HAL
open science

Marqueurs photoluminescents à base de quantum dots pour l'anti-contrefaçon et la traçabilité combinées : de l'élaboration à l'intégration

Romain Platel

To cite this version:

Romain Platel. Marqueurs photoluminescents à base de quantum dots pour l'anti-contrefaçon et la traçabilité combinées : de l'élaboration à l'intégration. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. INSA de Toulouse, 2021. Français. NNT : 2021ISAT0006 . tel-03478101

HAL Id: tel-03478101

https://theses.hal.science/tel-03478101

Submitted on 13 Dec 2021

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

Présentée et soutenue par

Romain PLATEL

Le 6 mai 2021

Marqueurs photoluminescents à base de quantum dots pour l'anti-contrefaçon et la traçabilité combinées : de l'élaboration à l'intégration

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Nanophysique**

Unité de recherche :
LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Thèse dirigée par
Laurence RESSIER et Etienne PALLEAU

Jury
M. Emmanuel LHUILLIER, Rapporteur
Mme Virginie PONSINET, Rapporteure
Mme Cécile GOURGON, Examinatrice
Mme Laurence RESSIER, Directrice de thèse
M. Étienne PALLEAU, Co-directeur de thèse
M. Liviu NICU, Président

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

---

Présentée et soutenue par

Romain PLATEL

Le 6 mai 2021

Marqueurs photoluminescents à base de quantum dots pour l'anti-contrefaçon et la traçabilité combinées : de l'élaboration à l'intégration

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Nanophysique**

Unité de recherche :
LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Thèse dirigée par
Laurence RESSIER et Etienne PALLEAU

Jury
M. Emmanuel LHUILLIER, Rapporteur
Mme Virginie PONSINET, Rapporteure
Mme Cécile GOURGON, Examinatrice
Mme Laurence RESSIER, Directrice de thèse
M. Étienne PALLEAU, Co-directeur de thèse
M. Liviu NICU, Président

À ma famille

À mes parents

À Mamie Gilou

À Léonie

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Bruno Chaudret, directeur du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) au démarrage de ces travaux de doctorat, ainsi que Guillaume Viau qui lui a succédé, pour m'avoir autorisé à effectuer ma thèse et à la soutenir au sein du laboratoire.

Je remercie également l'Agence de l'Innovation de Défense (AID), service à compétence nationale rattaché à la Direction Générale de l'Armement (DGA) du ministère français des Armées, pour avoir financé mes travaux de thèse. Merci à Rose-Marie Sauvage pour avoir cru en ce projet et pour l'avoir suivi du début à la fin.

Je tiens à remercier tous les membres de mon jury qui ont accepté d'étudier les résultats de mes travaux au travers de ce manuscrit et de ma soutenance de thèse : le rapporteur Emmanuel Lhuillier, la rapporteure Virginie Ponsinet, l'examinatrice Cécile Gourgon ainsi que l'examinateur et président du jury Liviu Nicu. Merci pour les échanges scientifiques que nous avons pu avoir.

Je remercie tout spécialement ma directrice de thèse Laurence Ressier et mon co-directeur de thèse Étienne Palleau, pour avoir cru en moi pour porter ce projet jusqu'au bout, pour m'avoir accueilli dans l'équipe et pour m'avoir encadré et fait grandir tout au long de ces années. Laurence, merci de m'avoir poussé dans mes limites pour faire ressortir le meilleur de moi-même, pour tes conseils aussi bien professionnels que personnels, ta rigueur et ton perfectionnisme. Je souhaite que l'équipe Nanotech dont tu es responsable continue de grandir et d'évoluer comme tu as su la gérer jusque maintenant. Étienne, merci pour ton soutien et ta bonne humeur au bureau comme à la paillasse, et pour m'avoir accompagné pendant nos échanges avec les divers partenaires du projet. Je te souhaite de la réussite pour ton HDR, je suis certain que tu seras un excellent directeur de thèse.

Je remercie chaleureusement l'ensemble de l'équipe Nanotech qui m'a accompagné durant toutes ces années, à la fois au laboratoire mais également en dehors pour des activités « sociales » tout aussi importantes !

- Les « anciens » de l'équipe qui m'ont chaleureusement accueilli à Toulouse à coup de bars, restaurants et karting : Thomas, Lucas, Régis et surtout David, mon « prédécesseur » sur la thématique du projet.
- Jérémie Grisolia, pour ton inextinguible sourire, tes conseils sur la vie professionnelle et pour l'organisation de BetForFun. Bon courage pour ton deuxième mandat de directeur du département GP, les étudiants ont besoin de toi !

- À la mémoire de feu Benoît Viallet qui était adoré de sa famille, ses amis, ses collègues et ses étudiants pour sa bonne humeur et ses enseignements.
- François, un immense merci pour tout ton soutien, tes précieux conseils et pour tout ce que tu m'as appris sur les plans scientifique et personnel. J'ai adoré travailler avec toi et échanger sur énormément de sujets différents, du bricolage à notre passion commune pour la bande dessinée et en passant par la musique !
- Simon, je te remercie sincèrement pour ta présence tout au long de ma thèse, ton partage de ton amour pour les sciences et pour l'art et pour toutes les discussions scientifiques ou non, formelles ou non que l'on a pu avoir au bureau comme autour d'un verre. Je souhaite le meilleur à toute ta famille à venir !
- Louis Vaure, un grand merci pour m'avoir accompagné tout au long de mon projet de thèse en tant que chimiste. On a fait de (très !) nombreux essais avant de parvenir à ce que l'on souhaitait mais on y est arrivés, avec de très beaux résultats à la clé ! Merci aussi pour m'avoir accompagné pendant toutes ces sorties cinéma Marvel et western !
- Lauryanne, merci infiniment pour ton accueil dans l'équipe, pour ton soutien à la fois professionnel et personnel, et pour toutes ces bonnes activités que tu as organisées pour l'équipe. Tu as été pour moi un modèle à suivre tout au long de ma thèse.
- Mélodie, je te remercie chaleureusement pour tous ces agréables moments passés dans notre bureau commun, à échanger sur nos vies personnelles, le badminton, le thé, le féminisme, les madeleines Bijou, notre amour des chats et (parfois !) sur nos aventures de doctorant.e.s. Cette ambiance de bureau m'a aidé à tenir jusqu'au bout !
- Clyde, merci de nous avoir rejoints pour décoder mon accent du « Nord » de la France et pour rétablir un peu de normalité dans l'équipe. Plus sérieusement, merci beaucoup pour ta bonne humeur, tous tes conseils scientifiques et tous les échanges que l'on a eus sur le doctorat.
- Gaëtan, merci pour ton sourire communicatif et pour tous les moments de rigolade qu'on a pu avoir. Je suis certain que tu vas faire une belle thèse !
- Louis Merle, merci pour les échanges fructueux que l'on a eus autour des séries, des jeux de société et de l'encadrement de travaux pratiques. Toi aussi tu vas faire une belle thèse !
- Adrien Bourgine, tu n'es pas resté longtemps au sein de l'équipe mais ça a suffi pour créer de bons souvenirs autour de repas et lors de ta remise de diplôme d'ingénieur ! Merci pour tous ces moments souvent très musicaux !

Merci à tous les autres membres du LPCNO qui m'ont grandement aidé au cours de mon projet. En particulier, merci à Delphine Lagarde pour toute son implication dans le suivi du banc de photoluminescence ainsi que les caractérisations optiques d'échantillons dans

l'infrarouge. Merci également à Fabien Delpech et à Céline Nayral pour le suivi des synthèses des nanoparticules indispensables à la réalisation des marqueurs photoluminescents. Enfin, un grand merci à toutes les équipes administratives et techniques sans lesquelles le laboratoire ne pourrait pas fonctionner.

Merci à tous les partenaires pour leur aide et leur collaboration ayant permis d'obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit : Bénédicte Warot-Fonrose, Robin Cours et Cécile Marcelot du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) pour la découpe et l'observation d'échantillons ; Yannick Hallez du Laboratoire de Génie Chimique (LGC) pour l'utilisation du viscosimètre ; la société Anton Paar pour l'utilisation du rhéomètre ; Philippe Reynier et Jean-Luc Bosco de l'Institut National de Police Scientifique (INPS) pour la réalisation de tirs d'essai ; Jean-Luc Reverchon du « III-V Lab » de Thalès pour le prêt du capteur infrarouge ; la société Nexdot pour la fourniture de nanoparticules spécifiques ; la société Microtec pour la fourniture de chutes de panneaux de circuits imprimés ; tous les membres de l'Atelier Interuniversitaire de Micro-nano Électronique (AIME) pour leur accueil et l'utilisation de leurs équipements.

Je tiens à remercier sincèrement ma bande d'amis « de Strasbourg », les Muchos, à savoir Jean-Émile, Joris, Julien, Nicolas et Sébastien, ainsi que les Mucheetas Audrey, Claire et Marion, pour leur amitié inconditionnelle qui dépasse les longues distances et qui nous a permis de partager d'excellents moments en visio comme en direct. Que notre amitié dure longtemps !

Je remercie du fond du cœur l'ensemble de ma famille éparpillée aux quatre coins de la France, qui m'a toujours fait grandir durant toutes ces années. Je remercie en particulier mes parents qui m'ont appris les notions de persévérance, de rigueur et de travail, mais également de joie et de plaisir. Merci de m'avoir accompagné tout au long de mes longues études et de m'avoir permis d'arriver jusqu'à l'accomplissement de cette thèse. Esther, ma petite sœur, je te souhaite le meilleur pour la fin de tes études ; je suis certain que tu seras une excellente médecin. Je remercie chaleureusement ma grand-mère, Mamie Gilou, qui m'a accueilli à bras ouverts à Toulouse et qui n'a fait que me soutenir depuis mon arrivée jusqu'à ma soutenance, autant pour ma thèse que sur ma vie personnelle.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur ma compagne, Léonie, pour tout le courage et la patience dont elle a su faire preuve jusqu'à la fin de ma thèse, et surtout pour tout l'amour et la joie qu'elle m'apporte quotidiennement. Léonie, ces travaux de doctorat et moi-même te devons énormément, et c'est ton soutien inconditionnel et tes encouragements qui m'ont permis d'aboutir à l'obtention de mon diplôme.

Sommaire

Introduction 3

Chapitre I : Marqueurs à base de nano-objets photoluminescents pour la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité 5

I.1. Anti-contrefaçon et traçabilité combinées pour le domaine de la Défense 6

I.2. État de l'art des marqueurs à base de nano-objets colloïdaux photoluminescents . 16

I.3. Approches retenues pour l'élaboration d'une nouvelle génération de marqueurs . 35

I.4. Conclusion 41

I.5. Références 42

Chapitre II : Injection de charges pour la nanoxérographie 51

II.1. Le procédé de nanoxérographie 52

II.2. Développement d'une nouvelle génération de timbres pour l'injection de charges par e-µCP 54

II.3. Optimisation de l'injection de charges 67

II.4. Conclusion 79

II.5. Références 80

Chapitre III : Assemblage dirigé des *quantum dots* d'InP@ZnS et de PbS par nanoxérographie par AFM 83

III.1. Stratégie d'assemblage dense, 3D et sélectif 85

III.2. Synthèse et assemblage des *quantum dots* d'InP@ZnS et de PbS 95

III.3. Synthèse et assemblage des nanoparticules hybrides de SiO_2-InP@ZnS et de SiO_2-PbS 112

III.4. Comparaison entre les assemblages des *quantum dots* et des nanoparticules hybrides 127

III.5. Conclusion 131

III.6. Références 132

Chapitre IV : Microstructuration d'un composite à base de *quantum dots* par UV-NIL 135

IV.1. Description générale du procédé 136

IV.2. Formulation du composite 137

IV.3. Optimisation de la microstructuration du composite par UV-NIL 148

IV.4. Conclusion 155

IV.5. Références 156

Chapitre V : Étude comparative des deux approches pour le déploiement d'une solution de marqueurs intégrés 157

V.1. Mise en œuvre des approches 158

V.2. Performances des marqueurs 162

V.3. Intégration des marqueurs 172

V.4. Bilan : deux procédés complémentaires 182

V.5. Références 184

Conclusion 187

Annexes 191

Annexe A : Principe de fonctionnement d'un QR code 192

Annexe B : Description des instruments de caractérisation de la photoluminescence des marqueurs 194

Annexe C : Protocole de réalisation d'une coupe transversale d'un assemblage de nanoparticules à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB) 197

Annexe D : Calculs sur les caractéristiques d'assemblages de nanoparticules 199

Annexe E : Liste des communications 205

Annexe F : Copie des publications 207

Introduction

L'ampleur du marché de la contrefaçon de produits s'est accélérée depuis le début des années 2000 jusqu'à devenir comparable à celle des trafics de drogue, d'armes ou d'êtres humains. La commercialisation de produits contrefaits a des répercussions néfastes sur l'économie, l'industrie et les usagers, pouvant dans certains cas engendrer des risques sanitaires majeurs ou de graves problèmes de sécurité.

Par ailleurs, de nombreuses compagnies confrontées à la mondialisation croissante de la production industrielle ont des difficultés à développer des procédés de traçabilité performants de leurs produits.

Le domaine de la Défense, en particulier, est touché par cette double problématique avec notamment l'explosion de la contrefaçon de composants électroniques et la nécessité accrue d'une traçabilité performante des armes et des munitions.

Pour répondre techniquement à ce double enjeu, il est devenu impératif de mettre en œuvre des solutions de marquage sécurisé innovantes combinant à la fois des éléments d'anti-contrefaçon et de traçabilité et pouvant s'intégrer sur des produits très variés.

La littérature de ces dernières années révèle que les nanotechnologies présentent de nombreux atouts pour relever potentiellement ce défi majeur. En particulier, des marqueurs à base de nano-objets colloïdaux photoluminescents constituent une solution prometteuse. D'un côté, la synthèse par voie chimique permet en effet d'élaborer à bas coût et en grande quantité des nano-objets colloïdaux photoluminescents très performants. Cette photoluminescence parfaitement ajustable, invisible à toute personne ne connaissant pas la source d'excitation adaptée, peut servir d'élément sécurisé d'authentification. De l'autre, la microstructuration de marqueurs graphiques (codes-barres, QR codes...) micrométriques à base de ces nano-objets colloïdaux peut permettre d'intégrer, de manière plus ou moins accessible, de l'information indispensable à la traçabilité du produit.

C'est dans ce contexte que l'équipe *Nanotech* du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), dirigée par Laurence Ressier, s'intéresse depuis 2012 à l'élaboration de tels marqueurs. Elle a pour cela utilisé son expertise en nanoxérographie pour assembler électrostatiquement des *quantum dots* de manière dirigée sur des surfaces sous la forme de marqueurs sécurisés micrométriques.

Sensible au fort potentiel de cette approche, l'Agence de l'Innovation de Défense (AID), service à compétence nationale rattaché à la Direction Générale de l'Armement (DGA) du ministère français des Armées, a financé ces travaux de thèse pour développer une génération de marqueurs à base de nano-objets photoluminescents adaptés aux besoins combinés d'anti-contrefaçon et de traçabilité que l'on retrouve dans beaucoup de secteurs et en particulier dans le domaine de la Défense.

Les deux critères essentiels du cahier des charges des marqueurs à élaborer étaient : (i) deux types d'émissions de photoluminescence non couplées dans le domaine du visible et dans le domaine de l'infrarouge proche largement employé par les acteurs de la Défense, et (ii) une technique de structuration des marqueurs permettant leur intégration sur la plus large gamme possible de matières et de surfaces.

Ni les nano-objets photoluminescents ni la technique de nanoxérographie précédemment utilisés par l'équipe *Nanotech* ne permettaient de répondre à ces deux critères, respectivement. Nous avons donc d'abord dû sélectionner des nano-objets photoluminescents spécifiques au premier critère : les *quantum dots* (QDs) colloïdaux d'InP@ZnS et de PbS. Puis, pour répondre au deuxième critère, nous avons orienté nos travaux sur l'optimisation de deux techniques de structuration complémentaires. La première concerne l'adaptation du procédé de nanoxérographie par *microcontact printing* électrique (e-µCP) aux spécifications du cahier des charges de la Défense. La deuxième concerne le développement d'un procédé qui n'a à notre connaissance jamais été employé dans le domaine du marquage sécurisé : la microstructuration d'un composite à base de nano-objets photoluminescents par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL).

Ce manuscrit présente les principaux résultats obtenus au cours de ces trois années de travaux. Il s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre introduit les concepts généraux de la lutte anti-contrefaçon et de la traçabilité, dresse l'état de l'art des technologies de marquage employant des nano-objets photoluminescents pour combiner ces deux concepts, puis présente les *quantum dots* et les deux procédés retenus pour répondre au cahier des charges.

Le deuxième chapitre expose le protocole général du procédé de nanoxérographie par e-µCP, puis détaille les différentes optimisations effectuées sur la première étape de ce procédé : l'injection de charges électrostatiques.

Le troisième chapitre détaille les améliorations apportées à la deuxième étape du procédé de nanoxérographie : l'assemblage électrostatique dirigé des QDs sélectionnés.

Le développement d'un nouveau procédé alternatif d'élaboration de marqueurs par microstructuration d'un composite par UV-NIL fait l'objet d'un quatrième chapitre.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre compare les performances des deux procédés présentés précédemment au regard des critères attendus par le cahier des charges. Il se clôture par des exemples concrets d'intégration de marqueurs sur divers produits sensibles liés en particulier au domaine de la Défense.

Chapitre I : Marqueurs à base de nano-objets photoluminescents pour la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité

I.1. Anti-contrefaçon et traçabilité combinées pour le domaine de la Défense.....6

I.1.1. Définitions et concepts généraux 6

I.1.1.1. Contrefaçon et authentification 6

I.1.1.2. Traçabilité, identification et sérialisation 9

I.1.2. Exemples de problématiques de contrefaçon et de traçabilité dans des domaines liés à la Défense..... 11

I.1.2.1. La contrefaçon de composants électroniques 11

I.1.2.2. La traçabilité des armes et des munitions 12

I.1.3. Contexte et objectif des travaux de thèse 12

I.1.4. Cahier des charges des marqueurs 13

I.1.4.1. Nano-objets photoluminescents..... 13

I.1.4.2. Technique de structuration 14

I.1.4.3. Marqueur global..... 15

I.2. État de l'art des marqueurs à base de nano-objets colloïdaux photoluminescents 16

I.2.1. Nano-objets colloïdaux photoluminescents appliqués à la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité..... 16

I.2.1.1. Nanoparticules dopées aux ions lanthanides 16

I.2.1.2. Quantum dots..... 18

I.2.1.3. Metal-Organic Frameworks à l'échelle nanométrique..... 20

I.2.1.4. Carbon dots 22

I.2.1.5. Bilan..... 24

I.2.2. Techniques de structuration de nano-objets colloïdaux photoluminescents sous la forme de marqueurs 25

I.2.2.1. Techniques de structuration via des encres colloïdales..... 27

I.2.2.2. Structuration par nanoxérographie 29

I.2.2.3. Techniques de structuration de composites à base de nano-objets 32

I.2.2.4. Bilan..... 34

I.3. Approches retenues pour l'élaboration d'une nouvelle génération de marqueurs 35

I.3.1. Nano-objets colloïdaux photoluminescents 35

I.3.2. Techniques de structuration 36

I.3.2.1. La nanoxérographie par microcontact printing électrique (e-µCP)..... 37

I.3.2.2. La structuration de composites par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL)..... 38

I.4. Conclusion 41

I.5. Références 42

Les acteurs du domaine de la Défense sont à la recherche de solutions technologiques combinant à la fois des éléments d'anti-contrefaçon et de traçabilité pour marquer des produits sensibles. Les marqueurs à base de nano-objets photoluminescents permettent potentiellement de répondre à cette demande. Sur la base de l'expertise de l'équipe *Nanotech* du LPCNO[1] dans ce domaine, l'objectif de cette thèse est de développer une nouvelle génération de marqueurs sécurisés à base de *quantum dots* répondant à cette problématique.

Dans ce chapitre I, après l'introduction des concepts et enjeux de l'anti-contrefaçon et de la traçabilité, les critères du cahier des charges du marquage sécurisé visé sont établis. L'état de l'art des technologies de marquage utilisant des nano-objets photoluminescents est ensuite décrit et analysé. Enfin, les approches retenues pour répondre à l'objectif de cette thèse sont introduites.

I.1. Anti-contrefaçon et traçabilité combinées pour le domaine de la Défense

I.1.1. Définitions et concepts généraux

I.1.1.1. Contrefaçon et authentification

L'INPI[2] définit la contrefaçon comme la reproduction, l'imitation ou l'utilisation totale ou partielle d'un droit de propriété intellectuelle sans l'autorisation de son propriétaire. Il peut s'agir d'une marque, d'un modèle, d'un brevet, d'un droit d'auteur, d'un logiciel, d'un circuit intégré ou d'une obtention végétale. Il existe autant de contrefaçons que de types de créations. Nous ne nous sommes intéressés dans ces travaux de thèse qu'à la contrefaçon de produits « physiques » (par opposition aux logiciels, par exemple).

Comme le précise l'UNIFAB[3], la contrefaçon s'est accélérée depuis le début des années 2000, en étant notamment favorisée par la mondialisation des échanges commerciaux et par l'essor d'Internet et du commerce en ligne. Selon un rapport de l'OCDE[4] de 2019, les volumes de produits contrefaits ont ainsi augmenté de 10 % en valeur entre 2013 et 2016. En 2016, 3,3 % des flux mondiaux et 7 % des flux européens de marchandises étaient des biens contrefaits, ce qui représentait une valeur marchande de plus de 500 milliards de dollars [1]. Selon les Nations Unies, l'ampleur du marché global du faux est désormais comparable à celle des trafics de drogue, d'armes ou d'êtres humains [2].

[1] Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets
[2] Institut National de la Propriété Industrielle
[3] Union des fabricants pour la protection internationale de la propriété intellectuelle
[4] Organisation de Coopération et de Développement Économiques

De manière générale, les contrefacteurs cherchent à reproduire au mieux un produit officiel tout en affirmant ou en laissant présumer l'authenticité de la copie, de telle sorte à tromper le client. Afin d'en tirer profit, ils cherchent à minimiser leurs coûts en termes de matières premières et de procédés de fabrication, quitte à ne pas respecter les conformités nécessaires au bien du consommateur. La commercialisation des contrefaçons entraîne alors des effets économiques néfastes évidents [3], mais également des risques sanitaires pour les consommateurs (domaines alimentaire, cosmétique, pharmaceutique...), voire même des problématiques gouvernementales (domaines des documents d'identité [4], des équipements électroniques militaires [2], de l'armement [5]...). La contrefaçon est ainsi devenue un des moyens privilégiés de financement du terrorisme international.

Pour répondre à cette problématique, de plus en plus de technologies d'anti-contrefaçon émergent, autant dans le domaine de la recherche publique que privée. Parmi celles-ci, on trouve en grande majorité des « éléments d'authentification » de produits. Ils permettent à la personne qui inspecte le produit (dénommée « contrôleur ») de déterminer s'il s'agit d'un produit officiel ou d'une contrefaçon. Ces éléments sont souvent divisés en trois catégories (*overt*, *covert* et *forensic*), en fonction de l'expertise et des outils spécifiques nécessaires à l'authentification :

- Les éléments de type *overt* sont contrôlables avec les sens humains (principalement la vue, plus rarement le toucher ou l'odorat) sans nécessité d'outil supplémentaire. Ils s'adressent au grand public et aux consommateurs finaux qui peuvent facilement authentifier eux-mêmes leurs biens, sans connaissance spécifique supplémentaire. Exemples : hologrammes, encres et patchs optiquement variables (irisés, iridescents, thermochromiques…), filigranes…

- Les éléments de type *covert* sont contrôlables au moyen d'un outil supplémentaire facilement utilisable et transportable, allant de la simple loupe à une source lumineuse à spectre d'émission spécifique en passant par des capteurs d'images spécifiques. Ces éléments sont en général inconnus de l'utilisateur final. Ils ne peuvent pas être interprétés sans l'outil adapté et un minimum de connaissances. Exemples : encres invisibles (visibles avec une source UV et/ou un filtre optique), texte micrométrique voire nanométrique…

- Les éléments de type *forensic* sont uniquement contrôlables au moyen d'appareils de laboratoire ou d'équipements propriétaires. Leur usage s'adresse à un public d'experts (douaniers, corps de la police scientifique…) possédant des connaissances spécifiques précises. Exemples : ADN de synthèse, traceurs chimiques ou biologiques…

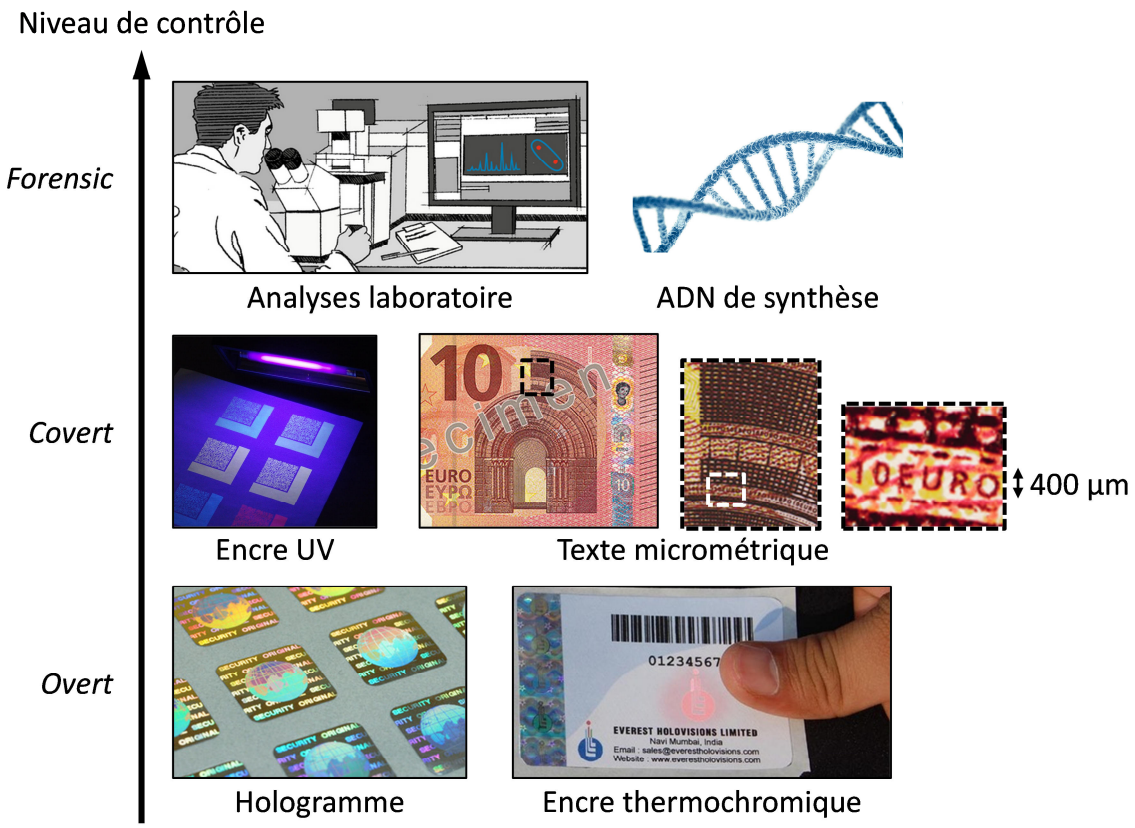


Figure I.1 : Illustration d'éléments d'authentification classés selon les trois catégories *overt*, *covert* et *forensic*. Adaptée de [4].

Le choix de l'une ou l'autre (ou de plusieurs) de ces catégories dépend donc d'abord du ou des contrôleurs ciblés : le personnel en interne, les agents sur le terrain, les douaniers, l'importateur, le distributeur, l'utilisateur final… On donnera ou ne donnera pas à ces personnes les informations nécessaires pour contrôler l'élément d'authentification en fonction des scénarii envisagés.

Cette classification en trois catégories ne préjuge pas de la performance qui dépend tout autant du dispositif lui-même que des outils, des protocoles de contrôle et des contrôleurs. Une solution « simple » sera peut-être plus efficace dans un contexte donné qu'une solution d'une complexité technique élevée. La performance d'un élément d'authentification réside en premier lieu dans la difficulté à le reproduire.

En effet, il est important de noter que si l'élément est facile à détecter par le plus grand nombre de personnes, il l'est également pour les contrefacteurs (cas *overt*). Ceux-ci peuvent alors reproduire l'élément d'authentification lui-même en plus de reproduire le produit ciblé (par exemple par rétro-ingénierie), ce qui fait revenir le problème à son point de départ. Inversement, si l'élément est complexe à détecter, et si l'outil permettant de le révéler est onéreux et nécessite des connaissances spécifiques, alors les contrefacteurs auront plus de

difficultés à le reproduire, ce qui rend l'authentification d'autant plus robuste (cas *forensic*). D'un autre point de vue, les éléments de type *forensic* sont souvent plus onéreux que ceux de type *overt* à mettre en œuvre et à contrôler pour les fabricants. Ces derniers doivent donc faire un choix de catégorie d'élément d'authentification en prenant en compte tous ces paramètres.

I.1.1.2. Traçabilité, identification et sérialisation

Pour un fabricant, la traçabilité (ou *Track & Trace*) est la capacité à suivre un produit tout au long de sa chaîne de vie, de l'approvisionnement en matières premières à sa mise au rebut et à son éventuel recyclage, en passant par sa production et sa consommation. Une traçabilité efficace est indispensable dans la gestion de la qualité de production. Si un problème de qualité est détecté sur un produit (en interne sur la chaîne de production ou en externe par un consommateur), son fabricant doit pouvoir rapidement prendre des mesures pour déceler l'origine de ce problème et le résoudre. Sans cela, il risque de créer un climat de méfiance chez les consommateurs ou les partenaires sociaux, ce qui entraînerait alors des pertes économiques évidentes. Or, pour certaines industries spécifiques (automobile, alimentaire, aéronautique, microélectronique…) confrontées à la mondialisation croissante de la production industrielle, il n'est pas rare que les composants d'un produit global soient fabriqués dans plusieurs usines à travers le monde entier, ce qui complexifie la mise en œuvre de la traçabilité et augmente les risques de problèmes de qualité. Pour répondre à cette problématique, une traçabilité efficace doit inclure des « éléments d'identification » du produit et des « éléments d'informations » le caractérisant.

I.1.1.2.a. Éléments d'identification

Les éléments d'identification permettent d'assigner un identifiant unique à chaque produit fabriqué afin de tous les différencier, de la même manière qu'une empreinte digitale. Cet identifiant unique est souvent répertorié dans une base de données. Deux familles d'identifiants sont généralement employées :

- Les identifiants de type « graphique » : ce sont des suites de symboles typographiques, souvent assignées de manière incrémentale à chaque produit fabriqué et inscrites sur leur surface, telles que les numéros de série.

- Les identifiants de type « *taggant* » : ce sont des matériaux incorporés au produit fabriqué et qui présentent chacun une signature unique dépendante de leur synthèse [6]. Cette signature correspond généralement à un spectre d'un phénomène physico-chimique plus ou moins complexe à analyser [7] : spectroscopies de

luminescence, spectrométries de masse (ICP-MS[5], GC-MS[6]...), spectroscopies des rayons X (de fluorescence XRF[7]...), spectroscopies moléculaires (RMN[8], Raman...), séquençage de l'ADN... En fonction de la technologie employée, les possibilités de combinaisons et donc de signatures uniques sont plus ou moins élevées, le séquençage de l'ADN étant la technologie la plus efficace sur ce point.

I.1.1.2.b. Éléments d'informations et sérialisation

En plus de son identifiant unique, il est souvent utile d'associer au produit des éléments d'informations le contextualisant et le caractérisant, tels que sa date et son lieu de fabrication, son état, ses caractéristiques techniques, ses risques potentiels… Ces informations peuvent être associées au produit de deux façons [3] :

- Elles peuvent être de type « *online* », c'est-à-dire écrites et stockées dans la base de données répertoriant tous les identifiants uniques. Il suffit alors de spécifier l'identifiant analysé sur le produit dans la base de données pour pouvoir récupérer les informations associées, et pour potentiellement les modifier et/ou en ajouter.

- Elles peuvent être de type « *offline* », c'est-à-dire écrites et stockées à même le produit. Ce type d'association est utile dans le cas où il n'est pas possible d'avoir accès en permanence à la base de données.

Le type *offline* peut s'avérer assez limitant si l'on souhaite inscrire un grand nombre d'informations et/ou si les produits présentent des surfaces de quelques millimètres carrés seulement, comme dans le domaine de la microélectronique. Des techniques dites « de sérialisation » ont été développées à cet effet. Elles permettent de coder de grandes quantités d'informations sous un format plus compact. Deux des plus connues et des plus utilisées sont les codes-barres et les radio-étiquettes, qui consistent à coder des caractères numériques et/ou alphanumériques :

- Les codes-barres codent les caractères sous une forme géométrique compacte et graphique constituée de barres, carrés, points, hexagones… Il en existe des milliers permettant de coder de 8 à 7089 caractères, les plus connus étant les codes-barres de type EAN[9] (utilisés dans les commerces de grande distribution) et les QR codes

[5] *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* / spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
[6] *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* / chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
[7] *X-Ray Fluorescence spectroscopy*
[8] Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire
[9] *European Article Numbering*

(leur principe de fonctionnement est détaillé dans l'Annexe A). Le décodage est réalisé à l'aide d'un capteur optique.

- Les radio-étiquettes (ou puces de radio-identification RFID[10]) contiennent une puce électronique dans laquelle sont codés les caractères sous forme de bits numériques. La capacité maximale de stockage de la mémoire de la puce est de 128 kilooctets soit 64000 caractères environ. Le décodage est réalisé par un transfert d'énergie électromagnétique entre cette radio-étiquette et un lecteur RFID : le lecteur envoie une onde électromagnétique à l'étiquette qui s'active et qui lui renvoie l'information stockée.

I.1.2. Exemples de problématiques de contrefaçon et de traçabilité dans des domaines liés à la Défense

I.1.2.1. La contrefaçon de composants électroniques

L'industrie microélectronique fait face depuis le début des années 2000 à l'augmentation considérable des cas de vols, de copies illégales et de contrefaçons de composants électroniques (la contrefaçon est estimée de 7 à 10 % du marché mondial des semi-conducteurs [8,9]). Au-delà des aspects économiques et sociaux précédemment décrits, cette contrefaçon impacte également le matériel microélectronique embarqué dans des systèmes complexes liés à des domaines d'applications sensibles (militaire, aérospatial…). Ainsi, en 2012, un rapport officiel du sénat américain a décrit un exemple de cycle d'approvisionnement non contrôlé qui a conduit à l'introduction d'un transistor contrefait dans le système de missiles d'un hélicoptère de l'US Navy [10]. Un tel système coûtant 12 millions de dollars peut donc être compromis par un composant contrefait coûtant 2 dollars.

Ce contrôle défectueux provient des nombreuses menaces de vols (et donc de potentielles contrefaçons) présentes tout au long du cycle de vie d'un composant électronique, en particulier lors de son recyclage illégal. Ces derniers sont récupérés et « maquillés » pour paraître comme neufs avant d'être réinjectés dans le circuit d'approvisionnement. Ce maquillage consiste à effacer les éléments d'informations visibles sur le composant et à en inscrire d'autres, parfois même avec de nouvelles références afin de faire croire que la technologie du composant maquillé est une technologie plus récente [2]. Dans ce cas, un élément d'authentification même caché (par exemple, un point unique d'encre « invisible ») ne suffit pas à détecter la contrefaçon, puisque le contrôleur ne peut pas faire le lien entre celui-ci, conservé pendant le maquillage, et les éléments

[10] *Radio frequency identification*

d'informations ajoutés ou transformés lors du maquillage. Une solution serait de structurer cet élément d'authentification invisible sous la forme d'un élément d'informations supplémentaire, par exemple de type codes-barres. Le contrôleur pourrait alors comparer cet élément d'informations caché avec ceux issus du maquillage, et constater la contradiction entre les deux. L'industrie microélectronique est encore à la recherche de telles technologies pour marquer à grande échelle et de manière cachée des composants électroniques millimétriques [2].

I.1.2.2. La traçabilité des armes et des munitions

De nombreux rapports gouvernementaux indiquent que le traçage des armes et des munitions est un outil extrêmement utile sur le terrain de conflits armés [5,11–13]. Grâce à des éléments de traçabilité (identification et/ou informations), les militaires peuvent en effet remonter à l'origine d'armes transférées dans des circuits illicites voire terroristes lorsque ces armes sont récupérées sur le terrain. Cependant, ces rapports indiquent une augmentation de la proportion d'armes et de munitions dont le numéro de série a été falsifié ou effacé pour justement éviter que les forces gouvernementales ne remontent les circuits illégaux. Ces numéros de série sont en effet trop facilement visibles (et donc endommageables) car ils sont généralement réalisés par estampage, moulage ou gravure au laser.

Une solution serait de camoufler ces éléments de traçabilité en utilisant des technologies issues des éléments d'authentification de type *covert* ou *forensic*. Depuis le début des années 2000, les rapports gouvernementaux préconisent justement de réaliser un marquage de traçabilité « caché » en plus du marquage « classique » visible, par exemple en utilisant des traceurs chimiques [13]. Les rapports récents de 2014 indiquent cependant que ces recommandations n'ont pas encore été prises au sérieux par les instances gouvernementales. Celles-ci n'ont en effet pas encore trouvé de technologies viables pour marquer de manière cachée des produits millimétriques et courbés tels que les munitions [11].

I.1.3. Contexte et objectif des travaux de thèse

Les deux exemples précédents montrent que les acteurs de la Défense sont à la recherche de solutions couplant à la fois des éléments d'anti-contrefaçon et des éléments de traçabilité. **Une approche possible consiste à structurer des éléments d'authentification possédant des propriétés de photoluminescence sous la forme de « marqueurs graphiques ».** Ces derniers, que nous appellerons « marqueurs » dans la suite de ce manuscrit, peuvent être des symboles typographiques, du texte, des logos, des codes-barres et QR codes…

Cette solution combine plusieurs éléments d'anti-contrefaçon et de traçabilité :

- La photoluminescence est un phénomène détectable par l'œil humain à condition de posséder la source d'excitation adaptée voire même le capteur d'images adapté dans le cas d'une émission hors du domaine du visible. Sans ces outils, le marqueur reste invisible à tout contrôleur, qu'il soit animé de bonnes ou de mauvaises intentions. Elle sert donc d'abord d'élément d'authentification de type *covert*, plus ou moins difficile à contrôler en fonction du domaine d'émission (UV, visible ou IR).

- La photoluminescence correspond également à une signature physico-chimique unique sous la forme d'un spectre d'émission contrôlable en laboratoire par spectroscopie de luminescence. Elle sert donc aussi d'élément d'authentification de type *forensic* et d'élément d'identification de type *taggant*.

- La structuration sous la forme de marqueurs peut servir à la fois d'élément d'identification de type graphique et d'élément d'informations pouvant être sérialisées.

Depuis 2012, l'équipe *Nanotech* du LPCNO s'intéresse à l'élaboration de marqueurs à base de nano-objets colloïdaux photoluminescents par le procédé de nanoxérographie (*i.e.* par piégeage électrostatique dirigé de ces nano-objets colloïdaux sur des surfaces) [4,14–18]. Forte de cette expérience, elle a souhaité adresser les problématiques spécifiques de marquage des produits sensibles liés à la Défense en proposant de nouvelles générations de marqueurs sécurisés. C'est dans ce contexte que se sont placés ces travaux de thèse financés par l'AID[11].

I.1.4. Cahier des charges des marqueurs

I.1.4.1. Nano-objets photoluminescents

Dans le cadre du terrain militaire, l'AID est particulièrement intéressée par une émission de photoluminescence dans le domaine de l'infrarouge proche (*Short-Wave InfraRed* ou SWIR) entre 900 et 1700 nm. Dans cette gamme de longueurs d'onde, l'émission de photons n'est en effet pas détectable par l'œil humain sans un outil adapté, ce qui limite particulièrement le risque de détection non souhaitée. À l'inverse, les acteurs de la Défense sont habitués à utiliser ce type d'outils (tels que des lunettes thermiques SWIR) onéreux et peu disponibles pour le grand public. **Nous avons donc choisi d'élaborer un marquage à deux types d'émissions de photoluminescence (non couplées) pour deux niveaux de**

[11] Agence de l'Innovation de Défense : service à compétence nationale rattaché à la Direction Générale de l'Armement (DGA) du ministère français des Armées

sécurité différents : un premier type d'émission « facile » à détecter dans le domaine du visible (de type *covert* « simple ») et un deuxième type d'émission camouflée dans le domaine de l'infrarouge proche (de type *covert* « expert »).

Que ce soit pour le niveau simple comme pour le niveau expert, il est nécessaire que la lecture de l'émission de photoluminescence puisse se faire par un soldat en mission sur le terrain militaire. Pour cela, les nano-objets photoluminescents à sélectionner doivent remplir les conditions suivantes : (i) présenter un rendement quantique de photoluminescence[12] (QY pour *Quantum Yield*) suffisamment élevé pour ne pas avoir besoin d'une source d'excitation très puissante et (ii) présenter un décalage de Stokes[13] suffisamment élevé pour permettre une séparation et donc une détection aisées de la lumière d'émission par rapport à la lumière d'excitation.

I.1.4.2. Technique de structuration

La technique de structuration[14] des nano-objets photoluminescents à sélectionner doit respecter quatre critères du cahier des charges :

- Atteindre des tailles de motifs de marqueurs suffisamment réduites (micrométriques voire submicrométriques) afin de (i) pouvoir marquer des produits présentant des surfaces de quelques millimètres carrés seulement (munitions, composants électroniques...), (ii) pouvoir inscrire de grandes quantités d'informations à la surface de ces produits et (ii) camoufler plus facilement le marqueur et ainsi accroître la difficulté à le détecter pour les personnes non autorisées.

- Permettre à la fois (i) d'envisager un développement de type industriel à grande échelle et haute cadence (*i.e.* réaliser en parallèle un grand nombre de marqueurs en un temps limité) et (ii) de marquer un produit unitaire « à la main » sans devoir recourir à des appareils encombrants ou de haute technicité.

- Permettre l'intégration des marqueurs sur la plus large gamme possible de matières (métal, plastique, textile...) et de surfaces (planes/courbes, rigides/souples...), les marqueurs intégrés étant idéalement indélébiles et indissociables du produit qu'ils marquent afin d'éviter qu'ils soient effacés ou enlevés.

[12] Rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés (en %)
[13] Écart de longueur d'onde entre le pic d'absorption (pic excitonique) et le pic d'émission de photoluminescence (en nm)
[14] Le terme « technique de structuration » désigne tout procédé permettant l'agencement de nano-objets sur une surface sous la forme de marqueurs.

- Être versatile vis-à-vis des nano-objets considérés, c'est-à-dire pouvoir interchanger à façon les nano-objets constituant le marqueur sans devoir remettre en cause l'ensemble du procédé de structuration. Il est en effet toujours intéressant de pouvoir régulièrement changer de nano-objets pour prévenir et devancer d'éventuelles détections et imitations par rétro-ingénierie par des contrefacteurs, et ce tout en évitant des coûts et délais supplémentaires.

I.1.4.3. Marqueur global

Deux critères du cahier des charges doivent être respectés à la fois par les nano-objets et par leur technique de structuration :

- Garantir une robustesse du marqueur pour résister à une large gamme de températures (au minimum entre -40 et +85 °C, idéalement entre -55 et +125 °C) et à des contraintes environnementales sévères (utilisation et sollicitation mécanique intensives du produit marqué) afin de couvrir le plus possible d'applications liées à la Défense.

- Protéger au mieux l'utilisateur et l'environnement d'une éventuelle toxicité du marqueur (due entre autres aux nano-objets potentiellement toxiques par leur taille et/ou leur composition).

I.2. État de l'art des marqueurs à base de nano-objets colloïdaux photoluminescents

I.2.1. Nano-objets colloïdaux photoluminescents appliqués à la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité

La littérature scientifique fait état d'une large variété de nano-objets utilisés dans l'anti-contrefaçon pour leurs propriétés de photoluminescence, tels que les nanoparticules (NPs) dopées aux ions lanthanides [18–33], les *quantum dots* (QDs) [34–43], les matériaux de type pérovskite sous forme de NPs [44–48], les *polymer dots* (PDs) [49,50], les matériaux de type *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) sous forme de NPs [44,45,51–61] ou encore les *carbon dots* (CDs) [62–76]. Une attention particulière a été portée sur les NPs dopées aux ions lanthanides et les QDs qui sont les plus utilisés dans la littérature, ainsi que sur les MOFs à l'échelle nanométrique et les CDs qui sont les plus cités parmi ceux attendus pour la prochaine génération de marqueurs.

I.2.1.1. Nanoparticules dopées aux ions lanthanides

Cette classe de nano-objets se présente généralement sous la forme de nanocristaux inorganiques (souvent fluorés : $NaYF_4$ ou CaF_2) dopés aux ions lanthanides. Les lanthanides sont au nombre de quinze (europium Eu, erbium Er, terbium Tb, thulium Tm…), et forment avec le scandium et l'yttrium la famille des terres rares. En tant que nano-objets photoluminescents, ces NPs présentent notamment des pics d'émission fins (FWHM[15] pouvant descendre en-dessous de 10 nm [19]) et de bonnes photostabilités thermique et chimique [77,78].

En tant que technologies d'anti-contrefaçon, ces NPs sont principalement employées pour leur propriété non-conventionnelle d'UCPL[16] [18,20–25] : la source d'excitation se situe généralement dans le domaine de l'infrarouge proche et permet d'obtenir une émission dans les domaines de l'infrarouge proche, du visible voire même des ultraviolets. Cette excitation non triviale par une source SWIR (contrairement à une excitation par lampe UV plus répandue) fait de ces NPs des nano-objets de choix pour élaborer des marqueurs difficiles à détecter par les contrefacteurs. Cet argument est renforcé par leurs très faibles rendements quantiques (QY) d'UCPL (ils ne dépassent jamais 5 % et sont généralement autour de 1 % dans la littérature) qui rendent l'émission des marqueurs indétectable sans une source d'excitation puissante.

[15] *Full Width at Half Maximum* / Largeur à mi-hauteur (en nm)
[16] *UpConversion PhotoLuminescence* / photoluminescence par conversion ascendante de photons (décalage anti-Stokes)

Pour complexifier encore plus les marqueurs et les rendre d'autant plus robustes, les travaux récents (milieu des années 2010) combinent dans un même marqueur des NPs dopées avec différents ions lanthanides, certaines présentant des émissions de type UCPL et d'autres de type PL[17] [19,26–33]. Le marqueur présente alors plusieurs émissions de longueurs d'onde différentes, chacune n'étant visible qu'avec la source d'excitation appropriée : on parle de photoluminescence « multimode ». Pour ce type de NPs, cette propriété provient principalement de leurs dopages aux ions lanthanides, qui peuvent être combinés pour obtenir d'autant plus de signatures uniques. La Figure I.2 illustre un exemple représentatif de ces possibilités de combinaisons.

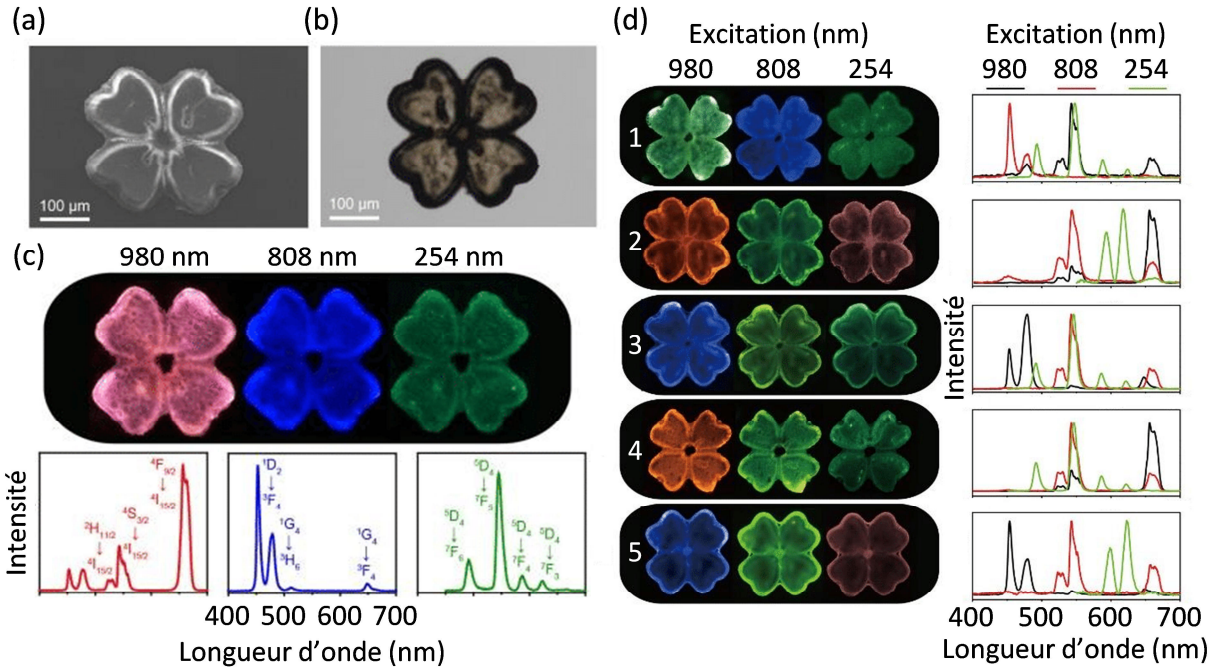


Figure I.2 : Images (a) de microscopie électronique à balayage (MEB) et (b) de microscopie optique en champ clair d'un motif en forme de trèfle à quatre feuilles formé par un composite à base de résine photosensible (SU-8) et de trois types de NPs dopées aux ions lanthanides ($NaYF_4$@$NaYbF_4$:Er@$NaYF_4$, $NaYF_4$:Yb/Tm@$NaYF_4$:Yb/Nd@$NaYF_4$, et $NaGdF_4$:Ce/Tb), structuré par photolithographie. (c) et (d) Images de microscopie optique de fluorescence et spectres d'émission de photoluminescence correspondants sous des excitations respectives à 980 nm, 808 nm et 254 nm (c) pour le motif de (a), et (d) pour d'autres combinaisons de NPs. Adaptée de [19].

La Figure I.2 présente un composite à base de résine photosensible (de type SU-8) dans laquelle ont été incorporés trois types de NPs dopées avec des ions lanthanides différents. Ce composite a été structuré sous la forme d'un trèfle à quatre feuilles par des techniques classiques de photolithographie. Parmi les trois types de NPs incorporées, deux types

[17] *PhotoLuminescence* / photoluminescence par conversion descendante de photons (décalage de Stokes)

présentent une émission de type UCPL (excitations à 980 nm et 808 nm avec des QY respectifs de 0,5 % et 0,1 %) et le dernier type présente une émission de type PL (excitation à 254 nm avec un QY de 90 %). Sur ce même motif, en modifiant seulement la source d'excitation, on observe ainsi trois émissions différentes dans le domaine du visible (Figure I.2.c). D'autres possibilités de combinaisons sont présentées sur la Figure I.2.d, obtenues en utilisant les mêmes types de NPs que pour la Figure I.2.c mais en faisant varier les concentrations des dopants. Ces travaux montrent la grande diversité des couplages excitation/émission qu'il est possible de réaliser avec ce type de NPs, que ce soit par PL ou par UCPL.

I.2.1.2. *Quantum dots*

Les *quantum dots* (QDs) ou « boîtes quantiques » ont été découverts au début des années 1980 [79]. Ils sont généralement préparés à partir des éléments des colonnes 12 à 16 du tableau périodique, tels que le cadmium, le mercure, le plomb, l'indium, le sélénium ou encore le tellure. La plupart de ces éléments sont des métaux lourds, ce qui rend les QDs particulièrement toxiques. Les QDs sont définis comme des nanoparticules ou des nanocristaux sphériques présentant des dimensions inférieures à celle du rayon de Bohr de l'exciton du matériau les constituant, ce qui induit un phénomène de « confinement quantique » responsable de leurs propriétés de photoluminescence [80,81]. En tant qu'éléments d'anti-contrefaçon, les QDs sont utilisés pour plusieurs raisons [82] :

- Des rendements quantiques généralement très élevés pouvant atteindre 90 %, et ce dans tout le domaine du visible.
- Une durée de vie de leurs propriétés de photoluminescence pouvant aller jusqu'à plusieurs années.
- La possibilité d'exciter simultanément différents types de QDs (et donc d'obtenir autant d'émissions de longueurs d'onde différentes) avec une seule et même source d'excitation.
- Des pics d'émission fins (FWHM pouvant descendre à 20 nm) et parfaitement symétriques.
- Des longueurs d'onde d'émissions couvrant tout le spectre des UV aux IR en passant par le visible.
- Pour un même type de QDs, il suffit de changer sa taille de quelques nanomètres pour obtenir une variation de la longueur d'onde d'émission de plusieurs dizaines de nanomètres.

La Figure I.3 illustre un exemple représentatif de ces performances atteignables avec les QDs.

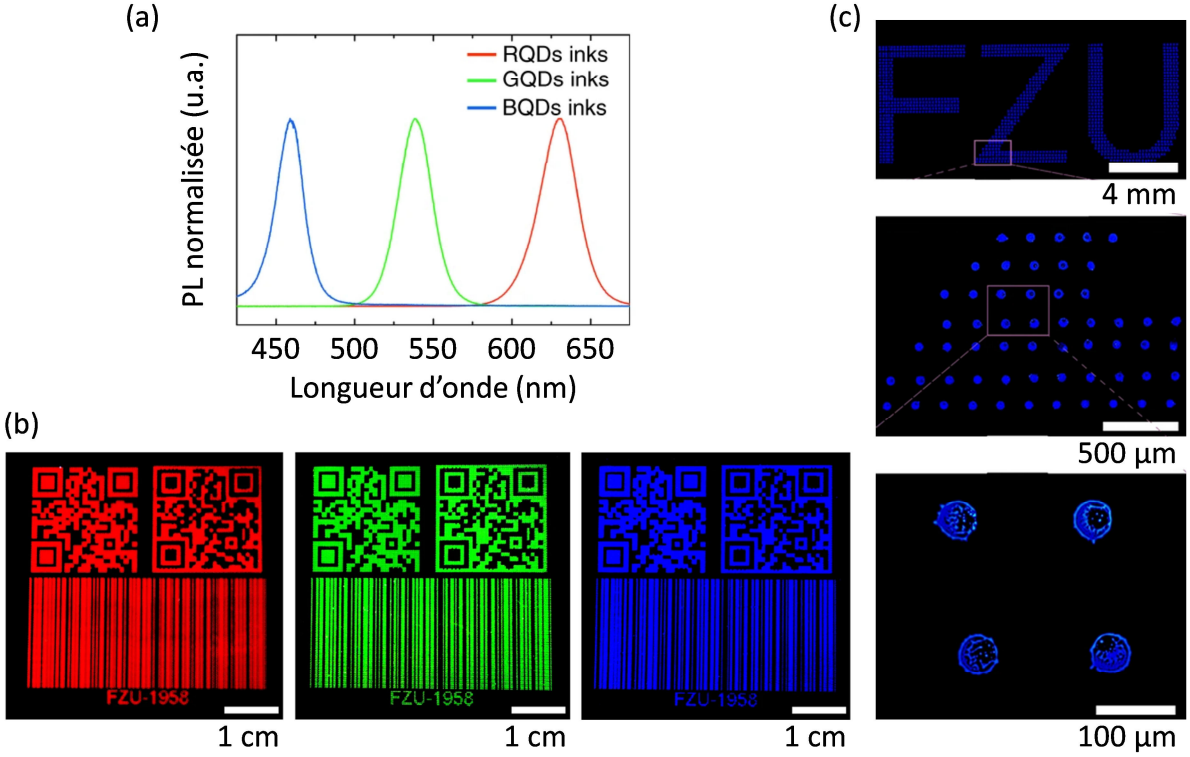


Figure I.3 : (a) Spectres normalisés d'émission de photoluminescence de trois types de QDs (ZnCdS/CdZnS, ZnCdSe/CdZnS et CdSe/CdS/CdZnS) sous une excitation à 375 nm. (b) et (c) Images de microscopie optique de fluorescence de marqueurs structurés par impression par jet d'encres colloïdales formulées à partir de ces QDs, chaque marqueur étant constitué par des milliers de « points » de 50 µm de diamètre environ. Adaptée de [34].

La Figure I.3 présente les caractéristiques de photoluminescence et la structuration sous forme de marqueurs par impression par jet d'encre (*inkjet printing*) de trois encres colloïdales à base de QDs. On observe sur la Figure I.3.a que ces QDs présentent des émissions parfaitement distinctes dans le bleu, le vert et le rouge (459 nm, 532 nm et 631 nm) sous une excitation à 375 nm, et ce avec des pics d'émission très fins (FWHM de 20 nm, 24 nm et 28 nm respectivement) et des QY très élevés (75 %, 90 % et 80 % respectivement). Leur structuration a permis de réaliser des marqueurs présentant des émissions très pures et intenses (Figure I.3.b). Puisque les trois couleurs RGB ont été ainsi obtenues, il est théoriquement possible d'atteindre toutes les couleurs de la palette du visible avec au minimum un QY de 75 % et une FWHM de 28 nm, ce qui est unique dans la littérature. Les marqueurs développés dans ces travaux n'ont montré aucune diminution d'intensité de photoluminescence après plusieurs mois, ce qui prouve également la très bonne photostabilité de ce type de nano-objets photoluminescents.

I.2.1.3. *Metal-Organic Frameworks* à l'échelle nanométrique

Les matériaux de type *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) également appelés « polymères de coordination » sont une classe relativement récente de matériaux hybrides inorganiques-organiques synthétisés à partir d'ions (ou de *clusters*) métalliques et de ligands organiques. Les MOFs peuvent présenter des émissions de photoluminescence pouvant couvrir tout le spectre (UV, visible, SWIR). Ces émission peuvent provenir de quatre origines différentes [82] :

- Émission directe de la part des ions métalliques et/ou des ligands organiques.
- Émission après transfert de charge de type « métal → ligand » ou « ligand → métal ».
- Si les ions métalliques de la structure du MOF sont des ions lanthanides, des émissions similaires à celles des NPs dopées aux ions lanthanides peuvent être observées.
- La majorité des MOFs présente une structure poreuse (de taille nanométrique), ce qui peut leur permettre d'intégrer un ou plusieurs hôtes photoluminescents tels que des fluorophores organiques, des matériaux de type pérovskite sous forme de NPs ou encore des ions lanthanides.

Toutes ces possibilités d'émissions peuvent être combinées pour démultiplier les combinaisons de signatures uniques, ce qui rend les MOFs prometteurs en tant que matériaux photoluminescents pour la lutte anti-contrefaçon. En tant que nanomatériaux, ils n'ont cependant encore été que très peu utilisés car leur structuration à l'échelle nanométrique est non triviale [51,83]. Leur utilisation sous forme de nano-objets n'a ainsi commencé à apparaître dans la littérature que depuis le milieu des années 2010. De plus, la majorité de ces travaux les utilise couplés avec des ions lanthanides [52–60] ou avec d'autres hôtes photoluminescents [44,45], ce qui diffère peu des résultats présentés dans les autres sections en termes de possibilités de photoluminescence. À notre connaissance, très peu de ces travaux utilisent uniquement la structure des MOFs en tant que matériau photoluminescent [61]. La Figure I.4 illustre un exemple représentatif de tels travaux.

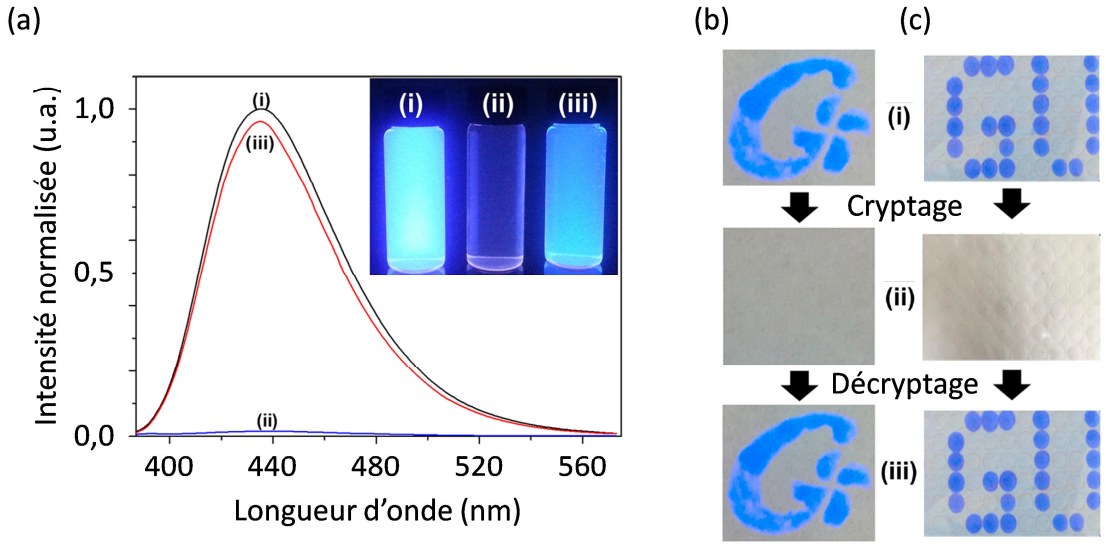


Figure I.4 : (a) Spectres normalisés d'émission de photoluminescence d'un type de MOFs sous forme de NPs ((i) NH_2-MIL-125(Ti), (ii) NH_2-MIL-125(Ti)@Pb^{2+} et (iii) NH_2-MIL-125(Ti)@EDTA-Pb^{2+}) et photographie des dispersions colloïdales correspondantes sous une excitation *via* une lampe UV (260-360 nm). (b) et (c) Photographies d'une feuille de papier sous une excitation *via* une lampe UV (260-360 nm) sur laquelle ont été écrits des caractères (b) *via* un tampon par *stamping* et (c) *via* un stylo par écriture manuscrite : (i) écriture avec les NPs de NH_2-MIL-125(Ti), (ii) cryptage par ajout d'une solution à base d'ions Pb^{2+} et (iii) décryptage par ajout d'une solution d'EDTA[18]. Adaptée de [61] (N.B. : aucune échelle n'est indiquée pour les photographies).

La Figure I.4 présente l'application en tant que marqueur d'une encre colloïdale aqueuse composée d'un type de MOFs à base de *clusters* de titane et de ligands possédant un groupe amine, structuré sous forme de NPs et appelé « NH_2-MIL-125(Ti) ». On observe sur la Figure I.4.a que ces NPs présentent une émission de photoluminescence dans le bleu (à 435 nm) sous une excitation UV (à 335 nm pour les spectres d'émission et avec une source émettant entre 260 et 360 nm pour la photographie). Cette émission est due à un phénomène de transfert de charge de type « ligand → métal » et présente un QY de 47 % et une FWHM de 60 nm environ (cas (i)). On observe une extinction quasi totale de cette émission (ou *quenching*) lorsqu'une solution à base d'ions Pb^{2+} est ajoutée dans la dispersion colloïdale de ces NPs (cas (ii)), puis son rétablissement quasi total lorsqu'une solution d'EDTA est ajoutée à l'ensemble (car les ions Pb^{2+} sont transférés de la structure du MOF vers l'EDTA ; cas (iii)). Les Figures I.4.b et I.4.c présentent un exemple d'utilisation de ce cycle d'extinction/rétablissement de photoluminescence pour développer un cycle de cryptage/décryptage d'un marqueur. L'encre de base a été déposée sur une feuille de papier sous la forme d'un symbole « G » par *stamping* et de caractères « GU » par écriture

[18] Acide ÉthylèneDiamineTétraAcétique

manuscrite. Ceux-ci sont invisibles dans des conditions de lumière ambiante et visibles sous une excitation *via* une lampe UV (260-360 nm). Ils deviennent totalement invisibles (même sous excitation UV) par ajout de la solution à base d'ions Pb^{2+} sur la feuille, puis reviennent à leur état initial par ajout de la solution d'EDTA. Ce cycle de cryptage/décryptage a été réalisé 5 fois de suite tout en conservant une émission d'intensité égale à 80 % de l'intensité initiale après le 5ème cycle. Ces travaux démontrent les propriétés prometteuses des MOFs sous forme de NPs en tant que technologies d'anti-contrefaçon, bien que leur structuration à l'échelle nanométrique soit encore en plein développement.

I.2.1.4. *Carbon dots*

Les *carbon dots* (CDs) sont des nanoparticules considérées comme dérivées des QDs et fabriquées à partir de carbone. Ils incluent également la sous-catégorie des *graphene dots* (GDs). Ils ont été rapportés pour la première fois dans la littérature par Xu *et al.* en 2004 [84], et le terme « *carbon quantum dots* » a été spécifié pour la première fois en 2006 par Sun *et al.* pour désigner des nanoparticules fluorescentes à base de carbone [85]. En tant qu'éléments d'anti-contrefaçon, les CDs présentent globalement les mêmes propriétés que les QDs, cependant sans atteindre les performances de ces derniers (par exemple, le QY maximal référencé dans la littérature pour les CDs est de 75 %, mais pour une seule longueur d'onde d'émission seulement [68]). Un des avantages majeurs des CDs par rapport aux autres types de nano-objets réside dans leur synthèse à base d'éléments biosourcés (coton, œuf, miel, fruits…) induisant une toxicité extrêmement faible et un coût moindre.

Un autre intérêt réside dans leurs propriétés d'émissions originales et uniques telles que la possibilité de photoluminescence multimode « triple » illustrée sur la Figure I.5.

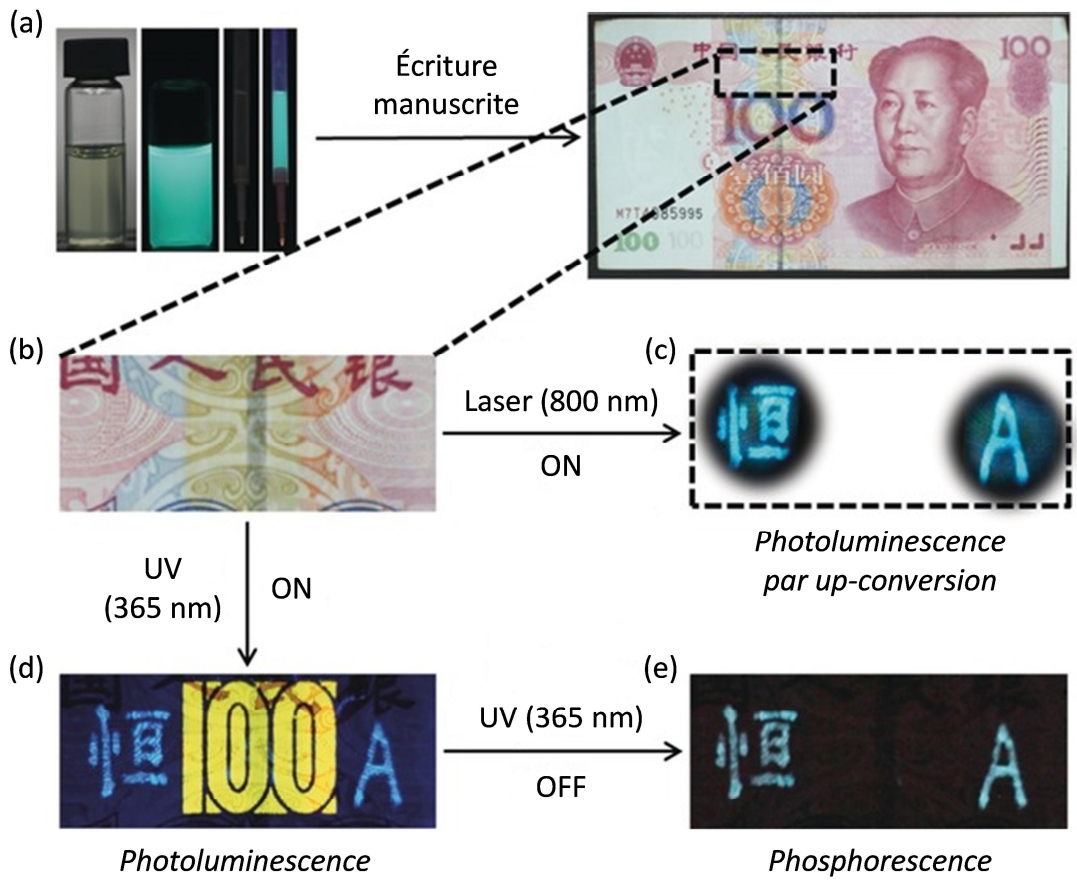


Figure I.5 : (a) Photographies d'une encre colloïdale aqueuse composée d'un seul type de CDs (*m*-CDs-PVA) sous lumière ambiante et sous une excitation *via* une lampe UV (365 nm), dans un pilulier et dans la cartouche d'un stylo à bille. (b) Image de microscopie optique en champ clair d'un billet de banque sur lequel ont été écrits des caractères *via* ce stylo par écriture manuscrite. (c), (d) et (e) Images de microscopie optique de fluorescence de ce billet sous des excitations à (c) 800 nm et (d) 365 nm, respectivement, et (e) après arrêt de l'excitation à 365 nm. Adaptée de [76].

