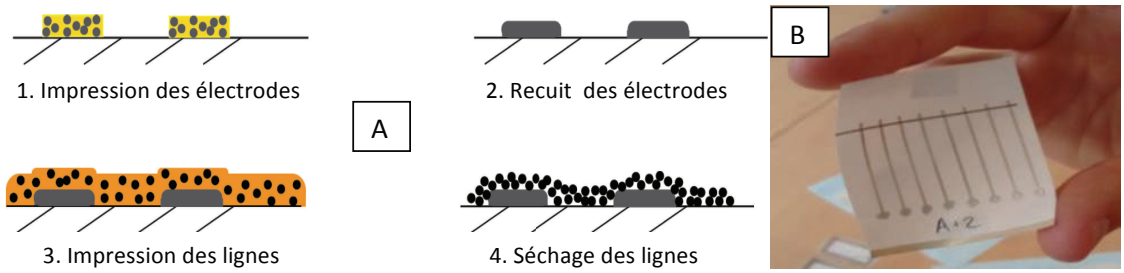


Figure III-14. Préparation des échantillons pour le recuit in-situ
A : Représentation schématique des étapes ; B : échantillons complet avant recuit (Papier)

De plus, deux points cruciaux sont à prendre en compte pour la fabrication des structures, à savoir la différence d'épaisseur entre les électrodes et la ligne transversale et la compatibilité des encres (taille des particules). En effet, il est préférable que l'épaisseur des électrodes soit inférieure à celle de la ligne transversale pour éviter d'éventuelles inhomogénéités des dépôts et qui peuvent être le siège de points chauds lors des recuits IPL et NIR (cf. figure III-15).

Figure III-15. Schématisation du différentiel d'épaisseur électrodes-piste

De la même manière, il convient que les encres soient du même type pour les raisons suivantes :

- **Propriétés d'absorption :** les encres à nanoparticules présentent une absorption lumineuse plus importante que les encres à microparticules. Ainsi, des électrodes à nanoparticules risquent de se détériorer plus vite qu'une encre à microparticules imprimée par-dessus. Il ne serait donc pas possible dans ce cas de trouver les conditions de recuit optimales de l'encre étudiée.

- **Rugosité :** une encre à microparticules est nettement plus rugueuse qu'une encre à nanoparticules. Ainsi, le contact physique à l'interface des deux encres micro et nano ne sera pas satisfaisant et une délamination à cette interface risquerait de se produire lors du recuit.
- **Diffusion :** Si la température de l'encre à microparticules est importante, les nanoparticules proches de l'interface risquent de diffuser dans l'autre piste entrainant une rupture du contact électrique ou des mesures biaisées.

Afin de tenir compte de toutes ces contraintes, le choix s'est naturellement porté sur le procédé de flexographie en bobine qui permet d'imprimer un grand nombre d'électrodes avec une épaisseur d'encre de l'ordre de 1 à 2 µm. Les deux encres Fn et Fµ sont donc utilisées pour l'impression des électrodes par flexographie (cf. tableau II-9). Les couples d'encres électrodes-piste fabriqués seront donc (Fn-Fn) et (Fn-Sn) pour les encres à nanoparticules, et (Fµ-Fµ), (Fµ-Sµ) et (Fµ-Sa) pour les autres types d'encres.

Les étapes du procédé et la localisation des équipements sur les différents sites sont schématisées sur la figure III-16. Une phase d'impression/recuit typique comprend :

- Une journée d'impression et de recuit des électrodes (Arjowiggins, Voiron)
- Une journée d'impression (LGP2, Grenoble)
- Une journée de recuit étuve (Arjowiggins, Voiron)
- Une journée de recuit NIR (CMP, Gardanne)
- Une journée de recuit IPL (CMP, Gardanne)

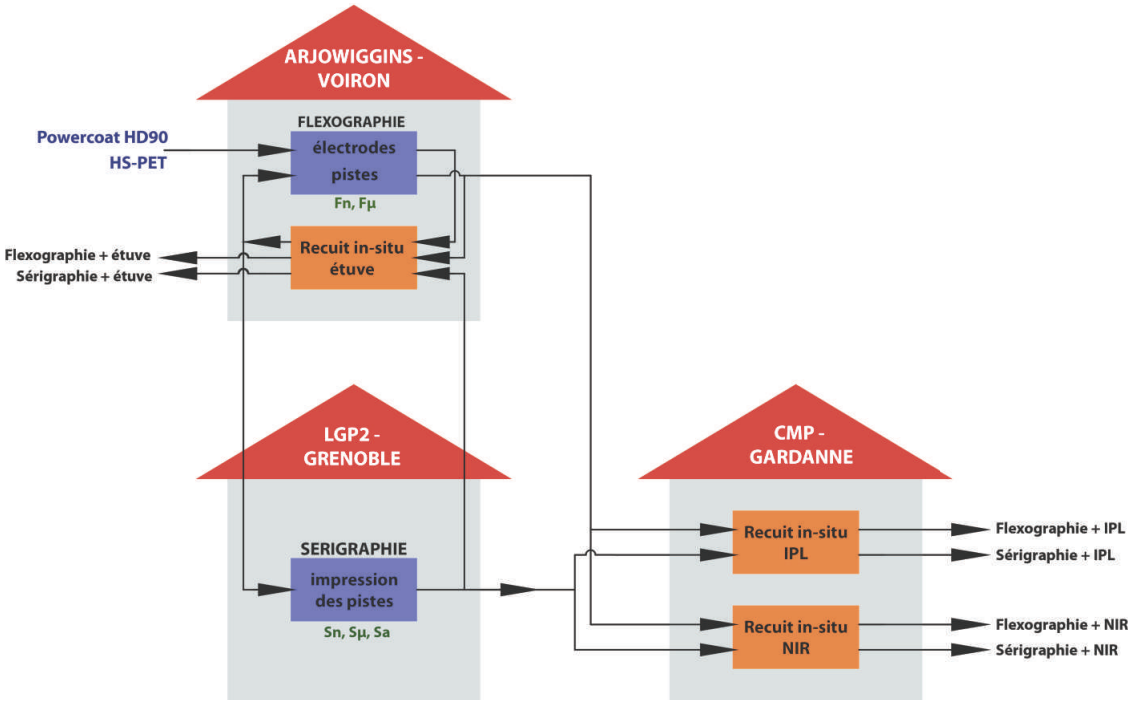


Figure III-16. Schématisation des différentes étapes d'impression et de recuit et localisation géographique des équipements

Ainsi, les véhicules de test présentent globalement des résistances initiales élevées et de différentes valeurs. Ceci est dû à l'évaporation progressive des solvants avec le temps et l'établissement d'un contact physique entre les particules métalliques. Il sera montré par la suite que cette résistivité initiale n'influe pas sur la résistivité finale atteinte par l'encre quelle que soit la technique de recuit utilisée.

II.3.2 Impression des électrodes et recuit de stabilisation

L'équipement de flexographie est une coucheuse pilote (Rotary Koater, RK) pouvant être équipée d'une variété de modules permettant de tester différents procédés d'enduction ou d'impression. La figure III-17 montre une vue générale de l'équipement ainsi que le module de flexographie utilisé lors de l'impression des électrodes. Cette machine accepte des bobines d'une laize de 30 cm et la vitesse maximale d'avancement du substrat est de 50 $m.min^{-1}$. Pour ce qui est du séchage, elle est équipée de deux sécheurs à air chaud d'une longueur de 70 cm pouvant être indépendamment réglés entre 50 et 250°C et d'un sécheur infrarouge optionnel.

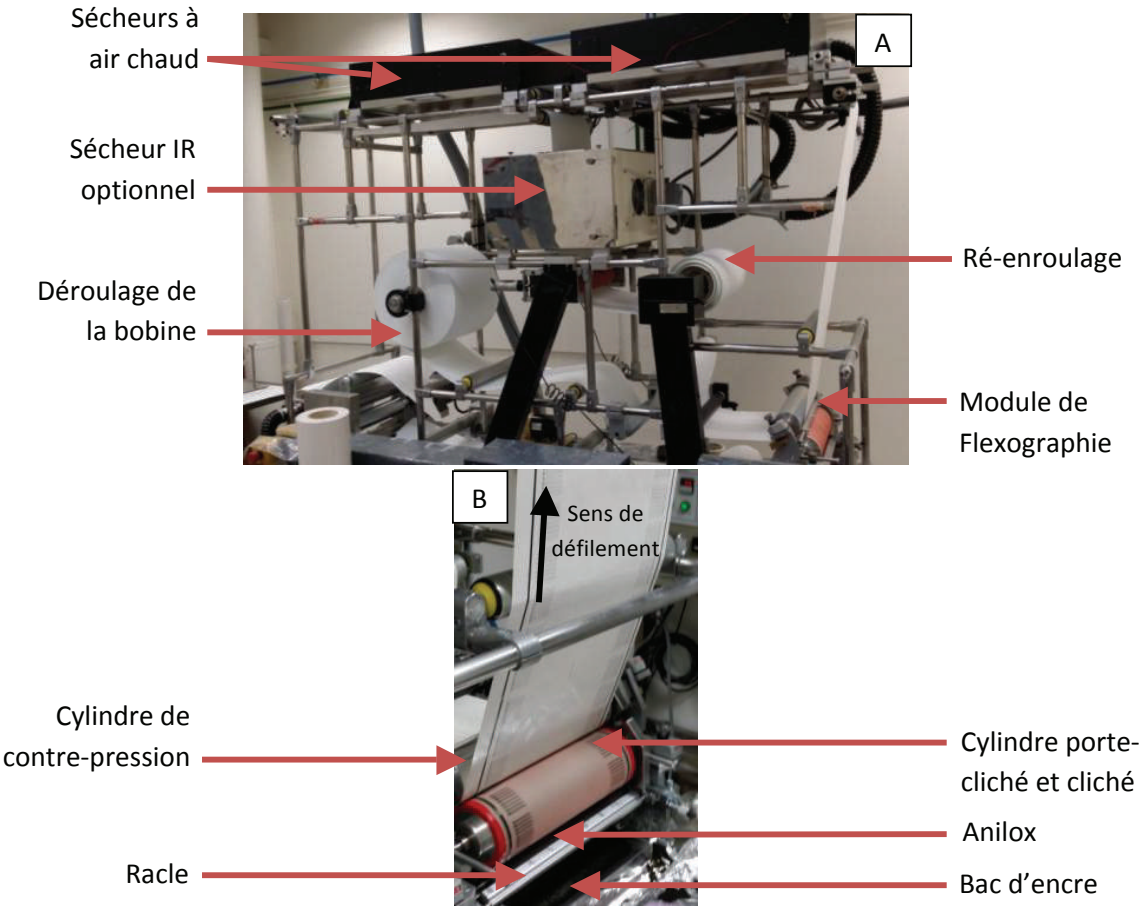


Figure III-17. Machine de couchage RK équipé d'un module de flexographie
A : Vue générale ; B : Module d'impression flexographique

Le module d'impression se compose d'un bac d'encre dans lequel barbote l'anilox. Sur ce dernier, une racle permet de doser la quantité d'encre. Deux jeux de vis micrométriques permettent respectivement de mettre en pression le cliché sur l'anilox et le cylindre de contre-pression sur le cliché. L'anilox, le cylindre porte-cliché et le cylindre de contre-pression sont tous entrainés solidairement par l'intermédiaire de pignons d'engrenage.

Afin d'obtenir la meilleur qualité d'impression, il est nécessaire d'ajuster soigneusement les différentes pressions entre les cylindres de telle sorte que le transfert d'encre sur le substrat soit bien maitrisé, tout en limitant la déformation des motifs et l'effet de halo, défaut caractéristique de la flexographie. De plus, une pression trop importante de l'anilox sur le cliché peut conduire à un écrasement de ce dernier et à un encrage des zones non imprimantes. La procédure d'ajustement des pressions est décrite dans l'annexe 2.

Pour l'impression des électrodes, un cliché a été conçu puis fabriqué par l'entreprise OCRegroupement spécialisée dans la production de forme imprimante pour différents procédés (flexographie, héliogravure, offset). Le cliché d'une dimension de 294 x 294 mm, comporte 12 motifs identiques, ce qui permet de produire environ 40 échantillons/m (cf. figure III-18). Deux grandes lignes insérées sur les côtés appelées bandes de roulement, permettent de garder un contact constant du cliché sur le substrat et d'éviter ainsi d'avoir des à-coups lors de la rotation et du passage d'une zone imprimante (en relief) à une zone non imprimante (en creux).

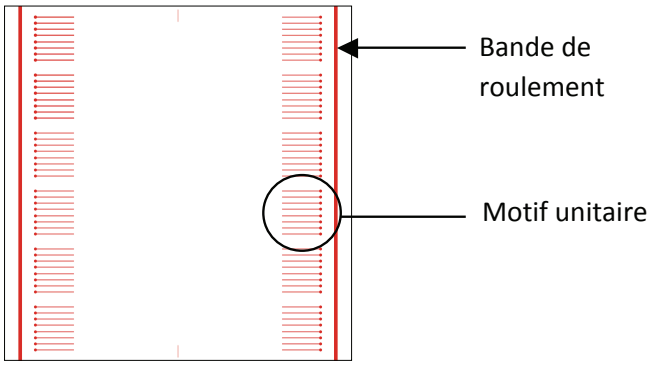


Figure III-18. Forme imprimante utilisé pour l'impression des électrodes par flexographie

La plaque photopolymère utilisée est de type Dupont CyrelFast DFQ (épaisseur 1,7 mm) à haute dureté (73° shore). Cela permet d'obtenir une très haute qualité d'impression sur substrat lisse tout en limitant l'effet halo. En contrepartie, il n'est cependant pas possible d'imprimer sur des substrats trop irréguliers ou rugueux. Le cliché est ensuite fixé sur le cylindre porte cliché en utilisant une mousse polyuréthane adhésive double-face (E1715H, 3M) d'une épaisseur de 0,38 mm. De la même manière, cette mousse a été choisie pour sa dureté moyennement haute, permettant ainsi d'imprimer des motifs composés principalement de lignes et d'aplats et non de tramés communément utilisés pour l'impression graphique. L'épaisseur totale de l'adhésif et du cliché est alors de 2,08 mm, ce qui est en accord avec les exigences du module de flexographie pour lequel une épaisseur de 2 mm est préconisée. Ce paramètre est important car étant donné que les cylindres porte-

cliché et contre-pression son solidairement entrainés par un système d'engrenage, leur vitesse tangentielle dépend de l'épaisseur des cylindres. Si ces vitesses sont différentes, un glissement du cliché au niveau du substrat pourra avoir lieu lors du transfert d'encre ce qui aura pour conséquence de déformer les motifs imprimés.

L'anilox utilisé est un cylindre chromé de 67,6 mm de diamètre gravé mécaniquement. Sa linéature est de 80 lignes par centimètre pour un volume théorique de 13 cm^3/m^2.

L'impression des électrodes a été effectuée à une vitesse de 8 $m.min^{-1}$, et le séchage de l'encre a été réalisé sous air chaud à 150°C pour une durée correspondante d'environ 10 secondes. A cette cadence 320 échantillons sont imprimés par minute.

A l'issue de la phase d'impression et de séchage des électrodes, il convient d'effectuer un recuit de stabilisation de telle sorte que la résistance de ces électrodes reste inchangée lors du recuit in-situ. Ce recuit de stabilisation a été effectué à l'étuve à 150°C pendant une heure. Un recuit supplémentaire à 200°C pendant trois minutes a été réalisé pour le papier Powercoat HD. Étant donné qu'une partie des électrodes produites est destinée à être de nouveau imprimée en flexographie, il est nécessaire, bien que contraignant, de rester sous le format bobine. Pour assurer un recuit uniforme des électrodes dans l'étuve, les bobines ont été subdivisées en tronçons de 8 m puis ré-enroulées sans mandrin et sans aucune tension. De cette manière, telle une spirale, les différentes spires ne sont pas en contact les unes avec les autres et peuvent être recuites uniformément en étuve.

Enfin, des recuits en IPL et NIR ont été menés sur les électrodes pour s'assurer que la stabilisation de la résistance était correcte. Ces recuits ont montrés que même pour les conditions de recuit les plus énergétiques (soit 6 $J.cm^{-2}$ et 40 $J.cm^{-2}$ en IPL et en NIR, respectivement), des variations de résistance des électrodes inférieures à 3% ont été enregistrées.

II.3.3 Impression des lignes transversales

II.3.3.a. Impression des encres conductrices par flexographie

L'impression des encres Fn et Fμ a été réalisée par flexographie sur le même équipement décrit précédemment. Des tronçons d'électrodes imprimées et stabilisées d'environ 8 m ont été intercalés entre deux bandes de substrat vierge permettant d'effectuer le lancement et l'arrêt de la machine ainsi que les réglages des pressions d'impression.

Le cliché est du même type que celui utilisé pour les électrodes. Il se compose de lignes de 294 mm de longueur et de 500 µm de largeur théorique ainsi que de bandes de roulements. Afin que l'épaisseur d'encre de la ligne étudiée soit supérieure à celle des électrodes, l'anilox utilisé possède dans ce cas une linéature de 55 l/cm et un volume théorique de 18 cm^3/m^2.

L'impression a été réalisée en bobine à une vitesse de 8 $m.min^{-1}$. La température de séchage de l'encre a été réglée à 50°C afin de pouvoir ré-enrouler le substrat sans maculage sur la face opposée. Cette température correspond au minimum nécessaire pour sécher l'encre en

seulement 10 secondes de passage dans les fours. A l'issue de l'impression, les échantillons sont découpés de manière individuelle et utilisés pour l'étape de recuit dans les jours suivants (cf. figure III-16).

II.3.3.b. Impression des encres conductrices par sérigraphie

L'impression sérigraphique des encres Sn, Sμ et Sa a été effectuée sur une presse table plate, automatique de type DEK Horizon 03i (cf. figure III-19). L'impression s'est déroulée en feuille à feuille sur une platine aspirante.

Figure III-19. Presse DEK Horizon 03i utilisée pour les impressions sérigraphiques (LGP2)

Le tableau III-5 présente les caractéristiques des écrans utilisés pour la sérigraphie, la finesse de la maille étant choisie en fonction des préconisations des fournisseurs d'encre. Les données sur la taille maximale des particules présentes dans l'encre, la largeur minimale de ligne permise par les mailles et une estimation de l'épaisseur sérigraphiée sont présentées en annexe 3.

Maillage	Polyester 77 fils/cm	Polyester 180 fils/cm
Diamètre de fil [µm]	48	31
Ouverture [µm]	77	23
Surface ouverte [%]	35	16,5
Épaisseur [µm]	80	55
TCV [$cm^3.m^{-2}$]	28	9,1
Émulsion	Émulsion liquide de type SRX Épaisseur sous la maille : 9 µm	Film d'émulsion capillaire diazoique 20 µm (Ulano CDF vision).
Fournisseur	DB Products	Agfa-Gevaert NV
Encre	Sμ et Sa	Sn

Tableau III-5. Propriétés des deux cadres de sérigraphie utilisés (données fournisseurs)

Le motif imprimé se compose d'une ligne de 500 µm de largeur et de 12 cm de longueur permettant l'impression de deux groupes d'électrodes simultanément.

L'impression a été réalisée en mode sérigraphie/nappage. Un premier passage sous pression permet de racler l'encre pour imprimer les motifs, un second passage sans pression à une hauteur de 0,1 mm de l'écran, avec une racle de nappage métallique, permet d'étaler l'encre

sur le cadre et de remplir les mailles avant le cycle d'impression suivant. Le tableau III-6 récapitule les paramètres d'impression utilisés pour les trois encres sérigraphiques.

Mode	Sérigraphie/nappage
Racle de sérigraphie	Dureté : 75° shore Angle : 60° Longueur : 200 mm
Masse sur la racle	7 kg
Vitesses	Sérigraphie : 150 $mm.s^{-1}$ Nappage : 50 $mm.s^{-1}$
Hors-contact	2 mm

Tableau III-6. Principaux paramètres utilisés pour l'impression des encres sérigraphiques

Étant donné que l'impression se déroule en feuilles et que les encres sérigraphiques ne contiennent que peu de solvants, il est possible de laisser sécher les échantillons à l'air libre pendant quelques heures avant de pouvoir les manipuler. L'étape de recuit est ensuite réalisée dans les jours suivants l'impression.

II.4. Caractérisation géométrique des lignes imprimées

La largeur réelle des lignes a été mesurée par microscopie optique (Eclipse LV150, Nikon Metrology Sarl) en réalisant une moyenne de 20 mesures sur 5 échantillons distincts.

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre mécanique (XP-2, Ambios Technologie) en faisant la moyenne de 10 mesures. Par ailleurs, des coupes ont aussi été réalisées puis observées au MEB afin de croiser les résultats précédents notamment, pour les encres Fn, Fμ et Sn qui présentent de faibles dépôts (≈ 2 μm).

II.5. Effet du recuit sur le papier

Afin d'évaluer les effets potentiels des méthodes de recuits sur le Powercoat HD, des mesures de différences de couleurs ont été réalisées après les traitements thermiques. En effet, un jaunissement prononcé du papier lors du recuit peut d'une part constituer un frein à son utilisation, d'autre part, il est susceptible de traduire une dégradation de la cellulose ou des autres composants du papier, pouvant être synonyme d'une baisse des propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, les coordonnées colorimétriques L*, a*, b* du papier avant et après recuit sont mesurées. La différence de couleur est ensuite calculée en utilisant l'équation (II.8), établie en 1976 par le CIE, qui correspond à la distance euclidienne des couleurs (L^*_1, a^*_1, b^*_1) et (L^*_2, a^*_2, b^*_2) dans l'espace colorimétrique CIE L*a*b*:

$$\Delta E_{CIE76} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \qquad \text{(III.8)}$$

Les échantillons utilisés pour la mesure de résistance in-situ ont d'abord subi l'impression et le recuit des électrodes avant de subir l'étape de recuit étudiée. Ces mesures ont donc été effectuées sur des substrats imprimés, ne comportant pas les électrodes et ayant subi exactement les mêmes conditions de recuit que les pistes étudiées.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Évaluation de la section des pistes imprimées

III.1.1 Largeur des pistes

La largeur moyenne des pistes mesurée sur chaque série d'échantillons (couple encre/substrat), est présentée dans le tableau III-7, la largeur théorique étant de 500 µm.

	HS-PET	Powercoat HD
Fn	809 ± 25	754 ± 24
Fµ	654 ± 13	632 ± 15
Sn	514 ± 5	491 ± 4
Sµ	524 ± 11	507 ± 15
Sa	536 ± 25	534 ± 23

Tableau III-7. Largeurs moyennes mesurées des pistes d'encre imprimées, en micromètres

On remarque que les largeurs de pistes en flexographie sont nettement plus importantes que la largeur théorique. Ceci est dû d'une part au halo caractéristique du procédé [19], d'autre part à trop forte pression appliquée lors de l'impression. En effet, cette dernière ne peut être précisément réglée sur la machine pilote utilisée.

En sérigraphie, les largeurs sont très proches de 500 µm. On constate cependant que la largeur de piste est toujours légèrement plus élevée sur HS-PET que sur papier Powercoat HD, bien que l'impression soit réalisée avec le même cadre pour les deux substrats. Cette différence est très certainement due à un étalement plus important sur HS-PET du fait d'une énergie de surface supérieure (cf. chapitre II - partie II.3.5.).

L'élargissement de la piste pour les encres sérigraphiques peut de plus être mis en regard avec les cinétiques de restructuration des encres après passage de racle (cf. figure II-19). En effet, il a été vu que l'encre Sn se fige après cisaillement ce qui est en accord avec une largeur très proche de la largeur théorique. La restructuration des encres Sµ et Sa est plus lente et conduit à un léger étalement de l'encre après impression.

III.1.2 Évaluation des épaisseurs d'encre

La connaissance des épaisseurs moyennes des pistes imprimées est un point crucial pour le calcul de la résistivité apparente des encres qui permet ensuite de comparer les performances électriques de ces dernières. En effet, la résistivité est une propriété intrinsèque du dépôt d'encre, qui permet de comparer des matériaux n'ayant pas forcément la même épaisseur. Il est aussi possible de comparer les performances des encres avec la résistivité de l'argent massif.

L'évaluation des épaisseurs d'encre par profilomètrie mécanique a été menée sur des échantillons ayant subi les différentes méthodes de recuit (étuve, IPL et NIR). Les résultats ont de plus été croisés avec des observations de coupes MEB. La figure III-20 présente pour chaque encre, un exemple de profil obtenu et une image MEB réalisée au centre de la piste

(là où l'épaisseur est la plus élevée), pour un recuit étuve à 150°C pendant 15 minutes. D'autres mesures complémentaires ont été réalisées pour différents couples température/temps et n'ont pas montré de différences significatives d'épaisseurs pour un recuit à l'étuve.

De la même manière, les profils réalisés sur des échantillons ayant subi un recuit IPL ne montrent pas de différences significatives au niveau des épaisseurs mesurées par rapport à un recuit étuve. Bien qu'une densification du film d'encre soit attendue pour les encres nanoparticules lors du recuit IPL, la dispersion des mesures (écart-type de l'ordre de 0,1 à 0,2 µm, pour des dépôts de 1,4 à 2,3 µm) ne permet pas d'apprécier ce phénomène avec certitude.

Pour finir, le recuit NIR ne montre pas non plus de différences d'épaisseurs notables pour les encres à faibles dépôts (Fn, Fµ et Sn). Cependant, pour les encres sérigraphiques à base de microparticules (Sµ et Sa) dont le dépôt est élevé (15 à 30 µm), on constate une épaisseur légèrement inférieure pour les pistes recuites en NIR par rapport au recuit étuve.

Le tableau III-8 récapitule l'ensemble des épaisseurs moyennes utilisées par la suite pour le calcul des résistivités des différentes encres.

Pour les encres flexographiques, on constate une épaisseur moyenne typique pour ce procédé d'impression avec des valeurs comprises entre 1,4 et 2,3 µm. Pour les encres sérigraphiques, on observe une grande différence entre l'encre nanoparticule Sn, et les encres microparticules avec des épaisseurs de l'ordre de 14 et 30 µm, respectivement pour les encre Sµ et Sa. En effet, l'épaisseur moyenne pour l'encre Sn est légèrement inférieure à 2 µm, ce qui est dû à un extrait sec légèrement inférieur aux encres Sµ et Sa et sa composition à base de nanoparticules qui permet l'utilisation d'une maille très fine (180 fils/cm).

	HS-PET	Powercoat HD
Fn	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1
Fµ	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,2
Sn	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,2
Sµ	14,6 ± 0,3	13,7 ± 0,8
	NIR : 14,2 ± 0,8	NIR : 12,7 ± 1,1
Sa	32,7 ± 1,9	29,7 ± 2,5
	NIR : 32,5 ± 2,0	NIR : 28,3 ± 2,1

Tableau III-8. Épaisseurs moyennes (en micromètres) des pistes conductrices (moyenne sur dix échantillons)

Connaissant la largeur et l'épaisseur des pistes conductrices, les courbes de recuit in-situ présentées dans la partie résultats pourront être exprimées en résistivités.

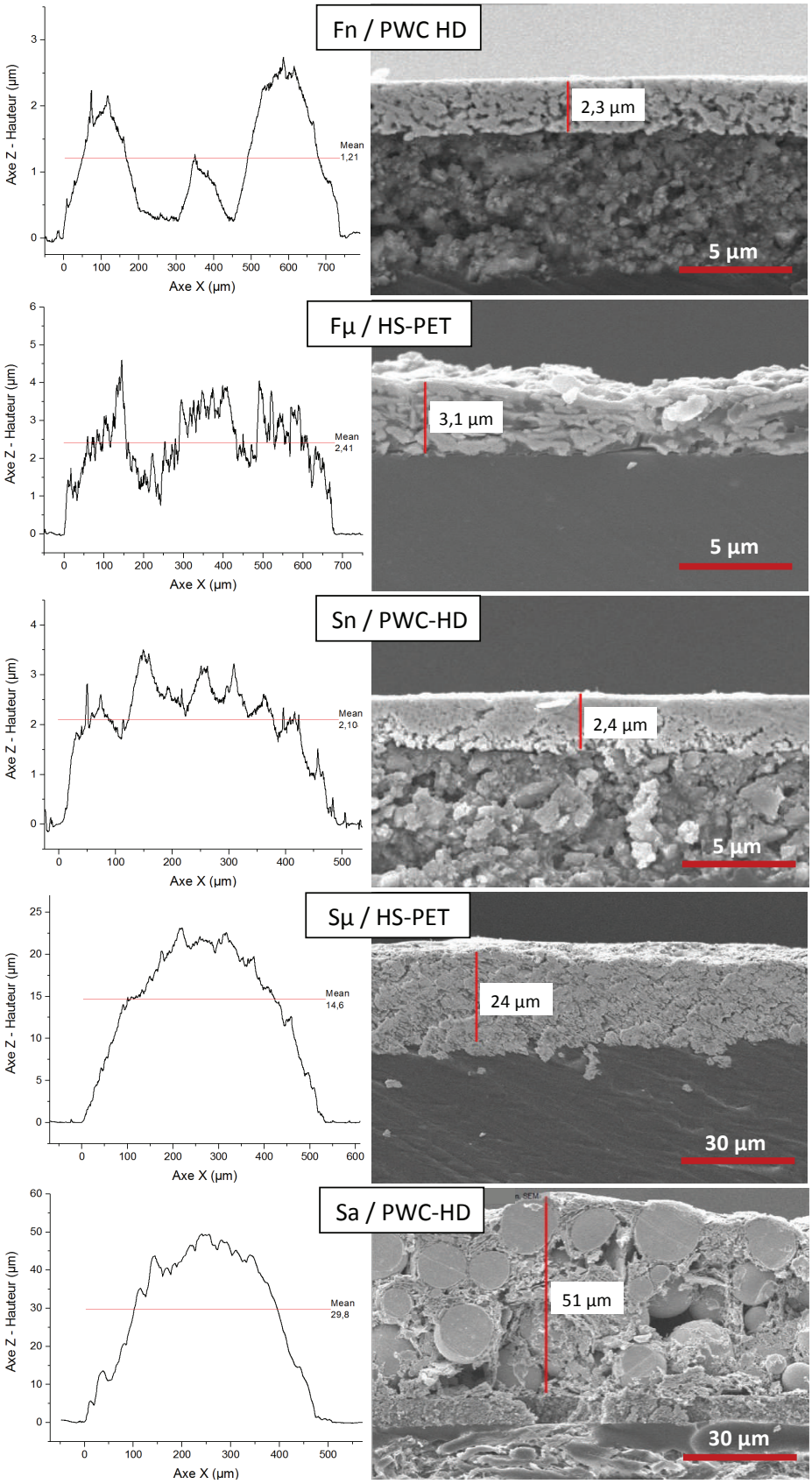


Figure III-20. Exemples de profils d'épaisseur et coupes MEB sur les deux substrats pour un recuit à l'étuve de 150°C pendant 15 min

Pour les encres imprimées en flexographie, on observe des profils assez irréguliers avec une plus grande épaisseur d'encre sur les bords de la piste. Ceci s'explique par la pression du cliché sur le substrat lors du transfert d'encre. Lorsque l'on moyenne le profil sur la largeur totale de la ligne on obtient des épaisseurs de 1,4 et 2,2 µm pour les encres Fn et Fµ, respectivement.

Pour ce qui est des dépôts réalisés en sérigraphie, on observe pour l'encre Sn, une forte rugosité de la surface du film. Ceci est dû à sa restructuration quasi-instantanée qui ne permet pas le nivèlement de l'encre ainsi, cette rugosité est provoquée par le motif des mailles de l'écran. L'épaisseur moyenne des dépôts obtenus avec l'encre Sn est de l'ordre de 2 µm, cette faible valeur reflète l'utilisation d'une maille fine (180 fils/cm), rendue possible par la taille nanométrique des particules.

Les dépôts obtenus à partir des encres Sµ et Sa sont bien uniformes du fait d'une restructuration plus progressive. La rugosité de la surface est principalement due à leur formulation à base de microparticules. L'épaisseur des dépôts est de l'ordre de 15 et 30 µm pour les encres Sµ et Sa, respectivement.

III.2. Recuit thermique

III.2.1 Courbes caractéristiques

La figure III-21.A illustre un exemple du profil de variation in-situ de la résistivité électrique de l'encre Sµ et de la température, en fonction du temps, sur un substrat Powercoat HD. Les mêmes tendances ont été obtenues pour l'ensemble des encres sur les deux substrats.

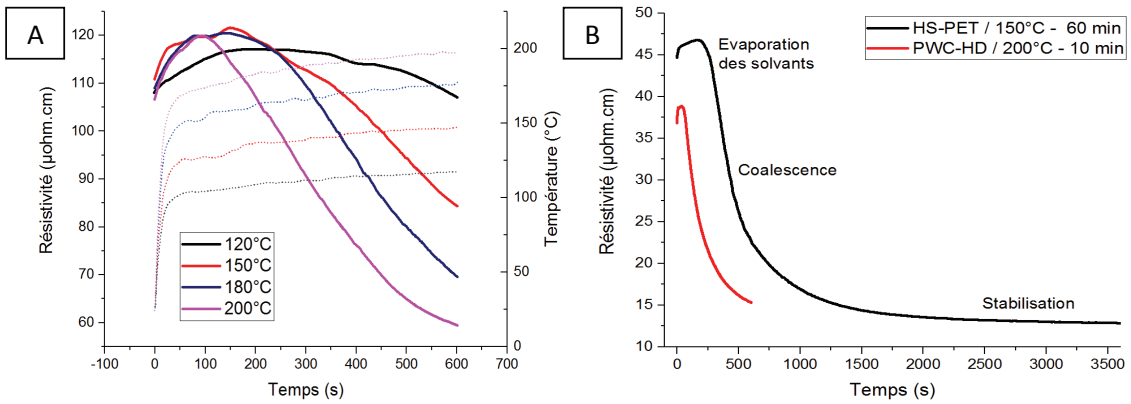


Figure III-21. Exemples de courbes de résistivité in-situ sur papier Powercoat HD
A : Recuit à l'étuve de 10 min à différentes températures de l'encre Sµ ; B : Comparaison entre un recuit à 200°C – 10 min sur Powercoat HD et 150°C – 60 min sur HS-PET pour l'encre Sn

Les encres présentent une résistivité initiale élevée après l'étape de séchage. Cette résistivité est toujours légèrement inférieure lorsque l'encre est déposée sur le Powercoat HD présentant un aspect visuel plus brillant en comparaison avec le HS-PET. La présence d'une porosité en surface du papier (de l'ordre de 8%) pourrait probablement expliquer ce constat (cf. figure II-3 et partie II.3-2.). En effet, les solvants organiques peuvent être facilement

absorbés par les porosités de surface ce qui permet de favoriser le contact physique entre les particules métalliques [20,21].

Dans les premiers instants du recuit, lorsque la température augmente, La résistivité électrique initiale des encres augmente légèrement à cause de la vibration des phonons du réseau jusqu'au déclenchement de la coalescence. Ensuite, la résistivité électrique chute de manière progressive avec l'évaporation des résidus organiques dans un premier temps et la coalescence des particules. Finalement, la résistivité se stabilise après un certain temps et tend vers une valeur d'équilibre qui dépend de la température de la consigne. Cependant, il faut noter que la valeur d'équilibre qui peut être relevée sur les courbes in-situ correspond à la résistivité de la piste chaude. Ainsi, après sortie de l'étuve de l'échantillon, la résistivité diminuera de nouveau jusqu'à la valeur à température ambiante.

On observe une forte influence de la température de consigne sur la valeur de résistivité finale. En effet, plus la température de recuit est élevée, plus la chute de résistivité démarre rapidement. De plus, la décroissance de résistance est plus rapide à mesure que la température augmente, il faudra ainsi moins de temps pour atteindre le palier de stabilisation. Pour un recuit d'une heure à 150°C, on observe par exemple la stabilisation de la résistivité pour des temps compris entre 25 et 45 minutes selon les encres. Pour 10 minutes à 200°C, la résistivité commence tout juste à se stabiliser en fin de recuit (cf. figure III-21.B). Au contraire, pour des températures comprises entre 120 et 180°C, un temps de recuit de 10 minutes n'est visiblement pas suffisant pour atteindre les performances maximales (cf. figure III-21.A). Ces considérations démontrent bien l'intérêt d'utiliser un substrat capable de résister à de plus fortes températures afin de développer les performances optimales des encres, tout en diminuant la durée totale du recuit.

De plus, la résistivité finale est d'autant plus faible que la taille des particules est petite ($\rho_{Fn}<\rho_{Sn}<\rho_{F\mu}<\rho_{S\mu}<\rho_{Sa}$). Aux échelles nanométriques, les rayons de courbure imposés par les nanoparticules et décrits par l'équation de Laplace (cf. équation I.1 et figure I-21) engendrent une force motrice de frittage qui tend à minimiser l'énergie de surface en favorisant la diffusion atomique à basse température [22,23].

Cette diffusion atomique s'effectue préférentiellement par la surface des nanoparticules engendrant ainsi une amélioration du contact physique caractérisée par le collet [24]. Suivant la qualité de ce contact physique qui se présente comme une barrière de potentiel, les électrons seront plus ou moins transmis ou réfléchis aux interfaces des nanoparticules. Ainsi, plus la taille des nanoparticules est petite, plus la diffusion atomique est marquée à la surface et meilleure est la jonction inter-particulaire. De ce fait, la résistivité électrique se trouve diminuée ($\rho_{Fn}<\rho_{Sn}$). Au-delà d'une certaine température, le grossissement de grains est activé par un autre mécanisme, la diffusion en volume des atomes. Ainsi, le nombre de jonctions est diminué permettant d'obtenir des résistivités de plus en plus faibles.

Au contraire, lorsque la taille des particules tend à augmenter, la diffusion atomique est très limitée et seule l'agrégation des microparticules rend la structure conductrice. Bien que la forme de plaquette permette de favoriser le contact entre particules, la jonction est très

résistive au passage des électrons et les résistivités obtenues demeurent assez élevées ($\rho_{nano}<\rho_{micro}$). De plus, la subsistance de liants organiques (5 à 10%) qui ne se décomposent qu'à plus haute température tend à défavoriser l'amélioration du contact inter-particulaire. C'est le cas de l'encre Sμ. Ainsi, Il faudra réaliser des recuits à des températures supérieures à 300°C pour permettre une amélioration de la résistivité électrique dans ce cas. En effet, les mesures de TGA/DTA réalisés montrent que la dégradation des liants intervient toujours entre 300 et 400°C (cf. figures II-13 et II-21).

III.2.2 Microstructure

La figure III-22 présente des clichés MEB de la surface des encres Fn, Sn et Sμ, pour des recuits étuve à différentes températures.

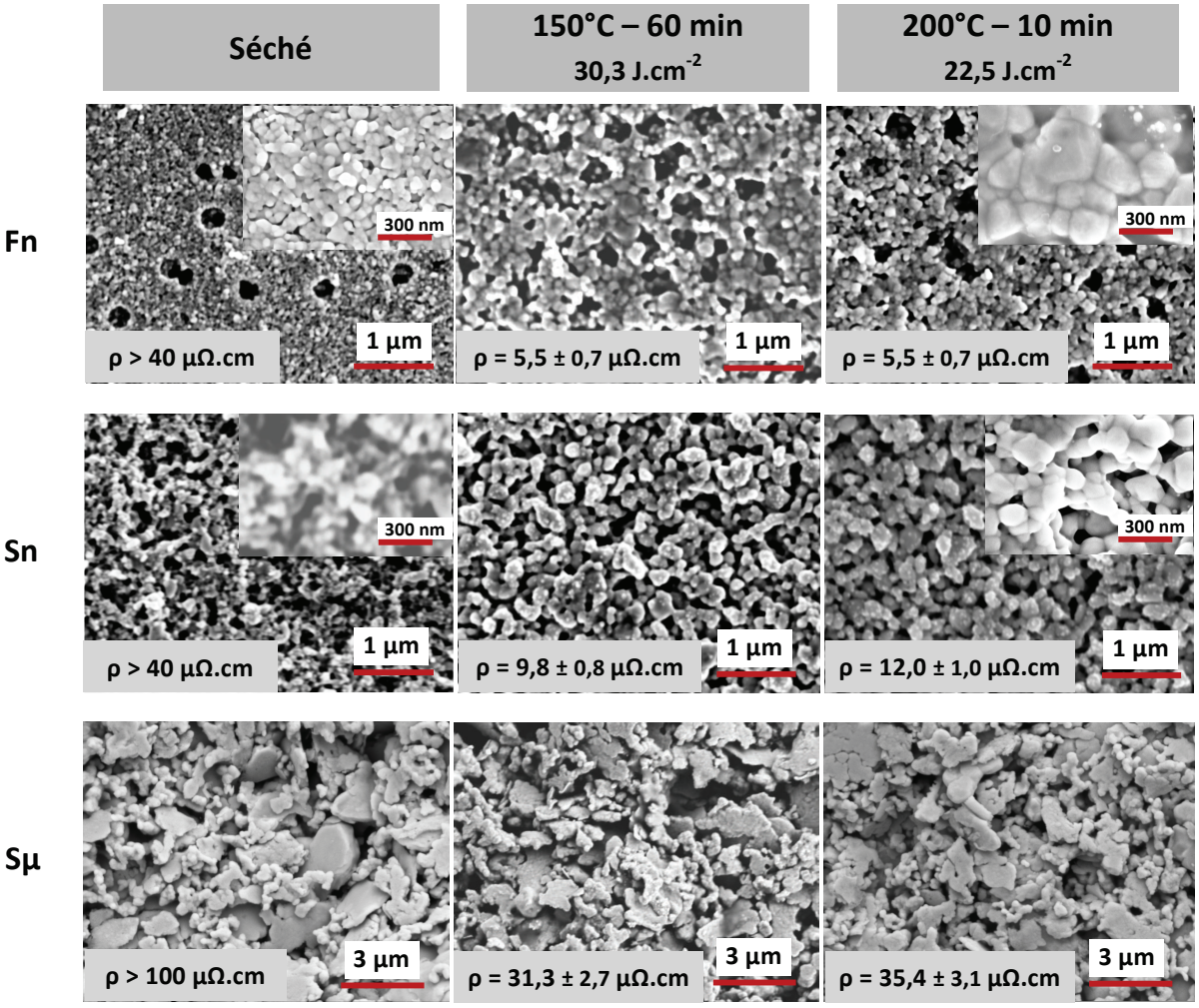


Figure III-22. Evolution de la microstructure des encres Fn, Sn et Sμ imprimées sur Powercoat HD, en fonction des conditions de recuit à l'étuve

Dans le cas de l'encre à microparticules, aucune différence n'est perceptible sur les images de surface au MEB lorsque la température de recuit augmente. Les températures de recuit mises

en jeu ne sont pas suffisantes pour activer des mécanismes de densification de la structure, pour des tailles importantes de particules.

Au contraire, les observations MEB réalisées sur les encres à nanoparticules Fn et Sn montrent de nettes différences de microstructures avant et après recuit. On peut voir sur les images à plus forts grossissements que les différents mécanismes de coalescence ont été mis en jeu avec d'une part un élargissement des collets entre les particules et d'autre part de la diffusion en volume avec des particules de tailles beaucoup plus importantes.

Ceci est d'autant plus marqué pour l'encre Fn dont les nanoparticules sont au départ les plus petites et qui ne possède que très peu de liant. Après un recuit à 200°C, on observe des particules d'une taille de l'ordre de 200 à 300 nm.

Enfin, on note que la taille des particules est légèrement plus importante pour un recuit d'une heure à 150°C (30 $J.cm^{-2}$) que pour un recuit de dix minutes à 200°C (22,5 $J.cm^{-2}$). En effet, la durée du recuit semble favoriser la croissance des grains. Ces observations sont cohérentes avec les résistivités électriques légèrement inférieures pour un recuit d'une heure à 150°C.

III.2.3 Effet du recuit sur le papier Powercoat HD

Pour chaque condition de recuit, la teinte du papier a été mesurée avant et après recuit afin de détecter un éventuellement jaunissement. La différence est exprimée par le ΔE qui n'est autre qu'une distance euclidienne entre les deux couleurs dans l'espace colorimétrique L*a*b*. Bien que l'œil soit plus sensible à des variations infimes pour certaines teintes, on considère qu'un ΔE inférieur à 1 est quasiment imperceptible à l'œil. Dans l'industrie graphique une différence de couleur est jugée acceptable pour un ΔE < 1,5 dans le luxe et ΔE < 2 pour une qualité magazine.

Pour des applications électroniques, le changement de couleur n'est pas forcement un critère important. En effet, le changement de teinte du papier dans le cas d'un recuit peut être gênant si la feuille est directement visible au sein du produit fini dans ce cas on considère qu'il ne faut pas dépasser un ΔE de 3. Si la feuille intégrée au produit n'est pas visible, un ΔE maximal de 5 pourra être acceptable. Passé ce seuil, une dégradation des propriétés mécaniques du papier a pu être observée dans le cadre de travaux précédents (cf. II.2.1.b).

Le tableau III-9 présente les valeurs de ΔE pour les différents couples température/temps utilisés lors du recuit étuve.

On observe qu'à 120 et 150°C, des temps de recuit inférieurs ou égal à 15 minutes conduisent à un ΔE qui demeure en dessous de 0,5. Pour un recuit de 60 minutes à 150°C le ΔE est de 1, ce qui est quasiment imperceptible. Pour les plus hautes températures de 180 et 200°C, un jaunissement du papier commence à apparaitre cependant on reste inférieur ou égal à 3, sauf pour le couple 200°C/10 minutes pour lequel on a ΔE = 5,1. Nous avons vu dans les parties précédentes que les conditions de recuit de 150°C/60 minutes et 200°C/10 minutes étaient très proches en termes de performances électriques, ainsi, il sera préférable si l'on souhaite utiliser un recuit étuve, pour les applications les plus exigeantes et lorsque la durée du

procédé n'est pas un point crucial d'effectuer un recuit plus long à plus basse température afin de limiter le jaunissement du papier.

		ΔE_{CIE76}
120°C	5 min	**< 0,5**
	10 min	
	15 min	
150°C	5 min	**< 0,5**
	10 min	
	15 min	
	60 min	**1,0**
180°C	5 min	**1,1**
	10 min	**2,3**
200°C	5 min	**3,0**
	10 min	**5,1**

Tableau III-9. Différence de couleur ΔE du papier Powercoat HD pour les différentes conditions de recuit à l'étuve

La Figure III-23 présente les graphes de b* en fonction du temps, pour les différentes températures. La coordonnée b* correspond dans l'espace colorimétrique L*a*b* à l'axe Jaune – Bleu.

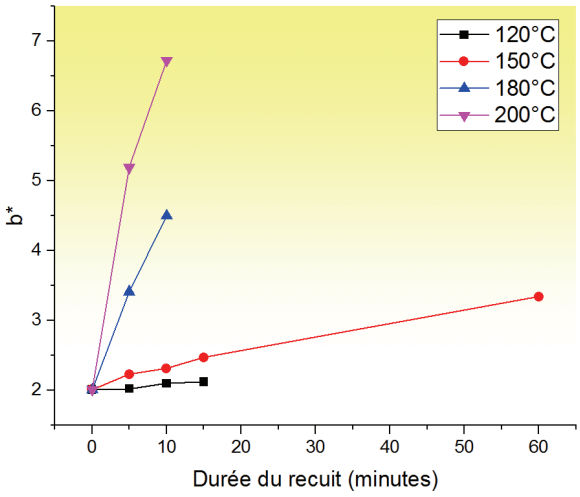


Figure III-23. Evolution du b en fonction du temps et de la température de recuit à l'étuve (Powercoat HD)*

Pour les températures les plus élevées, la variation de teinte est principalement due à une augmentation du b* ce qui correspond donc à un jaunissement. En effet l'impact sur le a* (axe Vert – Rouge) est limité à un très léger déplacement vers le rouge et on observe une petite baisse du L* qui correspond à une baisse de luminance globale.

III.2.4 Synthèse des résultats

L'histogramme présenté sur la figure III-24 résume les résultats de résistivité électrique des encres conductrices étudiées en fonction de la température de recuit. Pour des raisons de

faisabilité industrielle, le choix s'est porté sur une comparaison des résultats pour une durée de recuit de 10 minutes à différentes températures.

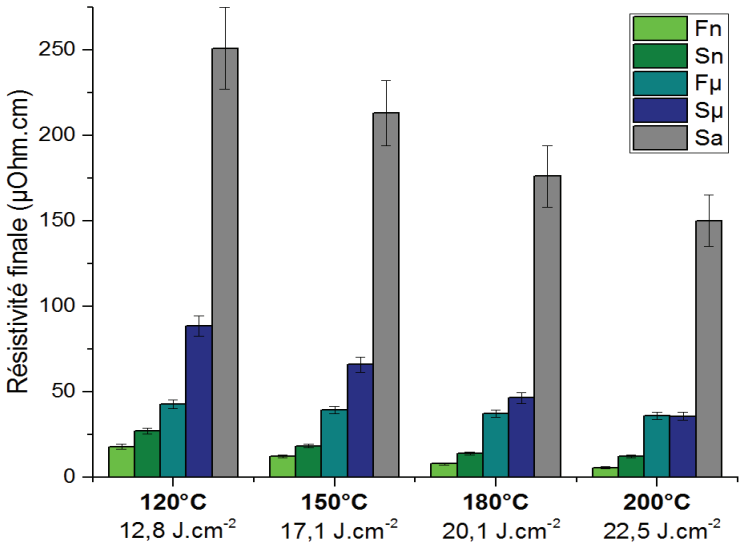


Figure III-24. Résistivité finale, à température ambiante, en fonction de la température pour un recuit de 10 minutes (Powercoat HD)

Comme évoqué auparavant, les plus faibles résistivités sont obtenues lorsque la taille des particules diminue. L'amélioration de la jonction inter-particulaire permet d'obtenir, à 200°C, des résistivités de l'ordre de 4 à 6 fois la résistivité de l'argent massique (1,6 µΩ.cm), avec 5,5 et 12,0 µohm.cm pour les encres Fn et Sn, respectivement. La résistivité environ deux fois supérieure de l'encre Sn s'explique d'une part par des nanoparticules légèrement plus grosses et d'autre part par la présence dans cette encre d'environ 4 à 5% de liant nécessaire à l'obtention d'une rhéologie adaptée au procédé sérigraphique (cf. tableau II-13). Ce composant ne se décompose qu'à des températures supérieures à 300°C (cf. figure II-21)

L'encre Sµ est plus résistive que l'encre Fµ jusqu'à 150°C. Ceci est dû à la présence de solvants organiques dans l'épaisseur du dépôt six fois plus importante. Après élimination de ces solvants à 200°C, les résistivités des deux encres sont équivalentes et sont de l'ordre de 22 fois la résistivité de l'argent massique soit environ 36 µohm.cm.

L'encre alliage Sa présente, quant à elle, une résistivité relativement élevée de 150 µohm.cm. Ceci est dû à une formulation comprenant de plus grosses particules, et de l'étain moins conducteur que l'argent. De plus, cette encre est spécialement formulée pour la mise en œuvre d'une méthode de recuit sélective. En effet, le recuit à l'étuve ne permet pas d'atteindre la température de 231°C nécessaire à la fusion des billes d'étain qui la composent.

Le tableau III-10 présente l'ensemble des mesures de résistivité finales, effectuées sur les échantillons recuits en étuve.

On remarque dans chaque cas que les résistivités obtenues pour un recuit de 10 minutes à 200°C (22,5 J.cm^{-2}) sont très proches de celles obtenues à 150°C pendant une heure (≈ 30

$J.cm^{-2}$). Industriellement il sera nettement préférable de limiter le recuit à 10 minutes afin d'augmenter les cadences de production et de limiter la consommation énergétique. Seul le papier Powercoat HD permet de tolérer un recuit à 200°C ce qui lui confère donc un avantage non négligeable pour la production à grande vitesse.

Finalement, on constate que les résistivités des encres Sμ et Sa obtenues sur PET sont 20 à 35 % supérieures à celles obtenues sur Powercoat HD. Cette différence pourrait être probablement attribuée aux contraintes mécaniques générées dans les films imprimés et qui sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique. En effet, les films d'argent (≈ 20 $ppm.K^{-1}$) présentent un coefficient de dilatation proche de celui du papier (≈ 2 à 16 $ppm.K^{-1}$) mais très différent de celui du PET (≈ 60 à 200 $ppm.K^{-1}$). Des contraintes mécaniques en compression seront ainsi générées dans les films d'argent après refroidissement et pourraient être à l'origine de l'augmentation de la résistivité sur le PET.

Lee et al [25] ont par exemple observé une augmentation de la résistivité d'un film d'argent imprimé par jet d'encre lorsque ce dernier est imprimé sur du verre (3 $ppm.K^{-1}$) par rapport aux films imprimés sur un polyimide (40 $ppm.K^{-1}$).

Les différences de résistivités entre les deux substrats ne sont cependant pas observables sur les films imprimés avec les encres Fn, Fμ et Sn. En effet, les faibles épaisseurs imprimées (2 à 3 μm) pourraient permettre d'expliquer le faible impact de la différence des coefficients de dilatation thermiques entre les encres et les substrats.

			Fn		Sn		Fμ		Sμ		Sa	
			PWC-HD	HS-PET	PWC-HD	HS-PET	PWC-HD	HS-PET	PWC-HD	HS-PET	PWC-HD	HS-PET
Résistivité initiale			26,0 ± 1,5	28,5 ± 1,8	37,8 ± 0,5	42,7 ± 0,6	47,0 ± 0,6	48,6 ± 0,9	107,4 ± 2,2	144,0 ± 2,3	441 ± 6	928 ± 9
120°C	**5 min**	9,7 J.cm^{-2}	22,6 ± 2,6	24,3 ± 1,2	37,0 ± 3,7	38,4 ± 2,3	45,5 ± 3,4	48,4 ± 3,5	100,6 ± 8,1	137,1 ± 6,1	331 ± 37	717 ± 86
	10 min	12,8 J.cm^{-2}	17,8 ± 2,0	18,5 ± 1,0	26,9 ± 2,2	27,9 ± 1,7	42,6 ± 3,2	45,6 ± 3,3	88,4 ± 7,9	126,1 ± 5,6	251 ± 32	526 ± 57
	15 min	14,0 J.cm^{-2}	14,0 ± 1,5	16,2 ± 0,9	19,5 ± 1,6	23,2 ± 1,6	40,7 ± 3,0	45,0 ± 3,3	72,3 ± 6,1	96,9 ± 4,3	214 ± 26	394 ± 41
150°C	**5 min**	12,5 J.cm^{-2}	21,1 ±2,4	23,1 ± 0,9	30,1 ± 2,4	30,4 ± 2,1	44,7 ± 3,3	47,2 ± 3,4	99,0 ± 8,9	137,5 ± 6,2	315 ± 51	646 ± 70
	10 min	17,1 J.cm^{-2}	12,2 ± 1,4	13,1 ± 0,8	18,2 ± 1,4	20,1 ± 1,4	39,3 ± 2,9	42,2 ± 3,1	65,9 ± 5,9	84,1 ± 3,9	213 ± 26	368 ± 41
	15 min	20,2 J.cm^{-2}	7,7 ± 0,9	7,9 ± 0,8	15,4 ± 1,2	17,3 ± 1,3	37,3 ± 2,8	41,0 ± 3,0	46,9 ± 4,4	57 ± 2,7	187 ± 24	316 ± 33
	60 min	30,3 J.cm^{-2}	**5,4 ± 0,7**	**5,5 ± 0,7**	**9,8 ± 0,8**	**9,9 ± 0,7**	**36,2 ± 2,7**	**36,2 ± 2,6**	**31,3 ± 3,0**	**38,6 ± 1,9**	**169 ± 22**	**259 ± 29**
180°C	**5 min**	14,2 J.cm^{-2}	12,8 ± 1,5		25,0 ± 1,7		43,2 ± 3,2		87,6 ± 7,6		235 ± 31	
	10 min	20,1 J.cm^{-2}	7,7 ± 0,9		13,9 ± 1,1		37,2 ± 2,9		46,3 ± 4,2		176 ± 24	
200°C	**5 min**	16,6 J.cm^{-2}	12,0 ± 1,4		17,5 ± 1,3		39,8 ± 3,0		71,2 ± 6,2		232 ± 32	
	10 min	22,5 J.cm^{-2}	**5,5 ± 0,7**		**12,0 ± 1,0**		**35,8 ± 2,7**		**35,4 ± 3,1**		**150 ± 21**	

Tableau III-10. Résistivités finales des encres, en μΩ.cm, pour l'ensemble des conditions de recuit à l'étuve

III.3. Recuit par lumière pulsée (IPL)

L'ensemble des caractérisations in-situ est réalisé sur des lignes séchées à 50°C pendant 10 secondes pour les encres flexographiques et à l'air libre pour les encres sérigraphiques. A ce niveau, les structures présentent une résistance électrique assez élevée à cause de la subsistance de résidus organiques.

A l'échelle de temps près, les courbes de variation de la résistivité présentent la même allure que celles décrites pour les recuits in-situ à l'étuve, soit une augmentation initiale de la résistance, une diminution puis une stabilisation (cf. figure III-25.A). De plus, une très bonne reproductibilité du procédé a été observée dans la mesure où, pour une même condition de recuit, des échantillons n'ayant pas la même résistivité initiale convergent toujours vers une même valeur finale (cf. figure III-25.B).

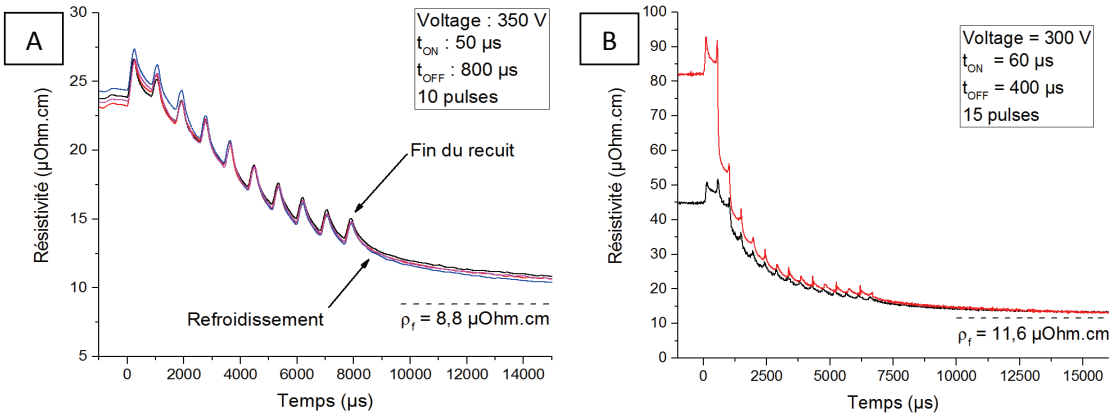


Figure III-25. Exemples d'allures de courbes in-situ en IPL et reproductibilité
A : Encre Sn sur HS-PET ; B : Encre Sn sur Powercoat HD

Enfin, lorsque le recuit s'arrête, on observe sur les graphes une diminution exponentielle de la résistivité correspondant au refroidissement de la piste.

Le recuit photonique étant une méthode relativement complexe, il est indispenssable de comprendre l'impact de chacun des ces paramètres sur les propriétés électriques des dépots d'encres afin d'acquérir une bonne maitrise du procédé. Le paragraphe suivant décrit, en s'appuyant sur les mesures in-situ réalisées, l'influence des différents paramètres sur le recuit.

III.3.1 Influence des paramètres du recuit IPL

III.3.1.a. Effet du Voltage et de la durée de pulse t_{ON}

La variation de la tension appliquée aux bornes des lampes et la durée du pulse impactent l'énergie émise par les lampes. La figure III-26 présente les courbes de variation in-situ de la résistivité en fonction du temps pour différentes tensions et durées de pulses, et pour une encre à nanoparticules (Sn) et à microparticules (Sµ), sur le papier Powercoat HD. L'énergie

présentée correspond à l'énergie totale du recuit mesurée au bolomètre et dépend donc du nombre de pulses appliqués.

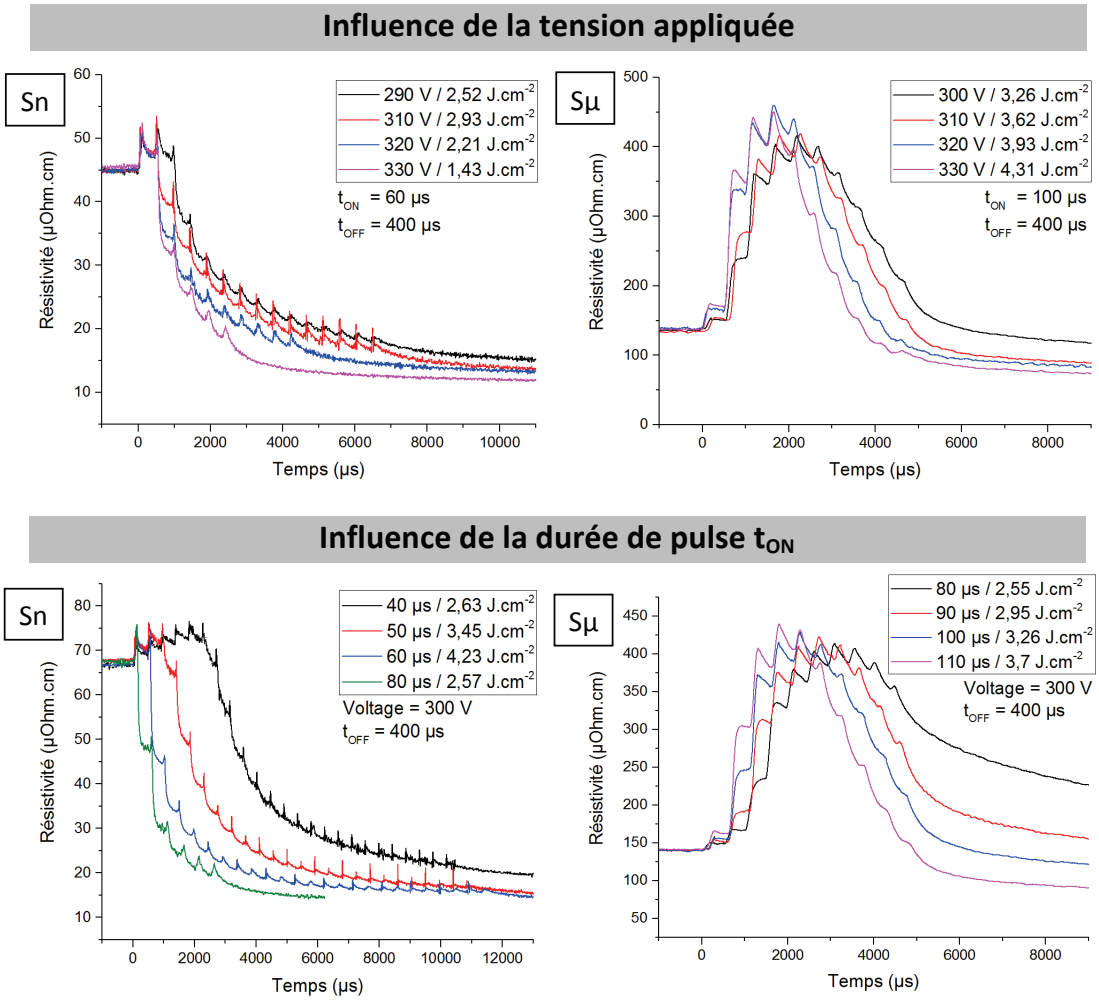


Figure III-26. Influence de la tension et de la durée de pulse t_{ON} (Powercoat HD)

Pour l'encre à nanoparticules Sn, on observe une décroissance plus marquée de la résistivité lorsque la tension ou la durée du pulse augmente. Ceci est en accord avec l'augmentation de l'énergie appliquée et ainsi la température maximale atteinte par l'encre lors du recuit. De plus, lorsqu'on augmente par exemple la tension de 290 V (E = 2,52 J.cm^{-2}) à 330 V (E = 1,43 J.cm^{-2}), le nombre de pulse est réduit de 15 à 6 afin de limiter la détérioration de l'échantillon tel que montré sur la figure III-27. Cela se traduit par conséquent par une diminution de la durée totale du recuit et par une réduction de l'énergie nécessaire de plus de 40%. De la même manière, lorsque la durée de pulse passe de 40 µs (E = 2,63 J.cm^{-2}) à 80 µs (E = 2,57 J.cm^{-2}), le recuit peut être effectué en seulement 6 pulses au lieu de 25 pour une énergie équivalente. On remarque de plus qu'il ne faut qu'un seul pulse dans ce cas, avant d'observer la décroissance de la résistivité contre environ cinq pour t_{ON} = 40 µs.

Un autre point important concerne les allures très différentes des courbes de résistivité entre les encres nano et microparticules. En effet, pour les encres à nanoparticules, il ne suffit que

d'une énergie de l'ordre de 0,5 J.cm^{-2} (soit 2 à 3 pulses) contre près de 2 J.cm^{-2} avant d'atteindre une température suffisante pour activer l'évaporation des composés organiques et induire une coalescence des particules. La durée totale du recuit des encres à microparticules sera donc plus élevée en comparaison avec les encres à nanoparticules. Par ailleurs, on constate aussi que l'amplitude de l'augmentation de la résistivité est très importante (supérieure à deux fois la résistivité initiale) pour les encres à microparticules.

Deux raisons peuvent être citées afin d'expliquer ces différences de comportement : la différence d'absorption et le différentiel d'épaisseurs. En effet, l'absorption des encres nano au xénon est de l'ordre de 60 à 70%, contre environ 40% pour les encres micro. Ainsi, il faudra alors dépenser plus d'énergie pour chauffer ces dernières. De la même manière, l'épaisseur des dépôts nano est de l'ordre de 2 µm contre 15 à 30 µm pour les encres à microparticules. Ce constat contribue aussi à expliquer la nécessité de dispenser une plus grande quantité d'énergie pour provoquer l'échauffement des films épais.

Enfin, la figure II-27 présente des exemples de dégradations obtenues lors de recuit trop énergétiques.

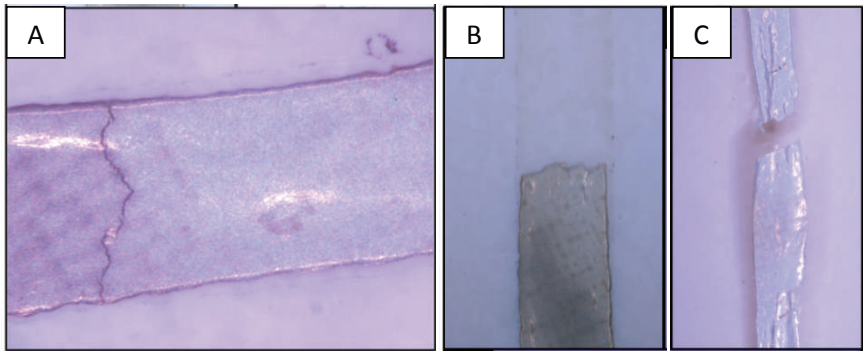


Figure III-27. Images binoculaire des défauts liés à un recuit trop énergétique (Powercoat HD) A : Sn, fissuration ; B : Sn, délamination partielle ; C : Fn, délamination totale;

Lorsque la tension ou la durée de pulse est augmentée à l'excès, on observe d'abord des phénomènes de fissuration de la piste imprimée puis une délamination de cette dernière due à la dégradation du substrat à l'interface avec l'encre.

III.3.1.b. Effet du temps de pause t_{OFF}

La figure III-28 présente l'influence du t_{OFF} sur les courbes de variation in-situ des encres Sn et Sµ sur papier Powercoat HD.

Le temps de pause agit sur l'accumulation de la chaleur au niveau de la piste imprimée. Pour une tension, un t_{ON} et un nombre de pulse donnée, l'augmentation de la fréquence ne provoque qu'une légère augmentation de l'énergie émise (cf. équation III.2). Ainsi, des variations de t_{OFF} peuvent provoquer une cinétique de recuit très différente pour des énergies dispensées pourtant équivalentes.

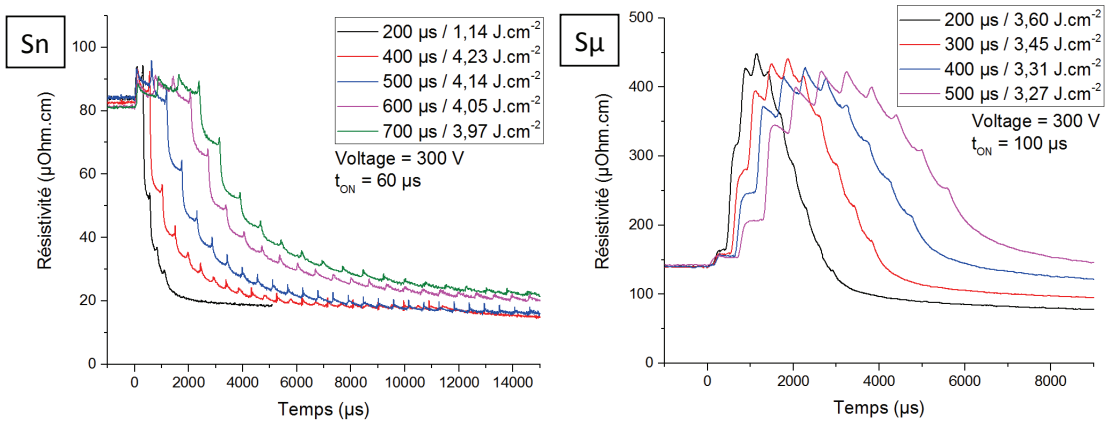


Figure III-28. Influence du temps de pause t_{OFF} (Powercoat HD)

La diminution du t_{OFF} provoque une chute plus marquée de la résistivité électrique et réduit ainsi le nombre de pulses nécessaire pour atteindre la stabilisation. La réduction du t_{OFF} et donc l'augmentation de la fréquence d'illumination va limiter le refroidissement de l'échantillon entre chaque pulse provoquant ainsi une accumulation de la chaleur. Cela se traduit par une montée plus importante de la température et donc une chute plus importante de la résistivité sur quelques millisecondes. Par exemple, pour l'encre Sn, le temps de recuit est réduit de 17 ms à 2 ms lorsque le t_{OFF} est diminué de 700 à 200 µs. Le temps de pause a donc une grande influence sur la durée totale du recuit. Cependant, un échauffement très rapide de l'échantillon a pour conséquence de créer des dégradations du film métallique (cracks, délamination, cloquage dû à une évaporation trop rapide des solvants, etc.).

III.3.1.c. Détermination du nombre de pulses optimal

La figure III-29 donne pour les encres Fn et Sµ, sur papier Powercoat HD, l'influence du nombre de pulses. La mesure in-situ permet alors de déterminer le nombre de pulses optimal.

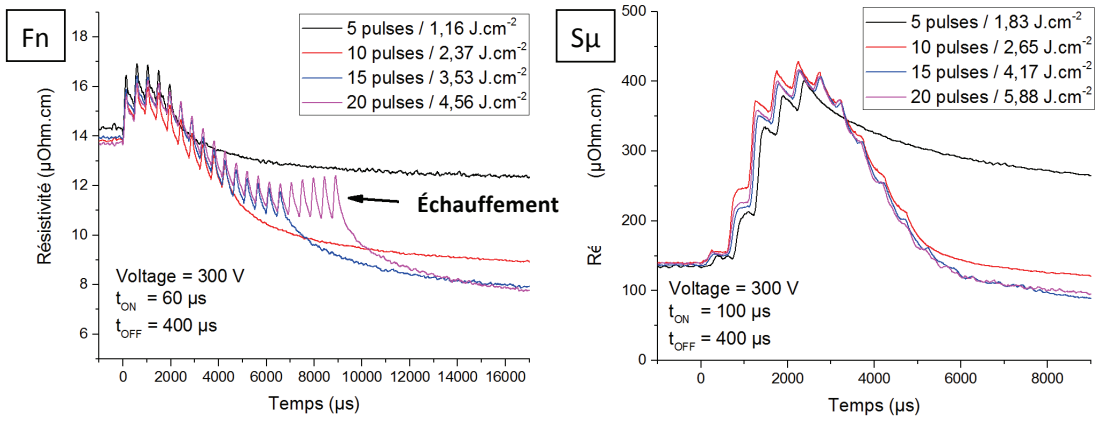


Figure III-29. Influence du nombre de pulses (Powercoat HD)

On remarque qu'un nombre de 5 ou 10 pulses, n'est pas suffisant pour atteindre les meilleures performances électriques. Au contraire, pour 20 pulses, la résistivité finale est similaire à un recuit de 15 pulses, ce qui signifie que le palier de stabilisation de résistivité est

atteint. Il n'est alors pas nécessaire de programmer plus de 15 pulses. En effet, les pulses supplémentaires ont pour effet d'augmenter la durée du recuit et de diminuer la durée de vie de la lampe. De plus, lorsque la stabilisation de résistivité est atteinte, les pulses additionnels n'ont pour effet que d'échauffer la piste risquant ainsi de dégrader le substrat (cf. figure III-29, encre Fn).

Pour chaque encre et chaque substrat le nombre optimal de pulse a donc été choisi de cette manière, de telle sorte à obtenir le meilleur compromis entre performance électrique et durée de recuit, sans dégradation du substrat ou de la piste imprimée. Les conditions optimisées seront présentées par la suite dans le tableau III-11.

III.3.1.d. Synthèse de l'influence des paramètres sur le profil de température

L'étude de l'influence des différents paramètres du recuit IPL grâce au suivi in-situ permet une meilleure compréhension du procédé dans sa globalité. La figure III-30 permet de synthétiser l'influence des différents réglages sur le profil d'élévation de température de la piste imprimée.

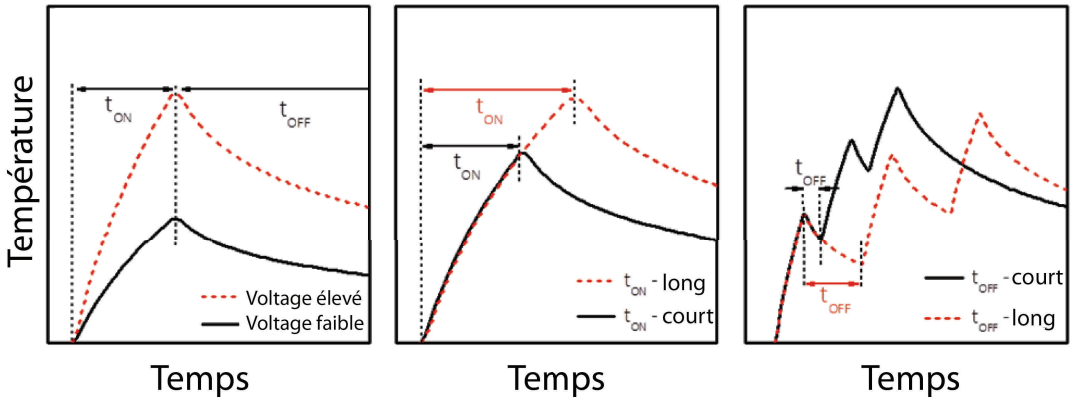


Figure III-30. Schématisation de l'influence des paramètres sur le profil de température de la piste imprimée

- Pour une durée de pulse constante, l'augmentation de la tension influence la rampe du recuit, la montée en température du film d'encre est plus rapide.
- Pour une tension donnée l'augmentation de la durée de pulse t_{ON} provoque une montée en température avec une rampe thermique constante. Cependant, les températures de recuit sont supérieures et l'échauffement des pistes se fera sur une durée prolongée.
- La fréquence d'illumination agit sur l'accumulation de chaleur au niveau de la piste. Une augmentation du t_{OFF} aura pour conséquence une diminution de la rampe thermique globale. Par ailleurs, c'est le paramètre qui a la plus grande influence sur la durée totale du recuit.

III.3.2 Influence du substrat

La résistivité électrique des encres recuites par IPL a été évaluée sur les substrats Powercoat HD et HS-PET. Ces deux substrats présentent des propriétés thermiques différentes (cf. tableau III.2) et notamment en termes de capacité calorifique et d'épaisseur. Ces différences vont avoir un impact sur l'optimisation du profil de la puissance lumineuse apportée afin de maitriser la dissipation de la chaleur générée au niveau de la piste imprimée vers le substrat. La figure III-31 présente une comparaison de la variation de la résistivité, dans les conditions optimisées du recuit, des encres à nanoparticules (Sn et Fn) imprimées sur les deux types de substrats. A noter que la faible absorption des encres à microparticules, nécessitant de déployer des énergies supérieures sur un temps de recuit total excédant le temps d'équilibre thermique du HS-PET (45 msec), n'a donc pas permis de réaliser le recuit de ces encres sur le HS-PET.

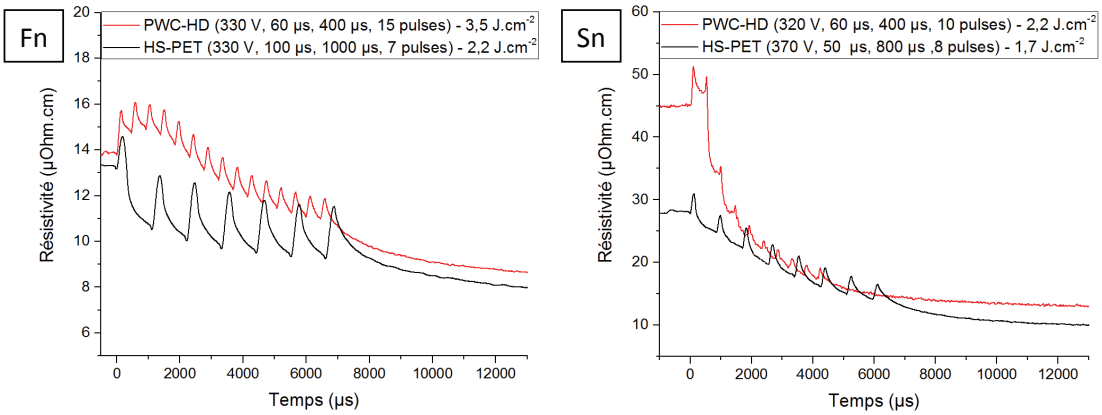


Figure III-31. Comparaison de la variation de la résistivité électrique des encres à nanoparticules recuites par IPL sur Powercoat HD et HS-PET

L'optimisation du recuit IPL des encres nano sur le papier Powercoat HD et le HS-PET a été menée selon la procédure décrite précédemment. On remarque ainsi que l'énergie nécessaire pour recuire une même encre sur le Powercoat HD est supérieure à celle utilisée pour le HS-PET, se traduisant par l'utilisation d'un nombre plus élevé de pulses. C'est la dissipation thermique du papier, supérieure à celle du HS-PET, et une meilleure tenue en température qui expliquent l'utilisation d'une énergie supérieure. D'autre part, la mauvaise dissipation thermique du PET nécessite l'utilisation d'une énergie modérée et d'une fréquence d'illumination nettement inférieure à celle utilisée pour le Powercoat HD. L'augmentation du temps de pause permet alors de mieux maitriser l'accumulation de chaleur et de limiter la déformation du HS-PET.