La Figure I.5 présente l'application en tant que marqueur d'une encre colloïdale à base de CDs synthétisés à partir de *m*-phénylènediamine, dispersés dans une solution aqueuse de poly(alcool vinylique) (PVA) et appelés « *m*-CDs-PVA ». Cette encre a été déposée sous la forme de caractères sur un billet de banque par écriture manuscrite *via* un stylo à bille. On observe que les caractères sont invisibles dans des conditions de lumière ambiante (Figure I.5.b), mais qu'ils révèlent trois modes d'émissions de photoluminescence différents en étant excités dans des conditions spécifiques. Une émission de type UCPL (à 512 nm) est d'abord observée sous une excitation à 800 nm (Figure I.5.c). Une autre émission de type PL (à 485 nm) est également observée sous une excitation à 365 nm (Figure I.5.d). Dans ce cas, on observe aussi l'émission de photoluminescence dans le jaune du nombre « 100 » déjà présent de manière officielle sur le billet de banque. Enfin, après l'arrêt de l'excitation à 365 nm (Figure I.5.e), on observe une émission rémanente (à 506 nm) spécifique d'un phénomène de phosphorescence (contrairement au nombre « 100 » qui disparaît instantanément).

La photoluminescence du marqueur à base de NPs dopées aux ions lanthanides et présentée sur la Figure I.2 a nécessité un mélange de trois types de NPs différents pour être qualifiée de « multimode ». Dans les travaux présentés sur la Figure I.5, la photoluminescence multimode triple (UCPL, PL et phosphorescence) est obtenue avec un seul et même type de CDs, ce qui est quasiment unique dans la littérature. Ces travaux démontrent les propriétés prometteuses des CDs en tant que technologies d'anti-contrefaçon, bien que l'origine de ces propriétés ne soit pas encore tout à fait connue.

I.2.1.5. Bilan

Le Tableau I.1 récapitule les différentes caractéristiques issues de l'état de l'art des nano-objets colloïdaux photoluminescents structurés sous forme de marqueurs et appliqués à la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité.

	NPs dopées aux ions lanthanides	***Quantum dots***	**MOFs à l'échelle nanométrique**	***Carbon dots***
Types d'émissions	UCPL principalement et PL	PL principalement	PL et UCPL	PL principalement, UCPL et phosphorescence
Spectre d'émission (nm)	380 - 1550	300 - 2500	320 - 1650	300 - 1300
QY maximal (%)	5 (UCPL) 75-90 (PL)	90	47	75
FWHM minimale (nm)	10	20	60	30
Photostabilité	Bonne	Excellente	N/A	Moyenne
Matières premières	Terres rares	Métaux lourds en général	Ions métalliques et ligands organiques	Biosourcées
Toxicité	Moyennement toxiques	Toxiques si métaux lourds	Dépend des ions métalliques	Non toxiques
État des connaissances	Synthèses robustes et mécanismes d'émission connus	Synthèses robustes et mécanismes d'émission connus	Réduction des MOFs à l'échelle nanométrique encore complexe	Synthèses en cours de développement et mécanismes d'émission non totalement compris

Tableau I.1 : Caractéristiques des nano-objets colloïdaux photoluminescents structurés sous forme de marqueurs et appliqués à la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité.

À notre connaissance, quasiment tous les travaux de la littérature ont développé des marqueurs présentant une émission dans le domaine du visible. Bien qu'elle soit demandée et prometteuse dans le domaine de l'anti-contrefaçon [86], et en particulier dans le contexte militaire de ces travaux de thèse, l'émission dans le domaine de l'infrarouge proche (SWIR) n'a été que peu utilisée, que ce soit avec des NPs dopées aux ions lanthanides [31,87], des QDs [43], des MOFs à l'échelle nanométrique (l'émission dans le SWIR n'étant toujours présente que grâce à des ions lanthanides) [55,58,88] ou encore des CDs [89].

I.2.2. Techniques de structuration de nano-objets colloïdaux photoluminescents sous la forme de marqueurs

Les principales techniques de structuration répertoriées dans la littérature sont schématisées sur la Figure I.6 et regroupées selon trois catégories :

(a) Les techniques de structuration *via* des encres colloïdales : les nano-objets doivent être formulés sous la forme d'une « encre » colloïdale spécifique uniquement adaptée à ces techniques.
(b) Les techniques permettant de structurer les nano-objets directement à partir de leur dispersion colloïdale (*i.e.* sans formulation spécifique).
(c) Les techniques de structuration de composites à base de nano-objets : après leur synthèse, les nano-objets sont incorporés au sein d'une matrice viscoélastique, puis le composite nouvellement formé est structuré par ces techniques.

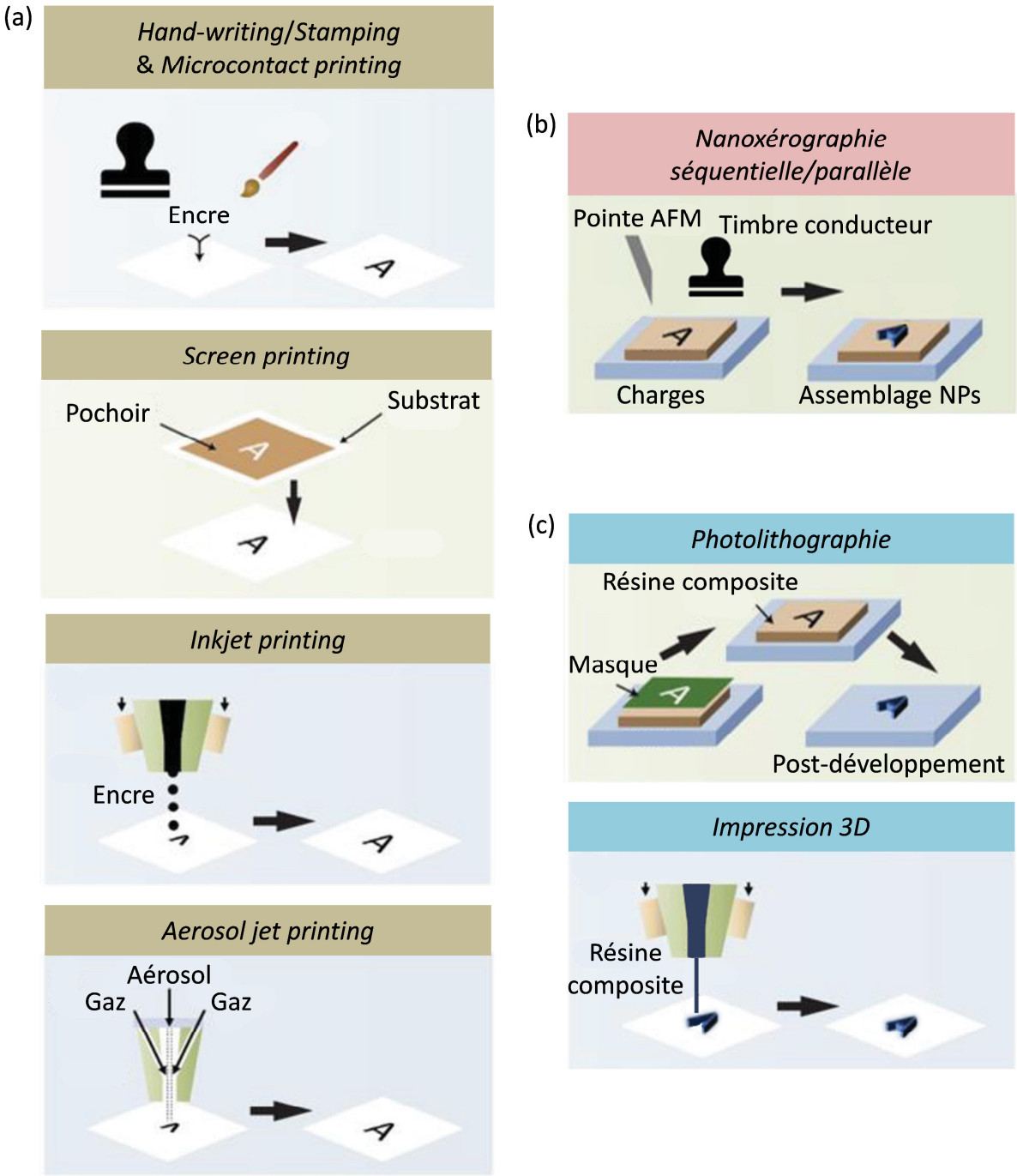


Figure I.6 : Principales techniques de structuration de nano-objets colloïdaux photoluminescents sous la forme de marqueurs appliqués à la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité. Adaptée de [90].

Parmi toutes ces techniques, certaines permettent d'intégrer le marqueur directement sur le produit à marquer, et d'autres nécessitent une étape intermédiaire (*i.e.* le marqueur ne peut pas être intégré directement, il doit être structuré sur un substrat intermédiaire puis être transféré sur le produit à marquer). Nous utiliserons les termes « intégration directe » et « étape de transfert » pour différencier ces deux cas. Les techniques permettant une intégration directe peuvent évidemment être appliquées sur un substrat intermédiaire pour

effectuer une étape de transfert si cela est nécessaire (l'inverse n'étant par définition pas possible).

I.2.2.1. Techniques de structuration *via* des encres colloïdales

La grande majorité des techniques de structuration employées dans le domaine de l'anti-contrefaçon utilise les nano-objets formulés sous la forme d'encres colloïdales (Figure I.6.a) [82,90] :

- L'écriture manuscrite (*hand-writing*) ou grâce à un tampon (*stamping*) est la moins chère et la plus facile à mettre en œuvre pour marquer rapidement toutes sortes de matériaux et de surfaces. Un pinceau, stylo, ou encore tampon est simplement chargé ou imbibé avec l'encre colloïdale puis appliqué sur la surface à marquer pour dessiner ou répliquer le motif souhaité. La taille des motifs rapportée est variable en fonction de l'outil utilisé, mais elle est généralement supérieure au millimètre [76,91–95].

- L'impression à l'aide d'un timbre microstructuré (*microcontact printing*) est une miniaturisation de la technique *stamping*. Le timbre est préalablement structuré à l'échelle micrométrique voire submicrométrique [96] selon le motif souhaité grâce à des techniques de photolithographie, puis il est trempé dans l'encre colloïdale et appliqué sur la surface à marquer [94,97]. La taille des motifs rapportée est de l'ordre de 50 nm [98].

- La sérigraphie (*screen printing*) permet de structurer l'encre colloïdale sur la surface à marquer à travers un pochoir préalablement structuré selon les motifs souhaités [32,99–102]. La taille des motifs rapportée est de l'ordre de 200 µm environ.

- L'impression par jet d'encre colloïdale (*inkjet printing*) permet de recréer n'importe quel type d'image digitalisée sur une large gamme de substrats avec une excellente reproductibilité [24,34,35,103–107]. L'encre est introduite dans la cartouche d'une imprimante adaptée et propulsée à travers des buses spécifiques directement sur la surface à marquer, celle-ci étant déplacée selon un motif préprogrammé sur ordinateur. La taille des motifs rapportée est proche du micromètre.

- L'impression par jet d'aérosol colloïdal (*aerosol jet printing*) repose sur le même principe que par jet d'encre, sauf que les nano-objets sont dispersés à travers un milieu gazeux et non liquide [108,109]. Un module spécifique effectue l'atomisation de l'encre colloïdale avant que l'aérosol formé soit déposé sur la surface sous forme de gouttelettes. La taille des motifs rapportée est d'environ 10 µm.

Parmi les applications de ces techniques référencées dans la littérature, l'impression par jet d'encre colloïdale (*inkjet printing*) est la plus utilisée de par la taille réduite des motifs atteignable et surtout la possibilité de marquage à haute cadence. La Figure I.7 illustre un exemple représentatif de cette performance.

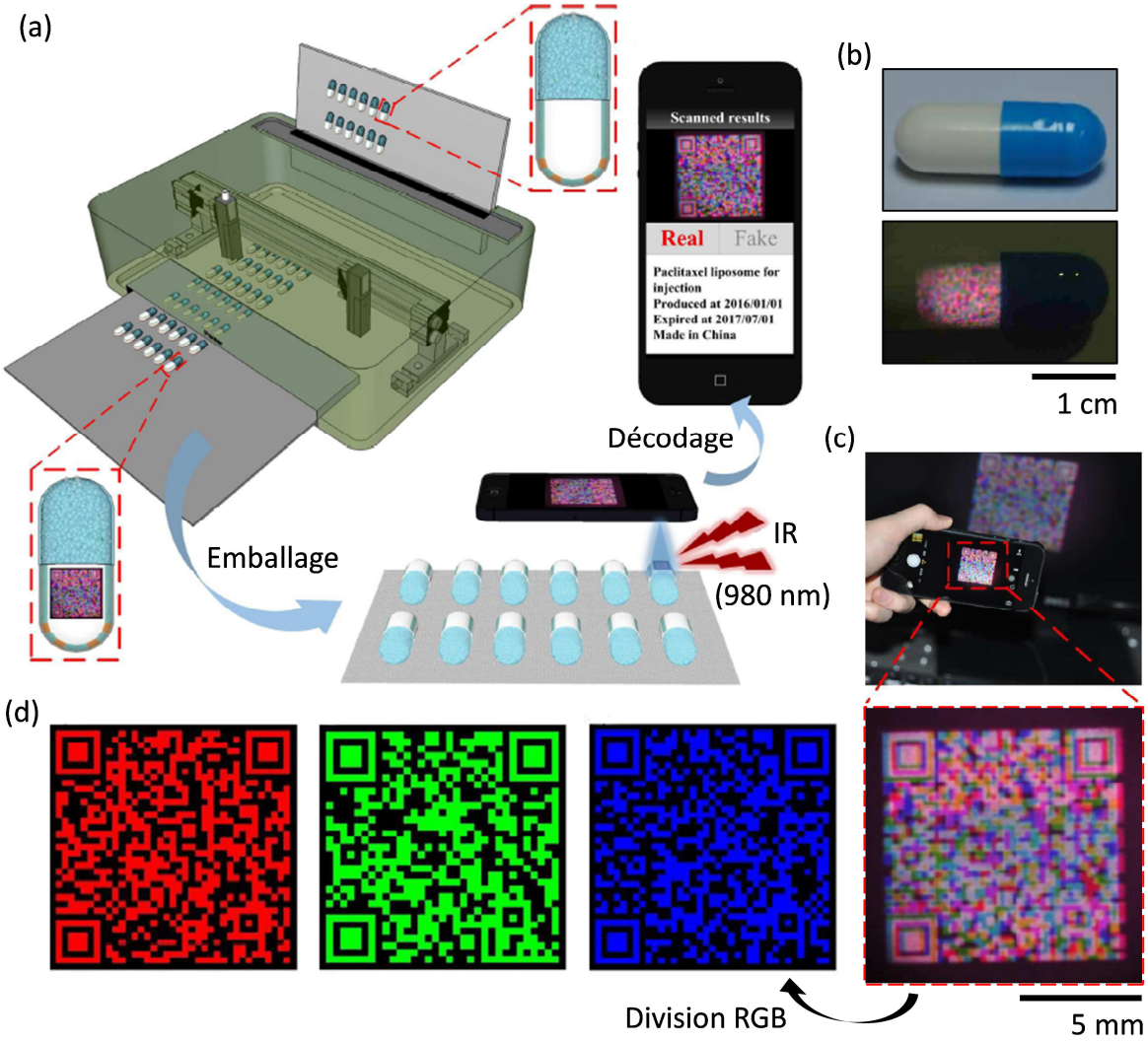


Figure I.7 : (a) Schéma de la structuration par impression par jet d'encre colloïdale de NPs dopées aux ions lanthanides sous la forme d'un QR code « 3D » sur des capsules de médicaments, pouvant être visualisé sous excitation IR (980 nm) et décodé par une application spécifique de smartphone. (b) Photographies d'une capsule marquée sous lumière ambiante et sous excitation IR. (c) Photographies présentant la capture du QR code 3D sur smartphone. (d) Séparation numérique du QR code 3D en trois QR codes différents selon des filtres RGB. Adaptée de [24].

La Figure I.7 présente l'intégration par impression par jet d'encre colloïdale d'un marqueur sous la forme d'un QR code « 3D » à la surface d'une capsule de médicament. Ce QR code 3D est fabriqué par superposition de trois QR codes différents, chacun étant structuré à partir d'une encre colloïdale formulée à partir d'un type de NPs dopées aux ions

lanthanides. Ces encres présentent respectivement des émissions de photoluminescence distinctes dans le rouge, le vert et le bleu sous une excitation à 980 nm. On observe sur la Figure I.7.b que le marqueur est invisible dans des conditions de lumière ambiante et qu'il devient visible sous excitation IR. Le QR code 3D capturé sur la Figure I.7.c n'est pas décodable tel quel par une application standard de smartphone, ce qui rend le marqueur d'autant plus robuste. Une application spécifique a été développée dans ces travaux pour séparer numériquement les trois QR codes selon des filtres RGB (Figure I.7.d). Ce type de marquage permet d'intégrer trois fois plus d'informations en un marqueur qu'avec un seul QR code, ce qui est rendu possible par la haute précision d'alignement de l'imprimante. Cette technique nécessite cependant d'aplatir la capsule avant de pouvoir la marquer.

L'intérêt majeur de la technique d'impression par jet d'encre colloïdale (et des autres techniques à base d'encres colloïdales en général) est donc de pouvoir réaliser une intégration directe du marqueur sur le produit. Il est cependant préalablement nécessaire de formuler l'encre en prenant en compte la nature, la taille ou encore l'état de surface des nano-objets pour qu'elle soit compatible avec l'outil utilisé (tampon, timbre microstructuré, pochoir, cartouche et buse d'impression…) et avec la surface à marquer (métal, papier, plastique…). De nombreux paramètres tels que la viscosité, la tension de surface, l'hydrophobicité ou encore la nature du solvant doivent ainsi être adaptés pour chaque type de nano-objet sélectionné et pour chaque type de produit à marquer [110,111].

I.2.2.2. Structuration par nanoxérographie

À notre connaissance, seule la technique de nanoxérographie permettrait d'assembler des nano-objets de manière dirigée sur une surface directement à partir de leurs dispersions colloïdales, sans avoir à réajuster la synthèse *a posteriori* en fonction de la nature du produit à marquer. Cette technique est une transposition à l'échelle nanométrique du procédé de xérographie utilisé dans les photocopieurs et imprimantes laser : les nano-objets sont assemblés par piégeage électrostatique. Elle se compose de deux étapes principales schématisées sur la Figure I.6.b. Lors de la première étape, des charges électrostatiques sont inscrites dans un substrat spécifique (appelé « électret ») selon le motif du marqueur souhaité (logo, QR code…). Lors de la deuxième étape, le substrat recouvert des charges est mis en contact avec la dispersion colloïdale des nano-objets pour que ces derniers s'y assemblent de manière sélective en suivant le motif de charges.

L'inscription des charges peut se faire de manière séquentielle ou parallèle. L'injection séquentielle est réalisée *via* une pointe de microscope à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscope*) dont le mouvement est contrôlé par ordinateur. L'injection parallèle est réalisée à l'aide d'un timbre conducteur préalablement structuré à l'échelle micrométrique selon le motif souhaité grâce à des techniques de photolithographie. Les tailles des motifs

rapportées sont de la taille du nano-objet d'intérêt et de 2 µm pour les injections *via* une pointe d'AFM et *via* un timbre microstructuré, respectivement.

À notre connaissance, seule l'équipe *Nanotech* du LPCNO a utilisé le procédé de nanoxérographie pour élaborer des marqueurs à base de nano-objets photoluminescents, que ce soit par injection de charges séquentielle ou parallèle. L'injection séquentielle de charges par AFM a été employée pour la taille réduite des motifs atteignable et surtout pour la possibilité d'élaborer des marqueurs présentant des émissions de photoluminescence complexes et donc robustes [16,25,112] : des marqueurs binaires (*i.e.* contenant deux types de nano-objets avec des longueurs d'onde d'émission différentes) ou encore des marqueurs présentant des variations d'intensité d'émission de photoluminescence au sein de leurs structures. L'étape d'injection des charges *via* la pointe d'AFM peut cependant durer jusqu'à plusieurs dizaines de minutes, et ce pour ne réaliser qu'un seul marqueur à la fois. À l'inverse, la nanoxérographie par injection parallèle de charges a été utilisée pour sa possibilité de marquage à grande échelle [18,113] comme illustré sur la Figure I.8.

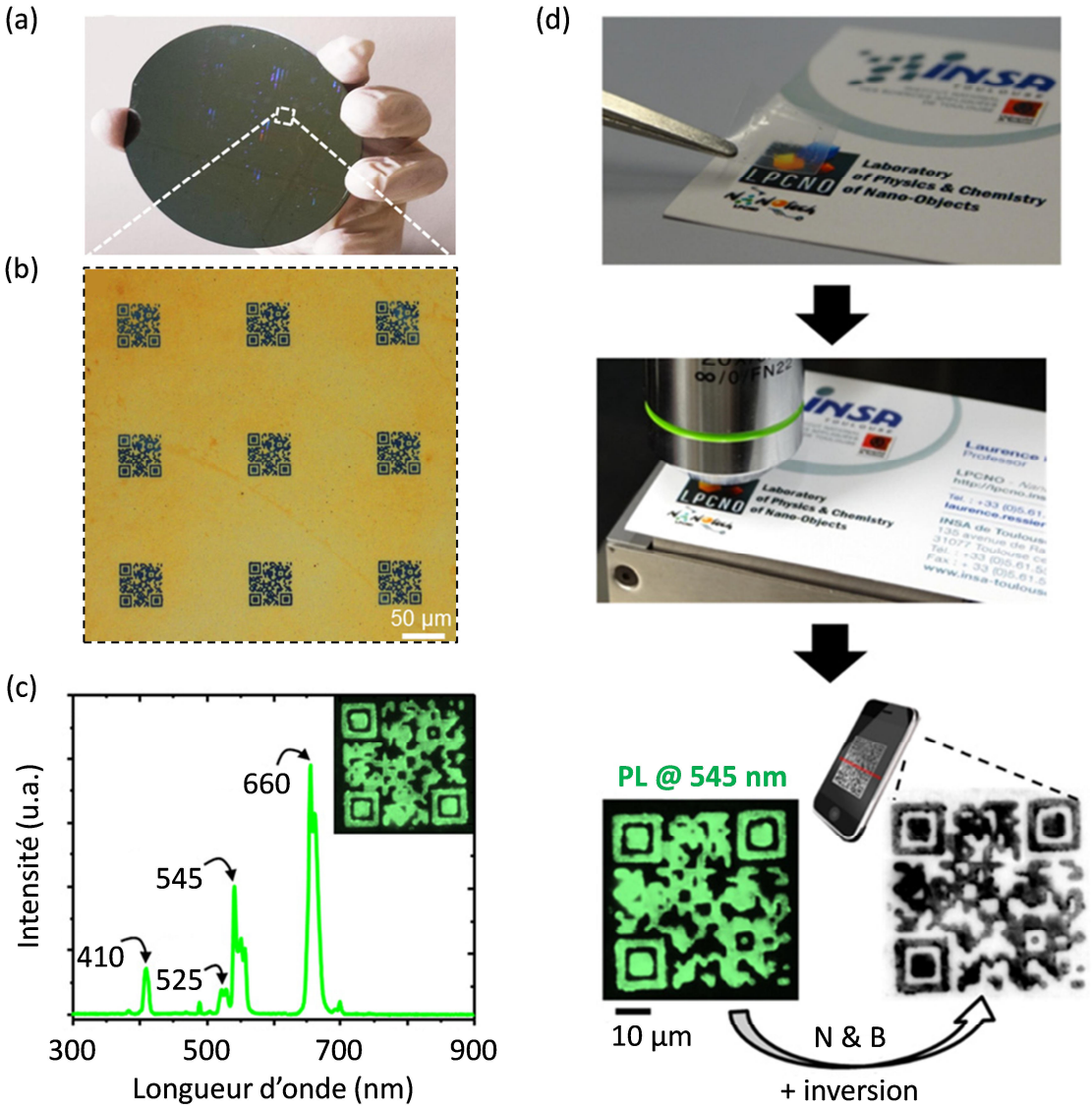


Figure I.8 : (a) Photographie d'un wafer de silicium de 4 pouces de diamètre sur lequel ont été structurés 300 000 QR codes par nanoxérographie par injection parallèle de charges à partir de NPs dopées aux ions lanthanides. (b) Image de microscopie optique en champ clair de neuf de ces QR codes. (c) Spectre d'émission de photoluminescence et image de microscopie optique de fluorescence d'un marqueur sous excitation à 980 nm. (d) Photographies d'un sticker transparent de 1 cm^2 obtenu par un protocole de transfert depuis le wafer, contenant un millier de ces QR codes et intégré au sein d'un document officiel (haut), et lecture d'un de ces QR codes (bas) : après une binarisation en noir et blanc et une inversion (négatif) de l'image, le QR code est décodable *via* une application de smartphone. Adaptée de [18].

La Figure I.8 présente les résultats de la structuration simultanée de 300 000 QR codes par nanoxérographie par injection parallèle de charges à partir d'une dispersion colloïdale de NPs dopées aux ions lanthanides. On observe sur la Figure I.8.b que les marqueurs sont visibles par microscopie optique en champ clair sur la surface du wafer de silicium, et ce à

cause de phénomènes de diffraction. Une fois transférés de ce wafer vers un film plastique souple transparent (Figure I.8.d), les QR codes deviennent invisibles dans des conditions de lumière ambiante et ne deviennent visibles que sous une excitation à 980 nm. Ces travaux démontrent la capacité de la nanoxérographie par injection parallèle de charges à élaborer des marqueurs à grande échelle.

L'intérêt majeur de la nanoxérographie est donc de pouvoir structurer les nano-objets sous forme de marqueurs directement à partir de leur dispersion colloïdale, et ce pour quasiment tout type de nano-objets colloïdaux existants (tant qu'ils sont chargés et/ou polarisables, ce qui est majoritairement le cas) [114,115]. Il n'est cependant pas possible de réaliser une intégration directe du marqueur sur le produit, et il est alors nécessaire de passer par une étape de transfert comme celle de la Figure I.8. L'intégration du marqueur après cette étape est par ailleurs non universelle et doit être adaptée spécifiquement au produit à marquer.

I.2.2.3. Techniques de structuration de composites à base de nano-objets

Une autre possibilité employée dans la littérature est l'incorporation des nano-objets colloïdaux photoluminescents au sein d'une matrice viscoélastique, puis la structuration du composite nouvellement formé. À notre connaissance, parmi les techniques de la littérature permettant de structurer ce type de composites [116], seules la photolithographie et l'impression 3D (ou fabrication additive) ont été employées pour réaliser des marqueurs à base de nano-objets photoluminescents.

La photolithographie se compose de deux étapes principales schématisées sur la Figure I.6.c [117]. Une résine photosensible est étalée sur une surface puis insolée sélectivement par un rayonnement UV pour générer les motifs des marqueurs souhaités. Après l'insolation, la résine est immergée dans un solvant appelé « développeur » qui permet de révéler les motifs. Une ou plusieurs étapes de recuits thermiques sont généralement effectuées au cours de ce procédé. Dans la littérature, ce procédé a été utilisé avec [19,118] ou sans [119] masque physique ou encore avec une matrice d'oxyde de titane à la place de la résine usuelle [120]. La taille des motifs rapportée est de l'ordre de 40 µm. Cette technique a principalement été employée pour la possibilité d'élaborer des marqueurs à grande échelle, mais aussi pour élaborer des marqueurs complexes. La Figure I.9 illustre un exemple représentatif de ces possibilités combinées.

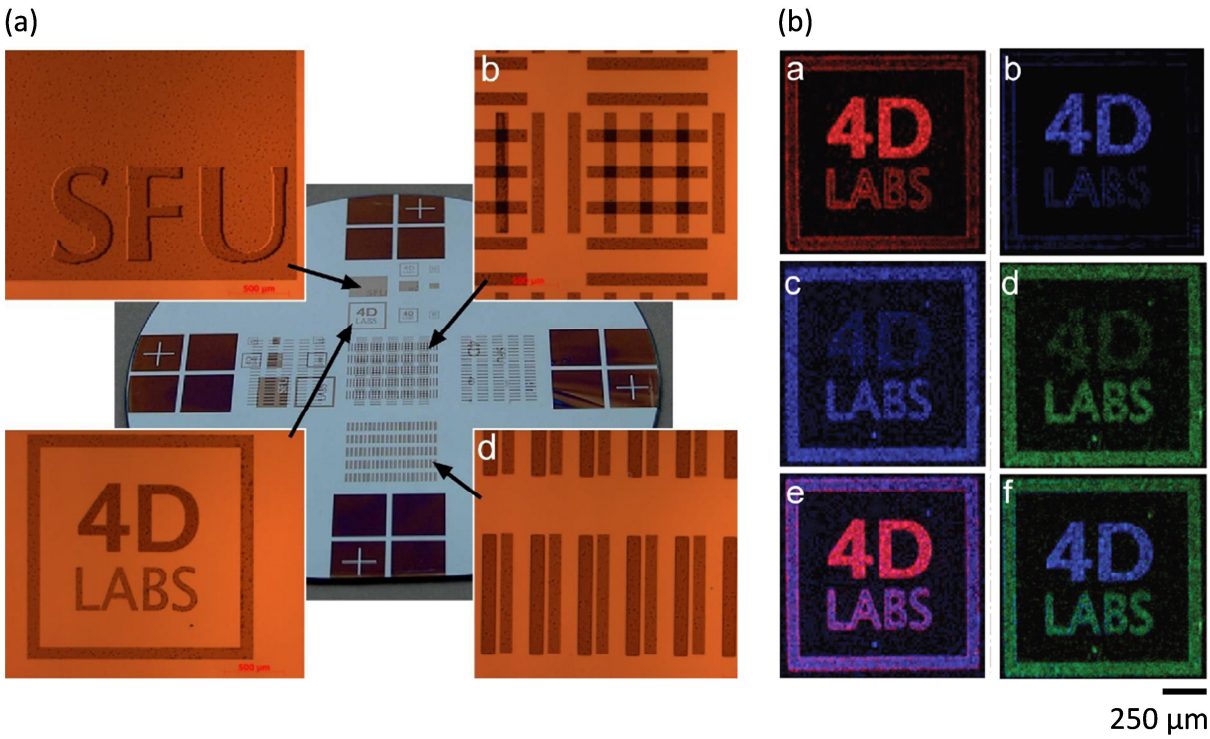


Figure I.9 : (a) Photographie d'un wafer de silicium de 1 pouce de diamètre sur lequel ont été structurés divers motifs par photolithographie d'un composite à base de matrice d'oxyde de titane photosensible et de trois types de NPs dopées aux ions lanthanides, et images de microscopie optique en champ clair de quelques-uns de ces motifs. (b) Images de microscopie optique de fluorescence de marqueurs sous la forme du logo de l'institut 4D LABS sous une excitation à 980 nm. Adaptée de [120].

La Figure I.9.a présente les résultats de la structuration simultanée de divers motifs par photolithographie d'un composite à base d'une matrice d'oxyde de titane photosensible aux UV et de trois types de NPs dopées aux ions lanthanides. Ces NPs présentent respectivement des émissions de photoluminescence distinctes dans le rouge, le vert et le bleu sous une excitation à 980 nm. On observe sur la Figure I.9.a que les marqueurs sont visibles par microscopie optique en champ clair sur la surface du wafer de silicium, et ce à cause de phénomènes de diffraction. Les marqueurs de la Figure I.9.b ont été réalisés *via* deux procédés de photolithographie successifs appliqués à deux types de composites. Pour les six marqueurs, le premier type de composite forme les bords du motif et le symbole « LABS », et le deuxième type forme le symbole « 4D ». Les deux types de composites incluent les trois types de NPs, mais à des concentrations différentes. Pour les quatre premiers cas (a à d), le marqueur est observé sous excitation à 980 nm avec des filtres optiques rouge, bleu et vert, respectivement : l'intensité de photoluminescence observée n'est pas la même pour les deux types de composites. Pour les deux derniers cas (e et f), le marqueur est observé sous excitation à 980 nm avec des filtres optiques rouge/bleu et bleu/vert, respectivement. Ce type de marquage binaire démultiplie les combinaisons et augmente d'autant la robustesse

du marqueur, ce qui est rendu possible grâce à la haute précision d'alignement des appareils de photolithographie.

Dans la majorité des travaux employant cette technique, l'incorporation des nano-objets dans la matrice sélectionnée se fait directement en la mélangeant avec leurs dispersions colloïdales, sans nécessité de formulation spécifique. En revanche, à notre connaissance, aucun de ces travaux ne fait mention de l'application d'un marqueur sur un produit concret, que ce soit par intégration directe ou *via* une étape de transfert. Il en est de même pour la technique d'impression 3D, qui n'a été que très peu utilisée dans le domaine de l'anti-contrefaçon en incorporant des nano-objets colloïdaux photoluminescents dans la résine de l'imprimante (la taille des motifs rapportée est de l'ordre de 100 µm) [121,122].

I.2.2.4. Bilan

Le Tableau I.2 récapitule les différentes caractéristiques issues de l'état de l'art des techniques de structuration de nano-objets colloïdaux photoluminescents sous la forme de marqueurs appliqués à la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité.

<table>
<tr><th></th><th>Type de production</th><th>Type d'intégration</th><th>Versatilité par rapport aux nano-objets</th><th>Taille rapportée des motifs</th></tr>
<tr><td>Hand-writing/ Stamping</td><td rowspan="3">Séquentielle</td><td rowspan="3">Directe</td><td rowspan="5">Formulation d'une encre colloïdale spécifique à chaque type de nano-objets et de technique</td><td>> 1 mm</td></tr>
<tr><td>Microcontact printing</td><td>50 nm</td></tr>
<tr><td>Screen printing</td><td>200 µm</td></tr>
<tr><td>Inkjet printing</td><td rowspan="2">Haute cadence</td><td rowspan="2">Directe (sauf produits volumineux)</td><td>1 µm</td></tr>
<tr><td>Aerosol jet printing</td><td>10 µm</td></tr>
<tr><td>Nanoxérographie par AFM</td><td>Séquentielle</td><td rowspan="2">Par transfert</td><td rowspan="2">Structuration directement à partir de la dispersion colloïdale pour tout type de nano-objets</td><td>Taille du nano-objet</td></tr>
<tr><td>Nanoxérographie parallèle</td><td>Grande échelle</td><td>2 µm</td></tr>
<tr><td>Photolithographie</td><td>Grande échelle</td><td>Par transfert (non prouvé)</td><td rowspan="2">Mélange de la matrice avec la dispersion colloïdale sans nécessité de formulation spécifique</td><td>40 µm</td></tr>
<tr><td>Impression 3D</td><td>Haute cadence (non prouvé)</td><td>Directe (non prouvé)</td><td>100 µm</td></tr>
</table>

Tableau I.2 : Caractéristiques des techniques de structuration de nano-objets colloïdaux photoluminescents sous la forme de marqueurs appliqués à la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité.

I.3. Approches retenues pour l'élaboration d'une nouvelle génération de marqueurs

I.3.1. Nano-objets colloïdaux photoluminescents

Pour rappel, les critères du cahier des charges quant au choix des nano-objets colloïdaux photoluminescents sont (i) un QY relativement élevé, (ii) une photostabilité thermique élevée et (iii) une toxicité faible, avec une émission dans le domaine du visible et une autre dans le domaine de l'infrarouge proche.

L'émission de type UCPL n'a pas été retenue dans ces travaux puisque le QY ne dépasse pas 5 %, et ce quel que soit le type de nano-objets. Parmi les nano-objets de l'état de l'art avec une émission de type PL, chacun présente des avantages et des inconvénients par rapport aux critères du cahier des charges :

- Les NPs dopées aux ions lanthanides présentent un QY élevé et une bonne photostabilité, mais la présence des ions lanthanides les rend relativement toxiques.
- Les QDs présentent un QY ainsi qu'une photostabilité globalement plus élevés que pour les autres nano-objets, et ce sur tout le spectre allant de 300 à 2500 nm. Ils sont cependant toxiques si synthétisés à partir de métaux lourds, ce qui est généralement le cas.
- Les MOFs à l'échelle nanométrique présentent une toxicité faible si les ions métalliques ne sont ni des lanthanides ni des métaux lourds. En revanche, leur QY n'est pas élevé et leur photostabilité n'est pas assez répertoriée pour être convaincante.
- Les CDs présentent un QY relativement élevé et sont surtout non toxiques de par leur composition, mais leur photostabilité est plutôt moyenne.

Finalement, aucune des familles de nano-objets décrites dans l'état de l'art ne permet de respecter scrupuleusement tous les critères du cahier des charges. En plus de ces critères, nous avons focalisé notre choix sur des nano-objets dont les protocoles de synthèses sont connus et robustes afin de s'affranchir du temps nécessaire au développement de nouveaux protocoles. Nous avons pour cela choisi les QDs, d'autant plus qu'ils présentent globalement les meilleures propriétés de photoluminescence. La principale problématique liée à ce choix est leur toxicité, puisque les plus performants sont généralement synthétisés à partir de métaux lourds nocifs [123] mais que de plus en plus de directives européennes « RoHS[19] » émergent afin de limiter leur emploi dans des applications ou produits commerciaux [124,125].

[19] *Restriction of Hazardous Substances*

Dans le domaine du visible, c'est notamment le cas des QDs à base de cadmium (souvent sous des formes dérivées de CdS et CdSe) qui présentent une excellente photostabilité, un QY jusqu'à 97 % et une FWHM jusqu'à 20 nm [126–128]. **Des QDs de CdSe@CdS et des QPs[20] de CdSe/CdS/ZnS et de CdSeS/ZnS ont ainsi été utilisés ponctuellement en tant que référence dans ces travaux de thèse.** Pour les remplacer, un nouveau type de QDs non toxiques [129] à base de phosphure d'indium (InP) a émergé depuis le début des années 2000. Même s'ils n'atteignent pas les performances des QDs à base de cadmium, ces QDs d'InP présentent tout de même des QYs jusqu'à 80 % et des FWHM jusqu'à 40 nm, notamment en étant entourés par une coquille de type sulfure de zinc (InP@ZnS) [130–133]. **Pour le domaine visible de notre cahier des charges, nous avons donc focalisé nos travaux en employant ces QDs d'InP@ZnS.**

Dans le domaine de l'infrarouge, les QDs présentant les meilleures performances et les plus utilisés sont à base de plomb (souvent sous des formes dérivées de PbS et PbSe), avec des QY jusqu'à 90 % et des FWHM jusqu'à 80 nm [134]. Ils présentent cependant une sensibilité à l'oxydation à l'air affectant leur photostabilité par des phénomènes de photoblanchiment[21] [135–137]. Un autre type de QDs à base de mercure (souvent sous des formes dérivées de HgTe et HgSe) est en plein essor face à ceux à base de plomb. Ils présentent en effet une meilleure résistance à l'oxydation et des FWHM jusqu'à 40 nm, mais leur QY rapporté ne dépasse pas 45 % [138–140]. D'autres QDs sans métaux lourds sont également en développement depuis le début des années 2010 (de type $CuIn(S,Se)_2$ [141,142], $CuFeS_2$ [143]...), mais le QY maximal rapporté ne dépasse pas 20 %. **Pour le domaine SWIR de notre cahier des charges, nous avons donc focalisé nos travaux en employant les QDs de PbS pour leur QY élevé, et ce malgré leur toxicité.**

I.3.2. Techniques de structuration

C'est avant tout le critère « versatilité vis-à-vis des nano-objets » qui a guidé le choix des techniques de structuration développées et étudiées dans cette thèse. En effet, en plus de l'intérêt « prévention de la détection » déjà évoqué dans le cahier des charges, il est probable que les QDs sélectionnés, bien que performants, ne soient plus utilisables dans les prochaines décennies à cause des directives RoHS. Nous n'avons donc pas retenu les techniques de structuration *via* des encres colloïdales puisque leurs formulations sont spécifiques à chaque type de nano-objet employé. Nous avons plutôt focalisé nos travaux sur des approches plus versatiles : la nanoxérographie et la structuration de composites.

[20] *Quantum Plates* (présentant un confinement quantique à une dimension contrairement aux QDs avec un confinement quantique à trois dimensions)
[21] *Photobleaching* : extinction progressive de la photoluminescence

I.3.2.1. La nanoxérographie par *microcontact printing* électrique (e-µCP)

Afin de répondre au critère « possibilité de développement de type industriel » de notre cahier des charges, **nous n'avons pas considéré, pour la première étape du procédé de nanoxérographie, l'injection séquentielle de charges par AFM** pour la réalisation de marqueurs, car elle peut nécessiter jusqu'à plusieurs dizaines de minutes pour n'en produire qu'un seul. **Elle a en revanche été employée lors des études sur l'optimisation de l'assemblage des QDs retenus.** Quant à l'injection parallèle de charges à grande échelle, l'équipe *Nanotech* a développé successivement deux procédés qui s'appuient sur un timbre conducteur préalablement structuré à l'échelle micrométrique avec les motifs des marqueurs d'intérêt : la « nanoimpression électrique (e-NIL pour *electrical nanoimprint lithography*) » et le « *microcontact printing* électrique (e-µCP pour *electrical microcontact printing*) ».

L'e-NIL est une invention propre à l'équipe *Nanotech*, brevetée en 2010 [144,145] et qui dérive directement de la technique de nanoimpression thermique brevetée par l'équipe de Chou [146,147]. Elle a notamment permis d'obtenir les résultats de marquage à grande échelle présentés sur la Figure I.8 [14,18]. Ce procédé nécessite cependant des étapes de montées et descentes en température (jusqu'à 170 °C) impliquant un temps total de l'ordre de la demi-heure par injection. Si cela représente déjà un gain de temps significatif par rapport à l'injection par AFM, en plus du confinement géométrique des nano-objets que peut apporter la structuration topographique simultanée, l'équipe a tout de même souhaité rendre le procédé de fabrication des marqueurs plus simple et rapide. Elle s'est alors orientée dès 2014 vers le développement du procédé d'e-µCP, inventé et breveté en 2001 par l'équipe de Whitesides [148,149]. Ce procédé s'inspire de celui de *microcontact printing* précédemment développé par la même équipe [150]. La Figure I.10 présente les différentes étapes constituant ce procédé d'e-µCP.

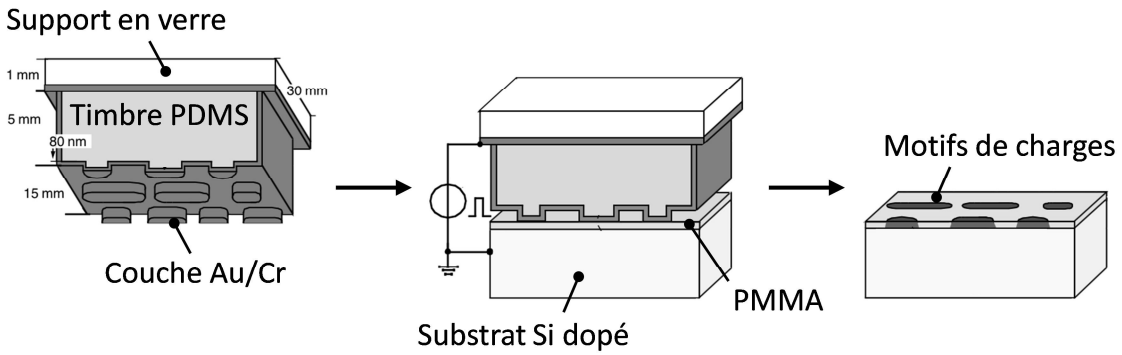


Figure I.10 : Schéma du procédé d'injection parallèle de charges par *microcontact printing* électrique (e-µCP). Adaptée de [149].

Un timbre souple préalablement structuré et rendu conducteur est tout d'abord mis en contact avec une couche mince d'électret déposée sur un substrat conducteur en silicium fortement dopé (contre-électrode). Ce timbre est alors polarisé par un générateur de courant/tension permettant de charger localement l'ensemble des zones en contact. Cette polarisation permet de générer des motifs de charges de géométrie souhaitée.

Dans les travaux liés à la Figure I.10, l'électret était constitué de PMMA[22] et le timbre souple conducteur était constitué de PDMS[23] réticulé et métallisé par une couche d'accroche en chrome recouverte d'une couche d'or. Ce procédé a ainsi permis de réaliser des injections de charges sur une surface de l'ordre du centimètre carré en quelques dizaines de secondes seulement [149]. Ces premiers résultats probants ont incité l'équipe *Nanotech* à poursuivre son développement et sa mise en œuvre [4]. **Les présents travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité de cette étude de l'e-µCP et de son optimisation qui font l'objet du chapitre II.**

Pour réaliser les marqueurs d'intérêt par nanoxérographie et offrir une lecture répondant aux exigences du cahier des charges, il a également été nécessaire d'étudier plusieurs paramètres influençant la seconde étape du procédé : l'assemblage électrostatique des QDs par contact avec la dispersion colloïdale. Une attention particulière a été portée sur la nécessité de réaliser un assemblage le plus dense possible voire même multicouches. **Ce travail sur l'étape de développement de la nanoxérographie est décrit dans le chapitre III.**

I.3.2.2. La structuration de composites par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL)

Pour marquer un produit d'intérêt, la technique de nanoxérographie requiert une étape de transfert [14,18] (cf. Figure I.8) qui peut s'avérer contraignante à mettre en œuvre et restrictive au regard des propriétés de surface de certains produits à marquer. Afin de s'affranchir de ces limitations et pouvoir adresser plus facilement et directement une plus large gamme de produits, l'étude d'une approche alternative fondée sur une structuration de composite nous a paru pertinente.

L'analyse de l'état de l'art a révélé qu'aucune des techniques de structuration de composites évoquées ne convient totalement à notre cahier des charges. L'impression 3D permet en théorie de réaliser une production à haute cadence avec une intégration directe du marqueur sur le produit, mais elle ne permet pas de marquer un produit « à la main » sans devoir recourir à un appareil encombrant, ni de marquer des produits volumineux, par exemple. La structuration par photolithographie, quant à elle, n'a à notre connaissance

[22] *Poly(Methyl MethAcrylate)* / Poly(méthacrylate de méthyle)
[23] *Poly(DiMethylSiloxane)* / Poly(diméthylsiloxane)

jamais été utilisée pour élaborer un marqueur par intégration directe. Pourtant, en théorie, on pourrait imaginer déposer la résine composite à la surface d'un produit puis venir la structurer par photolithographie. Cette technique nécessite cependant des étapes de recuits thermiques et/ou de développement dans des solvants spécifiques pouvant potentiellement endommager certains types de produits sensibles à la température et/ou aux solvants développeurs, ce qui limite là encore les possibilités de marquage. Nous avons donc cherché d'autres techniques de structuration de matrices viscoélastiques avec cette même idée directrice (*i.e.* le dépôt de la matrice sur le produit et sa structuration à même la surface du produit), tout en évitant des limitations telles que celles imposées par la photolithographie.

Parmi les diverses techniques de structuration existantes [116,151–154], une en particulier nous a semblé correspondre à cette idée directrice : la technique de nanoimpression assistée par UV (UV-NIL pour *UltraViolet curing NanoImprint Lithography*). L'UV-NIL est une technique dérivée de la nanoimpression dite « thermique » (T-NIL pour *Thermal NanoImprint Lithography*, ou plus simplement NIL), elle-même proposée et brevetée comme technique de fabrication de nanostructures par Chou *et al.* [146,147,155]. L'UV-NIL a quant à elle été proposée pour la première fois en 1996 par une équipe de recherche de la société *Philips* [156] sous le nom originel de « *mold-assisted nanolithography* ». La Figure I.11 présente les différentes étapes constituant ce procédé.

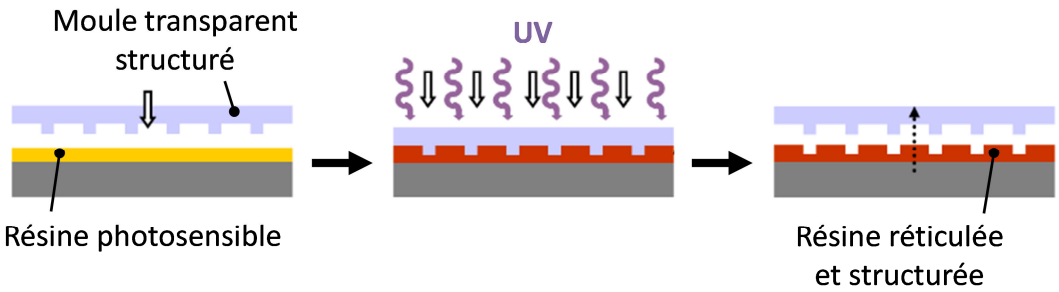


Figure I.11 : Schéma du procédé de nanoimpression assistée par UV (UV-NIL). Adaptée de [157].

Lors du procédé d'UV-NIL, un moule transparent préalablement structuré est tout d'abord positionné sur une couche de résine photosensible aux UV et très fluide à température ambiante, qui va fluer le long des parois des motifs du moule jusqu'à remplir complètement ses cavités. L'ensemble est alors insolé par un rayonnement UV à travers le moule transparent, ce qui entraîne la réticulation de la résine photosensible par photopolymérisation. Le moule est finalement démoulé des motifs structurés.

Nous avons ainsi envisagé d'incorporer les QDs retenus dans une résine photosensible possédant des propriétés d'adhésion élevée pour convenir à la plus large gamme de produits possible, de déposer le composite nouvellement formé sur le produit à marquer, puis de le

structurer à même le produit *via* ce procédé d'UV-NIL. L'avantage majeur de cette approche est qu'elle ne nécessite aucune étape potentiellement dommageable pour le produit à marquer, hormis une insolation sous un rayonnement UV. À notre connaissance, cette technique a déjà été employée dans la littérature pour structurer des composites à base de nano-objets dans les domaines de la biologie [158] ou de la photonique et de l'optoélectronique [159,160], mais jamais avec des nano-objets photoluminescents pour réaliser des marqueurs dans le domaine de l'anti-contrefaçon. **Nous avons donc choisi de développer et d'optimiser cette approche pour répondre à nos besoins, ce qui est présenté dans le chapitre IV.**

I.4. Conclusion

Ce chapitre I a défini les critères du cahier des charges des marqueurs sécurisés photoluminescents à élaborer dans le cadre de cette thèse pour résoudre les problématiques d'anti-contrefaçon et de traçabilité rencontrées dans le domaine de la Défense.

Pour y répondre, nous avons sélectionné des nano-objets photoluminescents de type *quantum dots* (QDs) colloïdaux : les QDs d'InP@ZnS et de PbS pour des émissions dans les domaines du visible et de l'infrarouge proche, respectivement. Nous avons retenu deux procédés complémentaires afin de structurer ces QDs sous la forme de marqueurs sécurisés :

(i) l'assemblage dirigé des QDs par nanoxérographie par *microcontact printing* électrique (e-µCP).

(ii) la microstructuration d'un composite à base des QDs par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL).

Les chapitres II et III détailleront les travaux menés pour adapter et optimiser les deux étapes du procédé de nanoxérographie : l'injection de charges par e-µCP permettant de définir le motif de charges électrostatiques (chapitre II) et le développement dans la dispersion colloïdale conduisant à l'assemblage électrostatique des QDs sur les motifs de charges (chapitre III). Le chapitre IV sera dédié aux travaux menés sur la technique de microstructuration d'un composite à base des QDs par UV-NIL. Finalement, le chapitre V comparera les performances des marqueurs sécurisés obtenus par ces deux approches.

I.5. Références

[1] OCDE/EUIPO, Trends in Trade in Counterfeit and Pirated Goods. *Illicit Trade, Éditions OCDE* (2019).

[2] L. Bossuet, Lutte contre le vol, la copie et la contrefaçon des circuits intégrés. *Techniques de l'Ingénieur* (2020).

[3] J.-M. Loubry, Lutte contre la contrefaçon - Authentification et traçabilité. *Techniques de l'Ingénieur* (2011).

[4] D. Poirot, Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2017).

[5] P. Martinot *et al.*, La traçabilité des munitions. *Les rapports du GRIP* (2008).

[6] D. Paunescu *et al.*, Particles with an identity: Tracking and tracing in commodity products. *Powder Technology* **291,** 344–350 (2016).

[7] J. Gooch *et al.*, Taggant materials in forensic science: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **83,** 49–54 (2016).

[8] M. Pecht *et al.*, Bogus: electronic manufacturing and consumers confront a rising tide of counterfeit electronics. *IEEE Spectrum* **43,** 37–46 (2006).

[9] C. Gorman, Counterfeit chips on the rise. *IEEE Spectrum* **49,** 16–17 (2012).

[10] Committee on Armed Services, Inquiry into counterfeit electronic parts in the Department of Defense supply chain. *Report of the United States Senate* **112th Congress, 2nd Session,** 112–167 (2012).

[11] C. Gramizzi, Le traçage des armes sur les lieux de conflits - Leçons et perspectives. *Les rapports du GRIP* (2014).

[12] P. Martinot, Les munitions au coeur des conflits - État des lieux et perspectives. *Les rapports du GRIP* (2008).

[13] I. Berkol, Marquage, enregistrement et traçage des armes légères et de petit calibre : projet de convention. *Les rapports du GRIP* (2004).

[14] P. Moutet, Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2014).

[15] L. Teulon, Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérographie : du procédé aux applications. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2018).

[16] L. Ressier *et al.*, Brevet FR 13 52092 déposé en France le 08/03/2013 - Extension PCT N° PCT/IB2014/059308 déposée le 27/02/2014.

[17] L. Ressier *et al.*, Brevet FR 14 55132 déposé en France le 05/06/2014 - Extension PCT N° PCT/IB2015/054195 déposée le 03/06/2015.

[18] R. Diaz *et al.*, High-throughput fabrication of anti-counterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography. *Nanotechnology* **25,** 345302 (2014).

[19] T. Sun *et al.*, Anti-counterfeiting patterns encrypted with multi-mode luminescent nanotaggants. *Nanoscale* **9,** 2701–2705 (2017).

[20] X. Liu *et al.*, Binary temporal upconversion codes of Mn2+-activated nanoparticles for multilevel anti-counterfeiting. *Nature Communications* **8,** 899 (2017).

[21] Y. Han *et al.*, Upconversion Modulation through Pulsed Laser Excitation for Anti-counterfeiting. *Scientific Reports* **7,** 1320 (2017).

[22] M. You *et al.*, Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications. *Nanoscale* **7,** 4423–4431 (2015).
[23] G. Gong *et al.*, Design of core/active-shell NaYF4:Ln3+@NaYF4:Yb3+ nanophosphors with enhanced red-green-blue upconversion luminescence for anti-counterfeiting printing. *Composites Part B: Engineering* **179,** 107504 (2019).
[24] M. You *et al.*, Three-dimensional quick response code based on inkjet printing of upconversion fluorescent nanoparticles for drug anti-counterfeiting. *Nanoscale* **8,** 10096–10104 (2016).
[25] N. M. Sangeetha *et al.*, 3D assembly of upconverting NaYF4 nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* **5,** 9587–9592 (2013).
[26] Y. Liu *et al.*, Designing lanthanide-doped nanocrystals with both up- and down-conversion luminescence for anti-counterfeiting. *Nanoscale* **3,** 4804–4810 (2011).
[27] S. Xie *et al.*, Design of novel lanthanide-doped core–shell nanocrystals with dual up-conversion and down-conversion luminescence for anti-counterfeiting printing. *Dalton Trans.* **48,** 6971–6983 (2019).
[28] J. Xu *et al.*, Dual-Mode, Color-Tunable, Lanthanide-Doped Core–Shell Nanoarchitectures for Anti-Counterfeiting Inks and Latent Fingerprint Recognition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11,** 35294–35304 (2019).
[29] M. Ding *et al.*, Energy Manipulation in Lanthanide-Doped Core–Shell Nanoparticles for Tunable Dual-Mode Luminescence toward Advanced Anti-Counterfeiting. *Advanced Materials* **32,** 2002121 (2020).
[30] W. You *et al.*, “Chameleon-like” optical behavior of lanthanide-doped fluoride nanoplates for multilevel anti-counterfeiting applications. *Nano Research* **12,** 1417–1422 (2019).
[31] M. Tan *et al.*, Temporal Multilevel Luminescence Anticounterfeiting through Scattering Media. *ACS Nano* **14,** 6532–6538 (2020).
[32] C. Zhang *et al.*, Dual-wavelength stimuli and green emission response in lanthanide doped nanoparticles for anti-counterfeiting. *Journal of Alloys and Compounds* **836,** 155487 (2020).
[33] H. Huang *et al.*, Lanthanide-Doped Core@Multishell Nanoarchitectures: Multimodal Excitable Upconverting/Downshifting Luminescence and High-Level Anti-Counterfeiting. *Small* **16,** 2000708 (2020).
[34] Y. Liu *et al.*, Inkjet-printed unclonable quantum dot fluorescent anti-counterfeiting labels with artificial intelligence authentication. *Nature Communications* **10,** 2409 (2019).
[35] B. Bao *et al.*, Patterning Fluorescent Quantum Dot Nanocomposites by Reactive Inkjet Printing. *Small* **11,** 1649–1654 (2015).
[36] M. Zhou *et al.*, Cryptography based on the absorption/emission features of multicolor semiconductor nanocrystal quantum dots. *Opt. Express* **12,** 2925–2931 (2004).
[37] Z. Lu *et al.*, Rewritable multicolor fluorescent patterns for multistate memory devices with high data storage capacity. *Chem. Commun.* **47,** 9609–9611 (2011).
[38] W. Huang *et al.*, Hydrophilic Doped Quantum Dots “Ink” and Their Inkjet-Printed Patterns for Dual Mode Anticounterfeiting by Reversible Cation Exchange Mechanism. *Advanced Functional Materials* **29,** 1808762 (2019).
[39] Y. Gao *et al.*, Decorating CdTe QD-Embedded Mesoporous Silica Nanospheres with Ag NPs to Prevent Bacteria Invasion for Enhanced Anticounterfeit Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 10022–10033 (2015).

[40] F. Li *et al.*, Photoluminescence Tuning in Stretchable PDMS Film Grafted Doped Core/Multishell Quantum Dots for Anticounterfeiting. *Advanced Functional Materials* **27,** 1700051 (2017).
[41] X. Li *et al.*, Luminescent films functionalized with cellulose nanofibrils/CdTe quantum dots for anti-counterfeiting applications. *Carbohydrate Polymers* **203,** 167–175 (2019).
[42] L. Chen *et al.*, Use of CdS quantum dot-functionalized cellulose nanocrystal films for anti-counterfeiting applications. *Nanoscale* **8,** 13288–13296 (2016).
[43] S. Cho *et al.*, Quantum dot–layered double hydroxide composites for near-infrared emitting codes. *J. Mater. Chem. C* **2,** 450–457 (2014).
[44] D. Zhang *et al.*, CH3NH3PbBr3 Perovskite Nanocrystals Encapsulated in Lanthanide Metal–Organic Frameworks as a Photoluminescence Converter for Anti-Counterfeiting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10,** 27875–27884 (2018).
[45] C. Zhang *et al.*, Conversion of invisible metal-organic frameworks to luminescent perovskite nanocrystals for confidential information encryption and decryption. *Nature Communications* **8,** 1138 (2017).
[46] H. Wang *et al.*, Printable Monodisperse All-Inorganic Perovskite Quantum Dots: Synthesis and Banknotes Protection Applications. *Advanced Materials Technologies* **3,** 1800150 (2018).
[47] L. Xu *et al.*, Double-Protected All-Inorganic Perovskite Nanocrystals by Crystalline Matrix and Silica for Triple-Modal Anti-Counterfeiting Codes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9,** 26556–26564 (2017).
[48] X. Yu *et al.*, Hydrochromic CsPbBr3 Nanocrystals for Anti-Counterfeiting. *Angewandte Chemie International Edition* **59,** 14527–14532 (2020).
[49] K. Chang *et al.*, Conjugated Polymer Dots for Ultra-Stable Full-Color Fluorescence Patterning. *Small* **10,** 4270–4275 (2014).
[50] W.-K. Tsai *et al.*, Dual Colorimetric and Fluorescent Authentication Based on Semiconducting Polymer Dots for Anticounterfeiting Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9,** 30918–30924 (2017).
[51] O. Guillou *et al.*, A Long Journey in Lanthanide Chemistry: From Fundamental Crystallogenesis Studies to Commercial Anticounterfeiting Taggants. *Acc. Chem. Res.* **49,** 844–856 (2016).
[52] Y. Lu *et al.*, Luminescent lanthanide barcodes based on postsynthetic modified nanoscale metal–organic frameworks. *J. Mater. Chem. C* **2,** 7411–7416 (2014).
[53] L. L. da Luz *et al.*, Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 27115–27123 (2015).
[54] C. Neaime *et al.*, Nanometrization of Lanthanide-Based Coordination Polymers. *Chemistry – A European Journal* **21,** 17466–17473 (2015).
[55] K. A. White *et al.*, Near-Infrared Luminescent Lanthanide MOF Barcodes. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 18069–18071 (2009).
[56] S. K. Gupta *et al.*, Visible and ultraviolet upconversion and near infrared downconversion luminescence from lanthanide doped La2Zr2O7 nanoparticles. *Journal of Luminescence* **214,** 116591 (2019).
[57] A. M. Kaczmarek *et al.*, Lanthanide “Chameleon” Multistage Anti-Counterfeit Materials. *Advanced Functional Materials* **27,** 1700258 (2017).
[58] Z. Zhang *et al.*, Switchable up and down-conversion luminescent properties of Nd(III)-nanopaper for visible and near-infrared anti-counterfeiting. *Carbohydrate Polymers* **252,** 117134 (2021).

[59] J. I. Deneff *et al.*, Encoding Multilayer Complexity in Anti-Counterfeiting Heterometallic MOF-Based Optical Tags. *Angewandte Chemie International Edition* (2021).
[60] Y.-M. Wang *et al.*, Anticounterfeiting Quick Response Code with Emission Color of Invisible Metal–Organic Frameworks as Encoding Information. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10,** 22445–22452 (2018).
[61] S. Venkateswarlu *et al.*, Reversible Fluorescence Switching of Metal–Organic Framework Nanoparticles for Use as Security Ink and Detection of Pb2+ Ions in Aqueous Media. *ACS Appl. Nano Mater.* **3,** 3684–3692 (2020).
[62] J. Guo *et al.*, Green Synthesis of Carbon Dots toward Anti-Counterfeiting. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8,** 1566–1572 (2020).
[63] J. Wang *et al.*, Amphiphilic Egg-Derived Carbon Dots: Rapid Plasma Fabrication, Pyrolysis Process, and Multicolor Printing Patterns. *Angewandte Chemie International Edition* **51,** 9297–9301 (2012).
[64] Z. Song *et al.*, Invisible Security Ink Based on Water-Soluble Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots. *Angewandte Chemie International Edition* **55,** 2773–2777 (2016).
[65] F. Wang *et al.*, Down- and up-conversion luminescent carbon dot fluid: inkjet printing and gel glass fabrication. *Nanoscale* **6,** 3818–3823 (2014).
[66] B. Wang *et al.*, Tunable Amphiphilicity and Multifunctional Applications of Ionic-Liquid-Modified Carbon Quantum Dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 6919–6925 (2015).
[67] S. Qu *et al.*, A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots. *Angewandte Chemie International Edition* **51,** 12215–12218 (2012).
[68] Y. Liu *et al.*, Highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots with excellent thermal and photo stability applied as invisible ink for loading important information and anti-counterfeiting. *Nanoscale* **9,** 491–496 (2017).
[69] S. Mahesh *et al.*, Simple and Cost-Effective Synthesis of Fluorescent Graphene Quantum Dots from Honey: Application as Stable Security Ink and White-Light Emission. *Particle & Particle Systems Characterization* **33,** 70–74 (2016).
[70] S. Kalytchuk *et al.*, Carbon Dot Fluorescence-Lifetime-Encoded Anti-Counterfeiting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10,** 29902–29908 (2018).
[71] P. Long *et al.*, Self-Protective Room-Temperature Phosphorescence of Fluorine and Nitrogen Codoped Carbon Dots. *Advanced Functional Materials* **28,** 1800791 (2018).
[72] Y. Deng *et al.*, Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots. *Chem. Commun.* **49,** 5751–5753 (2013).
[73] A. Verhagen *et al.*, Carbon Dots for Forensic Applications: A Critical Review. *Nanomaterials* **10,** 1535 (2020).
[74] L. Bai *et al.*, Dual-mode emission of single-layered graphene quantum dots in confined nanospace: Anti-counterfeiting and sensor applications. *Nano Research* **11,** 2034–2045 (2018).
[75] K. Jiang *et al.*, Conversion of Carbon Dots from Fluorescence to Ultralong Room-Temperature Phosphorescence by Heating for Security Applications. *Advanced Materials* **30,** 1800783 (2018).
[76] K. Jiang *et al.*, Triple-Mode Emission of Carbon Dots: Applications for Advanced Anti-Counterfeiting. *Angewandte Chemie International Edition* **55,** 7231–7235 (2016).
[77] S. Gai *et al.*, Recent Progress in Rare Earth Micro/Nanocrystals: Soft Chemical Synthesis, Luminescent Properties, and Biomedical Applications. *Chem. Rev.* **114,** 2343–2389 (2014).
[78] G. Chen *et al.*, Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chem. Rev.* **114,** 5161–5214 (2014).

[79] A. I. Ekimov *et al.*, Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *JETP Letters* **34,** 345–348 (1981).
[80] L. E. Brus, Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **80,** 4403–4409 (1984).
[81] M. G. Bawendi *et al.*, The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters ('Quantum Dots'). *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41,** 477–496 (1990).
[82] P. Kumar *et al.*, Future prospects of luminescent nanomaterial based security inks: from synthesis to anti-counterfeiting applications. *Nanoscale* **8,** 14297–14340 (2016).
[83] A. Carné *et al.*, Nanoscale metal–organic materials. *Chem. Soc. Rev.* **40,** 291–305 (2011).
[84] X. Xu *et al.*, Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **126,** 12736–12737 (2004).
[85] Y.-P. Sun *et al.*, Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **128,** 7756–7757 (2006).
[86] D. Zhang, Covert IR Optical Taggants Enhance Identification. *Phot. Spect.* (2014).
[87] B. L. Ma *et al.*, Orthogonal shortwave infrared emission based on rare earth nanoparticles for interference-free logical codes and bio-imaging. *Chem. Sci.* **10,** 3281–3288 (2019).
[88] C. Ma *et al.*, The Second Near-Infrared Window Persistent Luminescence for Anti-Counterfeiting Application. *Crystal Growth & Design* **20,** 1859–1867 (2020).
[89] Y. Liu *et al.*, Photo-induced Afterglow of Carbon Dots for Dynamic Patterning. *Research Square* (2020).
[90] W. Ren *et al.*, Optical Nanomaterials and Enabling Technologies for High-Security-Level Anticounterfeiting. *Advanced Materials* **32,** 1901430 (2020).
[91] T. Blumenthal *et al.*, Patterned direct-write and screen-printing of NIR-to-visible upconverting inks for security applications. *Nanotechnology* **23,** 185305 (2012).
[92] M. Hu *et al.*, Intense white emission from a single-upconversion nanoparticle and tunable emission colour with laser power. *J. Mater. Chem. C* **4,** 6975–6981 (2016).
[93] X. Cheng *et al.*, Er3+ Sensitized Photon Upconversion Nanocrystals. *Advanced Functional Materials* **28,** 1800208 (2018).
[94] W. Yao *et al.*, Preparation and RGB upconversion optic properties of transparent anti-counterfeiting films. *Nanoscale* **9,** 15982–15989 (2017).
[95] L. Yang *et al.*, Facile synthesize of upconversion β-NaYF4 capped with waterborne polyurethane prepolymer for packaging anti-counterfeiting. *Mater. Express* **8,** 199–210 (2018).
[96] B. D. Gates *et al.*, New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chem. Rev.* **105,** 1171–1196 (2005).
[97] C. Kuemin *et al.*, Oriented Assembly of Gold Nanorods on the Single-Particle Level. *Advanced Functional Materials* **22,** 702–708 (2012).
[98] H.-W. Li *et al.*, Nanocontact Printing: A Route to Sub-50-nm-Scale Chemical and Biological Patterning. *Langmuir* **19,** 1963–1965 (2003).
[99] W. Yao *et al.*, Large-scale synthesis and screen printing of upconversion hexagonal-phase NaYF4:Yb3+,Tm3+/Er3+/Eu3+ plates for security applications. *J. Mater. Chem. C* **4,** 6327–6335 (2016).
[100] M. Li *et al.*, Facile synthesis and screen printing of dual-mode luminescent NaYF4:Er,Yb (Tm)/carbon dots for anti-counterfeiting applications. *J. Mater. Chem. C* **5,** 6512–6520 (2017).