En termes de résistivités électriques, les valeurs finales obtenues sur les deux substrats sont similaires pour l'encre Fn, avec 5,5 ± 1 µΩ.cm, soit environ 3,5 fois la résistivité de l'argent massique. Pour l'encre Sn, les résistivités optimisées sont de 10,3 ± 0,9 et 8,1 ± 0,6 µΩ.cm respectivement sur Powercoat HD et HS-PET, soit environ 5 à 6 fois la résistivité de l'argent massique. Le papier dissipant mieux la chaleur provenant de l'encre, il est nécessaire de

dispenser plus d'énergie pour effectuer le recuit ce qui finit par provoquer une délamination des dépôts d'encre.

III.3.3 Modélisation thermique du recuit IPL

Afin d'estimer la température atteinte par les encres, une modélisation thermique a été mise en œuvre pour les conditions de recuit optimisées. Dans un premier temps, l'intensité lumineuse absorbée par chaque encre a été numériquement calculée (a(λ).I(λ)), ensuite la densité de puissance absorbée par les encres est évaluée en fonction du profil de la puissance émise obtenue grâce au jeu de photodiodes placées à proximité des lampes (cf. équation III.7). La figure III-31.A présente un exemple de comparaison entre le profil des intensités absorbées et émises. Une comparaison entre les densités de puissance émise et absorbée est présentée sur la figure III-32.B pour l'encre Sa.

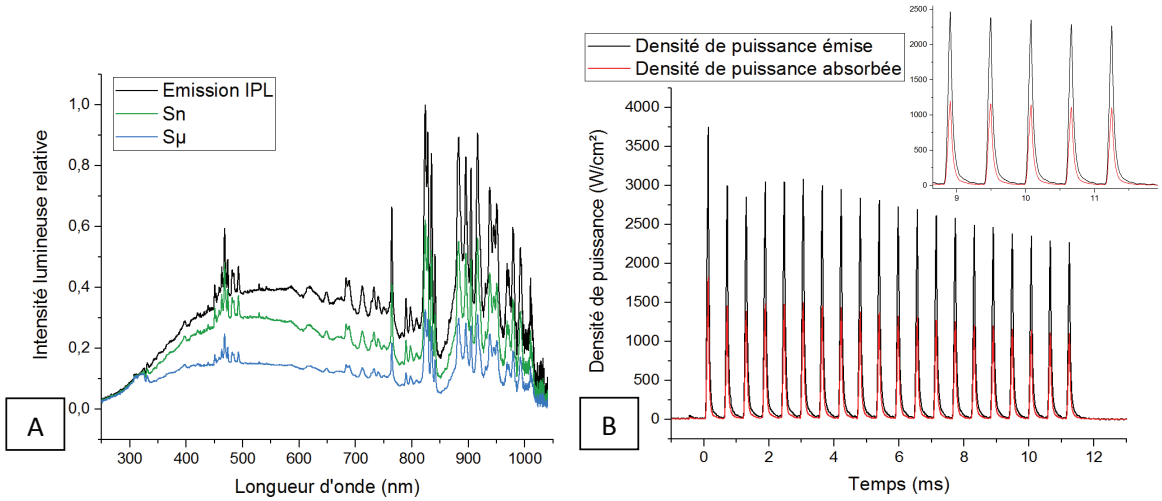


Figure III-32. Intensité relative absorbée (A) et comparaison entre les densités de puissance émise et absorbée par Sa (B) pour les conditions : (320 V ; t_{ON} = 85 µs ; t_{OFF} = 500 µs ; 20 pulses)

La résolution numérique de l'équation de la chaleur selon les conditions présentées dans le paragraphe II.1.2.b. permet d'obtenir les profils de température des différentes encres dans les conditions de recuit optimisées (cf. figure III-33).

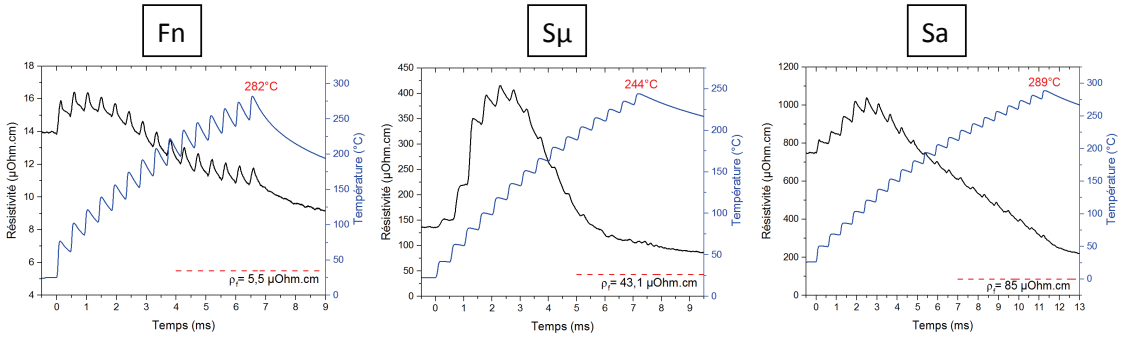


Figure III-33. Simulation de température lors du recuit IPL sur Powercoat HD

Les températures de fin de recuit obtenues pour les conditions de recuit optimisées sur papier Powercoat HD sont de l'ordre de 250 à 300 °C en fonction de l'encre. Le recuit IPL

permet donc d'atteindre de hautes températures en seulement quelques millisecondes, sans aucune dégradation apparente du substrat ou de l'encre.

Pour les encres à microparticules, une température comprise entre 250 et 290°C n'est cependant pas suffisante pour éliminer les résines présentes dans leur formulation qui ne se dégradent qu'au-delà de 300 à 350°C (cf. figure II-21). Seuls les solvants organiques peuvent alors être éliminés dans ce cas. Cependant, pour l'encre Sa la température atteinte est plus élevée que celle de la fusion de l'étain (231°C). Ceci est accord avec une résistivité finale environ deux fois inférieure à celle obtenue pour un recuit à l'étuve. Cette amélioration peut donc être attribuée à un meilleur contact physique entre les particules du fait de la fusion des billes d'étain.

On constate par ailleurs que le début de la décroissance de résistivité, comme pour un recuit à l'étuve, intervient à un température de l'ordre de 120°C à 130°C. Ceci à déjà été observé précédement pour un recuit IPL sur une encre à nanoparticules imprimée en jet d'encre [12].

Enfin, la figure III-34 permet de comparer les profils de température d'une même encre sur les deux substrats.

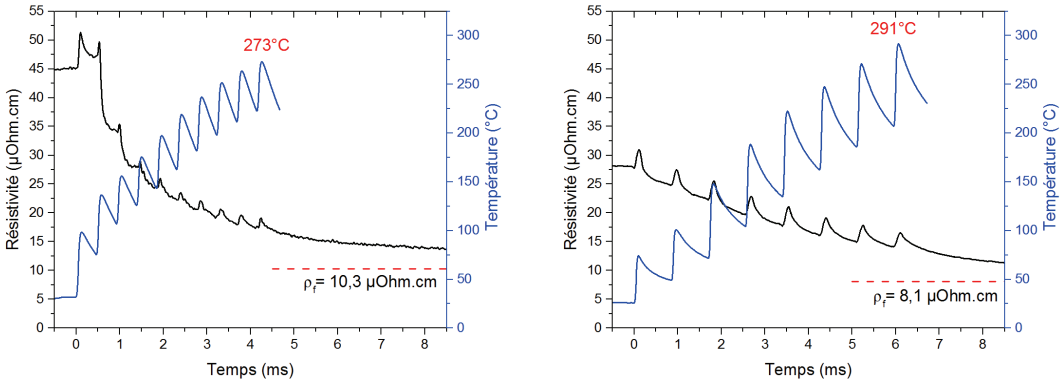


Figure III-34. Comparaison des profils de température de l'encre Sn obtenues sur Powercoat HD (à gauche) et HS-PET (à droite)

Pour l'encre Sn, on constate une température finale légèrement inférieure sur papier Powercoat HD, ce qui est en accord avec les résistivités finales de l'encre obtenues sur les deux supports.

Le profil de montée en température est plus rapide sur papier Powercoat du fait d'une plus forte énergie dispensée que sur HS-PET, il n'est alors pas possible de prolonger le recuit sans dégradation du film d'encre.

Sur HS-PET, l'utilisation d'un temps de pause accru permet une montée en température plus douce et une meilleure maîtrise de l'accumulation de chaleur dans la piste conduisant à une température proche de 300°C. Le temps de recuit demeurant inférieur à la constante thermique du HS-PET, la chaleur peut être dissipée sans dégradations thermomécaniques du substrat. Le recuit IPL permet alors d'obtenir de hautes performances sur des supports fragiles thermiquement.

III.3.4 Microstructure

III.3.4.a. Encres à nanoparticules

La figure III-35 montre des clichés MEB de la microstructure des films métalliques obtenus à partir des encres nano, avant et après recuit IPL.

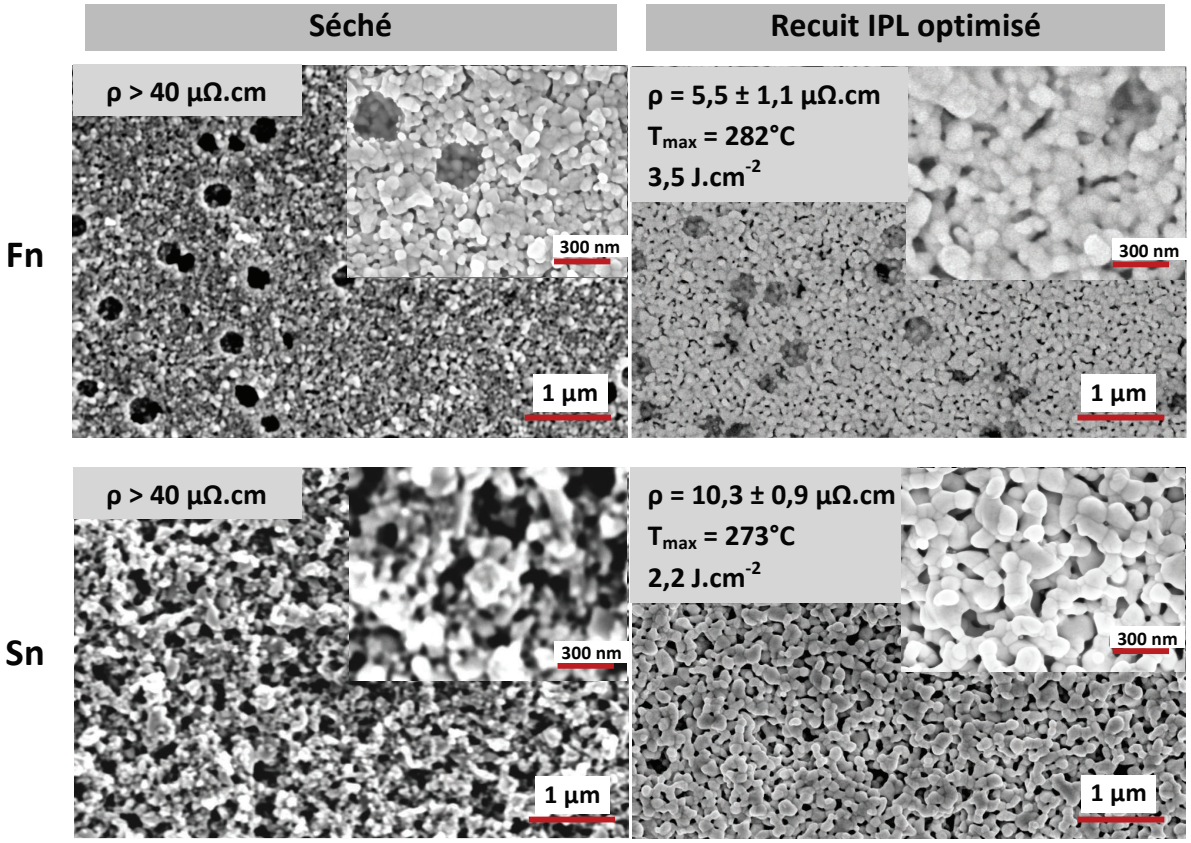


Figure III-35. Images au MEB des encres à nanoparticules Fn et Sn avant et après recuit IPL sur powercoat HD

La comparaison des clichés MEB montre une évolution de la microstructure avant et après recuit. La coalescence des nanoparticules provoque un grossissement des grains et une densification du film, ce qui conduit à une baisse de la résistivité électrique des pistes après le recuit. La coalescence est d'autant plus marquée que la taille des nanoparticules est réduite, telle que c'est le cas pour l'encre Fn présentant ainsi la plus faible résistivité électrique (5,5 µΩ.cm).

Cependant et si l'on compare la microstructure des films obtenus par IPL avec celle de l'étuve (cf. figure III-22), il semblerait que l'évolution de la taille moyenne des particules soit moins marquée dans le cas du recuit IPL bien que les résistivités électrique soient au moins aussi faibles. Les temps de recuits très courts de la méthode IPL favorisent en priorité la diffusion atomique de surface et induisent un élargissement du collet entre les nanoparticules. Le grossissement de grains dans ce cas est principalement favorisé par le murissement d'Oswald où les petites nanoparticules tendent à émerger dans les nanoparticules de plus grande taille

[12]. C'est cette coalescence moins développée dans le volume dans le cas du recuit IPL qui explique l'obtention de résistivité électrique inférieure à celle obtenues à l'étuve.

III.3.4.b. Encres à microparticules

La figure III-36 présente la microstructure des encres Sμ et Sa vu au MEB avant et après recuit.

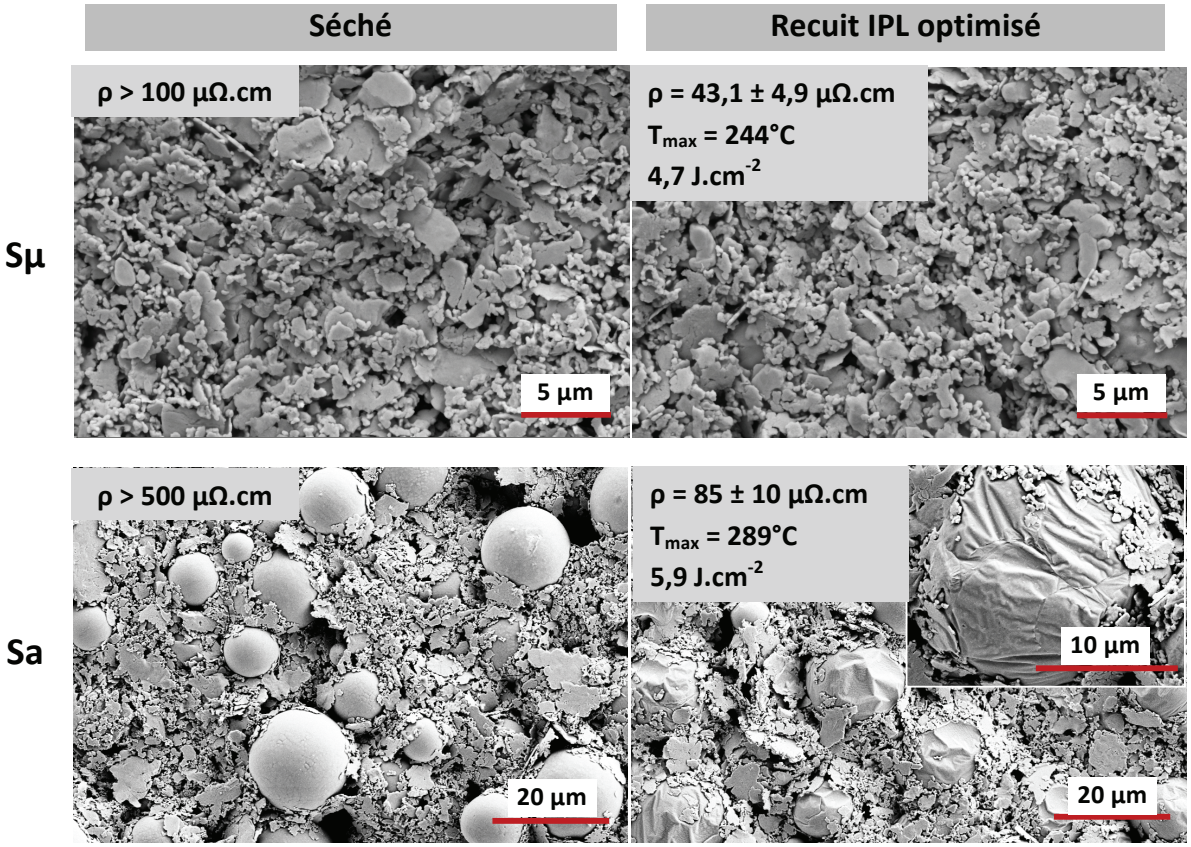


Figure III-36. Images de surface au MEB des encres Sμ et Sa avant et après recuit IPL sur Powercoat HD

Pour l'encre Sμ, on ne note sur les clichés aucune variation de la taille des particules à ces échelles. La courbe de variation in-situ de la résistivité montre une diminution de cette dernière d'une valeur initiale de l'ordre de 135 μΩ.cm à 43,1 ± 4,9 μΩ.cm. Les clichés MEB sont en accord avec les valeurs élevées de la résistivité, et on pourrait supposer que c'est seulement l'établissement et l'amélioration du contact physique entre les microparticules, par l'élimination des résidus de solvants organiques, qui favorise le passage des électrons.

Concernant l'encre Sa, la résistivité évolue d'une valeur initiale élevée de l'ordre de 725 μΩ.cm à 85 ± 10 μΩ.cm. Cette amélioration de la résistivité est synonyme d'une montée en température importante avec un maximum à 289°C obtenu par modélisation thermique (cf. figure III-33). Cette température ne permet pas encore la dégradation des liants de l'encre (cf. figure II-21) cependant, les clichés de microstructure montrent clairement une fusion des billes d'étain qui composent l'encre. La fusion des billes d'étain va permettre un meilleur contact entre les particules environnantes et ainsi de meilleures performances électriques.

Cela confirme que cette encre est formulée pour les techniques de recuit sélectives de plus la résistivité finale en IPL est deux fois inférieure à celle obtenue pour un recuit à l'étuve de 10 minutes à 200°C. Elle demeure toutefois près de 50 fois plus élevée que la résistivité de l'argent pur et plus de dix fois la résistivité obtenue avec des encres à nanoparticules.

III.3.5 Effet du recuit sur le papier Powercoat HD

Pour le recuit IPL, les mesures de ΔE ont été faites pour toutes les conditions de recuits qui conduisent aux meilleures performances électriques, aux abords immédiats des lignes imprimées.

Dans tous les cas, les valeurs de ΔE obtenues sont inférieures à 0,3. Cela signifie d'une part que ces variations de teintes sont tout à fait imperceptibles à l'œil nu. D'autre part cela montre bien le caractère sélectif de ces méthodes de recuit, car des ΔE si faibles confirment que, bien que la température des encres ait dépassé la plupart du temps les 250°C, la température du papier est restée bien inférieure n'occasionnant pas de dégradation de ce dernier.

III.3.6 Synthèse des résultats

La figure III-37 présente les énergies lumineuses et les résistivités finales des encres métalliques sur les substrats Powercoat HD et HS-PET, dans les conditions optimisées du recuit IPL.

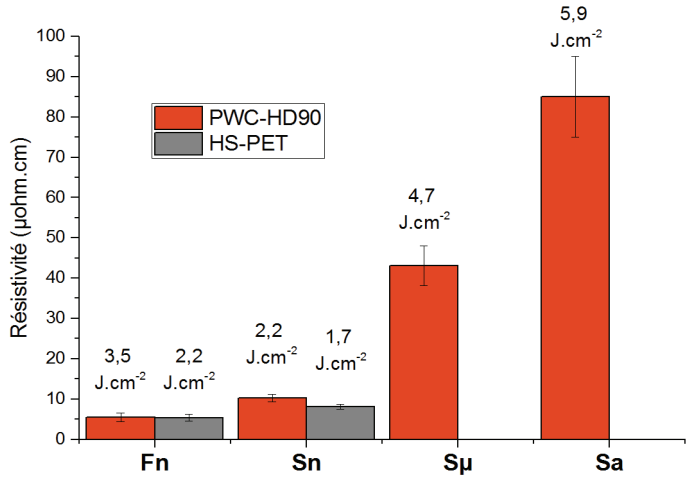


Figure III-37. Histogramme representant les résistivités optimales obtenues avec le recuit IPL

Du fait de leurs faibles épaisseurs (< 2 µm) et leurs fortes absorptions lumineuses, les encres à nanoparticules sont les meilleures candidates pour le recuit IPL sur substrat souple. Des énergies de l'ordre de 2 à 3,5 J.cm^{-2} sont nécessaires pour atteindre des résistivités minimales de l'ordre de 5,4 µΩ.cm, soit 3,5 fois la résistivité de l'argent massique. Toutefois, les résistivités électriques sur HS-PET sont légèrement plus faibles que sur Powercoat HD. Le papier présente une meilleure dissipation thermique, ce qui justifie l'utilisation d'une énergie supérieure pouvant parfois conduire à une délamination des dépôts et rendre l'optimisation du procédé plus difficile.

Les encres à bases de microparticules, avec des épaisseurs comprises entre 15 et 30 µm et une absorption lumineuse plus faible vont nécessiter des énergies plus importantes afin d'élever leur température, soit environ 5 à 6 J.cm^{-2}. Le recuit de ces encres sur HS-PET reste alors très limité et produit souvent des déformations du support, une délamination de l'encre, ou même l'évaporation de l'argent lorsque l'énergie déposée est élevée. Cependant, de par sa meilleure tenue en température, il a été possible de trouver des paramètres permettant de recuire les encres microparticules sur Powercoat HD.

Aux conditions optimisées de recuit de ces encres sur papier, une résistivité minimale de 43,1 ± 4,9 µΩ.cm est obtenue, soit 26 fois la résistivité de l'argent massique. Cette résistivité reste toutefois supérieure à celle obtenue lors du recuit à l'étuve à 200°C (35,4 ± 3,1 µΩ.cm) à cause de l'utilisation de temps de recuit de quelques msec, limitant ainsi la diffusion atomique aux échelles micrométriques.

Pour ce qui est de l'encre alliage (Sa), la résistivité optimisée est de 85 ± 10 µΩ.cm, ce qui est presque deux fois inférieure à la valeur obtenue pour un recuit à l'étuve à 200°C pendant 10 minutes. La modélisation de la température du procédé aux conditions optimisées présente une valeur proche de 290 °C, soit une de température qui permet d'initier la fusion des microbilles d'étain et conduit à une amélioration des performances électriques.

Le tableau III-11 présente les valeurs des résistivités électriques des différentes encres recuites par IPL aux conditions optimisées du procédé. L'énergie émise est mesurée expérimentalement à l'aide du bolomètre.

	Fn		**Sn**		**Sµ**	**Sa**
	PWC-HD	**HS-PET**	**PWC-HD**	**HS-PET**	**PWC-HD**	
Résistivité initiale [µΩ.cm]	13,8 ± 1,5	13,5 ± 1,4	64,9 ± 1,3	27,5 ± 0,8	135 ± 2	725 ± 14
Tension [V]	330	330	320	370	300	320
t_{ON}[µs]	60	100	60	50	100	85
t_{OFF}[µs]	400	1000	400	800	400	500
Nombre de pulses	15	7	10	8	15	20
Énergie [J.cm^{-2}]	3,53	2,23	2,21	1,73	4,71	5,91
T_{max} simulée [°C]	282	306	273	291	244	289
Durée du recuit [ms]	**6,5**	**6,7**	**4,2**	**6,0**	**7,1**	**11,2**
Résistivité finale [µΩ.cm]	**5,5** ± 1,1	**5,4** ± 0,9	**10,3** ± 0,9	**8,1** ± 0,6	**43,1** ± 4,9	**85** ± 10

Tableau III-11. Paramètres IPL optimisés et résistivités finales des encres

Ces résultats montrent que le recuit IPL est un procédé sélectif complexe qui permet, lorsqu'il est bien maitrisé, d'atteindre de bonnes performances électriques en seulement quelques millisecondes, soit 100.000 moins que pour un recuit étuve. Son utilisation sera principalement destinée aux encres nanoparticules, plus adaptée de par leur faible épaisseur de dépôt et leur forte absorption lumineuse dans cette gamme spectrale. En maîtrisant le profil thermique, Il est alors possible d'atteindre des températures de l'ordre de 300°C sans dégrader le substrat. Il sera aussi possible d'obtenir des performances élevées avec d'autres encres, spécialement formulées pour ce procédé, comme c'est le cas de l'encre alliage.

III.4. Recuit proche infrarouge (NIR)

Contrairement au recuit IPL qui fonctionne de manière pulsée sur une durée de quelques millisecondes, le recuit proche infrarouge (NIR) est un procédé de recuit en continu, sur un laps de temps de l'ordre de la seconde.

La résistivité présente les mêmes variations que celles décrites pour les recuits étuve et IPL, la fin du recuit est caractérisée, comme pour le recuit IPL, par une chute exponentielle de la résistivité synonyme de refroidissement de la ligne métallique vers la température ambiante (cf. figure III-38.A).

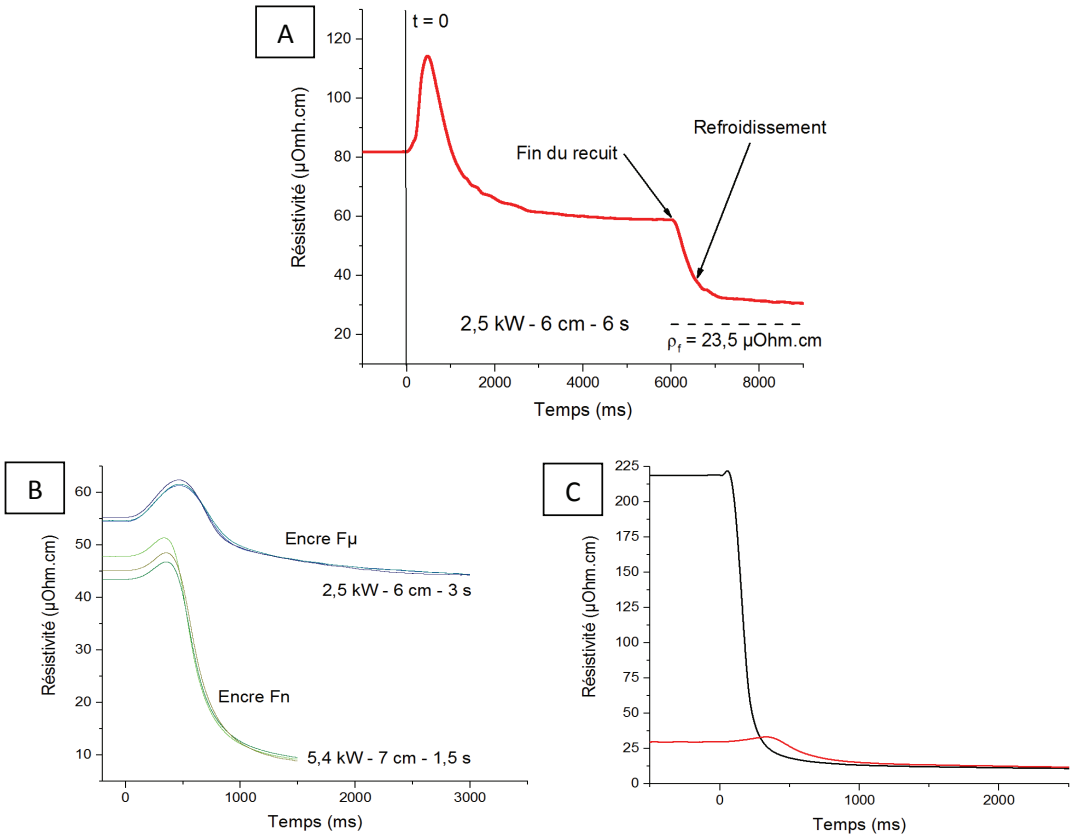


Figure III-38. Exemples de variations in-situ de la résistivité électrique pour un recuit NIR A : Courbe caractéristique (Sµ, Powercoat HD) ;
Reproductibilité du recuit NIR, B : Pour des échantillons d'une même série ; C : Pour deux échantillons ayant des résistivités initiales très différentes (Sn, HS-PET, 5,4 kW, 7 cm, 1 s)

La reproductibilité du recuit NIR a de plus été validée pour des échantillons présentant des résistivités initiales proches (cf. figure III-38.B), mais aussi lorsque ces dernières sont très différentes (cf. figure III-38.C). En effet, les résistivités finales convergent vers la même valeur pour une même encre à différents stades de séchage. La décroissance de résistivité débute plus rapidement pour l'échantillon le moins séché dans la mesure où son absorption est plus forte.

Comme pour le recuit IPL, les paragraphes suivants permettent d'étudier l'influence des paramètres du recuit NIR afin d'avoir une meilleur compréhension du procédé grâce au dispositif de suivi in-situ. Les paramètres sont la puissance émise par la lampe (P), la distance entre la lampe et l'échantillon (d) et le temps total du recuit.

III.4.1 Influence des paramètres du recuit NIR

III.4.1.a. Influence de la puissance de la lampe

Deux lampes de puissances différentes ont été utilisées afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les performances électriques finales. La figure III-39 présente un exemple de la variation in-situ de la résistivité électrique des encres Fn et Sa en fonction de la puissance de la lampe, pour une distance constante.

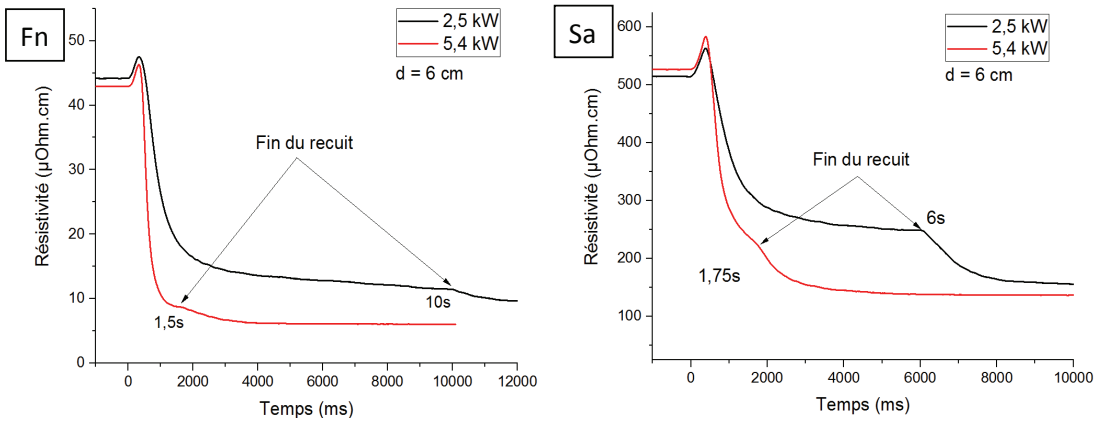


Figure III-39. Profil de la variation in-situ de la résistivité électrique des encres Fn et Sa imprimées sur Powercoat HD en fonction de la puissance de la lampe et à une distance de 6 cm par rapport aux échantillons.

L'augmentation de la puissance de la lampe conduit à une chute plus rapide de la résistivité, synonyme d'une montée plus rapide de la température. Il convient alors de réduire le temps total du recuit afin d'éviter toute détérioration de la ligne ou jaunissement du substrat tels qu'observés sur la figure III-41.A et B. Le passage d'une lampe de 2,5 kW à une lampe de 5,4 kW permet selon les encres de diviser le temps de total du recuit par un facteur 4 à 6.

Une telle réduction de la durée de procédé est un aspect très important pour l'adaptation d'un système NIR sur une ligne de production en continue. Par exemple, pour une vitesse d'impression de 100 $m.min^{-1}$, un recuit NIR en ligne de 1,5 secondes nécessitera une rampe de lampes de 5,4 kW d'une longueur de 2,5 m contre près de 15 m pour un recuit de 9 secondes avec des lampes de 2,5 kW.

III.4.1.b. Influence de la distance d'illumination et de la durée du recuit

L'influence de la distance (d) entre la lampe et l'échantillon sur le profil de variation de la résistivité électrique est donnée en exemple sur la figure III-40.

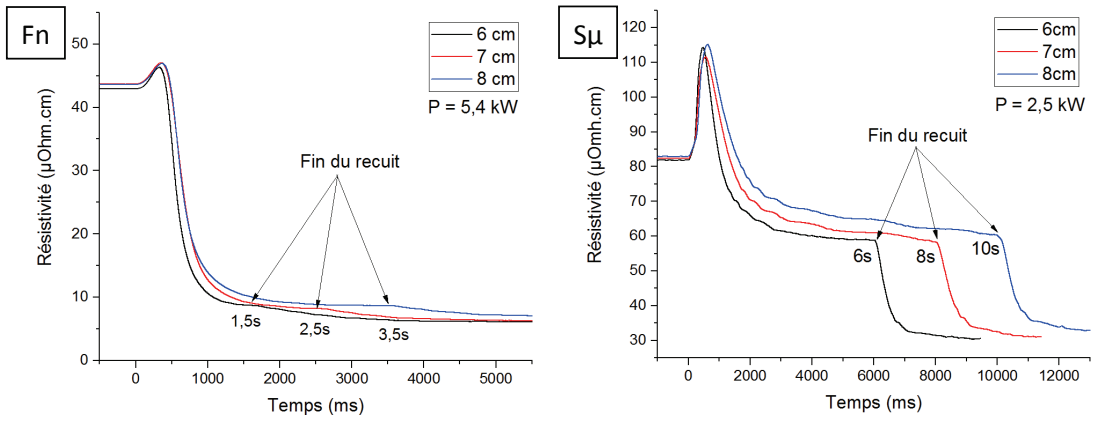


Figure III-40. Influence de la distance entre la lampe et l'échantillonsur le profil de variation de la résistivité électrique des encres Fn et Sµ imprimées sur Powercoat HD

A puissance constante, la diminution de la distance d'illumination conduit à une réduction du temps total du recuit. La proximité de l'échantillon par rapport à la lampe conduit à un échauffement plus important de ce dernier car la densité de puissance augmente à mesure que l'on s'approche de la source de rayonnement (cf. figure III-8). Ainsi, l'utilisation d'une lampe de plus faible puissance (2,5 kW) pourra être compensée par une diminution de la distance d'illumination réduisant ainsi la durée totale du recuit. De plus, bien que les substrats absorbent très peu le rayonnement NIR, plus le recuit se prolonge plus la dissipation de la chaleur de la piste imprimée vers le substrat est importante. Pour cette lampe, il semble donc préférable de travailler à la distance minimale permise par le module qui est de 6 cm.

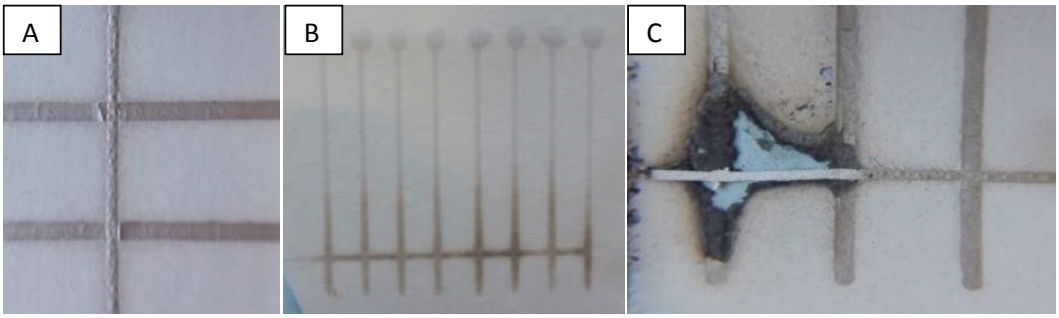


Figure III-41. Exemples de dégradations du papier liées à un recuit trop énergétique A : Cloquage de l'encre (Sµ : 5,4 kW, 6 cm, 1,5 s) ; B : Jaunissement au dos du papier par conduction thermique (Sn : 5,4 kW, 6 cm, 2 s) ; C : Papier consumé (Sa : 5,4 kW, 6 cm, 2 s)

Au contraire, l'utilisation d'une puissance de 5,4 kW pour une distance de 6 cm provoque une évaporation très rapide des solvants et des cloques peuvent apparaitre à la surface des dépôts, notamment pour les encres Sµ et Sa, si la durée de recuit n'est pas parfaitement optimisée (cf. Figure III-41.A). Pour cette puissance il est alors préférable de travailler à une distance de l'ordre de 7 cm qui permet de limiter la montée en température et de réduire ainsi la sensibilité du procédé au temps de recuit. En effet, à très faible distance, une prolongation du recuit de seulement quelques dixièmes de secondes par rapport à la durée optimale peu conduire à une inflammation du papier (cf. figure III-41.C)

III.4.1.a. Optimisation de la durée de recuit

L'optimisation de la résistivité électrique pour une puissance et une distance d'illumination donnée passe par une optimisation fine du temps total de recuit afin d'éviter la dégradation des dépôts ou le jaunissement du papier, tout en assurant les meilleures performances électriques. Le tableau III-12 présente l'optimisation de la durée de recuit de l'encre Fμ sur papier Powercoat HD, pour une lampe de 5,4 kW.

		Durée [s]	Énergie [J.cm^{-2}]	Résistivité finale [μΩ.cm]	État du support
Lampe 5,4 kW	**6 cm**	0,7	13,4	28,5 ± 2,5	OK
		0,85	**16,0**	**24,6 ± 2,4**	Optimal
		1	18,7	24,4 ± 2,4	Début de jaunissement
		1,15	21,4	22,5 ± 2,4	Jaunissement prononcé
	7 cm	0,75	11,6	33,2 ± 3,5	OK
		1	15,2	28,7 ± 2,8	OK
		1,25	**18,8**	**25,0 ± 2,5**	Optimal
		1,5	22,3	23,4 ± 2,4	Début jaunissement
	8 cm	1,25	16,6	29,6 ± 3,2	OK
		1,5	**19,7**	**28,8 ± 3,2**	Optimal
		1,75	22,9	24,7 ± 2,6	Début jaunissement
		2	26,0	25,2 ± 2,6	Jaunissement prononcé

Tableau III-12. Résistivité finale de l'encre Fμ en fonction des conditions de recuit en tenant compte de la dégradation du papier

On observe dans le cas de l'encre Fμ que les résistivités les plus basses atteintes sont de 24,6 ± 2,4 μΩ.cm et 25,0 ± 2,5 μΩ.cm pour des couples distance/temps de 6 cm/0,85 s et 7 cm/1,25 s, respectivement. A 8 cm, il faut dépenser plus d'énergie pour effectuer le recuit, lorsque la dégradation du substrat intervient la résistivité est de 28,8 ± 3,2 μΩ.cm, ce qui est supérieur à ce qu'il est possible d'atteindre pour une distance plus faible.

C'est de cette manière que les conditions optimales ont été établies pour chaque encre, de telle sorte à atteindre la résistivité la plus faible, sans observer de dégradation au niveau de la piste imprimée ou un jaunissement au dos du papier, synonyme d'une température trop élevée.