[101] C. Campos-Cuerva *et al.*, Screen-printed nanoparticles as anti-counterfeiting tags. *Nanotechnology* **27,** 095702 (2016).
[102] M. Li *et al.*, Tunable and ultra-stable UV light-switchable fluorescent composites for information hiding and storage. *Dalton Trans.* **47,** 11264–11271 (2018).
[103] H. Liu *et al.*, Phase angle encoded upconversion luminescent nanocrystals for multiplexing applications. *Nanoscale* **9,** 1676–1686 (2017).
[104] Z. Yin *et al.*, Local Field Modulation Induced Three-Order Upconversion Enhancement: Combining Surface Plasmon Effect and Photonic Crystal Effect. *Advanced Materials* **28,** 2518–2525 (2016).
[105] B. Song *et al.*, Fluorescent and magnetic anti-counterfeiting realized by biocompatible multifunctional silicon nanoshuttle-based security ink. *Nanoscale* **10,** 1617–1621 (2018).
[106] J. Andres *et al.*, A New Anti-Counterfeiting Feature Relying on Invisible Luminescent Full Color Images Printed with Lanthanide-Based Inks. *Advanced Functional Materials* **24,** 5029–5036 (2014).
[107] H. Tan *et al.*, Upconversion Nanoparticles@Carbon Dots@Meso-SiO2 Sandwiched Core–Shell Nanohybrids with Tunable Dual-Mode Luminescence for 3D Anti-Counterfeiting Barcodes. *Langmuir* **35,** 11503–11511 (2019).
[108] J. M. Meruga *et al.*, Red-green-blue printing using luminescence-upconversion inks. *J. Mater. Chem. C* **2,** 2221–2227 (2014).
[109] J. M. Meruga *et al.*, Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks. *Nanotechnology* **23,** 395201 (2012).
[110] L. Nayak *et al.*, A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics. *J. Mater. Chem. C* **7,** 8771–8795 (2019).
[111] N. C. Raut *et al.*, Inkjet printing metals on flexible materials for plastic and paper electronics. *J. Mater. Chem. C* **6,** 1618–1641 (2018).
[112] D. Morales *et al.*, Single-Step Binary Electrostatic Directed Assembly of Active Nanogels for Smart Concentration-Dependent Encryption. *Langmuir* **34,** 1557–1563 (2018).
[113] L. Teulon *et al.*, Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications. *Advanced Materials Technologies* **3,** 1700244 (2018).
[114] E. Palleau *et al.*, Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **5,** 4228–4235 (2011).
[115] E. Palleau *et al.*, Combinatorial Particle Patterning by Nanoxerography. *Advanced Functional Materials* **28,** 1801075 (2018).
[116] Z. Nie *et al.*, Patterning surfaces with functional polymers. *Nature Materials* **7,** 277–290 (2008).
[117] H. J. Levinson, Principles of Lithography, Second Edition. *SPIE Press Book* (2005).
[118] W. J. Kim, Color-coded multilayer photopatterned microstructures using lanthanide (III) ion co-doped NaYF4 nanoparticles with upconversion luminescence for possible applications in security. *Nanotechnology* **20,** 185301 (2009).
[119] F. Kaboli *et al.*, Upconverting Nanoengineered Surfaces: Maskless Photolithography for Security Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2,** 3590–3596 (2019).
[120] X. Zhang *et al.*, Direct Photolithographic Deposition of Color-Coded Anti-Counterfeit Patterns with Titania Encapsulated Upconverting Nanoparticles. *Advanced Optical Materials* **8,** 2000664 (2020).

[121] R. Ni *et al.*, 3D printing of resin composites doped with upconversion nanoparticles for anti-counterfeiting and temperature detection. *Opt. Express* **26,** 25481–25491 (2018).
[122] Z. C. Kennedy *et al.*, Enhanced anti-counterfeiting measures for additive manufacturing: coupling lanthanide nanomaterial chemical signatures with blockchain technology. *J. Mater. Chem. C* **5,** 9570–9578 (2017).
[123] Hardman Ron, A Toxicologic Review of Quantum Dots: Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors. *Environmental Health Perspectives* **114,** 165–172 (2006).
[124] Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, J.O.U.E du 1 juillet 2011, L174/88.
[125] Directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets, J.O.U.E du 22 novembre 2008, L312/3.
[126] B. T. Diroll *et al.*, High-Temperature Photoluminescence of CdSe/CdS Core/Shell Nanoheterostructures. *ACS Nano* **8,** 6466–6474 (2014).
[127] O. Chen *et al.*, Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. *Nature Materials* **12,** 445–451 (2013).
[128] J. Zhou *et al.*, Ideal CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Enabled by Entropic Ligands and Their Core Size-, Shell Thickness-, and Ligand-Dependent Photoluminescence Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **139,** 16556–16567 (2017).
[129] V. Brunetti *et al.*, InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots: in vitro and in vivo toxicity assessment. *Nanoscale* **5,** 307–317 (2013).
[130] S. Koh *et al.*, Enhanced thermal stability of InP quantum dots coated with Al-doped ZnS shell. *J. Chem. Phys.* **151,** 144704 (2019).
[131] K. D. Wegner *et al.*, Influence of the Core/Shell Structure of Indium Phosphide Based Quantum Dots on Their Photostability and Cytotoxicity. *Frontiers in Chemistry* **7,** 466 (2019).
[132] C. E. Rowland *et al.*, Thermal Stability of Colloidal InP Nanocrystals: Small Inorganic Ligands Boost High-Temperature Photoluminescence. *ACS Nano* **8,** 977–985 (2014).
[133] M. D. Tessier *et al.*, Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* **27,** 4893–4898 (2015).
[134] I. Moreels *et al.*, Size-Tunable, Bright, and Stable PbS Quantum Dots: A Surface Chemistry Study. *ACS Nano* **5,** 2004–2012 (2011).
[135] W. K. Bae *et al.*, Highly Effective Surface Passivation of PbSe Quantum Dots through Reaction with Molecular Chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* **134,** 20160–20168 (2012).
[136] K. S. Leschkies *et al.*, Influence of Atmospheric Gases on the Electrical Properties of PbSe Quantum-Dot Films. *J. Phys. Chem. C* **114,** 9988–9996 (2010).
[137] J. W. Stouwdam *et al.*, Photostability of Colloidal PbSe and PbSe/PbS Core/Shell Nanocrystals in Solution and in the Solid State. *J. Phys. Chem. C* **111,** 1086–1092 (2007).
[138] E. Izquierdo *et al.*, Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near-Infrared Emitters. *J. Am. Chem. Soc.* **138,** 10496–10501 (2016).
[139] J. Qu *et al.*, Electroluminescence from HgTe Nanocrystals and Its Use for Active Imaging. *Nano Lett.* **20,** 6185–6190 (2020).
[140] A. Chu *et al.*, HgTe Nanocrystals for SWIR Detection and Their Integration up to the Focal Plane Array. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11,** 33116–33123 (2019).
[141] H. McDaniel *et al.*, An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells. *Nature Communications* **4,** 2887 (2013).

[142] H. McDaniel *et al.*, Engineered CuInSexS2–x Quantum Dots for Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **4,** 355–361 (2013).
[143] B. Bhattacharyya *et al.*, CuFeS2 Quantum Dots and Highly Luminescent CuFeS2 Based Core/Shell Structures: Synthesis, Tunability, and Photophysics. *J. Am. Chem. Soc.* **138,** 10207–10213 (2016).
[144] L. Ressier *et al.*, Electrical nano-imprint lithography. *Nanotechnology* **23,** 255302 (2012).
[145] L. Ressier *et al.*, Method of topographical and electrical nanostructuration of a thin film of electret polymer and thin film of electret polymer obtained - WO2011138540 A1. (2011).
[146] S. Y. Chou *et al.*, Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Appl. Phys. Lett.* **67,** 3114–3116 (1995).
[147] S. Y. Chou, U.S. Patent No. 5,772,905. (1998).
[148] H. O. Jacobs *et al.*, Electric Microcontact Printing Method and Apparatus - US7771647 B2. (2002).
[149] H. O. Jacobs *et al.*, Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science* **291,** 1763 (2001).
[150] J. L. Wilbur *et al.*, Microfabrication by microcontact printing of self-assembled monolayers. *Advanced Materials* **6,** 600–604 (1994).
[151] V. N. Truskett *et al.*, Trends in imprint lithography for biological applications. *Trends in Biotechnology* **24,** 312–317 (2006).
[152] C. Acikgoz *et al.*, Polymers in conventional and alternative lithography for the fabrication of nanostructures. *European Polymer Journal* **47,** 2033–2052 (2011).
[153] Y. Chen, Applications of nanoimprint lithography/hot embossing: a review. *Applied Physics A* **121,** 451–465 (2015).
[154] B. Michel *et al.*, Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution patterning. *IBM Journal of Research and Development* **45,** 697–719 (2001).
[155] S. Y. Chou *et al.*, Sub-10 nm imprint lithography and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **15,** 2897–2904 (1997).
[156] J. Haisma *et al.*, Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **14,** 4124–4128 (1996).
[157] P. Voisin, Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV: étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique. Thèse de doctorat (Grenoble, Université Joseph-Fourier-Grenoble I) (2007).
[158] F. Dundar Arisoy *et al.*, Bioinspired Photocatalytic Shark-Skin Surfaces with Antibacterial and Antifouling Activity via Nanoimprint Lithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10,** 20055–20063 (2018).
[159] S. Kudo *et al.*, Optically Transparent and Refractive Index-Tunable ZrO2/Photopolymer Composites Designed for Ultraviolet Nanoimprinting. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50,** 06GK12 (2011).
[160] M. R. Beaulieu *et al.*, Large-Area Printing of Optical Gratings and 3D Photonic Crystals Using Solution-Processable Nanoparticle/Polymer Composites. *ACS Photonics* **1,** 799–805 (2014).

Chapitre II : Injection de charges pour la nanoxérographie

II.1. Le procédé de nanoxérographie 52

II.2. Développement d'une nouvelle génération de timbres pour l'injection de charges par e-µCP 54

II.2.1. Problèmes rencontrés avec le timbre usuel en PDMS réticulé et métallisé 54

II.2.2. Développement d'une nouvelle génération de timbres en COC métallisé 57

II.2.2.1. Choix du matériau constitutif du timbre : le COC 57

II.2.2.2. Fabrication d'un timbre en COC métallisé 58

II.2.3. Comparaison entre timbre en PDMS et timbre en COC 65

II.3. Optimisation de l'injection de charges 67

II.3.1. Caractérisation des motifs de charges par AM-KFM 67

II.3.1.1. Le mode tapping 67

II.3.1.2. Le mode AM-KFM 68

II.3.2. Optimisation de l'injection de charges par AFM 72

II.3.2.1. Protocole 72

II.3.2.2. Maximisation du potentiel de surface des motifs de charges 72

II.3.3. Optimisation de l'injection de charges par e-µCP 74

II.3.3.1. Protocole 74

II.3.3.2. Maximisation du potentiel de surface des motifs de charges 76

II.4. Conclusion 79

II.5. Références 80

La première des deux approches retenues dans cette thèse pour l'élaboration de marqueurs à base des *quantum dots* (QDs) sélectionnés est leur assemblage dirigé par le procédé de nanoxérographie.

Dans ce chapitre II, le protocole général de nanoxérographie est d'abord introduit. Une nouvelle génération de timbres conducteurs pour le *microcontact printing* électrique (e-µCP), développée pour pallier les limitations techniques des timbres usuellement utilisés, est ensuite présentée. Enfin, les différents paramètres de l'étape d'injection de charges sont optimisés, à la fois pour une injection séquentielle de charges par AFM (adressant l'étude et l'optimisation de l'étape d'assemblage détaillée au chapitre III) et pour une injection parallèle de charges par e-µCP (adressant la fabrication à grande échelle de marqueurs présentés au chapitre V).

II.1. Le procédé de nanoxérographie

Le procédé de nanoxérographie se compose de deux étapes présentées sur la Figure II.1 : (i) l'injection d'un motif de charges électrostatiques dans un substrat électret spécifique et (ii) le développement de ce motif de charges dans la dispersion colloïdale de QDs à assembler de manière dirigée.

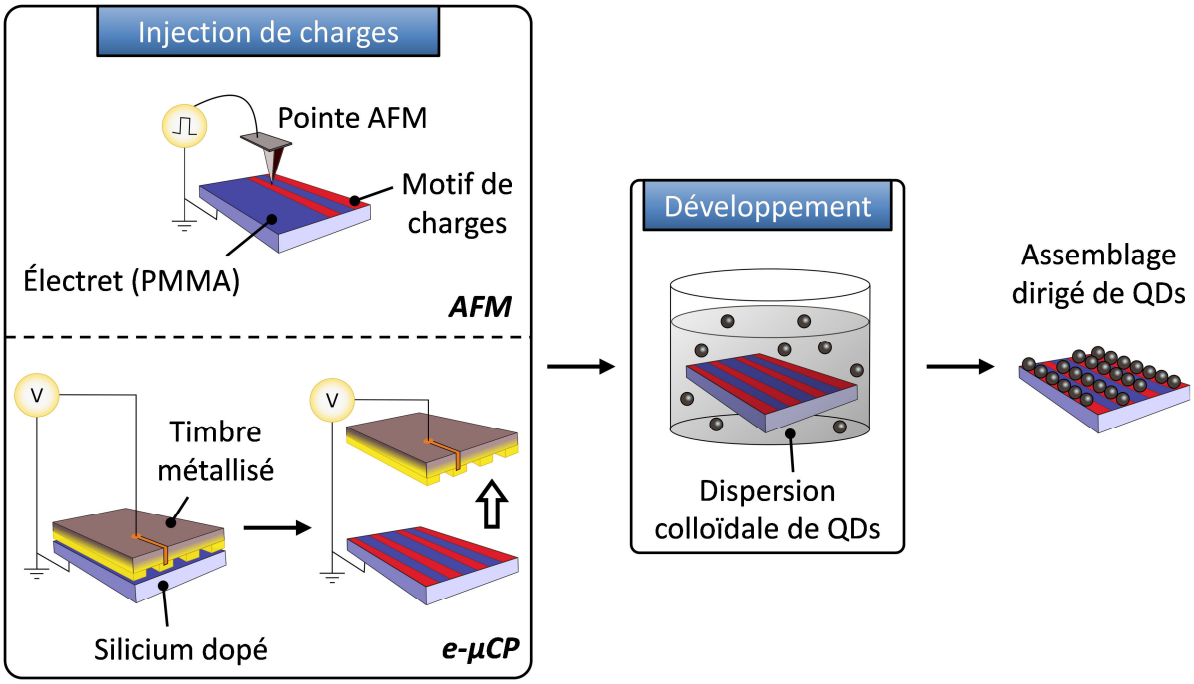


Figure II.1 : Schéma de l'assemblage dirigé de QDs par nanoxérographie avec injection de charges par AFM ou par e-µCP.

Dans un premier temps, les motifs de charges sont injectés dans un matériau électret par application d'une polarisation électrique entre une électrode et un substrat spécifique.

L'électrode peut être une pointe d'AFM conductrice (injection séquentielle par AFM) ou un timbre microstructuré rendu conducteur par métallisation (injection parallèle par *microcontact printing* électrique ou e-µCP). L'injection des motifs de charges dure de quelques dizaines de secondes (par e-µCP) à plusieurs dizaines de minutes selon la géométrie et le nombre des motifs (par AFM). Dans un second temps, les motifs de charges sont développés par mise en contact avec une dispersion colloïdale de QDs. Les QDs colloïdaux chargés et/ou polarisables sont alors piégés en quelques secondes sur les motifs de charges par interactions électrostatiques. Après cette étape dite « de développement », l'échantillon est finalement séché par évaporation naturelle du solvant résiduel de la dispersion colloïdale à température ambiante.

Dans le cadre de cette thèse, l'injection séquentielle par AFM a été employée pour la compréhension et l'optimisation des mécanismes d'assemblage des QDs de l'étape de développement (chapitre III). L'injection parallèle par e-µCP, potentiellement industrialisable, a quant à elle été employée pour la fabrication des marqueurs sécurisés (chapitre V).

Dans les deux cas, l'échantillon utilisé doit à la fois permettre l'injection des charges électrostatiques mais aussi être capable de stocker celles-ci sur une période de temps suffisamment longue pour pouvoir piéger électrostatiquement les QDs. Il est pour cela composé d'un substrat conducteur servant de contre-électrode et recouvert d'un matériau diélectrique possédant des propriétés de rétention des charges appelé « électret ».

Nous avons sélectionné un système de référence ayant déjà fait ses preuves dans les travaux de notre équipe [1,2] : des substrats de silicium fortement dopé P à 10^{16} atomes.cm^{-3} (contre-électrode) recouverts d'une couche mince de poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA (électret).

Concrètement, le PMMA sous forme de poudre solide de masse molaire moyenne en masse de 996 000 g.mol^{-1} est préalablement solubilisé dans un solvant spécifique (MIBK[1] ou anisole) puis déposé sous forme de couches minces d'épaisseurs variables de 100 à 400 nm par *spin-coating* sur le substrat de silicium. Une fois étalé, le PMMA subit un recuit thermique pendant 1 minute à 100 °C sur plaque chauffante afin de le densifier, d'éliminer les résidus potentiels de solvant et d'augmenter son adhésion sur le substrat de silicium.

[1] *Methyl IsoButyl Ketone* / méthylisobutylcétone

II.2. Développement d'une nouvelle génération de timbres pour l'injection de charges par e-µCP

II.2.1. Problèmes rencontrés avec le timbre usuel en PDMS réticulé et métallisé

Historiquement, c'est un timbre en PDMS[2] réticulé et métallisé par une couche mince d'or qui a toujours été utilisé dans la littérature pour des applications d'e-µCP [3–8] (cf. section I.3.2.1). C'est également ce matériau de référence qui a été initialement choisi par David Poirot au cours de ses travaux de doctorat dans l'équipe pour le développement de marqueurs anti-contrefaçon à base de QDs de CdSe@CdS [9]. Ce timbre est fabriqué selon les étapes suivantes (cf. Figure II.5) : (i) fabrication d'un moule maître (appelé « master ») à base de résine photosensible microstructurée par photolithographie selon les motifs des marqueurs souhaités ; (ii) fabrication du timbre par moulage de PDMS non réticulé sur le master puis démoulage du PDMS après sa réticulation ; (iii) métallisation du timbre en PDMS réticulé[3] par pulvérisation par faisceau d'ions d'une couche d'accroche en chrome puis d'une couche d'or.

Dans les travaux de la littérature et ceux de David Poirot, une telle architecture de timbre a démontré sa capacité à injecter des charges en suivant des motifs nanométriques sur des surfaces de l'ordre du cm^2. Cependant, les propriétés intrinsèques du PDMS génèrent la formation de fissures et de « vaguelettes » au niveau de la couche d'or déposée lors de la métallisation ainsi qu'un phénomène « d'affaissement » du timbre [9]. Des exemples de tels défauts sont présentés sur la Figure II.2.

[2] *Poly(DiMethylSiloxane)* / Poly(diméthylsiloxane)

[3] Pour ne pas alourdir le texte, le terme « réticulé » ne sera plus employé à chaque mention du terme « PDMS ». En revanche, pour le désigner sous son état visqueux, le terme « non réticulé » lui sera accolé.

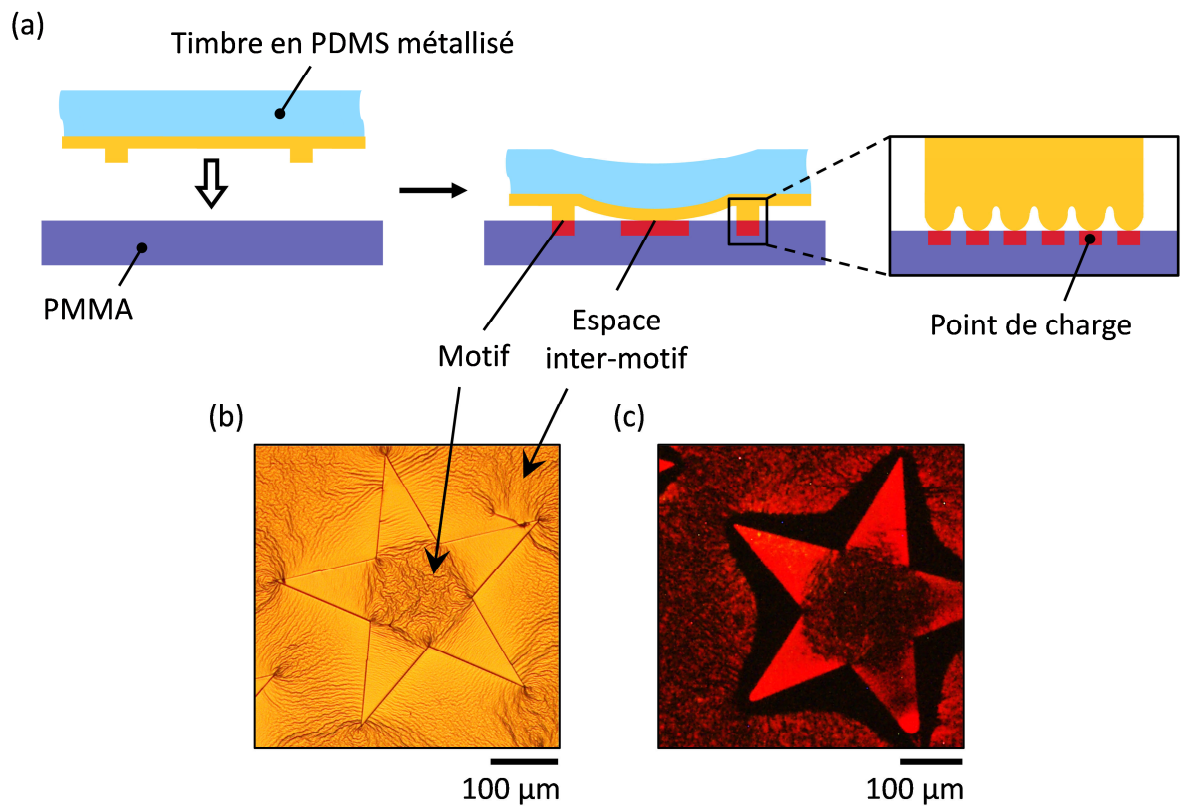


Figure II.2 : (a) Schéma de mise en contact d'un timbre en PDMS métallisé présentant des vaguelettes en surface de sa couche d'or avec une couche mince de PMMA. (b) Image de microscopie optique en champ clair d'un motif en forme d'étoile microstructuré à la surface d'un tel timbre. (c) Image de microscopie optique de fluorescence de l'assemblage dirigé de QDs de CdSe@CdS réalisé par nanoxérographie par e-µCP avec ce timbre. Adaptée de [9].

Sur la Figure II.2.a, chacun des deux « plots » du timbre en PDMS métallisé représente un motif tel que l'étoile de la Figure II.2.b. Sur chacun de ces « plots » (et sur les espaces inter-motifs), on observe la présence de vaguelettes schématisées sur le zoom de la Figure II.2.a et visibles à la surface du timbre en PDMS métallisé de la Figure II.2.b. Ces vaguelettes n'apparaissent que sur des zones de dimensions supérieures à 100 µm : c'est par exemple le cas sur la zone centrale de l'étoile ainsi que sur les espaces inter-motifs hors de l'étoile, mais pas au niveau de ses branches. Le problème rencontré est que ces vaguelettes, d'une hauteur moyenne de 100 nm, empêchent l'obtention d'un état de surface lisse pour la couche d'or. Ceci affecte les capacités de conduction du timbre et diminue son efficacité lors de l'injection des charges : les vaguelettes créent des points de charges discontinus alors que le motif de charges est censé être continu. De plus, si les plots sont trop espacés (typiquement, pour des distances supérieures à 100 µm), on observe un phénomène d'affaissement du timbre en PDMS qui créé une injection de charges non souhaitée au niveau de l'espace inter-motif. On constate sur la Figure II.2.c que ces défauts se retrouvent finalement au travers de l'assemblage de QDs de CdSe@CdS par réplication du motif imparfait : un assemblage indésirable des QDs s'est effectué autour de l'étoile (*i.e.* dans

l'espace inter-motif) à cause de l'affaissement du timbre, et des assemblages discontinus causés par les vaguelettes sont visibles aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de l'étoile. Ces défauts entraînent une diminution du contraste de photoluminescence et de la lisibilité du marqueur global.

Afin de résoudre ces problèmes, des solutions ont été mises en place par David Poirot lors de la création du design des motifs [9]. Elles sont présentées sur la Figure II.3.

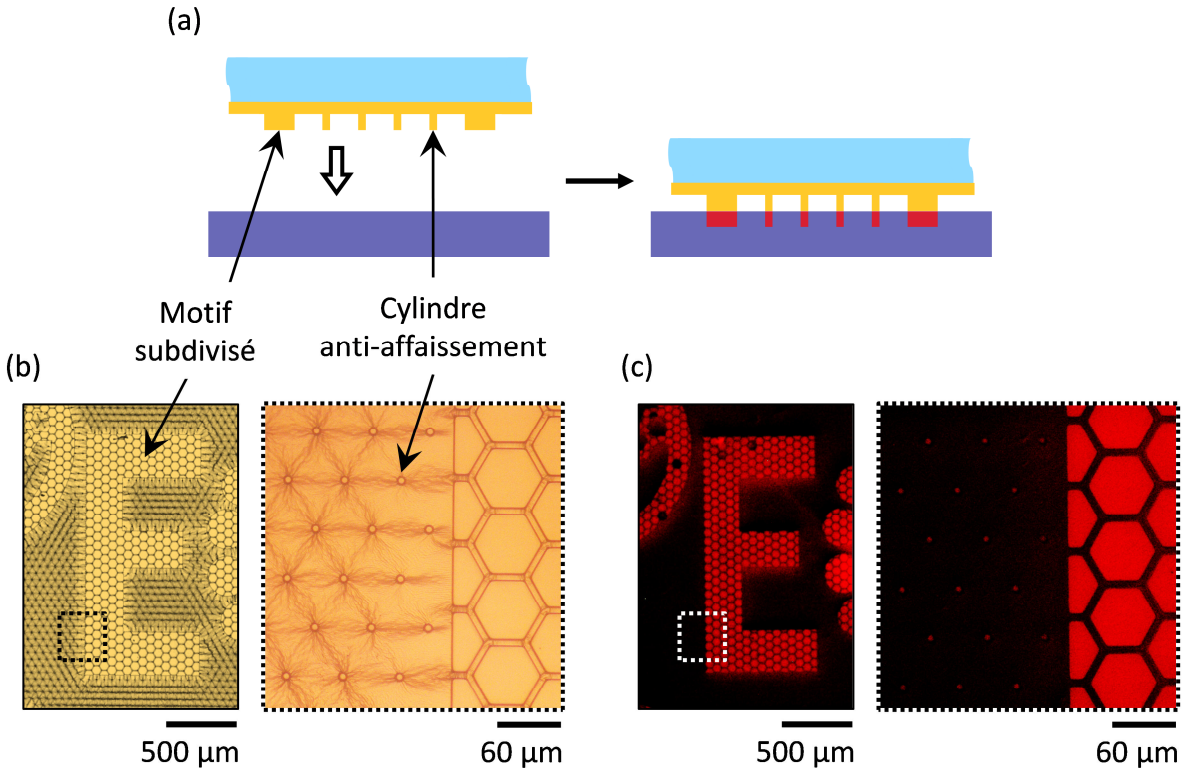


Figure II.3 : (a) Schéma de mise en contact d'un timbre en PDMS métallisé présentant des cylindres anti-affaissement et des motifs subdivisés avec une couche mince de PMMA. (b) Images de microscopie optique en champ clair d'un motif en forme de « E » microstructuré à la surface d'un tel timbre. (c) Images de microscopie optique de fluorescence de l'assemblage dirigé de QDs de CdSe@CdS réalisé par nanoxérographie par e-µCP avec ce timbre.

Pour empêcher l'affaissement du timbre en PDMS, des « cylindres anti-affaissement » de la même hauteur que les motifs ont été rajoutés sur toute la surface des espaces inter-motifs (Figure II.3.a). Pour empêcher la formation de vaguelettes à l'intérieur des motifs, ceux-ci ont été subdivisés en plus petites surfaces de dimensions inférieures à 100 µm. Des exemples de cylindres et de subdivisions en hexagones sont visibles à la surface du timbre en PDMS métallisé de la Figure II.3.b : on constate l'absence de vaguelettes à l'intérieur des motifs. On observe sur la Figure II.3.c que ces modifications de design se retrouvent finalement au travers de l'assemblage de QDs de CdSe@CdS par réplication du

motif : sur l'image zoomée, on distingue nettement des assemblages qui suivent les cylindres et les subdivisions, mais ceux-ci n'empêchent pas la reconnaissance visuelle de la lettre « E » sur l'image globale. Au contraire, ces modifications entraînent une augmentation du contraste de photoluminescence et de la lisibilité du marqueur global.

Même si ces modifications ont permis de résoudre les problèmes d'affaissement et de vaguelettes au niveau du timbre en PDMS métallisé, ce qui n'a jamais été investigué dans la littérature, elles rajoutent un temps supplémentaire et des contraintes de design considérables lors la création de la géométrie des motifs. En plus de tous ces défauts, l'adhésion de la couche d'or sur le timbre en PDMS est relativement faible. Par conséquent, un dépôt préalable d'une couche de chrome présentant une meilleure affinité avec le PDMS est nécessaire avant de réaliser celui de la couche d'or [9]. Cette étape rajoute un temps et un coût supplémentaires au procédé de métallisation. Afin de simplifier le procédé d'e-µCP, nous avons donc choisi de développer une nouvelle génération de timbres ne nécessitant pas tous ces ajustements.

II.2.2. Développement d'une nouvelle génération de timbres en COC métallisé

II.2.2.1. Choix du matériau constitutif du timbre : le COC

Les contraintes mécaniques responsables des défauts de surface observés avec un timbre en PDMS apparaissent lors de sa métallisation à cause des différences trop importantes entre les propriétés intrinsèques du PDMS ductile et de l'or fragile sous forme de couche mince. Ainsi, les contraintes de tension favorisant l'apparition des fissures sont causées par la différence entre leurs allongements à la rupture (150 % pour le PDMS contre 1 % pour l'or). Les contraintes de compression favorisant l'apparition des vaguelettes sont quant à elles causées par la différence entre leurs coefficients d'expansion thermique (300 ppm.°C^{-1} pour le PDMS contre 15 ppm.°C^{-1} pour l'or) : l'or se dépose sur le PDMS dilaté par la température élevée de la métallisation, qui, en revenant à température ambiante après le dépôt, se contracte et met en compression la couche d'or [10,11]. L'affaissement du timbre métallisé au niveau des espaces inter-motifs est quant à lui dû au trop faible module de Young du PDMS à environ 2 MPa [12], et la faible adhésion de la couche d'or est due à l'énergie de surface relativement faible du PDMS (~ 20 mJ.m^{-2} à 20 °C).

Au final, puisque tous ces défauts sont principalement dus aux propriétés intrinsèques du PDMS, nous avons décidé de modifier le matériau constitutif du timbre en cherchant les spécifications suivantes : un allongement à la rupture et un coefficient d'expansion thermique plus proches de ceux de l'or, ainsi qu'un module de Young et une énergie de surface plus élevés.

Pour répondre à ces spécifications quant au choix du matériau à structurer et métalliser pour le timbre d'e-µCP, nous avons sélectionné le Copolymère Cyclo-Oléfine (*Cyclic Olefin Copolymer* ou COC) de type TOPAS 8007 sous forme de films rigides, dont la structure chimique est présentée sur la Figure II.4. Le COC est un matériau thermoplastique issu de la copolymérisation de l'éthylène et du nobornène. Ses propriétés relatives aux spécifications fixées sont répertoriées dans le Tableau II.1.

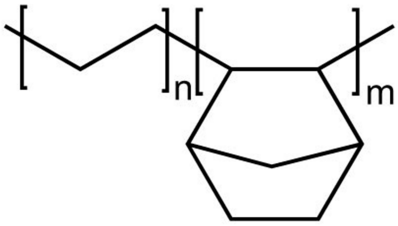


Figure II.4 : Structure chimique du COC, avec *n* et *m* les degrés de polymérisation respectifs de l'éthylène et du nobornène.

	PDMS (Sylgard 184)	COC (TOPAS 8007)	Or (couche mince)
Allongement à la rupture (%)	150	4,5	1
Coefficient d'expansion thermique (ppm.°C^{-1})	300	60	15
Module de Young (MPa)	2	2600	/
Énergie de surface à 20 °C (mJ.m^{-2})	20	30	/

Tableau II.1 : Comparaison des différentes propriétés du PDMS, du COC et de l'or sous forme de couche mince.

Il est à noter que nous avons choisi ce matériau en guise de preuve de concept, mais que d'autres matériaux thermoplastiques dont les propriétés correspondent aux spécifications requises pourraient être utilisés.

II.2.2.2. Fabrication d'un timbre en COC métallisé

II.2.2.2.a. Structuration du timbre en COC par CFL

Le COC étant un thermoplastique rigide à température ambiante, il n'est pas possible de le structurer comme le PDMS non réticulé, c'est-à-dire en le coulant sur un master puis en le réticulant. **Nous avons donc sélectionné une technique de « *soft lithography* » appelée « Lithographie par Force Capillaire (*Capillary Force Lithography* ou CFL) ».** Cette technique

permet en effet la microstructuration voire même la nanostructuration de films thermoplastiques sur de larges surfaces, et elle présente l'avantage d'une mise en œuvre simple et nécessitant peu de matériel [13]. Elle consiste à faire passer le film thermoplastique à son état visqueux afin de remplir, par capillarité, les microcavités d'un moule préalablement structuré.

La Figure II.5 présente les différentes étapes de la fabrication d'un timbre en COC : (i) fabrication d'un master à base de résine photosensible microstructurée par photolithographie selon les motifs des marqueurs souhaités ; (ii) fabrication d'un moule en PDMS par moulage de PDMS non réticulé sur le master puis démoulage du PDMS après sa réticulation ; (iii) fabrication du timbre en COC par CFL à partir du moule en PDMS.

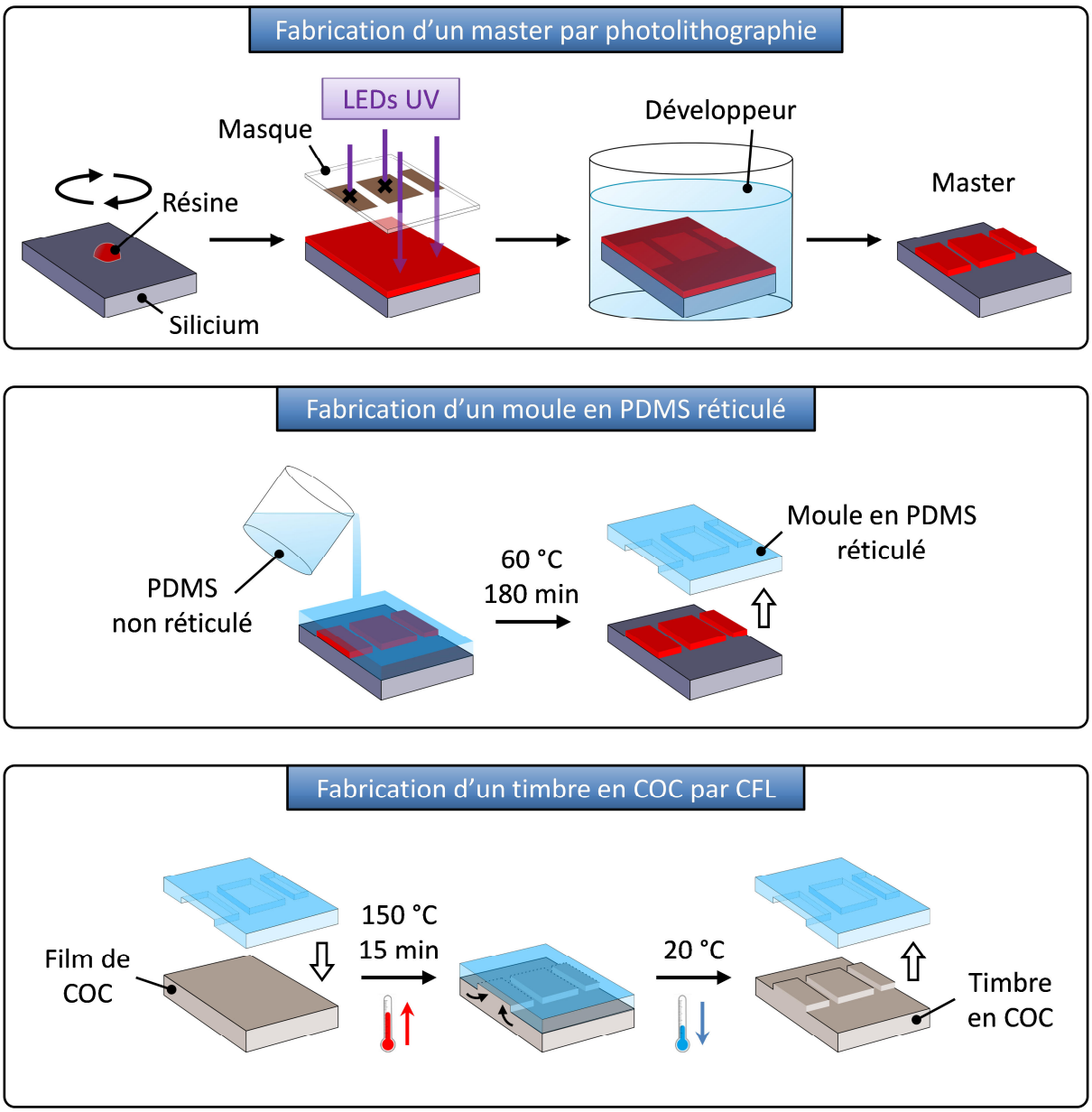


Figure II.5 : Schéma des étapes de la fabrication d'un timbre en COC.

Pour fabriquer le master par photolithographie, une résine photosensible positive (S1805) est tout d'abord étalée sur un wafer de silicium par *spin-coating* à l'aide d'une tournette. Elle subit ensuite un premier recuit thermique (*soft bake*) sur plaque chauffante afin de la densifier et d'éliminer les résidus potentiels de solvant. Cette étape sert principalement à (i) augmenter l'adhésion de la résine sur le substrat et (ii) éviter que le masque n'accroche à la résine lors de l'étape suivante. Un masque en verre recouvert sélectivement de chrome, fabriqué par une entreprise extérieure (*Selba S.A.*) et reprenant les motifs des marqueurs souhaités, est ensuite mis en contact avec la résine. Celle-ci est alors insolée au travers du masque par un équipement comportant une matrice de LEDs UV : les UV sont soit réfléchis par les motifs constitués de chrome, soit transmis au niveau des zones de verre transparentes. La résine est ensuite immergée dans un solvant développeur afin d'éliminer les zones insolées et de révéler les motifs. Le master obtenu est finalement rincé à l'éthanol et à l'eau milli-Q puis séché sous flux d'azote. Un dernier recuit thermique (*hard bake*) est effectué pour améliorer la stabilité thermique, physico-chimique et mécanique des motifs de résine du master.

Pour fabriquer le moule en PDMS, un mélange de PDMS non réticulé (Sylgard 184) et de son agent réticulant est préalablement effectué en proportion massique de 10:1. Ce mélange est dégazé au sein d'une enceinte à vide afin de minimiser l'apparition de bulles et de défauts à la surface du futur moule. Ce mélange est ensuite coulé sur le master, puis l'ensemble est placé au sein d'une étuve à 60 °C pendant 180 minutes afin de faire réticuler le PDMS. Le moule réticulé est finalement dissocié manuellement du master qui peut être réutilisé une quinzaine de fois environ pour fabriquer d'autres moules en PDMS identiques. Le démoulage manuel est relativement aisé grâce à la faible énergie de surface et à l'allongement à la rupture élevé du PDMS qui limitent, respectivement, l'adhésion avec la résine du master [14] et les risques d'arrachement des motifs. Ces derniers sont également limités grâce aux bonnes propriétés d'adhésion de la résine réticulée par rapport au wafer de silicium dues aux recuits thermiques successifs du procédé de photolithographie.

Enfin, pour fabriquer le timbre en COC par CFL, le moule en PDMS est tout d'abord positionné sur un film de COC rigide de 140 µm d'épaisseur. L'ensemble est ensuite chauffé à 150 °C pour faire passer le COC de son état vitreux à son état caoutchouteux (en passant sa température de transition vitreuse à 78 °C) puis à son état visqueux (en passant sa température de fluidification à 120 °C). À mesure que la température augmente au-delà de ce dernier changement d'état, la viscosité du COC diminue et ce dernier flue le long des parois des motifs du moule en PDMS grâce aux forces capillaires jusqu'à remplir complètement les cavités du moule, ce qui est réalisé en une quinzaine de minutes. L'ensemble est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante pour faire revenir le COC structuré à son état vitreux. Le timbre en COC structuré est finalement dissocié manuellement du moule en PDMS qui peut être réutilisé jusqu'à deux fois supplémentaires

pour fabriquer d'autres timbres en COC identiques. Là encore, le démoulage manuel est relativement aisé grâce aux propriétés du PDMS. Ce dernier présente également une bonne perméabilité à l'air permettant l'évacuation de bulles d'air potentiellement piégées dans les cavités [15].

Afin d'homogénéiser la mise en contact entre le moule en PDMS et le film de COC tout au long du procédé de CFL, nous avons sélectionné un instrument appelé CNI (*Compact NanoImprint* de la société *NIL Technology*) commercialisé pour réaliser diverses techniques de « *soft lithography* ». Dans le bâti de cet instrument, le film de COC et le moule en PDMS sont déposés sur un support chauffant en céramique permettant d'atteindre la température de 150 °C et mis sous une pression de 100 kPa (1 bar) grâce à une membrane souple en PolyTétraFluoroÉthylène (PTFE). Ce bâti permet de travailler sur des surfaces de dimensions allant jusqu'à celles d'un wafer de silicium de 4 pouces de diamètre.

II.2.2.2.b. Taille des motifs

La taille latérale des motifs des marqueurs élaborés par nanoxérographie par e-µCP dépend directement de celle des motifs du timbre en COC, et donc indirectement de celle des motifs de résine du master. Cette dernière dépend initialement de la taille des motifs du masque de photolithographie qui est au minimum de 2 µm pour l'entreprise qui a fabriqué nos masques. Elle dépend ensuite principalement de la résine de photolithographie employée. Nous avons choisi de travailler avec une résine fine (S1805) qui nous a permis d'atteindre à la fois cette largeur minimale de 2 µm ainsi que de réaliser des motifs de plusieurs centaines de micromètres de dimensions latérales, sans limitations apparentes de géométrie.

Ces deux aspects sont visibles sur la Figure II.6 qui présente un motif en forme de « QR codes imbriqués » (des petits QR codes sont dessinés à l'intérieur des motifs d'alignement[4] d'un QR code plus grand) avec des largeurs de « modules[4] » (les carrés constituant les QR codes) à la fois « grandes » et « petites » de 50 µm et de 7 µm sur un master fabriqué avec la résine S1805 et sur le moule en PDMS et le timbre en COC correspondants. On y observe que les motifs sont fidèlement reproduits pour des modules de 7 µm comme pour des motifs de plusieurs centaines de micromètres. Nous avons donc raisonnablement supposé que **toutes les tailles de motifs (jusqu'à 2 µm) d'un master peuvent être reproduites par les techniques utilisées pour la fabrication d'un timbre en COC.**

[4] Se référer à l'Annexe A pour la structure détaillée et le principe de fonctionnement d'un QR code.

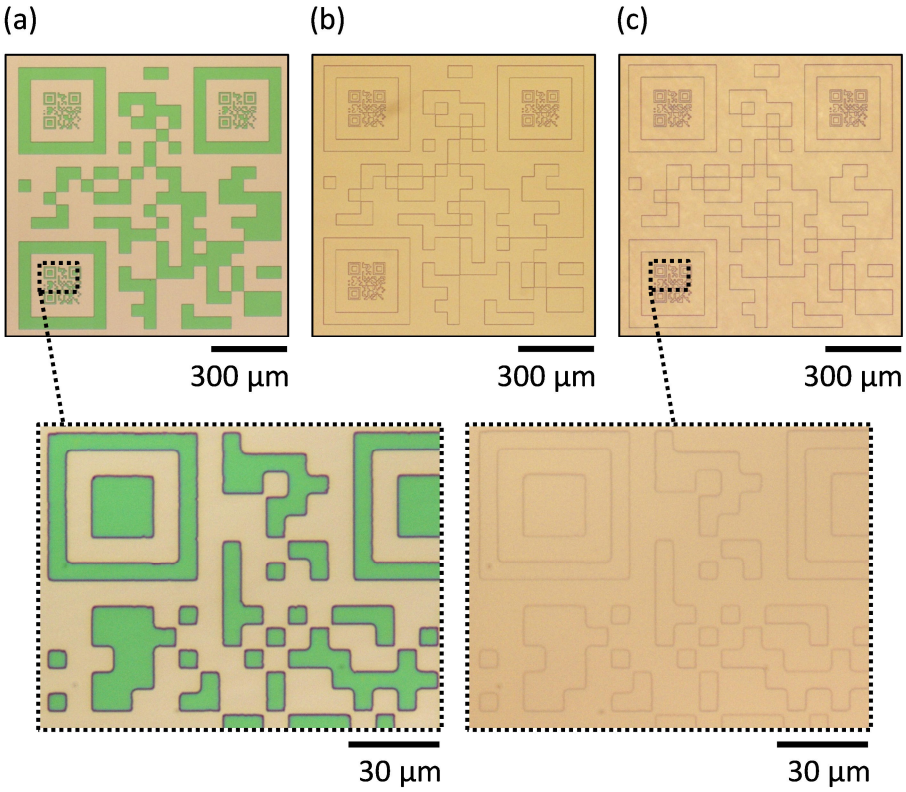


Figure II.6 : Images de microscopie optique en champ clair d'un motif en forme de « QR codes imbriqués » avec des largeurs de module de 50 µm et de 7 µm, à la surface (a) d'un master fabriqué avec la résine S1805, (b) du moule en PDMS correspondant et (c) du timbre en COC correspondant.

II.2.2.2.c. Métallisation du timbre en COC

Afin de rendre la surface du timbre en COC structuré conductrice, nous avons choisi de la métalliser avec une couche mince à base d'or car celui-ci est inoxydable et possède une excellente conductivité électrique à 45×10^{6} $S.m^{-1}$ [9]. Nous n'avons pas retenu les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur en raison des températures trop élevées qu'il est nécessaire d'atteindre [16] et qui auraient probablement endommagé le timbre de manière irréversible. Parmi les différentes méthodes de dépôt physique en phase vapeur, les procédés d'évaporation métallique sous vide ont été testés mais écartés en raison de la faible adhésion de la couche d'or sur le timbre en COC et de la formation de vaguelettes d'amplitudes micrométriques à sa surface qui auraient limité les capacités d'injection du timbre [9]. **Nous avons finalement sélectionné le procédé de métallisation par pulvérisation par faisceaux d'ions (*Ion-Beam Sputtering* ou IBS)** qui a permis de limiter au mieux l'échauffement du timbre et donc la formation de vaguelettes. Pour cela, nous avons d'abord dû optimiser les différents paramètres de ce procédé : tension et courant appliqués dans le canon à ions et vitesse de dépôt. Concrètement, la métallisation est maintenue pendant 5 minutes afin d'obtenir une couche d'or lisse de 50 nm d'épaisseur, robuste et sans fissure ni vaguelette, comme on peut l'observer sur la Figure II.7.

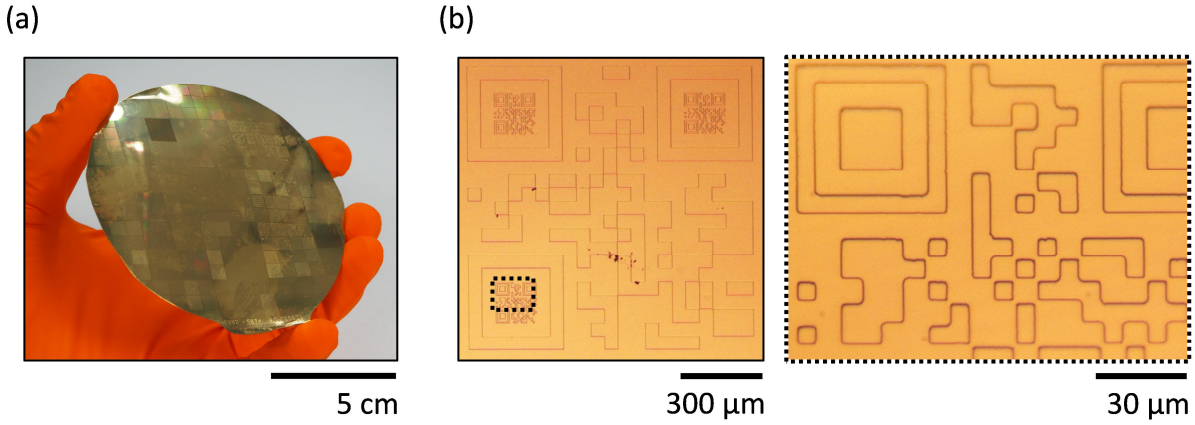


Figure II.7 : (a) Photographie d'un timbre en COC de 4 pouces de diamètre, métallisé avec une couche d'or de 50 nm d'épaisseur et présentant des centaines de milliers de motifs microstructurés à sa surface. (b) Images de microscopie optique en champ clair d'un exemple de ces motifs en forme de « QR codes imbriqués » avec des largeurs de module de 50 µm et de 7 µm, correspondant au timbre de la Figure II.6.

II.2.2.2.d. Réitération du procédé de CFL

Nous avons souhaité vérifier si un même moule en PDMS pouvait être réutilisé plusieurs fois pour fabriquer des timbres en COC identiques par CFL. Après chaque itération du procédé de CFL, nous avons observé l'apparition de « plis » micrométriques à la surface du moule en PDMS dont le nombre est croissant au fur et à mesure de l'itération du procédé. Par réplication, nous avons également constaté l'apparition de ces mêmes plis à la surface des timbres en COC correspondants, comme on peut l'observer sur la Figure II.8.

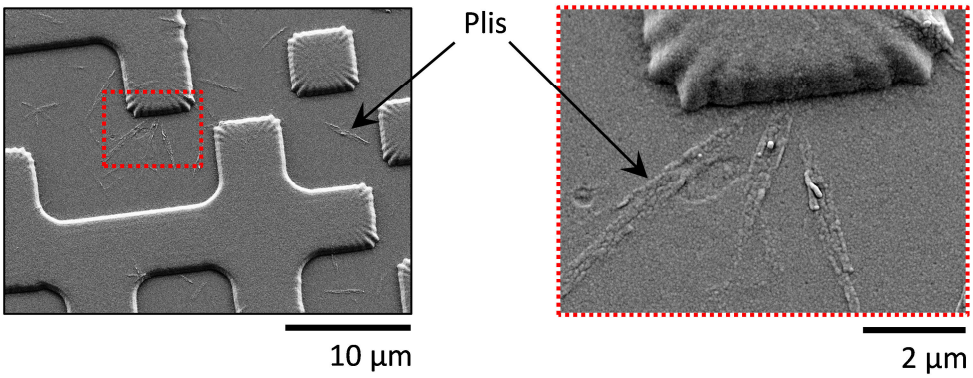


Figure II.8 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de modules de 7 µm d'un motif en forme de QR code à la surface d'un timbre en COC métallisé présentant des « plis » micrométriques.

Ces plis, d'une hauteur moyenne de 40 nm, apparaissent aléatoirement à la fois à l'intérieur et à l'extérieur des motifs structurés. Par réplication de ces motifs imparfaits, on observe sur la Figure II.9 que ces défauts se retrouvent également au travers de

l'assemblage de QDs de CdSe@CdS correspondant et entraînent ainsi une diminution de la lisibilité du motif.

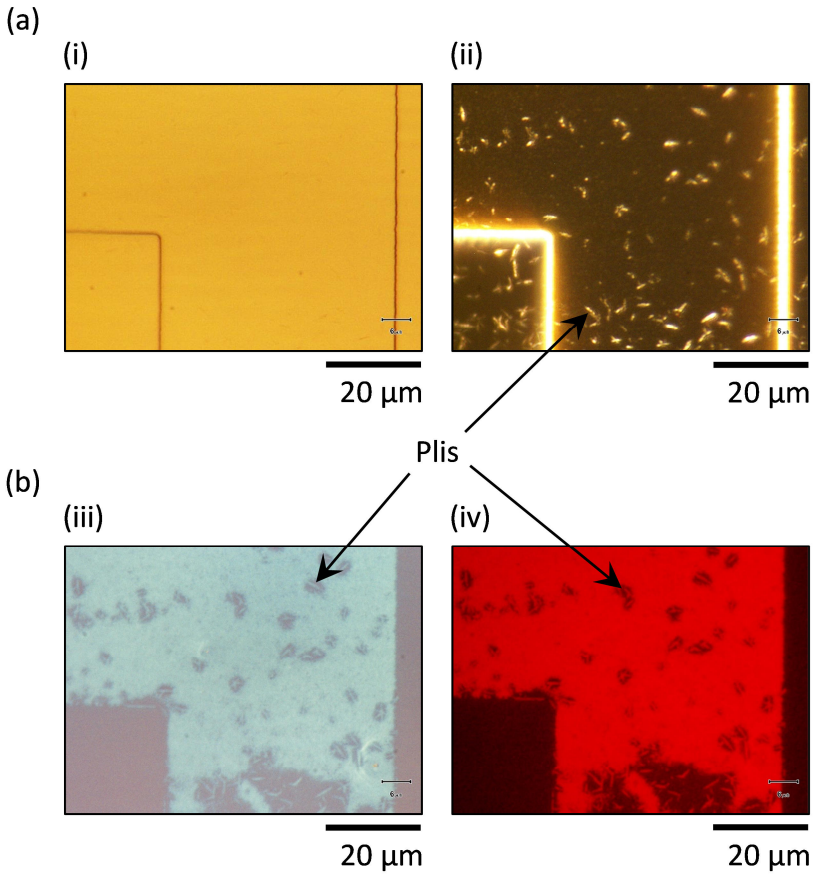


Figure II.9 : (a) Images de microscopie optique (i) en champ clair et (ii) en champ sombre d'un coin d'un motif en forme de QR code à la surface d'un timbre en COC métallisé présentant des plis micrométriques. (b) Images de microscopie optique (iii) en champ clair et (iv) de fluorescence de l'assemblage dirigé de QDs de CdSe@CdS réalisé par nanoxérographie par e-µCP avec ce timbre.

Ces plis ont probablement la même origine que les vaguelettes observées lors de la métallisation d'un timbre en PDMS. En effet, des contraintes de compression responsables de ces plis sont probablement causées par la différence entre les coefficients d'expansion thermique du PDMS et du COC (300 ppm.°C^{-1} contre 60 ppm.°C^{-1}, respectivement) : le COC à l'état visqueux remplit les cavités du PDMS dilaté par la température élevée du procédé de CFL, qui, en revenant à température ambiante à la fin du procédé, se contracte et met en compression le timbre en COC.

Concrètement, la quantité de plis commence à être dommageable par rapport à la lisibilité des motifs de QDs à partir de la quatrième itération du procédé de CFL avec le même moule en PDMS, comme c'est le cas sur la Figure II.9.b. Un même moule en PDMS n'a donc été utilisé que pour trois itérations successives du procédé de CFL.

II.2.3. Comparaison entre timbre en PDMS et timbre en COC

La Figure II.10 présente une comparaison de motifs structurés à la surface de timbres en PDMS utilisés antérieurement à cette thèse et à la surface de timbres en COC développés et optimisés au cours de ces travaux, ainsi qu'une comparaison des assemblages de QDs de CdSe@CdS réalisés par nanoxérographie par e-µCP avec ces timbres.

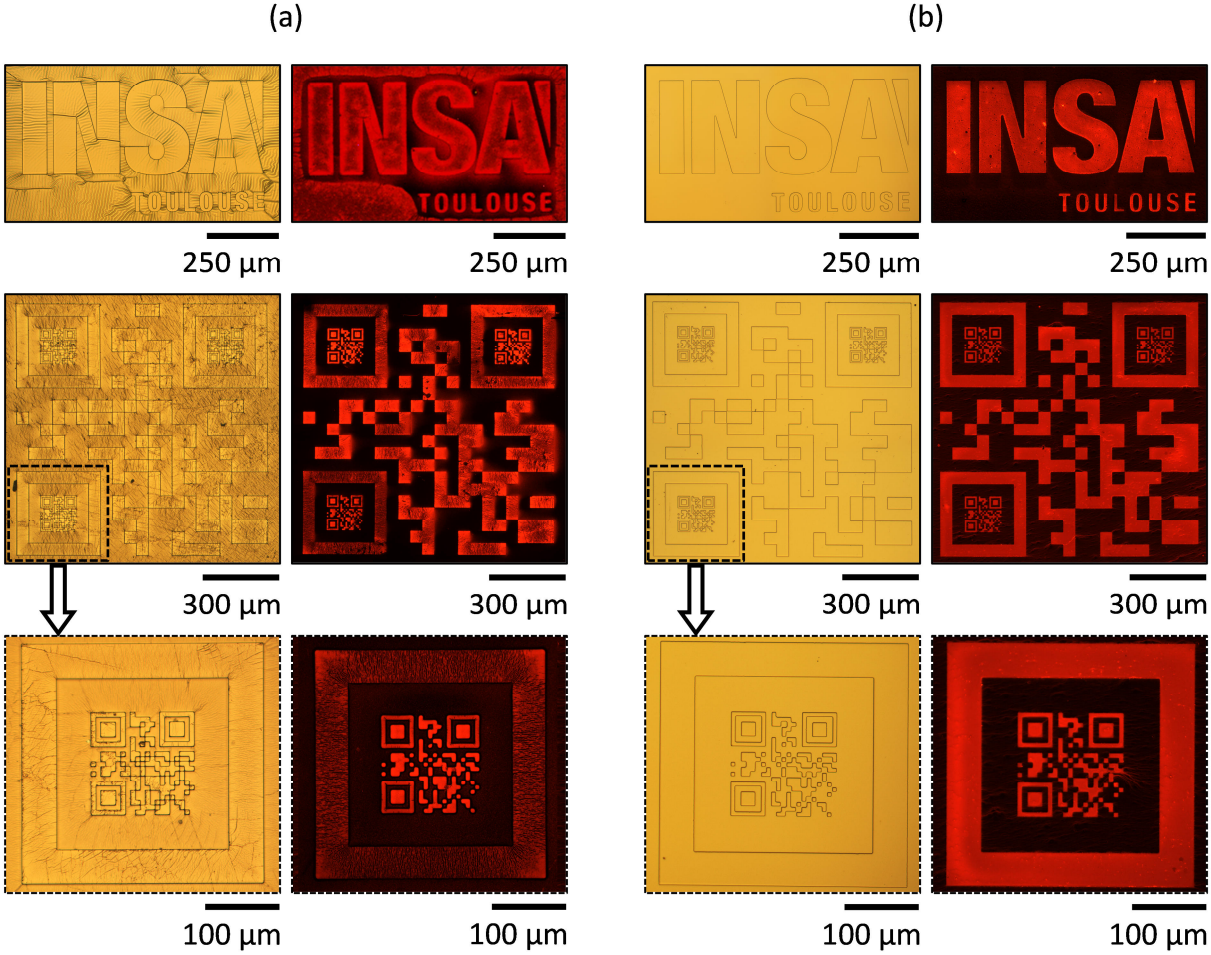


Figure II.10 : Images de microscopie optique en champ clair de motifs en forme du logo de l'INSA de Toulouse et de « QR codes imbriqués » avec des largeurs de module de 50 µm et de 7 µm à la surface d'un timbre métallisé, et images de microscopie optique de fluorescence des assemblages dirigés de QDs de CdSe@CdS réalisés par nanoxérographie par e-µCP avec ce timbre, dans le cas (a) d'un timbre en PDMS et (b) d'un timbre en COC.

On observe sur la Figure II.10.a les mêmes défauts que sur la Figure II.2 : des fissures et des vaguelettes à la surface du timbre en PDMS métallisé et leurs répercussions au travers de l'assemblage de QDs de CdSe@CdS correspondant. En comparaison, on observe sur la Figure II.10.b que la surface du timbre en COC métallisé est parfaitement lisse et ne présente aucune déformation de surface, ce qui induit des assemblages sans défaut de surface. Il n'est donc plus nécessaire de subdiviser les « grands » motifs pour empêcher la formation de vaguelettes à leur surface comme pour les timbres en PDMS.

Sur la Figure II.10.a, on retrouve également les zones d'affaissement du timbre en PDMS au travers de l'assemblage de QDs de CdSe@CdS correspondant, en particulier autour du motif en forme du logo de l'INSA de Toulouse. En comparaison, sur la Figure II.10.b, aucun affaissement n'est observé sur les images de microscopie de fluorescence. Il est à noter que des zones d'affaissement apparaissent dans les espaces inter-motifs même avec un timbre en COC, mais seulement pour des espaces de dimensions supérieures à plusieurs centaines de micromètres (pour rappel, de telles zones d'affaissement apparaissent avec des timbres en PDMS dès que l'espace inter-motif est de dimension supérieure à 100 µm). Même s'il n'a pas permis de les éliminer, le passage au timbre en COC a donc tout de même permis de limiter les zones d'affaissement. En outre, celles observées expérimentalement n'ont pas représenté un frein pour la suite de ces travaux.

De plus, la métallisation d'un timbre en COC ne nécessite pas le dépôt préalable d'une couche de chrome avant celui de la couche d'or, contrairement au timbre en PDMS, ce qui réduit le temps et le coût du procédé de métallisation. Enfin, des tests de robustesse ont été soumis à un timbre en COC métallisé en lui faisant subir 1000 « cycles d'utilisation » consistant à appliquer une pression de 400 kPa (4 bar) pendant une dizaine de secondes puis à revenir à la pression atmosphérique. Ces tests n'ont montré que des signes mineurs de dégradation au terme des 1000 cycles d'utilisation, soit une longévité au moins 20 fois supérieure à celles des timbres en PDMS métallisés.

En choisissant le COC et en optimisant ses procédés de structuration et de métallisation, nous avons donc pu développer une alternative viable au PDMS afin de créer une nouvelle génération de timbres métallisés pour le procédé de nanoxérographie par e-µCP.

II.3. Optimisation de l'injection de charges

Comme nous le verrons dans les prochains chapitres, les paramètres d'injection de charges (par AFM ou e-µCP) ont une influence directe sur la réalisation d'assemblages par nanoxérographie des QDs d'InP@ZnS et de PbS sélectionnés pour répondre au cahier des charges des marqueurs à élaborer. En particulier, nous chercherons à maximiser le potentiel de surface des motifs de charges pour obtenir des assemblages denses et multicouches.

II.3.1. Caractérisation des motifs de charges par AM-KFM

Afin de cartographier le potentiel de surface des motifs de charges, nous avons utilisé un mode électrique dérivé de l'AFM en mode *tapping* : le mode de microscopie à force Kelvin en modulation d'amplitude (*Amplitude Modulation-Kelvin Force Microscopy* ou AM-KFM).

II.3.1.1. Le mode *tapping*

Le mode d'imagerie *tapping* (appellation commerciale du mode « contact intermittent ») pour un AFM de type MultiMode® 8 est présenté sur la Figure II.11.

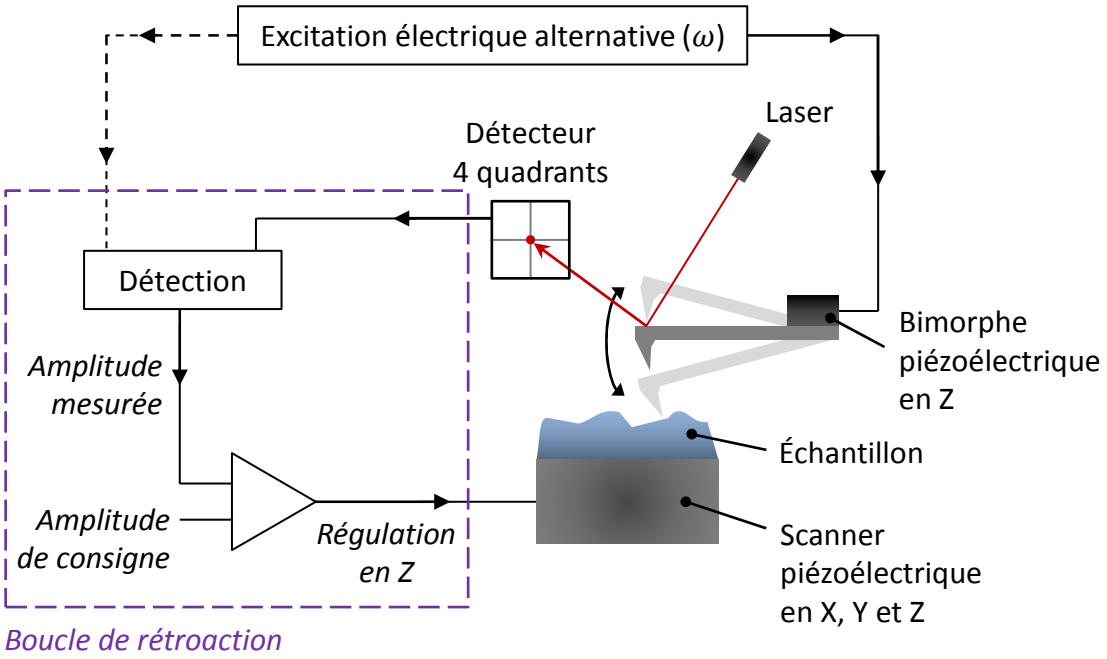


Figure II.11 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un AFM de type MultiMode® 8 en mode *tapping*.

La pointe de l'AFM est montée sur un bras de levier qui oscille mécaniquement selon l'axe Z à une pulsation ω proche de sa pulsation de résonance ω_0 grâce à l'excitation induite par un bimorphe piézoélectrique. Elle interagit avec la surface scannée de l'échantillon d'intérêt posé sur un scanner piézoélectrique. L'amplitude d'oscillation de la pointe est mesurée à l'aide d'un faisceau laser focalisé au bout du bras de levier. Elle se fait par la

mesure de la position du faisceau laser réfléchi sur un détecteur quatre quadrants composé de photodiodes. Une amplitude d'oscillation de consigne (appelée « *amplitude setpoint* ») de la pointe est fixée par l'opérateur et comparée en permanence à l'amplitude mesurée par le détecteur à photodiodes. Un asservissement du scanner piézoélectrique selon l'axe Z est alors réalisé *via* une boucle de rétroaction afin de garder l'amplitude d'oscillation de la pointe constante (égale à celle de consigne) et de suivre correctement la topographie de la surface de l'échantillon. Une cartographie topographique est finalement obtenue en associant cette position ajustée en Z à chacune des positions XY de la surface analysée.

II.3.1.2. Le mode AM-KFM

II.3.1.2.a. Principe de fonctionnement

L'AM-KFM repose sur un principe de double passage de la pointe au-dessus de la surface de l'échantillon, comme présenté sur la Figure II.12.

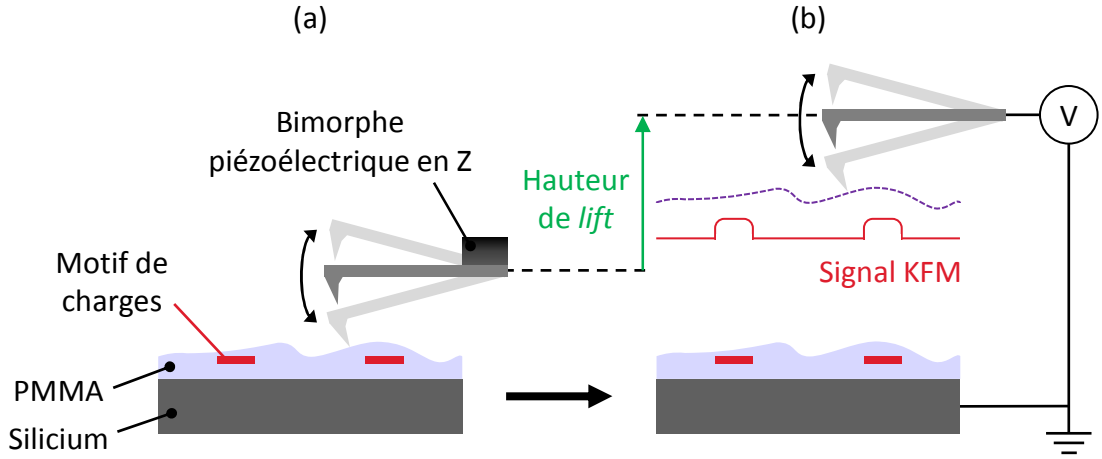


Figure II.12 : Schéma du principe de fonctionnement de la mesure par AM-KFM : (a) la topographie est réalisée en mode *tapping*, puis (b) la pointe est relevée d'une hauteur de *lift* et effectue un second passage sous une excitation électrique permettant la mesure du potentiel de surface.

Lors du premier passage, la topographie est enregistrée en mode *tapping* en excitant mécaniquement le bras de levier de la pointe *via* le bimorphe piézoélectrique à une pulsation ω proche de sa pulsation de résonance ω_0. Un second passage est ensuite réalisé sur la même ligne de balayage pour cartographier le potentiel de surface. Durant ce passage, l'excitation mécanique de la pointe est stoppée et cette dernière est relevée d'une hauteur dite « hauteur de *lift* » fixée à 50 nm dans le cadre de ces travaux. Elle est alors déplacée en reproduisant les variations topographiques enregistrées lors du premier passage, ce qui permet d'en faire abstraction lors du deuxième passage. L'augmentation de la distance entre la pointe et l'échantillon causée par la hauteur de *lift* permet de rendre la mesure essentiellement sensible aux forces électriques, en faisant l'approximation qu'elles

possèdent une portée suffisante pour interagir avec la pointe à cette hauteur de *lift* où les autres forces peuvent être négligées. Cette approximation est uniquement valable pour des faibles variations topographiques comme c'est le cas avec nos surfaces planes de PMMA.

Pour mesurer le potentiel de surface lors du second passage, une tension V_{exc} est appliquée à la pointe en déplacement. Cette tension est la somme d'une composante continue V_{DC} ajustable et d'une composante alternative V_{AC} de pulsation ω identique à la pulsation mécanique utilisée lors du premier passage telle que :

$$V_{exc} = V_{DC} + V_{AC}\sin(\omega t) \qquad \text{Équation II.1}$$

La détermination du potentiel de surface repose alors sur l'annulation des oscillations électriques par l'ajustement de la valeur de V_{DC} selon le principe théorique expliqué ci-dessous.

II.3.1.2.b. Théorie de la mesure

Le système pointe-surface peut être modélisé électriquement par une capacité C possédant une énergie U vérifiant l'Équation II.2 :

$$U = \frac{1}{2}C\Delta V^2 \qquad \text{Équation II.2}$$

avec ΔV la différence de potentiel entre la pointe et la surface de l'échantillon.

La force électrique s'exerçant sur la pointe dérive de la variation de U par rapport à la distance z entre la pointe et la surface, soit :

$$F_{électrique} = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\Delta V^2 \qquad \text{Équation II.3}$$

Sous application de l'excitation électrique V_{exc}, la différence de potentiel peut être exprimée par :

$$\Delta V = V_{pointe} - V_{échantillon} \qquad \text{Équation II.4}$$

avec

$$V_{pointe} = V_{exc} + \frac{\Phi_{pointe}}{e} \qquad \text{Équation II.5}$$

et

$$V_{échantillon} = V_{charges} + \frac{\Phi_{échantillon}}{e} \qquad \text{Équation II.6}$$

où Φ_{pointe} et $\Phi_{échantillon}$ sont les travaux de sortie à l'air de la pointe et de l'échantillon, respectivement, e la charge de l'électron et $V_{charges}$ le potentiel de surface des motifs de charges que l'on souhaite mesurer.

Par intégration de ces termes dans l'Équation II.3, il vient :

$$F_{électrique} = -\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\left(\left(V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges}\right) + V_{AC}\sin(\omega t)\right)^2 \qquad \text{Équation II.7}$$

où V_{CPD} est le potentiel de différence de contact entre la pointe et l'échantillon défini par :

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{pointe} - \Phi_{échantillon}}{e} \qquad \text{Équation II.8}$$

Par développement de l'Équation II.7, la force électrique peut être séparée en trois composantes telles que :

$$F_{DC} = -\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\left(\left(V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges}\right)^2 + \frac{1}{2}{V_{AC}}^2\right) \qquad \text{Équation II.9}$$

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z}\left(\left(V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges}\right)V_{AC}\sin(\omega t)\right) \qquad \text{Équation II.10}$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4}\frac{\partial C}{\partial z}\left({V_{AC}}^2\cos(2\omega t)\right) \qquad \text{Équation II.11}$$

Lors du second passage, la composante continue F_{DC} n'induit qu'une déflexion statique du bras de levier. Les deux autres composantes F_{ω} et $F_{2\omega}$ induisent quant à elles des oscillations à la fréquence de travail et à sa seconde harmonique, respectivement. C'est la composante F_{ω} qui contribue de manière prépondérante à l'oscillation de la pointe car sa pulsation ω est la plus proche de la pulsation de résonance de la pointe. On constate dans l'Équation II.10 que cette composante F_{ω} peut être annulée dans le cas où la condition suivante est vérifiée :

$$V_{DC} = V_{charges} - V_{CPD} \qquad \text{Équation II.12}$$

C'est ce phénomène qui est précisément au cœur de la mesure par AM-KFM : en annulant la composante alternative F_{ω} de la force électrique, l'Équation II.12 est vérifiée et l'on peut ainsi déterminer le potentiel de surface des motifs de charges $V_{charges}$ en connaissant V_{DC} et V_{CPD}. Concrètement, la composante F_{ω} est détectée par un amplificateur à détection synchrone (*lock-in amplifier*) et modifiée à l'aide d'une boucle de rétroaction de

tension : celle-ci ajuste à chaque instant la tension d'excitation continue V_{DC} jusqu'à ce que les oscillations de la pointe générées par F_ω soient stoppées. À ce moment-là, l'Équation II.12 est vérifiée et la valeur de V_{DC} est connue puisque ajustée. En balayant la surface de l'échantillon point par point, on peut ainsi obtenir une cartographie de la valeur de V_{DC}. La Figure II.13 présente un exemple d'une telle cartographie réalisée par AM-KFM.

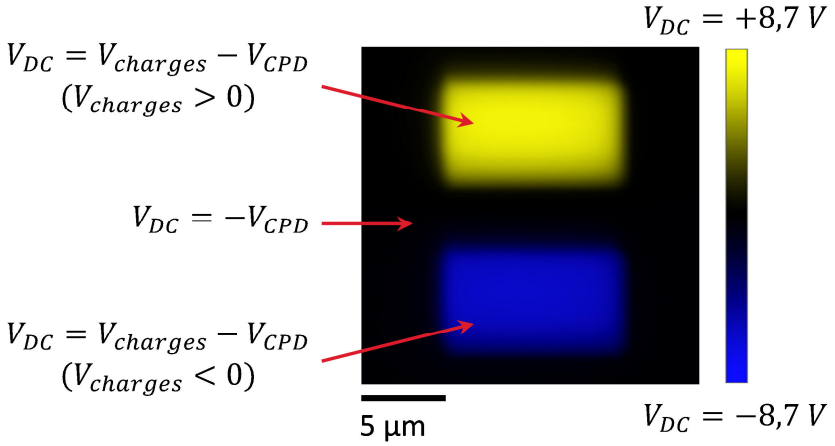


Figure II.13 : Cartographie de V_{DC} par AM-KFM de deux rectangles de 5×10 µm de polarités opposées obtenus par injection de charges par AFM. Le rectangle supérieur est chargé positivement et possède un potentiel de surface de +8,7 V, et le rectangle inférieur est chargé négativement et possède un potentiel de surface de -8,7 V.

En dehors du motif de charges, $V_{charges} = 0$ et on obtient donc $V_{DC} = -V_{CPD}$. Puisque la valeur de V_{CPD} est considérée constante sur toute la surface de l'échantillon, cette mesure hors du motif de charges permet de fixer arbitrairement cette valeur de V_{CPD} comme référence. Sur un motif de charges, $V_{charges} \neq 0$ et V_{DC} est ajustée par rapport à cette référence pour vérifier l'Équation II.12. La valeur de $V_{charges}$ est alors finalement obtenue par soustraction de la valeur de V_{DC} à l'intérieur du motif de charges à celle de V_{DC} en dehors du motif de charges. La cartographie de V_{DC} réalisée correspond ainsi directement à la cartographie de potentiel de surface des motifs de charges recherchée.

Il est important de noter que l'ajustement de la valeur de la tension V_{DC} *via* la boucle de rétroaction est limité par le générateur de l'AFM à ±10 V. Dans le cas de motifs de charges présentant des potentiels de surface supérieurs à 10 V (en valeur absolue), le signal de la mesure par AM-KFM présente une saturation et la valeur exacte du potentiel de surface ne peut pas être mesurée.

II.3.2. Optimisation de l'injection de charges par AFM

II.3.2.1. Protocole

Toutes les injections de charges par AFM ont été réalisées selon un protocole optimisé au cours de précédents travaux de notre équipe [1]. Nous avons pour cela utilisé des pointes de type Arrow™ NCR faites de silicium fortement dopé N à 10^{19} atomes.cm^{-3}, de fréquence de résonance située autour de 285 kHz et de constante de raideur de 42 N.m^{-1}. Ces pointes permettent de réaliser jusqu'à une centaine d'injections de charges en conservant une bonne reproductibilité de l'injection. Elles permettent également de réaliser les mesures de potentiel de surface des motifs de charges par AM-KFM. Un ensemble de programmes informatiques a été codé dans l'équipe afin de convertir n'importe quelle image vectorisée en motif de charges. Il est donc possible de réaliser toutes sortes de motifs plus ou moins complexes, notamment grâce au contrôle précis des trajectoires de la pointe d'AFM polarisée.

Pour l'injection de charges par AFM, nous avons utilisé des impulsions de tension car elles permettent d'éviter un endommagement de la couche mince de PMMA contrairement à une tension de consigne continue. En effet, des tensions appliquées en continu couplées à un effet de pointe induisent un champ électrique localisé trop intense générant des phénomènes dits « de claquage ». Le matériau diélectrique se dégrade alors physiquement de manière irréversible et devient conducteur [17].

En utilisant ces impulsions de tension, des points de charges discontinus sont générés à la surface du substrat lors du déplacement de la pointe. Il est donc nécessaire de les rapprocher suffisamment afin de former les motifs de charges quasi continus souhaités [2,18]. Dans le cadre de ces travaux, **les impulsions de tension ont été appliquées avec une durée de 1 ms, une fréquence de 50 Hz et un déplacement continu de la pointe à une vitesse standard de 10 µm.s^{-1}.** Dans ces conditions, le pas d'espacement des points de charges est de 200 nm.

II.3.2.2. Maximisation du potentiel de surface des motifs de charges

La Figure II.14 présente l'influence de l'amplitude des impulsions de tension et de l'épaisseur de la couche mince de PMMA sur la valeur du potentiel de surface des motifs de charges résultants mesurée par AM-KFM. Pour cette étude, des motifs de charges carrés de 10×10 µm ont été injectés avec des amplitudes d'impulsions de tension croissantes de +5 à +80 V, et ce pour des épaisseurs de couches de PMMA variant de 100 à 400 nm.

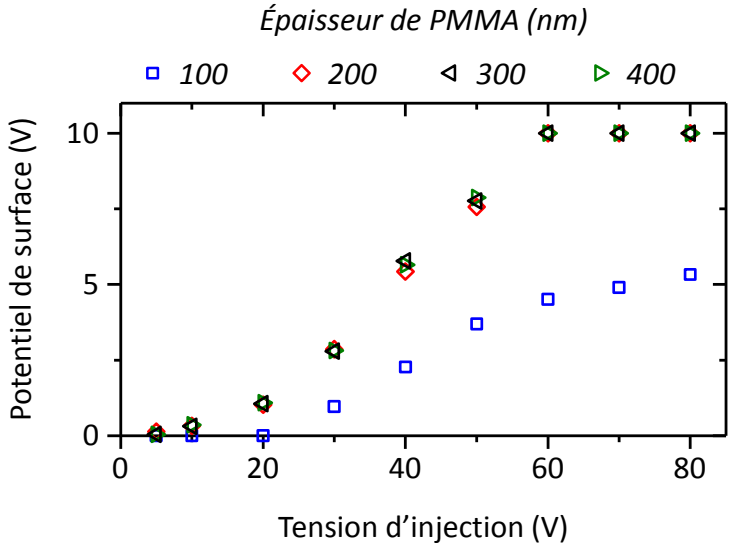


Figure II.14 : Courbes de variation du potentiel de surface de motifs de charges carrés de 10×10 µm en fonction de l'amplitude de l'impulsion de tension pour différentes épaisseurs de couches de PMMA.

Pour une épaisseur de 100 nm, on observe que les potentiels de surface des motifs de charges carrés sont d'autant plus élevés que l'amplitude de l'impulsion de tension est élevée. Cette observation est en accord avec des travaux précédemment réalisés [19,20], et elle est due au fait que l'on augmente la quantité de charges injectées dans la couche de PMMA en augmentant l'amplitude de l'impulsion de tension [1,2,21]. Pour des épaisseurs supérieures à 200 nm et des amplitudes supérieures à 60 V, on observe la saturation à 10 V de la mesure du potentiel de surface par AM-KFM. Celle-ci empêche de conclure avec certitude pour des épaisseurs supérieures à 200 nm, mais nous pouvons raisonnablement supposer que le potentiel de surface maximal est également obtenu pour une amplitude d'impulsion de tension de 80 V.

On observe également que, pour chaque amplitude d'impulsion de tension, le potentiel de surface est plus élevé sur une couche de PMMA de 200 nm d'épaisseur ou plus que sur une couche de 100 nm d'épaisseur. Cette observation est cohérente avec des travaux précédemment réalisés sur des épaisseurs plus fines que 100 nm [1,20]. Pour l'expliquer, l'hypothèse proposée est que la couche de PMMA comporte un nombre, croissant avec l'épaisseur, de sites permettant le piégeage des porteurs de charges (électrons, trous, ions), à la manière d'un « réservoir » dont on augmente la contenance. Sur la Figure II.14, on observe pourtant que les potentiels de surface sont quasiment identiques pour des couches de PMMA d'épaisseurs 200, 300 et 400 nm et des amplitudes variant de 5 à 50 V. Sur cette plage d'amplitudes, ce réservoir croissant ne semble donc plus avoir d'influence sur la valeur du potentiel de surface pour des épaisseurs de couches supérieures à 200 nm. Cette conclusion n'est pas vérifiable pour des amplitudes supérieures à 60 V à cause de la

saturation de la mesure par AM-KFM, mais nous avons raisonnablement supposé qu'elle est également valide pour une amplitude de 80 V.

Finalement, afin d'atteindre les potentiels de surface maximaux **lors des études du chapitre III réalisées par injection de charges par AFM, nous avons donc utilisé des couches minces de PMMA de 200 nm d'épaisseur ainsi que des amplitudes d'impulsion de tension de 80 V.**

II.3.3. Optimisation de l'injection de charges par e-µCP

II.3.3.1. Protocole

II.3.3.1.a. Présentation du montage expérimental

Un des éléments-clés du procédé d'injection de charges par e-µCP est l'homogénéisation de la mise en contact entre le timbre conducteur et la couche mince de PMMA, de sorte à assurer une injection de charges équivalente sur toute l'interface de contact. Nous avons pour cela utilisé le bâti de l'instrument CNI précédemment décrit et employé pour la fabrication du timbre en COC par CFL (cf. section II.2.2.2.a), qui a permis de maintenir en position le timbre en COC métallisé grâce à sa membrane souple en PTFE mise sous pression. Afin de permettre l'injection des charges, un dispositif électrique a été implémenté dans le bâti de cet instrument (Figure II.15).

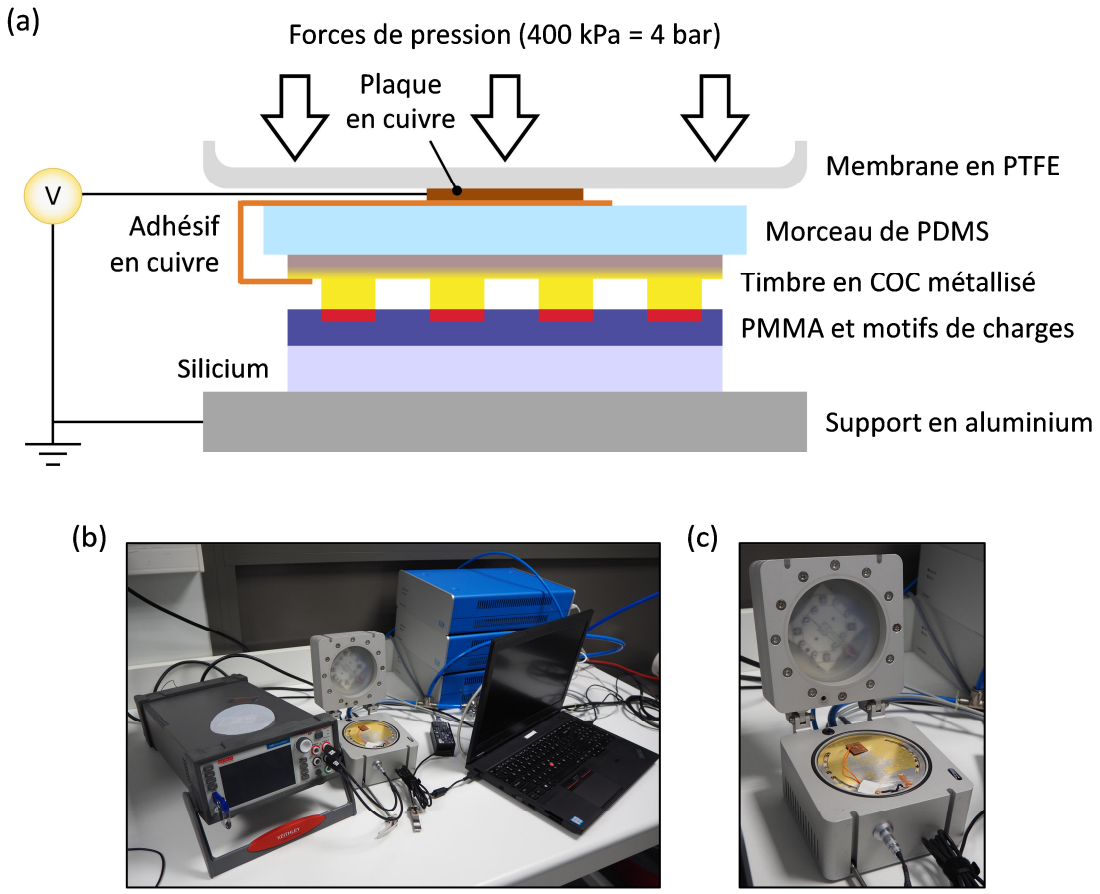


Figure II.15 : (a) Schéma et photographies du montage expérimental dédié à l'injection de charges par e-µCP ((b) vue d'ensemble et (c) zoom sur le bâti de l'instrument CNI).

Dans le bâti du CNI, le substrat de silicium fortement dopé et recouvert de la couche mince de PMMA est déposé sur un support en aluminium conducteur (contre-électrode), puis le timbre conducteur en COC métallisé est posé manuellement sur la couche de PMMA. La face conductrice du timbre est alors reliée à une plaque en cuivre (électrode) à l'aide d'un adhésif conducteur en cuivre. Un morceau de PDMS est placé entre le timbre et la plaque en cuivre afin d'éviter que celle-ci ne s'enfonce dans le timbre et ne l'endommage. Ce morceau de PDMS permet également d'homogénéiser les forces de pression sur l'ensemble des éléments superposés. Cet ensemble est alors enfermé dans le bâti et la membrane souple en PTFE est mise sous une pression de 400 kPa (4 bar). Le bâti de l'instrument permet de travailler sur des surfaces de dimensions allant jusqu'à celles d'un wafer de silicium de 4 pouces de diamètre (Figure II.15.c).

Le dispositif électrique implémenté permet de mettre en contact la face métallisée du timbre (*via* la plaque en cuivre) avec le substrat de silicium (*via* le support en aluminium) et ainsi d'appliquer une différence de potentiel entre les deux éléments. Celle-ci est appliquée à l'aide d'un générateur de tension (référence SourceMeter de la société *Keithley* visible à gauche de la Figure II.15.b) permettant d'appliquer des tensions continues jusqu'à 200 V.

II.3.3.1.b. Choix des tensions de consigne continues

Contrairement à l'injection de charges par AFM réalisée avec des impulsions de tension, nous avons utilisé des tensions de consigne continues pour l'injection de charges par e-µCP. En effet, en supposant que le système timbre/substrat se comporte comme un condensateur avec la couche de PMMA jouant le rôle de l'isolant, celle-ci est en charge permanente lorsque des tensions continues sont appliquées, ce qui n'est pas le cas avec des impulsions de tension. Cette charge permanente permet d'accumuler les charges électrostatiques à la surface de la couche de PMMA plus rapidement qu'avec des impulsions de tension. De plus, la géométrie du timbre permet d'éviter des champs électriques localisés aussi intenses que par l'effet de pointe observé lors de l'injection par AFM. Les risques d'atteindre le champ de claquage du PMMA et son endommagement par des tensions continues sont donc plus faibles que par injection par AFM.

Les études sur la maximisation du potentiel de surface ont été menées en fixant une durée d'injection des charges à partir des travaux de doctorat de David Poirot [9] et en fixant la pression du bâti du CNI à son maximum pour assurer l'homogénéisation de la mise en contact entre le timbre et la couche mince de PMMA. Concrètement, nous avons appliqué **une pression de 400 kPa (4 bar) pendant une durée d'injection des charges de 45 secondes.**

II.3.3.2. Maximisation du potentiel de surface des motifs de charges

La Figure II.16 présente l'influence de la tension de consigne sur la valeur du potentiel de surface des motifs de charges résultants mesurée par AM-KFM pour une couche de PMMA de 200 nm d'épaisseur. Pour cette étude, des motifs de charges carrés de 50×50 µm ont été injectés avec des tensions de consigne croissantes de +20 à +60 V.

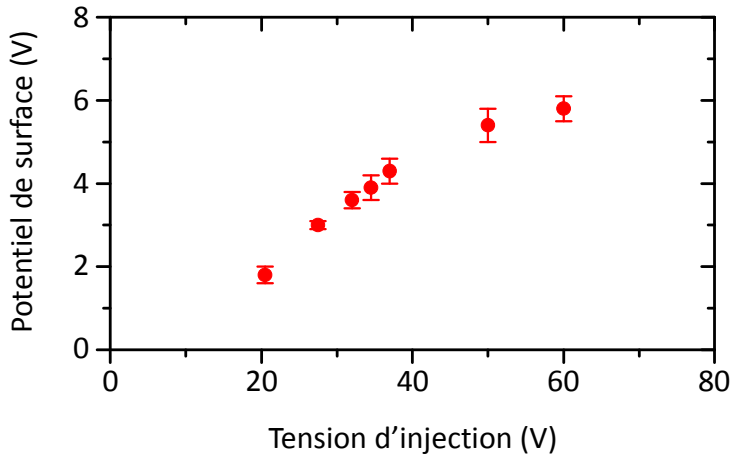


Figure II.16 : Courbe de variation du potentiel de surface de motifs de charges carrés de 50×50 µm en fonction de la tension de consigne appliquée dans une couche de PMMA de 200 nm d'épaisseur.

On observe que les potentiels de surface des motifs de charges carrés sont d'autant plus élevés que la tension de consigne est élevée, ce qui est en accord avec des travaux précédemment réalisés [9,20] et avec les résultats obtenus par injection de charges par AFM. Pour une épaisseur de 200 nm, le potentiel de surface maximal est obtenu pour une tension de 60 V. Nous n'avons pas pu appliquer de tensions de consigne supérieures à 65 V à cause d'une valeur limite de courant résultant de 100 mA (appelée « *compliance* ») fixée pour protéger le générateur relié au bâti du CNI.

Nous avons étudié le lien entre la tension de consigne, l'épaisseur de la couche de PMMA et la valeur de l'intensité du courant résultant (Figure II.17). Pour cette étude, des carrés de 50×50 µm ont été injectés avec des tensions de consigne croissantes jusqu'à 200 V pour des épaisseurs variant de 100 à 400 nm.

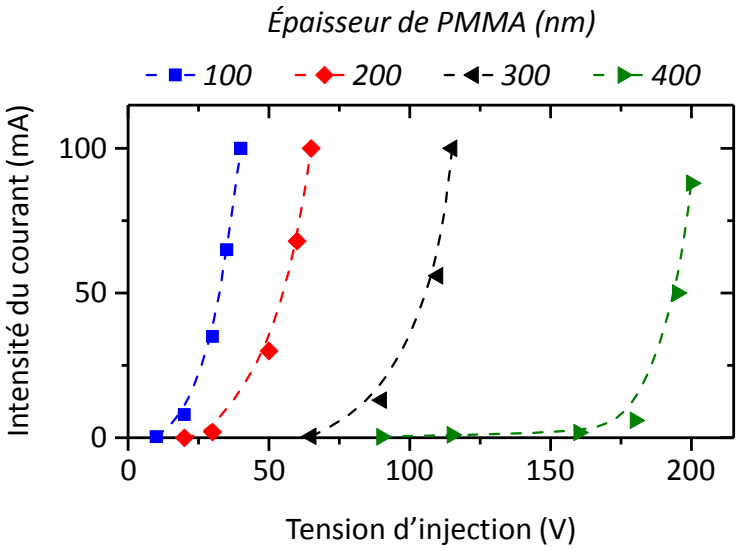


Figure II.17 : Courbes de variation de l'intensité du courant résultant en fonction de la tension de consigne pour différentes épaisseurs de couches de PMMA.

On observe tout d'abord, pour une épaisseur fixée, que l'intensité du courant résultant est d'autant plus élevée que la tension de consigne est élevée (les courbes en pointillés sont uniquement employées comme guide visuel). On retrouve sur cette Figure II.17 la limite de tension de consigne de 65 V qu'il est possible d'appliquer dans une couche de 200 nm d'épaisseur.

On observe également que plus l'épaisseur de la couche de PMMA est élevée, et plus la valeur de la tension de consigne pour laquelle la *compliance* de 100 mA est atteinte est élevée. Ces valeurs maximales de tension de consigne sont de 40, 65 et 115 V pour les épaisseurs respectives de couches de PMMA de 100, 200 et 300 nm. On constate que la

compliance n'est pas atteinte pour la tension de consigne maximale applicable de 200 V dans une couche de 400 nm d'épaisseur.

Nous avons donc mesuré les potentiels de surface résultants pour cette épaisseur de 400 nm, et nous avons constaté une saturation à 10 V de la mesure par AM-KFM pour toutes les tensions de consigne supérieures à 90 V. Même s'il n'a pas été possible de réaliser une étude comme celle de la Figure II.16 à cause de cette saturation, nous avons raisonnablement supposé que le potentiel de surface augmente également avec la tension de consigne pour une couche de PMMA de 400 nm d'épaisseur.

Finalement, afin d'atteindre les potentiels de surface maximaux **lors de l'élaboration des marqueurs par injection par e-µCP du chapitre V, nous avons utilisé des couches minces de PMMA de 400 nm d'épaisseur ainsi que des tensions de consigne continues de 200 V.**

II.4. Conclusion

Ce chapitre II a détaillé les optimisations effectuées sur la première étape d'injection de charges du procédé de nanoxérographie par *microcontact printing* électrique (e-µCP). Nous avons développé une nouvelle génération de timbres d'e-µCP en COC[5] métallisé, en optimisant notamment ses procédés de structuration par CFL[6] et de métallisation par IBS[7]. Ces timbres constituent une alternative robuste permettant de résoudre les limitations techniques rencontrées jusqu'à présent dans la littérature avec les timbres en PDMS[8]. Ces résultats ont donné lieu à une publication dans *ACS Applied Nano Materials* [22].

Les conditions expérimentales optimales pour obtenir les potentiels de surface des motifs de charges maximaux en utilisant ces nouveaux timbres d'e-µCP ont été déterminées : des épaisseurs de couches minces de PMMA[9] de 400 nm et des tensions de consigne continues de 200 V. Elles ont également été affinées pour l'injection par AFM utilisée pour la compréhension et l'optimisation des mécanismes d'assemblage des *quantum dots* (QDs) détaillés dans le chapitre III : des épaisseurs de couches minces de PMMA de 200 nm et des amplitudes d'impulsion de tension de 80 V.

[5] *Cyclic Olefin Copolymer* / Copolymère Cyclo-Oléfine
[6] *Capillary Force Lithography* / Lithographie par Force Capillaire
[7] *Ion-Beam Sputtering* / pulvérisation par faisceaux d'ions
[8] *Poly(DiMethylSiloxane)* / Poly(diméthylsiloxane)
[9] *Poly(Methyl MethAcrylate)* / Poly(méthacrylate de méthyle)

II.5. Références

[1] E. Palleau, Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2011).

[2] L. Ressier *et al.*, Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* **19,** 135301 (2008).

[3] H. O. Jacobs *et al.*, Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science* **291,** 1763 (2001).

[4] H. O. Jacobs *et al.*, Electric Microcontact Printing Method and Apparatus - US7771647 B2. (2002).

[5] H. O. Jacobs *et al.*, Approaching Nanoxerography: The Use of Electrostatic Forces to Position Nanoparticles with 100 nm Scale Resolution. *Advanced Materials* **14,** 1553–1557 (2002).

[6] T. J. Krinke *et al.*, Nanostructured Deposition of Nanoparticles from the Gas Phase. *Particle & Particle Systems Characterization* **19,** 321–326 (2002).

[7] M. Kang *et al.*, Nanoparticle pattern deposition from gas phase onto charged flat surface. *Microelectronic Engineering* **71,** 229–236 (2004).

[8] D. B. Wolfe *et al.*, Fabrication of planar optical waveguides by electrical microcontact printing. *Appl. Phys. Lett.* **84,** 1623–1625 (2004).

[9] D. Poirot, Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2017).

[10] N. Bowden *et al.*, Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer. *Nature* **393,** 146–149 (1998).

[11] O. Graudejus *et al.*, Controlling the Morphology of Gold Films on Poly(dimethylsiloxane). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2,** 1927–1933 (2010).

[12] I. D. Johnston *et al.*, Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *J. Micromech. Microeng.* **24,** 035017 (2014).

[13] K. Y. Suh *et al.*, Capillary Force Lithography: Large-Area Patterning, Self-Organization, and Anisotropic Dewetting. *Advanced Functional Materials* **12,** 405–413 (2002).

[14] B. D. Gates *et al.*, New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chem. Rev.* **105,** 1171–1196 (2005).

[15] M. T. Demko *et al.*, Rigid, Vapor-Permeable Poly(4-methyl-2-pentyne) Templates for High Resolution Patterning of Nanoparticles and Polymers. *ACS Nano* **6,** 6890–6896 (2012).

[16] S. Jen Cho *et al.*, In situ deposition of gold nanostructures with well-defined shapes on unfunctionalized reduced graphene oxide through chemical reduction of a dry gold precursor with ethylene glycol vapor. *RSC Adv.* **3,** 1201–1209 (2013).

[17] Q.-D. Ling *et al.*, Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Progress in Polymer Science* **33,** 917–978 (2008).

[18] P. Moutet *et al.*, Directed Assembly of Single Colloidal Gold Nanowires by AFM Nanoxerography. *Langmuir* **31,** 4106–4112 (2015).

[19] L. Ressier *et al.*, How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **8,** 487–491 (2009).

[20] L. Teulon, Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérographie : du procédé aux applications. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2018).
[21] N. M. Sangeetha *et al.*, 3D assembly of upconverting NaYF4 nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* **5,** 9587–9592 (2013).
[22] D. Poirot *et al.*, Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing. *ACS Appl. Nano Mater.* **1,** 5936–5943 (2018).

Chapitre III : Assemblage dirigé des *quantum dots* d'InP@ZnS et de PbS par nanoxérographie par AFM

III.1. Stratégie d'assemblage dense, 3D et sélectif 85

III.1.1. Forces générées par la surface de PMMA recouverte d'un motif de charges 86

III.1.1.1. Forces électriques générées par le motif de charges 86

III.1.1.2. Forces générées par la surface de PMMA 89

III.1.2. Spécifications requises pour la stratégie d'assemblage 90

III.1.2.1. Charge effective nette des QDs colloïdaux 90

III.1.2.2. Potentiel de surface des motifs de charges et permittivité relative du solvant de la dispersion colloïdale 91

III.1.2.3. Concentration de la dispersion colloïdale et quantité de ligands libres 92

III.1.2.4. Temps de développement 92

III.1.3. Bilan 94

III.2. Synthèse et assemblage des *quantum dots* d'InP@ZnS et de PbS 95

III.2.1. Synthèse et caractérisation des *quantum dots* 95

III.2.1.1. Protocoles de synthèse 95

III.2.1.2. Caractérisations 95

III.2.2. Assemblage des *quantum dots* d'InP@ZnS 97

III.2.2.1. Réalisation d'un premier assemblage 98

III.2.2.2. Optimisation des paramètres de l'assemblage 99

III.2.2.3. Caractérisation de la photoluminescence des assemblages 105

III.2.3. Assemblage des *quantum dots* de PbS 108

III.2.4. Bilan sur l'assemblage des *quantum dots* 110

III.3. Synthèse et assemblage des nanoparticules hybrides de SiO_2-InP@ZnS et de SiO_2-PbS 112

III.3.1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de SiO_2 et des nanoparticules hybrides de SiO_2-QDs 112

III.3.1.1. Protocoles de synthèse 112

III.3.1.2. Caractérisations 113

III.3.2. Assemblage des nanoparticules de SiO_2 et des nanoparticules hybrides de SiO_2-InP@ZnS 115

III.3.2.1. Réalisation de premiers assemblages 115

III.3.2.2. Optimisation des paramètres de l'assemblage 118

III.3.2.3. Caractérisation de la photoluminescence des assemblages 123

III.3.3. Assemblage des nanoparticules hybrides de SiO_2-PbS 124

III.3.4. Bilan sur l'assemblage des nanoparticules hybrides 126

III.4. Comparaison entre les assemblages des *quantum dots* et des nanoparticules hybrides 127

III.5. Conclusion 131

III.6. Références 132

Après l'étape d'injection de charges dans un électret, la seconde étape du procédé de nanoxérographie est appelée « étape de développement ». C'est lors de cette étape cruciale que se réalise l'assemblage électrostatique dirigé des *quantum dots* (QDs) sur les motifs de charges. Cet assemblage est influencé par plusieurs forces générées par les motifs de charges injectés en surface de l'électret ainsi que par différents paramètres expérimentaux.

Dans ce chapitre III, la stratégie d'assemblage permettant de répondre au cahier des charges des marqueurs est d'abord définie en prenant en compte l'influence de ces forces et de ces paramètres. La synthèse et l'assemblage des QDs retenus sont alors optimisés pour répondre à cette stratégie. Pour pallier certaines limitations rencontrées avec les QDs, un système colloïdal alternatif de NPs hybrides est alors proposé, et sa synthèse et son assemblage sont optimisés. Enfin, les caractéristiques des assemblages des QDs sont comparées à celles obtenues avec ce système de NPs hybrides.

III.1. Stratégie d'assemblage dense, 3D et sélectif

Un des critères essentiels du cahier des charges des marqueurs à élaborer est une lecture de l'émission de photoluminescence (PL) facilitée pour un soldat en mission sur le terrain militaire (*i.e.* sans avoir besoin d'une source d'excitation très puissante), que ce soit pour le domaine du visible comme pour celui de l'infrarouge proche. Or, l'intensité de PL augmente naturellement avec le nombre d'émetteurs photoluminescents, c'est-à-dire avec le nombre de QDs assemblés sur la surface de l'échantillon. Nous avons donc cherché à réaliser des assemblages denses et multicouches[1] (3D) des QDs retenus sur les motifs de charges afin de **maximiser l'intensité de photoluminescence**[2] des marqueurs.

Afin d'améliorer la lisibilité des marqueurs, outre cette maximisation de l'intensité de PL des motifs qui fera l'objet des études présentées dans ce chapitre en sections III.2.2.3 et III.3.2.3, il est également important de **maximiser leur contraste.** Nous avons défini ce dernier comme le rapport entre l'intensité de PL sur motif avec celle hors motif :

$$Contraste = \frac{PL\ sur\ motif}{PL\ hors\ motif} \qquad \text{Équation III.1}$$

Pour maximiser le contraste, il est nécessaire de rendre l'assemblage le plus « sélectif » possible, c'est-à-dire de minimiser le nombre de QDs assemblés hors des motifs de charges

[1] Pour ne pas alourdir le texte, le terme « 3D » est utilisé à la place du terme « multicouches » dans la suite du manuscrit.

[2] Mesure moyenne par unité de surface d'un niveau de rouge (pour le domaine du visible) ou d'un niveau de gris (pour le domaine de l'infrarouge proche) obtenu selon le système de codage informatique des couleurs RGB sur des images de microscopie optique de fluorescence.

en plus de le maximiser sur les motifs de charges. Au final, **nous avons donc décidé d'élaborer une stratégie d'assemblage dense, 3D et sélectif.**

Plusieurs forces s'exercent sur des nanoparticules (NPs) colloïdales dispersées dans un milieu liquide telles que nos QDs colloïdaux, comme les forces inter-particulaires (van der Waals, répulsion entre doubles couches électriques), les forces de frottement visqueux ou encore celles associées au mouvement Brownien [1,2]. Ces forces dites « diffusives » participent au phénomène de stabilisation électrostatique de la dispersion colloïdale.

Dans le cas de la nanoxérographie, la mise en contact entre l'échantillon chargé et la dispersion colloïdale vient perturber l'équilibre de ces forces en y ajoutant des forces générées par les motifs de charges ainsi que par la surface de PMMA[3] non chargée. Les premières sont des forces électriques, et l'assemblage électrostatique dirigé des NPs sur les motifs de charges s'opère dès lors qu'elles sont attractives et qu'elles prédominent sur les forces diffusives. Les secondes contribuent à l'adsorption non-sélective des NPs hors des motifs de charges.

III.1.1. Forces générées par la surface de PMMA recouverte d'un motif de charges

III.1.1.1. Forces électriques générées par le motif de charges

De manière générale, la force électrique globale $\vec{F}_{électrique}$ exercée sur une NP chargée et/ou polarisable par le champ électrique $\vec{E}$ généré par le motif de charges peut être développée sous la forme [3] :

$$\vec{F}_{électrique} = Q\vec{E} + (\vec{p} \cdot \vec{\nabla})\vec{E} + \cdots \qquad \text{Équation III.2}$$

avec Q la charge effective nette de la NP et $\vec{p}$ son moment dipolaire effectif. Les termes d'ordres supérieurs incluant les contributions multipolaires [3,4] ne sont pas pris en compte car ils sont considérés comme négligeables dans le cadre de nos systèmes. Cette approximation dite « diélectrophorétique » est valide car les dimensions micrométriques de nos motifs de charges (équivalents à des électrodes) sont bien plus élevées que celles des NPs utilisées [5].

Les deux premiers termes de cette Équation III.2 correspondent respectivement aux forces électrophorétique $\vec{F}_{EP}$ et diélectrophorétique $\vec{F}_{DEP}$.

[3] *Poly(Methyl MethAcrylate)* / Poly(méthacrylate de méthyle)

III.1.1.1.a. La force électrophorétique

La force électrophorétique $\vec{F}_{EP}$ (ou force de Coulomb) exercée par le champ électrique $\vec{E}$ sur une NP de charge effective nette Q est donnée par [3]:

$$\vec{F}_{EP} = Q\vec{E} \qquad \text{Équation III.3}$$

L'Équation III.3 indique que **la force électrophorétique ne s'exerce que si la NP possède une charge effective nette Q non nulle.** Cette force est attractive dans le cas où la charge et le champ électrique sont de signes opposés, et répulsive dans le cas contraire. Elle est d'autant plus intense que la charge de la NP est élevée et que le champ électrique est intense (en valeurs absolues).

La charge Q de la NP est générée par la présence d'ions à sa surface, elle-même due à l'ionisation des ligands adsorbés à sa surface et assurant sa stabilité colloïdale. Selon le modèle théorique proposé par Stern en 1924 [6], ces ions forment autour de la NP une double couche électrique composée d'une couche dite « de Stern » et d'une couche « diffuse ». Lorsqu'une NP chargée ressent un champ électrique et la force électrophorétique associée, sa double couche électrique se déplace avec elle. Cependant, le déplacement des ions constituant cette double couche électrique ne s'effectue pas en parfaite synchronisation avec le déplacement propre de la NP. Ce phénomène génère l'apparition d'un plan de cisaillement dans le cortège ionique de la NP, localisé entre la partie fixe et la partie mobile de la double couche électrique. Ce plan de cisaillement présente un potentiel de surface communément appelé potentiel zêta ζ. Ce dernier est couramment utilisé dans la littérature pour caractériser la charge effective nette Q de la NP, puisque ces deux grandeurs sont liées selon l'équation :

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_{sol}R_{NP}} \Leftrightarrow Q = 4\pi\varepsilon_{sol}R_{NP}\zeta \qquad \text{Équation III.4}$$

avec ε_{sol} la permittivité du solvant de dispersion et R_{NP} le rayon de la NP.

En pratique, la mesure du potentiel zêta est indirecte et provient généralement d'une interprétation de la mobilité électrophorétique de la NP selon des modèles électrocinétiques appropriés tels que ceux de Hückel ou de Smoluchowski [7]. Cependant, ces modèles sont uniquement valables pour des NPs sphériques dispersées dans des solvants polaires.

III.1.1.1.b. La force diélectrophorétique

Le terme de « force diélectrophorétique » $\vec{F}_{DEP}$ a été introduit pour la première fois par Pohl en 1978 [8] pour décrire l'interaction entre un champ électrique $\vec{E}$ non uniforme et le moment dipolaire effectif $\vec{p}$ qu'il induit sur une particule polarisable, selon l'équation [3,5]:

$$\vec{F}_{DEP} = (\vec{p} \cdot \vec{\nabla})\vec{E} \qquad \text{Équation III.5}$$

Si le champ est uniforme, les forces exercées sur chacun des deux pôles du dipôle sont de même amplitude et de sens opposés, ce qui implique une force diélectrophorétique nulle. À l'inverse, si le champ est non uniforme, les deux forces ne sont pas équivalentes et une force diélectrophorétique s'exerce sur la NP. Autrement dit, **le piégeage (ou la répulsion) des NPs par diélectrophorèse ne peut se faire que dans le cas d'un champ électrique non uniforme.** Dans notre procédé de nanoxérographie, de forts gradients de champ électrique sont justement induits par les limites géométriques latérales des motifs de charges et par la décroissance du champ électrique avec l'éloignement des motifs. **Tant que les NPs sont polarisables (chargées ou non), leur piégeage électrostatique par nanoxérographie peut donc être réalisé par diélectrophorèse.**

Dans cette thèse, seules des NPs de forme quasi sphérique ont été étudiées. Dans ce cas, le moment dipolaire effectif $\vec{p}$ peut s'écrire sous la forme [3,9] :

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_{sol}{R_{NP}}^3 \mathrm{Re}\{{f_{CM}}^*\}\vec{E} \qquad \text{Équation III.6}$$

avec ε_{sol} la permittivité du solvant de dispersion, R_{NP} le rayon de la NP et $\mathrm{Re}\{{f_{CM}}^*\}$ la partie réelle du facteur de Clausius-Mossotti ${f_{CM}}^*$ défini par les permittivités complexes des NPs ${\varepsilon_{NP}}^*$ et du solvant ${\varepsilon_{sol}}^*$ [3,5] :

$${f_{CM}}^* = \frac{{\varepsilon_{NP}}^* - {\varepsilon_{sol}}^*}{{\varepsilon_{NP}}^* + 2{\varepsilon_{sol}}^*} \qquad \text{Équation III.7}$$

Le lien entre la polarisabilité effective complexe des NPs α^* et la force diélectrophorétique est donné par la formule de Clausius-Mossotti [3] :

$$\alpha^* = 3\varepsilon_{sol}\left(\frac{{\varepsilon_{NP}}^* - {\varepsilon_{sol}}^*}{{\varepsilon_{NP}}^* + 2{\varepsilon_{sol}}^*}\right) = 3\varepsilon_{sol}{f_{CM}}^* \qquad \text{Équation III.8}$$

Cette Équation III.8 montre que si la polarisabilité des NPs est nulle (*i.e.* si les permittivités complexes des NPs et du solvant sont identiques), alors leur moment dipolaire effectif est également nul et aucune force diélectrophorétique ne s'exerce sur elles.

Le champ électrique généré par les motifs de charges injectés dans le PMMA peut être considéré comme statique car l'étape de développement est très rapide (quelques dizaines de secondes) par rapport à la décroissance dans le temps de son intensité. Dans ce cas, la moyenne temporelle de la force diélectrophorétique est obtenue en intégrant les Équations III.6 et III.7 dans l'Équation III.5 et en utilisant l'identité vectorielle[4] [3,5] :

$$\langle \vec{F}_{DEP} \rangle = 2\pi\varepsilon_{sol} {R_{NP}}^3 \mathrm{Re}\left\{\frac{{\varepsilon_{NP}}^* - {\varepsilon_{sol}}^*}{{\varepsilon_{NP}}^* + 2{\varepsilon_{sol}}^*}\right\} \vec{\nabla}\left|\vec{E}\right|^2 \qquad \text{Équation III.9}$$

En fonction des valeurs des permittivités complexes des NPs et du solvant, le facteur de Clausius-Mossotti peut varier entre -0,5 et 1. Le signe et l'influence de la force diélectrophorétique dépendent donc de ces valeurs. Si les NPs sont moins polarisables que leur solvant de dispersion (*i.e.* ${\varepsilon_{NP}}^* < {\varepsilon_{sol}}^*$), alors elles sont repoussées par les maxima de champ électrique (on parle de « diélectrophorèse négative » [5]). **Dans le cas inverse, les NPs sont attirées par les maxima de champ électrique (diélectrophorèse positive).**

III.1.1.2. Forces générées par la surface de PMMA

III.1.1.2.a. La force image

La force image F_{image} exercée sur une NP de charge effective nette Q est donnée par [5] :

$$F_{image} = K(\varepsilon_{sol}, \varepsilon_{NP}, \varepsilon_{PMMA}) \frac{QQ'}{16\pi\varepsilon_{sol}{R_{NP}}^2} \qquad \text{Équation III.10}$$

avec K un facteur de correction positif devant être calculé numériquement et dépendant des trois permittivités du solvant de dispersion, des NPs et du PMMA (respectivement ε_{sol}, ε_{NP} et ε_{PMMA}), R_{NP} le rayon de la NP et Q' la charge image induite dans le PMMA définie par les permittivités relatives du solvant $\varepsilon_{r,sol}$ et du PMMA $\varepsilon_{r,PMMA}$:

$$Q' = \left(\frac{\varepsilon_{r,PMMA} - \varepsilon_{r,sol}}{\varepsilon_{r,PMMA} + \varepsilon_{r,sol}}\right) Q \qquad \text{Équation III.11}$$

Les Équations III.10 et III.11 montrent que la force image ne s'exerce que si la NP possède une charge effective nette Q non nulle, et qu'elle est attractive si Q'et Q sont de signes opposés, *i.e.* $\varepsilon_{r,PMMA} < \varepsilon_{r,sol}$. Elle est répulsive dans le cas contraire.

[4] $\vec{\nabla}(\vec{A}\cdot\vec{\mathrm{B}}) = (\vec{A}\cdot\vec{\nabla})\vec{\mathrm{B}} + (\vec{B}\cdot\vec{\nabla})\vec{\mathrm{A}}$ dans le cas d'un champ irrotationnel.

III.1.1.2.b. La force de van der Waals

La force de van der Waals exercée entre la surface de PMMA et une NP est donnée, selon une approximation plan/sphère, par [10] :

$$F_{vdW\ PMMA/NP} = -\frac{AR_{NP}}{6d^2} \qquad \text{Équation III.12}$$

avec d la distance entre la NP et la surface de PMMA et A la constante de Hamaker du système pouvant être approximée par :

$$A \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_{r,NP} - \varepsilon_{r,sol}}{\varepsilon_{r,NP} + \varepsilon_{r,sol}}\right)\left(\frac{\varepsilon_{r,PMMA} - \varepsilon_{r,sol}}{\varepsilon_{r,PMMA} + \varepsilon_{r,sol}}\right) \qquad \text{Équation III.13}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et $\varepsilon_{r,NP}$, $\varepsilon_{r,sol}$ et $\varepsilon_{r,PMMA}$ les permittivités relatives de la NP, du solvant de dispersion et du PMMA, respectivement.

La force de van der Waals est attractive si la constante de Hamaker est positive, *i.e.* $\{\varepsilon_{r,NP} > \varepsilon_{r,sol}$ et $\varepsilon_{r,PMMA} > \varepsilon_{r,sol}\}$ ou $\{\varepsilon_{r,NP} < \varepsilon_{r,sol}$ et $\varepsilon_{r,PMMA} < \varepsilon_{r,sol}\}$. Elle est répulsive si l'une de ses deux inégalités s'inverse.

III.1.2. Spécifications requises pour la stratégie d'assemblage

En tirant parti des forces précédemment introduites, des assemblages denses, 3D et sélectifs ont déjà été réalisés par nanoxérographie lors de précédents travaux de notre équipe avec d'autres NPs que les QDs retenus. Les premiers ont été développés par le doctorant Pierre Moutet à partir de nanocristaux de $NaYF_4$ dopés aux terres rares [11]. Au cours de sa thèse, certaines spécifications expérimentales nécessaires à la réalisation de tels assemblages ont été formulées pour la première fois [2,12]. Ces spécifications ont par la suite été testées et vérifiées par un autre doctorant de l'équipe, David Poirot, pour un autre système de nanocristaux de CdSe@CdS [13]. Nous nous sommes appuyés sur ces spécifications pour élaborer notre stratégie d'assemblage dense, 3D et sélectif.

III.1.2.1. Charge effective nette des QDs colloïdaux

Une augmentation de la charge effective nette Q des QDs colloïdaux induit une augmentation de la répulsion coulombienne entre les QDs. Cette dernière se traduit par des distances entre QDs assemblés plus importantes ainsi que par une répulsion des QDs dispersés dans le solvant par ceux déjà assemblés sur le motif de charges. Ces deux phénomènes sont incompatibles avec l'obtention d'assemblages denses et 3D. Cela a été

confirmé expérimentalement lors de précédents travaux de notre équipe par l'obtention systématique de monocouches pour des systèmes colloïdaux chargés [1,14].

La première des spécifications est donc de minimiser la charge effective nette Q des QDs colloïdaux. Pour cela, nous avons choisi de les disperser dans un solvant apolaire permettant de ne pas détériorer le PMMA : l'hexane. Afin de vérifier la charge des QDs résultante, nous avons réalisé des mesures de mobilités électrophorétiques à l'aide d'un instrument *Delsa™ Nano Submicron Particle Size and Zeta Potential* commercialisé par Beckman Coulter et d'une cuve spécifique aux solvants à faible conductivité électrique, et ce pour plusieurs concentrations des dispersions colloïdales. Les résultats varient entre $-5{,}9\times10^{-6}$ et $+4{,}7\times10^{-5}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Pour des NPs considérées comme chargées dans des solvants polaires, les mobilités électrophorétiques données dans la littérature sont généralement supérieures à 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ (en valeur absolue). **Nous avons donc considéré que la charge effective nette des QDs utilisés est quasi nulle et qu'ils ne sont quasiment pas influencés ni par la force électrophorétique** (sur le motif de charges) **ni par la force image** (hors du motif de charges).

III.1.2.2. Potentiel de surface des motifs de charges et permittivité relative du solvant de la dispersion colloïdale

Dans notre cas d'une dispersion de QDs non chargés, c'est la force diélectrophorétique qui prédomine et permet leur piégeage sur le motif de charges. Nous avons donc cherché à la maximiser selon les spécifications suivantes qui sont directement reliées à son expression (Équation III.9) :

- La force étant proportionnelle au carré du gradient du champ électrique, il convient donc de **maximiser le potentiel de surface des motifs de charges** lors de l'étape d'injection des charges, ce que nous avons optimisé dans le chapitre II.

- Puisque les motifs de charges correspondent aux maxima de champ électrique, il est nécessaire d'obtenir une diélectrophorèse positive (*i.e.* $\varepsilon_{NP}{}^* > \varepsilon_{sol}{}^*$) afin d'y assembler les QDs. Il n'est cependant pas trivial de déterminer la valeur de la permittivité relative des QDs pour s'assurer de cette inégalité. C'est aussi pour cela que **nous avons sélectionné l'hexane parmi les solvants apolaires**, car il possède l'une des plus faibles permittivités relatives : $\varepsilon_{r,sol} \approx 1{,}89$.

Par rapport à la force de van der Waals, ce choix implique l'inégalité $\varepsilon_{r,NP} > \varepsilon_{r,sol}$. La permittivité relative du PMMA déposé sous forme de couches minces par *spin-coating* est quant à elle considérée dans la littérature entre 2 et 10 [15–17], donc dans tous les cas supérieure à celle de l'hexane (*i.e.* $\varepsilon_{r,PMMA} > \varepsilon_{r,sol}$). Selon les Équations III.12 et III.13, la

constante de Hamaker est donc positive et la force de van der Waals est attractive. Cette dernière entraîne **l'augmentation de l'adsorption non-sélective des QDs hors des motifs de charges, qu'il sera nécessaire de réguler *via* d'autres paramètres expérimentaux présentés ultérieurement.**

III.1.2.3. Concentration de la dispersion colloïdale et quantité de ligands libres

Une augmentation de la concentration de la dispersion colloïdale induit une augmentation du nombre de QDs entrant statistiquement dans le volume d'attraction du motif de charges [12], ce qui est bénéfique pour le critère « dense et 3D » de notre stratégie. En revanche, elle induit également une augmentation du nombre de QDs s'approchant statistiquement de la surface non chargée de PMMA, et donc de l'adsorption non-sélective des QDs hors des motifs de charges. Ce point est dommageable pour le critère « sélectif » de notre stratégie. **Nous avons donc choisi d'étudier l'influence de la concentration sur les caractéristiques de l'assemblage afin de déterminer la plus optimale pour qu'il soit à la fois dense, 3D et sélectif.**

De plus, l'augmentation de la concentration en QDs implique de devoir augmenter la quantité de ligands en solution afin d'assurer chimiquement la stabilité de la dispersion colloïdale. Or, les ligands libres non adsorbés sur les QDs et dispersés en solution peuvent s'assembler en lieu et place des QDs selon les mêmes mécanismes que pour ces derniers [2]. Cela engendre alors un écrantage indésirable du champ électrique généré par les motifs de charges. Afin de minimiser la quantité de ligands libres tout en optimisant la concentration en QDs, nous avons donc réalisé des étapes de « lavage » des dispersions colloïdales à la fin des synthèses chimiques des QDs. Ces étapes consistent à précipiter les QDs par centrifugation dans un mélange de solvant (hexane) et de contre-solvant (éthanol), à évacuer le surnageant contenant l'excès de ligands libres puis à redisperser les QDs précipités dans le solvant initial (hexane). Une élimination excessive de ligands peut cependant engendrer une déstabilisation de la dispersion colloïdale. Nous avons donc dû optimiser ces lavages afin de **trouver un compromis entre une concentration optimale en QDs, une faible quantité de ligands libres et une stabilité colloïdale suffisante.**

III.1.2.4. Temps de développement

Le « temps de développement » correspond à la durée de mise en contact entre la surface de PMMA contenant le motif de charges et la dispersion colloïdale. Une dynamique d'assemblage 3D avec ce temps de développement a été modélisée lors de précédents travaux de notre équipe pour des nanocristaux de $NaYF_4$ [2,12]. Une représentation schématique du résultat de ces simulations numériques est illustrée sur la Figure III.1.

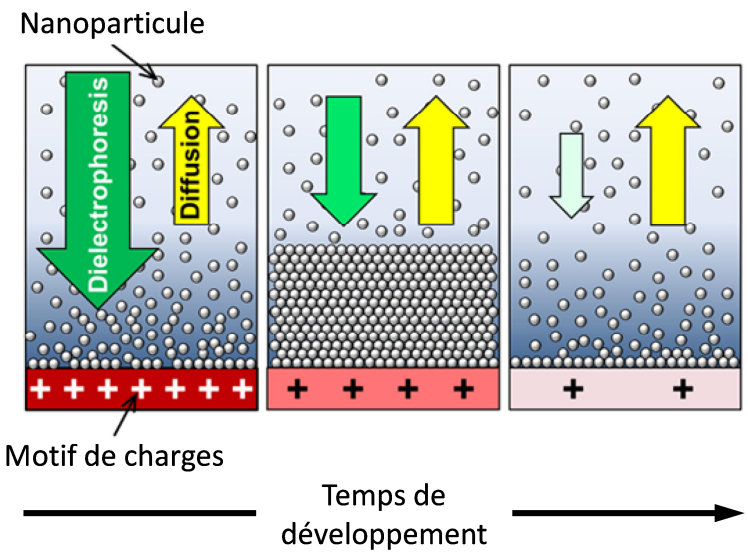


Figure III.1 : Représentation schématique de la dynamique d'assemblage 3D de NPs en dispersion colloïdale par la force diélectrophorétique engendrée par un motif de charges électrostatiques. Adaptée de [12].

Selon ce modèle, la dynamique d'assemblage se déroule en deux phases successives. Au cours de la première phase, la force diélectrophorétique surpasse les forces diffusives et l'épaisseur de l'assemblage 3D des NPs augmente en conséquence avec le temps de développement. Un équilibre entre les forces est alors atteint avec une épaisseur maximale. Puis, dans la seconde phase, les forces diffusives restées constantes tout au long du développement surpassent la force diélectrophorétique qui, elle, a progressivement diminué à cause d'une décroissance dans le temps du champ électrique ressenti par les NPs. Cette dernière est principalement liée à trois phénomènes [18,19] : (i) l'écrantage du potentiel de surface du motif de charges par les premières couches de NPs assemblées, (ii) la diffusion des charges dans la couche de PMMA due aux répulsions coulombiennes inter-charges et (iii) la recombinaison des charges avec des espèces dipolaires présentes dans le solvant. Il est à noter que ce dernier phénomène d'écrantage par le solvant est minimisé par notre choix de l'hexane. En effet, à titre d'exemple, des motifs de charges avec un potentiel de surface initial de 4 V le voient diminuer de 50 % en une trentaine de minutes pour une immersion dans l'hexane [2], alors qu'une décroissance de près de 90 % est observée après seulement 30 secondes d'immersion dans un milieu fortement polaire tel que l'eau ($\varepsilon_{r,sol} \approx 80{,}4$) [1].

Lors de la seconde phase, les NPs assemblées commencent à se redisperser dans le solvant, diminuant ainsi progressivement l'épaisseur de l'assemblage 3D jusqu'à l'obtention d'une monocouche adsorbée sur le motif de charges. Selon ce modèle, **il existe donc un temps de développement optimal permettant de maximiser l'épaisseur de l'assemblage 3D.** Il est donc indispensable de le déterminer pour chacun des systèmes de QDs retenus.

III.1.3. Bilan

Au final, nous avons défini six spécifications pour favoriser des assemblages de QDs à la fois denses, 3D et sélectifs :

1- Minimiser la charge effective nette des QDs colloïdaux.
2- Minimiser la permittivité relative du solvant de la dispersion colloïdale.
3- Minimiser la quantité de ligands libres en solution.
4- Maximiser le potentiel de surface des motifs de charges (pendant l'étape d'injection des charges ; cf. chapitre II).
5- Déterminer la concentration de la dispersion colloïdale optimale.
6- Déterminer le temps de développement optimal.

Dans un premier temps, nous avons optimisé les spécifications 1, 2 et 3 au cours de la synthèse chimique des QDs colloïdaux, notamment avec notre choix de les disperser dans l'hexane et d'effectuer des étapes de lavage à la fin des synthèses. Dans un second temps, nous avons étudié l'influence des trois paramètres (potentiel de surface des motifs de charges, concentration de la dispersion colloïdale et temps de développement) intervenant dans les spécifications 4, 5 et 6 afin de vérifier nos hypothèses et de les optimiser pour répondre à notre stratégie d'assemblage.

III.2. Synthèse et assemblage des *quantum dots* d'InP@ZnS et de PbS

III.2.1. Synthèse et caractérisation des *quantum dots*

Les deux types de QDs utilisés ont été synthétisés par voie chimique par Louis Vaure, post-doctorant au sein de notre équipe, en collaboration avec Fabien Delpech et Céline Nayral, respectivement professeur et maître de conférences à l'Université Toulouse III-Paul Sabatier et chercheurs au sein de l'équipe NCO[5] du LPCNO.

III.2.1.1. Protocoles de synthèse

Le protocole de synthèse des QDs d'InP@ZnS a été adapté de celui proposé par Tessier *et al.* [20]. Ces QDs sont constitués d'un cœur de phosphure d'indium (InP) entouré d'une coquille de sulfure de zinc (ZnS). Les cœurs d'InP ont été synthétisés par décomposition thermique à 180 °C de chlorure d'indium et de tris(diéthylamino)phosphine dans l'oleylamine, puis ils ont été encapsulés par croissances séquentielles de couches de ZnS. Cette encapsulation a été effectuée par décomposition thermique à 260 °C de stéarate de zinc et de sulfure de trioctylphosphine (TOP-S) dans l'octadécène.

Le protocole de synthèse des QDs de sulfure de plomb (PbS) a été adapté de celui proposé par Moreels *et al.* [21], lui-même adapté de celui proposé par Cademartiri *et al.* [22]. Ces QDs ont été synthétisés par décomposition thermique à 100 °C de chlorure de plomb et de soufre élémentaire S(0) dans l'oleylamine. En fin de synthèse, un échange des ligands oleylamine a été réalisé avec de l'acide oléique afin d'améliorer la stabilité de la dispersion colloïdale [21].

La stabilisation des QDs dans l'hexane apolaire est assurée par l'adsorption des ligands de surface trioctylphosphine (TOP) pour les QDs d'InP@ZnS et acide oléique pour les QDs de PbS, puisque ces molécules présentent toutes deux de longues chaînes carbonées apolaires.

III.2.1.2. Caractérisations

Des images typiques de microscopie électronique en transmission (MET) des QDs synthétisés sont présentées sur la Figure III.2.

[5] Nanostructures et Chimie Organométallique

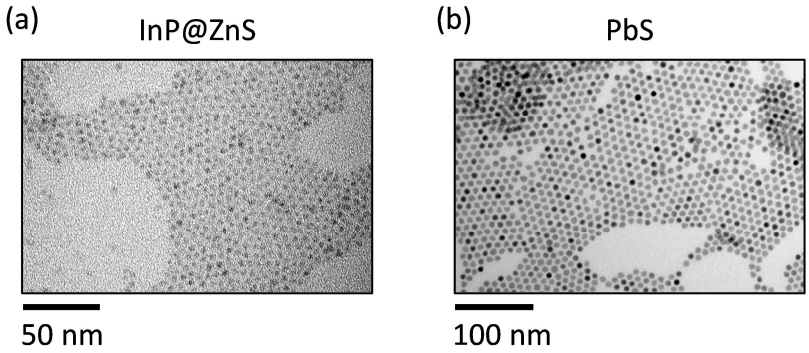


Figure III.2 : Images de MET des QDs (a) d'InP@ZnS et (b) de PbS.

Les observations par MET révèlent des QDs typiques d'InP@ZnS et de PbS de morphologie quasi sphérique avec des diamètres moyens respectifs de 4,3 ± 0,5 nm et de 7,0 ± 0,6 nm ainsi que des dispersions en taille respectives de 12 % et de 9 %.

La synthèse par voie chimique des QDs a permis d'obtenir des dispersions de très fortes concentrations pouvant atteindre $2{,}0\times10^{17}$ QDs.mL^{-1}. Des dilutions ont ainsi pu être effectuées pour étudier l'influence de la concentration de la dispersion colloïdale sur les caractéristiques de l'assemblage.

Des spectres typiques d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs synthétisés sont présentés sur la Figure III.3.

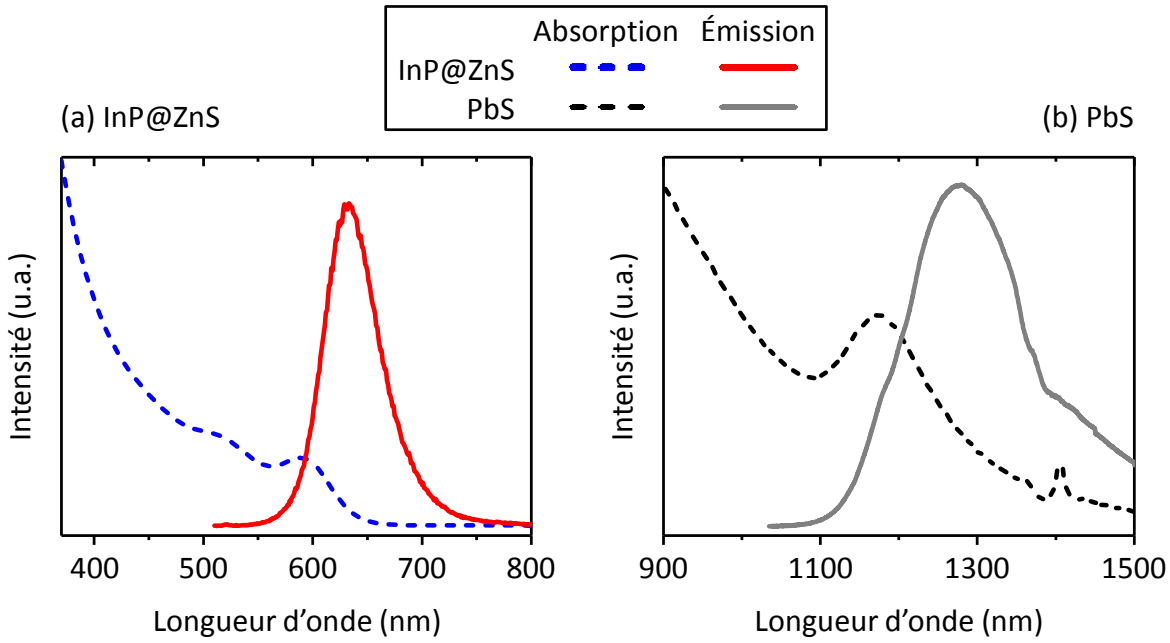


Figure III.3 : Spectres normalisés d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs (a) d'InP@ZnS et (b) de PbS au sein de leurs dispersions colloïdales respectives.

Les spectres d'émission sont obtenus pour des excitations à 450 nm et 800 nm pour les QDs d'InP@ZnS et de PbS, respectivement. Les caractéristiques typiques des pics observés sont répertoriées dans le Tableau III.1 :

QDs	$\lambda_{pic\ excitonique}$ (nm)	$\lambda_{pic\ émission}$ (nm)	$FWHM_{pic\ émission}$ (nm)
InP@ZnS	589	632	58
PbS	1174	1278	175

Tableau III.1 : Caractéristiques des pics excitoniques et d'émission de photoluminescence des QDs au sein de leurs dispersions colloïdales respectives, obtenues à partir de la Figure III.3. Le terme FWHM représente la largeur à mi-hauteur du pic d'émission (*Full Width at Half Maximum*).

Les longueurs d'onde des pics excitoniques ainsi que les longueurs d'onde et les largeurs à mi-hauteur des pics d'émission de photoluminescence des QDs correspondent à celles attendues d'après les protocoles de référence de Tessier *et al.* [20] et de Moreels *et al.* [21]. Nous avons arbitrairement choisi l'émission des QDs d'InP@ZnS dans le rouge, mais elle est ajustable au besoin par adaptation de la synthèse chimique du vert (520 nm) au rouge (630 nm) en passant par le jaune (550 nm). Nous avons en revanche volontairement optimisé le diamètre des QDs de PbS autour de 7,0 nm pour que leur émission soit centrée autour de 1300 nm, c'est-à-dire au centre de la bande de détection de notre capteur de microscopie optique de fluorescence SWIR[6] (située entre 1000 nm et 1600 nm ; cf. Annexe B), afin d'obtenir le maximum d'intensité de photoluminescence.

Les rendements quantiques de photoluminescence des QDs retenus n'ont pas été mesurés au cours de cette thèse. Selon les protocoles de référence, pour les diamètres choisis, ils s'élèvent typiquement à 60 % pour les QDs d'InP@ZnS [20] et à 25 % pour les QDs de PbS [21].