Le suivi de la variation de résistivité in-situ peut aussi être d'une grande aide afin d'optimiser la durée de recuit optimale pour chaque encre. En effet, il est possible de voir à partir de quelle durée un palier de résistivité est atteint. Lorsque c'est possible, il convient alors d'ajuster la durée de telle sorte à avoir atteint le palier, en utilisant ainsi une énergie minimale, sans être trop proche de la dégradation du substrat.

La figure III-42 présente les courbes de résistivité in-situ pour les encres à nanoparticules et à microparticules d'argent imprimées sur Powercoat HD, pour une lampe de 5,4 kW et une distance de 7 cm. La durée du recuit correspond à la durée maximale possible avant jaunissement du papier.

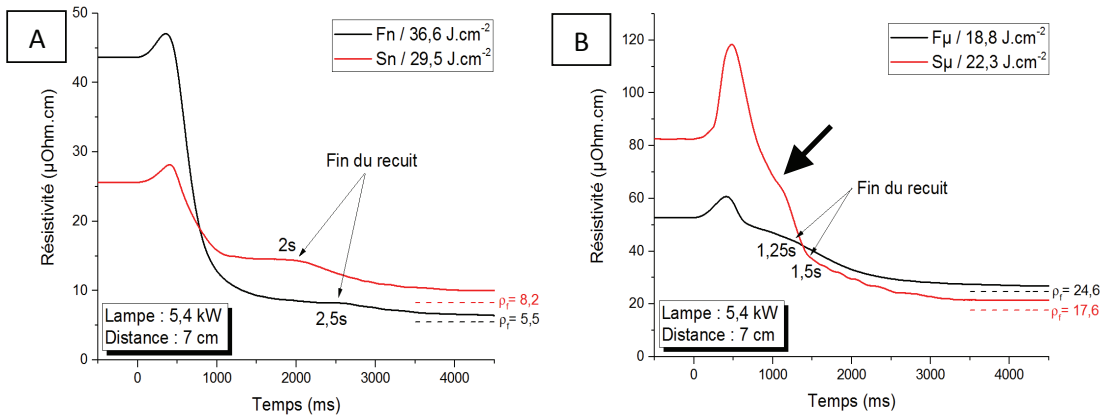


Figure III-42. Courbes de résistivité des encres imprimées sur Powercoat HD pour un recuit NIR à 5,4 kW et 7 cm. Durée maximale du recuit avant dégradation du substrat papier. A : Encres à nanoparticules ; B : Encres à microparticules

Pour les encres à nanoparticules, on observe que le jaunissement n'intervient qu'au-delà d'une durée de 2 et 2,5 s pour Sn et Fn respectivement, tandis que le palier de stabilisation de la résistivité est tout juste atteint. Au contraire, pour les encres à microparticules, la durée de recuit maximale possible avant jaunissement ne semble pas permettre d'atteindre un palier de stabilisation. On constate de plus sur la courbe de l'encre Sµ une inflexion de la résistivité peu avant la fin du recuit conjointement à une faible résistivité finale de 17,6 ± 2,5 µΩ.cm. Cette valeur est environ deux fois inférieure aux plus basses résistivités atteintes pour cette encre lors du recuit étuve. Ainsi, cette inflexion de la résistivité pourrait correspondre au début de la dégradation des liants contenus dans l'encre, ce qui expliquerait le fait que l'on n'observe pas de palier de stabilisation. Il est aussi possible que la température atteinte par l'encre soit assez élevée pour initier une coalescence des particules.

On constate par ailleurs que le temps de recuit optimisé est supérieur pour les encres à nanoparticules bien que leur absorption lumineuse initiale soit plus élevée en comparaison aux encres à microparticules, et leur épaisseur comparativement plus faible. Cela se traduit aussi par des énergies dispensées supérieures à environ 30 J.cm^{-2} contre environ 20 J.cm^{-2} pour les encres à microparticules. Pour expliquer ce phénomène des mesures d'absorptions lumineuses supplémentaires ont été pratiquées sur des pistes imprimées ayant subit un recuit NIR. Ces mesures sont comparées à l'absorption du dépôt après un simple séchage sur la figure III-43.

On constate une importe diminution de l'absorption de l'encre à nanoparticules lorsqu'elle a subit un recuit NIR. La transmission de cette dernière restant stable, ceci est donc dû à une forte augmentation de sa réflexion. Au contraire, Pour l'encre à microparticule, l'absorption n'est quasiment pas modifiée par le recuit NIR.

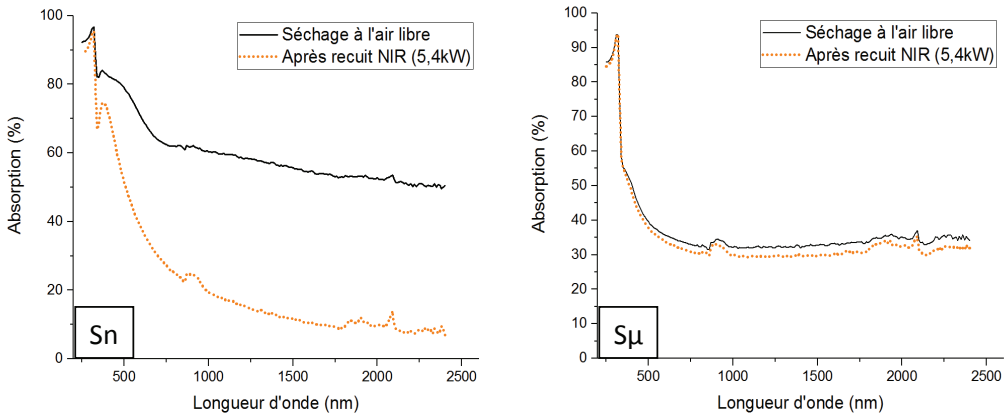


Figure III-43. Comparaison de l'absorption lumineuse des encres Sn et Fμ avant et après recuit NIR sur Powercoat HD

Nous avons précédemment vu que l'absorption lumineuse des particules métalliques dépend de la leur taille et donc du stade d'évolution de la microstructure du dépôt imprimé. Les observations précédentes signifient donc une importante évolution de la microstructure des encres à nanoparticules lors du recuit NIR tandis que la coalescence reste très limitée pour les encres à microparticules. Ainsi, lors du recuit NIR d'une encre à nanoparticules, l'absorption du dépôt diminue à mesure que le recuit se poursuit et que la microstructure évolue. C'est pourquoi il faudra dispenser une plus grande quantité d'énergie, synonyme d'une durée totale plus élevée comparativement aux encres à microparticules.

III.4.2 Cas du recuit NIR sur substrat HS-PET

Le HS-PET utilisé dans ces travaux présente une température maximale d'utilisation de 150°C (cf. figure II-4). Lorsque la température de l'encre dépasse cette température critique, la dissipation de la chaleur dans le substrat conduit à des déformations thermomécaniques irréversibles du plastique aux abords des lignes imprimées. Pour limiter ces déformations du substrat HS-PET, la température de l'encre doit rester inférieure à 150°C ou le temps total de recuit ne doit pas dépasser la constante d'équilibre thermique du plastique de l'ordre de 45 ms (cf. tableau III-2). Ainsi, l'utilisation de la méthode de recuit NIR sur ce genre de plastique devient un réel challenge.

La figure III-44 présente un exemple de l'évolution de la résistivité électrique de l'encre Fn imprimée sur HS-PET en fonction du temps pour des lampes de 5,4 et de 2,5 kW. Les déformations thermomécaniques des structures sont données sur le graphe pour différentes durées de recuit.

Pour la lampe de 2,5 kW, les premières déformations du substrat HS-PET commencent à apparaitre pour une durée de recuit de l'ordre de 2,5 s tandis qu'à 5.4 kW, la durée maximale de recuit avant apparition de déformations est de l'ordre de 0,75 s.

On constate de plus que les déformations sont bien localisées aux abords immédiats de la ligne imprimée et se propagent peu à peu à l'ensemble du substrat.

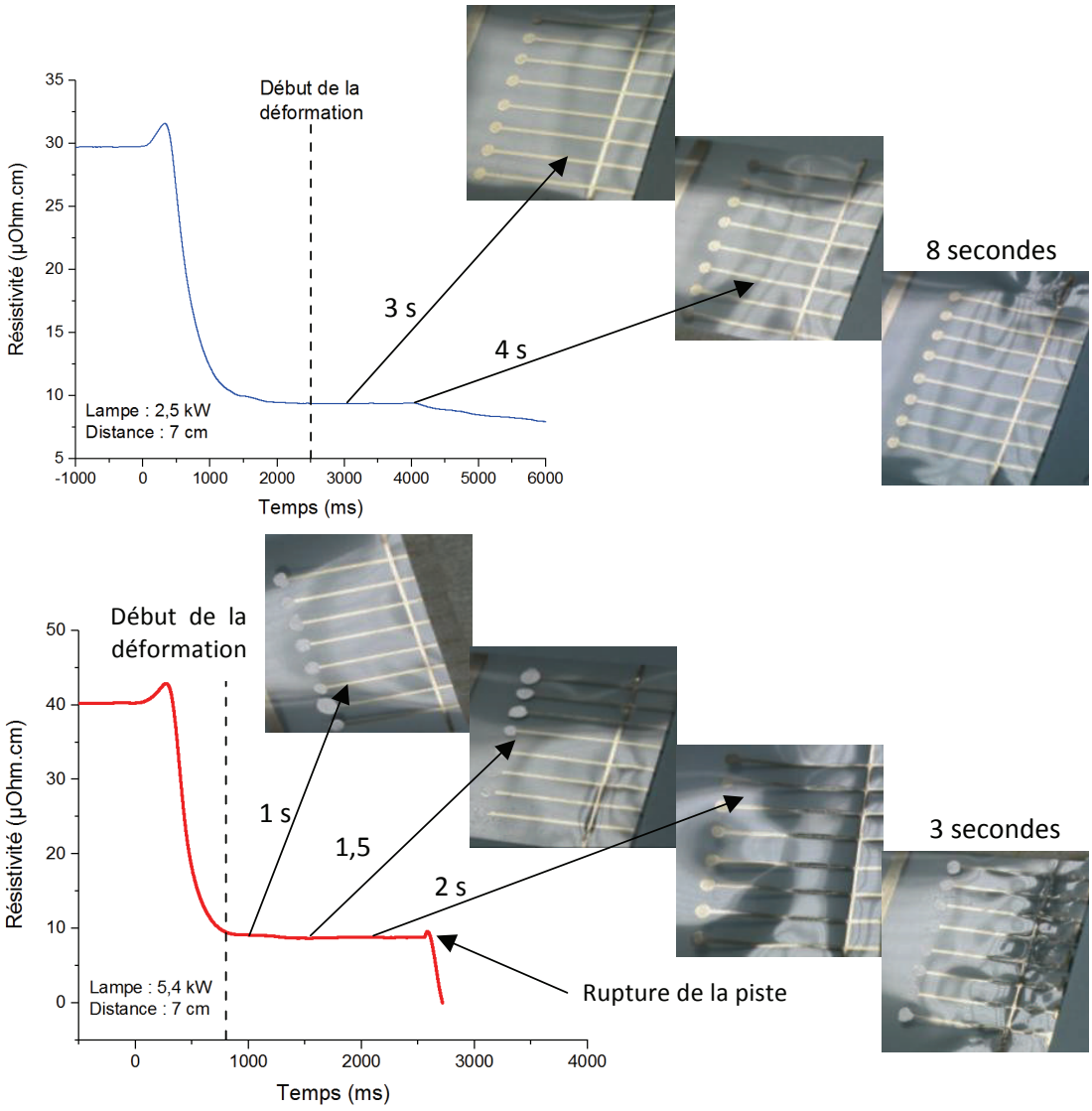


Figure III-44. Evolution des déformations du HS-PET en fonction du temps lors du recuit de l'encre Fn, pour des lampes de 2,5 et 5,4 kW

On remarque cependant que dans le cas de l'encre Fn, les déformations du HS-PET commencent alors que le palier de résistivité est déjà atteint ou presque atteint, le recuit NIR est donc envisageable pour cette encre sur support HS-PET. Cependant, ce n'est pas le cas de l'ensemble des autres encres comme illustré sur la figure III-45 dans le cas de l'encre Sn.

En effet, la déformation du substrat HS-PET pour la lampe de 5,4 kW intervient pour des temps compris entre 0,5 à 0,8 s selon l'encre considérée et la piste finie même par se rompre pour des durées de l'ordre de 1,5 s. Si ce n'est pour l'encre Fn (cf. figure III-44), ces durées de recuit maximales avant déformation ne permettent pas d'atteindre les stabilisations de résistivités et limite ainsi nettement les performances électriques atteignables. On constate cependant, que l'utilisation de la lampe de 2,5 kW est préférable sur substrat HS-PET dans la mesure où elle permet d'atteindre de plus basses résistivités avant l'apparition des déformations, qui ne commencent pour cette lampe, qu'entre 2 et 2,5 s selon les encres.

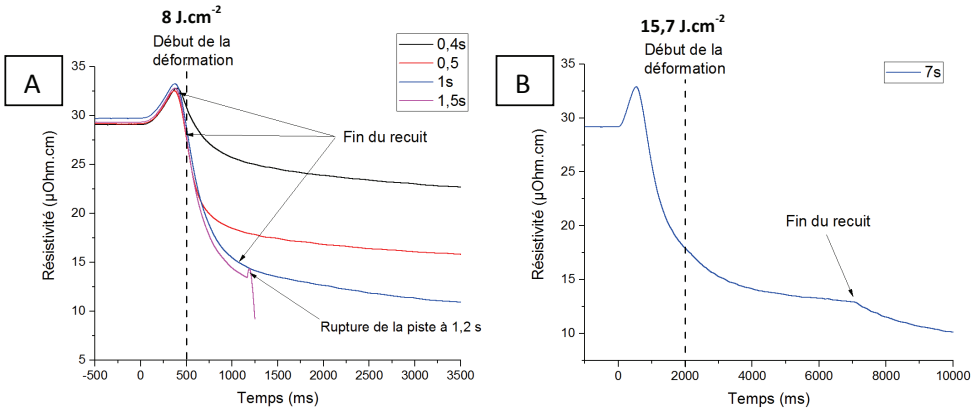


Figure III-45. Courbes de variation in-situ de l'encre Sn pour un recuit NIR sur HS-PET A : P = 5,4 kW, d = 7 cm ; B : P = 2,5 kW ; d = 7 cm

Ainsi, bien que très sélectif en terme de différentiel d'absorption substrat/encres, le recuit NIR ne permet pas, sur HS-PET, de développer les performances optimales des encres. Le substrat n'absorbe que très peu le rayonnement NIR, mais ce dernier se déforme du fait de la dissipation de la chaleur emmagasiné par l'encre.

III.4.3 Évaluation de la température de l'encre en fin de recuit

L'évaluation de la température finale des structures en fin de recuit est estimée expérimentalement sur substrat Powercoat HD. Cette estimation repose sur la mesure des résistances électriques à l'arrêt du rayonnement NIR et après retour à la température ambiante et passe par la détermination du coefficient de température α du film métallique imprimé ayant subi un recuit NIR (cf. équation III.8).

Le tableau III-13 donne les résultats de l'extraction du coefficient de température pour des films d'encre Fn, préalablement recuit au NIR sur différentes durées d'illumination. La température en fin de procédé peut alors être calculée.

Durée du Recuit [s]	Coefficient α [ppm.K^{-1}]	R fin de Recuit [Ω]	R après Refroidissement [Ω]	Température de Fin de recuit [°C]	Résistivité [µΩ.cm]
1,5	2620	2,19	1,39	**245 ± 12**	5,9
2	2670	2,11	1,32	**249 ± 12**	5,7
2,5	2730	1,96	1,20	**257 ± 13**	5,5
3	2800	1,94	1,16	**265 ± 13**	5,4

Tableau III-13. Évolution du coefficient alpha en fonction de la durée du recuit de l'encre Fn imprimée sur Powercoat HD (P = 5,4 kW, d = 7 cm)

On constate que le coefficient de température (α) augmente avec la durée du recuit, synonyme d'une température finale plus élevée. La microstructuration des films en fonction de la température implique une baisse de la résistivité électrique et donc une augmentation du coefficient de température des films imprimés qui a plus tendance à converger vers celui de l'argent massique qui est de 3819 ppm.K^{-1} [26-29].

Le tableau III-14 présente les estimations de la température des différentes encres pour les conditions de recuit NIR optimisées.

	Paramètres du recuit NIR	Énergie [J.cm^{-2}]	α [ppm.K^{-1}]	Température de Fin de recuit [°C]	Résistivité [µΩ.cm]
Fn	2,5 kW – 6 cm – 10 s	86,4	2490	**229 ± 12**	8,2
	5,4 kW – 7 cm – 2,5 s	36,6	2730	**257 ± 13**	5,5
Fµ	2,5 kW – 6 cm – 4 s	35,4	2350	**221± 7**	30,8
	5,4 kW – 7 cm – 1,25 s	18,8	2750	**282 ± 8**	25,0
Sn	2,5 kW – 6 cm – 9 s	77,9	2230	**219 ± 9**	8,8
	5,4 kW – 7 cm – 2 s	29,5	2570	**238 ± 9**	8,2
Sµ	2,5 kW – 6 cm – 6 s	52,4	2660	**254 ± 15**	24,0
	5,4 kW – 7 cm – 1,5 s	22,3	2900	**384± 19**	17,6
Sa	2,5 kW – 6 cm – 6 s	52,4	2980	**263 ± 9**	145
	5,4 kW – 6 cm – 1,25 s	23,2	3240	**355± 15**	82

Tableau III-14. Estimation de la température moyenne de fin de recuit NIR des encres conductrices sur Powercoat HD dans les conditions optimisées

Les valeurs du coefficient α des films d'argent sont comprises entre 2500 et 3000 ppm.K^{-1}, excepté pour l'encre Sa pour laquelle le coefficient α est plus élevé. Ceci est très probablement dû au fait de sa composition à base d'argent et d'étain dont le coefficient de température et un peu plus élevé que pour l'argent à 4600 ppm.K^{-1} [27]. Les valeurs de α obtenues sont en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature pour des films d'encre argent recuit à des températures supérieures à 200 °C [30,31].

Les conditions optimales considérées correspondent à la durée maximale du recuit avant le début du jaunissement du papier par conduction thermique. Ainsi et pour chaque encre, les températures présentées donnent une approximation de la température à partir de laquelle le jaunissement commence. A 2,5 kW, les estimations de température sont comprises entre 220 et 240°C pour les encres dont l'épaisseur est faible (Fn, Fµ et Sn) et entre 250 et 265°C pour les autres, dont l'épaisseur est supérieure à 10 µm (Sµ et Sa).

Pour un recuit à 5,4 kW, la température de fin de recuit des encres à faibles dépôts (< à 3 µm) se situe plutôt entre 240 et 280°C. La durée du recuit d'environ quatre fois plus faible à 5,4 kW permet donc d'augmenter la température des lignes avant d'atteindre la dégradation du papier. En effet, la réduction du temps de recuit permet une meilleure dissipation de la chaleur emmagasinée par la piste. Pour ce qui est des encres Sµ et Sa, la température de fin de recuit obtenue est respectivement de 384 et 353°C, ce qui parait relativement élevé. Ces estimations de température pourraient cependant, expliquer les faibles valeurs de résistivités obtenues avec le recuit NIR comparées à celles obtenues à l'étuve.

En effet, il est intéressant de mettre en regard les températures de fin de recuit obtenues avec les résultats de thermogravimétrie du chapitre II. La figure III-46 présente donc les courbes de TGA/DTA des encres Fµ, Sn, Sµ et Sa en y incluant les zones de température correspondantes aux recuits à l'étuve (120 – 200 °C) et aux NIR (T_{max} (2,5 kW) – T_{max} (5,4 kW)).

Dans le cas de l'encre Fn, il n'y a plus de pertes de masse significatives après 200°C et la meilleure résistivité obtenue au NIR de 5,5 ± 0,6 µΩ.cm est similaire à celles obtenues à l'étuve (cf. figure II-13 et tableau III-10). Ceci est donc cohérent avec une température estimée, pour le recuit NIR entre 230 et 260°C.

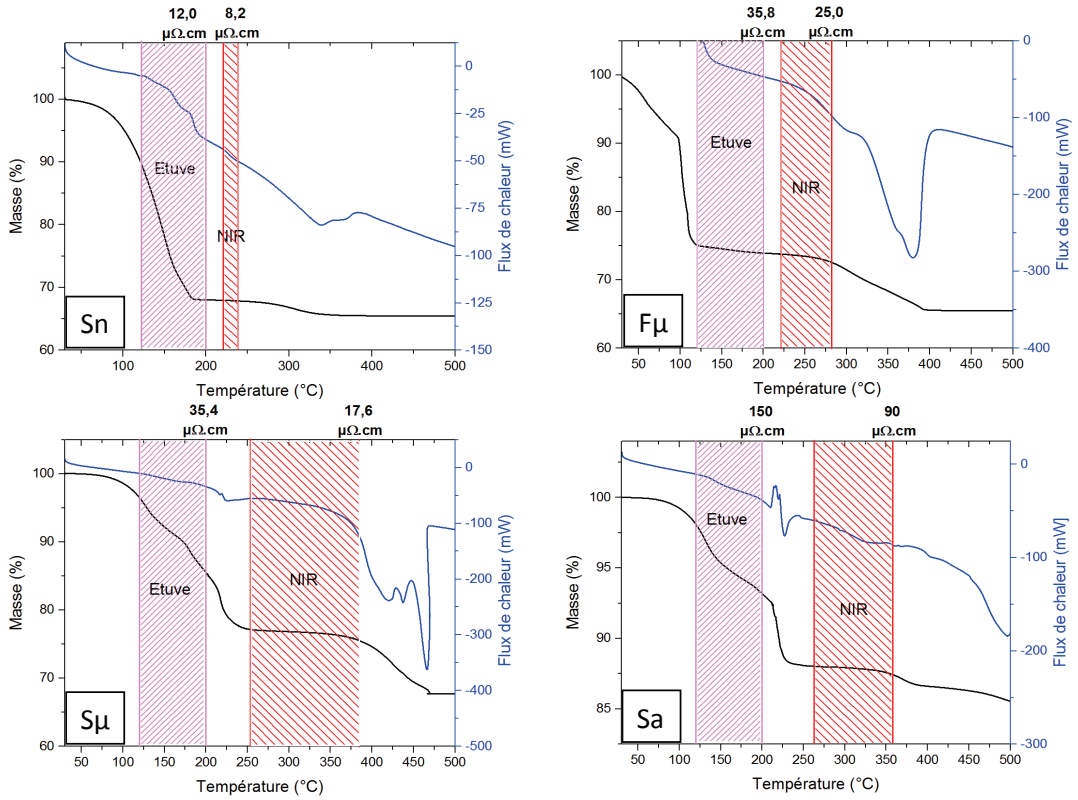


Figure III-46. Courbes de TGA et DTA avec représentation des zones de température pour les recuit étuve et NIR. La résistivité électrique est donnée pour un recuit étuve de 10 min à 200°C et dans les conditions NIR optimisés (P = 5,4 kW, d = 7 cm)

Pour l'encre Sn, la température maximale de 238°C estimée pour un recuit NIR, ne permet pas d'atteindre la température de dégradation du liant qui est voisine de 300°C. L'amélioration de la résistivité d'une valeur de 12,0 ± 1,0 µΩ.cm pour un recuit étuve de 10 min à 200°C, à une valeur de 8,2 ± 0,8 µΩ.cm est alors principalement due à la coalescence des nanoparticules qui est plus évoluée.

Pour les encres à microparticules Fµ, Sµ et Sa, la température maximale estimée pour un recuit NIR à 5,4 kW correspond à chaque fois au commencement d'une perte de masse. Cette dernière est liée à la dégradation des liants thermoplastiques des encres contenus notamment dans l'épaisseur du dépôt. Par exemple, cette dégradation se produit entre 250 et à 370°C pour l'encre Fµ et explique le fait que les résistivités électriques obtenues avec le recuit NIR sont 30 à 50% plus faibles que celles issues d'un traitement thermique en étuve. En effet, l'élimination même partielle de ces liants non conducteurs, favorise le contact physique entre les particules et améliore les performances électriques des encres à microparticules de manière significative.

Cette méthode permet ainsi d'obtenir une première estimation de la température de fin de recuit NIR. Les valeurs, bien qu'un peu élevées pour les encre Sµ et Sa sembles cependant cohérentes avec les très bonnes performances électriques relevées pour un recuit aux NIR. De la même manière que pour le recuit IPL, il serait intéressant de pouvoir croiser ces résultats par la mise en place d'un modèle de simulation thermique.

III.4.4 Microstructure

III.4.4.a. Encres à nanoparticules

La figure III-47 présente des clichés au MEB de la surface des structures imprimées avant et après le recuit NIR. L'impact de ce type de recuit sur la microstructure est significatif à la vue de l'évolution de la taille des particules, synonyme de l'activation des mécanismes de diffusion volumique des atomes. Ce mécanisme est rendu possible grâce aux températures élevées du procédé et au temps total du recuit de l'ordre de la seconde. La croissance du collet est aussi très améliorée pour les recuits NIR grâce à l'accélération de la diffusion atomique de surface assistée par la température du procédé. On notera de plus que la taille des particules est supérieure à celle obtenue par recuit IPL, alors que les températures atteintes en fin de recuit sont proches voir légèrement supérieures en IPL (cf. figure III-33). Cela confirme bien que l'accroissement de la taille des particules dépend aussi de la durée du recuit. Le recuit NIR étant environ 100 fois plus long que le recuit IPL. La densification du film recuit aux NIR couplée avec une microstructure plus évoluée explique les faibles valeurs de résistivité électrique obtenues.

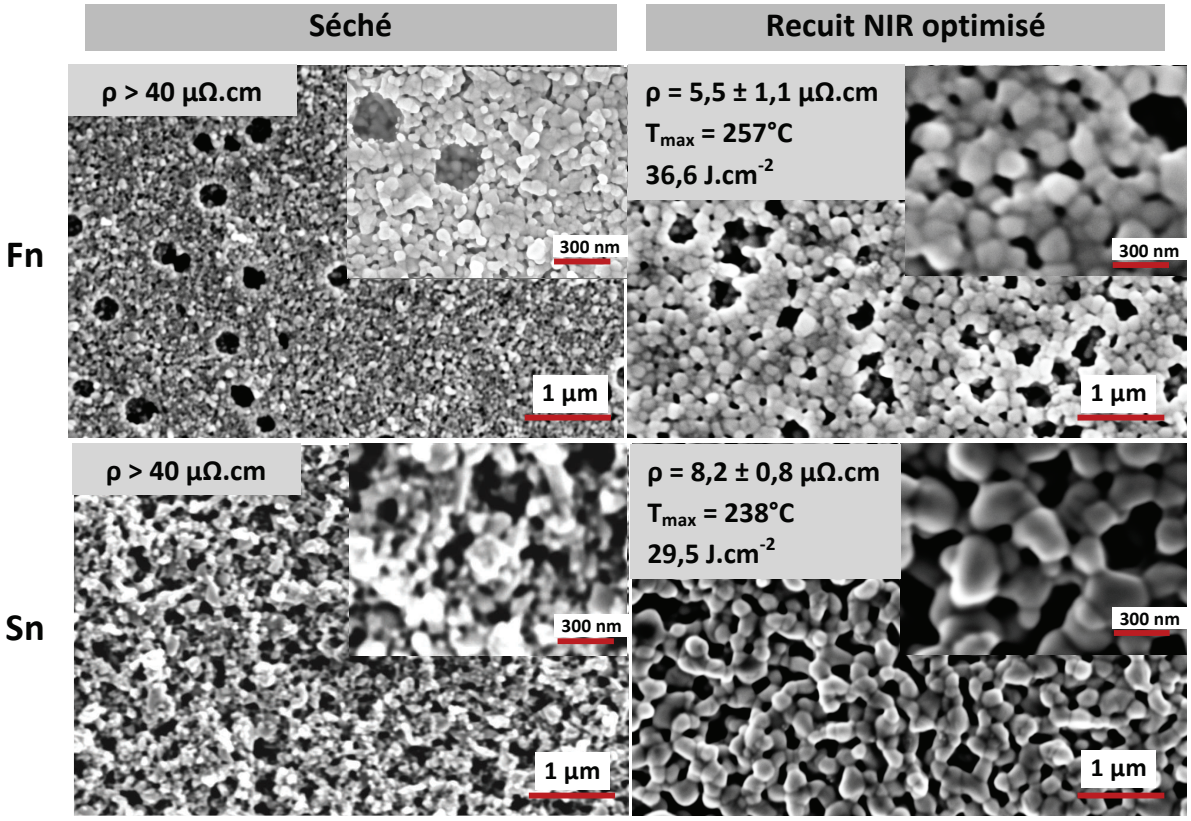


Figure III-47. Clichés au MEB des encres à nanoparticules Fn et Sn avant et après recuit NIR

III.4.4.b. Encres à microparticules

Bien que les températures atteintes pour le recuit NIR soient importantes, il n'est toujours pas possible de déceler avec certitude des variations significatives dans la microstructure des encres à microparticules telles que Fµ et Sµ. Il semblerait cependant qu'il commence à y avoir

une coalescence entre les particules les plus petites, telle qu'il est possible de le constater sur la figure III-48. Par une technique d'analyse d'images, Park et al. étudient l'évolution de la microstructure d'une encre à microparticules recuite par NIR ainsi que l'évolution de la taille des pores [32]. Ils mettent en évidence un début d'agrégation des particules les plus petites et une faible variation de la taille des pores, bien que les différences observées sur les clichés MEB ne soient pas significatives.

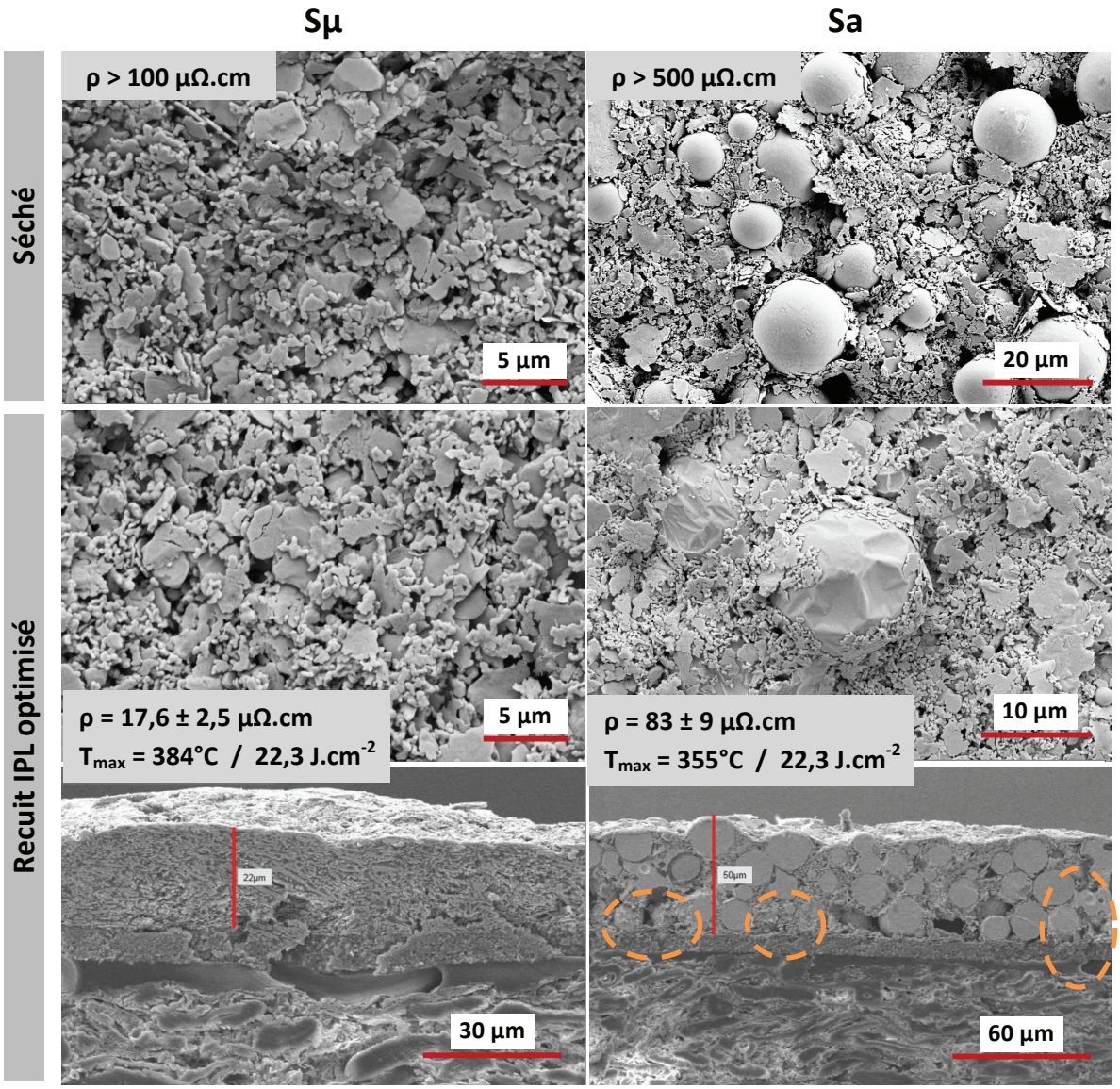


Figure III-48. Clichés au MEB des encres à microparticules Sμ et Sa avant et après recuit NIR

Ainsi, comme dans le cas des recuits IPL, c'est principalement l'amélioration du contact physique entre les particules qui est responsable de la chute de la résistivité électrique pour ce type d'encres. Cependant, il a été vu qu'un échauffement de la piste à des températures supérieures à 250 °C conjointement à une durée de recuit de l'ordre de la seconde permet aussi dans le cas du recuit NIR, l'initiation de la dégradation des liants organiques isolant et à une amélioration significative des performances électriques des encres à microparticules.

De la même manière que pour le recuit IPL, la température de l'encre Sa, à dépassée les 231°C et on observe sur les images MEB de surface et sur la vue en coupe, une déformation des billes d'étain due à leur fusion Ceci a pour conséquence d'augmenter le contact entre les particules et favorise ainsi la conduction électrique qui s'en trouve nettement améliorée avec une valeur de 83 ± 9 µΩ.cm, comparable à celle obtenue lors du recuit IPL et presque 2 fois inférieure a celle obtenues à l'étuve.

III.4.5 Effet du recuit sur le papier Powercoat HD

Comme pour le recuit IPL les valeurs de ΔE obtenues aux abords immédiats des lignes recuites au NIR sont toutes inférieures à 0,3. Le recuit est bien sélectif et ne conduit à aucunes dégradations du papier autres qu'un jaunissement par conduction sous les pistes imprimées lorsque la température de ces dernières est trop élevée (cf. figure III-41).

III.4.6 Synthèse des résultats

La figure III-49 présente les résistivités électriques des différentes encres pour les deux substrats, dans les conditions optimisées du recuit NIR. La résistivité électrique reste toujours inférieure sur Powercoat HD. Cela s'explique par la meilleure capacité du papier à dissiper la chaleur et sa meilleure tenue en température, permettant l'utilisation de gammes de puissances supérieures.

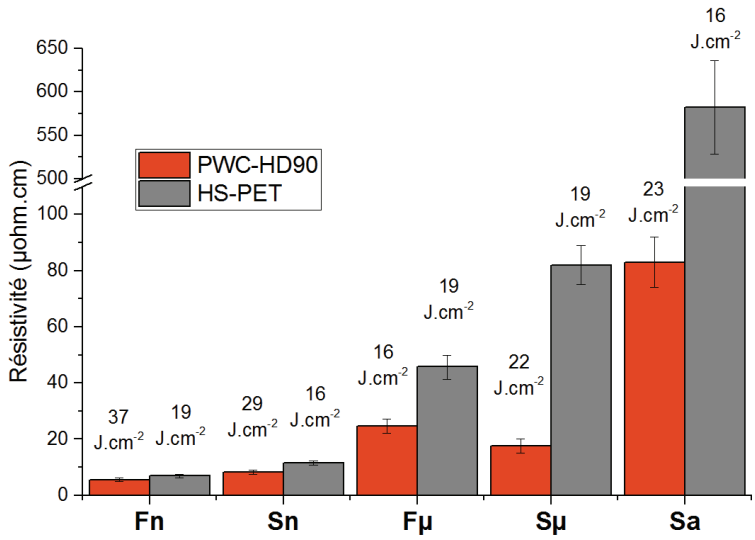


Figure III-49. Meilleures résistivités obtenues par recuit NIR

On constate de plus que les encres à nanoparticules nécessitent plus d'énergie lors du recuit pour atteindre leurs meilleures performances (> 30 J.cm^{-2}). Ceci est dû à l'importante chute de leur absorption lumineuse lors (cf. figure III-42). L'évaporation des résidus organiques de ces encres à des températures proches de 150°C et l'échauffement du film d'encre à des températures supérieures à 200°C provoque de plus une microstructuration et une densification significative des films et expliquent ainsi les très faibles résistivités obtenues avec le NIR.

La résistivité des encres à microparticules reste supérieure malgré une absorption lumineuse demeurant stable lors du recuit NIR, justifiant l'utilisation d'une énergie inférieure par rapport aux encres à nanoparticules (≈ 20 $J.cm^{-2}$). C'est principalement la persistance des liants organiques et la limitation de la diffusion atomique aux échelles micrométriques, qui empêchent une plus ample minimisation de la résistivité électrique. Cette dernière est cependant 30 à 50% inférieure à celle obtenue à l'étuve du fait des hautes températures atteintes, supérieures à 300°C, qui permet d'initier la dégradation des liants favorisant ainsi le contact physique entre les particules.

Finalement, l'utilisation de films plastiques tels que le HS-PET n'est pas adaptée au recuit NIR. En effet, l'apparition rapide de déformations thermomécaniques irréversibles implique une limitation de la puissance pour rester à des températures modérées. Ainsi, les meilleures résistivités électriques atteintes sont largement supérieures à celles obtenues à l'étuve.

Enfin, le tableau III-15 donne la synthèse des résultats obtenus pour l'ensemble des conditions de recuit NIR des encres conductrices sur les deux substrats.

De manière générale, les meilleures performances sur papier Powercoat HD sont obtenues pour la lampe de 5,4 kW, à une distance de 6 ou 7 cm. Les résistivités obtenues pour les encres à nanoparticules sont de l'ordre de 3 à 5 fois la résistivité de l'argent massique. Pour les encres à microparticules on obtient des résistivités de 25,0 et 17,6 µOhm.cm, soit 15 et 11 fois la résistivité de l'argent pur, respectivement pour les encres Fµ et Sµ. C'est valeurs sont très bonnes, en comparaison de ce qui peut être trouvé dans la littérature pour des pour des encres microparticules (cf. tableau I-12). Finalement, la résistivité minimale de l'encre Sa est de 83 µOhm.cm (52 fois l'argent pur) ce qui est 3 à 4fois supérieure aux encres Fµ et Sµ.

Pour ce qui est du substrat HS-PET les meilleurs résultats sont obtenus pour la lampe de 2,5 kW pour une durée n'excédent pas 2,5 secondes.

			Fn		Sn		Fμ		Sμ		Sa	
			PWC-HD	HS-PET	PWC-HD	HS-PET	PWC-HD	HS-PET	PWC-HD	HS-PET	PWC-HD	HS-PET
Résistivité initiale [μΩ.cm]			**43,8 ± 3,3**	**28,7 ± 1,8**	**26,2 ± 1,9**	**29,3 ± 0,5**	**54,5 ± 3,3**	**49,7 ± 1,4**	**82,4 ± 1,4**	**167 ± 4**	**517 ± 16**	**954 ± 12**
2,5 kW	6 cm	Durée optimale [s]	10		9		4		6		6	
		Résistivité finale [μΩ.cm]	8,2 ± 0,8		8,8 ± 0,8		30,8± 3,3		24,0 ± 3,1		145 ± 16	
		Énergie [J.cm^{-2}]	86,4		77,9		35,4		52,4		52,4	
	7 cm	Durée optimale [s]	10	2,5	10	2	6	2,5	8	2,5	8	2
		Résistivité finale [μΩ.cm]	9,3 ± 1,1	**6,9 ± 0,7**	9,5 ± 0,9	**11,5 ± 0,8**	35,0 ± 3,8	**45,7 ± 4,3**	24,3 ± 3,0	**82 ± 7**	150 ± 19	**582 ± 54**
		Énergie [J.cm^{-2}]	73,3	19,3	73.3	15,7	44,5	19,3	58,9	19,3	58,9	15,7
5,4 kW	6 cm	Durée optimale [s]	1,5		1,5		0,85		1		1,25	
		Résistivité finale [μΩ.cm]	5,5 ± 0,6		8,5 ± 0,8		**24,6 ± 2,5**		25,3± 2,8		**83 ± 9**	
		Énergie [J.cm^{-2}]	27,6		27,6		16,0		18,7		23,2	
	7 cm	Durée optimale [s]	2,5	0,8	2	0,5	1,25	0,6	1,5	0,5	1,5	0,5
		Résistivité finale [μΩ.cm]	**5,5 ± 0,6**	7,2 ± 0,8	**8,2 ± 0,8**	14,1 ± 1,1	**25,0 ± 2,6**	46,8 ± 4,4	**17,6 ± 2,5**	107± 8	**90 ± 10**	608 ± 62
		Énergie [J.cm^{-2}]	36,6	12	29,5	8	18,8	9	22,3	8	22,3	8

Tableau III-15. Résistivités finale, durée optimale et énergie de recuit, des encres, pour différentes conditions de recuit NIR

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, deux méthodes sélectives, l'IPL et le NIR, ont été confrontées au traitement thermique conventionnel en étuve, pour le recuit d'un panel d'encres conductrices métalliques de différents types, sur un substrat papier et sur HS-PET. Pour cela, des véhicules de test comprenant des électrodes et une piste transversale, ont d'abord été fabriqués par impression flexographique et sérigraphique, puis séchés. La mise en place d'un suivi in-situ de la résistance électrique des pistes a ensuite permis d'étudier et de comprendre l'influence des paramètres de chaque procédé de recuit, afin d'en optimiser l'usage.

Pour un recuit en étuve standard, il a été vu que pour une durée donnée, la température de consigne a une grande influence sur les performances électriques des encres conductrices. Ceci est d'autant plus vrai pour les encres à nanoparticules pour lesquelles l'augmentation de la température favorise les différents mécanismes de diffusion atomique, conduisant à une microstructure plus évoluée. De ce point de vue, et dans un contexte industriel, le papier Powercoat HD possède l'avantage de résister à une température de 200°C permettant ainsi d'obtenir des performances électriques similaires à un recuit étuve de 150°C pendant une heure pour une durée réduite à une dizaine de minutes. Partant du principe que la durée maximale de traitement admissible pour une ligne de production industrielle soit de 10 minutes, l'utilisation du substrat HS-PET limite alors la température maximale du procédé à 150°C conduisant à des résistivités électriques 2 à 3 fois supérieures à celles obtenues sur papier à 200°C.

La méthode IPL a montré une bonne sélectivité pour le recuit d'encres métalliques sur les substrats considérés. Grâce au suivi in-situ, l'influence de chaque paramètre a pu être étudiée indépendamment, dans l'optique de trouver des réglages optimisés pour chaque couple encre/substrat. Il se dégage une très bonne compatibilité du recuit IPL avec l'utilisation d'encres à nanoparticules. En effet, leur forte absorption lumineuse initiale et la faible épaisseur de leur dépôt permettent d'effectuer un recuit efficace, menant sur les deux substrats à de faibles résistivités électriques, pour des durées de traitement inférieures à 10 millisecondes. La microstructure observée, moins évoluée que pour un recuit étuve montre alors que bien que les résistivités soient au moins aussi faibles en IPL, la durée totale du traitement influe sur les mécanismes de coalescence mis en jeu. En revanche, nous avons vu que le recuit IPL d'encre à microparticules nécessite de déployer de plus fortes énergies du fait d'une plus faible absorption lumineuse plus faible et d'une épaisseur de dépôt supérieure à 10 µm. La faible capacité du HS-PET a dissiper la chaleur emmagasinée par les pistes n'a alors pas permis d'effectuer le recuit de ce type d'encres sur ce substrat. Sur papier Powercoat HD, la meilleure tolérance à la température et la meilleure dissipation thermique permet le recuit des encres à microparticules. Cependant, les performances électriques sont limitées par l'apparition rapide de défauts au niveau des pistes imprimées (délamination, cloquage, etc.) ne permettant pas d'atteindre de plus faibles résistivités que celles obtenues à l'étuve excepté pour l'encre alliage Sa. En effet, l'échauffement de la piste à une température estimée à plus de 280°C permet la fusion des billes d'étain qui la compose (231°C), et permet ainsi de diviser la résistivité par un facteur 2 en comparaison à un recuit à l'étuve à 200°C.

Enfin, la méthode proche infrarouge a elle aussi montrée une bonne sélectivité sur les deux substrats et permet pour l'ensemble des encres un traitement d'une durée de l'ordre de la seconde. Au contraire du recuit IPL, l'énergie nécessaire au recuit des encres à nanoparticules est supérieure du fait de la chute rapide de leur absorption lumineuse en court de recuit comparativement aux encres à microparticules pour lesquelles cette dernière reste stable. Une estimation de la température a mis en évidence la possibilité d'atteindre sur papier Powercoat HD, de hautes températures de l'ordre de 250 à 350°C permettant alors pour les encres à microparticules d'initier la dégradation des liants organiques et de favoriser ainsi la conduction électrique. Les résistivités obtenues sont alors 30 à 50% plus faibles que celles obtenues à l'étuve montrant ainsi le fort potentiel de cette technique pour le recuit d'encres à microparticules sur substrat Powercoat HD. Pour ce qui est du HS-PET, la durée totale du recuit étant supérieure à la constante d'équilibre thermique (≈ 45 ms), la puissance doit être fortement réduite de telle sorte à limiter l'échauffement de la piste et à éviter l'apparition de déformations thermomécaniques irréversibles du substrat aux abords des pistes. Les résistivités électriques associées sont alors plus élevées que celles obtenues à l'étuve prouvant ainsi la mauvaise compatibilité de ce type de films plastiques avec le procédé NIR.

La figure III-50 présente une synthèse globale des résistivités électriques obtenues dans les conditions optimisées de chaque procédé pour une durée de recuit n'excédant pas 10 minutes dans le cas du traitement à l'étuve.

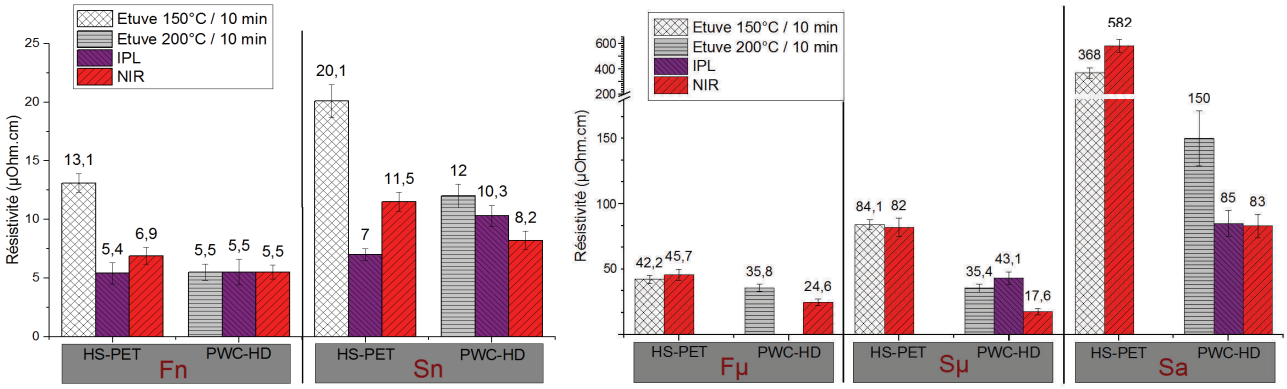


Figure III-50. Comparaison des résistivités électriques de l'ensemble des encres pour les différents modes recuits sur Powercoat HD et HS-PET

On constate que l'encre Fn est celle qui offre les meilleures performances électriques avec une résistivité minimale de 5,5 µΩ.cm soit 3,4 fois la résistivité de l'argent massique. Ceci est dû à la faible taille initiale de ses nanoparticules et à la dégradation à basse température de ces composés organiques. L'encre Sn présente une résistivité minimale légèrement supérieure de l'ordre de 4 à 5 fois la résistivité de l'argent massique. Ceci est dû à la persistance d'une faible proportion de liant organique nuisant à la conduction électrique.

Pour ce qui est des encres à microparticules d'argent, c'est le recuit NIR couplé à l'utilisation du substrat papier qui permet d'obtenir les meilleures performances électriques avec des

résistivités de 24,6 et 17,6, soit 15 et 11 fois la résistivité de l'argent massique pour Fμ et Sμ respectivement.

Pour l'encre alliage Sa, il faudra recourir à une technique de recuit sélective afin de développer pleinement ses performances électriques, la résistivité minimale obtenue est alors de l'ordre de 85 μΩ.cm. Toutefois cette valeur représente plus de 50 fois la résistivité de l'argent pur, elle est de plus environ cinq fois plus résistive qu'une encre à microparticules d'argent.

Concernant le choix du substrat, l'ensemble des résultats obtenus démontre la plupart du temps un net avantage du papier Powercoat face au HS-PET. En effet, sa plus grande tolérance à la chaleur et sa capacité à dissiper cette dernière plus facilement permet de mener des recuits étuve à plus hautes températures, d'effectuer le recuit des encres à microparticules par IPL, et dans le cas du NIR permet l'échauffement à des températures supérieure à 300°C conduisant à la dégradation des liants organiques. Son utilisation est donc très prometteuse pour la production de dispositifs en électronique imprimée et notamment pour la production d'antennes RFID à grande échelle.

Outre sa non-sélectivité pouvant être contournée par l'utilisation d'un substrat plus résistant thermiquement tel que le papier, le principal inconvénient du recuit thermique standard dans l'optique d'une production à grande échelle est la durée du procédé. En effet, un temps de recuit de plusieurs minutes limite nettement la cadence de production ou implique l'utilisation de tunnels à air chaud de grandes longueurs, devenant très coûteux d'un point de vue énergétique.

Pour ce qui est de la méthode IPL, la durée de recuit de seulement quelques millisecondes rend cette technique attrayante pour l'implémentation industrielle. Cependant, son utilisation semble limitée à l'utilisation d'encre à nanoparticules et l'optimisation de ce procédé s'avère complexe notamment dans le cas d'un recuit en dynamique. En effet, son fonctionnement pulsée implique une optimisation supplémentaire afin de bien maitrisée la synchronisation des pulses avec le défilement de la bobine.

Ainsi, d'un point de vue industriel, la technique de recuit la plus prometteuse pour une production d'antennes RFID sur substrat papier est sans aucun doute le recuit proche infrarouge. En effet, il offre la possibilité de recuire tous les types d'encre, avec une bonne sélectivité et permet d'atteindre des résistivités électriques pouvant être jusqu'à deux fois plus faibles que pour un recuit thermique conventionnel dans le cas des encres à microparticules. De plus, c'est un procédé simple et robuste dont la durée caractéristique, de l'ordre de la seconde, est tout à fait compatible avec son déploiement sur une ligne de production à haute vitesse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Bergman, T.; Lavine, A.; Incropera, F.; Dewitt, P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 7th edition John Wiley & Sons, New York.

[2] Sato H, Matsumura T, Shibukawa S. Apparent heat transfer in a forced convection oven and properties of baked food. Journal of Food Science. 1987;52(1):185-188

[3] Flashlamps Verre & Quartz : http://www.flashlamps-vq.com/ (consulté le 02/03/17)

[4] W. Koechner and M. Bass, *Solid-state lasers a graduate text*. New York: Springer, 2003.

[5] Chung W-H, Hwang H-J, Lee S-H, Kim H-S. *In situ* monitoring of a flash light sintering process using silver nano-ink for producing flexible electronics. Nanotechnology. 25 2013;24(3):035202.

[6] Kang JS, Ryu J, Kim HS, Hahn HT. Sintering of Inkjet-Printed Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Intense Pulsed Light. Journal of Electronic Materials. 2011;40(11):2268-77.

[7] Hwang H-J, Chung W-H, Kim H-S. *In situ* monitoring of flash-light sintering of copper nanoparticle ink for printed electronics. Nanotechnology. 2012;23(48):485205.

[8] Schroder K (2011) Mechanisms of Photonic Curing: Processing High Temperature Films on Low Temperature Substrates. Nanotechnology : Electronics, Devices, Fabrication, MEMS,Fluidics and Computational. pp 220–223

[9] Schroder K, Rawson I. Method for Drying Thin Films in an Energy Efficient Manner. US Patent 20120255192. 2012.

[10] Abbel R, van Lammeren T, Hendriks R, Ploegmakers J, Rubingh EJ, Meinders ER, et al. Photonic flash sintering of silver nanoparticle inks: a fast and convenient method for the preparation of highly conductive structures on foil. MRS Communications. 2012;2(04):145-50.

[11] Guillot M, McCool S, Schroder K. Simulating the thermal response of thin films during photonic curing. Proceedings of the 12th International Conference on Nuclear Engineering 1–9. 2012.

[12] Baudino O. Frittage photonique de lignes imprimées à base de nanoparticules. Optimisation des propriétés électriques et mécaniques pour l'interconnexion de circuits intégrés sur substrats flexibles. Thèse : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. 2015.

[13] Elodie D. Synthèse et Fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : Perspective en photocatalyse. 2002.

[14] Kreibig U, Vollmer M. Optical properties of metal clusters. 25:6221.1995.

[15] Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. The Journal of Physical Chemistry B. 2003;107(3):668-77.

[16] Maaroof AI, Gentle A, Smith GB, Cortie MB. Bulk and surface plasmons in highly nanoporous gold films. Journal of Physics D: Applied Physics. 2007;40(18):5675-82.

[17] National Physical Laboratory

[18] Fiche technique du module NIR Adphos disponible sur : http://www.adphos.com/pdfs/EN/m-series-spec-sheet.pdf (consulté le 03/03/17)

[19] Blayo A, Pineaux B. Printing processes and their potential for RFID printing. In: Proceedings of the 2005 joint conference on Smart objects and ambient intelligence: innovative context-aware services: usages and technologies. 2005. p. 27–30.

[20] Wu J, Liu L, Jiang B, Hu Z, Wang XQ, Huang YD, et al. A coating of silane modified silica nanoparticles on PET substrate film for inkjet printing. Applied Surface Science. avr 2012;258(12):5131-4.

[21] Kang H, Sowade E, Baumann RR. Direct Intense Pulsed Light Sintering of Inkjet-Printed Copper Oxide Layers within Six Milliseconds. ACS Applied Materials & Interfaces. 2014;6(3):1682-7.

[22] German RM. Sintering theory and practice. New York: Wiley; 1996. 568 p.

[23] Huang L. Sintering metal nanoparticules films. Thèse, State university of new York at Binghamton. 2012.

[24] Ashby M. A first report on sintering diagrams. Acta Metallurgica. mars 1974;22(3):275-89.

[25] Lee DJ, Oh JH, Bae HS. Crack formation and substrate effects on electrical resistivity of inkjet-printed Ag lines. Materials Letters. 2010;64(9):1069-72.

[26] Haynes WM, Lide DR, Bruno TJ. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 2016.

[27] Slade PG. Electrical contacts: principles and applications. New York: Dekker; 1999. 1073 p.

[28] Pichard CR, Komnik YF, Belevtsev BI, Tosser AJ. Effect of grain boundary scattering on the TCR of thin tin films. Journal of Materials Science Letters. 1983;2(7):360-2.

[29] Singh A. Grain-size dependence of temperature coefficient of resistance of polycrystalline metal films. Proceedings of the IEEE. 1973;61(11):1653-4.

[30] Felba J, Nitsch K, Piasecki T, Paluch P, Moscicki A, Kinart A. The influence of thermal process on electrical conductivity of microstructures: Made by ink-jet painting with the use of ink containing nano sized silver particles, in: Nanotechnology, 2009. IEEE-NANO 2009. 9th IEEE Conference on. IEEE, pp. 408–411.

[31] Sette D. Functional printing: From the study of printed layers to the prototyping of flexible devices Thèse: Université de Grenoble. 2014

[32] Park J, Kang HJ, Shin K-H, Kang H. Fast sintering of silver nanoparticle and flake layers by infrared module assistance in large area roll-to-roll gravure printing system. Scientific Reports. 2016;6:34470.

CHAPITRE IV :

REALISATION ET CARACTERISATION DE BOUCLES RFID-HF (13,56 MHz)

TABLE DES MATIERES

I. Introduction 211

II. Théorie des antennes RFID-HF 212

II.1. Conception des antennes RFID-HF 212

II.1.1 Généralités 212

II.1.2 Facteur de qualité 213

II.1.3 Influence de la géométrie et du procédé d'impression 214

II.1.4 Épaisseur de peau 215

II.2. Champ magnétique d'un lecteur RFID-HF 215

II.3. Champ d'activation et distance de lecture du transpondeur 216

III. Matériels et méthodes 219

III.1. Conception de l'antenne 219

III.2. Impression et recuit 220

III.3. Caractérisation et modélisation du module de l'impédance et de la phase des boucles inductives 221

IV. Résultats et discussion 222

IV.1. Caractérisation du module de l'impédance et de la phase des boucles imprimées 222

IV.2. Calcul de l'épaisseur d'encre moyenne des boucles imprimées 225
IV.3. Calcul de la résistivité des boucles recuites au NIR 226
IV.4. Synthèse des facteurs de qualité obtenus par rapport à ceux de la littérature 227
V. Aspects économiques 229
V.1. Dimensions optimales de l'antenne 229
V.2. Calcul de l'épaisseur d'encre théorique 229
V.3. Évaluation de la porosité du dépôt d'encre 230
V.4. Coût d'un tag RFID-HF 232
V.4.1 Contribution de l'encre conductrice 232
V.4.2 Substrat et circuit intégré NFC 234
VI. Conclusion 236
Références bibliographiques 238

I. INTRODUCTION

Fort des enseignements tirés du chapitre précédent concernant les recuits, cette dernière partie a pour objectif l'impression de boucles et la caractérisation de leurs performances pour la fabrication d'antennes RFID-HF. Ces antennes seront imprimées sur le papier Powercoat HD et sur le HS-PET. Pour ce dernier, un recuit thermique à 150°C est effectué, tandis que le papier sera recuit soit en étuve à 200°C ou soit par le procédé NIR dans les conditions optimisées.

Une première partie traite de la théorie des antennes RFID-HF et explique les grands principes permettant une conception optimale qui assurera un transfert efficace de l'énergie électromagnétique du lecteur vers le transpondeur.

La seconde partie décrit les méthodes mises en œuvre pour l'impression, le recuit, et la caractérisation tandis que la partie suivante, présente les performances des spirales imprimées. Il est alors possible d'évaluer l'influence du substrat et du type de recuit sur les performances des boucles.

Finalement, les aspects économiques sont abordés à travers l'évaluation du coût de l'encre conductrice pour une antenne aux performances données. Pour cela, il a été nécessaire d'évaluer la porosité du film d'encre afin de déduire le coût d'encre commerciale nécessaire à l'impression d'un volume donné d'encre sèche.

II. THEORIE DES ANTENNES RFID-HF

II.1. Conception des antennes RFID-HF

II.1.1 Généralités

Une antenne RFID-HF fonctionnant à 13,56 MHz est constituée d'une boucle inductive qui n'est autre qu'un circuit passif de type RLC et d'une puce électronique. La boucle est modélisée par un circuit électrique équivalent (cf. figure IV-1). Nous verrons par la suite que plusieurs modèles électriques peuvent être utilisés pour tenter de décrire le comportement de ces boucles électromagnétiques [1-3], tandis que la puce est généralement modélisée par une résistance de charge et une capacité interne, mise en parallèle.

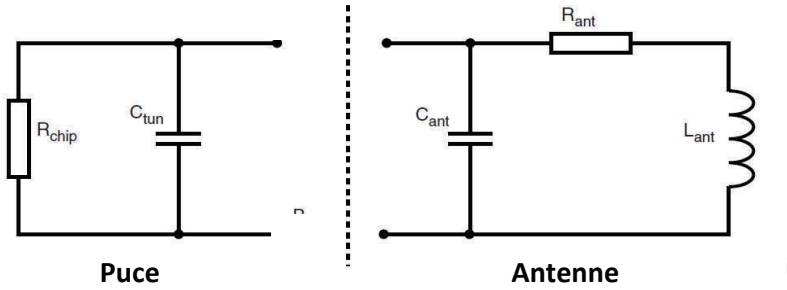


Figure IV-1. Exemple de circuit RLC équivalent d'une boucle RFID-HF et de sa puce en silicium

La boucle est composée d'une piste conductrice, son équivalent électrique correspond à une résistance (R_{ant}) et à une inductance en série (L_{ant}). La capacité (C_{ant}) représente le couplage électrostatique qui se créé entre les lignes conductrices imprimées à travers l'air (C_{pc}) et le substrat (C_{ps}) tel qu'illustré par la figure IV-2 [4-6].

La capacité parasite due à l'antenne est, le plus souvent, estimée expérimentalement dans la mesure où il n'existe aucun modèle fiable permettant de calculer cette capacité avec précision [7].

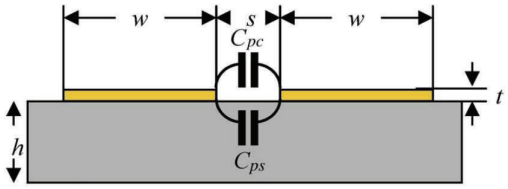


Figure IV-2. Représentation de la capacité parasite entre des lignes conductrices [4]

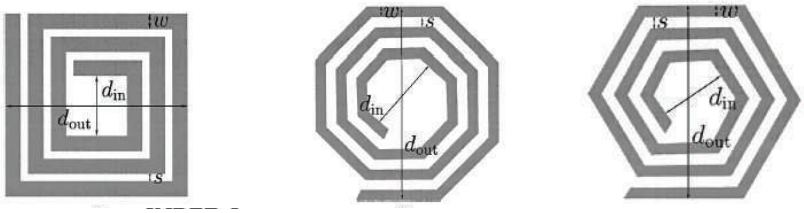
La puce électronique se compose pour sa part d'une résistance qui représente la charge vue à ses bornes, et d'une capacité interne (C_{tun}) qui sera utilisée par la suite pour ajuster la fréquence de résonance de l'antenne (cf. figure IV-1). Ces deux valeurs sont généralement spécifiées par le fabricant.

La fréquence de résonance du circuit électrique totale (puce + boucle inductive) est donnée par l'équation (IV.1). Cette fréquence doit évidemment être ajustée à celle du lecteur et doit donc être le plus proche de la porteuse à 13,56 MHz, dans le cas d'une antenne RFID-HF.

$$f_r[Hz] = \frac{1}{2*\pi*\sqrt{L_{ant}*(C_{ant}+C_{chip})}} \qquad \text{(IV.1)}$$

Pour une antenne imprimée, la capacité parasite est généralement de l'ordre de 2 à 10 pF tandis que la capacité interne d'une puce NFC est le plus souvent comprise entre 17 et 50 pF [8,9].

Finalement, la fréquence de résonance est ajustée à 13,56 MHz en optimisant l'inductance de la boucle inductive. Pour ce faire, plusieurs modèles analytiques existent dans la littérature où l'inductance est calculée en fonction de la géométrie des lignes conductrices [5,10-15]. La méthode de Grover, et son extension qui prend en compte l'inductance mutuelle négative, est la plus précise [10,12]. C'est aussi la méthode qui demande le plus grand nombre de calculs [12,13]. Une autre méthode fréquemment utilisée dans la mesure où elle permet d'obtenir une bonne approximation de l'inductance par un calcul simple, repose sur les travaux de wheeler et al. étendus par la suite par Mohan et al. [15, 16]. Ce modèle s'applique notamment à différentes géométries d'antennes telles que des formes carrées, hexagonales et octogonales (cf. figure IV-3).



COEFFICIENTS FOR MODIFIED WHEELER EXPRESSION

Layout	K_1	K_2
Square	2.34	2.75
Hexagonal	2.33	3.82
Octagonal	2.25	3.55

$$L = K_1.\mu_0.\frac{n^2\, d_{avg}}{1+ K_2.F}$$

Figure IV-3. Calcul analytique de l'inductance proposé par Mohan et al. (1999) [16]
Où davg = 0,5.(dout + din) , F = (dout – din)/(dout + din) le facteur de remplissage, n le nombre de tours et µ0 la constante magnétique (µ0 = 4π.10^{-7} H.m^{-1})

Par la suite, nous utiliserons un calculateur proposé par la société ST-Microelecronics, qui repose sur le modèle étendu de Grover et qui ne s'applique qu'aux antennes rectangulaires [2, 17].

II.1.2 Facteur de qualité

La performance de la boucle inductive à une fréquence f (Hz) donnée, est caractérisée par son facteur de qualité sans dimension, qui est proportionnel au rapport de l'inductance (L_{ant} en H) et de la résistance (R_{ant} en Ω) :

$$Q = 2\pi * f * \frac{L_{ant}}{R_{ant}} \quad \text{(IV.2)}$$

Du point de vue du transfert d'énergie du lecteur vers le tag, la valeur du facteur de qualité doit être la plus élevée possible. Cependant, si la valeur de Q est trop élevée, la communication ne peut se faire que si la fréquence de résonance du tag correspond parfaitement à celle du lecteur. La bande passante de l'antenne doit donc être suffisamment large pour permettre la modulation du signal émis/transmis autour de sa porteuse ainsi qu'une petite tolérance de fréquence pour anticiper un éventuel décalage lors de la fabrication du tag [18, 19]. La fréquence de la sous-porteuse dépend de la norme RFID considérée et du débit de données associé, et limite ainsi la valeur du facteur de qualité. Pour un système conforme à la norme ISO15693 (RFID-HF vicinity cards), la sous-porteuse est à 423 kHz limitant ainsi le facteur de qualité à 16. De la même manière, pour la norme ISO14443 (RFID-HF proximity cards), la sous-porteuse est à 847 kHz, et Q ne devra alors pas excéder 8 pour permettre la communication au débit maximal prévu par la norme [18, 20].

II.1.3 Influence de la géométrie et du procédé d'impression

Le tableau IV-1 permet de décrire les éléments de géométrie et de procédé qui influencent les valeurs de R, L et C, et sont donc à prendre en considération lors de la conception d'une boucle inductive.

Influence du paramètre sur la valeur de :		R	L	C
Géométrie	Nombre de tours ↗	↗	↗	↗
	Largeur de la piste ↗	↘	↘	↘
	Espacement inter-pistes ↗	↘	↘	↘
	Surface de l'antenne ↗	↗	↗	↗
Procédé (encre, impression, Recuit)	Épaisseur d'encre ↗	↘	→	↗
	Conductivité de l'encre ↗	↘	→	→
	Performance du recuit ↗	↘	→	→

Tableau IV-1. Influence du design sur les valeurs de R, L et C

Il est intéressant de noter que les paramètres de procédé et plus particulièrement l'épaisseur de l'encre, ne présentent aucune influence sur l'inductance qui ne dépend que de la géométrie (surface, nombre de tours, largeur des lignes, etc.). Ainsi, la conception de la boucle ne devra pas être adaptée au procédé d'impression considéré.

Pour une géométrie donnée, le facteur de qualité sera d'autant plus élevé que la résistance totale de la boucle sera faible. D'où, l'importance d'utiliser une encre performante et de pratiquer le meilleur recuit possible.

II.1.4 Épaisseur de peau

L'effet de peau ou épaisseur de peau représente l'accumulation du courant électrique à la surface d'un conducteur lorsque la fréquence augmente. Une des conséquences directes de l'épaisseur de peau est l'augmentation de la résistance électrique par restriction de la section géométrique du conducteur.

L'épaisseur de peau, δ, est donnée par l'équation (IV.3) :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi * f * \mu_0 * \mu_r}} \qquad \text{(IV.3)}$$

Où ρ est la résistivité du conducteur (Ω.m), f la fréquence (Hz), μ_0 la constante magnétique et μ_r la perméabilité relative du conducteur (égale à 1 pour l'argent et le cuivre).

Le tableau IV-2 présente la gamme d'épaisseur de peau calculée pour les différentes encres considérées dans le chapitre précédent, ainsi que l'épaisseur d'encre sèche obtenue après impression.

	Épaisseur [µm]	**Résistivité [µΩ.cm]**	**δ [µm]**
Fn	1,4	5,5	**32**
Fµ	2,3	25 - 45	**68 - 92**
Sn	1,9	8 - 12	**39 - 47**
Sµ	13	18 - 39	**58 - 85**
Sa	30	83 - 260	**124 - 220**

Tableau IV-2. Épaisseurs de peau à 13,56 MHz des encres conductrices en fonction de la gamme de résistivité (cf. chapitre III) et épaisseur du dépôt

On constate que l'épaisseur réelle du dépôt imprimé est toujours bien inférieure à l'épaisseur de peau calculée à 13,56 MHz. Dans ce cas, on pourra faire l'hypothèse que l'influence de l'épaisseur de peau sur l'augmentation de la résistance électrique des boucles HF imprimées reste négligeable [19].

II.2. Champ magnétique d'un lecteur RFID-HF

Un lecteur RFID-HF se compose, lui aussi, d'une boucle inductive émettant une porteuse à 13,56 MHz.

Afin de pouvoir estimer la distance de lecture d'un tag imprimé, il est d'abord nécessaire d'estimer le champ magnétique du lecteur. L'équation (IV.4) donne l'expression du champ magnétique généré par une antenne rectangulaire (a*b), de N tours, dans laquelle circule un courant d'intensité I, en fonction de la distance x, dans l'axe normal à la boucle [19].

$$H\ [A.m^{-1}] = \frac{N*I*a*b}{4\pi\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{b}{2}\right)^2+x^2}} * \left(\frac{1}{\left(\frac{a}{2}\right)^2+x^2} + \frac{1}{\left(\frac{b}{2}\right)^2+x^2}\right) \qquad \text{(IV.4)}$$

Le tableau IV-3 donne les antennes typiquement utilisées dans un smartphone compatible NFC et pour un lecteur RFID-HF équipé d'un port USB. L'intensité du courant est respectivement prise à 20 et 100 mA [20, 21]. La norme NFC-forum impose un champ magnétique au moins égal à 1,5 $A.m^{-1}$ à une distance de 5 mm du lecteur (cf. figure IV-4) [20, 22].

	Smartphone NFC	**Lecteur RFID USB**
Dimension de l'antenne (mm²)	35 x 35	50 x 40
Nombre de tours	4	2
Intensité du courant [mA]	20	100

Tableau IV-3. Antennes typiquement utilisées dans un smartphone NFC et un lecteur RFID-HF USB commercial

La figure IV-4 représente l'évolution du champ magnétique pour les deux lecteurs précédemment décrits en fonction de la distance.

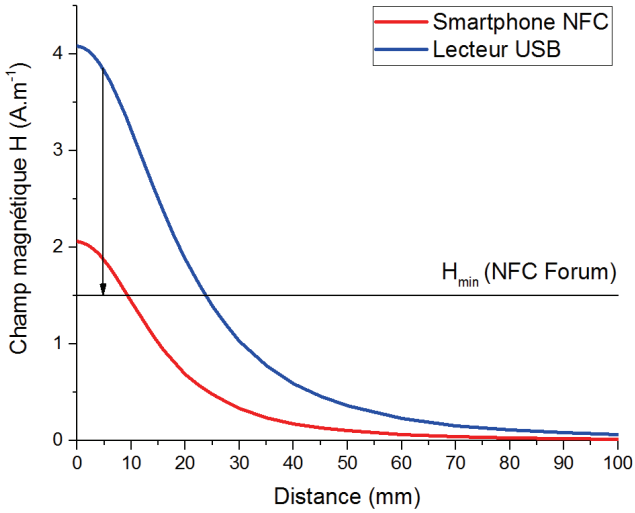


Figure IV-4. Champ magnétique en fonction de la distance pour deux lecteurs typiques

On remarque que le champ émis par le lecteur USB est environ deux fois plus intense que le celui du smartphone NFC. En effet, la puissance des lecteurs embarqués dans les smartphones ont une puissance plus faible de telle sorte à satisfaire aux exigences de champ minimales des différentes normes tout en assurant une consommation la plus réduite possible afin d'économiser la charge de la batterie.

II.3. Champ d'activation et distance de lecture du transpondeur

A partir de la tension minimale requise au fonctionnement de la puce u_0, et de sa résistance de charge R_c, il est possible de calculer le champ magnétique nécessaire à l'initiation de la communication entre le lecteur et le tag. La figure IV-5 reprend le circuit équivalent d'un transpondeur couplé magnétiquement avec un lecteur RFID HF.

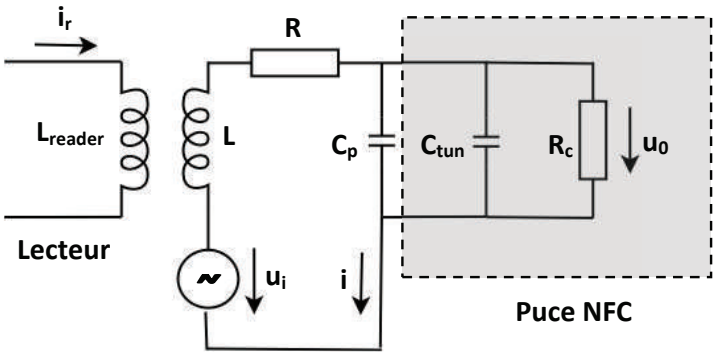


Figure IV-5. Circuit équivalent d'un transpondeur RFID et de sa puce

La tension induite dans la boucle du tag peut être obtenue à partir de la loi de Faraday [19]. En faisant l'hypothèse d'un champ magnétique sinusoïdal et homogène se propageant dans l'air, cette tension s'exprime suivant l'équation (IV.5).

$$u_i = \mu_0 * N * A * H_{eff} \quad \text{(IV.5)}$$

Où μ_0 est la constante magnétique, H_{eff} le champ magnétique effectif au niveau du tag ($A.m^{-1}$) et N, A sont respectivement le nombre de tours et la surface du transpondeur (m^2).

A partir du circuit équivalent (cf. figure IV-5), il est possible d'exprimer le voltage aux bornes de la puce à partir de l'équation (IV.6). C représente la somme des capacités d'ajustement et parasite (C_{tun} et C_p) :

$$u_0 = u_i * \frac{1}{j\omega\left(\frac{L}{R_c} + RC\right) + \left(1 - \omega^2 LC + \frac{R}{R_c}\right)} \quad \text{(IV.6)}$$

En combinant les équations IV.5 et IV.6, et en prenant u_0 comme étant le voltage minimum permettant le fonctionnement de la puce, l'expression du champ minimum d'activation est donnée par l'équation (IV.7) :

$$|H_{min}| = u_0 * \frac{\sqrt{\left(\frac{\omega L}{R_c} + \omega RC\right)^2 + \left(1 - \omega^2 LC + \frac{R}{R_c}\right)^2}}{\mu_0 * N * A * \omega} \quad \text{(IV.7)}$$

Connaissant le champ minimal d'activation d'un transpondeur, il est alors possible, pour un lecteur donné, de calculer la distance maximale de lecture en résolvant l'équation (IV.4) pour $H = H_{min}$.

Concernant les valeurs de u_0 et de R_c, elles seront respectivement prises par la suite à 3V et à 1,5 kΩ, ce qui correspond aux valeurs typiques d'une puce RFID HF [18,21].

La figure IV-6.A présente un exemple de l'évolution du champ minimal d'activation et de la distance de lecture en fonction de la résistance de l'antenne du transpondeur. On observe une corrélation linéaire entre le champ minimal d'activation et la résistance de l'antenne. Au contraire, la distance de lecture, décroit exponentiellement avec l'augmentation de la résistance de la boucle.

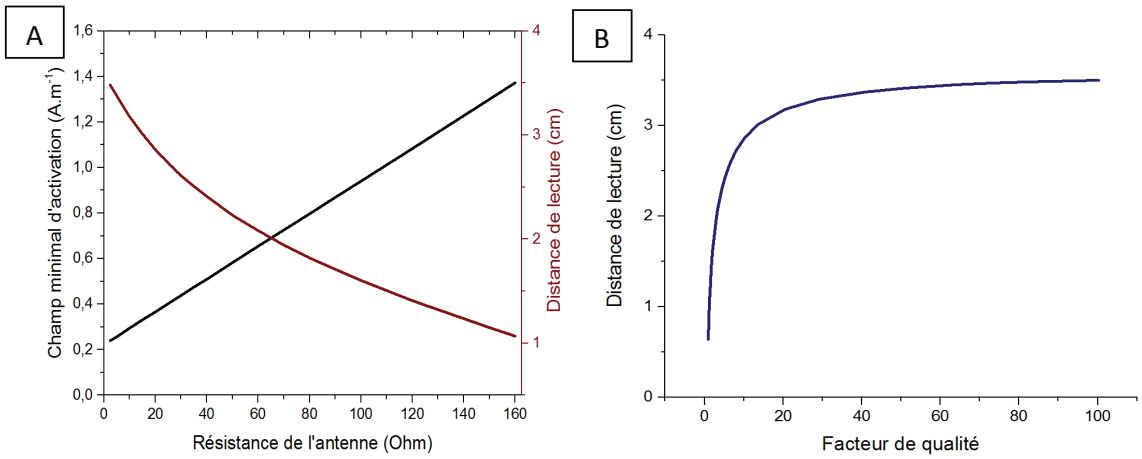


Figure IV-6. Influence de la résistance de l'antenne (A),et du facteur de qualité (B), sur le champ minimal d'activation et/ou sur la distance de lecture.
Les paramètres de la boucle sont : N = 5 ; A = 77 x 47 mm² ; C = 5pF ; L = 2,5 µH

La figure IV-6.B montre l'évolution de la distance de lecture en fonction du facteur de qualité de l'antenne. On observe une forte augmentation de la distance de lecture pour de faibles valeurs de Q (la distance de lecture augmente de 1,6 à 3,2 cm lorsque Q passe de 2 à 20), tandis que la distance de lecture tend à se stabiliser pour des valeurs de Q plus importantes. Étant donné que le facteur de qualité doit se situer entre 5 et 16 selon la norme et le débit de données, il est très important de bien optimiser les paramètres de l'antenne afin d'obtenir la plus grande distance de lecture.

La figure IV-7 illustre la grande sensibilité du champ minimal d'activation à la fréquence de résonance du transpondeur. En effet, la courbe présente un minimum centré sur 13,56 MHz.

Ainsi, la conception de l'antenne devra être soigneusement effectuée afin de garantir un champ minimal d'activation le plus faible possible et une distance de lecture la plus importante.