III.2.2. Assemblage des *quantum dots* d'InP@ZnS

Comme explicité au chapitre II, pour la compréhension et l'optimisation des mécanismes d'assemblage par nanoxérographie, nous utilisons par la suite une injection des motifs de charges par AFM. En effet, celle-ci offre une plus grande flexibilité de contrôle de l'injection de charges et une caractérisation post-injection directe par le mode électrique dérivé AM-KFM[7]. Tous les motifs de charges ont été injectés dans des couches minces de PMMA de 200 nm d'épaisseur selon le protocole décrit dans la section II.3.2.1. Après l'étape

[6] *Short-Wave InfraRed* / infrarouge proche
[7] *Amplitude Modulation-Kelvin Force Microscopy* / microscopie à force Kelvin en modulation d'amplitude

de développement, tous les échantillons ont été séchés par évaporation naturelle de l'hexane résiduel à température ambiante.

L'amplitude des impulsions de tension (positives ou négatives) a été ajustée entre 20 V et 80 V en fonction de la valeur souhaitée du potentiel de surface des motifs de charges (cf. section II.3.2.2). Dans les quelques cas de saturation de la mesure par AM-KFM du potentiel de surface à 10 V, le symbole « > 10 V » est indiqué.

III.2.2.1. Réalisation d'un premier assemblage

Un premier assemblage de QDs d'InP@ZnS sur des motifs de polarités opposées est présenté sur la Figure III.4. Les paramètres et caractéristiques de cet assemblage sont répertoriés dans le Tableau III.2.

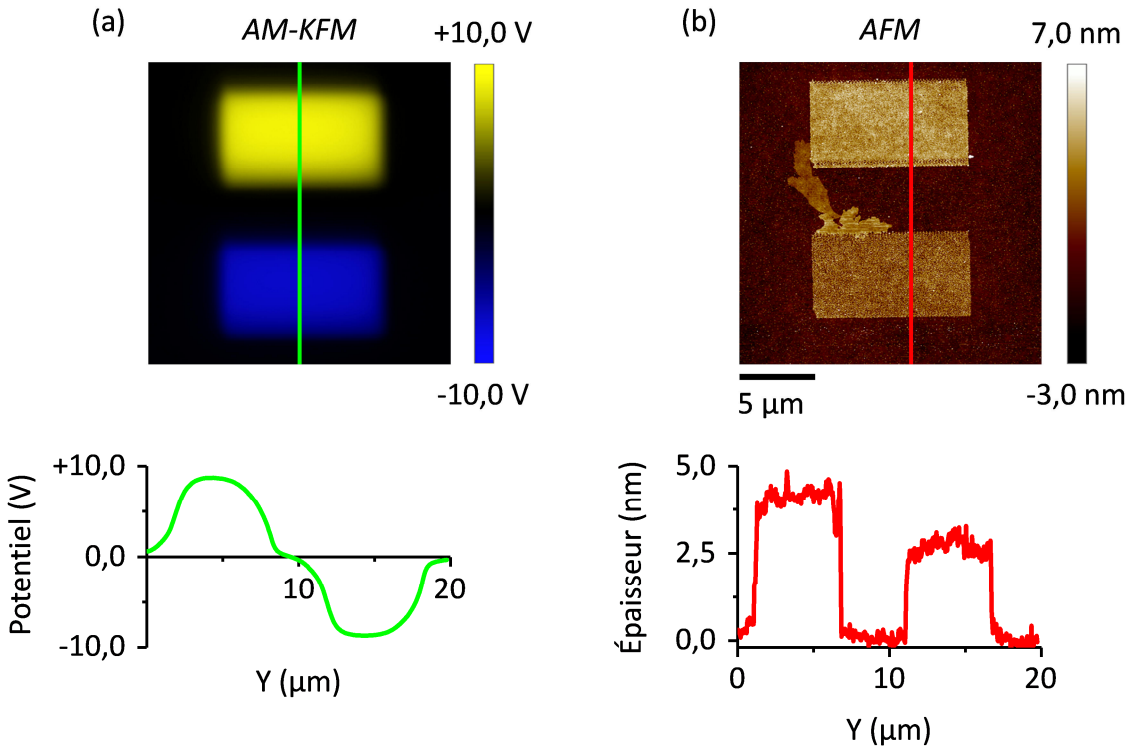


Figure III.4 : (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM de deux rectangles de 5×10 µm de polarités opposées et section associée. (b) Topographie par AFM de l'assemblage de QDs d'InP@ZnS obtenu après développement des motifs de charges et section associée.

Diamètre des QDs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration (QDs.mL^{-1})	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
3,8	+8,7 -8,7	1×10^{13}	25	4,1 2,9

Tableau III.2 : Paramètres et caractéristiques de l'assemblage de la Figure III.4.

Deux rectangles de 5×10 µm de polarités opposées ont été injectés pour cette étude. La Figure III.4.a montre que les potentiels de surface mesurés par AM-KFM sont égaux à 8,7 V (en valeur absolue) sur le motif de charges positives (rectangle supérieur) et sur le motif de charges négatives (rectangle inférieur). La Figure III.4.b révèle que les QDs s'assemblent sur ces deux motifs de charges avec une dissymétrie : un assemblage de 4,1 nm d'épaisseur moyenne correspondant à une monocouche dense de QDs sur le motif positif et un assemblage de 2,9 nm d'épaisseur moyenne correspondant à une monocouche moins dense de QDs sur le motif négatif.

Le fait que les QDs s'assemblent sur des motifs de charges de polarités opposées confirme que leur charge effective nette est quasi nulle, qu'ils ne sont quasiment pas influencés par la force électrophorétique et que leur assemblage est dirigé par la force diélectrophorétique [14].

La topographie par AFM met en évidence une dissymétrie d'assemblage entre les deux motifs alors que les potentiels de surface des motifs de charges sont égaux en valeur absolue. Ceci peut s'expliquer par une différence de rétention des charges positives et négatives après immersion des motifs de charges dans la solution de QDs dispersés dans l'hexane. En effet, des travaux de notre équipe ont montré que, après 30 s d'immersion dans l'hexane, 88 ± 7 % des charges positives initialement injectées sont conservées, contre 70 ± 2 % pour les charges négatives [23]. Dans notre cas, les potentiels de surface de 8,7 V en valeur absolue ont été mesurés avant l'immersion du motif de charges. À partir des mesures réalisées par notre équipe, nous avons estimé qu'ils ont chuté à +7,7 V et à -6,1 V pour les motifs positif et négatif, respectivement, ce qui explique l'assemblage des QDs plus dense sur le motif positif.

Puisque la rétention des charges positives après immersion dans l'hexane est meilleure que celles des charges négatives, nous n'avons injecté que des charges positives pour réaliser les études suivantes.

III.2.2.2. Optimisation des paramètres de l'assemblage

III.2.2.2.a. Influence du potentiel de surface des motifs de charges

Pour cette étude, neuf carrés de 10×10 µm ont été injectés par application d'impulsions de tension d'amplitudes croissantes (par pas de 5 V) de +40 à +80 V (Figure III.5). Les paramètres et caractéristiques de l'assemblage correspondant sont répertoriés dans le Tableau III.3.

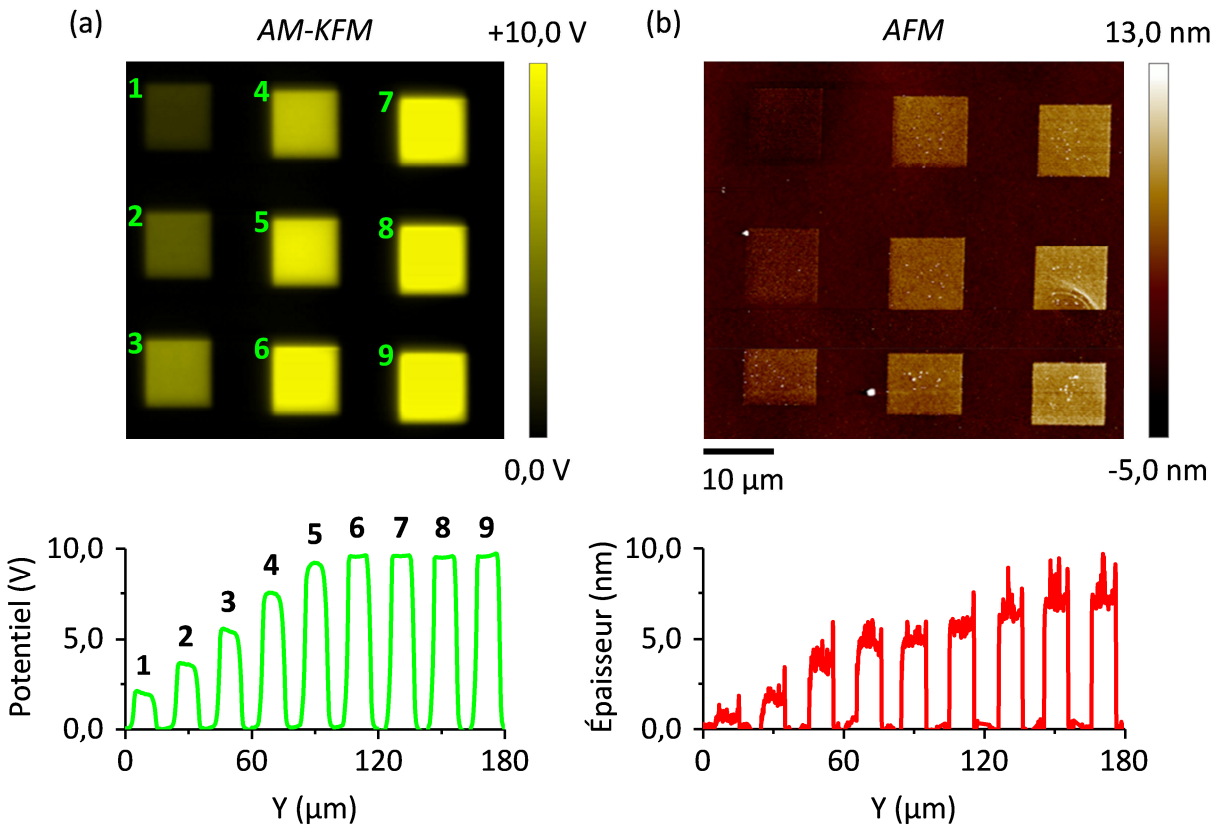


Figure III.5 : (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM de neuf carrés de 10×10 µm de potentiels de surface croissants et sections associées. (b) Topographie par AFM de l'assemblage de QDs d'InP@ZnS correspondant et sections associées.

Diamètre des QDs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration ($QDs.mL^{-1}$)	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
3,8	De +2,0 à > +10,0	1×10^{13}	25	De 0,9 à 7,3

Tableau III.3 : Paramètres et caractéristiques de l'assemblage de la Figure III.5.

La Figure III.5.a montre que les impulsions de tension d'amplitudes croissantes permettent d'obtenir des motifs de charges carrés présentant des potentiels de surface croissants jusqu'à saturation à 10 V de la mesure par AM-KFM dès le sixième carré. La Figure III.5.b montre une augmentation de l'épaisseur de l'assemblage des QDs avec celle du potentiel de surface du motif de charges. En particulier, le neuvième carré atteint une épaisseur de 7,3 nm indiquant la formation d'une seconde couche assemblée sur une première monocouche. Nous avons colorisé l'image de topographie par AFM de manière à améliorer visuellement la délimitation entre les différentes couches de l'assemblage (Figure III.6.a).

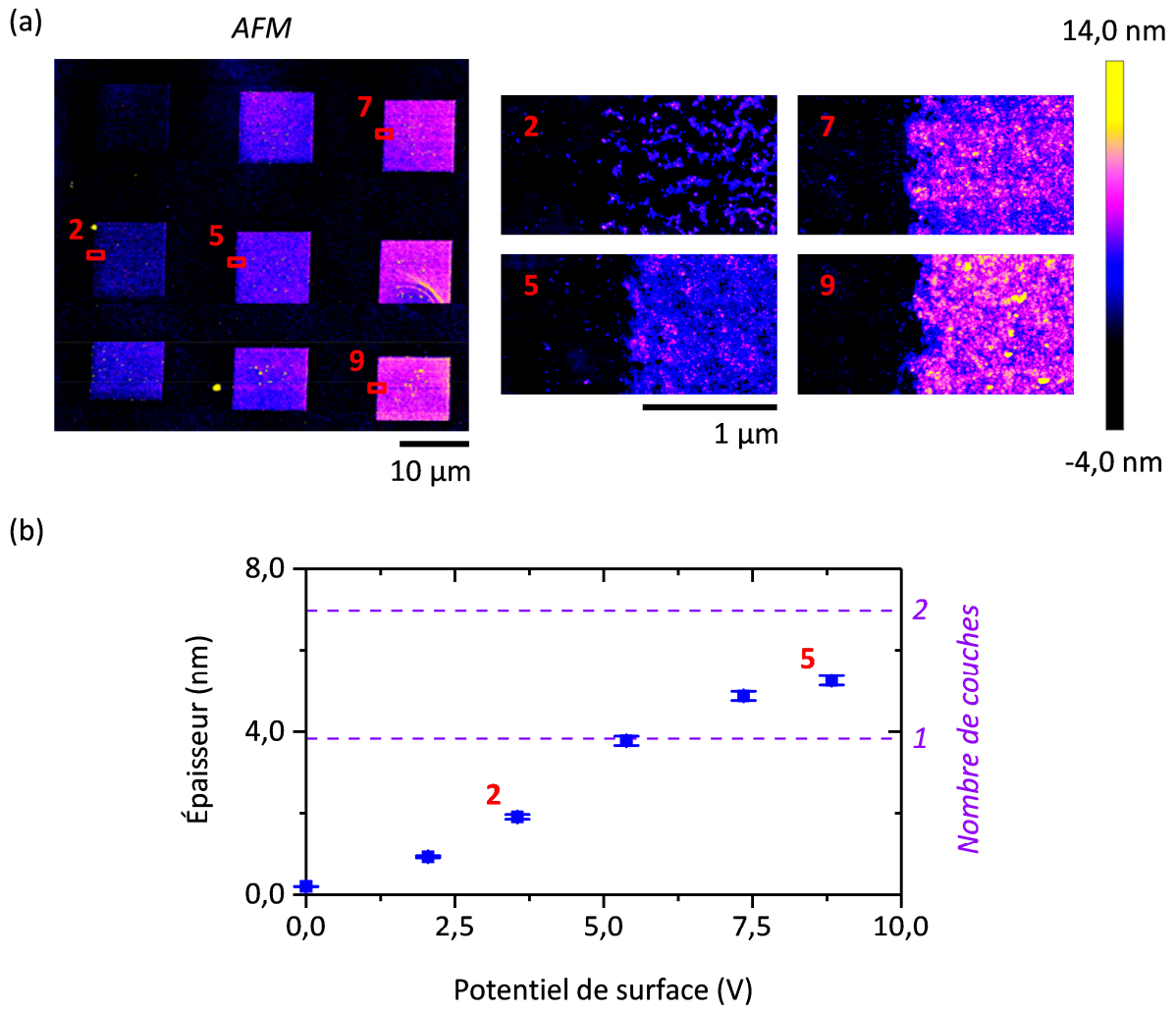


Figure III.6 : (a) Topographies par AFM de l'assemblage de QDs d'InP@ZnS correspondant à la Figure III.5.b. (b) Courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction du potentiel de surface du motif de charges.

La colorisation permet de visualiser les deux couches successives de l'assemblage, en bleu et en rose respectivement. Les lignes pointillées de la Figure III.6.b représentent les épaisseurs théoriques correspondant à ces deux couches (à 3,8 nm et à 7,0 nm), calculées en considérant un empilement de type hexagonal compact des QDs (cf. Annexe D.1).

La Figure III.6.a révèle qu'une première monocouche de QDs se forme et se densifie en passant du carré n°1 au carré n°3. Puis, à partir du carré n°4, une deuxième couche commence à s'assembler au-dessus de la première, et elle se densifie jusqu'à atteindre deux couches denses à partir du carré n°8. La Figure III.6.b montre que l'augmentation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction du potentiel de surface du motif de charges est linéaire pour les carrés n°1 à n°5. Cette linéarité a déjà été observée pour d'autres types de NPs lors de différents travaux de notre équipe [2,11,13,23]. Les carrés n°6 à n°9 n'ont pas pu être ajoutés sur cette courbe à cause de la saturation à 10 V de la mesure par AM-KFM. **Le**

carré n°9 correspondant au potentiel de surface le plus élevé présente une épaisseur d'assemblage de 7,3 nm, soit légèrement supérieure à l'épaisseur de deux couches denses de QDs d'InP@ZnS.

III.2.2.2.b. Influence de la concentration de la dispersion colloïdale

Pour cette étude, plusieurs motifs de charges rectangulaires de 5×10 µm identiques ont été développés dans des dispersions de QDs d'InP@ZnS présentant des concentrations variables en QDs. Les assemblages obtenus sont présentés sur la Figure III.7, et leurs paramètres et caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau III.4.

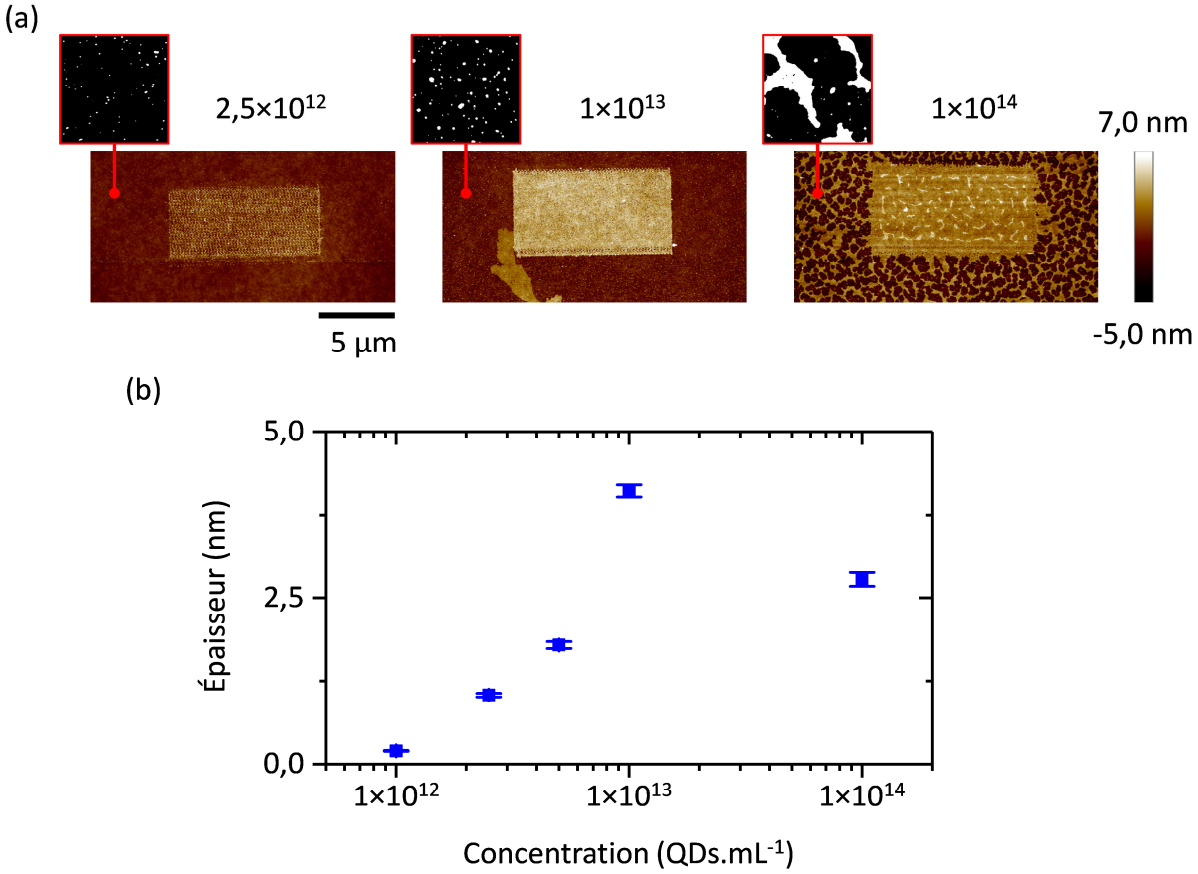


Figure III.7 : (a) Topographies par AFM des assemblages de QDs d'InP@ZnS obtenus après développement de motifs de charges rectangulaires de 5×10 µm dans des dispersions de concentrations variables, avec des encarts correspondant à des zones de 1×1 µm. (b) Courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction de la concentration de la dispersion colloïdale.

Diamètre des QDs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration (QDs.mL^{-1})	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
3,8	+8,7	De 1×10^{12} à 1×10^{14}	25	De 0,2 à 4,1

Tableau III.4 : Paramètres et caractéristiques des assemblages de la Figure III.7.

Les Figures III.7.a et III.7.b montrent qu'à partir d'une concentration seuil à 1×10^{12} QDs.mL^{-1}, une monocouche de QDs se forme et se densifie de manière monotone jusqu'à atteindre une densité et une épaisseur maximales à la concentration de 1×10^{13} QDs.mL^{-1}. On constate que l'assemblage de QDs est moins épais à 1×10^{14} QDs.mL^{-1}. Pour des concentrations inférieures à 1×10^{13} QDs.mL^{-1}, la limitation de l'épaisseur de l'assemblage est attribuable à un réservoir insuffisant en QDs se trouvant « à portée » du motif de charges. À partir de 1×10^{13} QDs.mL^{-1}, l'obtention d'une épaisseur maximale met en évidence que la concentration n'est plus le facteur limitant, et que la dispersion colloïdale peut être assimilée à un réservoir infini de QDs.

Les encarts de la Figure III.7.a correspondent à des images de topographies par AFM de zones « hors motifs » de 1×1 µm. Nous les avons binarisées afin d'améliorer visuellement le contraste entre les QDs (en blanc) et la surface de PMMA (en noir). On observe une augmentation qualitative de la densité surfacique de QDs adsorbés « hors motif » avec la concentration. Ce dépôt non sélectif de QDs est particulièrement visible sur l'image globale de topographie par AFM à la concentration de 1×10^{14} QDs.mL^{-1}.

Du point de vue du critère « dense et 3D » de notre stratégie d'assemblage, cette étude montre donc que **la concentration optimale pour cette dispersion colloïdale de QDs d'InP@ZnS se situe autour de 1×10^{13} QDs.mL^{-1}.** Cette concentration n'est cependant peut-être pas optimale du point de vue du critère « sélectif » de notre stratégie. Afin de le vérifier, nous avons réalisé une étude de l'évolution quantitative du contraste de photoluminescence de l'assemblage en fonction de la concentration (cf. section III.2.2.3.b).

III.2.2.2.c. Influence du temps de développement

Pour cette étude, plusieurs motifs de charges rectangulaires de 5×10 µm identiques ont été développés dans la même dispersion colloïdale de QDs d'InP@ZnS pendant des durées variables. Les assemblages obtenus sont présentés sur la Figure III.8, et leurs paramètres et caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau III.5.

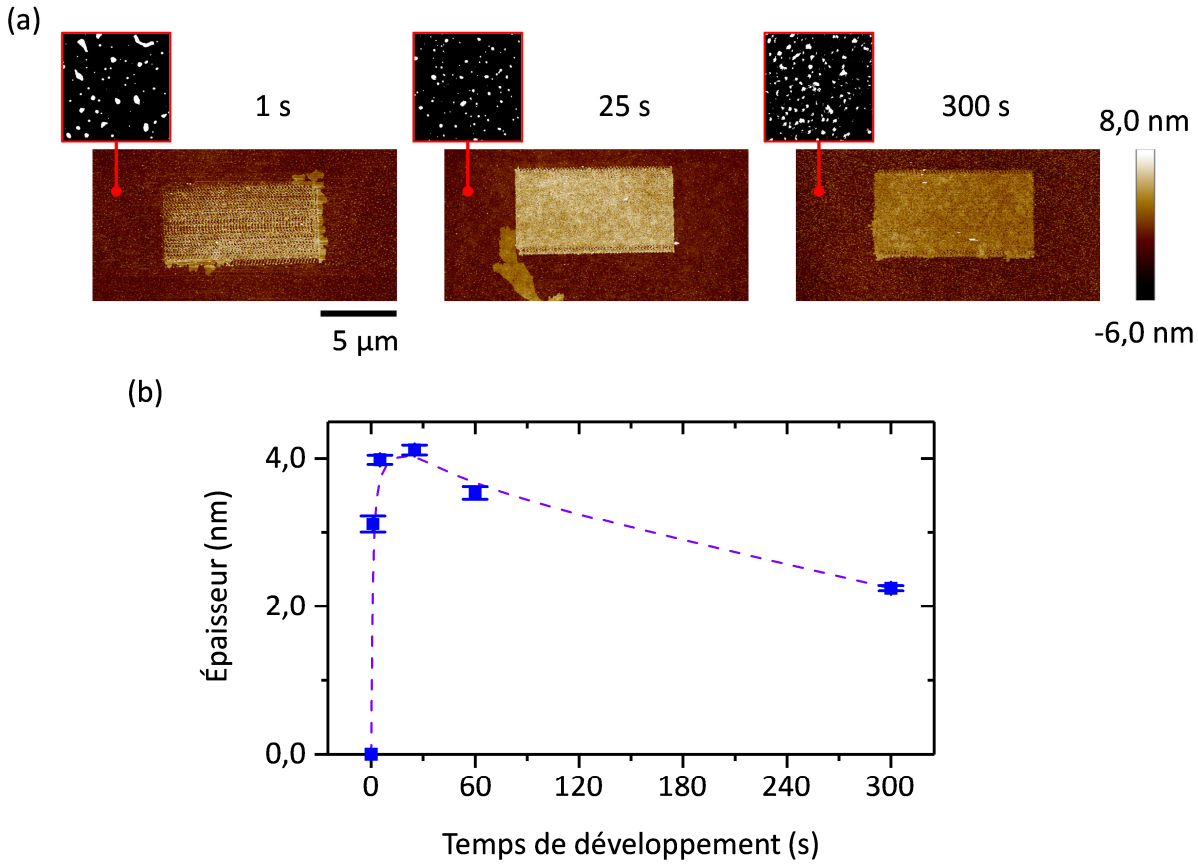


Figure III.8 : (a) Topographies par AFM des assemblages de QDs d'InP@ZnS obtenus après développement de motifs de charges rectangulaires de 5×10 µm pour des temps de développement variables, avec des encarts correspondants à des zones de 1×1 µm. (b) Courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction du temps de développement.

Diamètre des QDs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration ($QDs.mL^{-1}$)	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
3,8	+8,7	1×10^{13}	De 1 à 300	De 2,2 à 4,1

Tableau III.5 : Paramètres et caractéristiques des assemblages de la Figure III.8.

Les Figures III.8.a et III.8.b[8] révèlent que dès les premières secondes de développement, une monocouche de QDs se forme et se densifie rapidement jusqu'à atteindre une densité et une épaisseur maximales au bout de 25 secondes. Puis, à partir de ce temps, on constate une diminution de la densité et de l'épaisseur de l'assemblage. La tendance de cette évolution est en accord avec le modèle théorique de la dynamique d'assemblage présenté précédemment [12].

[8] Sur cette Figure III.8.b comme sur les autres qui en comportent, les courbes en pointillés sont uniquement employées comme guide visuel.

Sur les encarts de la Figure III.8.a, on observe qualitativement que la densité surfacique de QDs adsorbés « hors motif » reste globalement constante au fur et à mesure du développement.

Que ce soit du point de vue du critère « dense et 3D » comme de celui du critère « sélectif » de notre stratégie d'assemblage, cette étude montre donc que **le temps de développement optimal pour cette dispersion colloïdale de QDs d'InP@ZnS se situe autour de 25 secondes.**

III.2.2.3. Caractérisation de la photoluminescence des assemblages

Les propriétés de photoluminescence des assemblages et des marqueurs ont été caractérisées à l'aide de deux montages de microscopie optique de fluorescence, l'un pour le domaine du visible et l'autre pour le domaine du SWIR (cf. Annexe B). Il est important de noter que le terme « intensité de PL » employé correspond à la mesure moyenne par unité de surface d'un niveau de rouge (pour le domaine du visible) ou d'un niveau de gris (pour le domaine du SWIR) obtenu selon le système de codage informatique des couleurs RGB[9] sur les images de microscopie optique de fluorescence réalisées. Cette intensité de PL a été normalisée en ramenant le niveau de rouge/gris maximal à une valeur de 1,0.

III.2.2.3.a. Intensité de photoluminescence

La Figure III.9 présente l'évolution de l'intensité de PL en fonction de la densité et de l'épaisseur de l'assemblage des QDs d'InP@ZnS.

[9] *Red, Green, Blue*

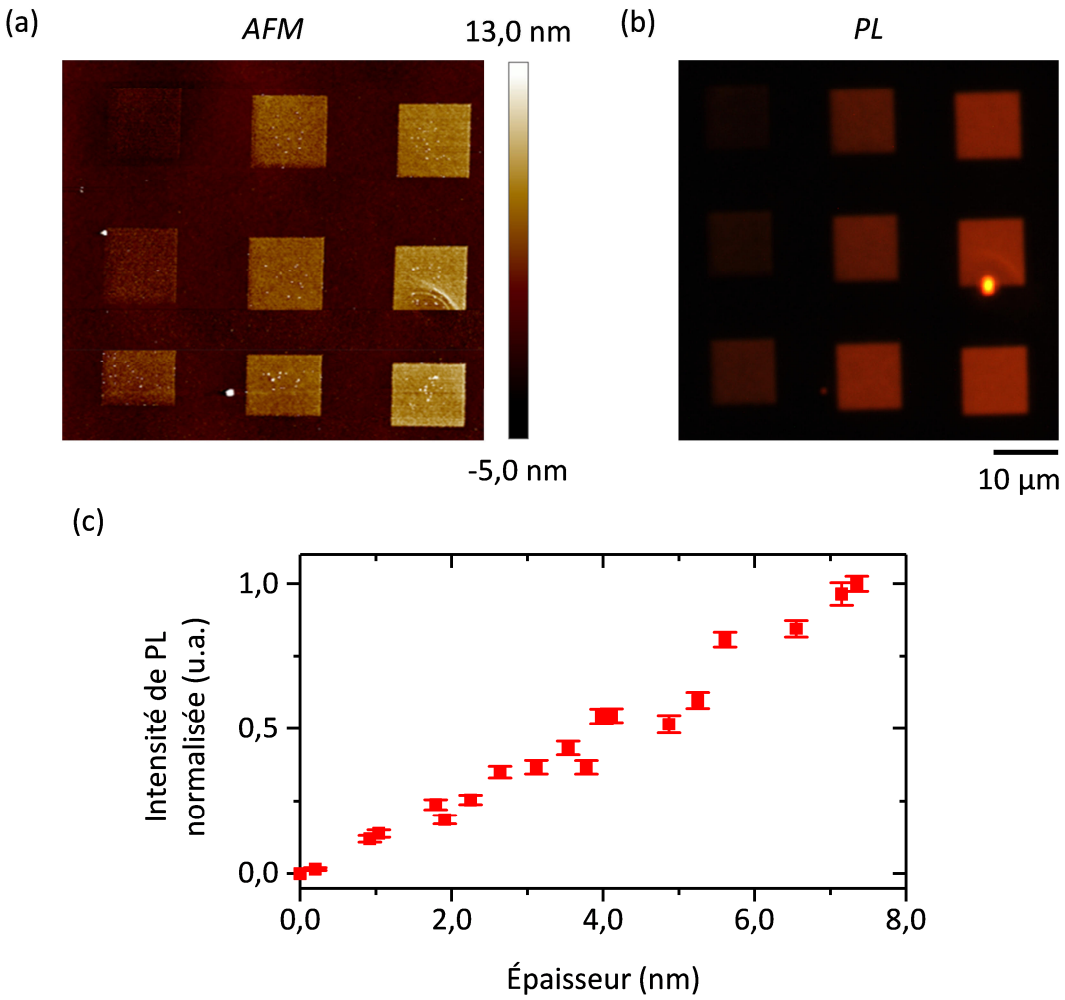


Figure III.9 : (a) Topographie par AFM et (b) image de microscopie optique de fluorescence de l'assemblage de QDs d'InP@ZnS de la Figure III.5. (c) Courbe de variation de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de l'assemblage.

Les Figures III.9.a et III.9.b montrent que l'augmentation de la densité et de l'épaisseur de l'assemblage entraîne une augmentation de son intensité de PL. La Figure III.9.c montre que cette augmentation est linéaire, ce qui a déjà été observé pour d'autres types de NPs lors de différents travaux de notre équipe [2,11,13]. En particulier, aucune saturation de l'intensité de PL n'est observée avec l'épaisseur de l'assemblage. **L'intensité de PL maximale correspond à l'épaisseur d'assemblage maximale obtenue (à savoir 7,3 nm)**.

III.2.2.3.b. Contraste de photoluminescence

La Figure III.10 présente l'évolution du contraste de PL de l'assemblage des QDs d'InP@ZnS en fonction de la concentration de la dispersion colloïdale. Cette étude est directement reliée aux concentrations et aux résultats développés à travers la Figure III.7. Le contraste de PL a été calculé selon l'Équation III.1.

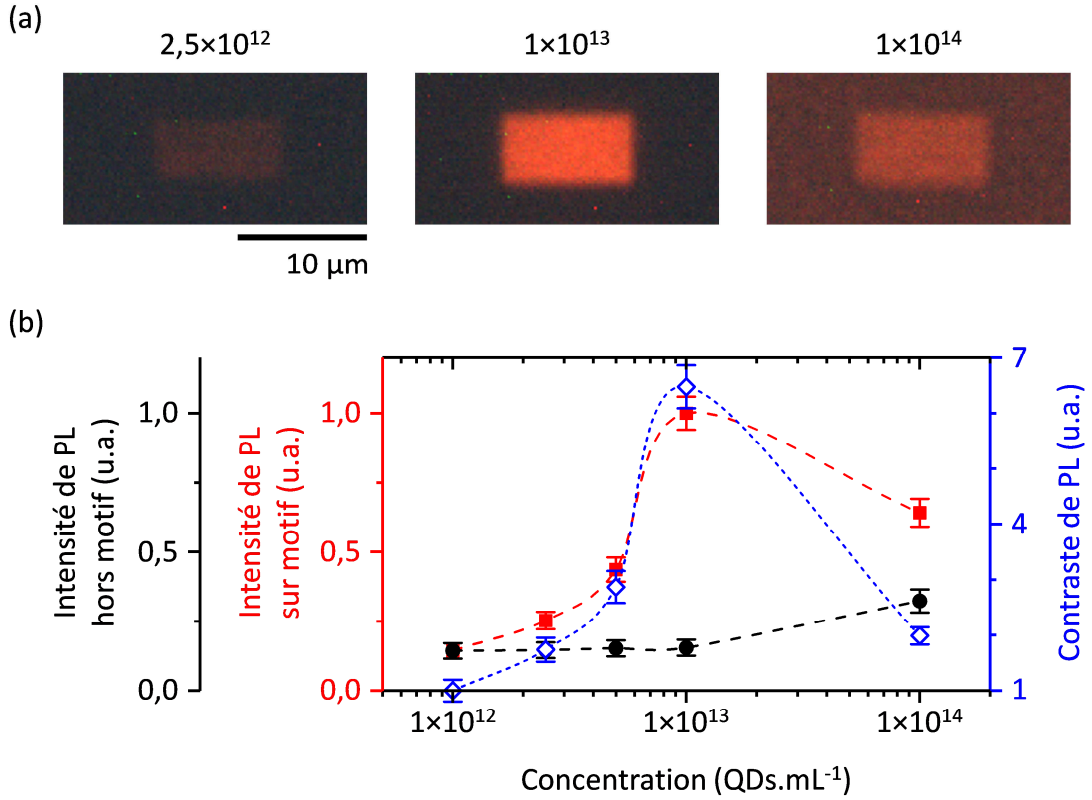


Figure III.10 : (a) Images de microscopie optique de fluorescence des assemblages de QDs d'InP@ZnS de la Figure III.7. (b) Courbes de variation du contraste et de l'intensité de PL sur et hors motif en fonction de la concentration de la dispersion colloïdale.

La Figure III.10.a révèle que l'intensité de PL sur motif et le contraste semblent meilleurs pour une concentration de la dispersion colloïdale intermédiaire. L'étude quantitative de ces paramètres est reportée sur la Figure III.10.b. Sur les encarts de la Figure III.7.a, nous avions déjà observé de manière qualitative une augmentation de la densité surfacique de QDs adsorbés hors motif avec la concentration. On constate de manière quantitative que cette augmentation n'a d'influence notable sur l'intensité de PL hors motif (et donc sur le contraste) qu'à partir de la concentration de 1×10^{14} QDs.mL^{-1}. **Les caractéristiques de contraste et d'intensité de PL sur motif atteignent les valeurs les plus élevées pour la concentration de 1×10^{13} QDs.mL^{-1}. Cette concentration est donc optimale pour le critère « sélectif » de notre stratégie en plus de l'être pour le critère « dense et 3D ».**

Finalement, avec les trois paramètres de l'étape de développement optimisés, **nous avons obtenu un contraste de PL maximal de 14 pour les QDs d'InP@ZnS.**

III.2.3. Assemblage des *quantum dots* de PbS

Les mêmes études que celles réalisées avec les QDs d'InP@ZnS ont été réalisées avec les QDs de PbS. Les résultats sont regroupés sur la Figure III.11, et les paramètres et caractéristiques des assemblages correspondants sont répertoriés dans le Tableau III.6.

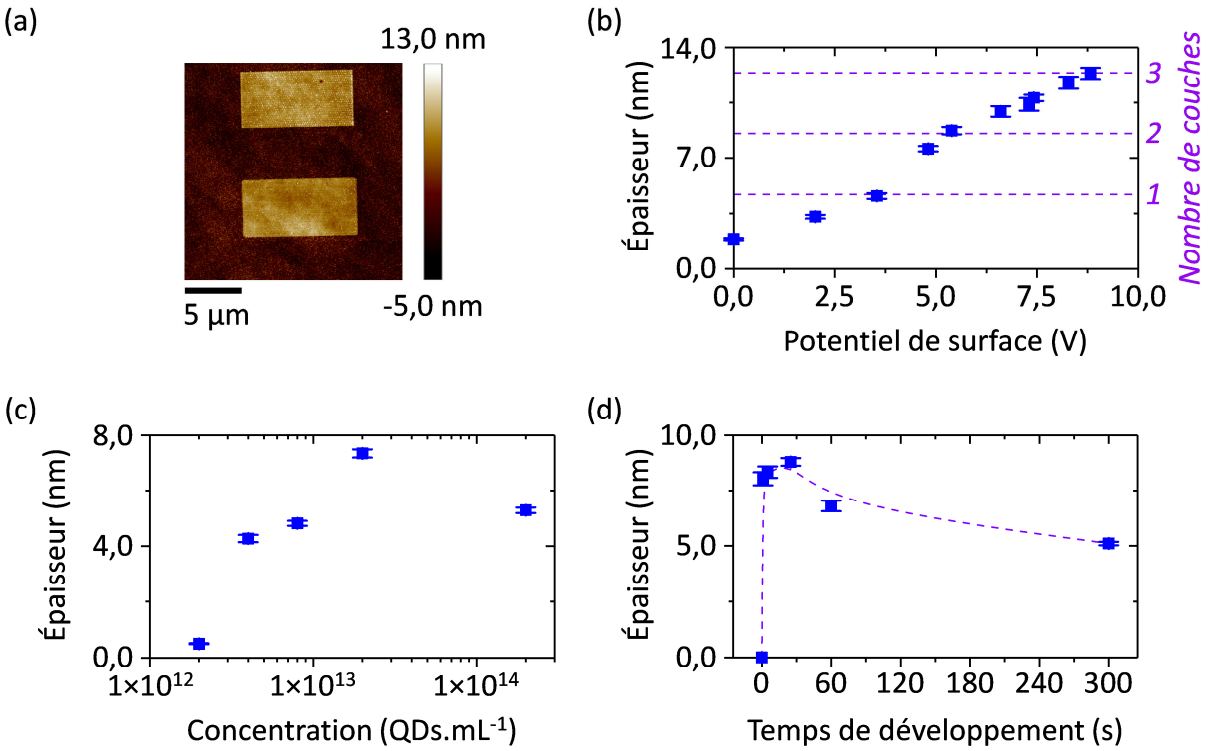


Figure III.11 : (a) Assemblage de QDs de PbS sur des motifs de polarités opposées. Influence des paramètres de l'assemblage : (b) potentiel de surface du motif de charges, (c) concentration de la dispersion colloïdale et (d) temps de développement.

	Diamètre des QDs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration ($QDs.mL^{-1}$)	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
a	7,0	+3,5 -3,5	2×10^{13}	25	7,6 6,6
b	4,7	De +2,0 à +8,8	2×10^{13}	25	De 3,3 à 12,3
c	7,0	+3,5	De 2×10^{12} à 2×10^{14}	25	De 0,5 à 7,3
d	4,7	+6,0	2×10^{13}	De 1 à 300	De 5,1 à 8,8

Tableau III.6 : Paramètres et caractéristiques des assemblages de la Figure III.11.

Les observations, analyses et conclusions issues de ces études sont globalement les mêmes que celles réalisées avec les QDs d'InP@ZnS, à savoir :

(a) Les QDs de PbS s'assemblent sur les deux motifs de charges de polarités opposées (avec une légère dissymétrie). Leur charge effective nette est donc quasi nulle et leur assemblage est dirigé de manière prédominante par la force diélectrophorétique.

(b) La densité et l'épaisseur de l'assemblage des QDs augmentent de manière linéaire avec le potentiel de surface du motif de charges. L'assemblage le plus épais à 12,3 nm atteint même une épaisseur de trois couches denses successives, soit une couche de plus que pour les QDs d'InP@ZnS.

(c) L'évolution de l'assemblage en fonction de la concentration suit la même tendance que pour les QDs d'InP@ZnS. La concentration optimale se situe donc autour de 2×10^{13} QDs.mL^{-1}.

(d) L'évolution de l'assemblage en fonction du temps de développement suit la même tendance que pour les QDs d'InP@ZnS, en accord avec le modèle théorique de la dynamique d'assemblage. Le temps de développement optimal se situe donc autour de 25 secondes.

La Figure III.12 présente l'évolution de l'intensité de PL en fonction de la densité et de l'épaisseur de l'assemblage des QDs de PbS.

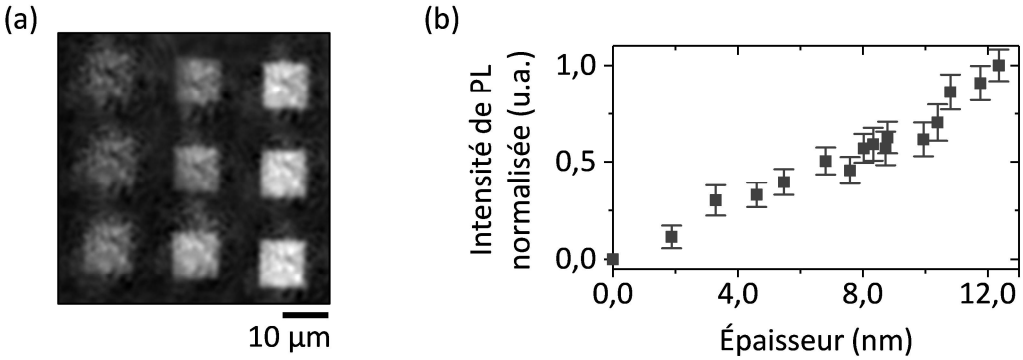


Figure III.12 : (a) Image de microscopie optique de fluorescence de l'assemblage de QDs de PbS obtenu après développement de neuf motifs de charges carrés de 10×10 µm présentant des potentiels de surface croissants. (b) Courbe de variation de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de l'assemblage.

Comme pour les QDs d'InP@ZnS, l'intensité de PL augmente de manière linéaire avec la densité et l'épaisseur de l'assemblage, sans observation de saturation. L'intensité de PL maximale correspond à l'épaisseur d'assemblage maximale obtenue (à savoir 12,3 nm).

Les études sur le contraste de PL ainsi que sa quantification n'ont pas pu être réalisées avec les QDs de PbS à cause de la trop faible résolution du capteur de microscopie optique de fluorescence SWIR. Cependant, puisque les assemblages des QDs de PbS suivent les mêmes évolutions que ceux des QDs d'InP@ZnS en fonction des paramètres de développement, nous avons raisonnablement supposé que les analyses et conclusions sont les mêmes pour les deux types de QDs.

III.2.4. Bilan sur l'assemblage des *quantum dots*

Les paramètres optimaux d'assemblage déterminés sont les mêmes pour les deux types de QDs, à savoir : (i) un potentiel de surface des motifs de charges maximal (obtenu à partir d'impulsions de tension d'amplitude +80 V), (ii) une concentration de la dispersion colloïdale autour de $1{,}5\times10^{13}$ QDs.mL^{-1} et (iii) un temps de développement autour de 25 secondes.

L'optimisation de ces paramètres ainsi que celle de la synthèse des QDs permettent d'obtenir des assemblages constitués au maximum de deux couches pour les QDs d'InP@ZnS et de trois couches pour les QDs de PbS. Ces assemblages présentent l'intensité et le contraste de photoluminescence les plus élevés que nous ayons pu atteindre. Ces derniers ne nous ont cependant pas semblé suffisants au regard du cahier des charges des marqueurs, et nous avons donc cherché à les améliorer.

Puisque les six spécifications visant à favoriser des assemblages de QDs à la fois denses, 3D et sélectifs ont déjà toutes été optimisées (cf. section III.1.3), nous en avons investigué une septième : **maximiser le rayon des QDs colloïdaux.** La force diélectrophorétique que nous cherchons à maximiser depuis le départ est en effet proportionnelle au cube du rayon des NPs sphériques (Équation III.9). L'impact de ce dernier a d'ailleurs déjà été observé lors de précédents travaux de notre équipe sur l'assemblage 3D de nanocristaux de $NaYF_4$: les assemblages de nanocristaux de 22 nm sont en moyenne 4 fois plus épais que ceux de nanocristaux de 15 nm de diamètre [2].

Il n'est cependant pas possible d'augmenter le rayon des QDs colloïdaux sélectionnés sans modifier les longueurs d'onde d'émission de photoluminescence souhaitées et surtout sans perdre le phénomène de « confinement quantique » à l'origine de leurs propriétés de photoluminescence.

Pour contourner cette limitation tout en conservant notre choix de QDs, nous avons développé un système colloïdal alternatif de NPs hybrides consistant à venir greffer chimiquement les QDs (InP@ZnS ou PbS) sur des NPs ayant un diamètre bien plus élevé que celui des QDs. Ces NPs peuvent ainsi servir de « vecteurs » pour augmenter l'intensité de la force diélectrophorétique et pour aboutir à des assemblages 3D plus épais et contenant

donc encore plus de QDs (Figure III.13). Nous avons pour cela sélectionné des NPs sphériques de SiO_2 de 50 nm de diamètre en moyenne. Les NPs hybrides sont par la suite notées SiO_2-QDs, avec « QDs » pouvant être InP@ZnS ou PbS.

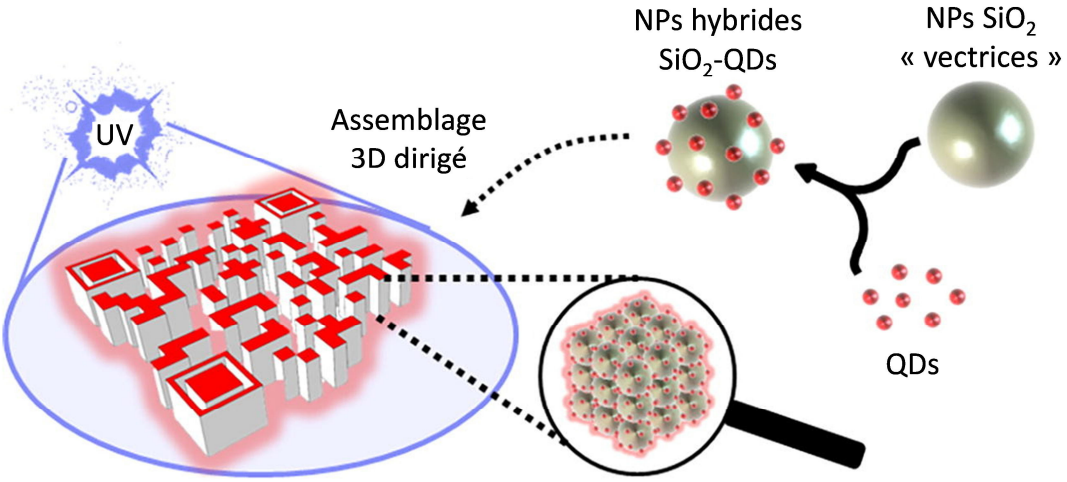


Figure III.13 : Schéma de concept de l'assemblage 3D dirigé de NPs hybrides de SiO_2-QDs obtenues par greffage des QDs sur des NPs « vectrices » de SiO_2.

Évidemment, nous avons optimisé la synthèse chimique de ces NPs hybrides (choix de l'hexane et étapes de lavage) ainsi que les trois paramètres de l'étape de développement pour répondre aux six autres spécifications et à notre stratégie initiale d'assemblage dense, 3D et sélectif.

III.3. Synthèse et assemblage des nanoparticules hybrides de SiO_2-InP@ZnS et de SiO_2-PbS

III.3.1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de SiO_2 et des nanoparticules hybrides de SiO_2-QDs

Tout comme les QDs, les NPs de SiO_2 ainsi que les NPs hybrides de SiO_2-QDs ont été synthétisées par voie chimique par Louis Vaure, post-doctorant au sein de notre équipe, en collaboration avec Fabien Delpech et Céline Nayral.

III.3.1.1. Protocoles de synthèse

III.3.1.1.a. Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules de SiO_2

Le protocole de synthèse des NPs de SiO_2 a été adapté de plusieurs travaux de la littérature [24,25], eux-mêmes adaptés du protocole proposé par Stöber *et al.* [26]. Ces NPs ont été synthétisées par procédé sol-gel appliqué à 35 °C à l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS pour *tetraethyl orthosilicate* ou *tetraethoxysilane*) en milieu hydro-alcoolique basique (mélange d'eau milli-Q, de méthanol et d'ammoniaque) selon les réactions d'hydrolyses-condensations proposées par Stöber *et al.* en 1968 [26].

Les NPs ainsi synthétisées sont dispersées dans un milieu polaire incompatible avec les spécifications requises pour notre stratégie d'assemblage. Afin de les transférer dans l'hexane, en fin de synthèse, un mélange de dodécyltriéthoxysilane (DDS) et de (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (MPS) a été introduit dans le milieu réactionnel pour fonctionnaliser les NPs de SiO_2. Les quantités introduites sont de l'ordre de 1 à 10 molécules par nm² de NP de SiO_2 pour le MPS et de 10 à 100 molécules par nm² de NP de SiO_2 pour le DDS. Les NPs ainsi fonctionnalisées ont été précipitées dans le milieu hydro-alcoolique par centrifugation puis redispersées dans l'hexane.

La stabilisation des NPs dans l'hexane apolaire est assurée par l'adsorption des ligands de surface DDS, puisque ces molécules présentent de longues chaînes carbonées apolaires.

III.3.1.1.b. Synthèse des nanoparticules hybrides de SiO_2-QDs

La synthèse des NPs hybrides de SiO_2-QDs a été réalisée en greffant chimiquement les QDs (InP@ZnS ou PbS) sur les NPs de SiO_2 dispersées dans l'hexane. Ce sont les ligands de surface MPS qui jouent le rôle de lien entre les QDs et les NPs. Des liaisons de coordination sont en effet formées entre le soufre des groupements thiols des ligands MPS et les atomes métalliques de surface des QDs (le zinc Zn dans le cas des QDs d'InP@ZnS et le plomb Pb dans le cas des QDs de PbS).

Typiquement, à température ambiante, la dispersion de QDs choisie est préalablement diluée à la concentration de $1{,}0\times10^{16}$ QDs.mL^{-1} environ, puis elle est mélangée à la dispersion de NPs de SiO_2 préalablement diluée à la concentration de $1{,}1\times10^{13}$ NPs.mL^{-1} environ, pour un rapport de volume de 1 pour 9, respectivement. Ce rapport permet d'estimer qu'une centaine de QDs au maximum est greffée par NP de SiO_2.

III.3.1.2. Caractérisations

Des images typiques de MET des NPs synthétisées sont présentées sur la Figure III.14.

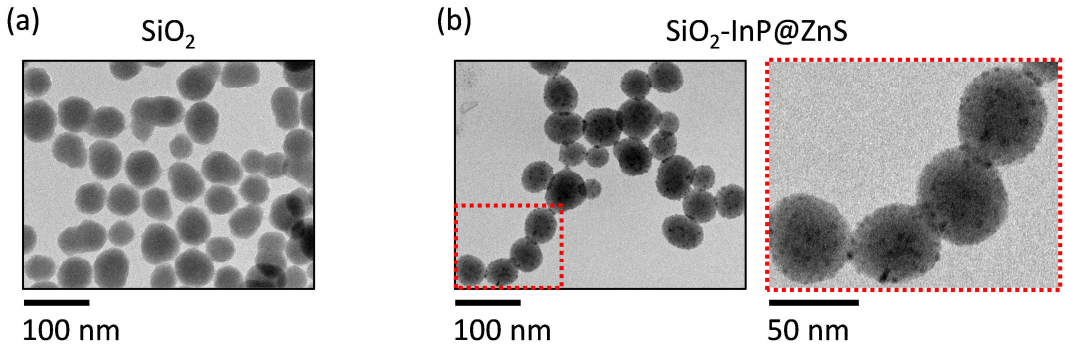


Figure III.14 : Images de MET des NPs (a) de SiO_2 et (b) de SiO_2-InP@ZnS.

Les observations par MET révèlent des NPs typiques de SiO_2 de morphologie quasi sphérique avec un diamètre moyen de 49 ± 5 nm ainsi qu'une dispersion en taille de 10 %. La Figure III.14.b révèle que les QDs d'InP@ZnS sont répartis de manière homogène sur la surface des NPs de SiO_2, et que le greffage n'impacte pas la morphologie de ces dernières. Il est à noter que le nombre moyen de QDs greffés par NP de SiO_2 n'est pas reproductible car il varie entre 10 et 160 à chaque tentative de greffage, et ce quel que soit le type de QDs.

La synthèse par voie chimique des NPs de SiO_2 a permis d'obtenir des dispersions de très fortes concentrations pouvant atteindre $5{,}0\times10^{14}$ NPs.mL^{-1}. Des dilutions ont ainsi pu être effectuées pour étudier l'influence de la concentration de la dispersion colloïdale sur les caractéristiques de l'assemblage.

Des spectres typiques d'absorption et d'émission de photoluminescence des NPs synthétisées sont présentés sur la Figure III.15, en parallèle de ceux des QDs de la Figure III.3.

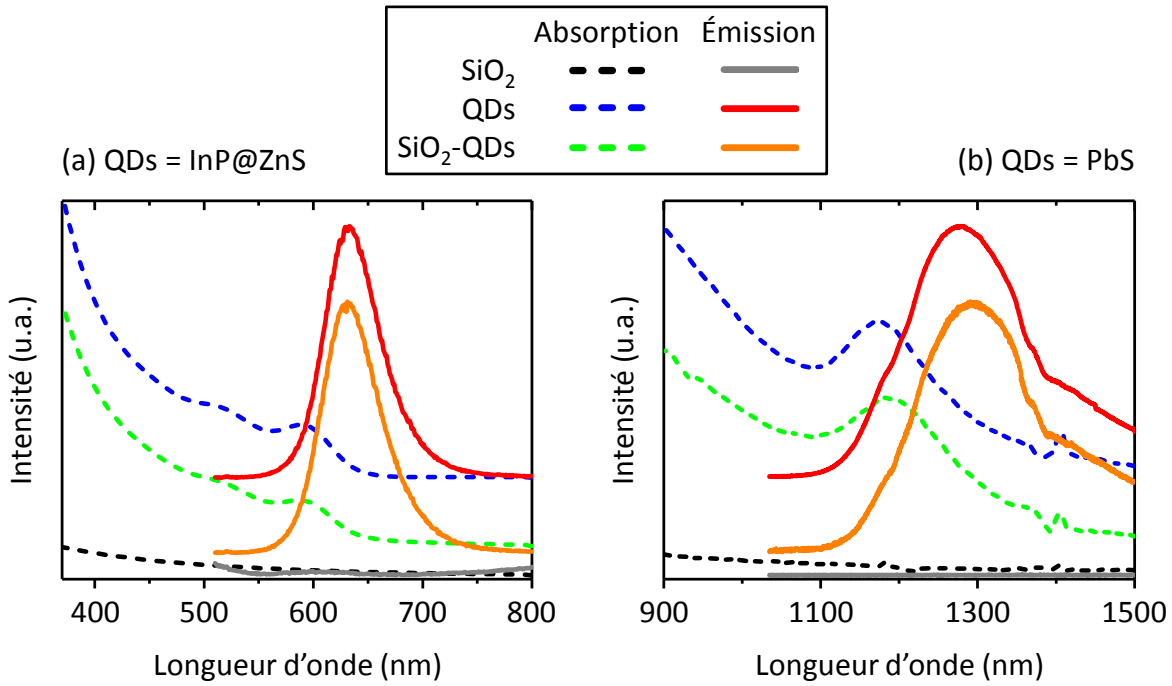


Figure III.15 : Spectres normalisés d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs et des NPs de SiO_2 et de SiO_2-QDs dans les cas (a) QDs = InP@ZnS et (b) QDs = PbS, au sein de leurs dispersions colloïdales respectives. Les spectres ont été translatés verticalement pour faciliter leur lecture.

Les spectres d'émission sont obtenus pour des excitations à 450 nm et 800 nm pour les cas (a) et (b), respectivement. Les NPs de SiO_2 ne présentent aucun pic excitonique ni aucun pic d'émission dans les gammes de longueurs d'onde étudiées. Elles ne perturbent donc pas l'absorption ni l'émission de photoluminescence des QDs. Les caractéristiques typiques des pics observés pour les QDs et les NPs de SiO_2-QDs sont répertoriées dans le Tableau III.7 :

QDs/NPs	$\lambda_{pic\ excitonique}$ (nm)	$\lambda_{pic\ émission}$ (nm)	$FWHM_{pic\ émission}$ (nm)
InP@ZnS	589	632	58
SiO_2-InP@ZnS	588	631	62
PbS	1174	1278	175
SiO_2-PbS	1187	1293	170

Tableau III.7 : Caractéristiques des pics excitoniques et d'émission de photoluminescence des QDs et des NPs de SiO_2-QDs au sein de leurs dispersions colloïdales respectives, obtenues à partir de la Figure III.15.

Les longueurs d'onde des pics excitoniques ainsi que les longueurs d'onde et les largeurs à mi-hauteur des pics d'émission de photoluminescence sont quasiment identiques entre les QDs d'InP@ZnS et les NPs de SiO_2-InP@ZnS. Pour les systèmes contenant les QDs de PbS, un écart de 1 % est observé entre les valeurs correspondantes. **Nous avons donc considéré que**

le greffage des QDs à la surface des NPs de SiO_2 n'impacte pas les propriétés de photoluminescence de base des QDs.

III.3.2. Assemblage des nanoparticules de SiO_2 et des nanoparticules hybrides de SiO_2-InP@ZnS

III.3.2.1. Réalisation de premiers assemblages

Un premier assemblage de NPs de SiO_2 sur des motifs de polarités opposées est présenté sur la Figure III.16. Ses paramètres et caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau III.8.

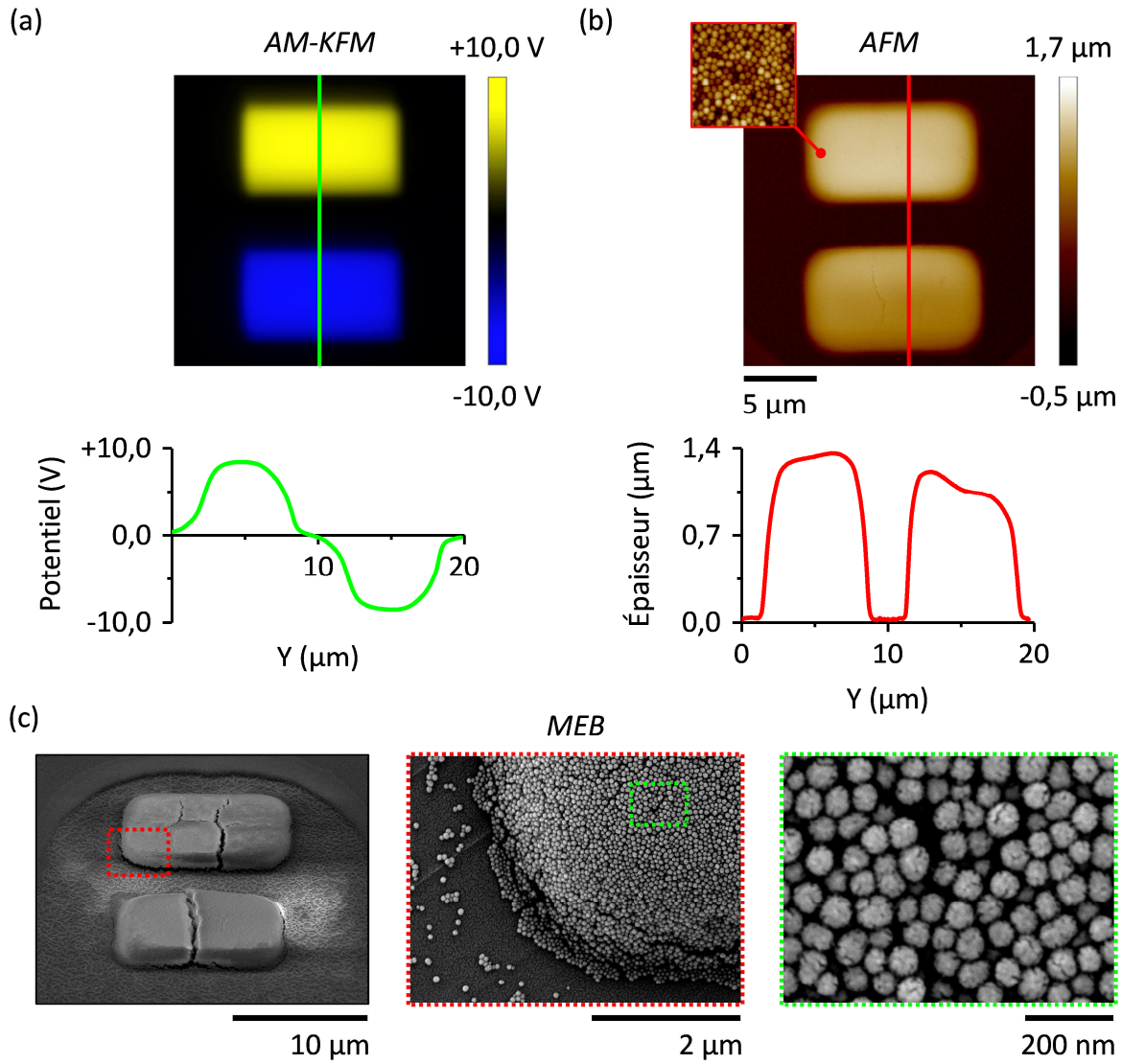


Figure III.16 : (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM de deux rectangles de 5×10 µm de polarités opposées et section associée. (b) Topographie par AFM de l'assemblage de NPs de SiO_2 obtenu après développement des motifs de charges, avec un encart correspondant à une zone de 1×1 µm, et section associée. (c) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de l'assemblage.

Diamètre des NPs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration ($NPs.mL^{-1}$)	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
55	+8,5 -8,5	$3,4\times10^{13}$	45	1292 1074

Tableau III.8 : Paramètres et caractéristiques de l'assemblage de la Figure III.16.

La Figure III.16.b montre que les NPs de SiO_2 forment des assemblages 3D sur les deux motifs de charges de polarités opposées avec une dissymétrie telle que l'assemblage est plus épais sur le motif positif que sur le motif négatif (respectivement 28 et 24 couches de NPs calculées dans l'Annexe D.1). Les observations par MEB révèlent que l'agencement des NPs de SiO_2 est dense et compact en surface de l'assemblage, mais qu'il ne présente pas d'organisation cristalline particulière : on constate en effet la présence de lacunes aléatoirement réparties dans cet agencement.

Comme pour les QDs, ce résultat montre donc que la charge effective nette des NPs de SiO_2 dispersées dans l'hexane est quasi nulle et que leur assemblage est dirigé de manière prédominante par la force diélectrophorétique. Cependant, contrairement aux QDs dont l'épaisseur maximale de l'assemblage correspond à 2 ou 3 couches, celle des NPs de SiO_2 atteint 28 couches. Ce résultat sert donc de preuve de concept pour notre idée d'employer des NPs de diamètre bien plus élevé que celui des QDs pour obtenir un assemblage 3D largement plus épais.

Un premier assemblage de NPs de SiO_2-InP@ZnS est présenté sur la Figure III.17. Ses paramètres et caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau III.9.

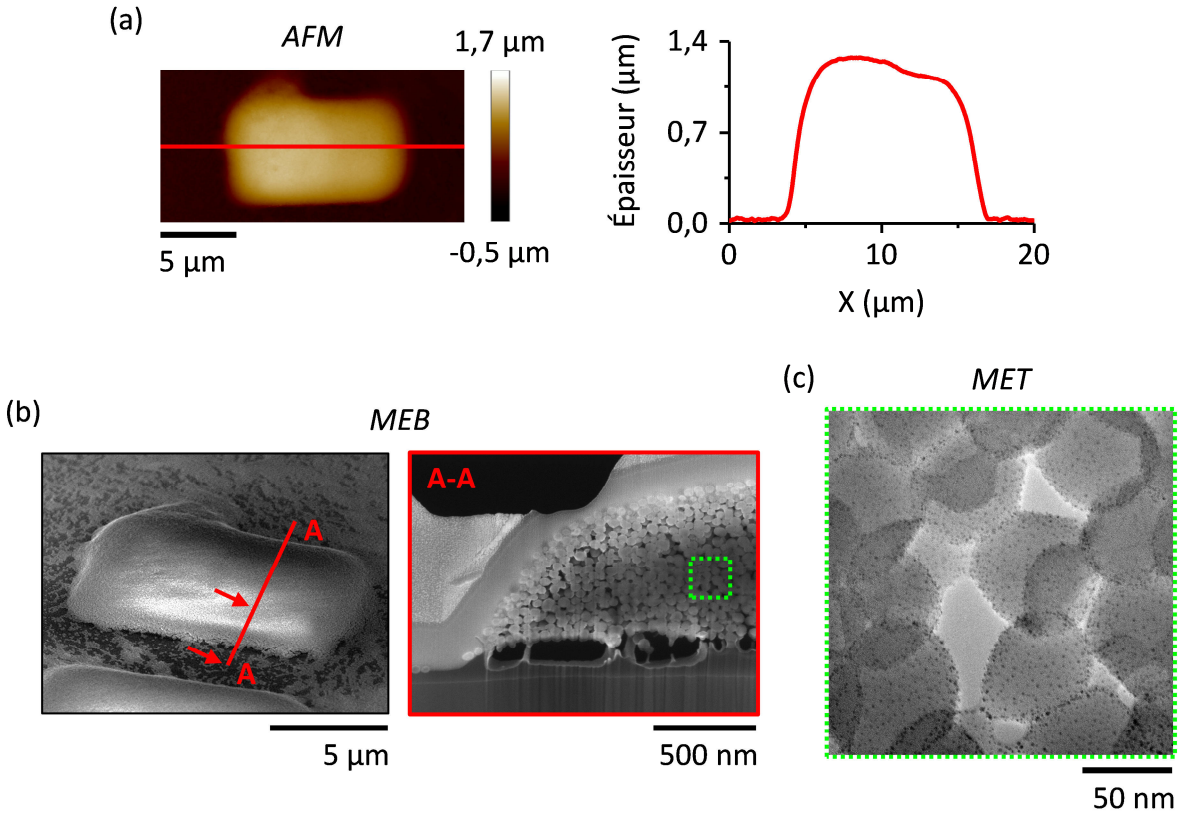


Figure III.17 : (a) Topographie par AFM de l'assemblage de NPs de SiO_2-InP@ZnS obtenu après développement d'un motif de charges rectangulaire de 5×10 µm et section associée. (b) Images de MEB de l'assemblage et d'une coupe transversale de l'assemblage réalisée par *Focused Ion Beam* (FIB). (c) Image de MET des NPs hybrides assemblées, observées au travers de la coupe transversale.