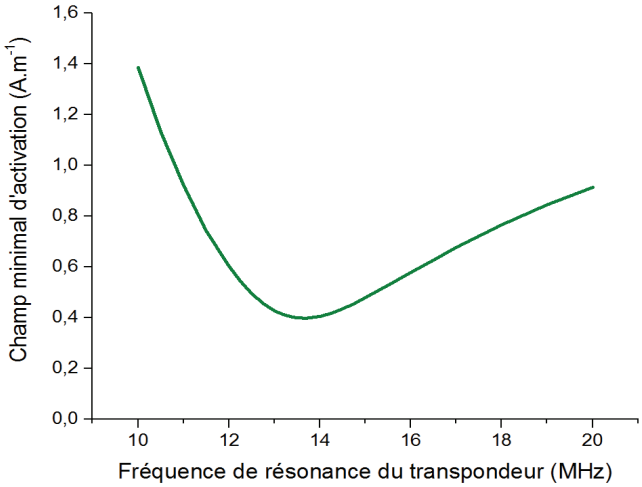


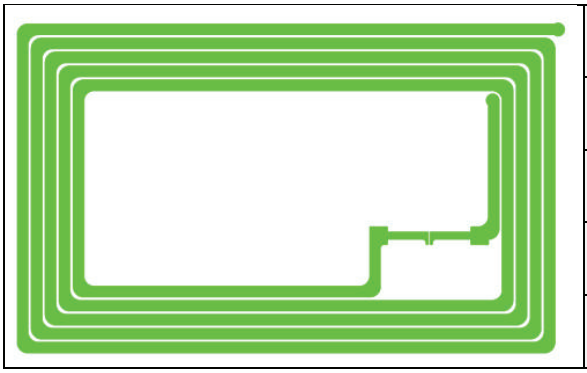
Figure IV-7. Evolution du champ minimal d'activation en fonction de la fréquence de résonance du transpondeur
Les paramètres de la boucle sont : N = 5 ; A = 77 x 47 mm² ; L = 2,5 µH ; R = 24,5 Ω

On remarque de plus, que la pente est plus importante du côté des fréquences inférieures à 13,56 MHz. Il sera alors préférable de prendre en compte ce constat lors de la conception et de viser une résonance du tag plutôt légèrement supérieure à 13,56 MHz. Enfin, il est fréquent que les matériaux utilisés par la suite pour la réalisation de l'étiquette RFID finale (par exemple : lamination d'un papier + adhésif) et l'environnement d'utilisation aient pour conséquence une légère diminution de la fréquence de résonance. Pour tenir compte de ces considérations, il est alors fréquent de d'ajuster la résonance de l'antenne entre 13,7 et 14,5 MHz [2].

III. MATERIELS ET METHODES

III.1. Conception de l'antenne

Afin de comparer la performance des tags RFID-HF imprimés sur papier et sur HS-PET, une boucle inductive a été conçue pour être compatible avec une puce électronique de type Mifare UL EV1 ou ST25TA02K [8, 24] ayant une capacité interne de 50 pF. De plus, un format de type carte à puce (ISO/IEC 7810, ID1 : 86 x 54 mm) a été considéré. Les différentes dimensions géométriques de la boucle sont données dans le tableau IV-4.



Dimensions	77 x 47 mm²
Nombre de tours	5
Largeur de piste	1,5 mm
Espacement inter-pistes	0,5 mm
Longueur	105 cm

Tableau IV-4. Géométrie de la boucle inductive RFID-HF considérée

L'inductance et la capacité ont été estimées par différents modèles analytiques issues de la littérature et par le logiciel de conception mise en ligne par la société ST-Microelectronics (basé sur la méthode Grover étendue). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-5.

L [µH]	Gebhart et al. [23]	**2,5**
	Dieng et al. [5]	**2,6**
	Logiciel ST [16]	**2,4**
C_p [pF]	Dieng et al. [5]	**32,5**
	Jow et al. [4]	**0,18**

Tableau IV-5. Résultats du calcul analytique de l'inductance et de la capacité (Épaisseur = 10 µm ; Coefficient empirique E = 1,5 ; Résistivité = 20 µΩ.cm)

Les valeurs de l'inductance obtenues par les différents modèles sont très proches, soit une valeur moyenne de 2,5 µH. Au contraire, les valeurs obtenues pour la capacité parasite montrent des différences sensibles. Des essais préalables d'impression de spirales de différentes géométries en sérigraphie, flexographie et en jet d'encre ont montré que la capacité parasite mesurée varie généralement de 2 à 8 pF [26]. Nous retiendrons donc une valeur moyenne de 5 pF.

L'équation (IV.1) permet de calculer la fréquence de résonance des boucles à 13,57 et 45,02 MHz avec et sans la puce électronique NFC, respectivement. Ainsi, on vérifie bien que la fréquence de résonance réelle de l'antenne décrite ci-dessus est bien accordée à une fréquence porteuse de 13,56 MHz et à une puce de capacité interne de 50 pF.

III.2. Impression et recuit

L'impression des boucles rectangulaires a été réalisée avec les mêmes encres et dans les mêmes conditions que pour l'impression des pistes conductrices utilisées pour le recuit in-situ (Cf. chapitre III, II.3.3). Le tableau IV-6 récapitule les principaux paramètres des procédés d'impression utilisés sur le papier Powercoat HD et le HS-PET.

Sérigraphie (feuille à feuille)	Encres / maille	Sn - 180 fils/cm Sµ, Sa - 77 fils/cm
	Pression	7 kg sur 20 cm
	Vitesse racle	150 $mm.s^{-1}$
	Hors-contact	2 mm
	Séchage	≈ 2 à 3 jours à T° ambiante
Flexographie (bobine à bobine)	Encres	Fn, Fµ
	Anilox	55 lignes/cm
	Vitesse	8 $m.min^{-1}$
	Séchage	10 s à 50°C

Tableau IV-6. Principaux paramètres d'impression et conditions de séchage

Après l'impression, les antennes subissent un recuit dont les conditions ont été choisies en fonction de la tolérance thermique des supports et de la faisabilité industrielle.

Pour le papier Powercoat HD, le recuit est fait à l'étuve à 200°C pendant une durée maximale de 10 minutes. En effet, pour une ligne de sérigraphie imprimant à une vitesse de 2 m/min, un recuit de 10 minutes correspond à un tunnel à air chaud de 20 mètres, ce qui restera en accord avec les contraintes de production en ligne. En parallèle, le recuit NIR est aussi considéré. Les paramètres utilisés tels que la distance et la puissance de la lampe sont basés sur les conditions optimales établies dans le chapitre précédent. Le temps de recuit a cependant dû être légèrement ajusté afin de minimiser la dégradation du papier. En effet, l'antenne étant composée de plusieurs spires très rapprochées, lors du chauffage un flux de chaleur latéral entre les lignes métalliques se produit. Ceci conduit à une accumulation de chaleur plus conséquente par rapport au chauffage d'une piste conductrice seule, comme c'était le cas lors de l'étude in-situ des recuits, menée dans le chapitre III.

Ainsi, la durée optimale du recuit NIR des boucles est diminuée de 2 à 3 dixièmes de seconde par rapport aux conditions établies précédemment afin de limiter une éventuelle dégradation du substrat telle que montrée par la figure IV-8.

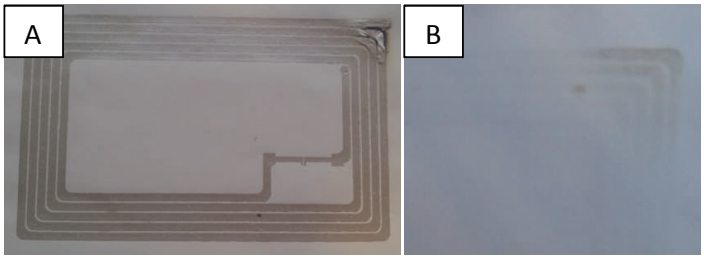


Figure IV-8. Antennes recuites au NIR - A : Délamination de l'encre ; B : Dos du papier

Pour ce qui est du HS-PET, le recuit des antennes imprimées n'a été réalisé qu'à l'étuve. En effet, nous avons vu que le support HS-PET n'est pas adapté au recuit NIR. Le traitement a été réalisé à la température maximale que le HS-PET est capable d'endurer, soit 150°C et ce pour deux durées de 10 et 60 minutes. Cela correspond aux performances maximales des encres, pouvant être obtenues sur ce substrat, en production et en laboratoire respectivement.

III.3. Caractérisation et modélisation du module de l'impédance et de la phase des boucles inductives

A l'issue des étapes d'impression et de recuit, les spirales sont ensuite caractérisées en utilisant un analyseur d'impédance (4396B, Agilent) préalablement calibré et équipé d'une tête à pointes de mesure adaptée aux fréquences jusqu'à 125 MHz (16094A, Keysight Technologies). La figure IV-8 montre le banc de mesure utilisé.

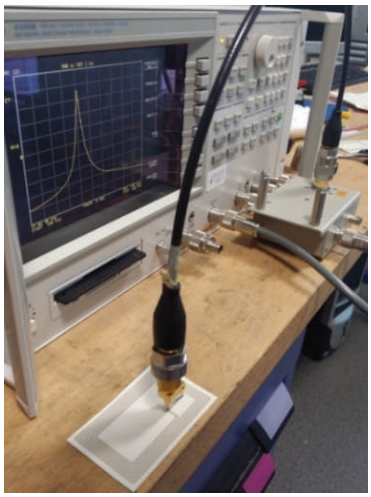


Figure IV-9. Banc de mesure d'impédance (CMP – Gardanne)

Cet équipement permet d'obtenir l'impédance, la phase, et le facteur de qualité des antennes en fonction de la fréquence. Les mesures ont été faites sur la gamme 100 kHz à 100 MHz.

A partir de l'acquisition des courbes réelles d'impédance et de phase, l'extraction des paramètres RLC de l'antenne peut être réalisée suivant différents circuits équivalents [27, 28].

Trois modèles ont été considérés afin d'identifier celui qui correspond le mieux au comportement réel de l'antenne imprimée (cf. figure IV-10). Les expressions littérales du module de l'impédance et de la phase pour les trois modèles sont présentées en annexe 4.

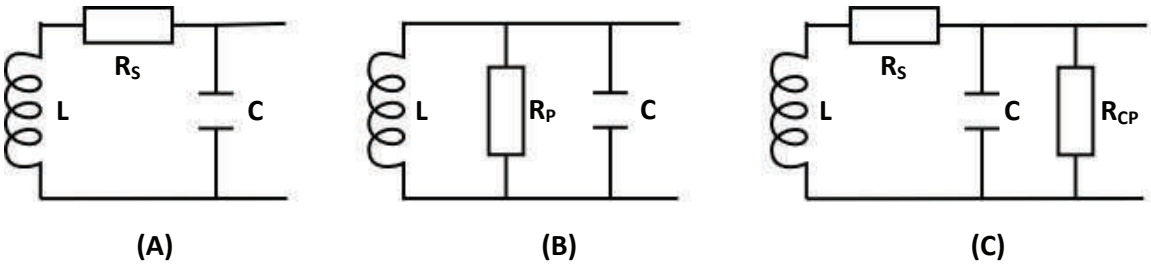


Figure IV-10. Circuits équivalents utilisés pour modéliser les courbes d'impédance et de phase des antennes imprimées

Les courbes d'impédance et de phase ont été simultanément ajustées avec le logiciel OriginPro (OriginLab), permettant ainsi d'extraire les différents paramètres pour chaque modèle.

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Caractérisation du module de l'impédance et de la phase des boucles imprimées

La figure IV-11 présente un exemple de la variation du module de l'impédance et de la phase, en fonction de la fréquence, mesurés puis modélisés suivant sur les modèles électriques présentés sur la figure IV-10.

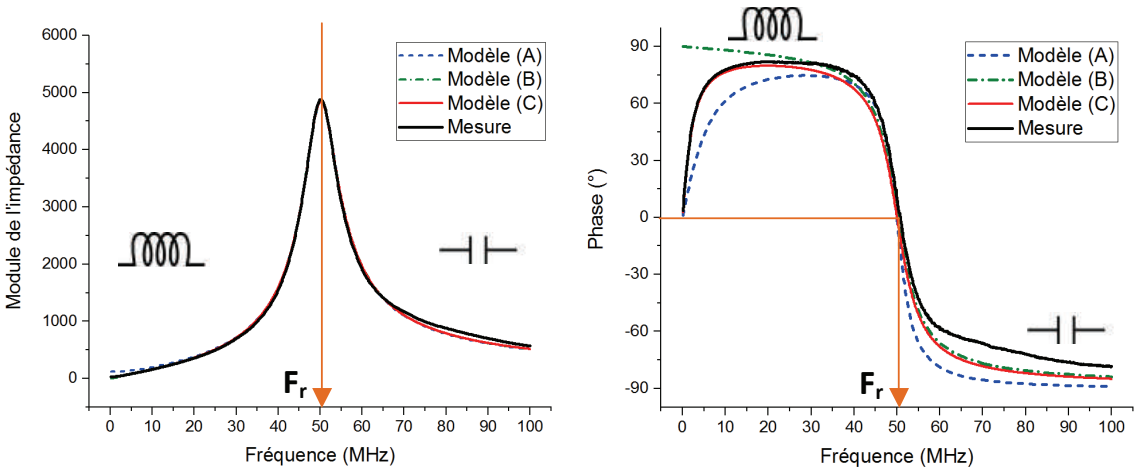


Figure IV-11. Mesures fréquentielles et résultats de la modélisation associée (Sμ imprimée sur HS-PET et recuite à 150°C pendant 1h)

La boucle imprimée présente un comportement inductif (LR) avant la résonance avec une phase de l'ordre de 90° et un module d'impédance qui augmente avec la fréquence. Au-delà

de la résonance, le circuit devient capacitif (RC) avec une phase qui se stabilise à -90° et une chute de l'impédance équivalente. De plus, on conclut que le modèle (C) permet de mieux modéliser le comportement fréquentiel de la boucle imprimée en intégrant une résistance de perte (R_{CP}) de quelque kilo ohms, mise en parallèle à la capacité interne ($C = C_{tun} + C_{ant}$). Cette résistance en parallèle traduit le fait que la capacité de l'antenne ne soit pas parfaite et l'existence de fuites inter-spires. Elle permet notamment de mieux décrire le comportement réel de la phase, entre 100 kHz et 20 MHz, que les modèles (A) et (B).

Le tableau IV-7 présente pour l'ensemble des antennes imprimées, la valeur des éléments passifs (R_S, L, C, R_{CP}), la fréquence de résonance avec et sans puce électronique, le champ minimal d'activation et de la distance de lecture pour un lecteur de type smartphone NFC (cf. partie I.2).

Le champ minimal d'activation est calculé en tenant compte de la résistance parallèle R_{CP}. La valeur de R_C dans l'expression littérale du champ minimal d'activation (cf. équation IV.7) étant substituée par une résistance équivalente traduisant l'association en parallèle de la résistance de charge de la puce R_C et de R_{CP}. La distance de lecture est ensuite calculée à partir du champ minimal d'activation des antennes. Elle est comprise ici entre 0,9 et 2,6 cm et décroit exponentiellement avec l'augmentation de la résistance totale (cf. figure IV-6).

	Substrat	Recuit	R [Ω]	L [µH]	C [pF]	R_{CP} [Ω]	f_R boucle [MHz]	f_R avec puce [MHz]	H_{min} [A.m^{-1}]	Distance de lecture [cm]
Fn	HS-PET	150°C – 10 min	107,9	2,7	3,7	4060	51,3	13,32	1,089	1,4
		150°C – 60 min	44,1	2,7	3,6	4180	51,1	13,30	0,631	2,1
	PWC-HD	200°C – 10 min	32 ,6	2,6	3,9	5430	50,2	13,50	0,522	2,4
		NIR	39,6	2,6	3,7	6190	51,9	13,65	0,561	2,3
Fµ	HS-PET	150°C – 10 min	173,8	2,7	3,9	4820	48,7	13,16	1,555	0,9
		150°C – 60 min	150,0	2,7	4,0	5080	48,8	13,21	1,372	1,1
	PWC-HD	200°C – 10 min	120,6	2,7	3,7	5900	50,3	13,26	1,154	1,3
		NIR	119,4	2,7	3,9	6290	48,8	13,32	1,141	1,3
Sn	HS-PET	150°C – 10 min	85,3	2,5	4,0	5130	50,3	13,67	0,903	1,7
		150°C – 60 min	42,1	2,5	4,0	5480	50,6	13,70	0,587	2,2
	PWC-HD	200°C – 10 min	42,6	2,5	3,9	5760	51,4	13,85	0,587	2,2
		NIR	48,2	2,5	4,0	5800	50,6	13,78	0,627	2,1
Sµ	HS-PET	150°C – 10 min	68,5	2,5	4,1	6260	49,8	13,76	0,505	1,9
		150°C – 60 min	31,1	2,5	4,1	6460	50,0	13,77	0,497	2,4
	PWC-HD	200°C – 10 min	21,7	2,4	4,0	6560	51,2	13,90	0,429	2,6
		NIR	22,3	2,4	3,9	5980	51,9	13,88	0,440	2,6
Sa	HS-PET	150°C – 10 min	103,9	2,5	4,2	5980	48,7	13,59	1,031	1,5
		150°C – 60 min	71,3	2,5	4,2	6470	49,0	13,64	0,789	1,8
	PWC-HD	200°C – 10 min	51,1	2,5	3,8	6590	52,1	13,84	0,641	2,1
		NIR	50,9	2,5	3,8	6390	51,9	13,86	0,640	2,1

Tableau IV-7. Caractérisation des antennes RFID HF imprimées sur HS-PET et Powercoat HD

L'inductance moyenne des boucles imprimées en sérigraphie est de 2,47 ± 0,03 µH, ce qui est conforme à l'inductance calculée analytiquement. On remarque cependant que l'inductance des spires imprimées par flexographie est plutôt de l'ordre de 2,6 µH. La très légère

augmentation de cette inductance est principalement due à un élargissement des lignes imprimées et une réduction de l'espacement inter-spire à cause de l'effet de halo caractéristique du procédé flexographique. Pour l'ensemble des spires, la capacité parasite est de l'ordre de 4 pF et la valeur de R_{CP} est comprise entre 4 à 6,5 kΩ.

La fréquence de résonance des antennes déterminée par l'inductance et la capacité totale est d'environ 50,4 ± 1,2 MHz. Cette fréquence sera par la suite ajustée dans l'intervalle 13,2 – 13,9 MHz par la capacité interne de 50 pF lors de la soudure de la puce électronique (cf. tableau IV-7).

C'est sur la valeur de la résistance série des spires (R_S) que l'on observe le plus de variations dans la mesure où ce paramètre est déterminé par les performances de l'encre, son épaisseur ainsi que par la qualité du recuit pratiqué. Les boucles les moins résistives sont obtenues avec l'encre Sμ (20 à 30 Ω) tandis que l'encre Fμ donne les plus fortes résistances avec une valeur supérieure à 120 Ω. Le facteur de qualité est proportionnel au rapport de l'inductance sur la résistance (cf. équation IV.2). Ainsi, et pour la même géométrie de boucle, plus la résistance série de la spirale est faible et plus fort sera le facteur de qualité.

La figure IV-12 présente les facteurs de qualité à 13,56 MHz obtenus pour les boucles imprimées. Ils sont compris entre 1,5 et 9,5 selon l'encre, le substrat et le recuit. Ces résultats prouvent qu'il est possible de réaliser des antennes RFID-HF performantes par impression. Ils ne sont cependant pas suffisants pour identifier la solution la plus intéressante industriellement.

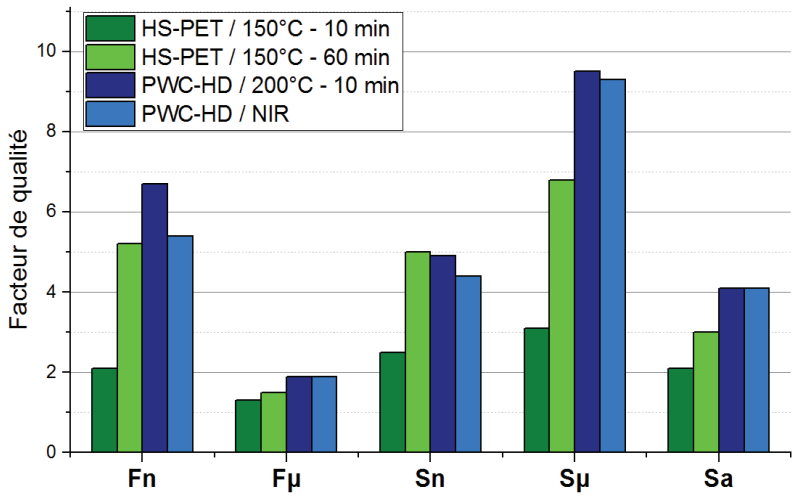


Figure IV-12. Facteurs de qualité obtenus sur chaque substrat pour deux conditions de recuit (à 13,56 MHz)

En effet, les deux procédés d'impression, la nature des encres ou encore leur extrait sec donnent lieu à des épaisseurs de dépôt très différentes. Dans la partie suivante, des comparaisons seront faites sur la base d'une antenne aux performances équivalentes.

IV.2. Calcul de l'épaisseur d'encre moyenne des boucles imprimées

Étant donné que l'épaisseur d'encre sur la longueur totale de la boucle n'est pas uniforme en tout point, sa mesure directe est très difficile par une technique de profilométrie mécanique tel que cela à été fait précédemment dans le cas de pistes de seulement quelques centimètres de longueur. En effet, la boucle étant de forme rectangulaire et d'une longueur totale de près de 1 mètre, il existe une non-uniformité de l'épaisseur suivant l'orientation des lignes par rapport au sens d'impression. Ceci est d'autant plus vrai en sérigraphie, procédé pour lequel la pénétration de la racle dans le motif lors de l'impression est sensiblement fonction du sens de défilement de cette dernière et de la largeur de ligne. Ainsi, le choix a été fait de calculer une épaisseur d'encre moyenne sur la longueur totale de la boucle, en faisant l'hypothèse que pour un recuit à l'étuve, la résistivité de l'encre obtenue est la même que celle mesurée dans le chapitre III (cf. tableau III-10). En effet, connaissant la géométrie de la boucle (largeur de piste, longueur), sa résistance série et la résistivité de l'encre, l'épaisseur moyenne (e) peut être calculée suivant l'équation (IV.8).

$$e = \frac{\rho\, L}{l\, R_S} \qquad \text{(IV.8)}$$

Où, ρ est la résistivité électrique, R_S la résistance, L la longueur et l la largeur de piste.

Le tableau IV-8 présente les épaisseurs moyennes calculées pour les boucles en comparaison à l'épaisseur mesurée pour les lignes dans le chapitre précédent.

	Support	Épaisseur moyenne calculée pour les boucles [µm]	Épaisseur mesurée pour les lignes [µm]
Fn	HS-PET	**0,9**	1,4
	PWC-HD	**1,2**	1,4
Fµ	HS-PET	**1,7**	2,2
	PWC-HD	**2,1**	2,3
Sn	HS-PET	**1,7**	1,8
	PWC-HD	**1,9**	1,9
Sµ	HS-PET	**8,7**	14,6
	PWC-HD	**11,4**	13,7
Sa	HS-PET	**25,4**	32,7
	PWC-HD	**20,5**	29,7

Tableau IV-8. Épaisseurs moyennes des boucles en comparaison avec les épaisseurs des lignes imprimées mesurées dans le chapitre III

Les tendances d'épaisseurs obtenues par calcul sont cohérentes avec celles mesurées dans le chapitre précédent. On observe une différence marquée pour les encres flexographiques Fn et Fµ, certainement due au fait que la machine pilote utilisée ne permette pas de contrôler précisément la pression entre deux séquences d'impression distinctes. Les lignes et les boucles n'ayant pas été imprimées simultanément, il n'est pas possible de garantir un réglage

de pression équivalent. En sérigraphie, les épaisseurs sont plus faibles pour les boucles que pour les lignes. Ceci s'explique par le fait que la racle pénètre davantage dans le motif lorsque la largeur de piste augmente (cf. annexe 3). En effet, la largeur des pistes de la boucle est de 1,5 mm, trois fois supérieur à celle de la ligne considérée lors de l'étude in-situ des recuits. De plus, la boucle étant de forme rectangulaire, une partie des lignes du motif sont donc parallèles à la racle ce qui conduit à des pistes moins épaisses que lorsque ces dernières sont orientées dans le sens de défilement de la racle.

IV.3. Calcul de la résistivité des boucles recuites au NIR

Du fait d'un échauffement prononcé des spires lors du recuit NIR à cause de l'interdiffusion thermique entre les lignes (cf. figure IV-8), il n'a pas toujours été possible d'atteindre d'aussi faibles résistances électriques que celles obtenues pour un recuit à l'étuve (cf. tableau IV-7). Etant donné que toutes les antennes proviennent d'une même série d'impression, l'épaisseur moyenne calculée dans le paragraphe précédent est aussi valable pour les antennes recuites au NIR.

Ainsi, il est possible d'estimer la résistivité des boucles recuites au NIR à partir de leur épaisseur moyenne et de leur résistance série (cf. équation IV.8).

Le tableau IV-9 présente pour le papier Powercoat HD, la résistivité électrique calculée pour les boucles recuites au NIR en comparaison à celles obtenues lors du recuit des lignes dans le chapitre précédent.

Pour un recuit à l'étuve, n'ayant pas de phénomènes d'échauffement relatif à la densité du motif imprimé dans ce cas, les résistivités d'une boucle ou d'une ligne seules sont équivalentes.

Recuit		**Étuve (200°C – 10 min)**	**NIR (5,4 kW, 7 cm)**	
Type de structure		Lignes ou boucles	Lignes	Boucles
Résistivité [μΩ.cm]	**Fn**	5,5	5,5	**6,7**
	Fμ	35,8	25,0	**35,1**
	Sn	12,0	8,2	**13,5**
	Sμ	35,4	17,6	**36,3**
	Sa	150	90	**149**

Tableau IV-9. Comparaison de la résistivité électrique des motifs imprimés en fonction du type de recuit

On remarque que le recuit NIR ne permet pas d'atteindre, sur des structures de type boucle, d'aussi faibles résistivités que pour des lignes seules. Les résistivités obtenues sont environ équivalentes à celle obtenues à l'étuve à 200°C pour les encres à microparticules, et environ 10 à 20 % supérieures pour les encres à nanoparticules.

Au contraire, dans le chapitre III, il avait été mis en évidence pour des lignes, une baisse de résistivité de 30 à 50% grâce au recuit NIR en comparaison à un recuit étuve de 10 minutes à 200°C.

Il semblerait donc que l'accumulation de chaleur lors du recuit NIR de structures plus complexes telles que les boucles, conduise à une dégradation plus rapide du substrat et ne permet donc pas de développer les performances électriques optimales des encres.

Ces résultats sont cependant cohérents avec les conclusions du chapitre précédent dans le sens où les performances électriques après recuit NIR sont meilleures pour les encres à microparticules que pour les encres à nanoparticules dont la réflexion devient importante en cours de recuit.

Afin d'améliorer le recuit NIR des boucles inductives et de se rapprocher des performances obtenues sur des lignes unitaires, il serait intéressant d'étudier l'influence de la largeur de piste et de l'espacement inter-spire sur la résistivité des encres. En effet, l'impression de pistes plus fines et plus espacées devrait permettre de limiter l'accumulation de chaleur et de pouvoir atteindre de meilleures performances électriques avant dégradation du substrat.

IV.4. Synthèse des facteurs de qualité obtenus par rapport à ceux de la littérature

La figure IV-13 permet de positionner les performances des boucles imprimées en fonction de l'épaisseur d'encre, en comparaison aux facteurs de qualité reportés dans la littérature

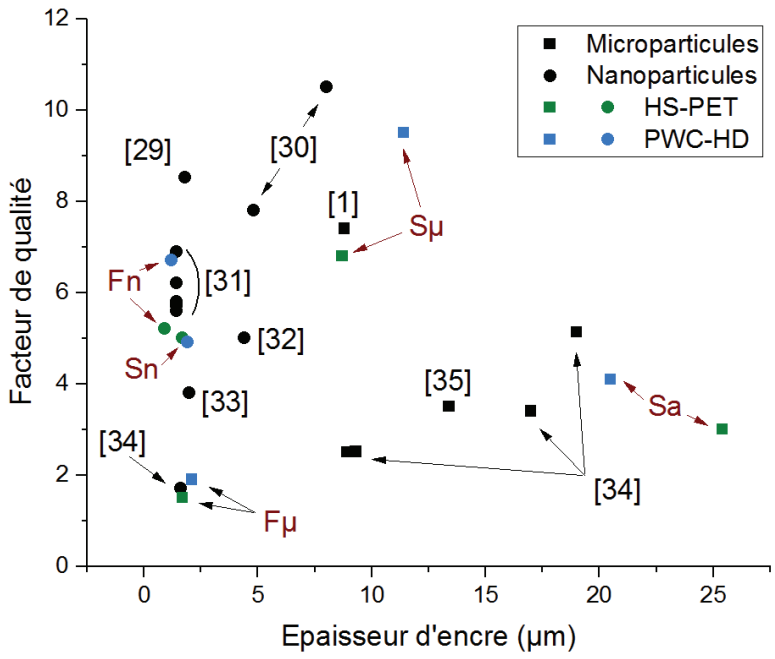


Figure IV-13. Facteurs de qualité en fonction de l'épaisseur d'encre. Comparaison des meilleurs résultats obtenus, pour chaque substrat, avec les valeurs de la littérature

Du fait de ses faibles performances électriques, l'encre Sa ne permet d'obtenir que des facteurs de qualité de l'ordre de 3 à 4 malgré une épaisseur imprimée comprise entre 20 et 25 µm. De la même manière l'encre Fµ, dont le dépôt est faible (< 2 µm) conduit à des facteurs de qualité inférieurs à 2. Ainsi, pour ces deux encres, il semblerait que seul un avantage économique puisse justifier leur utilisation industrielle.

On constate cependant que l'encre Sµ imprimée sur le papier Powercoat HD, donne la plus forte valeur de facteur de qualité reportée pour une encre à microparticules. Sur HS-PET, les résultats sont comparables avec ceux reportés par Cichos et al. sur substrat PET [1].

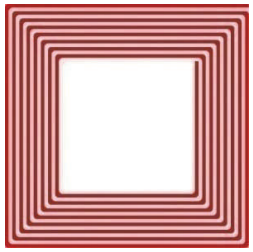
Pour ce qui est des encres à nanoparticules, l'encre Fn donne un facteur de qualité de 6,7, ce qui est tout à fait similaire aux valeurs obtenues par Jung et al. lors de l'impression d'une encre à nanoparticules en flexographie [31]. Des facteurs de qualité plus élevés, compris entre 7 et 11, ont été obtenus en jet d'encre cependant, ces résultats sont difficilement transposables industriellement. En effet, Allen et al. [29] utilisent du polyimide, couplé à un recuit de 15 minutes à 240°C. Le coût de ce substrat, plus de vingt fois supérieur à celui du PET, exclut son utilisation pour une production industrielle d'antennes RFID. De la même manière, Ortego et al. reportent des facteurs de qualité supérieurs à 10, mais ceci pour une impression jet d'encre en dix couches successives [30].

V. ASPECTS ECONOMIQUES

V.1. Dimensions optimales de l'antenne

La boucle précédemment conçue et imprimée a permis la comparaison des performances des différentes encres sur une même base et à l'échelle du laboratoire. Dans un cadre industriel, la question se pose sur le choix d'une boucle permettant de combiner à la fois les meilleures performances électriques et un coût de fabrication compétitif. Pour cela, il convient d'établir l'influence des différents paramètres géométriques sur le volume d'encre imprimée. Ces considérations font l'objet de l'annexe 5.

Par la suite, nous prendrons pour l'évaluation du coût, une boucle carrée dont les dimensions et propriétés associées sont décrites dans le tableau IV-10.



Dimensions	34 x 34 mm²
Nombre de tours	8
Largeur de piste	0,5 mm
Espacement inter-pistes	0,5 mm
Longueur	84,8 cm
Surface d'encre	4,24 cm²
Inductance	2,6 µH
Capacité estimée	3 pF
Résistance	29,5 Ω
Champ min d'activation	0,49 $A.m^{-1}$
Distance de lecture (smartphone NFC)	2,5 cm

Tableau IV-10. Description des dimensions géométriques d'une boucle inductive carrée et de ses propriétés électriques

L'inductance est calculée analytiquement en fonction des dimensions géométriques tandis que la capacité parasite est estimée à 3 pF. La résistance électrique correspond à un facteur de qualité de 7,5 et à une distance de lecture calculée à 2,5 cm avec un lecteur de type smartphone NFC.

V.2. Calcul de l'épaisseur d'encre théorique

Connaissant la géométrie de la boucle, la résistance électrique visée et la résistivité électrique de chaque encre en fonction du recuit pratiqué, il est alors possible de calculer l'épaisseur d'encre théorique nécessaire pour obtenir un tag aux performances équivalentes dans chaque cas (cf. tableau IV-11).

Seules les conditions de recuit compatibles avec une implémentation industrielle sont considérées ici, un recuit d'une durée d'une heure est par exemple exclu.

Les résistivités des encres pour un recuit NIR sont celles calculées pour les boucles dans le tableau IV-9.

		HS-PET	Powercoat HD	
		150°C – 10 min	200°C – 10 min	NIR
Fn	Résistivité [µΩ.cm]	13,1	5,5	6,7
	Épaisseur [µm]	**7,5**	**3,2**	**3,8**
Fµ	Résistivité [µΩ.cm]	42,2	35,8	35,1
	Épaisseur [µm]	**24,3**	**20,6**	**20,2**
Sn	Résistivité [µΩ.cm]	20,1	12,0	13,5
	Épaisseur [µm]	**11,6**	**6,9**	**7,8**
Sµ	Résistivité [µΩ.cm]	84,1	35,4	36,3
	Épaisseur [µm]	**48,4**	**20,4**	**20,9**
Sa	Résistivité [µΩ.cm]	368	150	149
	Épaisseur [µm]	**212**	**85,7**	**86,2**

Tableau IV-11. Calcul de l'épaisseur théorique pour obtenir une boucle aux performances similaires (**irréalisable** ; **proche de la limite du procédé**)

Ces calculs, croisés avec les contraintes d'épaisseur de chaque procédé d'impression, mettent en évidence un certain nombre de cas de figure irréalistes.

Pour l'encre Fµ, l'épaisseur devra dans chaque cas, être supérieure à 20 µm pour atteindre les performances visées. Ceci irréalisable en flexographie. Ainsi, les performances électriques de cette encre ne permettent pas d'imprimer cette boucle. Dans ce cas, il faudra pour obtenir une antenne aux performances suffisantes, élargir les lignes et/ou augmenter la surface totale de l'antenne (cf. annexe 5).

Sur le support HS-PET, l'utilisation de l'encre Sa implique l'impression d'une épaisseur supérieure à 200 µm, ceci n'est pas réalisable sans recourir à l'impression de plusieurs passes successives. De la même manière, il ne sera pas possible d'obtenir pour l'encre Fn, une épaisseur de 7,5 µm en flexographie.

Ainsi sur le HS-PET, seules les encres Sn et Sµ peuvent permettre l'impression de la boucle décrite. En flexographie, du fait d'une faible épaisseur de dépôt [36], seules les formulations à base de nanoparticules couplées à un recuit performant, pourront potentiellement permettre l'impression d'antennes RFID-HF.

V.3. Évaluation de la porosité du dépôt d'encre

Pour estimer le coût d'encre commerciale correspondant à une épaisseur d'encre séchée, il est indispensable d'évaluer la porosité du dépôt. Cette dernière dépend de la nature des particules de l'encre, de leurs concentrations, de leurs formes et du recuit de frittage.

Chauchois R. mesure le module d'Young de films d'encres en utilisant la nano-indentation [37]. Ensuite, la porosité est extraite en utilisant le modèle de Gibson et Ashby [38]. Il obtient une porosité de l'ordre de 54 % et 34 % pour des dépôts imprimés par jet d'encre (nanoparticules d'argent de 18 nm de diamètre moyen) et recuits à 130 et 300°C, respectivement.

Sette D. a développé un programme de traitement d'images qui permet d'évaluer la porosité de films d'encre à nanoparticules [39]. Les films sont découpés sur la tranche par faisceaux d'électrons (FIB), et les images sont ensuite traitées et reconstruites en 3D. Une porosité comprise entre 35% et 20% est obtenue pour ces films d'argent imprimés par jet d'encre (nanoparticules d'argent de 18 nm de diamètre moyen) et recuits pendant une heure à des températures allant de 100 à 300°C.

Une autre méthode basée sur la pesée de l'échantillon avant et après impression a été proposée par Albrecht et al. [40]. Une porosité de 49,5 % a été obtenue pour une encre à nanoparticules imprimée par jet d'encre et recuite par IPL.

C'est cette approche que nous avons décidé de mettre en œuvre pour estimer la porosité des dépôts d'encre. Cela n'a pu être réalisé que pour les encres Sn et Sμ dans la mesure où, il n'est pas possible en flexographie, sur une machine en bobine, d'effectuer une pesée de l'échantillon immédiatement après impression.

Afin d'obtenir une quantité d'encre humide suffisamment importante pour permettre une pesée précise de l'échantillon après impression, deux nouveaux cadres de sérigraphie ont été fabriqués avec un motif très dense (180 l/cm pour l'encre Sn et 120 l/cm pour l'encre Sμ). Ce dernier se compose de 130 lignes de 160 mm de longueur et de 650 µm de largeur pour une surface théorique imprimée de 134,2 cm².

Le séquencement des différentes étapes réalisées est le suivant :

- Pesée du substrat avant impression (Powercoat HD et HS-PET),
- Impression du motif (Sn et Sμ),
- Pesée du support imprimé immédiatement après impression,
- Recuit à 150°C – 10 min et 200°C – 10 min pour le HS-PET et le Powercoat HD, respectivement,
- Mesure de l'épaisseur d'encre sèche à l'aide d'un profilomètre mécanique (moyenne de 20 mesures réalisées à différentes localisations du motif),
- Calcul de la surface réelle imprimée par analyse d'images (établissement d'un seuil et comptage du nombre de pixel, ImageJ),
- Calcul de la masse d'encre sèche à partir de l'extrait sec réel,
- Calcul de la masse volumique du film d'encre sec,
- Calcul de la porosité du dépôt d'encre sec ($\varepsilon_{dépôt}$) suivant l'équation IV.9, en faisant l'hypothèse que le dépôt ne contient que de l'argent.

$$\varepsilon_{dépôt}[\%] = 1 - \frac{\rho_{dépôt}}{\rho_{Ag}} \qquad \text{(IV.9)}$$

Le tableau IV-12 présente les résultats obtenus. La masse volumique de l'argent étant prise à 10,5 g.cm^{-3}.