Diamètre des NPs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration ($NPs.mL^{-1}$)	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
49	> +10	$2,3\times10^{12}$	45	1142

Tableau III.9 : Paramètres et caractéristiques de l'assemblage de la Figure III.17.

La Figure III.17.a révèle que les NPs hybrides de SiO_2-InP@ZnS forment un assemblage 3D constitué de 27 couches. L'image de MEB de droite de la Figure III.17.b présente une coupe transversale de cet assemblage effectuée selon la coupe A-A représentée sur l'image de MEB de gauche (les extrémités latérales de l'image de droite sont représentées par des flèches rouges sur l'image de gauche). Cette coupe transversale a été réalisée dans l'enceinte d'un MEB à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (*Focused Ion Beam* ou FIB) comme décrit dans l'Annexe C.

En complément des observations de la Figure III.16, les analyses par MEB et par MET de cette coupe transversale révèlent que l'agencement des NPs de SiO_2-InP@ZnS est dense et

compact dans le volume de l'assemblage en plus de l'être en surface. Enfin, la Figure III.17.c révèle que le greffage des QDs d'InP@ZnS sur les NPs de SiO_2 est toujours effectif même après l'assemblage des NPs hybrides sur le motif de charges, et ce tout en conservant une répartition homogène sur la surface des NPs de SiO_2. Nous avons dénombré une moyenne de 150 QDs d'InP@ZnS greffés par NP de SiO_2 à partir de cette Figure III.17.c et d'autres images de MET équivalentes.

Ces résultats confirment donc qu'il est possible d'obtenir des assemblages 3D même après le greffage des QDs, et ainsi de **valider notre idée consistant à utiliser les NPs de SiO_2 comme « vecteurs » pour aboutir à des assemblages 3D plus épais que ceux des QDs.**

III.3.2.2. Optimisation des paramètres de l'assemblage

III.3.2.2.a. Influence du potentiel de surface des motifs de charges

Pour cette étude, six carrés de 10×10 µm ont été injectés par application d'impulsions de tension d'amplitudes croissantes (par pas de 4 V) de +40 à +60 V (Figure III.18). Les paramètres et caractéristiques de l'assemblage de NPs de SiO_2-InP@ZnS correspondant sont répertoriés dans le Tableau III.10.

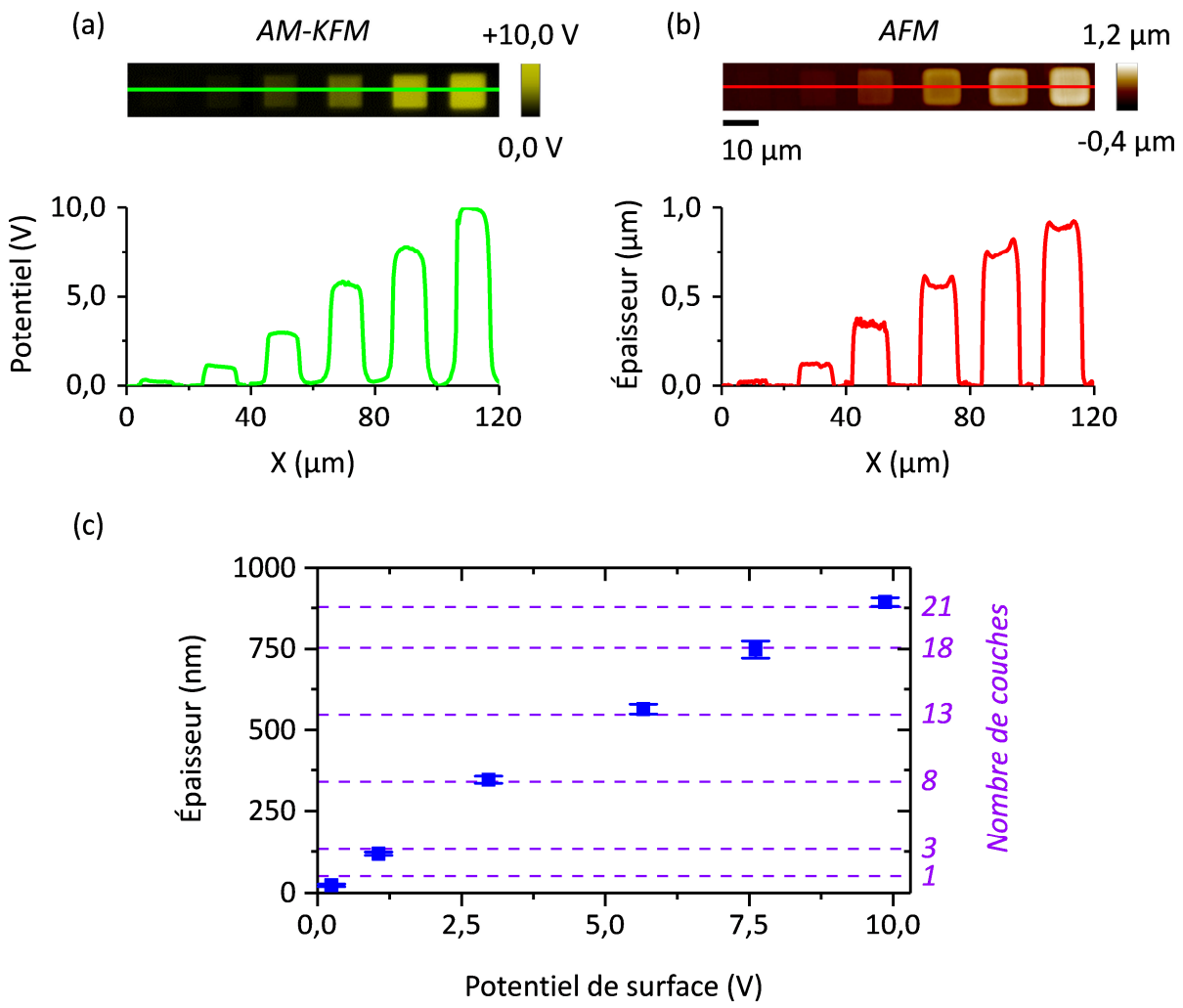


Figure III.18 : (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM de six carrés de 10×10 µm de potentiels de surface croissants et section associée. (b) Topographie par AFM de l'assemblage de NPs de SiO_2-InP@ZnS correspondant et section associée. (c) Courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction du potentiel de surface du motif de charges.

Diamètre des NPs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration ($NPs.mL^{-1}$)	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
49	De +0,2 à +9,9	$2,3\times10^{12}$	45	De 23 à 893

Tableau III.10 : Paramètres et caractéristiques de l'assemblage de la Figure III.18.

L'épaisseur de l'assemblage des NPs de SiO_2-InP@ZnS augmente avec le potentiel de surface du motif de charges, et ce de manière linéaire, comme pour les QDs (Figure III.18). Pour compléter cette étude, un carré de 10×10 µm a été injecté par application des impulsions de tension d'amplitude maximale, soit +80 V. **L'épaisseur de l'assemblage correspondant s'élève à 1292 nm, soit 31 couches compactes de NPs.**

III.3.2.2.b. Influence de la concentration de la dispersion colloïdale

Pour cette étude, plusieurs motifs de charges rectangulaires de 5×10 µm identiques ont été développés dans des dispersions de NPs de SiO_2 présentant des concentrations variables en NPs. Les assemblages obtenus sont présentés sur la Figure III.19, et leurs paramètres et caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau III.11.

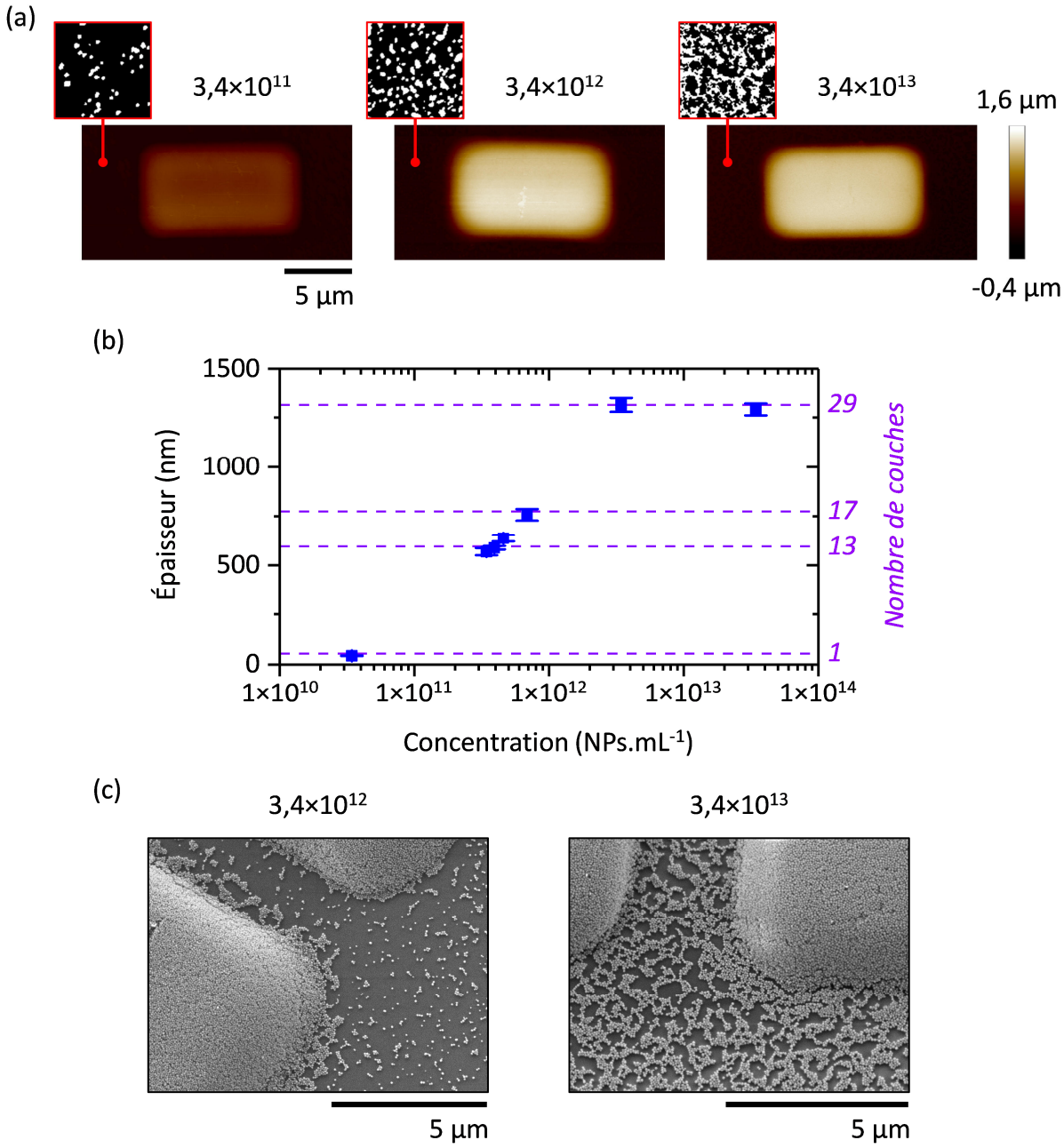


Figure III.19 : (a) Topographies par AFM des assemblages de NPs de SiO_2 obtenus après développement de motifs de charges rectangulaires de 5×10 µm dans des dispersions de concentrations variables, avec des encarts correspondants à des zones de 3×3 µm. (b) Courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction de la concentration de la dispersion colloïdale. (c) Images de MEB des assemblages pour les concentrations $3{,}4\times10^{12}$ et $3{,}4\times10^{13}$ NPs.mL^{-1}.

Diamètre des NPs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration ($NPs.mL^{-1}$)	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
55	+8,5	De $3,4\times10^{10}$ à $3,4\times10^{13}$	45	De 43 à 1314

Tableau III.11 : Paramètres et caractéristiques des assemblages de la Figure III.19.

La Figure III.19 montre que l'évolution de l'assemblage des NPs de SiO_2 en fonction de la concentration suit la même tendance que pour les QDs, que ce soit pour l'épaisseur comme pour la sélectivité. La seule différence observée est que l'épaisseur de l'assemblage reste constante après avoir atteint sa valeur maximale, alors qu'elle diminue pour les QDs. L'augmentation du dépôt non sélectif de NPs est qualitativement visible sur les encarts de la Figure III.19.a et sur les images de MEB.

Du point de vue du critère « dense et 3D » de notre stratégie d'assemblage, cette étude montre donc que **la concentration optimale pour cette dispersion colloïdale de NPs de SiO_2 se situe autour de $3,4\times10^{12}$ $NPs.mL^{-1}$.** Puisque l'évolution du dépôt non sélectif des NPs suit la même tendance que pour les QDs, nous avons raisonnablement considéré que cette concentration est aussi optimale du point de vue du critère « sélectif » de notre stratégie.

III.3.2.2.c. Influence du temps de développement

Pour cette étude, plusieurs motifs de charges rectangulaires de 5×10 µm identiques ont été développés dans la même dispersion colloïdale de NPs de SiO_2-InP@ZnS ou de NPs de SiO_2 pendant des durées variables. Les assemblages obtenus sont présentés sur la Figure III.20, et leurs paramètres et caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau III.12.

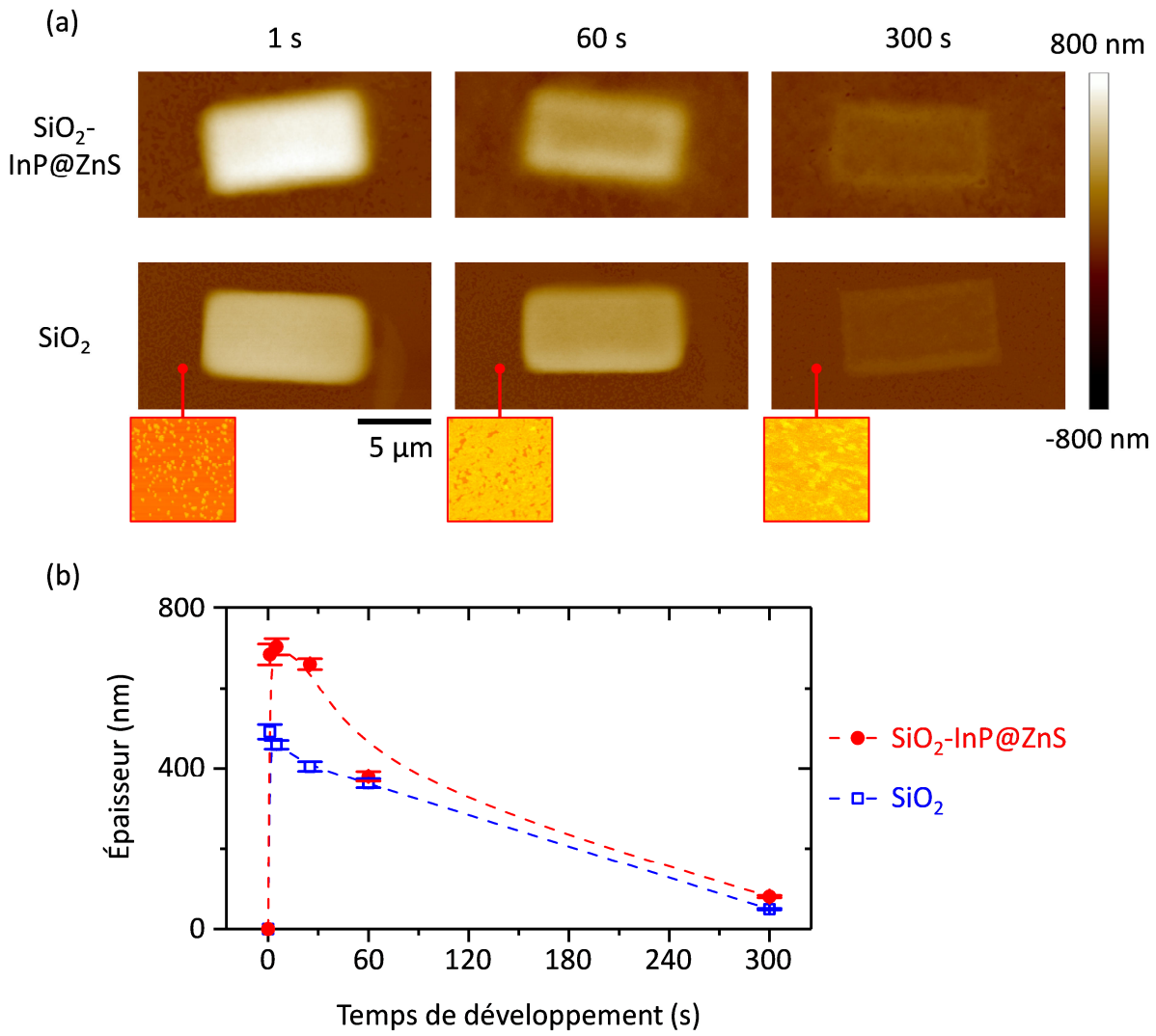


Figure III.20 : (a) Topographies par AFM des assemblages de NPs de SiO_2-InP@ZnS et de SiO_2 (de 49 nm de diamètre) obtenus après développement de motifs de charges rectangulaires de 5×10 µm pour des temps de développement variables, avec des encarts correspondants à des zones de 3×3 µm. (b) Courbes de variation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction du temps de développement.

NPs	Potentiel de surface (V)	Concentration ($NPs.mL^{-1}$)	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
SiO_2-InP@ZnS	+5,0	$2,3\times10^{12}$	De 1 à 300	De 80 à 703
SiO_2		$1,5\times10^{12}$		De 49 à 491

Tableau III.12 : Paramètres et caractéristiques des assemblages de la Figure III.20.

La Figure III.20 montre que l'évolution de l'assemblage en fonction du temps de développement suit la même tendance que pour les QDs, en accord avec le modèle théorique de la dynamique d'assemblage présenté précédemment, et ce pour les deux types de NPs.

Deux différences sont tout de même observées : (i) l'épaisseur maximale de l'assemblage est atteinte dès les premières secondes de développement (1 s pour les NPs de SiO_2 et 5 s pour les NPs de SiO_2-InP@ZnS) contre 25 secondes pour les QDs ; (ii) la densité surfacique de NPs adsorbées « hors motif » augmente avec le temps de développement, alors qu'elle reste globalement constante pour les QDs. Cette augmentation du dépôt non sélectif de NPs est qualitativement visible sur les encarts de la Figure III.20.a où l'on distingue les NPs (en jaune) de la surface de l'échantillon (en orange).

Cette évolution du dépôt non sélectif peut s'expliquer par le fait que plus longtemps la surface de PMMA reste en contact avec la dispersion colloïdale, et plus importante est la probabilité que des NPs s'adsorbent de manière non-sélective sur la surface de l'échantillon. Ce constat n'a cependant pas été fait avec les assemblages de QDs. Cela peut s'expliquer par la différence de taille entre les QDs et les NPs utilisées. En effet, puisque la force de van der Waals responsable de cette adsorption non-sélective est proportionnelle au rayon des particules (Équation III.12), elle est donc plus intense pour les NPs de 49 nm de diamètre que pour les QDs de 4 nm de diamètre.

Que ce soit du point de vue du critère « dense et 3D » comme de celui du critère « sélectif » de notre stratégie d'assemblage, cette étude montre donc que **le temps de développement optimal pour ces dispersions colloïdales de NPs se situe entre 1 et 5 secondes.**

III.3.2.3. Caractérisation de la photoluminescence des assemblages

La Figure III.21 présente l'évolution de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de l'assemblage des NPs de SiO_2-InP@ZnS.

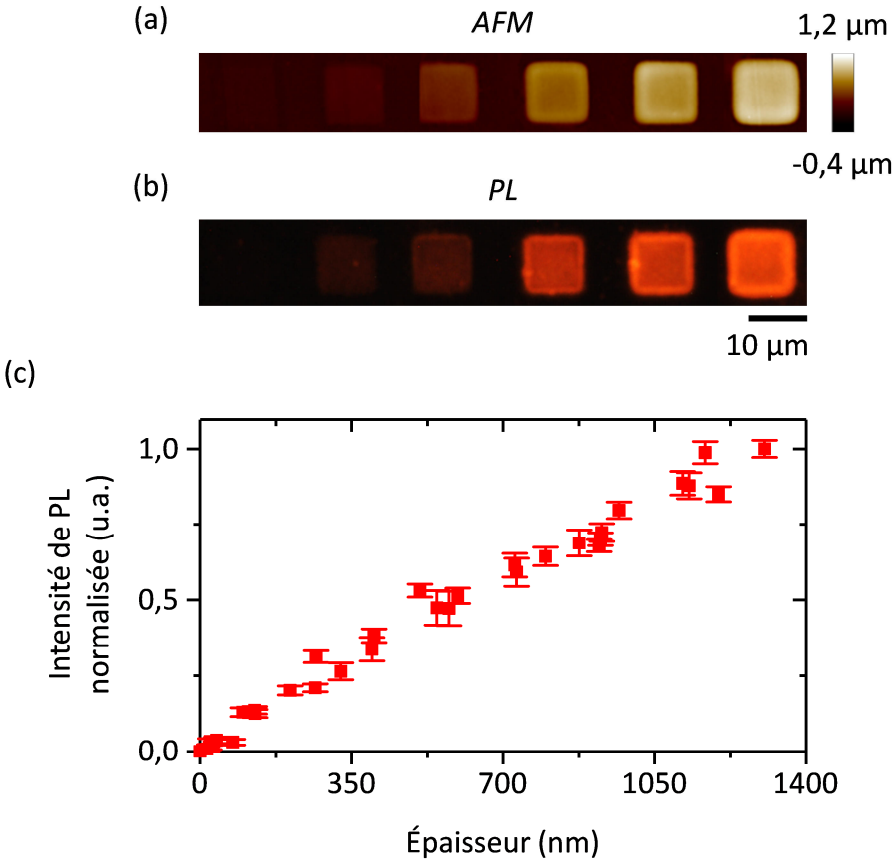


Figure III.21 : (a) Topographie par AFM et (b) image de microscopie optique de fluorescence de l'assemblage de NPs de SiO_2-InP@ZnS de la Figure III.18. (c) Courbe de variation de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de l'assemblage.

La Figure III.21 montre que l'intensité de PL de l'assemblage des NPs de SiO_2-InP@ZnS augmente avec son épaisseur, et ce de manière linéaire et sans observation de saturation, comme pour les QDs et pour d'autres types de NPs employées lors de différents travaux de notre équipe [2,11,13].

De plus, avec les trois paramètres de l'étape de développement optimisés **pour ces NPs de SiO_2-InP@ZnS, nous avons obtenu un contraste de PL maximal de 36, soit un gain d'un facteur 2,6 par rapport au contraste maximal obtenu avec les QDs d'InP@ZnS.**

III.3.3. Assemblage des nanoparticules hybrides de SiO_2-PbS

Les mêmes études que celles réalisées avec les NPs de SiO_2-InP@ZnS ont été réalisées avec les NPs de SiO_2-PbS. Les résultats sont regroupés sur la Figure III.22, et les paramètres et caractéristiques des assemblages correspondants sont répertoriés dans le Tableau III.13.

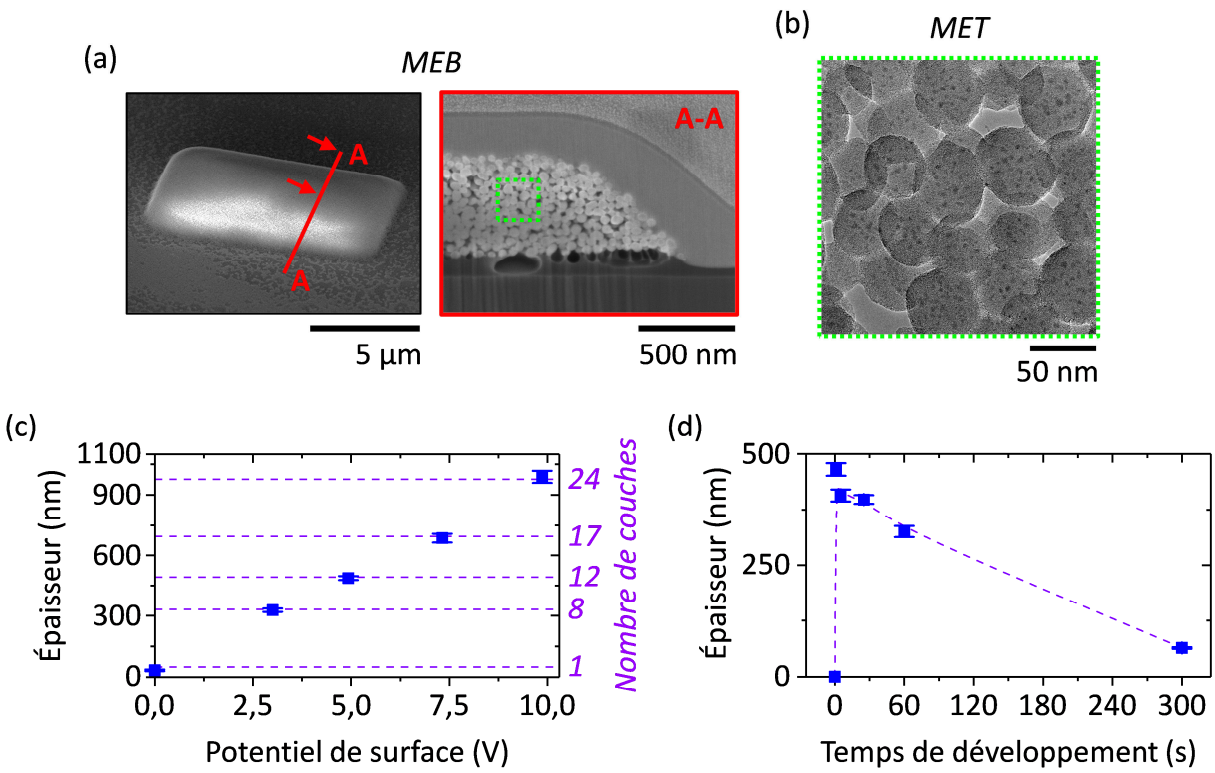


Figure III.22 : (a) Images de MEB d'un assemblage 3D de NPs de SiO_2-PbS et d'une coupe transversale de cet assemblage réalisée par FIB. (b) Image de MET des NPs assemblées, observées au travers de la coupe transversale. Influence des paramètres de l'assemblage : (c) potentiel de surface du motif de charges et (d) temps de développement.

	Diamètre des NPs (nm)	Potentiel de surface (V)	Concentration ($NPs.mL^{-1}$)	Temps de développement (s)	Épaisseur de l'assemblage (nm)
a	49	+7,0	$1,3\times10^{12}$	45	654
c	49	De +3,0 à > +10,0	$1,3\times10^{12}$	45	De 328 à 1383
d	49	+5,0	$1,3\times10^{12}$	De 1 à 300	De 64 à 465

Tableau III.13 : Paramètres et caractéristiques des assemblages de la Figure III.22.

Les observations, analyses et conclusions issues de ces études sont globalement les mêmes que celles réalisées avec les NPs de SiO_2-InP@ZnS, à savoir :

(a) Les NPs hybrides de SiO_2-PbS forment un assemblage 3D même après le greffage des QDs de PbS. L'agencement des NPs de SiO_2-PbS est dense et compact à la fois en surface et dans le volume de l'assemblage, sans organisation cristalline particulière.

(b) Le greffage avec répartition homogène des QDs de PbS sur la surface des NPs de SiO_2 est toujours effectif même après l'assemblage des NPs hybrides. Nous avons dénombré une moyenne de 20 QDs de PbS greffés par NP de SiO_2.

(c) L'épaisseur de l'assemblage augmente de manière linéaire avec le potentiel de surface du motif de charges jusqu'à un maximum de 1383 nm, soit 34 couches compactes de NPs.

(d) L'évolution de l'assemblage en fonction du temps de développement suit la même tendance que pour les NPs de SiO_2 et de SiO_2-InP@ZnS, en accord avec le modèle théorique de la dynamique d'assemblage. Le temps de développement optimal se situe donc entre 1 et 5 secondes.

La Figure III.23 présente l'évolution de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de l'assemblage des NPs de SiO_2-PbS. Comme pour les NPs de SiO_2-InP@ZnS, elle augmente de manière linéaire avec l'épaisseur de l'assemblage, sans observation de saturation.

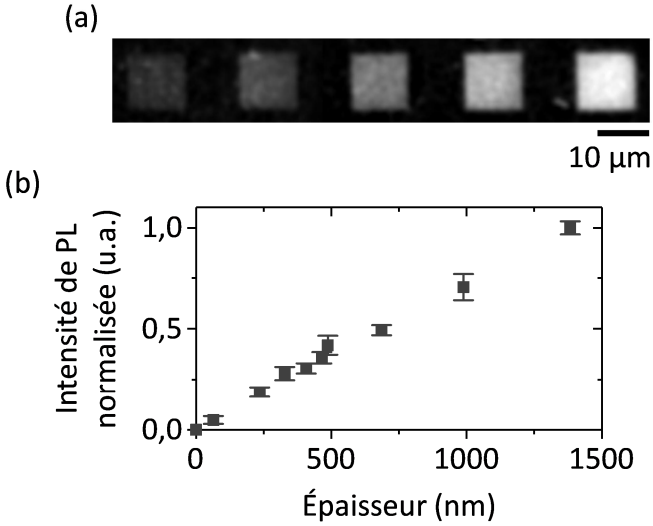


Figure III.23 : (a) Image de microscopie optique de fluorescence de l'assemblage de NPs de SiO_2-PbS obtenu après développement de cinq motifs de charges carrés de 10×10 µm présentant des potentiels de surface croissants. (b) Courbe de variation de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de l'assemblage.

III.3.4. Bilan sur l'assemblage des nanoparticules hybrides

Les paramètres optimaux d'assemblage déterminés sont les mêmes pour les deux types de NPs hybrides (et pour les NPs de SiO_2), à savoir : (i) un potentiel de surface des motifs de charges maximal (obtenu à partir d'impulsions de tension d'amplitude +80 V), (ii) une concentration de la dispersion colloïdale autour de $3{,}4\times10^{12}$ NPs.mL^{-1} et (iii) un temps de développement très court entre 1 et 5 secondes.

L'optimisation de ces paramètres ainsi que celle de la synthèse des NPs hybrides permettent d'obtenir des assemblages constitués au maximum de 31 couches pour les NPs de SiO_2-InP@ZnS et de 34 couches pour les NPs de SiO_2-PbS. Ces assemblages présentent l'intensité et le contraste de photoluminescence les plus élevés que nous ayons pu atteindre.

III.4. Comparaison entre les assemblages des *quantum dots* et des nanoparticules hybrides

La Figure III.24 présente l'évolution de l'intensité de PL en fonction de la densité et de l'épaisseur des assemblages des QDs d'InP@ZnS de la Figure III.9 et des NPs de SiO_2-InP@ZnS de la Figure III.21.

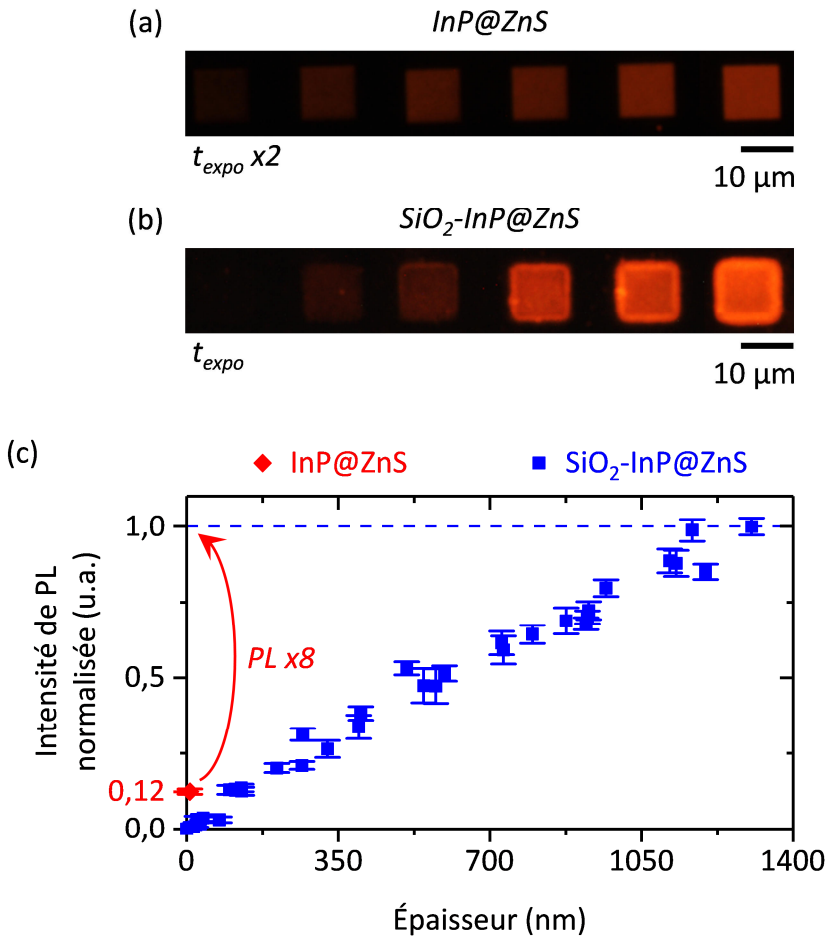


Figure III.24 : Images de microscopie optique de fluorescence des assemblages de (a) QDs d'InP@ZnS de la Figure III.9 et de (b) NPs de SiO_2-InP@ZnS de la Figure III.21, à des temps d'exposition (t_{expo}) différents. (c) Courbe de variation de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de l'assemblage des NPs de SiO_2-InP@ZnS de la Figure III.21.

Les carrés à l'extrémité droite de chacune des Figures III.24.a et III.24.b correspondent aux assemblages les plus épais et donc les plus luminescents obtenus avec les QDs d'InP@ZnS et les NPs de SiO_2-InP@ZnS, respectivement. On observe de manière qualitative que l'assemblage des NPs hybrides est plus luminescent que celui des QDs (d'autant plus que le temps d'exposition de l'ordre de la seconde est deux fois plus important pour les QDs que pour les NPs hybrides). Cette différence d'intensité de PL est quantifiée sur la Figure III.24.c sur laquelle le losange rouge représente l'intensité de PL maximale obtenue

avec les QDs d'InP@ZnS. **L'assemblage de NPs de SiO_2-InP@ZnS le plus épais (à 1292 nm) est 8 fois plus luminescent que cet assemblage de QDs.**

La même étude a été réalisée avec les QDs de PbS de la Figure III.12 et les NPs de SiO_2-PbS de la Figure III.23. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure III.25.

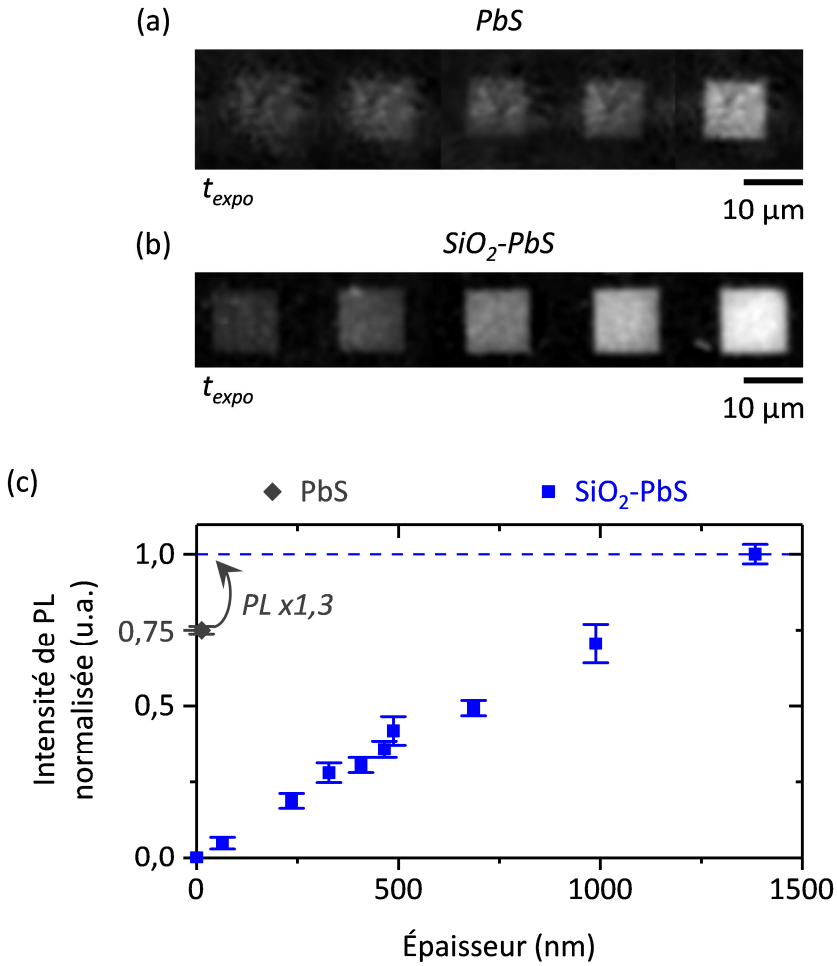


Figure III.25 : Images de microscopie optique de fluorescence des assemblages de (a) QDs de PbS de la Figure III.12 et de (b) NPs de SiO_2-PbS de la Figure III.23, au même temps d'exposition (t_{expo}). (c) Courbe de variation de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de l'assemblage des NPs de SiO_2-PbS de la Figure III.23.

La Figure III.25 montre que l'assemblage des NPs hybrides est plus luminescent que celui des QDs (pour un même temps d'exposition t_{expo} de l'ordre de la seconde). Quantitativement, la Figure III.25.c révèle que **l'assemblage des NPs de SiO_2-PbS le plus épais (à 1383 nm) est 1,3 fois plus luminescent que l'assemblage de QDs de PbS le plus épais** (symbolisé par un losange gris foncé).

Pour comprendre l'origine de la différence sur les facteurs d'intensité de PL entre les deux systèmes colloïdaux, nous avons effectué des calculs afin de les corréler avec le

nombre de QDs présents au sein des assemblages correspondants les plus épais. Ces calculs sont détaillés dans l'Annexe D.2 et leurs résultats principaux sont détaillés dans le Tableau III.14.

	QD = InP@ZnS		QD = PbS	
	Assemblage de QDs	Assemblage de NPs de SiO_2-QDs	Assemblage de QDs	Assemblage de NPs de SiO_2-QDs
$R_{QD/SiO_2-QDs}(nm)$	1,9	25,3	2,3	24,7
$e_{assemblage}(nm)$	7,3	1292	12,3	1383
$N_{couches}$	2	31	3	34
N_{QDs/SiO_2}	/	150	/	20
$d_{QDs/SiO_2}(\%)$	/	23	/	5
$N_{QDs/SiO_2\ (max)}$	/	591	/	392
N_{QDs} $(QDs/\mu m^2)$	167 323	1 256 196	156 476	184 241
$N_{QDs\ (max)}$ $(QDs/\mu m^2)$	167 323	4 949 402	156 476	3 615 295

Tableau III.14 : Résultats principaux des calculs sur les caractéristiques des assemblages de QDs et de NPs de SiO_2-QDs les plus épais.

Les caractéristiques présentées dans les lignes de ce Tableau III.14 sont respectivement : le rayon des QDs et des NPs de SiO_2-QDs, l'épaisseur de l'assemblage le plus épais, le nombre de couches constituant cet assemblage, le nombre moyen de QDs greffés par NP de SiO_2, la densité de greffage des QDs sur la surface des NPs de SiO_2, le nombre maximal potentiel de QDs greffés par NP de SiO_2 en supposant un greffage maximal, le nombre de QDs au sein de l'assemblage par micromètre carré et le nombre maximal potentiel de QDs au sein de l'assemblage par micromètre carré en supposant un greffage maximal.

En faisant le rapport du nombre de QDs au sein de l'assemblage de NPs de SiO_2-QDs le plus épais sur le nombre de QDs au sein de l'assemblage de QDs le plus épais, on obtient un facteur de 7,5 pour le système de particules d'InP@ZnS et de 1,2 pour celui de PbS. On

constate une bonne corrélation entre ces facteurs de nombre de QDs calculés et les facteurs d'intensité de PL mesurés (respectivement 8 et 1,3).

La différence entre les facteurs d'intensité de PL du système de particules d'InP@ZnS et de celui de PbS s'explique donc par la différence du nombre moyen de QDs greffés par NP de SiO_2. En supposant le greffage maximal, ce nombre moyen pourrait théoriquement atteindre les valeurs de 591 pour les QDs d'InP@ZnS et de 392 pour les QDs de PbS, soit des facteurs de 3,9 et de 19,6 entre ces valeurs théoriques maximales et les valeurs mesurées expérimentalement (150 pour les QDs d'InP@ZnS et 20 pour les QDs de PbS). **Dans ce cas théorique de greffage maximal, les facteurs d'intensité de PL mesurés à 8 et à 1,3 seraient donc multipliés par les facteurs de 3,9 et de 19,6, ce qui donnerait des facteurs d'intensité de PL de 32 pour le système de particules d'InP@ZnS et de 26 pour celui de PbS.** L'assemblage de NPs de SiO_2-QDs le plus épais serait donc en moyenne 29 fois plus luminescent que l'assemblage de QDs le plus épais.

III.5. Conclusion

Ce chapitre III a détaillé les optimisations effectuées sur la deuxième étape de développement du procédé de nanoxérographie. Nous avons défini six spécifications visant à favoriser des assemblages de QDs à la fois denses, 3D et sélectifs afin de maximiser leurs intensités et contrastes de photoluminescence. Trois de ces spécifications ont été optimisées au cours de la synthèse chimique des QDs colloïdaux en choisissant de les disperser dans l'hexane et d'effectuer des étapes de lavage à la fin des synthèses. Les trois autres spécifications ont été optimisées *via* les paramètres de l'étape de développement : un potentiel de surface des motifs de charges maximal obtenu à partir d'impulsions de tension d'amplitude +80 V, une concentration de la dispersion colloïdale autour de $1{,}5\times10^{13}$ QDs.mL^{-1} et un temps de développement autour de 25 secondes. Ces paramètres optimisés ont permis d'obtenir des assemblages constitués au maximum de deux couches pour les QDs d'InP@ZnS et de trois couches pour les QDs de PbS, présentant le maximum d'intensité et de contraste de photoluminescence (à une valeur de 14 pour les QDs d'InP@ZnS).

Afin d'améliorer ces valeurs, nous avons ajouté une septième spécification à notre stratégie d'assemblage dense, 3D et sélectif : maximiser le rayon des particules colloïdales. Pour y répondre, nous avons effectué un greffage des QDs sur des NPs vectrices de SiO_2 de 50 nm de diamètre. Les paramètres de l'étape de développement optimaux pour ce système de NPs hybrides de SiO_2-QDs ont été déterminés : un potentiel de surface des motifs de charges maximal, une concentration de la dispersion colloïdale autour de $3{,}4\times10^{12}$ NPs.mL^{-1} et un temps de développement très court entre 1 et 5 secondes. Ces paramètres optimisés ont permis d'obtenir des assemblages constitués au maximum de 31 couches pour les NPs de SiO_2-InP@ZnS et de 34 couches pour les NPs de SiO_2-PbS, avec des gains de facteurs 2,6 pour le contraste et 8 pour l'intensité de photoluminescence par rapport aux QDs d'InP@ZnS et de facteur 1,3 pour l'intensité de photoluminescence par rapport aux QDs de PbS. Ces facteurs d'intensité de photoluminescence pourraient théoriquement être élevés à 32 et 26 respectivement, en maximisant le nombre moyen de QDs greffés par NP de SiO_2.

L'introduction des systèmes colloïdaux hybrides de type SiO_2-QDs pour l'assemblage 3D en nanoxérographie et les résultats en découlant présentés dans ce manuscrit ont donné lieu à une publication dans *Journal of Colloid and Interface Science* [27]. Leur impact sur les propriétés de photoluminescence de marqueurs à base de QDs et de SiO_2-QDs est étudié dans le chapitre V lors de leur élaboration par nanoxérographie par *microcontact printing* électrique (e-µCP).

III.6. Références

[1] E. Palleau, Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2011).

[2] P. Moutet, Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2014).

[3] H. Morgan *et al.*, AC Electrokinetics: colloids and nanoparticles. *Research Studies Press* (2003).

[4] X. Wang *et al.*, General expressions for dielectrophoretic force and electrorotational torque derived using the Maxwell stress tensor method. *Journal of Electrostatics* **39,** 277–295 (1997).

[5] T. B. Jones, Electromechanics of Particles. *Cambridge University Press* (2005).

[6] O. Stern, Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **30,** 508–516 (1924).

[7] B. J. Kirby *et al.*, Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *ELECTROPHORESIS* **25,** 187–202 (2004).

[8] H. A. Pohl, Dielectrophoresis: The Behavior of Neutral Matter in Nonuniform Electric Fields. *Cambridge University Press* (1978).

[9] T. B. Jones, Dielectrophoretic force calculation. *Journal of Electrostatics* **6,** 69–82 (1979).

[10] J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces - Third Edition. *Academic Press* (2011).

[11] N. M. Sangeetha *et al.*, 3D assembly of upconverting NaYF4 nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* **5,** 9587–9592 (2013).

[12] P. Moutet *et al.*, Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF4 Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns. *J. Phys. Chem. Lett.* **5,** 2988–2993 (2014).

[13] D. Poirot, Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2017).

[14] E. Palleau *et al.*, Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography. *Nanotechnology* **22,** 325603 (2011).

[15] L. N. Ismail *et al.*, Influence of Doping Concentration on Dielectric, Optical, and Morphological Properties of PMMA Thin Films. *Advances in Materials Science and Engineering* 605673 (2012).

[16] B. C. Shekar *et al.*, Spin Coated Nano Scale PMMA Films for Organic Thin Film Transistors. *Physics Procedia* **49,** 145–157 (2013).

[17] L. N. Ismail *et al.*, Electrical properties of spin coated PMMA for OFETs applications. *ICEDSA* 333–338 (2011).

[18] N. Knorr *et al.*, Surface-potential decay of biased-probe contact-charged amorphous polymer films. *Journal of Applied Physics* **107,** 054106 (2010).

[19] L. Ressier *et al.*, Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* **19,** 135301 (2008).

[20] M. D. Tessier *et al.*, Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* **27,** 4893–4898 (2015).

[21] I. Moreels *et al.*, Size-Tunable, Bright, and Stable PbS Quantum Dots: A Surface Chemistry Study. *ACS Nano* **5,** 2004–2012 (2011).
[22] L. Cademartiri *et al.*, Multigram Scale, Solventless, and Diffusion-Controlled Route to Highly Monodisperse PbS Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **110,** 671–673 (2006).
[23] L. Teulon, Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérographie : du procédé aux applications. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2018).
[24] A. Arkhireeva *et al.*, Synthesis of sub-200 nm silsesquioxane particles using a modified Stöber sol–gel route. *J. Mater. Chem.* **13,** 3122–3127 (2003).
[25] N. Shimura *et al.*, Preparation of surfactant templated nanoporous silica spherical particles by the Stöber method. Effect of solvent composition on the particle size. *Journal of Materials Science* **42,** 5299–5306 (2007).
[26] W. Stöber *et al.*, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* **26,** 62–69 (1968).
[27] R. Platel *et al.*, Synthesis of hybrid colloidal nanoparticles for a generic approach to 3D electrostatic directed assembly: Application to anti-counterfeiting. *Journal of Colloid and Interface Science* **582,** 1243–1250 (2021).

Chapitre IV : Microstructuration d'un composite à base de *quantum dots* par UV-NIL

IV.1. Description générale du procédé 136

IV.2. Formulation du composite 137

IV.2.1. Choix de la matrice : une colle époxy photosensible 137

IV.2.2. Protocole de formulation 138

IV.2.3. Caractérisation des propriétés de photoluminescence 139

IV.2.4. Optimisation du pourcentage massique de *quantum dots* 140

IV.2.4.1. Influence sur la capacité de réticulation : étude rhéologique 141

IV.2.4.2. Influence sur l'intensité de photoluminescence 146

IV.3. Optimisation de la microstructuration du composite par UV-NIL 148

IV.3.1. Influence de la puissance du rayonnement UV 148

IV.3.2. Influence du moule en PDMS 149

IV.3.2.1. Taille des motifs microstructurés 150

IV.3.2.2. Intensité et contraste de photoluminescence 152

IV.3.2.3. Bilan : compromis entre taille des motifs et propriétés de photoluminescence 153

IV.4. Conclusion 155

IV.5. Références 156

La seconde approche développée dans cette thèse pour élaborer des marqueurs à base des *quantum dots* (QDs) sélectionnés consiste à incorporer ces QDs dans une matrice photosensible possédant des propriétés d'adhésion élevées, puis à microstructurer le composite nouvellement formé à même le produit à marquer *via* le procédé de nanoimpression assistée par UV (UV-NIL).

Dans ce chapitre IV, ce procédé d'élaboration de marqueurs est détaillé. La formulation du composite est ensuite optimisée, et les modifications de ses propriétés induites par l'incorporation des QDs sont étudiées. Les différents paramètres du procédé de microstructuration par UV-NIL sont ensuite analysés et optimisés afin de répondre aux critères de photoluminescence du cahier des charges des marqueurs.

IV.1. Description générale du procédé

Notre procédé se compose de deux étapes présentées sur la Figure IV.1 : (i) la formulation du composite à base de colle époxy photosensible et des QDs sélectionnés et (ii) la microstructuration de ce composite à même le produit à marquer par UV-NIL.

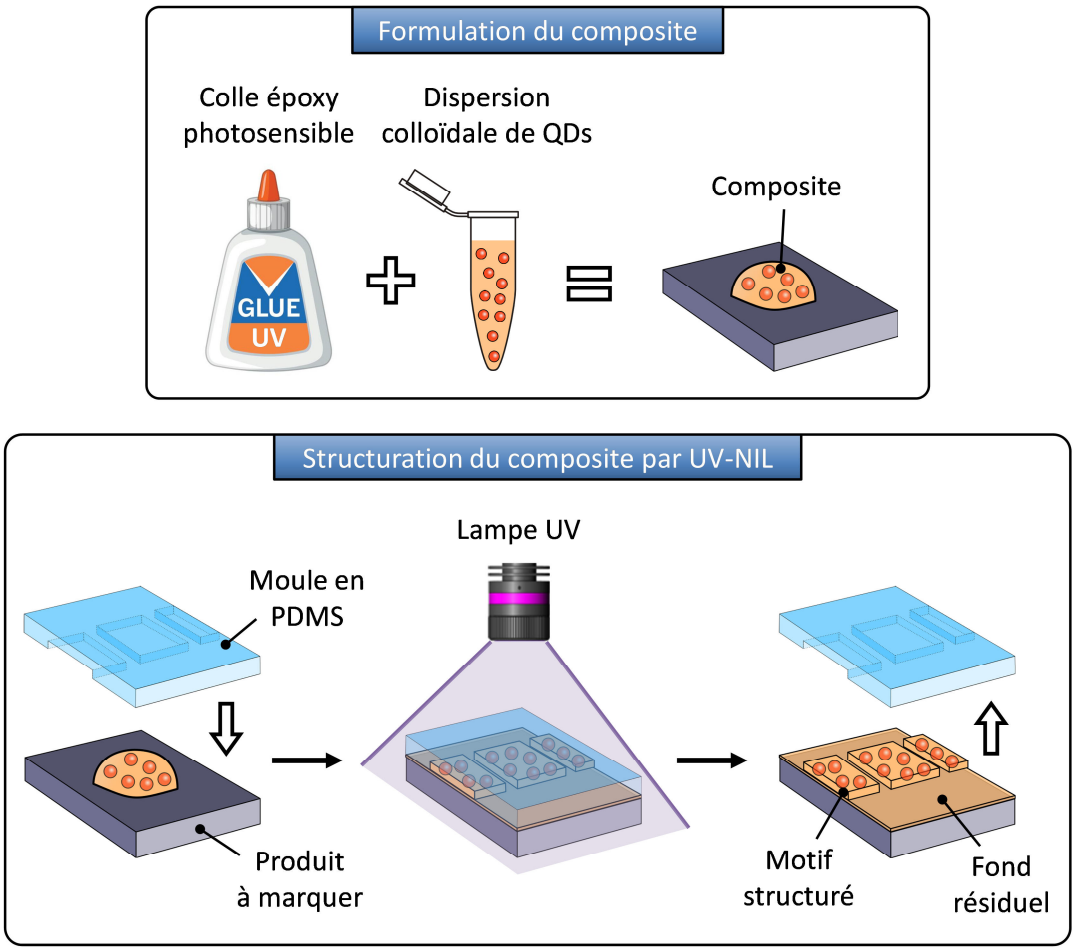


Figure IV.1 : Schéma de l'élaboration d'un marqueur par microstructuration d'un composite à base de colle époxy photosensible et de QDs par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL).

Le composite est préalablement formulé par mélange des QDs sélectionnés avec une colle époxy photosensible aux UV. Une goutte de ce composite à l'état visqueux est ensuite déposée sur la surface du produit à marquer. Un moule transparent en PDMS[1] réticulé[2], préalablement fabriqué et microstructuré selon les motifs choisis comme indiqué dans la section II.2.2.2.a, est alors positionné sur la goutte de composite. Celle-ci, fluide à température ambiante, flue le long des parois des motifs du moule en PDMS jusqu'à remplir complètement ses cavités. L'ensemble est alors insolé sous un rayonnement UV à travers le moule transparent, ce qui entraîne la réticulation du composite par photopolymérisation. Le moule en PDMS est finalement retiré manuellement du produit à marquer, et il peut être réutilisé plusieurs dizaines de fois pour microstructurer d'autres motifs identiques. Il est important de noter la présence d'une couche résiduelle de composite en fond des motifs à la fin du procédé, que nous appelons « fond résiduel » par la suite.

IV.2. Formulation du composite

IV.2.1. Choix de la matrice : une colle époxy photosensible

Les spécifications recherchées quant au choix de la matrice du composite sont : (i) une capacité d'adhésion élevée et adaptée à une grande variété de surfaces et de matériaux et (ii) une résistance élevée à l'environnement, en particulier au regard des applications militaires (température, humidité, contraintes mécaniques, corrosion à l'air et aux solvants chimiques…). Pour répondre à ces spécifications, nous avons choisi des colles dites « époxy » connues dans la littérature pour posséder de telles propriétés [1,2].

Les colles époxy sont des résines dont le principal composant est une molécule appelée « époxyde », « oxirane » ou encore « oxacycloalcane » selon la nomenclature systématique. Ce sont des polymères thermodurcissables dont les précurseurs sont souvent sous la forme de pré-polymères époxydes plurifonctionnels à l'état semi-liquide, formulés de façon à pouvoir réticuler dans toutes sortes de conditions environnementales [1]. Sous l'effet d'un amorceur spécifique, les pré-polymères époxydes réticulent sous la forme d'un réseau chimique de structure tridimensionnelle en formant des polyépoxydes. À la fin de la polymérisation, c'est notamment cette structure tridimensionnelle qui permet d'obtenir un produit fini solide et rigide possédant les propriétés souhaitées [1]. Dans notre cas, l'amorceur de la réaction de réticulation est un photoamorceur sensible au rayonnement UV (en particulier autour de 365 nm) permettant de structurer le réseau par photopolymérisation.

[1] *Poly(DiMethylSiloxane)* / Poly(diméthylsiloxane)
[2] Pour ne pas alourdir le texte, le terme « réticulé » ne sera plus employé à chaque mention du terme « PDMS ».

Concrètement, **nous avons sélectionné une colle époxy commerciale (référence EPO-TEK® OG142-87)** usuellement employée pour l'encapsulation et le scellement de composants optiques, électriques et électroniques. Outre les propriétés d'adhésion et de résistance souhaitées, nous avons choisi cette colle époxy pour son temps court de réticulation (environ une minute), sa faible viscosité permettant de faciliter le remplissage des cavités du moule en PDMS (entre 250 et 600 mPa.s à 23 °C) ainsi que pour son excellente transmission spectrale dans les domaines du visible et de l'infrarouge proche permettant de ne pas interférer avec le signal d'émission des QDs d'InP@ZnS ou de PbS (transmission supérieure à 97 % entre 580 et 1660 nm).

IV.2.2. Protocole de formulation

Pour la formulation de notre composite, nous avons sélectionné un solvant convenant à la fois à la dispersion des QDs et à la dilution de la colle époxy sélectionnée : le chloroforme ($CHCl_3$). Typiquement, 200 µL d'une solution de QDs préalablement dispersés dans le chloroforme sont directement incorporés dans environ 300 mg de colle époxy sans préparation supplémentaire. La concentration de la dispersion colloïdale est préalablement adaptée en fonction du pourcentage massique de QDs souhaité dans le composite final. L'ensemble est alors mélangé manuellement pendant quelques minutes puis placé sous un dispositif d'aspiration pendant une journée afin de laisser s'évaporer naturellement le chloroforme résiduel à température ambiante.

Nous avons constaté que le mélange des QDs dans la colle époxy n'est pas parfaitement homogène. Lorsqu'on observe un marqueur dans sa globalité comme sur la Figure IV.2.a, cette inhomogénéité de mélange n'est cependant pas visible et n'empêche pas de déchiffrer le marqueur. Elle n'apparaît que pour un grandissement plus élevé comme sur la Figure IV.2.b. La qualité du mélange, bien que perfectible, n'a donc pas représenté un frein pour la suite de nos travaux.

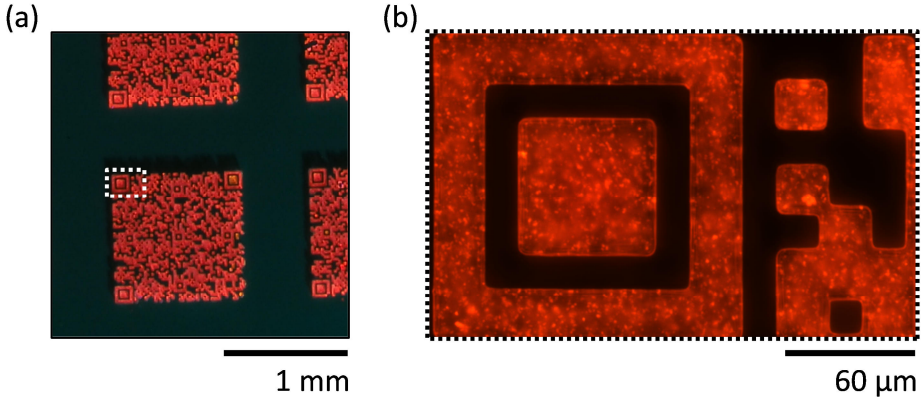


Figure IV.2 : (a) Photographie et (b) image de microscopie optique de fluorescence d'un marqueur à base de QDs d'InP@ZnS en forme de QR code microstructuré par UV-NIL à la surface d'un circuit imprimé.

IV.2.3. Caractérisation des propriétés de photoluminescence

Des spectres typiques d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs d'InP@ZnS en solution, ainsi que des spectres typiques d'émission de photoluminescence de la colle époxy vierge et du composite correspondant (non réticulés) sont présentés sur la Figure IV.3.

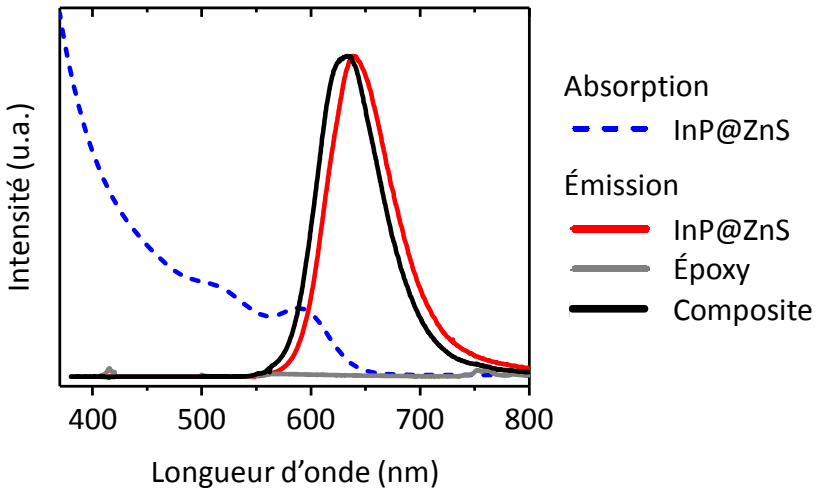


Figure IV.3 : Spectres normalisés d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs d'InP@ZnS au sein de leur dispersion colloïdale, et spectres normalisés d'émission de photoluminescence de la colle époxy vierge et du composite formulé à partir de ces QDs d'InP@ZnS.

Les spectres d'émission ont été obtenus à température ambiante pour une excitation à 450 nm. La colle époxy vierge ne présente aucun pic d'émission dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. Elle ne perturbe donc pas l'émission de photoluminescence des QDs. Les caractéristiques typiques des pics d'émission observés pour les QDs en solution et dans le composite sont répertoriées dans le Tableau IV.1 :

	$\lambda_{pic\ émission}$ (nm)	$FWHM_{pic\ émission}$ (nm)
InP@ZnS	639	69
Composite	633	69

Tableau IV.1 : Caractéristiques des pics d'émissions de photoluminescence des QDs d'InP@ZnS au sein de leur dispersion colloïdale et au sein du composite, obtenues à partir de la Figure IV.3.

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM[3]) des pics d'émission de photoluminescence sont identiques entre les QDs en solution et dans le composite, mais leurs longueurs d'onde sont

[3] *Full Width at Half Maximum*

décalées de 6 nm. Ce phénomène est probablement dû à l'exposition à l'air des QDs pendant une journée lors de la formulation du composite. En effet, un tel décalage d'émission de photoluminescence du rouge vers l'orange puis le jaune est visuellement observé en quelques jours lorsque les QDs en solution sont exposés à l'air. Des décalages similaires ont déjà été rapportés dans la littérature, et il sont dus à la dégradation à l'air de la coquille de ZnS qui entraîne l'oxydation du cœur d'InP et modifie ses propriétés de photoluminescence [3,4].

Une fois formulé et stocké à quelques degrés Celsius au réfrigérateur, le composite ne présente pas de décalage supplémentaire aussi élevé de l'émission de photoluminescence. **Ce décalage de longueur d'onde de quelques nanomètres n'a donc pas représenté un frein pour nos travaux.**

IV.2.4. Optimisation du pourcentage massique de *quantum dots*

Afin d'augmenter l'intensité de photoluminescence des marqueurs, nous avons augmenté le pourcentage massique des QDs incorporés dans la colle époxy défini par :

$$Pourcentage\ massique_{QDs} = \frac{m_{QDs}}{m_{QDs} + m_{époxy}} \qquad \text{Équation IV.1}$$

avec m_{QDs} et $m_{époxy}$ les masses de QDs et de colle époxy vierge utilisées pour la formulation du composite, respectivement.

Il est cependant connu dans la littérature qu'augmenter le pourcentage massique de NPs (QDs ou autres) dans un composite entraîne généralement une modification de ses propriétés structurelles et mécaniques [5]. Dans une matrice époxy en particulier, l'incorporation de NPs permet d'améliorer ses propriétés d'adhésion [6,7] ou encore d'augmenter son module de Young [8,9], mais un pourcentage massique trop élevé entraîne en revanche sa détérioration et sa fragilisation mécaniques [10]. Un compromis doit donc souvent être trouvé afin d'obtenir les nouvelles propriétés souhaitées du composite tout en conservant les propriétés structurelles de la matrice de base.

Dans notre cas, la propriété de base de la colle époxy à conserver au cours du procédé d'élaboration des marqueurs est sa capacité de réticulation par photopolymérisation. En effet, pour que notre procédé reste viable, il est nécessaire que la réticulation du composite soit aussi complète que celle de la colle époxy vierge afin d'obtenir des marqueurs rigides et parfaitement définis. Cela prévient également la présence de résidus de composite dans les cavités du moule en PDMS après sa dissociation du produit à marquer.

IV.2.4.1. Influence sur la capacité de réticulation : étude rhéologique

IV.2.4.1.a. Théorie et principe de fonctionnement de la mesure

Nous avons réalisé des tests de cisaillement afin de caractériser de manière quantitative le comportement viscoélastique de la colle époxy vierge et des composites formulés. Un modèle à deux plans couramment utilisé pour déterminer les propriétés rhéologiques d'un matériau a pour cela été employé : l'échantillon est soumis à un cisaillement entre un plan supérieur mobile et un plan inférieur fixe comme schématisé sur la Figure IV.4.

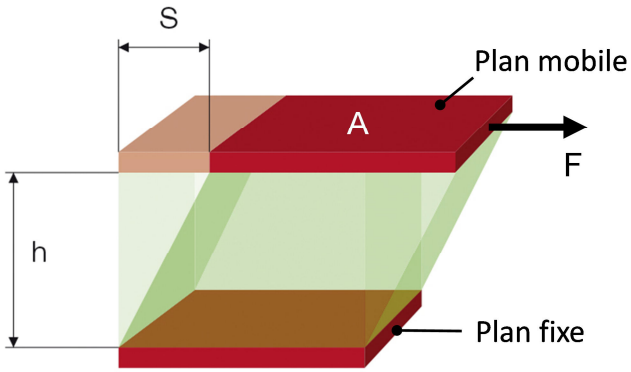


Figure IV.4 : Schéma du modèle à deux plans utilisé pour déterminer les propriétés rhéologiques d'un échantillon soumis à un test de cisaillement. Adaptée de [11].

Les deux propriétés rhéologiques mesurables à partir de ce test sont la contrainte de cisaillement τ et la déformation de cisaillement γ, définies par les équations suivantes [11] :

$$\tau = \frac{F}{A} \qquad \text{Équation IV.2}$$

et

$$\gamma = \frac{S}{h} \qquad \text{Équation IV.3}$$

avec F et A les force et surface de cisaillement, S la distance de déflexion du plan mobile par rapport au plan fixe, et h la distance entre les deux plans appelée « entrefer ».

Le module de cisaillement décrivant le comportement viscoélastique global de l'échantillon peut alors être calculé à partir des valeurs de τ et de γ mesurées. Dans le cas d'un matériau solide présentant un comportement élastique idéal, ce module de cisaillement noté G est ainsi décrit par la loi de l'élasticité (ou loi de Hooke) suivante [11] :

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \qquad \text{Équation IV.4}$$

Selon cette loi de l'élasticité, lorsqu'il est soumis à une contrainte τ constante, un tel solide élastique idéal admet une déformation γ constante puis récupère instantanément et complètement cette déformation lorsque la contrainte est éliminée. Plus G est élevée et plus le matériau solide idéal est rigide.

Dans le cas d'un matériau viscoélastique, celui-ci répond à une contrainte appliquée par une combinaison de comportements élastiques et visqueux. Il ne récupère alors ni instantanément ni complètement la déformation correspondante lorsque la contrainte est éliminée. Un matériau viscoélastique présente donc un retard dans le temps à la déformation, et les différentes grandeurs (τ, γ et G) deviennent complexes et dépendantes du temps.

Afin de mesurer ce retard et ces grandeurs complexes, le test de cisaillement doit être de type oscillatoire pour pouvoir évaluer le comportement viscoélastique du matériau en fonction du temps. Dans notre cas, le test oscillatoire a été effectué sous la forme d'une oscillation rotationnelle à l'aide d'un rhéomètre oscillatoire (référence MCR 702) avec un système de mesure en configuration plan/plan, comme schématisé sur la Figure IV.5.

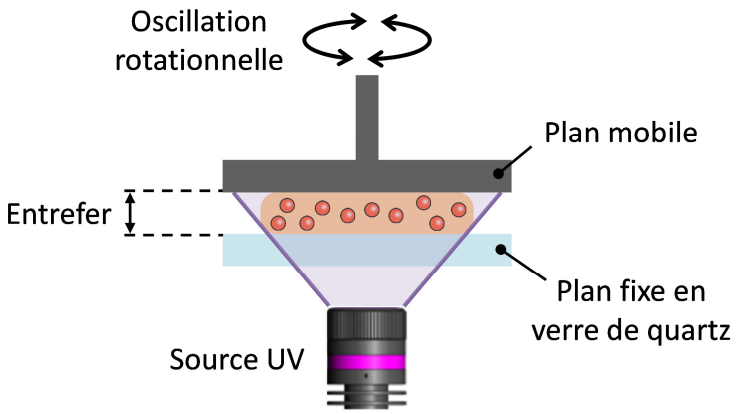


Figure IV.5 : Schéma du principe de fonctionnement de la mesure du comportement viscoélastique d'un composite soumis à une oscillation rotationnelle et à un rayonnement UV dans un rhéomètre oscillatoire.