	Sn		Sμ	
	HS-PET	PWC-HD	HS-PET	PWC-HD
Masse d'encre humide [mg]	170 ± 10	210 ± 10	590 ± 10	650 ± 10
Extrait sec de l'encre [%]	62 ± 1		77± 1	
Masse sèche [mg]	105	130	454	500
Surface réelle imprimée [cm²]	135.2 ± 0.4	154.7 ± 0.3	141.6± 0.4	141.2± 0.4
Épaisseur d'encre [µm]	2.4 ± 0.1	2.1 ± 0.2	8.1 ± 1.1	7.9 ± 1.2
Densité du dépôt	3,3 ± 0.4	3,9 ± 0.5	4,0 ± 0.4	4,5 ± 0.5
Porosité du dépôt [%]	**69 ± 4**	**63 ± 5**	**62 ± 4**	**57 ± 5**

Tableau IV-12. Masse et épaisseurs des dépôts, surfaces réelles imprimées, et porosité calculée

Ces résultats montrent une porosité supérieure pour l'encre à nanoparticules, avec environ 6% de plus que pour l'encre à microparticules. Ceci vient certainement du fait que les microparticules, en forme de plaquettes se conforme mieux les unes avec les autres. De plus, les encres à microparticules contiennent aussi de plus petites particules qui viennent combler les vides du fait d'une large dispersion des tailles entre 1 et 10 µm (cf. images MEB, figure III-22). On remarque de plus que la porosité du dépôt est légèrement plus élevée sur le substrat HS-PET que sur le papier Powercoat HD. Deux explications peuvent être avancées pour justifier cet écart. La température de recuit plus élevée sur papier qui peut contribuer, à un dépôt plus dense. Cependant cela ne peut être la seule explication car une température de 200°C n'est pas suffisante pour provoquer la coalescence de particules micrométriques. Cette constatation pourrait aussi provenir d'une différence de porosité de surface entre les substrats. En effet, il est probable que la porosité de surface du papier permette, de faciliter l'évaporation des solvants conduisant à une meilleure structuration du dépôt lors du recuit.

V.4. Coût d'un tag RFID-HF

V.4.1 Contribution de l'encre conductrice

La dernière étape du cheminement déployé dans les paragraphes précédents, consiste à évaluer le coût d'encre nécessaire à l'impression d'une boucle aux performances équivalentes.

Le tableau IV-13 présente l'estimation du coût d'encre pour les différents couples encre/substrat jugés réalisables industriellement. A noter que pour les encres Fn et Sa, les valeurs de porosités seront prises égales aux porosités des encres Sn et Sμ, respectivement.

Le coût des encres est toujours calculé pour des quantités de 5 kg. Pour des volumes plus conséquents, ces coûts seront bien entendu revus à la baisse. Pour une production annuelle de 60 millions d'antennes, la quantité d'encre nécessaire est par exemple de l'ordre de plusieurs centaines de kilogrammes.

	Fn		Sn			Sμ			Sa	
	PWC-HD		HS-PET	PWC-HD		HS-PET	PWC-HD		PWC-HD	
	200°C–10 min	NIR	150°C–10 min	200°C–10 min	NIR	150°C–10 min	200°C–10 min	NIR	200°C–10 min	NIR
Surface d'encre [cm²]	4,24									
Épaisseur théorique [µm]	3,2	3,8	11,6	6,9	7,8	48,4	20,4	20,9	85,7	86,2
Volume du dépôt [mm³]	1,36	1,61	4,92	2,93	3,31	20,5	8,65	8,86	36,3	36,5
Porosité [%]	63		68	63		62	57		57	
Densité du dépôt	3,9		3,3	3,9		4	4,5		3,6 (*)	
Coût de l'encre [€.kg^{-1}]	1700		2000			800			400	
Masse d'encre humide [mg]	8,1	9,7	26,2	18,4	20,8	109,4	51,9	53,2	148,7	149,5
Coût de l'antenne [€ cent]	**1,4**	**1,6**	**5,2**	**3,7**	**4,2**	**8,8**	**4,1**	**4,2**	**6,0**	**6,0**

Tableau IV-13. Évaluation du coût de l'encre nécessaire à l'impression d'une antenne RFID-HF (*) Pour une proportion étain argent de 70/30, une densité de l'étain de 7,3 et une porosité de 57%

La figure IV-14 synthétise le coût de la boucle pour différents couples substrat/recuit.

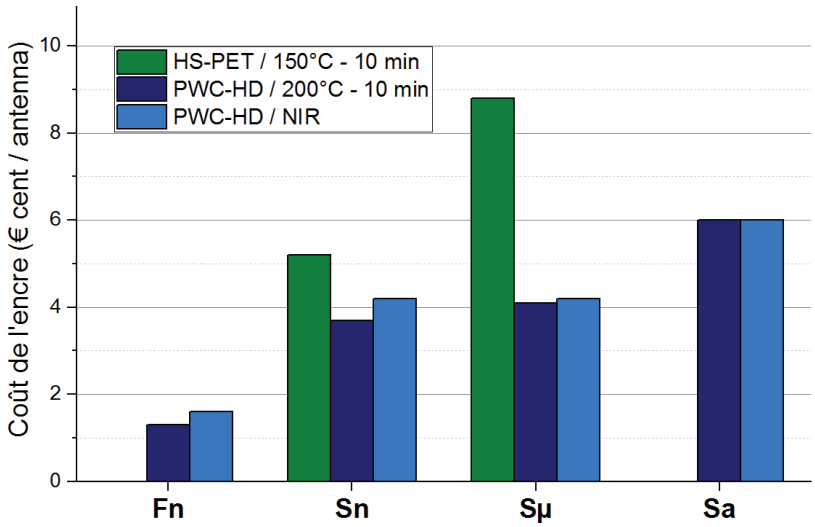


Figure IV-14. Coût de l'encre pour les différents couples substrat/recuit en fonction de l'encre conductrice

En sérigraphie, le gain de performances électriques offert par l'encre à nanoparticules par rapport à l'encre Sμ est compensé par un coût plus élevé de l'encre commerciale. Ainsi pour les encres Sn et Sμ, sur Powercoat HD, le coût d'une antenne est très proche de 4 cents d'€ quel que soit le recuit. Sur HS-PET, la plus faible tolérance thermique du support implique l'utilisation d'une plus grande quantité d'encre pour obtenir une antenne aux performances

équivalentes. Le coût d'une antenne est donc de 5,2 et 8,8 cents d'€ pour les encres Sn et Sμ, respectivement.

Avec un coût de 6 cents d'€ par antenne, l'encre Sa n'est malheureusement pas assez intéressante pour justifier son utilisation en remplacement d'une encre argent. En effet, bien que deux fois moins coûteuse qu'une encre argent à base de microparticules, ses performances électriques restent très limitées.

Finalement, c'est en flexographie, avec l'encre Fn, que le coût unitaire de l'antenne est le plus bas avec une contribution de l'ordre de 1,5 cents d'€ seulement soit, environ 3 fois moins qu'en sérigraphie. Cependant, la porosité pour cette encre a été estimée à partir des mesures réalisées sur l'encre Sn et mériterait donc d'être mesurée plus précisément afin d'affiner cette valeur. En prenant par exemple une porosité moyenne de 35% (contre 63%), comme cela à pu être constaté sur des encres à nanoparticules dans la littérature [37,39], on obtient un coût d'antenne de 2,4 cents qui demeure toujours très bas par rapport aux résultats obtenus en sérigraphie.

V.4.2 Substrat et circuit intégré NFC

La contribution du support dans le coût total d'un tag RFID-HF dépend de la surface de l'antenne. Le tableau IV-14 présente par exemple, la contribution du substrat pour un format carte à puce standard (ID1 : 86 x 54 mm²) et pour une étiquette de 40 x 40 mm², adaptée au format de l'antenne 34 x 34 mm² considérées dans les calculs précédents.

	Coût du support [€.m^{-2}]	**Contribution par tag [€ cents]**	
		86 x 54 mm²	40 x 40 mm²
HS-PET	2,5	1,2	0,4
Powercoat HD	4	1,9	0,6

Tableau IV-14. Contribution du support dans le coût d'un transpondeur en fonction du format

Le substrat Powercoat HD est plus coûteux que le HS-PET. Cependant, nous avons vu que sa plus haute tolérance à la chaleur permet un recuit plus efficace et une réduction significative du volume d'encre nécessaire. Ainsi, il convient de considérer le coût du tag dans sa globalité. Par ailleurs, plus la surface du support sera réduite, moins la différence de prix sera marquée.

Pour finir, une puce électronique de type NFC avec une faible capacité mémoire de 512 bits (Mifare UL EV1) se négocie à environ 3 cents d'€.

La figure IV-14 donne une estimation du coût total des matériaux nécessaires à la fabrication d'un transpondeur imprimé et présente la répartition entre les différentes contributions.

Ce coût exclut la main d'œuvre, l'amortissement de l'outil de production, les frais de fonctionnement des machines d'impression, de recuit et l'étape de report de puces électronique dite « Pick&Place ». Pour des volumes de production importants, ces coûts rapportés à l'antenne seront néanmoins très faibles.

Le coût total d'un transpondeur RFID HF d'une surface de 40 x 40 mm², imprimé sur le Powercoat HD se situe donc à 5,2 cents et autour de 7,8 cents en flexographie et en sérigraphie, respectivement.

Sur le HS-PET, le coût du tag est de 8,8 cents pour l'encre Sn soit, 13% de plus que sur papier Powercoat HD pour la même encre et près de 70 % supérieur à un tag imprimé en flexographie avec l'encre Fn.

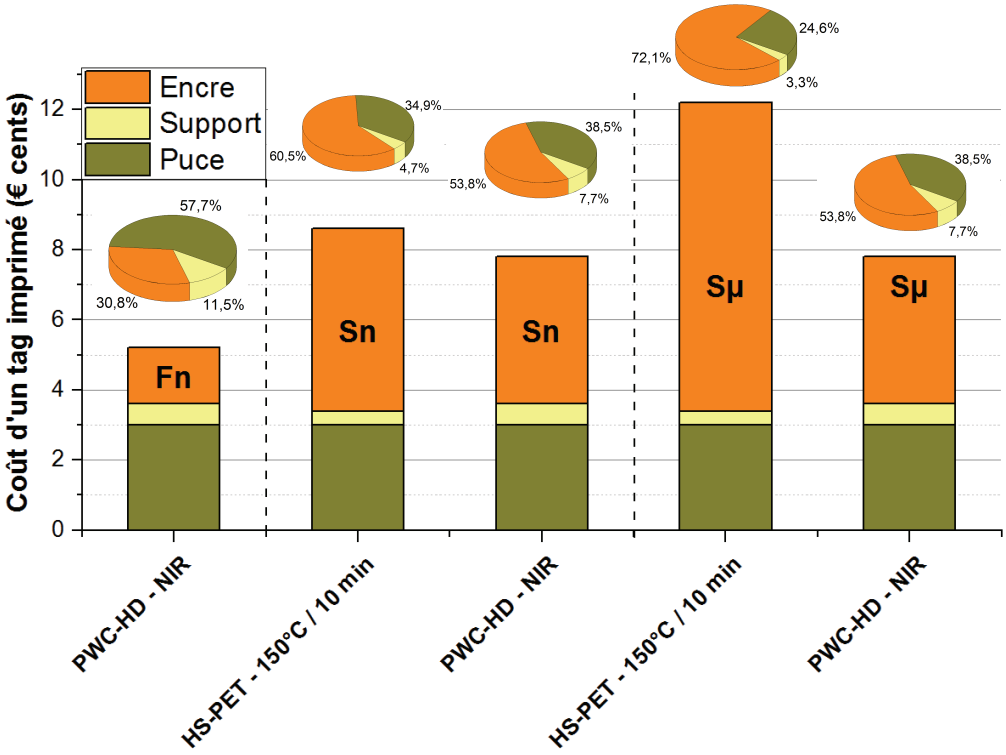


Figure IV-15. Coût total de fabrication d'un tag RFID HF imprimé

Pour une étiquette RFID d'un format 40 x 40 mm², le substrat ne représente que 5 à 10 % du prix total du transpondeur. En sérigraphie, c'est donc l'encre conductrice qui représente la plus importante contribution avec plus de 50% du coût total. Ceci est d'autant plus vrai sur substrat HS-PET pour lequel, un recuit de 10 minutes à 150°C, implique l'utilisation d'un volume plus important d'encre pour atteindre les meilleures performances électriques. La puce correspond à environ 25 à 40% du prix total, sauf en flexographie où le coût de l'encre conductrice reste faible et la puce prédominante.

Enfin, la production de tags RFID-HF sur support papier possède l'avantage de la recyclabilité. En effet, Aliaga et al. ont montré que pour une faible proportion d'encre conductrice le procédé de désencrage de la pâte n'était pas affecté. Le circuit intégré en silicium sera quant à lui collecté sans perturber le processus de recyclage [42].

VI. CONCLUSION

Nous avons vu que plusieurs circuits équivalents peuvent être utilisés pour modéliser le comportement d'une antenne imprimée. Un modèle équivalent performant a été utilisé permettant un bon ajustement des courbes de module de l'impédance et de phase et une description plus fine du comportement réel des boucles imprimées. Ces dernières ont ensuite été caractérisées à l'aide d'un analyseur de spectre. Les résultats obtenus montrent que le design proposé permet, après report d'une puce NFC, de résonner à une fréquence proche de la porteuse à 13,56 MHz. Les principales différences entre les boucles proviennent de leur résistance électrique qui dépend largement du type d'encre et de la qualité du recuit pratiqué. Les facteurs de qualités obtenus pour les spirales imprimées se situent entre 1,5 et 9,5, ce qui prouve qu'il est possible de réaliser des antennes imprimées performantes ayant une distance de lecture supérieure à 2 cm avec un lecteur de type smartphone NFC.

Dans un second temps, des considérations théoriques ont permis de calculer pour chaque couple encre/substrat l'épaisseur d'encre requise pour réaliser une antenne aux performances électriques équivalentes. La réalité industrielle, et plus précisément la gamme d'épaisseur réalisable pour chaque procédé d'impression, a alors conduit à éliminer certaines pistes. De la même manière, pour le support HS-PET, seul un recuit de 10 minutes à 150°C à été retenu dans ce comparatif, car une durée supérieure n'a pas été estimé réaliste,pour une ligne de production allant à une vitesse de quelques mètres par minute.

Cependant, nous avons vu que l'utilisation du recuit NIR conduit, la plupart du temps, à un coût d'encre légèrement supérieur par rapport au recuit à 200°C pendant 10 minutes. En effet, il a été montré que son utilisation sur une structure plus dense en encre conductrice implique, une accumulation de chaleur et ne permet pas d'atteindre les excellents résultats obtenus dans le chapitre précédent sur des lignes seules. Une perspective de recherche intéressante serait d'étudier l'influence de la largeur de ligne et de l'espacement inter-piste sur les performances électriques des antennes recuites en NIR. En effet, il serait bon d'évaluer dans quelle mesure, une adaptation mineure du design pourrait conduire à une réduction significative du coût de l'antenne.

Toutefois, dans le cas du recuit NIR, la durée caractéristique est de l'ordre de la seconde contre une dizaine de minutes pour un recuit thermique conventionnel. Ceci rend possible la production à grande vitesse (plusieurs dizaines de mètres par minute) et implique une nette diminution de la facture énergétique du recuit par rapport à un tunnel à air chaud conventionnel.

Le tableau IV-15 présente une comparaison des modes de recuit, pour des lignes de production bobine-bobine, en sérigraphie et en flexographie. La consommation énergétique est calculée pour une production annuelle de 60 millions d'antennes RFID, ce qui correspond à la capacité d'une machine de pick and place [41]. Les calculs sont faits pour une densité de 200 antennes par mètre carré.

Impression				Recuit		Aspects énergétiques	
Procédé	Cadence [m.min^{-1}]	Laize [mm]	Temps de production annuel [h]	Type	Longueur	Puissance instantanée [kW]	Conso. annuelle [MW.h]
Flexographie	100	330	152	NIR	3,3 m (83 lampes)	≈ 450	≈ 70
Sérigraphie	2	700	3571	Tunnel air-chaud (10 min)	20 m	≈ 200	≈ 715
				NIR	7 cm (4 lampes)	21,6	≈ 75

Tableau IV-15. Comparaison des modes de recuit pour des lignes de production en sérigraphie et flexographie

Ainsi, l'utilisation d'un tunnel à air chaud limite la cadence de production à 1 ou 2 mètres par minute pour rester sur des longueurs raisonnables. De plus la consommation énergétique est environ dix fois supérieure à celle de la méthode proche infrarouge. A 8 cents d'€ le KW.h, cette différence représente une économie de près de 50 k€ par an.

De plus, l'utilisation du recuit NIR permet d'envisager des cadences de production d'une centaine de mètres par minute pour des longueurs de module de seulement quelques mètres. A cette cadence, il ne faut que 152 heures pour produire 60 millions d'antennes RFID en flexographie, contre plus de 3500 heures en sérigraphie réduisant ainsi notablement les coûts liés à la main d'œuvre.

Finalement, le coût de fabrication d'un tag RFID HF a pu être estimé. C'est sur papier, que les meilleurs résultats ont été obtenus. En effet, bien que plus coûteux, le support papier permet, de part sa tolérance thermique accrue, de diminuer sensiblement le coût de l'encre qui représente la contribution la plus élevée dans le coût total d'un transpondeur. L'utilisation du papier permet ainsi de baisser la facture finale de 10 à 50 % selon l'encre considérée tout en garantissant la recyclabilité des tags RFID-HF.

Ces différents résultats montrent le potentiel de l'utilisation du papier comme support pour la production de masse d'antennes RFID HF. Couplé à une technique d'impression en bobine et à un recuit NIR, les capacités de production sont importantes et le coût de fabrication peut être réduit à environ 5 cents d'€ en flexographie contre 7,8 en sérigraphie.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Cichos S, Haberland J, Reichl H. Performance analysis of polymer based antenna-coils for RFID. In IEEE; 2002. p. 120-4.

[2] Application note. How to design a 13.56 MHz customized tag antenna. AN2866, ST Microelectronics

[3] Leung SYY, Lam DCC. Performance of Printed Polymer-Based RFID Antenna on Curvilinear Surface. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing. 2007;30(3):200-5.

[4] Uei-Ming Jow, Ghovanloo M. Design and Optimization of Printed Spiral Coils for Efficient Transcutaneous Inductive Power Transmission. IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems. 2007;1(3):193-202.

[5] Dieng M, Comte M, Bernard S, Kerzerho V, Azaïs F, Renovell M, et al. Accurate and efficient analytical electrical model of antenna for NFC applications. In: New Circuits and Systems Conference (NEWCAS), 2013 IEEE 11th International. IEEE;2013. p. 1–4.

[6] Zolog M, Pitica D, Pop O. Characterization of Spiral Planar Inductors Built on Printed Circuit Boards. In IEEE; 2007. p. 308-13.

[7] Olivo J, Carrara S, De Micheli G. Modeling of printed spiral inductors for remote powering of implantable biosensors. In: Medical Information & Communication Technology (ISMICT), 2011 5th International Symposium. 2011. p. 29–32.

[8] Fiche technique de la puce NXP Mifare UL EV1, MF0ULX1, Disponible sur : http://www.nxp.com/documents/data_sheet/MF0ULX1.pdf
(consulté le : 20/03/2017)

[9] Fiche technique de la puce ST25TA64K, disponible sur : http://www.st.com/content/ccc/resource/technical/document/datasheet/ca/7a/b3/68/ba/b8/44/75/DM00177604.pdf/files/DM00177604.pdf/jcr:content/translations/en.DM00177604.pdf (consulté le : 20/03/2017)

[10] Grover FW. Inductance calculations: working formulas and tables. Mineola, NY: Dover Publ; 1946.

[11] Bryan HE. Printed inductors and capacitors. Tele-Tech and Electronic Industries. 1955;14(12)-68.

[12] Greenhouse H. Design of Planar Rectangular Microelectronic Inductors. IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging. juin 1974;10(2):101-9.

[13] Lee Y. Antenna circuit design. Application manual of Microchips Technology. 1999

[14] Motoyoshi M, Tanaka Y, Yamauchi M, Tanaka M. Measurement and numeric calculation for printed spiral inductors. In: Proc. of Nonlinear Theory and its Applications 2005, 2005. p. 290–293.

[15] Wheeler HA. Simple Inductance Formulas for Radio Coils. Proceedings of the IRE. 1928;16(10):1398-400.

[16] Mohan SS, del Mar Hershenson M, Boyd SP, Lee TH. Simple accurate expressions for planar spiral inductances. Solid-State Circuits, IEEE Journal. 1999;34(10):1419–1424.

[17] Logiciel de calcul de l'inductance d'une antenne rectangulaire, « antenne.exe », STMicroelectronics. Disponible sur: http://www.st.com/web/catalog/tools/FM147/SC1871/PF257518# (consulté le : 20/03/2017)

[18] Application note. 13.56 MHz RFID systems and antennas design guide. Melexis

[19] Finkenzeller K. RFID Handbook. 2nd ed. New York: Wiley; 2003.

[20] Gebhart M, Baier T, Facchini M. Automated antenna impedance adjustment for Near Field Communication (NFC). In: Telecommunications (ConTEL), 2013 12th International Conference. IEEE; 2013. p. 235–242.

[21] Fiche technique du lecteur RFID ACS ACR12U, disponible sur : http://www.acs.com.hk/download-manual/418/TSP-ACR122U-3.05.pdf (consulté le : 20/03/2017)

[22] NFC Forum technical specifications. Disponible sur : http://nfc-forum.org/our-work/specifications-and-application-documents/specifications/nfc-forum-technical-specifications/ (consulté le 20/03/2017)

[23] Gebhart M, Bruckbauer J, Gossar M. Chip impedance characterization for contactless proximity personal cards. In: Communication Systems Networks and Digital Signal Processing (CSNDSP), 2010 7th International Symposium. 2010. p. 826–830.

[24] Fiche technique de la puce ST25TA02K, disponible sur : http://www.st.com/content/ccc/resource/technical/document/datasheet/1c/a0/52/55/01/64/48/8d/DM00179392.pdf/files/DM00179392.pdf/jcr:content/translations/en.DM00179392.pdf (consulté le : 20/03/2017)

[25] Gebhart M, Szoncso R. Optimizing Design of Smaller Antennas for Proximity Transponders. In IEEE; 2010. p. 77-82.

[26] Thenot V. Charaterization of printed NFC tags on paper using different printing process. Lope-c, Munich, 2014.

[27] Olivo J, Carrara S, De Micheli G. Modeling of printed spiral inductors for remote powering of implantable biosensors. In: Medical Information & Communication Technology (ISMICT), 2011 5th International Symposium. 2011. p. 29–32.

[28] Agilent Impedance Measurement Handbook – A guide to measurement technology and techniques. 4th Edition. Disponible sur : http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf (Consulté le : 23/03/2017)

[29] Allen ML, Jaakkola K, Nummila K, Seppa H. Applicability of Metallic Nanoparticle Inks in RFID Applications. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. 2009;32(2):325-32.

[30] Ortego I, Sanchez N, Garcia J, Casado F, Valderas D, Sancho JI. Inkjet Printed Planar Coil Antenna Analysis for NFC Technology Applications. International Journal of Antennas and Propagation. 2012;2012:1-6.

[31] Jung M, Kim J, Noh J, Lim N, Lim C, Lee G, et al. All-Printed and Roll-to-Roll-Printable 13.56-MHz-Operated 1-bit RF Tag on Plastic Foils. IEEE Transactions on Electron Devices. 2010;57(3):571-80.

[32] Mujal J, Ramon E, Díaz E, Carrabina J, Calleja A, Martínez R, et al. Inkjet printed antennas for NFC systems. In: 2010 17th IEEE International Conference on Electronics, Circuits, and Systems (ICECS). 2010. p. 1220-3.

[33] Allen M, Lee C, Ahn B, Kololuoma T, Shin K, Ko S. R2R gravure and inkjet printed RF resonant tag. Microelectronic Engineering. 2011;88(11):3293-9.

[34] Salmeron JF, Torres AR, Banqueri J, Carvajal MA, Agudo M. Design and Characterization of Ink-Jet and Screen Printed HF RFID Antennas. In IEEE; 2012. p. 119-23.

[35] Martínez-Olmos A, Fernández-Salmerón J, Lopez-Ruiz N, Rivadeneyra Torres A, Capitan-Vallvey LF, Palma AJ. Screen Printed Flexible Radiofrequency Identification Tag for Oxygen Monitoring. Analytical Chemistry. 2013;85(22):11098-105.

[36] Huebler A, Hahn U, Beier W, Lasch N, Fischer T. High volume printing technologies for the production of polymer electronic structures. In: Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, 2002 POLYTRONIC 2002 2nd International IEEE Conference. IEEE; 2002. p. 172–176.

[37] Cauchois R. Microstructuration des dépôts imprimées par jet d'encre : de la coalescence des nanoparticules d'argent vers la réalisation d'interconnexions de composants électroniques. Thèse. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. 2012.

[38] Gibson LJ, Ashby MF Cellular Solids: Structure and Properties. Cambridge University Press. 1999.

[39] Sette D. Functional printing: from the study of printed layers to the prototyping of flexible devices. Thèse. Institut Polytechnique de Grenoble-INPG. 2007.

[40] Albrecht A, Rivadeneyra A, Abdellah A, Lugli P, Salmeron JF. Inkjet printing and photonic sintering of silver and copper oxide nanoparticles for ultra-low-cost conductive patterns. J Mater Chem C. 2016;4(16):3546-54.

[41] Grasset Y. Montage d'étiquettes RFID passives – productivité accrue des solution d'assemblage. 2011. Techniques de l'ingénieur, e1472

[42] Aliaga C, Zhang H, Dobon A, Hortal M, Beneventi D. The influence of printed electronics on the recyclability of paper: A case study for smart envelopes in courier and postal services. Waste Management. 2015;38:41-8.

CONCLUSION GENERALE

L'essor de l'électronique imprimée sur supports souples, la disponibilité commerciale de matériaux et de procédés de recuit innovants toujours plus performants et le déploiement progressif de la connectivité au sein des objets de notre quotidien sont autant de thématiques ayant motivé ces recherches. C'est dans ce contexte et à travers une collaboration multidisciplinaire, que le potentiel d'un papier à fort lissé a été étudié tout au long de ces travaux dans l'optique d'une production de masse d'antennes RFID-HF imprimées. Toute implémentation industrielle sous-entend la maitrise et l'optimisation des différentes étapes, du choix des matériaux jusqu'à l'obtention du produit fini, en passant par les différents procédés de fabrication. Ainsi, le problème a été abordé suivant trois axes de recherche principaux : les caractéristiques des substrats et celles des encres conductrices, l'impression et le recuit sélectif des encres et les performances opérationnelles de boucles RFID-HF imprimées.

Les films plastiques se sont progressivement imposés ces dernières années de part leur qualité de surface, permettant de répondre à la majorité des applications réalisées en électronique imprimée. Au contraire, le substrat papier est souvent délaissé du fait de sa structure poreuse. Il possède cependant de nombreux avantages et ne cesse de susciter l'intérêt comme en témoignent les nombreuses contributions de la littérature. En effet, son faible coût, sa recyclabilité et sa plus grande résistance à la température le rendent très attractif pour la production de masse, ce qui a conduit à mettre au point des solutions permettant aujourd'hui son utilisation dans de nombreuses applications. C'est par exemple le cas du papier Powercoat HD, dont la technique brevetée de transfert de couche permet d'envisager son usage en électronique imprimée.

A travers la caractérisation du Powercoat HD et d'un substrat HS-PET plus conventionnel pour comparaison, nous avons montré que l'usage du papier Powercoat est envisageable pour l'impression d'encres fonctionnelles. Sa faible porosité de surface et son lissé comparable à celui des films plastiques se prêtent bien aux applications les plus exigeantes. De plus, sa bonne tolérance à la température (> à 200°C) et son coût modéré (≈ 4,5 €.m^{-2}) permettent de positionner ce support entre le PET/PEN et le Polyimide venant ainsi combler un segment du marché. Par ailleurs, de plus amples caractérisations de ses propriétés thermiques ont montré une meilleure aptitude du Powercoat HD liée à l'utilisation de méthodes de recuit photonique. En effet, sa capacité calorifique plus élevée et la stabilité de ses propriétés mécaniques lors de son échauffement permettent de limiter les déformations du support lors du frittage des encres conductrices.

En parallèle, plusieurs types d'encres conductrices métalliques commerciales, formulées avec des particules d'argent de différentes tailles, ont été considérés. En effet, l'utilisation de particules métalliques à l'échelle nanométrique pourra faciliter l'activation des mécanismes de diffusion atomique, améliorant ainsi le contact physique entre les particules et favorisant la conduction électrique. D'autre part, les encres à microparticules sont moins coûteuses et leurs conditions d'utilisation moins contraignantes mais elles offrent des performances électriques plus limitées du fait de la subsistance plus marquée après recuit de liants organiques. Par ailleurs, une encre à microparticules composée d'un alliage d'étain, d'argent et de cuivre, est aussi considérée afin d'étudier dans quelle mesure une telle formulation couplée à un recuit photonique, pourrait réduire le coût final d'un dispositif imprimé.

Des mesures de spectrophotométrie ont montré une forte absorption des encres conductrices de l'UV au proche infrarouge, avec des valeurs moyennes de l'ordre de 50 à 60% pour les encres à nanoparticules, et de 40% pour les encres à microparticules, là où les supports souples sont quasiment transparents. Cet important différentiel d'absorption entre les substrats et les encres peut ainsi être mis à profit pour le déploiement de méthodes de recuit photonique, permettant alors un échauffement sélectif des pistes d'encres.

Lors de la fabrication de dispositifs en électronique imprimée, le recuit est d'une importance cruciale car c'est l'étape qui va majoritairement déterminer les performances électriques des structures conductrices. Étant donnée la faible tolérance à la température des substrats souples et bas coût, la méthode conventionnelle en étuve ou tunnel à air-chaud, conduit à des performances qui restent limitées ou à des temps de traitement incompatibles avec une implémentation industrielle. C'est pourquoi les méthodes de recuit sélectives constituent une réelle alternative, permettant d'obtenir des performances électriques potentiellement meilleures tout en réduisant la durée totale du procédé. L'utilisation d'un dispositif de suivi in-situ de la résistance électrique lors des recuits IPL et NIR, a de plus permis une meilleure compréhension globale de ces procédés, en offrant la possibilité d'étudier indépendamment l'influence de chaque paramètre sur la résistivité finale des pistes imprimées.

Pour un recuit en étuve conventionnelle, il a été montré que pour une durée donnée, la température de procédé a une grande influence sur les performances électriques des encres conductrices. Cela est d'autant plus vrai pour les encres à nanoparticules pour lesquelles l'augmentation de la température favorise les différents mécanismes de diffusion atomiques, conduisant à une microstructure plus évoluée. De ce point de vue, le papier Powercoat HD qui possède l'avantage de résister à une température de 200°C, permet d'obtenir des performances électriques similaires à un recuit de 150°C pendant une heure pour une durée réduite à une dizaine de minutes. Outre sa non-sélectivité, le principal inconvénient du recuit thermique standard dans le contexte d'une production à grande échelle réside donc dans la durée du procédé. En effet, un temps de recuit de plusieurs dizaines de minutes limite nettement la cadence de production ou implique l'utilisation de tunnels à air chaud de grandes longueurs, devenant très coûteux d'un point de vue énergétique. En admettant que la durée maximale de traitement admissible pour une ligne de production industrielle soit de 10 minutes, l'utilisation du substrat HS-PET limite alors la température maximale du procédé à 150°C conduisant à des résistivités électriques 2 à 3 fois supérieures à celles obtenues sur papier à 200°C.

Pour ce qui est de la méthode IPL, il se dégage une très bonne compatibilité de ce recuit avec l'utilisation d'encres à nanoparticules dont l'absorption est élevée et l'épaisseur de dépôt est faible. De faibles résistibilités, comparables ou légèrement inférieures à celles obtenues à l'étuve, ont pu être obtenues sur les deux substrats pour des durées de traitement inférieures à 10 millisecondes et des énergies de l'ordre de 2 $J.cm^{-2}$. La microstructure associée, moins avancée que pour un recuit à l'étuve, montre alors que la durée totale du traitement influe sur les mécanismes de coalescence mis en jeu. En revanche, il a été montré que le recuit IPL d'encres à microparticules nécessitait le déploiement de plus fortes énergies (5 à 6 $J.cm^{-2}$) en raison d'une importante épaisseur de dépôt et d'une absorption lumineuse plus modérée. La faible capacité du HS-PET à dissiper la chaleur emmagasinée par la piste ne permet donc pas le recuit de ce type d'encres sur ce substrat. Sur papier Powercoat HD, le recuit est possible mais les performances électriques sont rapidement limitées par l'apparition de défauts au niveau des pistes imprimées (délamination, cloquage, etc.). Seul l'encre alliage Sa permet d'atteindre des résistivités meilleures que celles obtenues à l'étuve, ce qui est attribué à la fusion des billes d'étain la composant (231°C). En effet, une modélisation thermique unidimensionnelle a permis d'estimer la température finale atteinte par les encres dans une gamme allant de 250 à 300°C.

Enfin, la méthode proche infrarouge a elle aussi montré une bonne sélectivité sur les deux substrats et permet pour l'ensemble des encres un traitement d'une durée de l'ordre de la seconde. Au contraire du recuit IPL, l'énergie nécessaire au recuit des encres à nanoparticules est supérieure (≈ 30 $J.cm^{-2}$) du fait de la chute rapide de leur absorption lumineuse en court de recuit comparativement aux encres à microparticules (≈ 20 $J.cm^{-2}$) pour lesquelles l'absorption n'est pas modifiée. Une estimation de la température a mis en évidence la possibilité d'atteindre, sur papier Powercoat HD, de hautes températures de l'ordre de 250 à

350°C permettant alors pour les encres à microparticules d'initier la dégradation des liants organiques et de favoriser ainsi la conduction électrique. Les résistivités obtenues sont alors 30 à 50% plus faibles que celles obtenues à l'étuve montrant ainsi le fort potentiel de cette technique couplée à un papier Powercoat HD. Pour ce qui est du HS-PET, la durée totale du recuit étant supérieure à la constante d'équilibre thermique (≈ 45 ms), la puissance doit être fortement réduite de telle sorte à limiter l'échauffement de la piste et à éviter l'apparition de déformations thermomécaniques irréversibles du substrat aux abords des pistes. Les résistivités électriques associées sont alors plus élevées que celles obtenues à l'étuve prouvant ainsi la mauvaise compatibilité de ce type de films plastiques avec le procédé NIR.

Pour le recuit IPL, la durée de traitement de seulement quelques millisecondes associée à une fine maîtrise de la montée en température de l'encre et de la dissipation de cette chaleur vers le substrat, rend cette méthode très attractive pour une adaptation industrielle. Cependant, son utilisation semble cantonnée à l'utilisation d'encres à nanoparticules et l'optimisation des paramètres de procédé dans le cas d'une utilisation en dynamique pourra s'avérer complexe. Ainsi, d'un point de vue industriel, la technique jugée la plus prometteuse pour la production de masse d'antennes RFID sur support papier s'est révélée être le proche infrarouge. En effet, il offre la possibilité de traiter tous les types d'encres métalliques à base d'argent, avec une bonne sélectivité et pour une durée de l'ordre de la seconde. De plus les résistivités électriques obtenues sur papier Powercoat HD peuvent être jusqu'à deux fois inférieures à celles atteintes à l'étuve lors de l'utilisation d'encres à microparticules.

Du point de vue du type d'encre ce sont les encres à nanoparticules qui offrent les meilleures résistivités avec une valeur de l'ordre de 3 à 5 fois la résistivité de l'argent massique contre 10 à 15 fois pour les encres à microparticules. Ceci s'explique, pour ces dernières, par une coalescence plus limitée du fait de la taille importante des particules et par la persistance de liants organiques nuisant à la conduction électrique. Cependant, leur coût environ trois fois inférieur aux encres à nanoparticules est susceptible de légitimer leur utilisation. Pour l'encre alliage (Sa), il faudra recourir à une technique de recuit sélective afin de développer pleinement ses performances électriques, la résistivité minimale obtenue est alors de l'ordre de 85 μΩ.cm ce qui demeure toutefois environ trois à cinq fois supérieur à une encre à microparticules d'argent. Seul un avantage économique pourra alors justifier son usage.

L'étude des performances de boucles RFID-HF a été menée sur un motif préalablement conçu pour raisonner à une fréquence de 13,56 MHz après report d'une puce NFC de capacité interne de 50 pF. La caractérisation de ces boucles imprimées puis recuites à l'étuve et au NIR selon les conditions optimisées précédemment a montré que la principale différence entre les spirales réside dans leur résistance électrique. Cette dernière dépend grandement du type d'encre, de son épaisseur et de la qualité du recuit pratiqué. Ces différences donnent lieu à des facteurs de qualité variant entre 1,5 et 9,5 ce qui correspond pour les boucles les plus

performantes à une distance de lecture supérieure à 2 cm avec un lecteur de type smartphone compatible NFC.

Nous avons cependant montré que l'utilisation du recuit NIR sur des structures plus denses en encre conductrice ne permet pas d'atteindre d'aussi bonnes performances que pour un recuit sur des lignes seules. En effet, la proximité des spires induit une importante accumulation de chaleur obligeant ainsi à réduire la durée de traitement afin d'éviter toute dégradation du substrat papier. Les résistivités sont alors à peu près équivalentes à celles obtenues pour un recuit étuve de 10 minutes à 200°C pour une durée d'illumination NIR réduite à moins de deux secondes. Cela a pour conséquence la possibilité de produire à grandes vitesses (> 50 $m.min^{-1}$), et par ailleurs la consommation énergétique lors du recuit est réduite d'un facteur dix.

Des considérations théoriques ont ensuite permis de calculer pour chaque couple encre/substrat et en fonction du recuit, l'épaisseur d'encre sèche requise afin de fabriquer une antenne de dimension optimisée aux performances électriques équivalentes. Après prise en compte de la gamme d'épaisseur réalisable pour chaque procédé d'impression, certaines configurations irréalisables en conditions réelles ont alors été exclues.

Finalement le coût des matériaux nécessaires à la production d'un tag RFID-HF a pu être estimé (substrat + encre + puce). Bien que plus coûteux que le HS-PET, le papier Powercoat HD permet de par sa plus haute résistance à la température, de diminuer sensiblement la contribution liée à l'encre conductrice. Son utilisation permet alors de réduire le coût matière total de 10 à 50 % selon l'encre considérée, par rapport à un tag imprimé sur HS-PET. Ce coût matière total s'élève sur Powercoat HD à environ 5 centimes d'euros en flexographie contre 7,8 en sérigraphie. De plus, les tags RFID imprimés sont alors recyclables.

Nous avons vu tout au long de ces travaux que la flexographie et la sérigraphie sont deux procédés d'impression industriels permettant de répondre pleinement à la problématique de production d'antenne RFID-HF. En effet, ils permettent d'imprimer une épaisseur de dépôt suffisante à l'obtention d'une boucle performante, de nombreuses encres commerciales sont disponibles à l'échelle industrielle, et leur résolution est en accord avec les exigences des dispositifs RFID.

La sérigraphie à plat, est plus flexible en termes de gamme d'épaisseur atteignable et de formulation d'encre cependant c'est un procédé dont la cadence maximale se situe autour d'une dizaine de mètres par minutes ce qui autorise encore l'utilisation de tunnel à air-chaud, mais n'interdit pas l'utilisation du NIR.

La flexographie, bien qu'assez peu utilisée dans les laboratoires de recherche, est une technique potentiellement très intéressante pour la production de masse de dispositifs en électronique imprimée. Pour ce qui est des antennes RFID-HF, nous avons vu que la gamme

d'épaisseur typique implique l'utilisation d'encres à nanoparticules afin d'obtenir des performances électrique suffisantes. Pour atteindre de hautes cadences, supérieure à 50 $m.min^{-1}$, il faudra de plus coupler ce procédé à une technique de recuit photonique telle que le NIR.

De ces travaux peuvent se dégager de nombreuses perspectives. Une piste de recherche intéressante pourrait consister à s'intéresser aux modifications des substrats induites par les recuits photoniques. En effet, l'interaction de la matière avec les rayonnements lumineux est susceptible de provoquer des modifications chimiques à la surface des supports pouvant par exemple se traduire par une modification de l'énergie de surface et l'apparition de problèmes de mouillabilité lors de l'impression de couches d'encre successives. Des mesures FTIR préliminaires sur substrat Powercoat HD ont pu mettre en évidence la réduction de certains groupements chimiques à la surface du support au profit d'autres groupements. Afin de mieux comprendre ces premières observations, de nouvelles mesures doivent être menées puis exploitées.

Une autre perspective réside dans la nécessité de développer des méthodes fiables afin d'évaluer avec précision la température des encres lors d'un recuit photonique. En effet, la connaissance de ce paramètre est une donnée cruciale dans la compréhension et l'optimisation des procédés de recuit sélectif sur des substrats fragile thermiquement comme le papier et les films plastiques. Il n'existe pas aujourd'hui de solutions commerciales capables de répondre à ce besoin du fait d'une forte variabilité de la microstructure et de l'émissivité des films lors du recuit. La modélisation unidimensionnelle (Z) mise en place dans ces travaux pour le recuit IPL est une première avancée qui devra être transposée dans un premier temps au recuit NIR. De plus, il serait intéressant de travailler sur une approche 3D permettant de prendre en considération les propriétés thermiques des matériaux dans le plan, et l'impact de la densité en encre conductrice sur l'accumulation de la chaleur dans une structure imprimée complexe.

De manière plus pragmatique, il serait intéressant d'étudier dans quelle mesure la modification des paramètres géométriques d'une boucle RFID-HF peut permettre de limiter l'accumulation de chaleur observée lors du recuit NIR. En effet, en diminuant la largeur de piste et en augmentant l'espacement entre les spires il est certainement possible de limiter l'accumulation de chaleur et d'obtenir un recuit NIR plus efficace. Ceci aurait pour effet, à performances électriques équivalentes, de réduire la charge d'encre nécessaire et de diminuer de nouveau le coût de fabrication des tags.

En terme de procédé d'impression, bien qu'exclu de cette étude, il convient de continuer à suivre le développement du jet d'encre. En effet, avec l'apparition notamment des premières machines de production dédiées à l'électronique imprimée (MGI/Ceradrop) et le développement de nouvelles encres conductrices à nanoparticules (PV Nanocell, Agfa, etc.), le procédé jet d'encre devrait rapidement pouvoir concurrencer les procédés plus anciens en

termes de cadence de production, et être implémenté sur des machines en bobine. Il faudra alors déterminer si l'épaisseur du dépôt est suffisante pour répondre aux exigences de performances d'un tag RFID-HF.

Pour conclure, l'utilisation de méthodes de recuits photoniques et du papier comme substrat pour l'électronique constitue les deux axes de recherches les plus innovants permettant de poursuivre la logique de réduction du coût des dispositifs réalisés en électronique imprimée. Cette étude pourra alors procurer de nombreux outils afin de mener à bien la transposition d'un concept vers une production de masse.

C'est travaux ont pour l'heure déjà trouvés écho dans le cadre d'une production industrielle de tags NFC imprimés en sérigraphie sur support papier. Nous espérons qu'ils pourront permettre dans le futur de plus amples optimisations en se tournant par exemple vers le recuit photonique ou le procédé flexographique. En effet, une réduction progressive du coût des tags imprimés devrait favoriser le développement de la technologie NFC et son intégration progressive dans les objets connectés.

ANNEXES

ANNEXE 1. Fiche technique du film HS-PET Polytherm 252

ANNEXE 2. Réglages des pressions lors d'une impression en flexographie 253

ANNEXE 3. Taille de particule, largeur de ligne minimale et estimation de l'épaisseur humide sérigraphiée 254

ANNEXE 4. Expression littérale du module de l'impédance et de la phase pour les trois modèles électriques équivalents 257

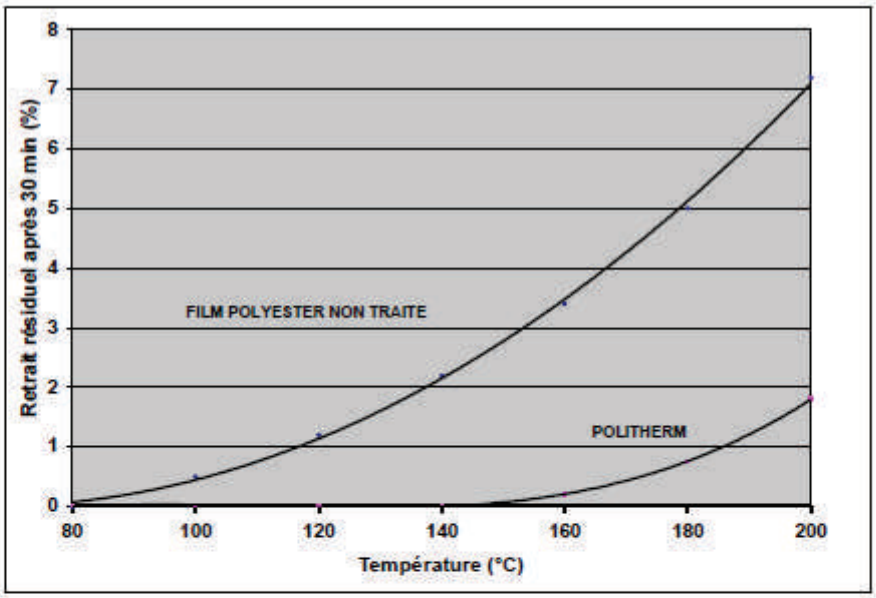
ANNEXE 5. Influence des paramètres géométriques sur le volume d'encre nécessaire à l'impression d'une boucle RFID-HF 259

ANNEXE 1. FICHE TECHNIQUE DU FILM HS-PET POLYTHERM

Technifilm

POLITHERM

Film polyester thermostabilisé pour limiter le retrait lors d'utilisation à des températures supérieures à 130°C (séchage des encres conductrices par exemple)



Support		Film polyester MYLAR ® A
Epaisseurs		75 µm, 100µm, 125µm +/- 10%
Propriétés thermiques		
Point de fusion		220-260 °C
Retrait à 150°C *30min	MD	< 0,1 %
	TD	< 0,02 %
Toutes les autres caractéristiques chimiques et mécaniques sont celles des films polyester.		
Conditions de stockage conseillées :		température 23°C +/- 2 humidité relative 50% +/- 5
Durée de vie du produit en stock		2 ans
Ces informations sont données à titre indicatif mais n'impliquent aucun engagement de notre part quant à l'utilisation du produit.		

Autres épaisseurs possibles sur commande

ANNEXE 2. REGLAGES DES PRESSIONS LORS D'UNE IMPRESSION EN FLEXOGRAPHIE

Pour régler les pressions lors du démarrage de l'impression, le mode opératoire est le suivant :

- Avant de démarrer l'impression, mettre tous juste en pression le cliché sur le substrat. Ne pas mettre en pression le cliché sur l'anilox.
- Faire tourner la machine quelques instants à la vitesse souhaitée pour stabiliser le parcours de feuille et régler la tension de feuille en jouant sur le frein au déroulage. A l'entrée du module flexographique, le substrat doit être bien tendu.
- Monter le bac d'encre pour commencer à encrer l'anilox.
- Mettre la racle en contact avec l'anilox, et essayer d'avoir une pression la plus uniforme possible de la racle sur l'anilox.
- Mettre progressivement en pression le cliché sur l'anilox. Utiliser le minimum de pression nécessaire à encrer complètement l'anilox (sinon risque d'écrasement du cliché et encrage des zones non imprimantes). Essayer d'avoir une pression bien uniforme sur la laize en jouant sur les vis gauche et droite. L'impression démarre.
- Réajuster la pression du cliché sur le papier : pour cela diminuer progressivement la pression jusqu'à ce que l'impression soit partielle puis la ré-augmenter jusqu'à ce que tous les motifs soit bien définis. Essayer d'avoir une pression bien uniforme sur la laize en jouant sur les vis gauche et droite.
- Réajuster la pression du cliché sur l'anilox : de la même façon que précédemment, diminuer la pression jusqu'à ce que l'impression soit partielle, puis la ré-augmenter légèrement jusqu'à ce que tous les motifs soit bien définis.

ANNEXE 3. TAILLE DE PARTICULE, LARGEUR DE LIGNE MINIMALE ET ESTIMATION DE L'EPAISSEUR HUMIDE SERIGRAPHIEE

Afin de ne pas boucher la maille, on considère généralement que la taille de la plus grosse particule présente dans l'encre doit être trois fois plus petite que l'ouverture. Soit ici, une taille maximale de particule de 25 µm et de 7,5 µm respectivement pour les mailles 77 et 180 fils par centimètre. Le choix des mailles est donc en accord à la taille des particules présentes dans les différentes encres.

De la même manière, afin d'avoir une bonne qualité d'impression et une piste continue la largeur minimale d'impression est de trois fois le diamètre du fil soit, 144 µm pour le 77-48Y et 93 µm pour le 180-31Y.

La TCV correspond à la contribution d'épaisseur théorique de la maille, en micromètres humides, si le transfert d'encre était parfait. Elle correspond au produit de la surface ouverte par l'épaisseur du maillage. Ainsi, si 100% de l'encre présente dans la maille est transférée au substrat et que l'épaisseur d'encre se nivelle correctement au démoulage on devrait avoir une contribution d'épaisseur humide liée à la maille, égale à la TCV. En pratique, une certaine proportion d'encre reste dans la maille et on a donc un facteur de transfert généralement compris entre ¼ et ¾ selon la viscosité de l'encre et sa composition, une encre aqueuse se transférant par exemple mieux qu'une encre à solvants. L'affinité avec le substrat, la porosité de ce dernier et les paramètres d'impression peuvent aussi jouer un rôle sur le transfert.

Si l'on veut estimer le dépôt d'encre humide il faut aussi tenir compte de la contribution de l'émulsion, de la dimension et de l'orientation des motifs imprimés par rapport au sens de raclage. La figure A-1 permet d'illustrer ces différentes contributions d'épaisseur lors de l'impression, pour deux épaisseurs d'émulsion.

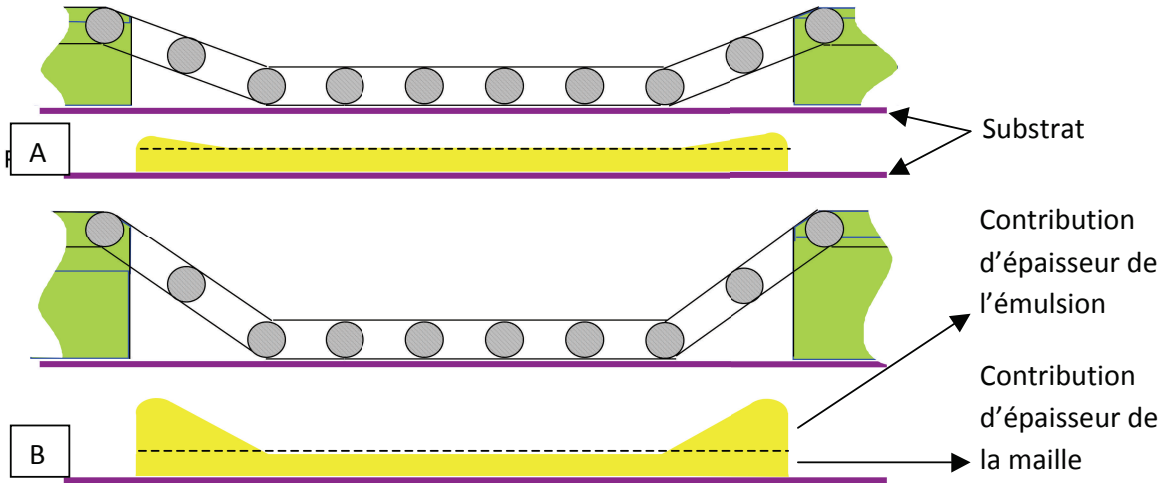


Figure A-1. Épaisseur du dépôt d'encre en fonction de l'épaisseur de l'émulsion pour une ouverture large (> 10 mm)

Pour augmenter l'épaisseur du dépôt de lignes étroites, il est normal d'augmenter l'épaisseur d'émulsion. Cependant, quand les ouvertures sont plus importantes (> 10 mm) la maille est poussée par la racle au contact du substrat et l'épaisseur du dépôt est ainsi contrôlée uniquement par la maille (TCV), quelque soit l'épaisseur de l'émulsion (cf. figure A-1). De la même façon, une ligne orientée dans le sens du raclage sera plus épaisse qu'une ligne semblable perpendiculaire. Pour estimer la quantité d'encre en fonction de la taille de l'ouverture, on peut définir un facteur de creusement (cf. tableau A-1).

Largeur du motif	Schéma	Pate enlevé = facteur de creusement
< 1 mm		0
1 à 5 mm		1/3
5 à 10 mm		2/3
> 10 mm		100 %

Tableau A-1. Estimation du facteur de creusement en fonction de la largeur de la ligne

L'écran de maille 77-48Y a été fabriqué à partir d'une émulsion liquide permettant de contrôler précisément l'épaisseur sous la maille par dépôt de couches successives, le rapport d'analyse fournis avec le cadre fait mention d'une épaisseur réelle mesurée à 9 µm.

Au contraire, l'écran de maille 180-31Y a quant à lui été fabriqué à partir d'un film d'émulsion capillaire de 15 µm appliqué puis préssé sur la maille. Dans ce cas, il est difficile de connaitre avec précision l'épaisseur réelle d'émulsion sous la maille qui dépend de la pression du raclage lors de l'application du film (cf. figure A-2). On estime cependant, cette épaisseur à environ 5 µm.

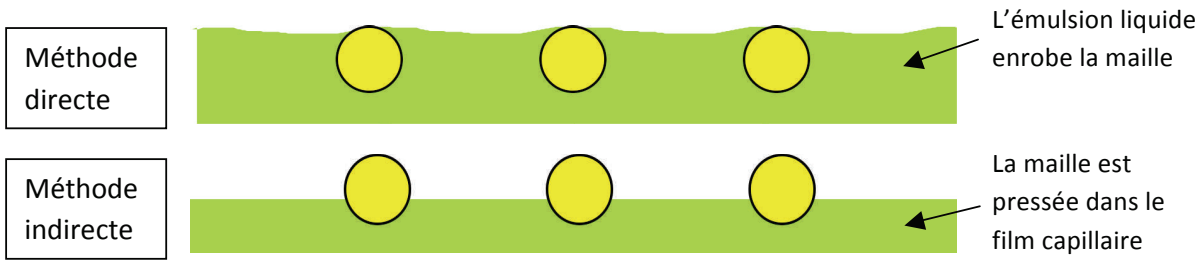


Figure A-2. Emulsion direct et émulsion indirecte

Finalement, il est possible d'estimer, l'épaisseur humide qui sera obtenue lors de l'impression. Le tableau A-2 présente les calculs de contributions d'épaisseurs estimées pour les différentes encres.

	Sn	Sμ	Sa
Maille	180-31	77-48	
Contribution maille = TCV [µm]	9,1	28	
Émulsion [µm]	≈ 5	9	
Facteur de creusement	Nul car la largeur de ligne est de 0,5 mm		
Contribution émulsion [µm]	≈ 5	9	
Épaisseur totale [µm]	14,1	37	
Facteur de transfert	1/4	1/2	3/4
Épaisseur humide [µm]	**3,5**	**18,5**	**27,8**

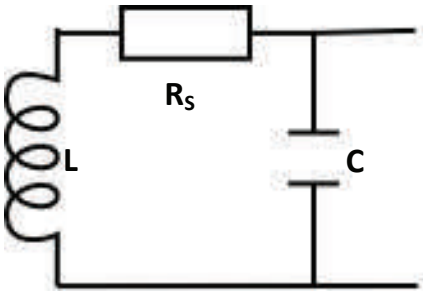
Tableau A-2. Estimation des épaisseurs humides sérigraphiées pour les différentes encres

L'encre nanoparticules Sn étant la plus visqueuse, le facteur de transfert est pris à ¼, pour les encres Sμ et Sa, il est pris à ½ et ¾, respectivement.

Pour une encre composée par exemple de colorants solubles il serait alors possible, connaissant l'extrait sec, d'estimer l'épaisseur sèche. Dans le cas d'une encre constituée de particules métalliques, il n'est pas possible de prévoir précisément l'épaisseur sèche sans mesurer ou estimer la porosité du film d'encre sec. En effet, après évaporation des solvants, l'arrangement de particules de différentes tailles et forme conduit à une structure composée de nombreux vides.

ANNEXE 4. EXPRESSION LITTERALE DU MODULE DE L'IMPEDANCE ET DE LA PHASE POUR LES TROIS MODELES ELECTRIQUES EQUIVALENTS

Modèle électrique (A)



(A)

L'impédance complexe équivalente s'exprime selon l'équation :

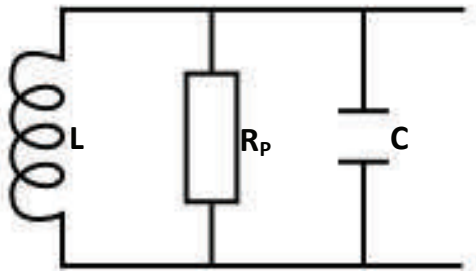
$$\underline{Z} = \frac{R_S}{(1-\omega^2 LC)^2 + \omega^2 C^2 R_S^2} + j\,\frac{\omega L(1-\omega^2 LC - \frac{CR_S^2}{L})}{(1-\omega^2 LC)^2 + \omega^2 C^2 R_S^2}$$

Le module de l'impédance et la phase s'expriment alors de la façon suivante :

$$\boxed{|\underline{Z}| = \sqrt{\frac{L^2\omega^2 + R_S^2}{(1-\omega^2 LC)^2 + \omega^2 C^2 R_S^2}}}$$

$$\boxed{\varphi = \arctan\left(\frac{\omega L}{R}(1-\omega^2 LC - \frac{CR_S^2}{L})\right)}$$

Modèle électrique (B)



(B)

L'impédance complexe équivalente s'exprime selon l'équation :

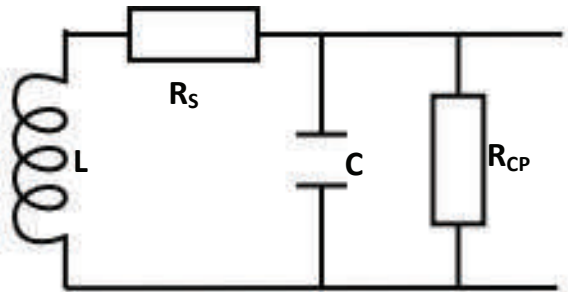
$$\underline{Z} = \frac{1}{R_P\left(\frac{1}{{R_P}^2} + \left(C\omega - \frac{1}{L\omega}\right)^2\right)} - j\,\frac{C\omega - \frac{1}{L\omega}}{\frac{1}{{R_P}^2} + \left(C\omega - \frac{1}{L\omega}\right)^2}$$

Le module de l'impédance et la phase s'expriment alors de la façon suivante :

$$\boxed{|\underline{Z}| = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{{R_P}^2} + \left(C\omega - \frac{1}{L\omega}\right)^2}}}$$

$$\boxed{\varphi = -\arctan\left(R_P\left(Cw - \frac{1}{L\omega}\right)\right)}$$

Modèle électrique (C)



(C)

L'impédance complexe équivalente s'exprime selon l'équation :

$$\underline{Z} = \frac{R_{CP}(L^2\omega^2 + R_{CP}R_S + R_S^2)}{L^2\omega^2 + \omega^2 R_{CP}^2 C(\omega^2 L^2 C + R_S^2 C - 2L) + (R_{CP} + R_S)^2}$$

$$-j\,\frac{\omega R_{CP}^2(\omega^2 L^2 C + R_S^2 C - L)}{L^2\omega^2 + \omega^2 R_{CP}^2 C(\omega^2 L^2 C + R_S^2 C - 2L) + (R_{CP} + R_S)^2}$$

Le module de l'impédance et la phase s'expriment alors de la façon suivante :

$$\boxed{|\underline{Z}| = \sqrt{\frac{R_{CP}^2(\omega^2 L^2 + R_S^2)}{L^2\omega^2 + \omega^2 R_{CP}^2 C(\omega^2 L^2 C + R_S^2 C - 2L) + (R_{CP} + R_S)^2}}}$$

$$\boxed{\varphi = -\arctan\left(\frac{\omega R_{CP}(\omega^2 L^2 C + R_S^2 C - L)}{L^2\omega^2 + R_{CP}R_S + R_S^2}\right)}$$

ANNEXE 5. INFLUENCE DES PARAMETRES GEOMETRIQUES SUR LE VOLUME D'ENCRE NECESSAIRE A L'IMPRESSION D'UNE BOUCLE RFID-HF

Cette partie a pour but d'étudier l'influence de la dimension totale de la boucle (a x b), de l'espacement inter-spire (g), et de la largeur de piste (l) sur le volume d'encre sec théorique nécessaire à l'impression d'une antenne de facteur de qualité de 7,5 à 13,56 MHz (cf. figure A-3).

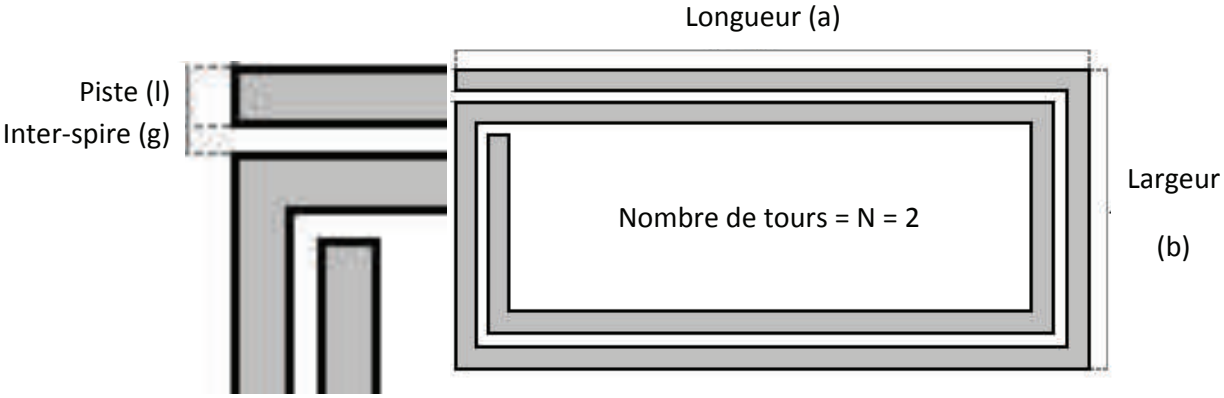


Figure A-3. Représentation schématique des paramètres géométriques d'une boucles RFID-HF

Pour une dimension de boucle (a x b) et un couple (l, g) donnés, il est possible de calculer le nombre de tours (N) nécessaires à l'obtention d'une inductance d'une valeur fixée à 2,6 ± 0,1 µH. Ceci sera effectué à l'aide du calculateur ST-Microelectronics précédemment décrit [cf. chapitre IV, partie III.1]. Pour une telle inductance, et un facteur de qualité visé de 7,5, l'équation IV-2 donne une valeur de résistance électrique de 29,5 ± 1,2 Ω.

Connaissant alors la géométrie de la boucle (l, g, N), on peut calculer la longueur totale de la piste constituant la boucle (L), suivant l'équation A.1.

$$L = 2N(a+b) - 4N^2.l - (2N-1)^2.g \qquad N \geq 1 \qquad \text{(A.1)}$$

En prenant par exemple une résistivité électrique (ρ) de 35 µΩ.cm (typique d'une encre à microparticules d'argent), on peut alors évaluer l'épaisseur d'encre sèche nécessaire pour obtenir la résistance électrique voulue suivant l'équation IV.8. On obtient enfin le volume d'encre de la boucle imprimée.

Influence de la largeur de piste

L'influence de la largeur de piste est étudiée pour une boucle de dimension 77 x 47 mm² et un espacement inter-spire fixé à 0,5 mm.

Dimension (a x b)	l [mm]	g [mm]	N	L [µH]	R [Ω]	Longueur boucle [mm]	Épaisseur d'encre [µm]	Volume d'encre [mm^3]
77 x 47	1,5	0,5	5 1/4	2,62	29,8	109,2	8,6	**14,0**
77 x 47	1	0,5	4 1/2	2,52	28,6	100,3	12,3	**12,3**
77 x 47	0,5	0,5	4	2,57	29,2	93,6	22,4	**10,5**
77 x 47	0,15	0,5	3 1/2	2,56	29,1	84,3	67,6	**8,6**

Tableau A-3. Influence de la largeur de piste sur le volume d'encre sèche

On note que plus la largeur de piste diminue, plus le volume d'encre est faible. De plus, lorsque la largeur de piste diminue, on constate une diminution de la longueur totale de la boucle tandis que l'épaisseur d'encre augmente.

Ainsi, dans le but de minimiser les coûts de production, il conviendra lors de la conception d'une antenne RFID-HF, d'utiliser une largeur de piste minimale. Cette dernière devra cependant être choisie en accord avec les contraintes du procédé d'impression considéré en termes de largeur minimale et d'épaisseur de dépôt. Pour une antenne de 77 x 47 mm² et un inter-spire de 0,5 mm, le passage d'une largeur de piste de 1,5 mm à 0,5 mm, permettra par exemple une économie d'encre de 25%.

Influence de l'espacement inter-spire

L'influence de l'espacement inter-spire est étudié pour une boucle de dimension 77 x 47 mm et une largeur de piste fixé à 0,5 mm (cf. tableau A-4).

Dimension (a x b)	l [mm]	g [mm]	N	L [µH]	R [Ω]	Longueur boucle [mm]	Épaisseur d'encre [µm]	Volume d'encre [mm^3]
77 x 47	0,5	1,5	4 3/4	2,59	29,4	102,5	24,4	**12,5**
77 x 47	0,5	1	4 1/4	2,54	28,9	96,2	23,3	**11,2**
77 x 47	0,5	0,5	4	2,57	29,2	93,6	22,4	**10,5**
77 x 47	0,5	0,3	3 3/4	2,58	29,3	88,9	21,2	**9,4**

Tableau A-4. Influence de l'espacement inter-spire sur le volume d'encre sèche

De la même manière que pour la largeur de piste, on constate que plus l'espacement inter-spire est diminué, plus le volume d'encre est faible. De plus, lorsque l'espacement inter-spire diminue, on constate une diminution de la longueur totale de la piste tandis que l'épaisseur d'encre subi, elle aussi, une faible diminution.

Ainsi, dans le but de minimiser les coûts de production, il conviendra lors de la conception d'une antenne RFID-HF, d'utiliser un espacement inter-piste le plus réduit possible. Il faudra cependant veiller à l'apparition de court-circuits entre les spires. Pour une antenne de 77 x 47 mm² et une largeur de piste de 0,5 mm, le passage d'un espacement inter-spire de 1,5 mm à 0,5 mm, permettra par exemple une économie d'encre de 16%.

Influence de la dimension totale de la boucle

Les tableaux A-4 et A-5 montrent que le volume d'encre tend à diminuer lorsque la largeur de piste ou l'espacement inter-spire est réduit. Dans le cas d'une antenne RFID-HF réalisée par impression il est important de prendre en compte les différentes contraintes industrielles du procédé mais aussi la fiabilité des dispositifs imprimés. Par exemple, en sérigraphie, une ligne trop fine pourra conduire, dans le cas d'un bouchage partiel de la maille à une rupture de continuité de la piste de la boucle. De la même manière, un espacement trop étroit pourra mener à l'apparition ponctuelle de court-circuits entre les spires.

Ainsi, afin de prendre une marge de sécurité et d'assurer un taux d'antennes fonctionnelles maximal il semble raisonnable de se limiter, pour les valeurs de l et g à une finesse de l'ordre de 400 à 500 µm. En effet, il est préférable d'augmenter légèrement le coût de chaque antenne plutôt que de devoir en exclure certaines non fonctionnelles.

L'influence de la dimension totale de la boucle est donc étudiée pour une largeur de piste et un espacement inter-spire fixés à 0,5 mm (cf. tableau A-5).

Dimension (a x b) – surface [mm²]	l [mm]	g [mm]	N	L [µH]	R [Ω]	Longueur boucle [cm]	Épaisseur d'encre [µm]	Volume d'encre [mm³]
88 x 88 - 7744	0,5	0,5	3	2,60	29,5	102,6	24,3	**12,5**
100 x 75 - 7500	0,5	0,5	3	2,57	29,2	102,0	24,4	**12,5**
78 x 78 - 6084	0,5	0,5	3 1/4	2,57	29,2	97,8	23,4	**11,5**
71 x 71 - 5041	0,5	0,5	3 1/2	2,57	29.2	95,2	22,8	**10,9**
62 x 62 - 3844	0,5	0,5	4	2,61	29,6	93,6	22,1	**10,3**
77 x 47 - 3619	0,5	0,5	4	2,57	29,2	93,6	22,4	**10,5**
48 x 48 - 2304	0,5	0,5	5	2,55	29,0	87,0	21,0	**9,1**
50 x 35 - 1750	0,5	0,5	5 3/4	2,59	29,4	85,6	20,4	**8,7**
41 x 41 - 1681	0,5	0,5	6	2,57	29,2	85,2	20,4	**8,7**
34 x 34 - 1156	**0,5**	**0,5**	**8**	**2,59**	**29,4**	**84,8**	**20,2**	**8,5**
32 x 32 - 1024	0,5	0,5	9	2,55	29,0	84,6	20,4	**8,6**
31 x 31 - 961	0,5	0,5	10	2,57	29,2	86,0	20,6	**8,9**
30 x 30 - 900	0,5	0,5	12	2,59	29,4	88,8	21,1	**9,4**

Tableau A-5. Influence de la dimension totale de l'antenne sur le volume d'encre sèche

Lorsque la surface totale de la boucle diminue, on observe, aussi bien pour la longueur totale de la boucle que pour son épaisseur, une diminution suivie d'une ré-augmentation. Ceci se traduit de la même manière sur le volume d'encre comme cela est illustré sur la figure A-4, qui présente l'évolution du volume d'encre conductrice en fonction de la surface d'une boucle carrée (pour l = g = 0,5 mm).

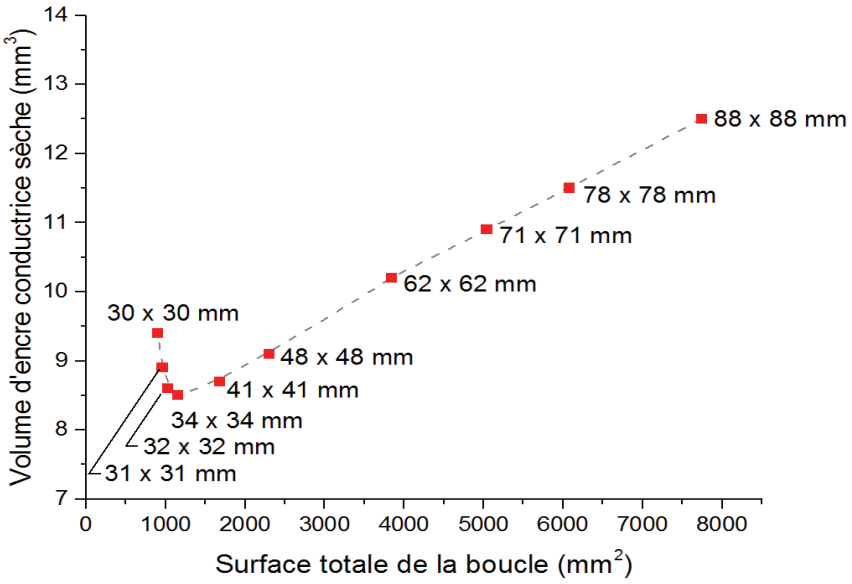


Figure A-4. Evolution du volume d'encre conductrice de boucles carrées (l = g = 0,5 mm)

Ainsi, pour un couple (l, g), il existe une dimension optimale de l'antenne en terme de consommation d'encre conductrice. Pour une largeur de piste et un espacement inter-spire de 0,5 mm, la dimension d'antenne optimale est de l'ordre de 34 x 34 mm².

Notons par ailleurs que pour un couple (l, g) donné, la miniaturisation de la dimension de l'antenne possède aussi ses limites. En effet, plus la dimension est faible plus le nombre maximale de tours est limité ne permettant plus alors d'atteindre l'inductance visée. Par exemple, pour l = g = 0,5 mm et une dimension de 29 x 29 mm, le nombre de tours maximale possible est de 14 tours, conduisant à une inductance de 2,41 µH (< 2,6 µH).

Enfin, le tableau A-6 permet de comparer le volume d'encre nécessaire à l'impression de la boucle imprimée dans le chapitre IV (cf. tableau IV-4), avec une antenne carrée de 34 x 34 mm² et ce, pour une encre d'une résistivité de 35 µΩ.cm.

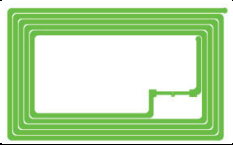
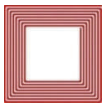
		
Dimension [mm x mm]	77 x 47	34 x 34
N	5	8
l [mm]	1,5	0,5
g [mm]	0,5	0,5
Longueur [cm]	105,0	84,8
Facteur de qualité	7,5	7,5
Inductance [µH]	2,4	2,6
Résistance électrique [Ω]	27,3	29,4
Epaisseur d'encre [µm]	26,9	20,2
Volume d'encre [mm³]	**14,1**	**8,5**

Tableau A-6. Volume d'encre de deux boucles de géométries distinctes et aux facteurs de qualité égaux

Ainsi, par rapport à la boucle conçue et imprimée dans le chapitre IV (cf. tableau IV-4), l'optimisation des paramètres géométriques, pour un facteur de qualité fixé à 7,5, permet une réduction de près de 40% du volume d'encre conductrice nécessaire.

PRINTING AND SELECTIVE SINTERING OF METAL BASED INKS ON PAPER – OPTIMIZATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF RFID-HF LOOPS FOR INDUSTRIAL PRODUCTION

Abstract:

This work examines the potential of a very smooth paper for the mass production of printed RFID-RF tags. Characterizations on Powercoat HD paper demonstrate high temperature tolerance and very low roughness. It thus represents a serious alternative to the use of polymeric films (PET, PEN, PI, etc.), enabling the electrical performance of metallic conductive inks to be fully developed.

Two industrial printing processes have been considered, flexography and screen printing, and their use were discussed for the printing of low-cost electronic devices. Moreover, the electrical performances of commercial silver based inks are studied according to the size of their particles. Indeed, the use of metal particles at the nanometric scale can facilitate the activation of the atomic diffusion mechanisms, thus improving the physical contact between the particles and promoting electrical conduction. In parallel, microparticles inks are cheaper and their conditions of use less restrictive. In any case, the coalescence of the metal particles after printing cannot be initiated without a thermal sintering treatment.

Sintering is usually carried out in an oven or hot air tunnel, the temperature must therefore remain below the tolerance of the substrate. This leads to limited electrical performances for long process duration of several minutes. In order to take into account the industrial constraints of large-scale production and to achieve the best electrical performance in a short time, one of the main explored research areas is the deployment of emerging near-infrared (NIR) and intense pulsed light (IPL) photonic technologies. These latter are based on the absorption of light energy by the ink film thus causing rapid heating. The important absorption differential between the inks and the substrate allows high heating selectivity which makes it possible to limit the degradation of the substrate while the ink temperatures may be greater than 300 ° C. For each sintering process, the influence of the various parameters on the final electrical performance has been studied by using an in-situ resistance monitoring, allowing sampling frequency up to 250 kHz.

Finally, RFID-HF loops were printed, sintered under previously optimized conditions and then characterized. An estimate of the production costs was carried out in order to distinguish the contributions related to the ink, the substrate and the silicon chip. The obtained results demonstrate the potential of Powercoat HD paper, coupled with flexographic roll-to-roll printing and near-infrared technology, enabling the large-scale production of RFID-HF tags at a material cost of the order of 5 euros cents.

Keywords: Printed electronics, paper substrate, conductive inks, selective sintering, RFID-HF tags

IMPRESSION ET RECUITS SÉLECTIFS D'ENCRES MÉTALLIQUES SUR PAPIER – OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE BOUCLES RFID-HF EN VUE D'UNE PRODUCTION INDUSTRIELLE

Résumé :

Ces travaux examinent le potentiel d'un papier à fort lissé pour la production de masse de tags RFID-HF imprimés. Les caractérisations menées sur le papier Powercoat HD mettent en évidence une haute tolérance à la température et une faible rugosité. De fait, il se présente ainsi comme une sérieuse alternative à l'utilisation des films polymères (PET, PEN, PI, etc.), permettant de développer pleinement les performances électriques d'encres conductrices métalliques.

Deux procédés d'impression industriels ont été considérés, la flexographie et la sérigraphie ayant tout deux fait leurs preuves depuis plusieurs décennies pour l'impression graphique à hautes cadences. Le potentiel de leur utilisation pour l'impression à grande échelle de dispositifs électroniques à bas-coût est discuté dans ces travaux. De plus, les performances électriques d'encres commerciales à base d'argent sont étudiées en fonction de la taille des particules qui les composent. En effet, l'utilisation de particules métalliques à l'échelle nanométrique pourra faciliter l'activation des mécanismes de diffusion atomique, améliorant ainsi le contact physique entre les particules et favorisant la conduction électrique. En parallèle, les encres à microparticules sont moins coûteuses et leurs conditions d'utilisation moins contraignantes. Toutefois, la coalescence des particules métalliques après l'impression ne pourra être initiée sans un traitement thermique de recuit.

Le recuit est usuellement réalisé dans une étuve ou un tunnel à air chaud, la température doit alors rester inférieure à la tolérance du substrat. Cela permet d'atteindre des performances électriques qui restent limitées pour des durées de procédé de l'ordre de plusieurs minutes. Afin de tenir compte des contraintes industrielles d'une production à grande échelle et de permettre d'obtenir les meilleures performances électriques en un temps réduit, l'un des principaux axes de recherche exploré consiste au déploiement des technologies émergentes de recuit photonique proche infrarouge (NIR) et lumière intense pulsée (IPL). Ces dernières sont basées sur l'absorption de l'énergie lumineuse par le film d'encre provoquant ainsi sont échauffement rapide. L'important différentiel d'absorption entre les encres et le substrat contribue, en outre, à une sélectivité de ces procédés permettant de limiter la dégradation du support tout en atteignant au niveau de l'encre, des températures pouvant être supérieures à 300°C. Pour chaque procédé de recuit, l'influence des différents paramètres sur les performances électriques finales a pu être étudiée par l'utilisation d'un suivi in-situ de la résistance, permettant un échantillonnage allant jusqu'à 250 kHz.

Finalement, des boucles RFID-HF ont été imprimées, recuites dans les conditions précédemment optimisées puis caractérisées. Une estimation des coûts de production a été menée afin de distinguer les contributions liées à l'encre, au support et à la puce électronique en silicium. Les résultats obtenus mettent en évidence le potentiel du papier Powercoat HD, couplé à une impression en flexographie et à un recuit proche infrarouge, permettant alors la production à grande échelle de tags RFID-HF pour un coût matière total de l'ordre de 5 centimes d'euros.

Mots clefs : Électronique imprimée, support papier, encres conductrices, recuits sélectifs, tags RFID-HF