On retrouve sur cette Figure IV.5 le modèle à deux plans précédemment décrit avec un mouvement du plan mobile supérieur plus complexe que la simple translation de la Figure IV.4. Concrètement, une tige poussoir montée sur une roue motrice déplace le plan supérieur d'arrière en avant parallèlement au plan inférieur, tandis que la roue tourne. En fixant une vitesse de rotation constante, le modèle fonctionne alors à une fréquence d'oscillation angulaire ω proportionnellement constante, ce qui donne une oscillation rotationnelle maintenue constante tout au long du test.

Il existe deux modes de fonctionnement pour les tests oscillatoires : le test en contrainte de cisaillement τ contrôlée ou le test en déformation de cisaillement γ contrôlée. Nous avons sélectionné le deuxième cas pour lequel la valeur de γ est prédéfinie par l'utilisateur et conservée constante au cours du test *via* une boucle de rétroaction. La valeur de τ est alors mesurée au cours du temps. Pour réaliser cette mesure, les deux plans sont équipés de capteurs. Le premier capteur détecte et permet d'ajuster la distance de déflexion S du plan supérieur mobile. Le signal est analysé d'un point de vue rhéologique comme la déformation γ (l'entrefer h étant prédéfini). Le deuxième capteur détecte la force F qui s'exerce sur le plan inférieur fixe en tant que force contraire pour le maintenir en place. Le signal est alors analysé d'un point de vue rhéologique comme la contrainte de cisaillement τ (la surface de cisaillement A étant prédéfinie).

Les paramètres utilisés pour les tests oscillatoires sont prédéfinis sous la forme d'une courbe sinusoïdale. Dans notre cas, la déformation complexe γ^* s'écrit alors sous la forme de l'Équation IV.5. Lorsque la roue motrice tourne, le tracé de la contrainte complexe τ^* en fonction du temps donne également une courbe sinusoïdale présentant la même fréquence d'oscillation angulaire ω mais avec un déphasage δ par rapport à la déformation imposée, tel que [12] :

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \qquad \text{Équation IV.5}$$

et

$$\tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t+\delta)} \qquad \text{Équation IV.6}$$

avec γ_0 et τ_0 les amplitudes maximales de la déformation et de la contrainte déterminées à partir de leurs courbes sinusoïdales respectives.

C'est ce déphasage δ qui représente le retard à la déformation du matériau viscoélastique. Le module de cisaillement complexe de ce dernier est alors calculé par la loi de l'élasticité :

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\cos(\delta) + i\frac{\tau_0}{\gamma_0}\sin(\delta) \qquad \text{Équation IV.7}$$

À partir de cette loi de l'élasticité, on peut alors définir deux grandeurs caractéristiques du comportement viscoélastique du matériau :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\cos(\delta) \qquad \text{Équation IV.8}$$

et

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\sin(\delta) \qquad \text{Équation IV.9}$$

G' et G'' sont les modules dits « de stockage » et « de perte » du matériau étudié. Ils représentent respectivement les parties élastique (*i.e.* solide) et visqueuse (*i.e.* liquide) de son comportement viscoélastique. **Puisque c'est le module de stockage G' qui décrit le comportement à l'état solide de l'échantillon, c'est l'évolution de cette grandeur au cours de l'insolation sous un rayonnement UV que nous avons choisi de suivre.**

IV.2.4.1.b. Résultats obtenus

La Figure IV.6 présente l'influence d'un rayonnement UV sur la valeur de G' de trois matériaux étudiés : la colle époxy vierge et deux composites avec des pourcentages massiques de QDs d'InP@ZnS de 0,36 % et 1,77 %. Pour cette étude effectuée dans les locaux de la société *Anton Paar*, les échantillons ont été soumis à un test oscillatoire en configuration plan/plan avec le plan inférieur constitué de verre de quartz (Figure IV.5) afin de transmettre le rayonnement UV (source de référence OmniCure® S1500 filtrée autour de 365 nm). Les paramètres prédéfinis étaient un entrefer h de 0,1 mm, une amplitude de déformation de cisaillement γ de 0,1 % et une fréquence d'oscillation angulaire ω de 10 rad.s^{-1}.

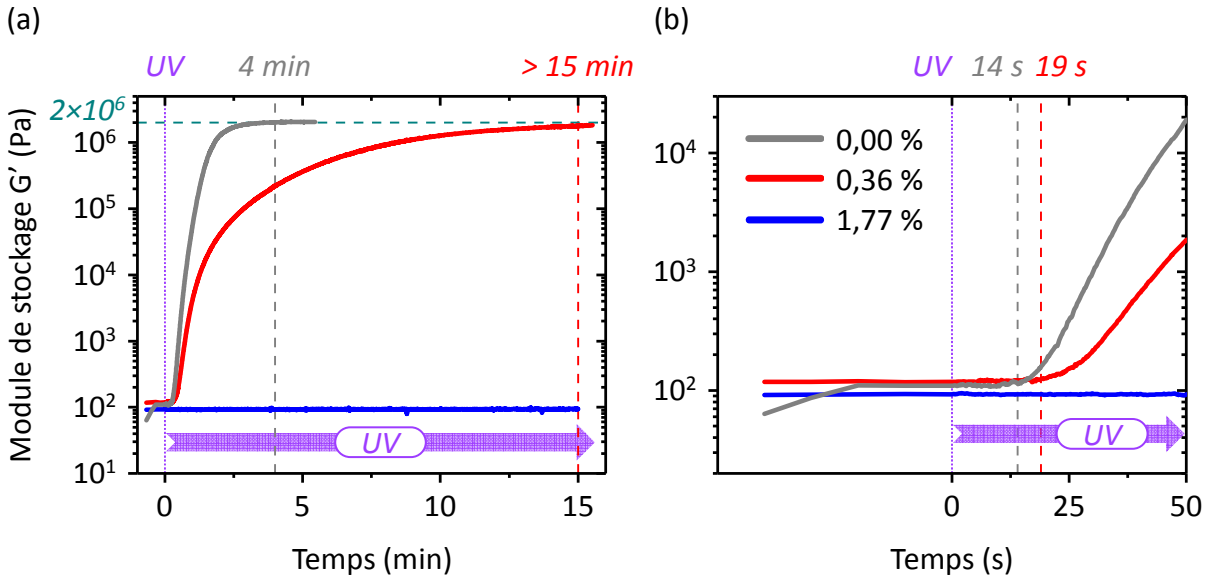


Figure IV.6 : Courbes de variation du module de stockage du matériau étudié en fonction du temps d'insolation sous un rayonnement UV, pour la colle époxy vierge (0,00 %) et pour des composites avec des pourcentages massiques de QDs d'InP@ZnS de 0,36 % et 1,77 % : (a) courbe globale et (b) zoom sur le début de l'insolation.

Dans le cas de la colle époxy vierge, le module de stockage G' augmente rapidement après 14 secondes d'insolation sous un rayonnement UV, ce qui indique le début de la

réaction de réticulation chimique (Figure IV.6.b). G' continue de croître avec le temps jusqu'à atteindre un plateau d'une valeur de 2 MPa après 4 minutes d'insolation (Figure IV.6.a). Ce plateau indique que la réticulation est terminée et que la colle époxy est passée d'un état visqueux à un état solide et rigide, et il quantifie cette rigidité.

Dans le cas d'un composite avec un pourcentage massique de QDs de 0,36 %, l'augmentation de G' débute 5 secondes plus tard (après 19 secondes d'insolation) que pour la colle époxy vierge, la pente de la courbe de G' est moins importante et le plateau final n'est atteint qu'après 15 minutes d'insolation. Toutes ces observations montrent que la réticulation est plus lente dans le cas d'un composite, ce qui est évidemment dû à la présence des QDs. Ceux-ci rentrent en effet en compétition avec le photoamorceur contenu dans la colle époxy par rapport à l'absorption du rayonnement UV, et, d'un point de vue moléculaire, ils gênent probablement la formation du réseau chimique de structure tridimensionnelle qui conduit à la réticulation du matériau. En revanche, le plateau de ce composite atteint la même valeur finale de 2 MPa que celui de la colle époxy. Malgré la présence des QDs, ce composite atteint donc le même niveau de réticulation et de rigidité que la colle époxy vierge.

Enfin, dans le cas d'un composite avec un pourcentage massique de QDs de 1,77 %, G' reste à sa valeur initiale de 100 Pa. Cette observation montre que la réticulation n'est même pas initiée par le rayonnement UV, et que ce composite reste sous son état visqueux tout au long du test.

Plusieurs conclusions ont été tirées de cette étude rhéologique par rapport à notre procédé d'élaboration de marqueurs. Tout d'abord, l'incorporation de QDs dans la colle époxy ralentit sa capacité de réticulation par photopolymérisation, voire l'annihile totalement dans le cas d'un pourcentage massique de QDs trop élevé. En revanche, en se plaçant en-dessous de cette limite maximale, **la réticulation du composite, bien que ralentie, atteint le même niveau de rigidité que la colle époxy vierge.** Il est donc possible d'obtenir des marqueurs rigides à partir du composite formulé tant que l'on se place dans une gamme de pourcentages massiques de QDs appropriée. Dans le cadre de cette étude rhéologique, cette gamme se situe entre 0,36 % et 1,77 %. Il est cependant important de noter que la limite maximale dépend fortement des conditions expérimentales de réticulation (spectre d'émission et puissance du rayonnement UV, contraintes mécaniques appliquées à l'échantillon, quantité et épaisseur de l'échantillon…). Dans le cadre d'une utilisation du composite selon notre procédé d'élaboration de marqueurs, nous avons constaté que cette limite maximale est plus élevée et se situe entre 3,94 % et 4,35 % pour les QDs d'InP@ZnS. À partir de 4,35 %, nous avons observé que le composite reste visqueux même après 45 minutes d'insolation sous un rayonnement UV à la puissance maximale

disponible avec notre équipement (source de référence UTARGET™ de la société *UWAVE* avec un spectre d'émission centré autour de 365 nm).

Il est probable que la limite maximale soit également dépendante des QDs incorporés dans la colle époxy (nature, taille, état de surface…). D'autres QDs synthétisés au laboratoire ou disponibles commercialement ont été incorporés à hauteur de 4 % tout en conservant la capacité de réticulation du composite (cf. chapitre V). La limite maximale n'a cependant pas été étudiée pour chacun de ces QDs, et il est possible qu'elle soit plus élevée que 4 % pour certains. **Cette valeur de 4 %, accessible pour tous les QDs utilisés, est en accord avec d'autres travaux de la littérature scientifique pour lesquels les pourcentages massiques de NPs ne dépassent en général pas 10 % avant de déstructurer le composite [5,13].**

IV.2.4.2. Influence sur l'intensité de photoluminescence

La Figure IV.7 présente l'influence du pourcentage massique de QDs d'InP@ZnS sur l'intensité de photoluminescence[4] (PL) du composite microstructuré par UV-NIL avec des pourcentages massiques croissants jusqu'à la limite maximale déterminée précédemment.

[4] Mesure moyenne par unité de surface d'un niveau de rouge (pour le domaine du visible) ou d'un niveau de gris (pour le domaine de l'infrarouge proche) obtenu selon le système de codage informatique des couleurs RGB sur des images de microscopie optique de fluorescence. L'intensité de PL a été normalisée en ramenant le niveau de rouge/gris maximal à une valeur de 1,0.

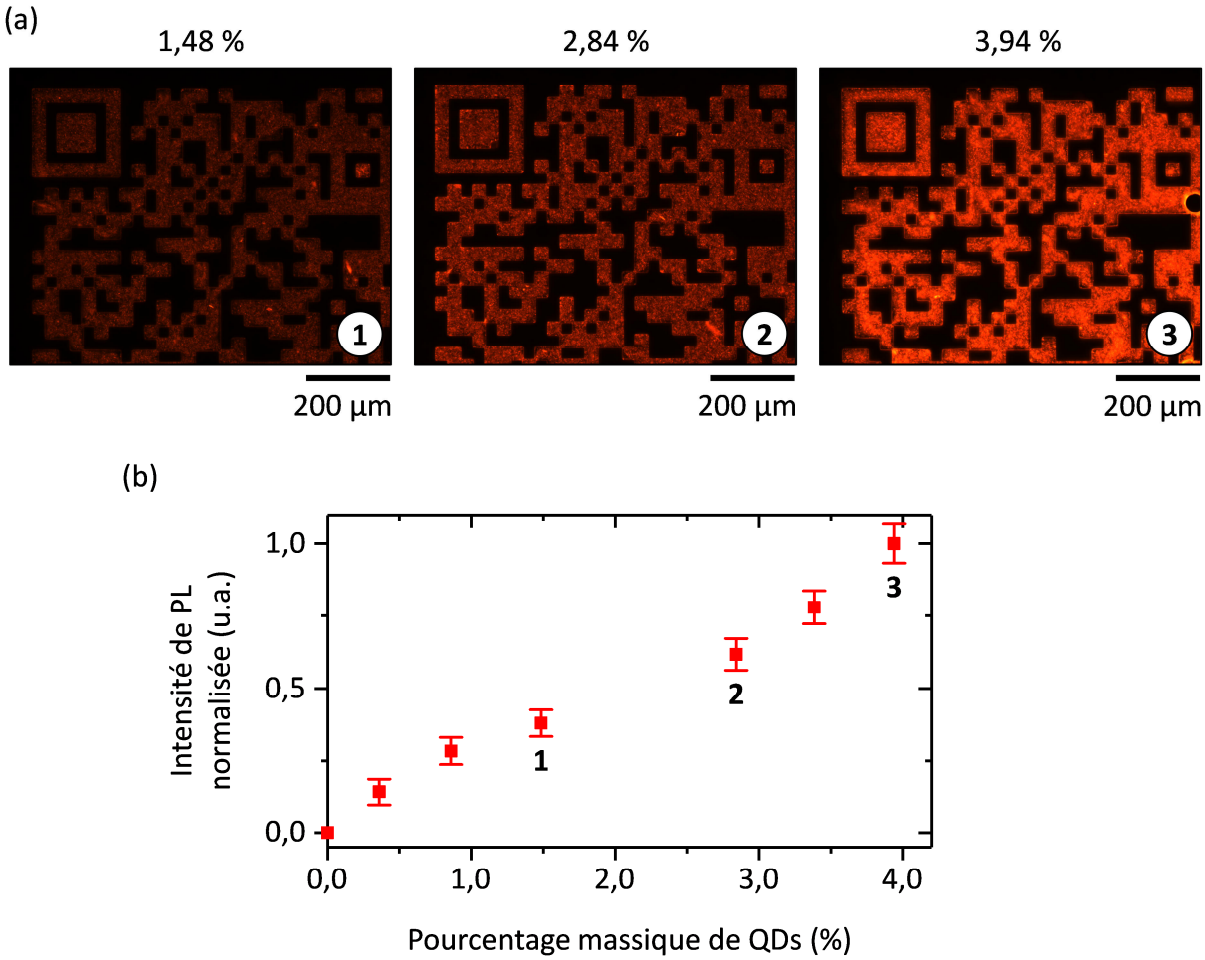


Figure IV.7 : (a) Images de microscopie optique de fluorescence de marqueurs en forme de QR code microstructurés par UV-NIL avec des pourcentages massiques de QDs d'InP@ZnS croissants, au même temps d'exposition. (b) Courbe de variation de l'intensité de PL normalisée en fonction du pourcentage massique de QDs.

La Figure IV.7.a montre que l'intensité de PL du composite augmente avec le pourcentage massique de QDs (pour un même temps d'exposition de l'ordre de la dizaine de millisecondes). Cette augmentation est linéaire (Figure IV.7.b), ce qui a déjà été observé pour d'autres types de QDs dans la littérature [14]. En particulier, aucune saturation de l'intensité de PL n'est observée jusqu'à la limite maximale de pourcentage massique de QDs.

IV.3. Optimisation de la microstructuration du composite par UV-NIL

IV.3.1. Influence de la puissance du rayonnement UV

La Figure IV.8 présente l'influence de l'irradiance du rayonnement UV sur le temps de réticulation du système étudié. Les systèmes « Époxy » et « Époxy + $CHCl_3$ » correspondent respectivement à la colle époxy vierge et à la colle après ajout de 200 µL de chloroforme et son évaporation naturelle après une journée. Les systèmes « Composite » et « Composite + PDMS » correspondent respectivement à un composite formulé avec un pourcentage massique de QDs de 2,84 % et à ce même composite placé sous un moule en PDMS de 2 mm d'épaisseur. Pour chaque système, une goutte du matériau étudié a été placée sur une lame de verre puis insolée sous un rayonnement UV contrôlé (source de référence UTARGET™) jusqu'à ce qu'elle soit considérée comme rigide au toucher. Au cours de la réticulation du système « Composite + PDMS », la température du matériau a également été relevée à l'aide d'une caméra thermique. La température maximale relevée pour chaque valeur d'irradiance est présentée sur la Figure IV.8.

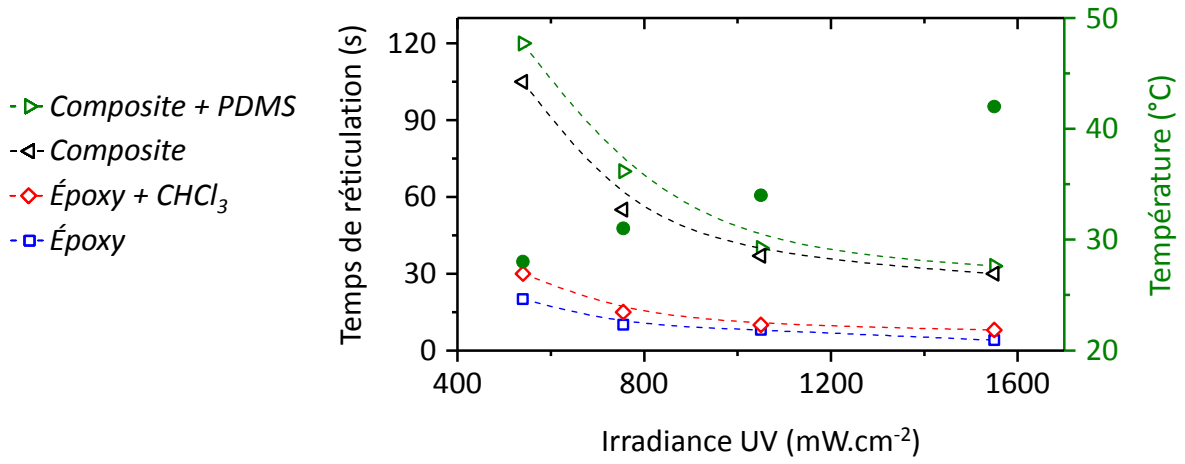


Figure IV.8 : Courbes de variation du temps de réticulation du système étudié (points ajustés par pointillés) et de la température maximale atteinte au cours de la réticulation du système « Composite + PDMS » (ronds pleins) en fonction de l'irradiance du rayonnement UV.

Il apparaît que le temps de réticulation est d'autant plus court que l'irradiance UV est élevée, et ce quel que soit le système étudié (les courbes en pointillés sont uniquement employées comme guide visuel). Les temps de réticulation du système « Époxy + $CHCl_3$ » sont en moyenne 1,6 fois plus longs que ceux du système « Époxy ». L'incorporation de chloroforme dans la colle époxy doit donc probablement modifier sa structure moléculaire interne, et ce même après son évaporation. Les temps de réticulation du système « Composite » sont en moyenne 3,7 fois plus longs que ceux du système « Époxy + $CHCl_3$ ».

Comme constaté lors de l'étude rhéologique, l'incorporation des QDs dans la colle époxy ralentit donc sa capacité de réticulation par photopolymérisation. Enfin, les temps de réticulation du système « Composite + PDMS » sont en moyenne 1,2 fois plus longs que ceux du système « Composite ». Le moule en PDMS absorbe donc une partie du rayonnement UV centré autour de 365 nm. D'après la littérature scientifique, ce matériau présente en effet une chute de transmittance de 92 % à 80 % en passant de 400 nm à 300 nm [15].

Avec le système « Composite + PDMS » correspondant à notre procédé d'élaboration de marqueurs, le temps de réticulation diminue de 120 secondes à 33 secondes en augmentant l'irradiance UV de 540 à 1550 $mW.cm^{-2}$. Parallèlement, la température maximale atteinte au cours de la réticulation augmente de façon linéaire avec l'irradiance UV en passant de 28 °C à 42 °C. Or, la photostabilité des QDs d'InP@ZnS est connue dans la littérature pour être sensible à la chaleur [16] : les travaux de Rowland *et al.* montrent ainsi une extinction de PL des QDs (ou *quenching*) de 20 % lorsqu'ils sont soumis à une température de 77 °C [17]. Afin d'éviter une potentielle extinction de PL des QDs de notre composite tout en conservant un temps de réticulation relativement court, **nous avons choisi un compromis : typiquement, une irradiance de 1000 $mW.cm^{-2}$ permettant une réticulation du composite en 50 secondes environ tout en ne dépassant pas une température de 32 °C.**

IV.3.2. Influence du moule en PDMS

Nous avons choisi le PDMS (de type Sylgard 184) en tant que matériau constitutif du moule car il présente de multiples avantages pour notre procédé. Outre sa transparence, sa facilité et sa rapidité de fabrication, il possède également une excellente perméabilité aux gaz [18] permettant de réduire la formation de bulles d'air au sein des cavités des motifs pouvant entraîner des défauts dans leur réplication. De plus, le démoulage manuel à la fin du procédé est relativement aisé grâce à sa faible énergie de surface et à son allongement à la rupture élevé qui limitent, respectivement, l'adhésion avec le composite microstructuré et les risques d'arrachement des motifs. Très peu de résidus de composite ont ainsi été observés dans les cavités du moule après sa dissociation du produit à marquer. Ceux-ci peuvent facilement être retirés à l'aide de ruban adhésif et/ou en frottant le moule à l'aide d'un écouvillon non tissé imbibé d'éthanol. Chaque moule peut ainsi être réutilisé plusieurs dizaines de fois pour fabriquer des motifs identiques. Enfin, grâce à ses propriétés mécaniques, le moule en PDMS permet surtout d'adresser n'importe quel type de géométrie de surface (courbe, rugueuse, horizontale et/ou verticale…), ce qui élargit la gamme de produits et de configurations de surface pouvant être marqués par ce procédé.

La géométrie des motifs des marqueurs microstructurés par UV-NIL, dont les dimensions caractéristiques sont présentées sur la Figure IV.9, dépend directement de celle des motifs

du moule en PDMS. Dans la suite de ce chapitre, la hauteur et la largeur des motifs sont respectivement notées H et L, et l'épaisseur du fond résiduel est notée e.

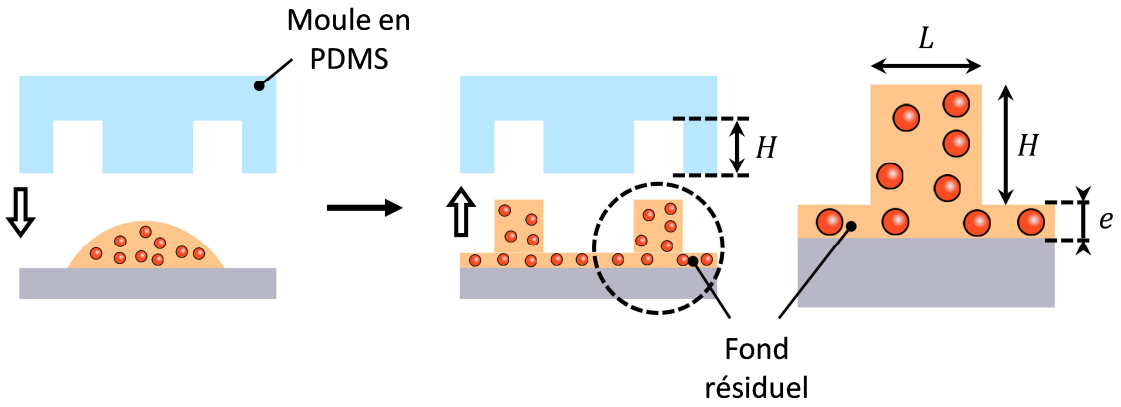


Figure IV.9 : Schéma de profil des étapes initiale et finale de la microstructuration d'un composite par UV-NIL présentant les dimensions caractéristiques H, L et e des motifs microstructurés et du fond résiduel.

IV.3.2.1. Taille des motifs microstructurés

La taille latérale des motifs microstructurés dépend directement de celle des motifs du moule en PDMS, et donc indirectement de celle des motifs de résine du master fabriqué par photolithographie (cf. section II.2.2.2.a). Pour rappel, cette dernière dépend initialement de la taille des motifs du masque de photolithographie qui est au minimum de 2 µm pour l'entreprise qui a fabriqué nos masques (*Selba S.A.*). Elle dépend ensuite principalement de la résine utilisée pour fabriquer le master : à chaque résine de photolithographie est associée une hauteur de motif H fixée imposant une largeur L minimale dépendante de son facteur de forme (ou *aspect ratio*, défini comme le rapport de la hauteur H sur la largeur L minimale) et de la précision des équipements de photolithographie employés.

Pour notre procédé, nous avons sélectionné trois résines présentant des hauteurs H de 1,3 µm, 5,0 µm et 50 µm (de références respectives S1813, SU-8 3005 et SU-8 3050). La Figure IV.10 présente des motifs en forme de QR code présentant des largeurs de modules[5] L croissantes à la surface de masters fabriqués à partir de ces résines, ainsi que les motifs en colle époxy correspondants microstructurés par UV-NIL avec les moules en PDMS fabriqués à partir de ces masters.

[5] Carrés constituant les QR codes : se référer à l'Annexe A pour la structure détaillée et le principe de fonctionnement d'un QR code.

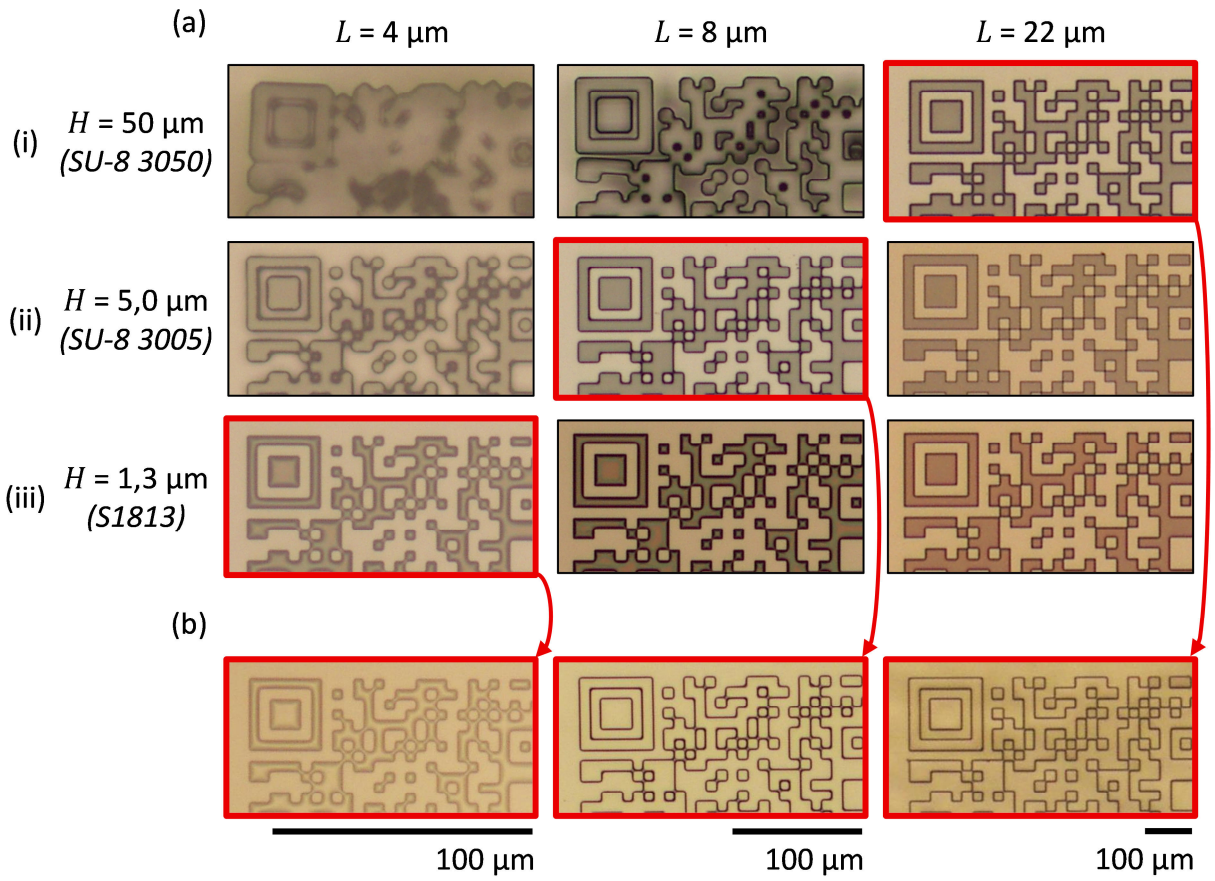


Figure IV.10 : (a) Images de microscopie optique en champ clair de motifs de résine de masters en forme de QR code pour les trois résines utilisées ((i) SU-8 3050, (ii) SU-8 3005 et (iii) S1813) et pour des largeurs de modules L croissantes. (b) Images de microscopie optique en champ clair des marqueurs à base de colle époxy microstructurés par UV-NIL et correspondant aux largeurs de modules minimales à partir desquelles le QR code global est décodable.

La Figure IV.10.a révèle que, dans le cas de la résine SU-8 3050, les modules du QR code ne sont pas du tout bien définis pour une largeur L de 4 µm (affaissement des modules, phénomène de *T-topping*… [19]). Les modules sont de mieux en mieux définis en augmentant cette largeur L, et il faut atteindre une largeur minimale de 22 µm pour que le QR code global soit décodable par une application standard de smartphone. Pour les résines SU-8 3005 et S1813, les largeurs de modules à partir desquelles le QR code est décodable sont respectivement de 8 µm et de 4 µm.

Une fois ces largeurs minimales déterminées, chacun des masters correspondants a été utilisé pour fabriquer un moule en PDMS qui a lui-même été utilisé pour microstructurer la colle époxy par UV-NIL. La Figure IV.10.b montre que les motifs sont fidèlement reproduits par réplication. La taille latérale des motifs des marqueurs à base de colle époxy est donc dictée par la hauteur des motifs de résine des masters : plus cette hauteur H est faible et plus le marqueur global est petit. Le QR code réalisé à partir de la résine S1813 a une largeur

totale de 212 µm alors que celui réalisé à partir de la résine SU-8 3050 a une largeur de 1166 µm, soit 5,5 fois plus élevée. Ce résultat présenté avec la colle époxy vierge est le même pour les composites à base de QDs.

IV.3.2.2. Intensité et contraste de photoluminescence

La Figure IV.11 présente l'influence de la hauteur H du motif sur l'intensité et le contraste de PL des marqueurs, ce dernier étant défini par :

$$Contraste = \frac{PL\ sur\ motif}{PL\ hors\ motif} \qquad \text{Équation IV.10}$$

Pour cette étude, un composite formulé avec un pourcentage massique de QDs d'InP@ZnS de 2,84 % a été microstructuré par UV-NIL. Les trois hauteurs H de motif ont été obtenues à partir des trois résines précédemment décrites.

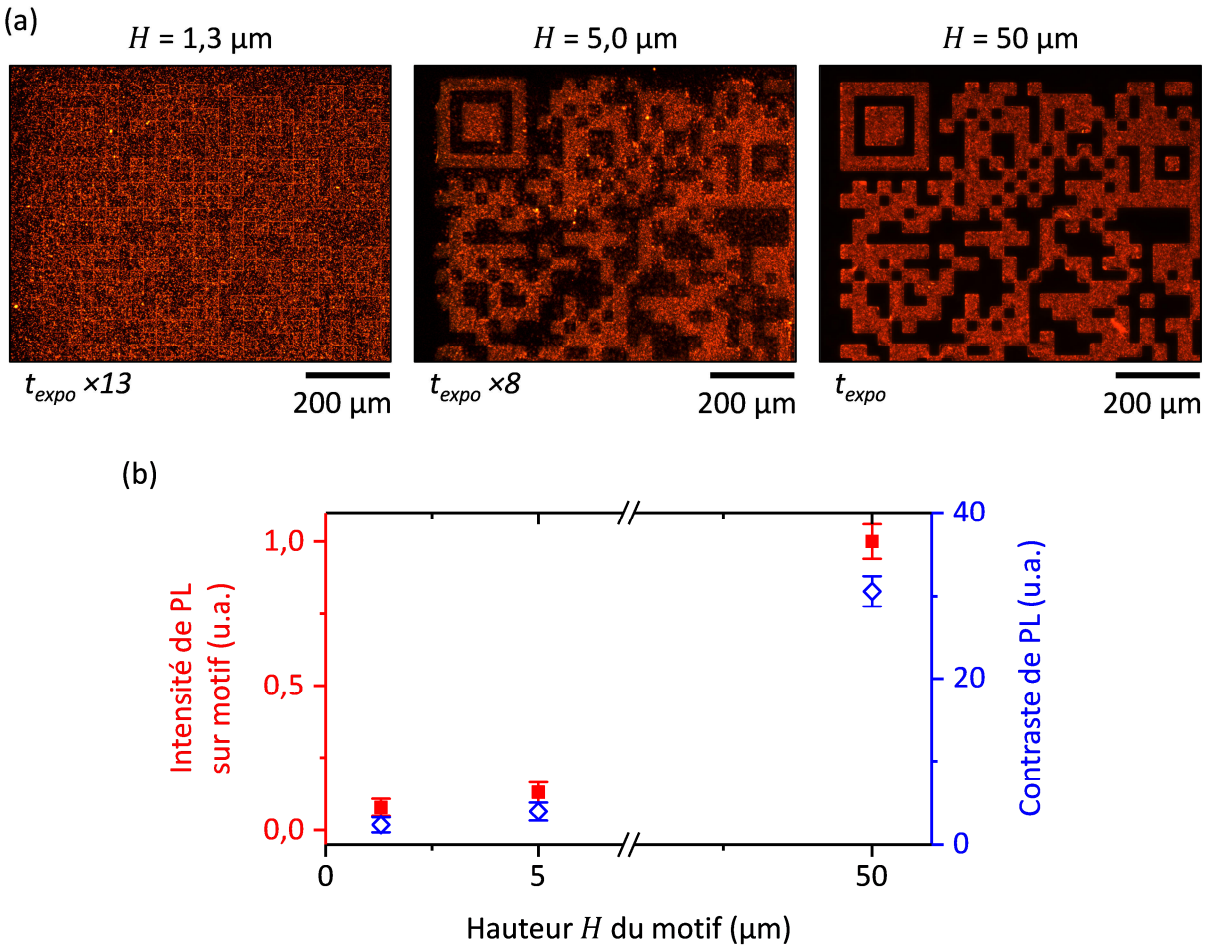


Figure IV.11 : (a) Images de microscopie optique de fluorescence de marqueurs en forme de QR code microstructurés par UV-NIL avec un pourcentage massique de QDs d'InP@ZnS de 2,84 % et des hauteurs H de motifs croissantes, à des temps d'exposition (t_{expo}) différents. (b) Courbes de variation du contraste et de l'intensité normalisée de PL sur motif en fonction de la hauteur du motif.

L'intensité de PL du marqueur augmente avec sa hauteur H : le QR code réalisé à partir de la résine SU-8 3050 est 8 et 13 fois plus luminescent que ceux réalisés à partir des résines SU-8 3005 et S1813, respectivement (pour un temps d'exposition t_{expo} de l'ordre de la dizaine de millisecondes sur la Figure IV.11.a).

Il apparaît que le marqueur réalisé à partir de la résine S1813 (H = 1,3 µm) est à peine déchiffrable par microscopie optique de fluorescence (Figure IV.11.a). Ceci est dû au fond résiduel présent à la fin du procédé d'UV-NIL. Ce dernier possède dans ce cas une épaisseur moyenne e de 0,8 µm équivalente à la hauteur H du motif (cf. Figure IV.9). L'intensité de PL émise par ce fond résiduel est donc du même ordre de grandeur que celle émise par le motif, ce qui induit un faible contraste de PL (Figure IV.11.b) ne permettant pas de différencier l'un de l'autre. Pour une hauteur H = 5,0 µm, le contraste est amélioré et correspond au minima à atteindre pour pouvoir décoder le QR code global par une application standard de smartphone. Enfin, **pour une hauteur de motif de 50 µm, le contraste de PL atteint une valeur de 31 permettant une lecture aisée du QR code.**

Le fond résiduel est une problématique habituelle du procédé de nanoimpression. Il ne peut pas être complètement supprimé par le simple pressage du moule en PDMS qui ne permet pas d'évacuer complètement le composite résiduel. C'est pourquoi, dans le domaine de la microélectronique, ce fond résiduel est retiré à la fin du procédé d'UV-NIL par diverses techniques de gravures (appelées *etching*) chimiques ou physiques [20,21]. Ces techniques sont cependant complexes à mettre en œuvre et font souvent appel à des solutions acides. Pour conserver la simplicité de notre procédé et éviter d'utiliser de tels acides pouvant potentiellement endommager les produits à marquer, **nous avons donc décidé de conserver ce fond résiduel malgré les inconvénients qu'il génère.**

IV.3.2.3. Bilan : compromis entre taille des motifs et propriétés de photoluminescence

Le Tableau IV.2 récapitule les différentes caractéristiques des marqueurs obtenus à partir des trois résines de photolithographie utilisées.

Résine	SU-8 3050	SU-8 3005	S1813
Hauteur H (µm)	50	5,0	1,3
Largeur L minimale (µm)	22	8	4
Intensité de PL (u.a.)	PL	PL/8	PL/13
Contraste de PL (u.a.) pour $e \approx 0{,}8\ \mu m$	31	4	2
QR code décodable	**Oui**	**Oui**	**Non**

Tableau IV.2 : Caractéristiques des marqueurs à base de composite microstructurés par UV-NIL.

Bien que les marqueurs réalisés à partir de la résine S1813 possèdent la plus petite taille de motifs atteignable par nos procédés, ils ne sont pas déchiffrables à cause du fond résiduel. Nous avons considéré que notre procédé est viable à partir d'une hauteur de motifs de 5,0 µm puisque les QR codes correspondants sont décodables par une application standard de smartphone. À partir de cette limite minimale, nous avons observé qu'augmenter la hauteur des motifs augmente à la fois l'intensité et le contraste de PL des marqueurs, mais que cela implique irrémédiablement une augmentation de la taille des motifs. Ainsi, en passant d'une hauteur de 5,0 µm à une hauteur de 50 µm, les propriétés de PL des marqueurs sont multipliées par 8 mais la largeur des motifs est multipliée par 2,8. Notre procédé permet donc d'élaborer des marqueurs soit avec des tailles de motifs réduites mais une luminescence moindre, soit avec des propriétés de PL élevées mais des tailles de motifs également plus élevées. Évidemment, en fonction des résines de photolithographie utilisées, il est possible d'obtenir des hauteurs entre 5,0 µm et 50 µm pour moduler ce compromis, voire même d'utiliser des hauteurs supérieures à 50 µm si l'on préfère privilégier les propriétés de PL des marqueurs.

IV.4. Conclusion

Ce chapitre IV a détaillé les choix et optimisations effectués pour le procédé d'élaboration de marqueurs par microstructuration par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL) d'un composite à base de colle époxy photosensible et de QDs. Par une étude rhéologique, nous avons démontré qu'augmenter le pourcentage massique de QDs dans le composite ralentit sa capacité de réticulation par photopolymérisation jusqu'à l'annihiler totalement dans le cas d'un pourcentage trop élevé. En-dessous de cette limite, un marqueur à base de composite atteint la même rigidité (module de stockage de 2 MPa) que la colle époxy vierge réticulée. Nous avons déterminé ce pourcentage maximal atteignable dans le cadre de notre procédé d'élaboration de marqueurs à hauteur de 4 % pour les QDs d'InP@ZnS sélectionnés, permettant d'obtenir l'intensité et le contraste de photoluminescence (PL) maximaux.

Nous avons également optimisé l'irradiance du rayonnement UV à 1000 $mW.cm^{-2}$ permettant une réticulation d'un marqueur en 50 secondes environ tout en ne provoquant pas d'extinction de PL des QDs. Enfin, nous avons montré que notre procédé permet d'élaborer des marqueurs présentant soit une taille et des propriétés de PL réduites, soit des propriétés de PL et une taille élevées. Pour être déchiffrable, le marqueur doit au minimum présenter une hauteur de motif de 5,0 µm imposant une taille des motifs de 8,0 µm. Un exemple plus facilement déchiffrable est proposé avec une hauteur de motif de 50 µm imposant une taille des motifs plus élevée de 22 µm mais des propriétés de PL 8 fois plus élevées. L'élaboration et l'intégration de marqueurs *via* ce procédé sur divers produits sensibles liés au domaine de la Défense seront traitées dans le chapitre V.

Forts de ces résultats, un projet de pré-maturation de la technologie a été financé par TTT[6], la SATT[7] de Midi-Pyrénées, et a donné lieu à une étude de brevetabilité ainsi qu'à une étude de marché en cours. Une publication fondée sur ces expériences a par ailleurs été soumise dans *ACS Applied Nano Materials*.

[6] *Toulouse Tech Transfer*
[7] Société d'Accélération du Transfert de Technologies

IV.5. Références

[1] L. F. M. da Silva *et al.*, Handbook of Adhesion Technology. *Springer* 261–290 (2011).

[2] A. Clements, Selection of Optical Adhesives. Technical Paper (University of Arizona) (2006).

[3] K. D. Wegner *et al.*, Influence of the Core/Shell Structure of Indium Phosphide Based Quantum Dots on Their Photostability and Cytotoxicity. *Frontiers in Chemistry* **7,** 466 (2019).

[4] C. K. De *et al.*, Suppressed Blinking under Normal Air Atmosphere in Toxic-Metal-Free, Small Sized, InP-Based Core/Alloy-Shell/Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **10,** 4330–4338 (2019).

[5] S. Shadlou *et al.*, Nano-Enhanced Adhesives: A Critical Review. *Rev. Adhesion Adhesives* **2,** 371–412 (2014).

[6] L. Zhai *et al.*, The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive. *Materials Letters* **60,** 3031–3033 (2006).

[7] A. Dorigato *et al.*, The role of alumina nanoparticles in epoxy adhesives. *Journal of Nanoparticle Research* **13,** 2429–2441 (2011).

[8] N. Domun *et al.*, Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. *Nanoscale* **7,** 10294–10329 (2015).

[9] X. Ma *et al.*, Synthesis and mechanical properties of the epoxy resin composites filled with sol−gel derived ZrO2 nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **88,** 442–453 (2018).

[10] A. S. H. Makhlouf *et al.*, Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials. *Butterworth-Heinemann* 155–182 (2015).

[11] T. G. Mezger, Rhéologie appliquée. *Anton Paar GmbH* (2014).

[12] G. Couarraze *et al.*, Initiation à la rhéologie (4° Éd.) : Bases théoriques et applications expérimentales. *Lavoisier* (2014).

[13] S. Bastani *et al.*, UV-curable nanostructural composites: preparation and properties. *Nanofabrication using Nanomaterials* 175–196 (2016).

[14] P. J. Rodríguez-Cantó *et al.*, UV-patternable nanocomposite containing CdSe and PbS quantum dots as miniaturized luminescent chemo-sensors. *RSC Adv.* **5,** 19874–19883 (2015).

[15] A. S. Cruz-Félix *et al.*, PDMS samples characterization with variations of synthesis parameters for tunable optics applications. *Heliyon* **5,** e03064 (2019).

[16] S. Koh *et al.*, Enhanced thermal stability of InP quantum dots coated with Al-doped ZnS shell. *J. Chem. Phys.* **151,** 144704 (2019).

[17] C. E. Rowland *et al.*, Thermal Stability of Colloidal InP Nanocrystals: Small Inorganic Ligands Boost High-Temperature Photoluminescence. *ACS Nano* **8,** 977–985 (2014).

[18] M. T. Demko *et al.*, Rigid, Vapor-Permeable Poly(4-methyl-2-pentyne) Templates for High Resolution Patterning of Nanoparticles and Polymers. *ACS Nano* **6,** 6890–6896 (2012).

[19] H. J. Levinson, Principles of Lithography, Second Edition. *SPIE Press Book* (2005).

[20] P. Voisin, Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV: étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique. Thèse de doctorat (Grenoble, Université Joseph-Fourier-Grenoble I) (2007).

[21] H. Yoon *et al.*, Toward residual-layer-free nanoimprint lithography in large-area fabrication. *Korea-Australia Rheology Journal* **26,** 39–48 (2014).

Chapitre V : Étude comparative des deux approches pour le déploiement d'une solution de marqueurs intégrés

V.1. Mise en œuvre des approches 158
V.1.1. Complexité technique 158
V.1.2. Versatilité 160
V.2. Performances des marqueurs 162
V.2.1. Taille des motifs 162
V.2.2. Intensité et contraste de photoluminescence 164
V.2.3. Photostabilité 165
V.2.3.1. Résistance à la chaleur 165
V.2.3.2. Stabilité temporelle 170
V.3. Intégration des marqueurs 172
V.3.1. Intégration par e-µCP 172
V.3.1.1. L'étape indispensable de transfert 172
V.3.1.2. Titres d'identité 173
V.3.2. Intégration par UV-NIL 175
V.3.2.1. Surfaces courbes 175
V.3.2.2. Matériaux textiles 177
V.3.2.3. Munitions pour armes à feu 178
V.3.2.4. Composants électroniques 180
V.4. Bilan : deux procédés complémentaires 182
V.5. Références 184

Le chapitre I a dressé l'ensemble des critères du cahier des charges auxquels les marqueurs développés doivent répondre. Cela nous a amenés à optimiser deux approches d'élaboration décrites précédemment : l'assemblage dirigé des *quantum dots* (QDs) par nanoxérographie par *microcontact printing* électrique (e-µCP) et la microstructuration d'un composite à base de colle époxy photosensible et des QDs par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL)[1].

Dans ce dernier chapitre, ces deux procédés sont employés pour élaborer des marqueurs photoluminescents sécurisés. Ces prototypes sont comparés sur trois aspects : leur facilité de mise en œuvre, leurs performances et leur capacité d'intégration sur les produits finaux d'intérêt.

V.1. Mise en œuvre des approches

V.1.1. Complexité technique

Avant de sélectionner une solution technologique répondant au cahier des charges, il est important d'évaluer sa complexité technique en tenant compte du nombre d'étapes de fabrication, des équipements nécessaires, de leur facilité de mise en œuvre, ainsi que de leur durée moyenne globale et des coûts associés.

Les deux approches développées pour la production de marqueurs sécurisés tiennent compte des contraintes industrielles. Elles peuvent être associées et adaptées à des chaînes de fabrication adressant rapidement en masse des surfaces pouvant atteindre celle d'un wafer de 4 pouces de diamètre. Elles impliquent entre autres chacune l'utilisation d'un timbre ou moule microstructuré pouvant être réemployé plusieurs dizaines de fois sans dégradation majeure.

Dans l'analyse temporelle suivante, nous nous plaçons dans le cas initial où l'ensemble des éléments nécessaires au procédé sont à fabriquer. Nous n'incluons pas l'étape de synthèse des QDs colloïdaux commune aux deux procédés. Il est cependant nécessaire de considérer, dans le cadre de l'UV-NIL, que la durée de vie de la colle époxy est de l'ordre de quelques mois et qu'une fois formulé, un même composite peut se conserver jusqu'à un mois au réfrigérateur.

[1] Pour ne pas alourdir le texte, seuls les termes « par e-µCP » et « par UV-NIL » sont utilisés par la suite pour désigner les deux procédés, respectivement.

Voici dans le cas de l'e-µCP les diverses étapes de réalisation :

- Fabrication du timbre en COC[2] métallisé (≈ 1 journée)
  - (1) fabrication d'un master en résine par photolithographie
  - (2) fabrication d'un moule en PDMS[3] à partir de ce master
  - (3) fabrication d'un timbre en COC à partir de ce moule
  - (4) métallisation du timbre en COC
- Réalisation du marqueur (≈ 5 min)
  - (5) préparation d'un substrat de silicium dopé en y déposant des couches minces de PVA[4] puis de PMMA[5] par *spin-coating*
  - (6) injection de charges dans le substrat
  - (7) développement du motif de charges dans la dispersion colloïdale de QDs
- Transfert du marqueur (5 min)
  - (8) étape de report du marqueur sur un substrat hôte
- Intégration du marqueur (durée dépendante du protocole choisi : collage, laminage…)

Dans le cas de l'approche par UV-NIL, on dénombre :

- Fabrication du moule en PDMS (≈ ½ journée)
  - (1) fabrication d'un master en résine par photolithographie
  - (2) fabrication d'un moule en PDMS à partir de ce master
- Formulation du composite (5 minutes de mélange et 24 heures d'évaporation du solvant)
- Réalisation du marqueur et intégration directe (1 min)
  - (3) réticulation du composite sous le moule en PDMS

Une fois le timbre et le moule respectivement fabriqués, le temps d'exécution de chacun des deux procédés pour élaborer les marqueurs est de quelques minutes. Les principales différences proviennent : pour l'UV-NIL, de la nécessité de patienter un jour supplémentaire pour la formulation d'un composite ; pour l'e-µCP, de la nécessité d'une étape de transfert et d'une étape d'intégration pouvant rajouter un temps supplémentaire dépendant de la méthodologie d'intégration retenue et du type et de la morphologie du produit à marquer.

En termes d'équipements et de coûts associés, sans considérer les étapes communes, le procédé par UV-NIL ne nécessite en supplément que la colle époxy ainsi qu'une source UV à

[2] *Cyclic Olefin Copolymer* / Copolymère Cyclo-Oléfine
[3] *Poly(DiMethylSiloxane)* / Poly(diméthylsiloxane)
[4] *Poly(Vinyl Alcohol)* / Poly(alcool vinylique)
[5] *Poly(Methyl MethAcrylate)* / Poly(méthacrylate de méthyle)

365 nm de puissance supérieure à quelques dizaines de $mW.cm^{-2}$. En revanche, le procédé par e-µCP requiert beaucoup plus de matériaux, consommables et machines : film de COC, wafer de silicium fortement dopé, PVA, PMMA, substrat hôte, instruments pour les procédés de structuration par CFL[6], de métallisation par IBS[7], de *spin-coating*, montage dédié à l'injection des charges et potentiels équipements supplémentaires nécessaires au transfert et à l'intégration du marqueur.

Nous pouvons en conclure que, malgré un temps de formulation du composite particulièrement long, l'élaboration de marqueurs par UV-NIL propose par rapport à l'e-µCP une approche simplifiée avec moins d'étapes de fabrication et de savoir-faire technique associé. Elle ne nécessite par ailleurs pas autant d'équipements ni de consommables, impliquant un coût de production plus faible.

V.1.2. Versatilité

Comme discuté dans les chapitres précédents, le critère de « versatilité vis-à-vis des nano-objets » du cahier des charges nous a guidés dans notre choix de développement des deux approches d'e-µCP et d'UV-NIL pour l'élaboration des marqueurs. Comme l'illustre la Figure V.1 au travers de quelques exemples de marqueurs, nous avons appliqué avec succès les deux procédés à différents systèmes colloïdaux : InP@ZnS, CdSe@CdS, CdSe/CdS/ZnS, CdSeS/ZnS, PbS.

[6] *Capillary Force Lithography* / Lithographie par Force Capillaire
[7] *Ion-Beam Sputtering* / pulvérisation par faisceaux d'ions

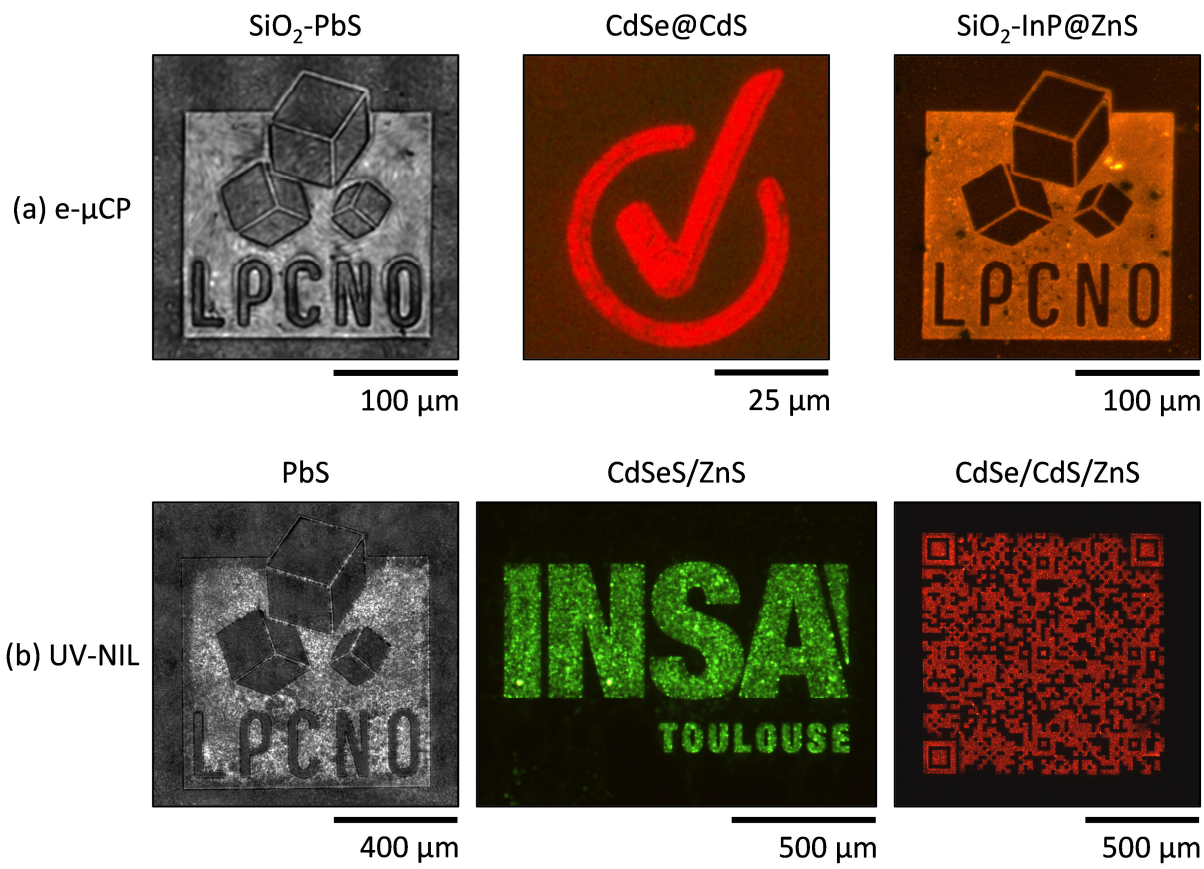


Figure V.1 : Exemples de marqueurs de géométries et dimensions variées obtenus par (a) e-µCP et (b) UV-NIL avec divers systèmes colloïdaux émettant dans les domaines du visible et de l'infrarouge proche.

L'extension de ces deux procédés à de nouveaux systèmes colloïdaux est par principe garantie en nécessitant simplement quelques ajustements avec un choix de ligands à adapter et/ou des étapes de transfert de phase à ajouter.

Au final, les deux procédés d'e-µCP et d'UV-NIL peuvent être qualifiés de versatiles et ont permis de réaliser chacun des marqueurs émettant à des longueurs d'onde des domaines du visible et du SWIR[8] ajustables en fonction des systèmes colloïdaux sélectionnés.

[8] *Short-Wave InfraRed* / infrarouge proche

V.2. Performances des marqueurs

V.2.1. Taille des motifs

Dans le cadre de marqueurs graphiques de type QR code assurant l'authentification/traçabilité combinée visée dans ces travaux de cette thèse, nous avons considéré que la taille minimale des motifs atteignable pour chaque procédé est définie par la largeur L minimale de module[9] (L_{min}) à partir de laquelle le QR code est décodable. Le décodage est considéré valide si une lecture par une application standard de smartphone est réalisable directement à partir d'une photographie ou en scannant l'image obtenue par microscopie optique.

Cette largeur minimale est liée à celle des motifs de résine du master qui ne peut être inférieure à 2 µm du fait des limitations attribuées aux outils et procédés de photolithographie à notre disposition.

Dans le cas de l'UV-NIL, l'étude correspondante décrite au chapitre IV (cf. section IV.3.2) a démontré que L_{min} = 8 µm (associée à une hauteur des motifs H de 5,0 µm). Pour des valeurs de H (et donc de L) inférieures, le contraste de photoluminescence n'est pas suffisant pour assurer un décodage du QR code.

Dans le cas de l'e-µCP, plusieurs marqueurs ont été réalisés afin de vérifier si la largeur minimale de 2 µm est atteignable. La Figure V.2 présente des marqueurs en forme de QR code élaborés par e-µCP selon les paramètres optimisés au chapitre III avec les QDs d'InP@ZnS et les nanoparticules (NPs) hybrides de SiO_2-InP@ZnS.

[9] Les modules sont les carrés constituant les QR codes : se référer à l'Annexe A pour la structure détaillée et le principe de fonctionnement d'un QR code.

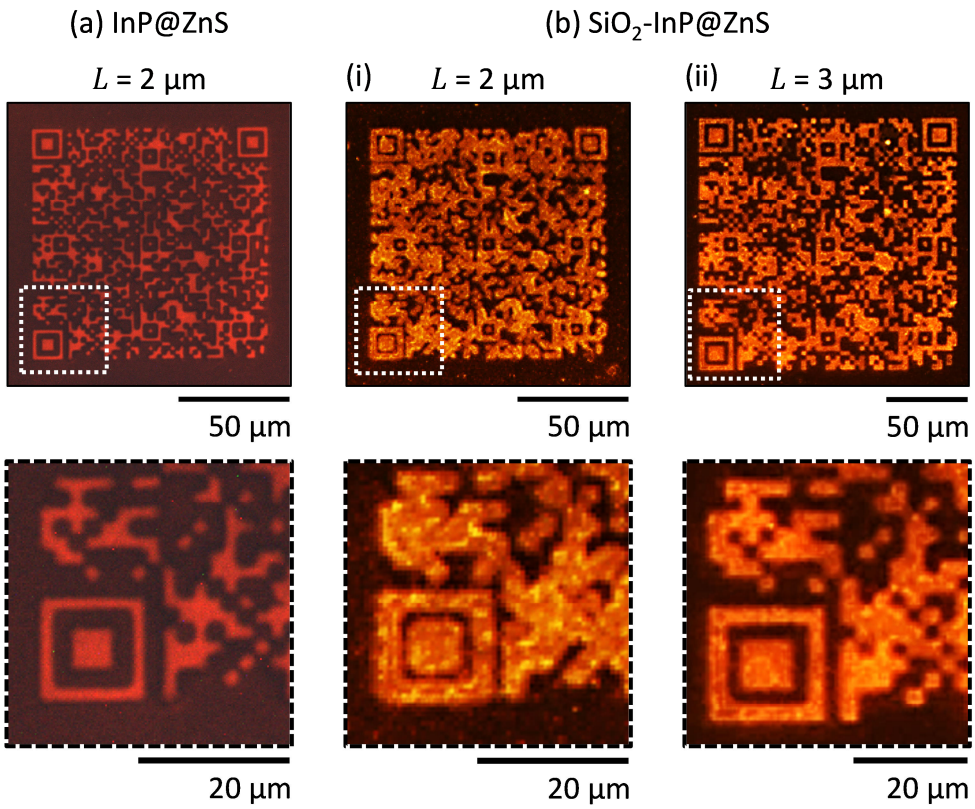


Figure V.2 : Images de microscopie optique de fluorescence de marqueurs en forme de QR code structurés par e-µCP : (a) à base de QDs d'InP@ZnS pour une largeur de module de 2 µm et (b) à base de NPs de SiO_2-InP@ZnS pour des largeurs de module de (i) 2 µm et (ii) 3 µm.

Pour la largeur minimale de module L de 2 µm, le QR code à base de QDs d'InP@ZnS illustré sur la Figure V.2.a est parfaitement défini et décodable. En revanche, pour les NPs de SiO_2-InP@ZnS et pour la même largeur de 2 µm, le marqueur n'est pas décodable du fait d'un débordement de l'assemblage entraînant un élargissement des motifs (Figure V.2.b.i). Il a en effet été constaté que plus le potentiel de surface des motifs de charges est élevé (et donc plus l'épaisseur d'assemblage multicouches/3D est importante) et plus l'assemblage déborde latéralement. Il est probable que cet effet soit dû à un phénomène « d'érosion » des motifs épais couplé à une diffusion latérale des charges accentuée pour les motifs les plus chargés [1,2]. Ce phénomène d'élargissement latéral peut atteindre 20 % en moyenne pour les assemblages les plus épais, ce qui peut rendre la lecture du QR code impossible en cas d'empiètement sur des modules censés être vides (Figure V.2.b.i). Un compromis entre élargissement et possibilité de lecture est atteint pour L_{min} = 3 µm (Figure V.2.b.ii).

Nous en concluons que l'élaboration de marqueurs par e-µCP offre la plus petite taille de motifs atteignable soit L_{min} = 2 µm pour les QDs et L_{min} = 3 µm pour les NPs hybrides de SiO_2-QDs. Dans le cas de QR codes, il est ainsi possible de stocker sur une même surface près de 2,7 à 4 fois plus d'informations qu'avec un marqueur obtenu par UV-NIL.

V.2.2. Intensité et contraste de photoluminescence

Examinons à présent les marqueurs réalisés en termes de facilité de détection et de lecture. Pour cela, nous comparons l'intensité[10] et le contraste[11] de photoluminescence (PL) de marqueurs en forme de QR code à base de QDs d'InP@ZnS et de NPs de SiO_2-InP@ZnS, sans pour autant chercher à atteindre la largeur minimale L_{min}.

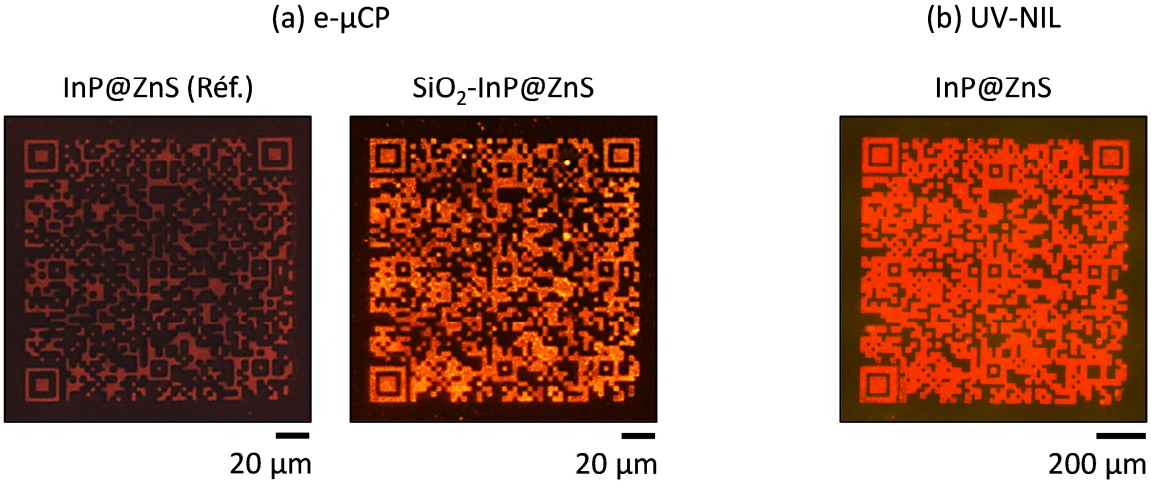


Figure V.3 : Images de microscopie optique de fluorescence de marqueurs en forme de QR code structurés (a) par e-µCP et (b) par UV-NIL dans des conditions d'élaboration optimisées. La couleur obtenue sur l'image (b) a été ajustée numériquement pour ne pas faire apparaître de saturation et pour proposer une comparaison visuelle qualitative.

La Figure V.3 présente des marqueurs élaborés par e-µCP et par UV-NIL en appliquant les paramètres optimisés (cf. chapitres III et IV correspondants) pour obtenir les intensités et contrastes de PL les plus élevés. Par la suite, les valeurs d'intensité et de contraste que nous prenons comme références correspondent à celles du QR code réalisé par e-µCP avec des QDs d'InP@ZnS.

Grâce à la stratégie d'assemblage dense, 3D et sélectif, le marqueur réalisé par e-µCP avec des NPs hybrides de SiO_2-InP@ZnS présente une intensité et un contraste respectivement 7,6 et 2,6 fois plus important que le marqueur de référence.

Avec la technique d'UV-NIL, le QR code obtenu comportant des modules de 50 µm de hauteur offre une intensité exacerbée par un facteur 1880 et un contraste amélioré par un facteur 2,2 par rapport à celui de référence.

[10] Mesure moyenne par unité de surface d'un niveau de rouge (pour le domaine du visible) ou d'un niveau de gris (pour le domaine de l'infrarouge proche) obtenu selon le système de codage informatique des couleurs RGB sur des images de microscopie optique de fluorescence.
[11] Rapport entre intensité de PL sur motif et intensité de PL hors motif.

Il est important de remarquer que, malgré une intensité très largement supérieure obtenue avec le procédé d'UV-NIL, le contraste du QR code correspondant est équivalent à celui du QR code obtenu avec des NPs hybrides. Cela est dû à la présence de la couche résiduelle de composite également photoluminescente qu'il est nécessaire de minimiser (cf. section IV.3.2.2).

En conclusion, quelle que soit la technique d'élaboration employée, les contrastes des marqueurs réalisés sont du même ordre de grandeur et suffisants pour permettre un décodage facile de QR codes. Cependant, l'élaboration par UV-NIL permet d'accéder à une plage d'intensité de photoluminescence nettement plus importante, ce qui autorise une modulation supplémentaire du niveau « *covert*[12] » du marquage.

V.2.3. Photostabilité

La photostabilité est un des critères importants du cahier des charges (cf. section I.1.4.3), en particulier au regard des produits sensibles liés aux applications militaires. Les marqueurs doivent en effet démontrer des performances robustes durables et ce dans des environnements hostiles (température élevée en particulier).

V.2.3.1. Résistance à la chaleur

Pour cette étude, plusieurs marqueurs identiques de type QR code à base de QDs d'InP@ZnS élaborés par UV-NIL ont été placés dans une enceinte climatique pendant 24 heures à des températures variables. La Figure V.4 présente l'état visuel des marqueurs avant et après ces tests de vieillissement thermique.

[12] Les marqueurs de type *covert* sont contrôlables au moyen d'un outil facilement utilisable et/ou transportable (loupe, source UV…) ; cf. section I.1.1.1.

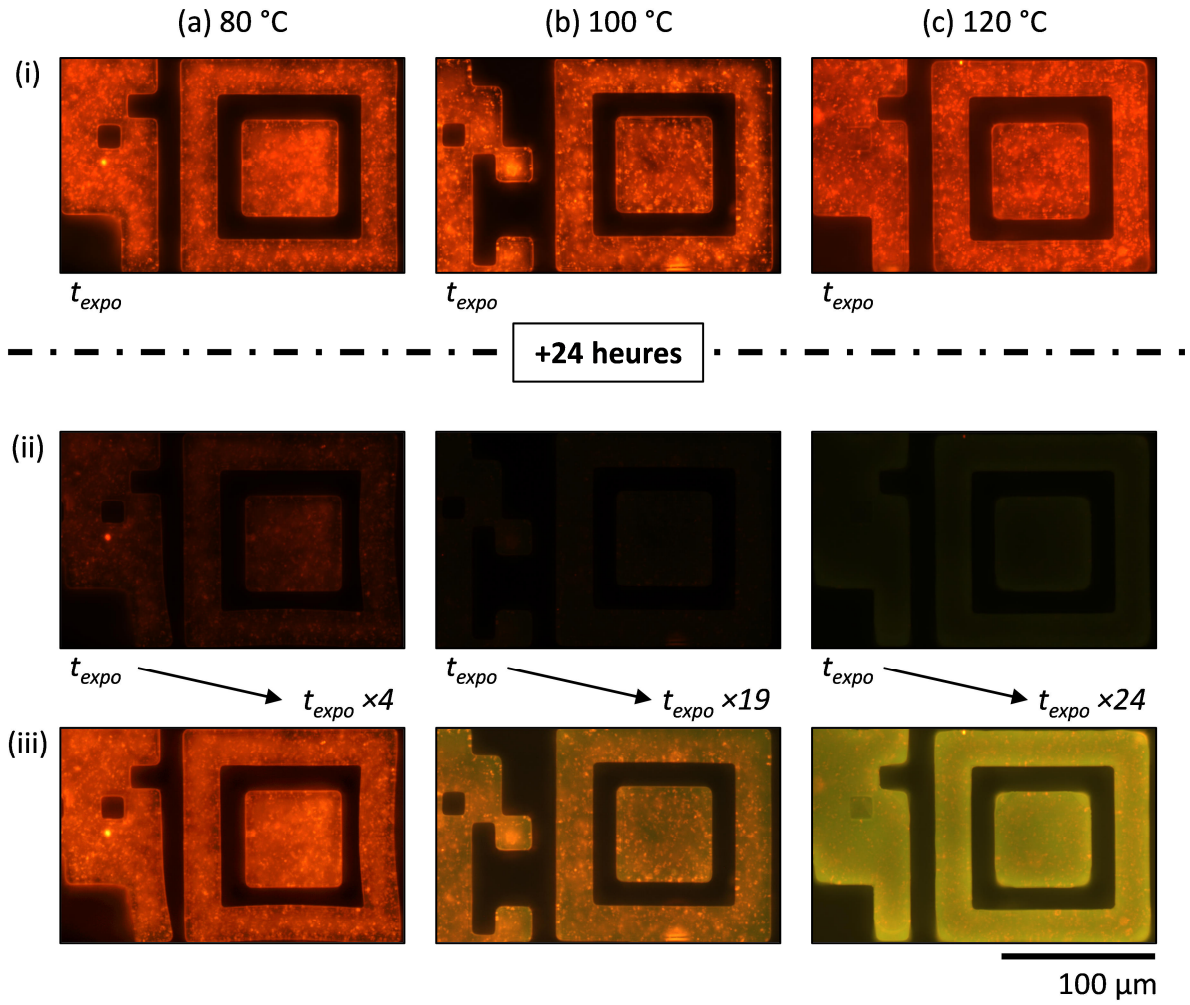


Figure V.4 : Images de microscopie optique de fluorescence de marqueurs à base de QDs d'InP@ZnS en forme de QR code microstructurés par UV-NIL, placés en vieillissement thermique à des températures variables : (i) avant vieillissement au temps d'exposition t_{expo}, (ii) après 24 heures de vieillissement au temps d'exposition t_{expo} et (iii) après 24 heures de vieillissement à des temps d'exposition plus élevés.

Pour chacune des températures étudiées, on observe entre les Figures V.4.i et V.4.ii une diminution qualitative de l'intensité de PL des marqueurs après le test de vieillissement (pour un même temps d'exposition t_{expo} de l'ordre de la centaine de millisecondes). Quantitativement, cette baisse d'intensité de PL (ou *quenching*) est de 77 %, 95 % et 93 % pour les températures respectives de 80, 100 et 120 °C. À partir des Figures V.4.ii, nous avons ensuite augmenté les temps d'exposition lors de l'imagerie optique, jusqu'à 2 secondes au maximum, afin de compenser cette baisse d'intensité de PL et de retrouver la valeur initiale d'avant le test de vieillissement (Figures V.4.iii). À 80 °C, l'intensité de PL initiale est retrouvée en multipliant le temps d'exposition par 4. En revanche, à partir de 100 °C, il n'est pas possible de regagner l'état de PL initial du marqueur, et l'extinction de PL est quasiment totale à 120 °C. Cette observation est due à la photostabilité moyenne des QDs d'InP@ZnS, reconnue pour être affectée par la chaleur [3,4], et non pas au procédé

d'élaboration du marqueur. En effet, d'après les spécifications obtenues auprès de son fabricant, la colle époxy vierge (référence EPO-TEK® OG142-87) résiste thermiquement jusqu'à des températures de 300 °C.

Afin de vérifier cette hypothèse, le même test de vieillissement thermique à 120 °C a été réalisé avec des QPs[13] à base de CdSe/CdS/ZnS de la société Nexdot, décrits comme présentant une meilleure résistance à la chaleur que celle des QDs classiques [5,6]. Ce test a également été réalisé avec un marqueur à base de colle époxy vierge pour servir de référence (Figure V.5 a).

[13] *Quantum Plates* (présentant un confinement quantique à une dimension contrairement aux QDs avec un confinement quantique à trois dimensions)

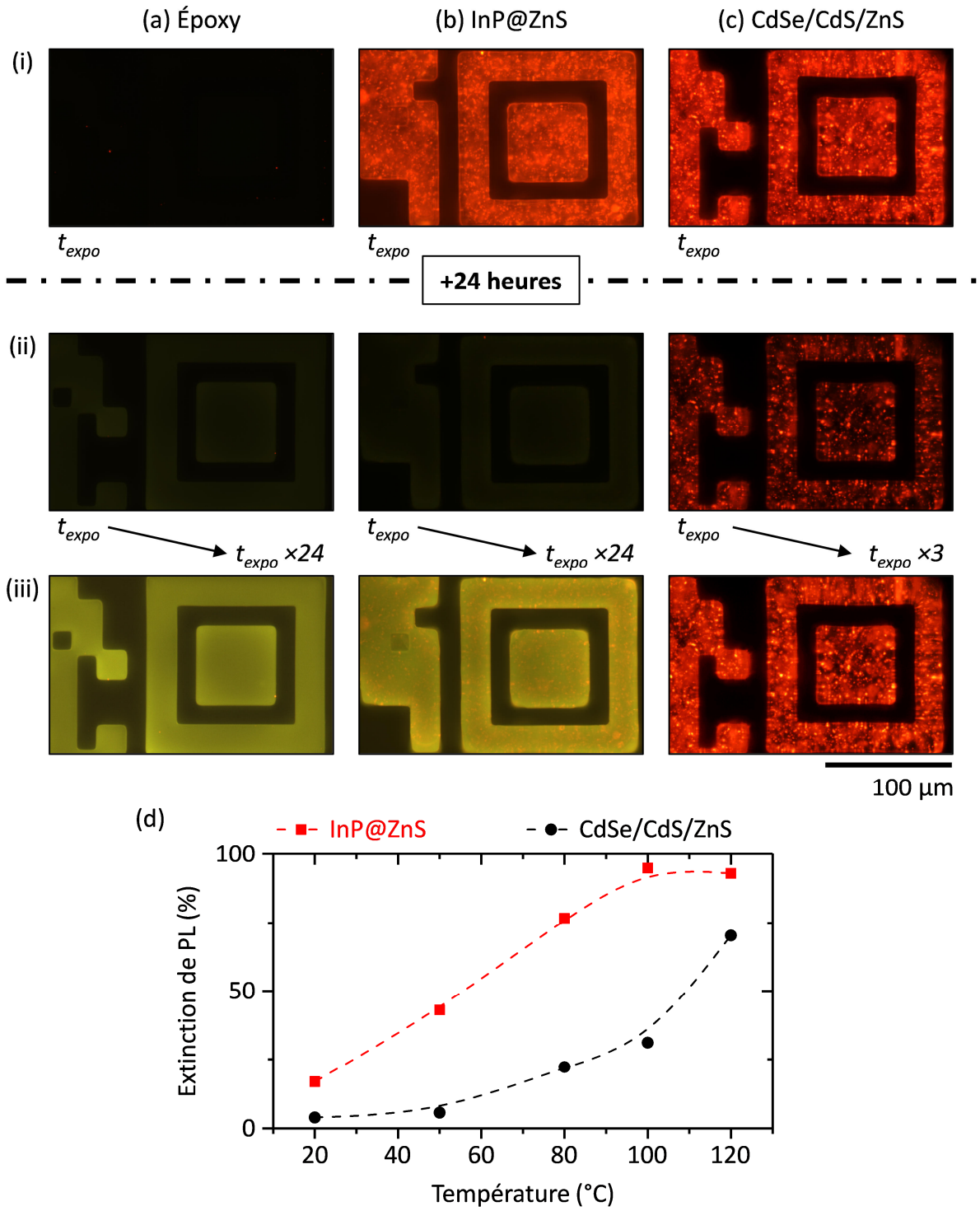


Figure V.5 : Images de microscopie optique de fluorescence de marqueurs en forme de QR code microstructurés par UV-NIL, placés en vieillissement thermique à 120 °C, à base de (a) colle époxy vierge, (b) QDs d'InP@ZnS et (c) QPs de CdSe/CdS/ZnS : (i) avant vieillissement au temps d'exposition t_{expo}, (ii) après 24 heures de vieillissement au temps d'exposition t_{expo} et (iii) après 24 heures de vieillissement à des temps d'exposition plus élevés. (d) Courbes de variation de l'extinction de PL du marqueur en fonction de la température du test de vieillissement pour les QDs d'InP@ZnS et les QPs de CdSe/CdS/ZnS.

Les Figures V.5.a révèlent l'apparition d'une émission de fluorescence dans le vert de la colle époxy vierge suite au test de vieillissement thermique. Un tel phénomène de photoluminescence spontanée dans le vert a déjà été rapporté dans la littérature pour des résines époxy chauffées à l'air : les travaux de Gallot-Lavallée *et al.* montrent ainsi l'apparition d'une émission centrée autour de 561 nm après chauffage à 100 °C d'une résine époxy réticulée [7]. Ils concluent que cette émission est liée à un phénomène de chimiluminescence due à l'oxydation d'un ou de plusieurs des composants de la résine époxy. C'est cette photoluminescence spontanée de l'époxy qui supplante celle des QDs d'InP@ZnS (phénomène déjà observé sur la Figure V.4.c).

Enfin, les Figures V.5.b et V.5.c montrent que les QPs de CdSe/CdS/ZnS résistent mieux que les QDs d'InP@ZnS à la température de 120 °C : une baisse de PL de « seulement » 70 % est en effet observée après le test de vieillissement, et il suffit de ne multiplier le temps d'exposition que par 3 lors de l'imagerie optique pour récupérer l'intensité de PL initiale du marqueur. La Figure V.4.d illustre cette même tendance pour les autres températures (les courbes en pointillés sont uniquement employées comme guide visuel).

Dans le cas des QDs d'InP@ZnS, la température maximale d'utilisation des marqueurs se situe donc entre 80 et 100 °C, limitée par leur photostabilité moyenne. En revanche, avec les QPs de CdSe/CdS/ZnS, il est possible de monter à plus de 120 °C sans dégradation significative.

Il est important de noter qu'au cours de l'ensemble de ces tests, nous n'avons jamais observé de dégradation significative de la morphologie du marqueur avec la température, qui aurait par exemple pu empêcher le décodage du QR code.

À partir de tous ces résultats, nous pouvons donc conclure que **par UV-NIL, la morphologie du marqueur n'est pas affectée jusqu'à des températures atteignant 120 °C, et que la baisse de l'intensité de PL du marqueur observée est principalement dépendante de celle des QDs utilisés dans la formulation du composite**, et non pas au procédé d'élaboration lui-même.

Dans la section V.3.1.2 de ce chapitre, nous démontrons l'intégration dans des titres d'identité de marqueurs réalisés par e-µCP. Ces marqueurs incorporés au sein de cartes plastiques en PVC[14] au cours de leur production dans une chaîne de fabrication ont subi l'application d'un pressage à chaud à 180 °C pendant une vingtaine de minutes. L'intensité de PL du marqueur avait dans ce cas également diminué mais ce dernier était toujours visible sous excitation optique, et sa morphologie était conservée. De fait, nous pouvons

[14] *Poly(Vinyl Chloride)* / Poly(chlorure de vinyle)

raisonnablement supposer que des tests de vieillissement thermique identiquement imposés à des **marqueurs élaborés par e-µCP donneraient des résultats similaires**.

V.2.3.2. Stabilité temporelle

Afin de quantifier la robustesse temporelle de la photoluminescence des marqueurs, l'évolution de leur intensité de PL a été mesurée sur plusieurs mois (Figure V.6). Trois marqueurs identiques avec des QDs d'InP@ZnS ont été élaborés par e-µCP : le premier a été placé à l'air, le deuxième dans une boîte à gants remplie d'argon, et le troisième a été recouvert d'une couche de colle époxy réticulée d'épaisseur millimétrique servant d'encapsulation puis placé à l'air. À titre de comparaison, deux marqueurs réalisés par UV-NIL avec des QDs d'InP@ZnS et des QPs de CdSe/CdS/ZnS ont été placés à l'air.

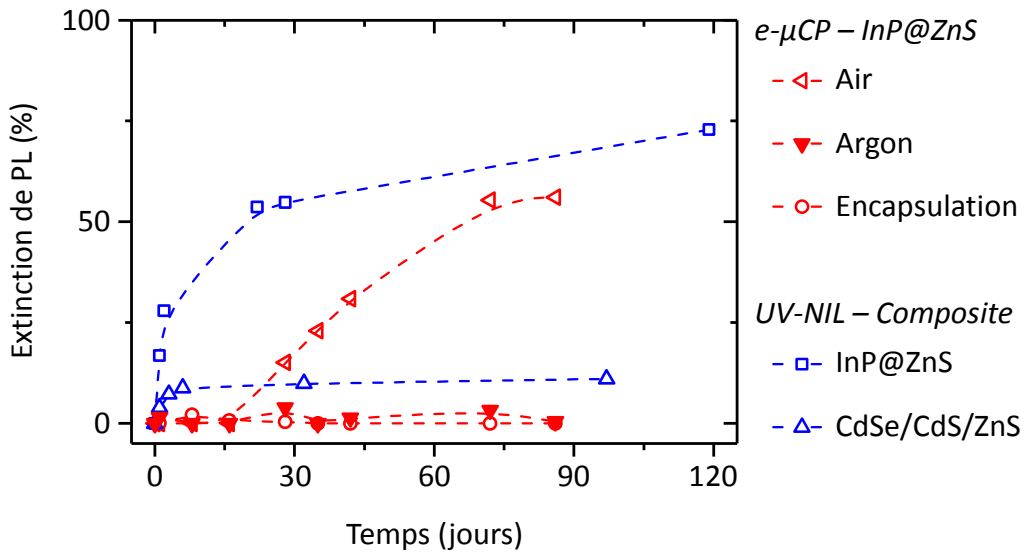


Figure V.6 : Courbes de variation de l'extinction de PL en fonction du temps de marqueurs à base de QDs d'InP@ZnS structurés par e-µCP (à l'air, sous argon et encapsulés) et de marqueurs microstructurés par UV-NIL à base de QDs d'InP@ZnS et de QPs de CdSe/CdS/ZnS.

Pour les marqueurs élaborés par e-µCP, on observe une diminution de PL allant jusqu'à 56 % au bout de 3 mois pour l'échantillon placé à l'air, alors qu'elle est quasiment nulle pour le marqueur stocké sous argon en boîte à gants et pour celui encapsulé. **Ces résultats démontrent la photostabilité à l'air limitée des QDs d'InP@ZnS, causée par la dégradation de la coquille de ZnS qui entraîne l'oxydation du cœur d'InP** [8,9].

Pour le marqueur élaboré par UV-NIL à partir de ces mêmes QDs d'InP@ZnS, la diminution de PL atteint jusqu'à 73 % au bout de 4 mois pour la même raison. Même incorporés dans le composite réticulé, les QDs semblent sensibles aux conditions ambiantes. Dans le cas du composite formulé avec les QPs de CdSe/CdS/ZnS, cette exposition à l'air

impacte peu le marqueur puisque la baisse de PL ne dépasse pas les 11 % même après 3 mois.

Comme pour la résistance à la chaleur, nous pouvons donc conclure que **la photostabilité dans le temps des marqueurs est principalement dépendante de celle des QDs utilisés, et ce pour les deux procédés d'élaboration de marqueurs**.

Enfin, il est important de noter que, dans toutes ces études de suivi temporel, l'extinction de PL n'est jamais totale et qu'il suffit d'augmenter le temps d'exposition et/ou la puissance de la source d'excitation pour compenser la perte de PL et continuer à déchiffrer le marqueur.

V.3. Intégration des marqueurs

L'intégration des marqueurs est un point différenciateur majeur entre les deux procédés. Comme explicité dans le chapitre I, les marqueurs élaborés par e-µCP nécessitent une première étape supplémentaire de transfert suivie d'une seconde étape d'intégration pour finalement adresser le produit à authentifier/tracer. À l'opposé, les marqueurs par UV-NIL sont directement intégrés à même la surface du produit. Cette section propose des exemples de réalisations concrètes de marqueurs intégrés sur différents produits « sensibles », la plupart étant directement rattachés au secteur de la Défense.

V.3.1. Intégration par e-µCP

V.3.1.1. L'étape indispensable de transfert

Une étape de transfert des marqueurs est nécessaire afin de s'affranchir du substrat de silicium dopé employé comme contre-électrode dans le procédé de nanoxérographie. Le protocole de transfert développé lors de précédents travaux de notre équipe [10–12] est schématisé sur la Figure V.7.

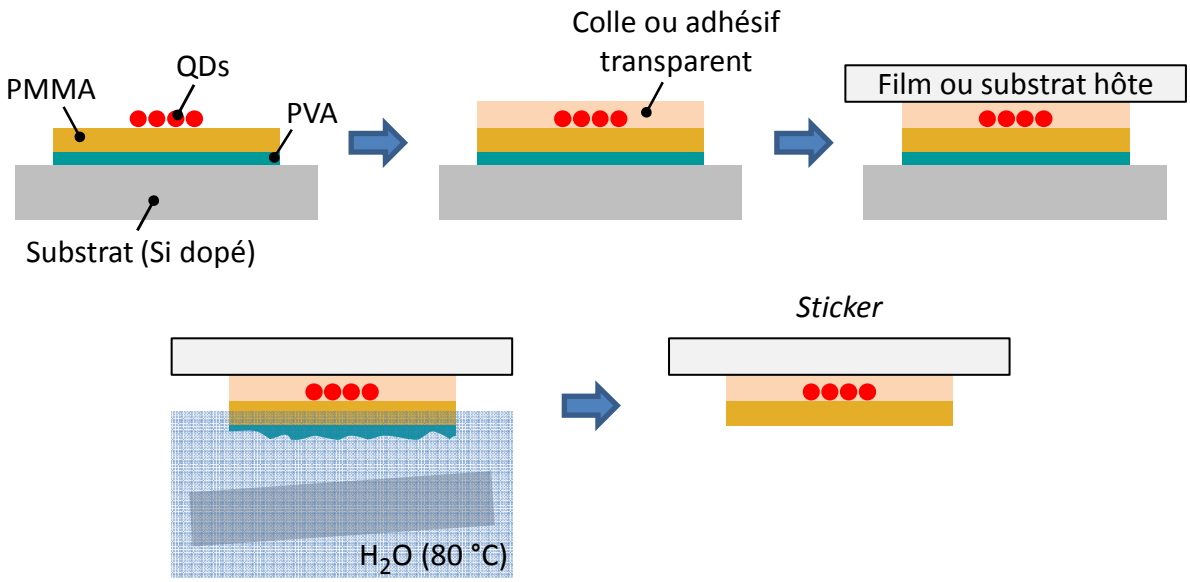


Figure V.7 : Schéma du protocole de transfert des marqueurs élaborés par e-µCP.

Une couche mince de poly(alcool vinylique) (PVA) hydrosoluble de 10 nm est préalablement déposée par *spin-coating* avant le dépôt de la couche mince d'électret (PMMA). La résistance du PVA aux solvants organiques lui permet de ne pas être dissous lors du dépôt de PMMA ni lors de l'étape de développement du motif de charges dans les solvants des dispersions colloïdales (comme l'hexane). Une fois les QDs assemblés et le marqueur réalisé, le substrat de fabrication est alors recouvert d'un adhésif quelconque transparent sur lequel est superposé un film plastique transparent hôte (par exemple, un

film de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)). L'ensemble est alors immergé dans un récipient d'eau distillée chauffée à 80 °C et soumise aux ultrasons pendant quelques minutes. La couche sacrificielle de PVA hydrosoluble est ainsi dissoute, ce qui permet de séparer le marqueur du substrat de silicium. Le marqueur final, au travers du film transparent hôte, est à présent disponible sur la forme d'un « *sticker* » à coller ou laminer sur la surface du produit d'intérêt.

V.3.1.2. Titres d'identité

Le nombre de procédures relatives à la fraude documentaire et/ou à l'identité est en augmentation (de 6,3 % entre 2014 et 2017) selon les rapports de 2019 du Ministère français de l'Intérieur et de l'ONDRP[15] [13]. Ces faux documents recouvrent plusieurs natures de fraudes, la contrefaçon étant la plus couramment utilisée (à hauteur de 50 % de tous les types de fraudes constatées par la police aux frontières). Notons que les documents officiels se présentent de plus en plus sous la forme de cartes thermoplastiques [14], comme c'est par exemple le cas du nouveau permis de conduire sécurisé délivré en France depuis 2013.

Dans le cadre du projet ANR NANOTAGGIN en collaboration avec la start-up Nanolike, nous avons travaillé à l'intégration de marqueurs au sein de telles cartes en polycarbonate (PC), PET ou poly(chlorure de vinyle) (PVC). Pour cela, nous nous sommes rapprochés des acteurs industriels ISRA, fabricant français de cartes plastiques, ainsi que SELP et ArjoWiggins Security, deux compagnies spécialisées dans la fabrication de documents sécurisés. Ces cartes sont généralement fabriquées par empilement d'une vingtaine de films polymères en PC, PET ou PVC pressés à chaud, typiquement soumis à une pression de 2000 kPa et à une température de 180 °C pendant une vingtaine de minutes.

Afin de permettre l'intégration des marqueurs dans des conditions idéales, l'idée a été de substituer l'une des premières couches de films polymères par le film hôte supportant le marqueur directement dans la chaîne de production sans aucune modification du procédé de fabrication des cartes (Figures V.8.a et V.8.b). L'incorporation du marqueur dans les premiers films de PVC et non simplement à la surface de la carte permet par ailleurs de le rendre indiscernable au toucher et de le protéger d'éventuelles abrasions mécaniques liées à son utilisation quotidienne. De plus, les différentes couches constituant la carte sont indissociables une fois qu'elles ont été laminées. De potentiels contrefacteurs auraient ainsi beaucoup plus de difficultés à atteindre le marqueur, à le modifier et/ou à le reproduire.

[15] Observatoire National de la Délinquance et des Réponses Pénales

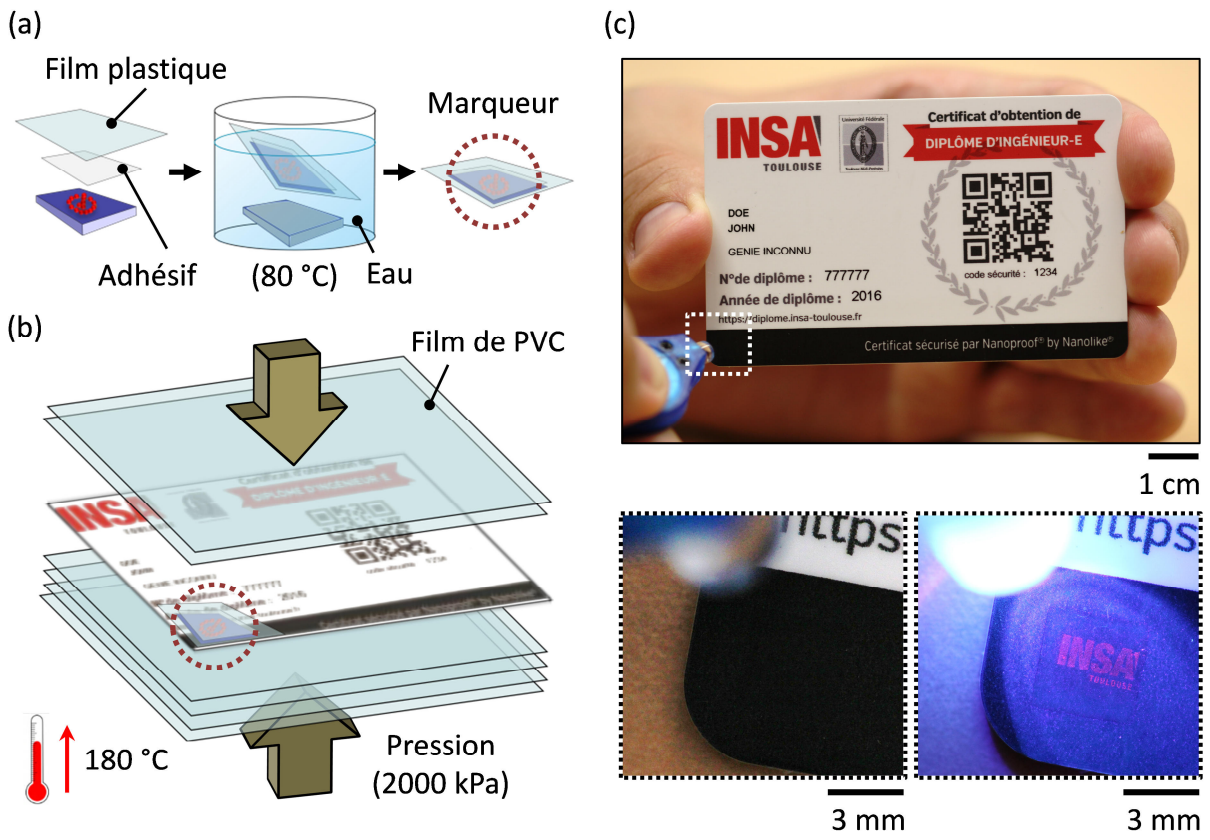


Figure V.8 : (a) Schéma du transfert d'un marqueur élaboré par e-µCP de son substrat de silicium vers un film plastique transparent hôte. (b) Schéma de l'intégration de ce marqueur transféré au cours du procédé de fabrication d'une carte en PVC. (c) Photographies d'un marqueur à base de QDs de CdSe@CdS en forme du logo de l'INSA intégré au sein d'une telle carte en PVC, sans et sous excitation optique *via* une LED bleue portative.

Un exemple concret d'intégration a ainsi été réalisé dans le cadre d'une commande de l'INSA[16] de Toulouse auprès de Nanolike pour la carte en PVC de certification d'obtention du diplôme d'ingénieur de l'école (Figure V.8.c). Le marqueur à base de QDs de CdSe@CdS représente le logo de l'INSA. Celui-ci est indiscernable visuellement sans excitation optique mais peut être révélé *via* une LED bleue portative. Après son intégration *via* ce procédé à pression et température élevées, la morphologie du marqueur est intacte et sa photoluminescence est clairement visible à l'œil. Cela confirme la photostabilité élevée de ce type de QDs déjà démontrée dans la littérature [15]. En revanche, on peut penser que l'utilisation de QDs d'InP@ZnS dans ce cadre aurait été plus critique car leur photoluminescence aurait probablement été fortement affectée par le passage à une température de 180 °C lors du laminage (observations rapportées dans la littérature [3,4] et dans les paragraphes précédents).

[16] Institut National des Sciences Appliquées

V.3.2. Intégration par UV-NIL

L'approche par UV-NIL a permis d'explorer l'intégration de marqueurs sur des produits dans des configurations *a priori* limitantes pour le procédé d'e-µCP. En effet, certains produits et surfaces ne sont pas compatibles avec un équipement de laminage (encombrement du produit, courbure apparente, tenue en température…) ou laissent apparaître de manière trop évidente l'empreinte du « *sticker* ».

V.3.2.1. Surfaces courbes

Les surfaces non planes, courbes ou à géométrie complexe de certains produits à marquer constituent souvent un défi pour les techniques d'élaboration de marqueurs sécurisés. Pourtant, de nombreux produits incurvés nécessitent d'être marqués, comme c'est le cas des composants électroniques [16–19] pouvant posséder des surfaces courbes telles que celles des condensateurs, diodes, résistances…

La Figure V.9 présente deux exemples de produits incurvés que nous avons marqués par le procédé d'UV-NIL : une bille en verre et un condensateur. Des marqueurs sous forme de QR codes de tailles millimétriques ont été directement élaborés sur chacun de ces objets. Ils sont clairement visibles à l'œil sous excitation. Ces résultats montrent que la flexibilité du moule en PDMS utilisé pour les fabriquer a permis de bien épouser la surface de chacun de ces objets.

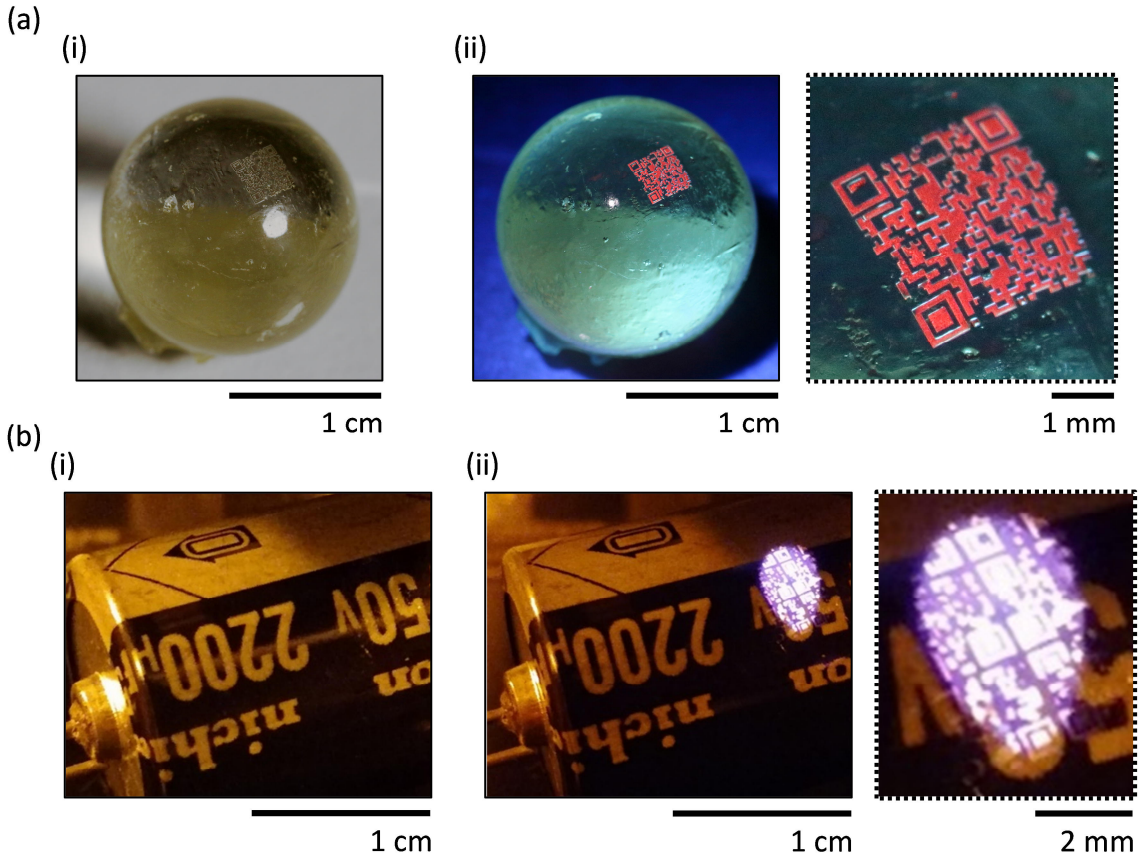


Figure V.9 : Photographies de marqueurs microstructurés par UV-NIL à base de QDs d'InP@ZnS en forme de QR codes, (i) sans et (ii) sous excitation optique (a) *via* une LED UV portative (365 nm) sur une bille en verre et (b) *via* une lampe blanche filtrée à 450 nm au travers d'un objectif de microscope optique sur un condensateur.

Pour les produits présentant une courbure marquée, il est nécessaire de maintenir une pression sur le moule en PDMS pendant toute la durée de la réticulation du composite, contrairement à une surface plane où aucune action mécanique n'est requise. Ce maintien peut se faire soit manuellement à l'aide d'un simple morceau d'adhésif, soit à l'aide d'un appareil industriel dédié. Dans le cas de la bille en verre, nous avons ainsi utilisé l'instrument commercial CNI (*Compact NanoImprint* de la société *NIL Technology*) que nous avions déjà employé pour la fabrication d'un timbre en COC par CFL et pour l'injection de charges par e-µCP (cf. chapitre II). La membrane souple en PTFE[17] de cet instrument, mise sous une pression de 400 kPa (4 bar), a en effet permis de maintenir en position le moule en PDMS. Cette mise en pression a été associée à une insolation UV simultanée par un réseau de LEDs UV afin de permettre la réticulation du composite (en 4 minutes sous une puissance de 1600 mW à 365 nm). Dans le cas du condensateur, une pression manuelle a été suffisante.

[17] PolyTétraFluoroÉthylène

V.3.2.2. Matériaux textiles

Les matériaux textiles constituent un autre type de surface souvent problématique à marquer par les diverses techniques d'élaboration de marqueurs existantes. De telles surfaces se retrouvent pourtant au sein d'une large gamme de produits contrefaits, notamment dans les textiles traditionnels (habillement, décoration… [20]) mais également dans les textiles dits « techniques », tels que le papier des billets de banque, les matériaux composites à renfort textile, les textiles médicaux, militaires… En particulier, le masque chirurgical est un exemple de matériau textile constituant un équipement de protection médicale dont la contrefaçon est en forte croissance depuis la pandémie liée à la Covid-19. En effet, la forte et rapide demande en masques chirurgicaux au niveau international s'est aussi traduite par une réelle opportunité économique pour les contrefacteurs. Ainsi, au cours de l'année 2020, Interpol a rapporté la saisie de 34000 masques contrefaits et donc potentiellement dangereux pour leurs utilisateurs [21].

La Figure V.10 montre un exemple de marquage que nous avons réalisé par UV-NIL sur un masque chirurgical. Nous avons intégré ce marqueur sous la forme du logo du laboratoire LPCNO au niveau de la zone de collage de l'élastique de maintien du masque. La problématique que nous avons rencontrée pour marquer ce produit (ainsi que les surfaces fibreuses de manière générale) par notre procédé d'UV-NIL est liée à l'espacement entre les fibres constituant la maille du matériau textile. En effet, nous avons constaté que le composite déposé sous forme de gouttes imbibe le textile avant qu'il ne puisse être proprement microstructuré par UV-NIL. Pour résoudre ce problème, nous avons préalablement déposé quelques gouttes de colle époxy vierge sur le masque afin d'imbiber et saturer les fibres sur la zone à marquer, que nous avons ensuite fait réticuler sous un rayonnement UV. Cette étape préalable permet de générer une surface lisse et non fibreuse sur laquelle nous avons élaboré un marqueur suivant le procédé manuel d'UV-NIL.

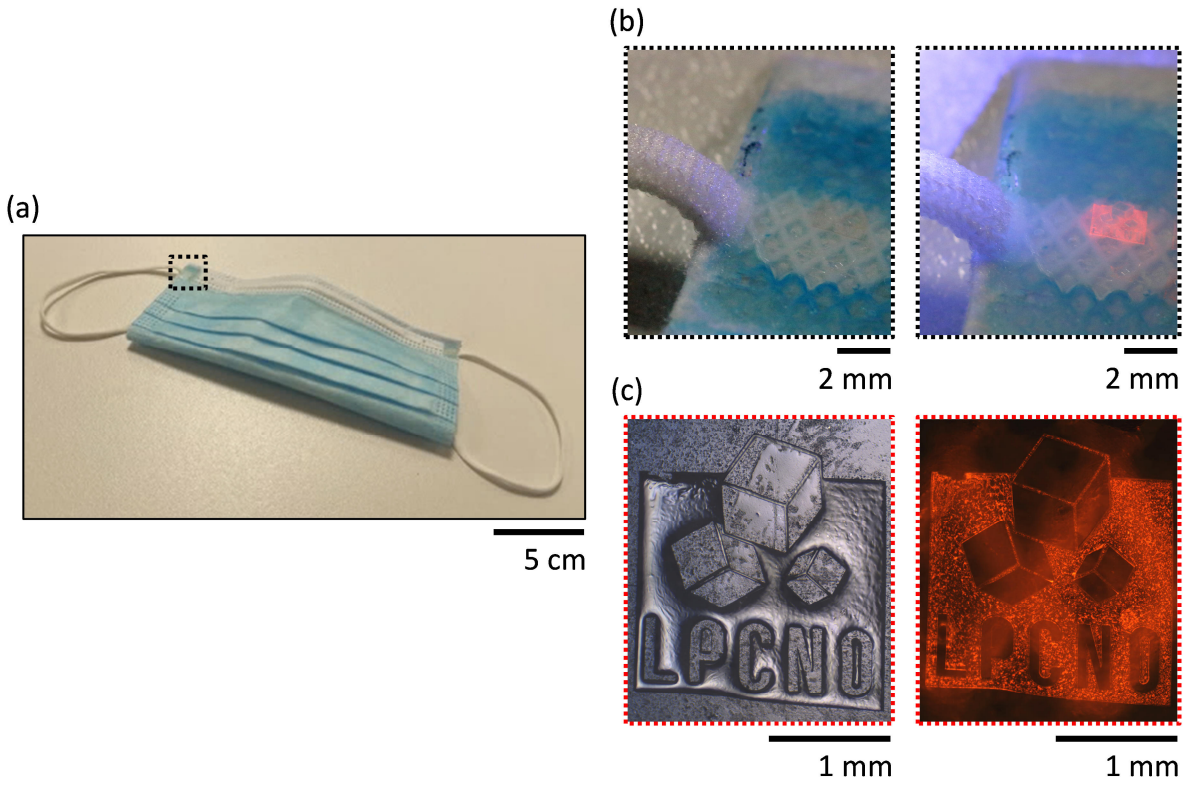


Figure V.10 : (a) et (b) Photographies d'un marqueur microstructuré par UV-NIL à base de QDs d'InP@ZnS en forme du logo du LPCNO sur un masque chirurgical, sans et sous excitation optique *via* une LED UV portative. (c) Images de microscopie optique en champ clair et de fluorescence du marqueur.

Nous avons rencontré la même problématique pour marquer des circuits imprimés (*Printed Circuit Board* ou PCB) car ils sont principalement constitués de trames de fibres de verre plus ou moins espacées. La solution de saturation de la surface fibreuse fonctionne également dans ce cas. Une autre alternative est aussi envisageable : déposer préalablement un vernis (ou laque) sur la zone du circuit imprimé à marquer, toujours dans l'objectif d'obtenir une surface lisse et non fibreuse sur laquelle microstructurer le marqueur. Cette option présente l'avantage d'être facilement implémentable dans la chaîne de production d'un circuit imprimé, puisque leur finition se fait généralement en recouvrant les soudures par un vernis (principalement pour assurer une protection des pistes lors du soudage des composants et contre l'oxydation et l'humidité).

V.3.2.3. Munitions pour armes à feu

Selon les rapports du GRIP[18], la traçabilité des munitions est encore aujourd'hui insuffisante et incomplète, notamment à cause de leur taille réduite qui limite la quantité d'informations pouvant être gravées sur leur surface [22–25]. Le marquage employé doit

[18] Groupe de Recherche et d'Information sur la Paix et la sécurité

être particulièrement robuste mécaniquement pour supporter les transferts, les modifications et surtout l'utilisation des munitions.

Pour évaluer notre solution dans ce contexte, nous nous sommes ainsi rapprochés du laboratoire de l'INPS[19] de Toulouse. Ce dernier nous a fourni des munitions adaptées et nous a permis de réaliser des tirs d'essais des munitions une fois marquées, en conditions réelles, avec la collaboration de la section balistique du laboratoire. La Figure V.11 présente les résultats obtenus.

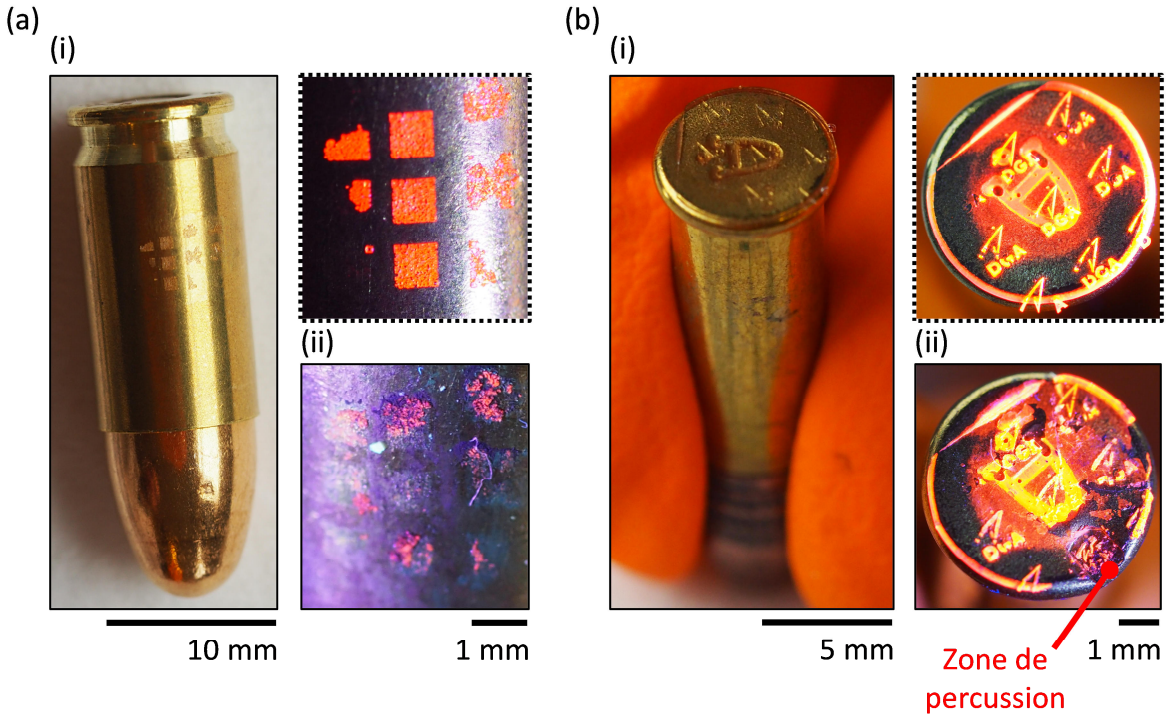


Figure V.11 : Photographies de marqueurs microstructurés par UV-NIL à base de QDs d'InP@ZnS sur des munitions pour armes à feu, sans et sous excitation optique *via* une LED UV portative, (i) avant et (ii) après le tir d'essai de la munition : (a) en forme de QR code sur le flanc de la douille d'une cartouche et (b) en forme du logo de la DGA sur le culot de la douille d'une cartouche.

Deux zones différentes de la douille d'une cartouche ont été marquées manuellement par UV-NIL : le flanc (Figure V.11.a) et le culot (Figure V.11.b). Dans chacun des cas, nous avons spécifiquement demandé à l'expert balistique de ne pas prendre de mesure particulière lors de la manipulation de la munition marquée et de son placement dans le chargeur de l'arme, afin de contrôler la résistance du marqueur lors d'une utilisation standard de la munition. Les douilles ont finalement été récupérées après le tir d'essai sur le stand de tir. La Figure V.11.a.ii montre que les marqueurs apposés sur le flanc n'ont pas résisté au tir. Cela confirme que les microrayures présentes à l'intérieur du canon de l'arme

[19] Institut National de Police Scientifique

(servant à stabiliser la trajectoire de la balle) les ont fortement dégradés. On note aussi sur la Figure V.11.b.ii que la pointe du percuteur a complètement endommagé le marqueur « DGA[20] » au niveau de la zone de percussion, alors que les autres sont restés intacts.

En plaçant le marqueur au bon endroit sur la douille (plus au centre par exemple), il a été possible de le déchiffrer même après le tir de la munition. Ce résultat positif a fortement intéressé l'équipe de science forensique du laboratoire de l'INPS, puisqu'un marqueur en forme de QR code incluant des informations de traçabilité, une fois retrouvé sur une scène d'infraction, pourrait notamment faciliter le travail d'investigation des enquêteurs.

V.3.2.4. Composants électroniques

Au travers des exemples d'intégration précédents, on remarque que la topographie des marqueurs reste toujours discernable au toucher et visuellement en fonction des conditions d'exposition lumineuse (intensité de la source lumineuse, angle d'incidence…). Pourtant, comme explicité dans le chapitre I, un marqueur devrait idéalement être indétectable afin d'éviter qu'il soit volontairement dégradé mécaniquement et/ou que des contrefacteurs puissent le reproduire par rétro-ingénierie. De telles solutions sont activement recherchées, d'autant plus dans le domaine de la microélectronique qui est de plus en plus la cible des contrefacteurs [17].

La Figure V.12 présente une solution de camouflage topographique de marqueurs qu'il est possible de réaliser dans ce domaine.

[20] Direction Générale de l'Armement

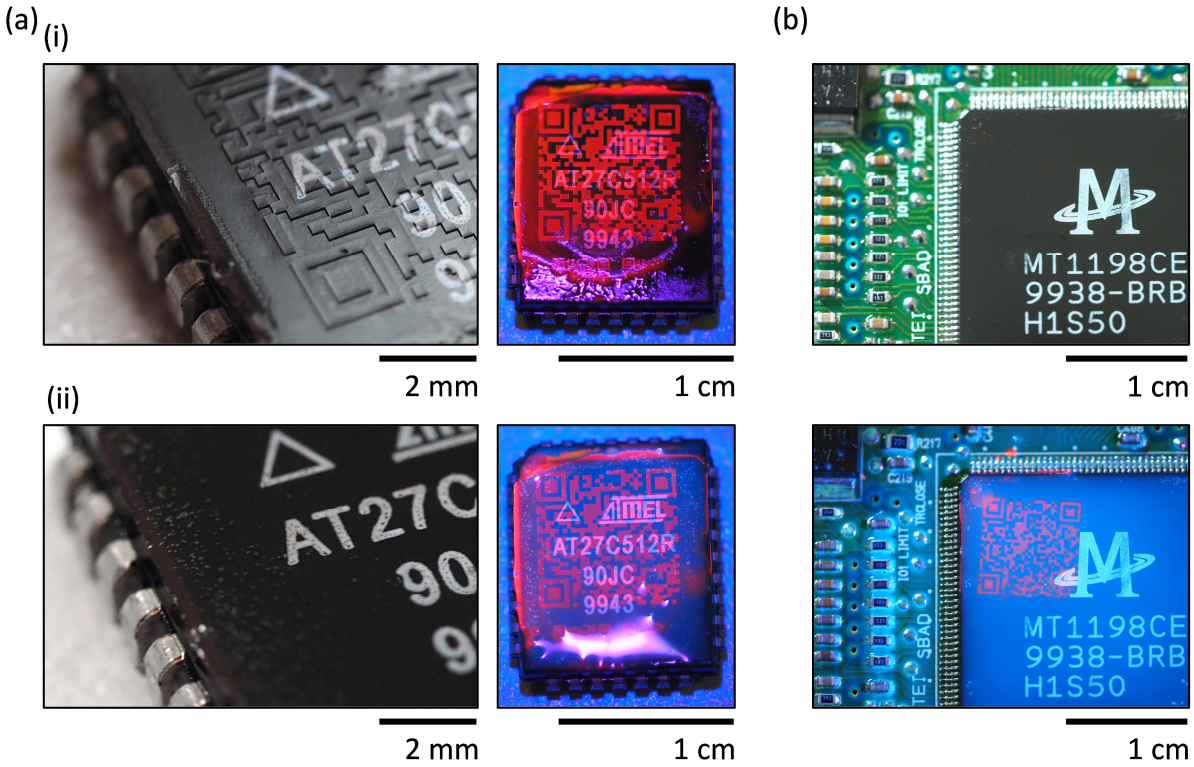


Figure V.12 : Photographies de marqueurs microstructurés par UV-NIL à base de QDs d'InP@ZnS en forme de QR code sur des boîtiers de circuits intégrés, sans et sous excitation optique *via* une LED UV portative : (a) sur un boîtier indépendant (i) avant et (ii) après laquage du marqueur et (b) sur un boîtier soudé sur un circuit imprimé et laqué après marquage.

Le boîtier de circuit intégré de la Figure V.12.a.i a été marqué manuellement par UV-NIL. En éclairage rasant, les modules du QR code sont discernables visuellement et détectables au toucher, notamment à cause de la hauteur des motifs de 50 µm. Pour les camoufler, nous avons choisi de tester une laque couramment utilisée comme vernis pour protéger les composants électroniques et les circuits imprimés des agressions environnementales (référence CPL200H de la société Electrolube). Après application de ce vernis par spray pendant quelques secondes, le marqueur n'est plus détectable ni visuellement sans l'excitation appropriée ni au toucher (Figure V.12.a.ii). Sa photoluminescence est conservée et la définition des motifs reste intacte même après cette étape de laquage.

Le même procédé de laquage a été réalisé sur un boîtier soudé sur un circuit imprimé (Figure V.12.b), ce qui montre que le camouflage du marqueur peut être réalisé à tout moment de la chaîne de production d'un circuit électronique, de la fabrication de ses composants électroniques à leur interconnexion sur le PCB. À titre d'information, selon les experts du laboratoire de l'INPS, un tel laquage pourrait tout aussi bien être réalisé sur les munitions marquées au cours de l'exemple précédent.

V.4. Bilan : deux procédés complémentaires

Le Tableau V.1 récapitule les différentes caractéristiques des deux procédés d'élaboration de marqueurs utilisés.

	e-µCP		UV-NIL	
Temps de préparation	+		+++	
Temps d'exécution	Rapide : de l'ordre de quelques minutes			
Difficulté de mise en œuvre	++		+	
Versatilité	Oui			
Photostabilité	Dépendante des QDs utilisés			
Intégration du marqueur	Transfert nécessaire		Intégration directe	
Marqueur de type QR code	Assemblage de QDs	Assemblage de SiO_2-QDs	Hauteur de motif = 5,0 µm	Hauteur de motif = 50 µm
Taille des motifs (µm)	2	3	8	22
Intensité max de PL (u.a.)	PL	PL × 8	PL × 232	PL × 1880
Contraste de PL (u.a.)	14	36	4	31

Tableau V.1 : Caractéristiques des procédés d'élaboration de marqueurs par e-µCP et par UV-NIL.

À partir de ces principales caractéristiques, nous pouvons considérer que les deux procédés répondent aux critères du cahier des charges établi dans le cadre de ces travaux et adressent des applications complémentaires. Ainsi, on privilégiera l'un ou l'autre des procédés en tenant préalablement compte des points suivants :

- L'élaboration par e-µCP est plus coûteuse et nécessite un savoir-faire plus complexe, mais, de fait, les contrefacteurs auront plus de difficultés à le reproduire par rétro-ingénierie contrairement à l'élaboration par UV-NIL.

- Les deux procédés peuvent être intégrés au sein de la chaîne de production industrielle du produit à marquer. En revanche, à cause de l'étape indispensable de

transfert du marqueur sur un film plastique hôte après son élaboration par e-µCP, ce procédé ne permet pas de marquer le même type de produits/surfaces que celui par UV-NIL (on peut notamment penser aux matières textiles).

- Les deux procédés sont versatiles à tout type de NPs colloïdales synthétisées dans des conditions similaires à celles des QDs utilisés dans ces travaux. Les deux types d'émissions de photoluminescence souhaitées pour obtenir deux niveaux de sécurité différents sont donc accessibles avec les deux procédés : un premier type d'émission « facile » à détecter dans le domaine du visible (de type *covert* « simple »), par exemple avec les QDs d'InP@ZnS ne nécessitant qu'une lampe bleue ou UV pour être détectés, et un deuxième type d'émission « camouflée » dans le domaine de l'infrarouge proche (de type *covert* « expert »), par exemple avec les QDs de PbS nécessitant un capteur infrarouge pour être détectés.

- Le niveau de sécurité *covert* peut par ailleurs être modulé par rapport à l'intensité de photoluminescence du marqueur. Cela permet de générer un marqueur très peu luminescent (et donc difficile à détecter sans une puissance d'excitation élevée) ou un marqueur très luminescent (et donc très facile à détecter même avec une petite LED portative). Le procédé d'UV-NIL permet d'accéder à une plage d'intensité de photoluminescence nettement plus importante que celui d'e-µCP.

- Le niveau *covert* peut également être modulé par rapport à la taille du marqueur : un marqueur micrométrique est ainsi plus difficile à détecter qu'un marqueur millimétrique. Ces deux possibilités sont offertes par les deux procédés, mais une plus petite taille de marqueur (et donc une plus grande quantité d'informations pour une surface donnée) avec des modules de QR code de dimensions latérales de 2-3 µm, n'est accessible que par e-µCP.

- La morphologie des marqueurs élaborés par les deux protocoles résiste à des températures élevées (tests réalisés jusqu'à 120 °C). Une diminution de la photoluminescence des marqueurs, inhérente aux QDs utilisés, existe mais n'est pas rédhibitoire.

V.5. Références

[1] L. Ressier *et al.*, How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **8,** 487–491 (2009).

[2] E. Palleau, Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2011).

[3] C. E. Rowland *et al.*, Thermal Stability of Colloidal InP Nanocrystals: Small Inorganic Ligands Boost High-Temperature Photoluminescence. *ACS Nano* **8,** 977–985 (2014).

[4] S. Koh *et al.*, Enhanced thermal stability of InP quantum dots coated with Al-doped ZnS shell. *J. Chem. Phys.* **151,** 144704 (2019).

[5] C. E. Rowland *et al.*, Elevated Temperature Photophysical Properties and Morphological Stability of CdSe and CdSe/CdS Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. Lett.* **9,** 286–293 (2018).

[6] M. Nasilowski *et al.*, Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. *Chem. Rev.* **116,** 10934–10982 (2016).

[7] O. Gallot-Lavallée *et al.*, Curing and post-curing luminescence in an epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* **100,** 1899–1904 (2006).

[8] K. D. Wegner *et al.*, Influence of the Core/Shell Structure of Indium Phosphide Based Quantum Dots on Their Photostability and Cytotoxicity. *Frontiers in Chemistry* **7,** 466 (2019).

[9] C. K. De *et al.*, Suppressed Blinking under Normal Air Atmosphere in Toxic-Metal-Free, Small Sized, InP-Based Core/Alloy-Shell/Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **10,** 4330–4338 (2019).

[10] R. Diaz *et al.*, High-throughput fabrication of anti-counterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography. *Nanotechnology* **25,** 345302 (2014).

[11] P. Moutet, Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2014).

[12] L. Ressier *et al.*, Brevet FR 13 52092 déposé en France le 08/03/2013 - Extension PCT N° PCT/IB2014/059308 déposée le 27/02/2014.

[13] A. Langlade, Éléments de connaissance sur la fraude aux documents et à l'identité en 2017. *La Note de l'ONDRP* (2019).

[14] D. Poirot, Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2017).

[15] B. T. Diroll *et al.*, High-Temperature Photoluminescence of CdSe/CdS Core/Shell Nanoheterostructures. *ACS Nano* **8,** 6466–6474 (2014).

[16] M. Pecht *et al.*, Bogus: electronic manufacturing and consumers confront a rising tide of counterfeit electronics. *IEEE Spectrum* **43,** 37–46 (2006).

[17] L. Bossuet, Lutte contre le vol, la copie et la contrefaçon des circuits intégrés. *Techniques de l'Ingénieur* (2020).

[18] C. Gorman, Counterfeit chips on the rise. *IEEE Spectrum* **49,** 16–17 (2012).

[19] M. Pecht, The Counterfeit Electronics Problem. *Open Journal of Social Sciences* **1,** 12–16 (2013).

[20] C. May, Transnational Crime and the Developing World. *Global Financial Integrity* (2017).

[21] A. Bracci *et al.*, The COVID-19 online shadow economy. arXiv:2008.01585v2 (Cornell University) (2020).
[22] P. Martinot *et al.*, La traçabilité des munitions. *Les rapports du GRIP* (2008).
[23] C. Gramizzi, Le traçage des armes sur les lieux de conflits - Leçons et perspectives. *Les rapports du GRIP* (2014).
[24] P. Martinot, Les munitions au coeur des conflits - État des lieux et perspectives. *Les rapports du GRIP* (2008).
[25] I. Berkol, Marquage, enregistrement et traçage des armes légères et de petit calibre : projet de convention. *Les rapports du GRIP* (2004).

Conclusion

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe *Nanotech* du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) et financés par l'Agence de l'Innovation de Défense (AID), service à compétence nationale rattaché à la Direction Générale de l'Armement (DGA) du ministère français des Armées. Ils ont porté sur l'élaboration de marqueurs photoluminescents à base de *quantum dots* (QDs) colloïdaux pour la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité combinées de produits sensibles, notamment liés au domaine de la Défense. Un des critères était d'offrir plusieurs niveaux de sécurité/lecture des marqueurs.

Pour répondre au cahier des charges défini, des QDs d'InP@ZnS émettant dans le visible (630 nm environ) et des QDs de PbS émettant dans l'infrarouge proche (1300 nm environ) ont été choisis comme briques de base. Deux approches ont été étudiées pour élaborer des marqueurs « graphiques » sécurisés de type QR code[1] à base de ces QDs : l'assemblage dirigé des QDs par nanoxérographie par *microcontact printing* électrique (e-µCP) et la microstructuration d'un composite à base des QDs par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL).

Le premier procédé d'élaboration, la nanoxérographie par e-µCP, développé par l'équipe *Nanotech* depuis quelques années, a nécessité diverses adaptations et améliorations pour répondre à la problématique posée. Celles-ci ont été menées sur chacune des deux étapes successives du procédé : l'injection de charges électrostatiques par e-µCP permettant de définir le motif de charges sous la forme du marqueur souhaité, et le développement dans la dispersion colloïdale conduisant à l'assemblage électrostatique dirigé des QDs choisis sur ce motif de charges.

Jusqu'alors, les timbres en PDMS[2] réticulé métallisé usuellement utilisés en e-µCP présentaient certains défauts inhérents au matériau utilisé, qui conduisaient dans notre cas d'application à leur vieillissement prématuré et à des assemblages de QDs altérés. Pour solutionner cette problématique, nous avons développé une nouvelle génération de timbres d'e-µCP en *Cyclic Olefin Copolymer* (COC) métallisé élaborés en combinant la technique de CFL[3] et une métallisation par IBS[4]. Les timbres ainsi obtenus présentent une surface métallisée parfaitement lisse sans aucune déformation de surface, un affaissement très limité et une longévité au moins 20 fois supérieure à celle des timbres en PDMS réticulé métallisé. Cette alternative robuste pour l'injection de charges par e-µCP permet désormais

[1] *Quick Response* code
[2] *Poly(DiMethylSiloxane)* / Poly(diméthylsiloxane)
[3] *Capillary Force Lithography* / Lithographie par Force Capillaire
[4] *Ion-Beam Sputtering* / pulvérisation par faisceaux d'ions

de générer en moins d'une minute des réseaux de motifs de charges de tailles latérales allant de 2 µm à plusieurs centaines de micromètres, sur des surfaces de dimensions allant jusqu'à celles d'un wafer de 4 pouces de diamètre.

La deuxième étape de développement du procédé de nanoxérographie a elle aussi été optimisée de façon à obtenir des assemblages denses, multicouches (3D) et sélectifs des deux types de QDs choisis *via* la force diélectrophorétique, permettant de maximiser l'intensité et le contraste de photoluminescence (PL) des marqueurs. La synthèse chimique des QDs colloïdaux a ainsi été conduite de façon à minimiser leur charge effective et la quantité de ligands libres en solution *via* des étapes de lavage, dans un solvant de dispersion de permittivité relative faible (l'hexane). L'ajustement des paramètres expérimentaux liés à cette étape n'a cependant permis d'obtenir des assemblages denses de QDs d'InP@ZnS et de PbS que de quelques couches d'épaisseur. Un système colloïdal alternatif a alors été imaginé : des nanoparticules (NPs) hybrides de SiO_2-QDs. Obtenu par greffage des QDs sur des NPs de SiO_2 de 50 nm de diamètre servant de « vecteurs », ce système, beaucoup plus sensible aux forces diélectrophorétiques générées par les motifs de charges, a permis d'atteindre des épaisseurs de dépôt de l'ordre du micromètre correspondant à 34 couches. Une fois les paramètres optimisés, nous avons prouvé que l'intensité et le contraste de PL des assemblages hybrides de SiO_2-InP@ZnS étaient amplifiés d'un facteur 8 et 2,6 respectivement par rapport à ceux obtenus avec des QDs d'InP@ZnS.

Le développement du second procédé, la microstructuration d'un composite à base des QDs par UV-NIL, a débuté dans le cadre de cette thèse et n'avait à notre connaissance jamais été utilisé pour élaborer des marqueurs sécurisés. Il nécessite la formulation d'un composite obtenu en incorporant les QDs dans une colle époxy réticulable sous rayonnement UV. Une goutte de ce composite est ensuite déposée à même la surface du produit à marquer et un moule en PDMS réticulé préalablement microstructuré vient créer le motif du marqueur souhaité par UV-NIL.

Nous avons ajusté le pourcentage massique de QDs d'InP@ZnS et de PbS au sein du composite à hauteur de 4 % afin de maximiser les propriétés de PL des marqueurs tout en conservant une capacité de réticulation par photopolymérisation ainsi qu'une rigidité (module de stockage de 2 MPa) équivalentes à celles de la colle époxy vierge. La réticulation complète d'un marqueur est alors obtenue en 50 secondes environ avec une irradiance du rayonnement UV à 1000 $mW.cm^{-2}$.

Nous avons démontré que suite à l'UV-NIL, la présence du fond résiduel rémanent de 1 µm d'épaisseur affectait le contraste de PL et donc la détection nette des marqueurs. Cela a imposé une hauteur minimale des motifs de l'ordre de 5 µm. Ce procédé a par ailleurs permis une modulation de l'intensité de PL des marqueurs par variation de la hauteur des motifs (jusqu'à 50 µm).

Une fois optimisées, nous avons finalement comparé les performances de ces deux approches d'élaboration de marqueurs sécurisés, toutes deux compatibles avec une implémentation industrielle sur des chaînes de production, et mis en œuvre l'intégration concrète de marqueurs sur des produits sensibles.

L'e-µCP permet d'accéder à une taille de motifs plus petite que l'UV-NIL : dans le cadre d'un QR code, la taille latérale minimale d'un module lisible obtenu par e-µCP est de 2-3 µm contre 8 µm pour l'UV-NIL. Cela autorise un codage d'informations de 2,7 à 4 fois supérieur pour une même surface finale marquée.

L'UV-NIL permet d'accéder à une plage d'intensité de PL nettement plus importante que l'e-µCP : l'intensité maximale obtenue par UV-NIL pour une hauteur de motif de 50 µm est 1880 fois supérieure à celle obtenue par e-µCP avec les assemblages de QDs de quelques couches d'épaisseur.

L'étape d'intégration des marqueurs sur des produits dans le cas de l'approche par e-µCP n'est pas directe : elle nécessite de se libérer du substrat de silicium (servant de contre-électrode dans le procédé de nanoxérographie) en imposant une étape supplémentaire de transfert vers un film hôte. En partenariat avec la société Nanolike, cette solution a été déployée avec succès pour l'authentification des diplômes d'ingénieurs de l'INSA[5] de Toulouse. Néanmoins, un tel transfert génère des restrictions sur les équipements à employer, les produits et configurations des surfaces à marquer. Le procédé d'UV-NIL, quant à lui, permet de s'affranchir de ces limitations en offrant une intégration directe et robuste sur des surfaces de configuration complexe (courbe, verticale…) de produits/matériaux hétéroclites. De telles possibilités ont été illustrées en intégrant des marqueurs élaborés par UV-NIL sur divers produits :

- des masques chirurgicaux, confirmant une bonne intégration sur des matières fibreuses souvent compliquées à adresser.
- des munitions de petits calibres pour armes à feu, en partenariat avec l'INPS[6] de Toulouse : ces marqueurs ont prouvé leur résistance mécanique en étant toujours lisibles après les tirs d'essais effectués.
- des composants électroniques : une étape supplémentaire de laquage a par ailleurs démontré la possibilité de camoufler topographiquement les marqueurs.

Ces travaux de thèse montrent finalement que ces deux approches sont versatiles et répondent de manière pertinente et complémentaire au cahier des charges défini. Elles permettent d'adresser des niveaux de sécurité ajustables de type *covert* « simple » ou « expert » incluant des émissions de photoluminescence des marqueurs dans les domaines du visible et de l'infrarouge proche. En fonction de l'application visée et du niveau de sécurité souhaité, l'une ou l'autre des méthodes sera ainsi privilégiée.

[5] Institut National des Sciences Appliquées
[6] Institut National de Police Scientifique

Les résultats obtenus durant cette thèse ont donné lieu à trois publications dans des journaux internationaux à comité de lecture (*ACS Applied Nano Materials* et *Journal of Colloid and Interface Science*). Par ailleurs, un projet de pré-maturation de l'élaboration de marqueurs par UV-NIL a été financé par TTT[7], la SATT[8] de Midi-Pyrénées, et a engendré une étude de brevetabilité ainsi qu'une étude de marché en cours. L'ensemble de ces actions offrira sans nul doute des opportunités de valorisation des technologies développées dans divers secteurs industriels.

[7] *Toulouse Tech Transfer*
[8] Société d'Accélération du Transfert de Technologies

Annexes

Annexe A : Principe de fonctionnement d'un QR code 192

Annexe B : Description des instruments de caractérisation de la photoluminescence des marqueurs 194

Annexe C : Protocole de réalisation d'une coupe transversale d'un assemblage de nanoparticules à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB)..... 197

Annexe D : Calculs sur les caractéristiques d'assemblages de nanoparticules 199

D.1. Corrélation entre l'épaisseur et le nombre de couches d'un assemblage de nanoparticules 199

D.2. Calcul du nombre de *quantum dots* au sein d'un assemblage..... 201

D.2.1. Pour un assemblage de quantum dots..... 201

D.2.2. Pour un assemblage de nanoparticules de SiO_2-QDs 202

Annexe E : Liste des communications..... 205

Annexe F : Copie des publications..... 207

Annexe A : Principe de fonctionnement d'un QR code

Les codes-barres constituent l'une des technologies de sérialisation les plus répandues. Parmi eux, le QR code (*Quick Response code*) possède la plus grande capacité de stockage : jusqu'à 7089 caractères numériques ou 4296 caractères alphanumériques. Initialement créé par l'entreprise japonaise Denso Wave en 1994, il a ensuite été rendu public sous licence libre de droits. Cela lui a rapidement permis de devenir l'un des codes-barres les plus utilisés dans le monde, notamment avec l'avènement des smartphones et de leurs applications de lecture dédiées. La Figure A.1 présente la structure détaillée d'un QR code.

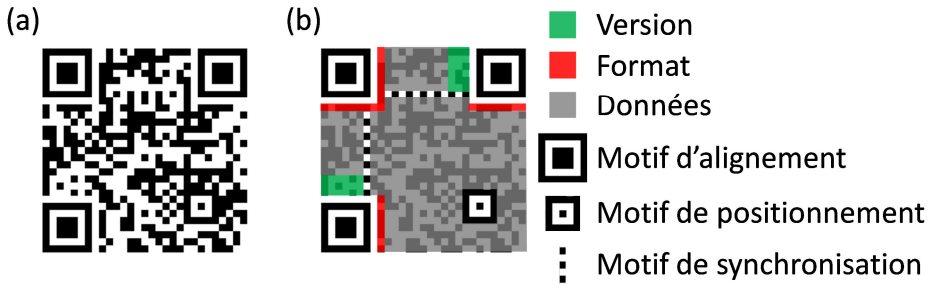


Figure A.1 : (a) Exemple de QR code contenant l'URL « http://lpcno.insa-toulouse.fr/ » redirigeant vers le site internet du LPCNO. (b) Structure détaillée du QR code. Adaptée de [1].

Cette structure est commune à tous les QR codes, hormis les zones associées à la version, au format et aux données qui sont dépendantes des caractères codés. Ces zones sont constituées de carrés noirs ou blancs appelés « modules ». Les motifs d'alignement et de positionnement permettent un décodage rapide et à 360 degrés grâce au traitement informatique d'une photographie optique du QR code, tandis que le motif de synchronisation permet d'assurer un décodage même en cas de distorsions.

La version d'un QR code est définie par sa taille, variant de 21×21 modules (version 1) à 177×177 modules (version 40) et permettant de stocker jusqu'à 25 et 4296 caractères alphanumériques, respectivement. Le format d'un QR code est déterminé par le niveau de redondance qui fixe sa robustesse, c'est-à-dire sa capacité à supporter des dégradations sans perte d'informations. Cette redondance est basée sur l'algorithme de correction d'erreurs de Reed-Solomon [2]. Concrètement, quatre niveaux de redondance peuvent être utilisés, permettant un décodage valide du QR code en deçà d'un certain pourcentage d'erreurs : *Light* L (7 %), *Medium* M (15 %), *Quality* Q (25 %) et *High* H (30 %). Le nombre de caractères stockables dans un QR code dépend également de ce niveau de redondance : pour un même nombre de modules, une augmentation de la redondance implique une diminution du nombre maximal de caractères pouvant être stockés. Ainsi, le passage d'un niveau de redondance à un autre pour un même nombre de caractères stockés peut entraîner une augmentation du nombre de modules, afin de permettre le stockage du surplus de données

introduit par la redondance. La Figure A.2 illustre ce phénomène dans le cas d'un QR code contenant 30 caractères alphanumériques.

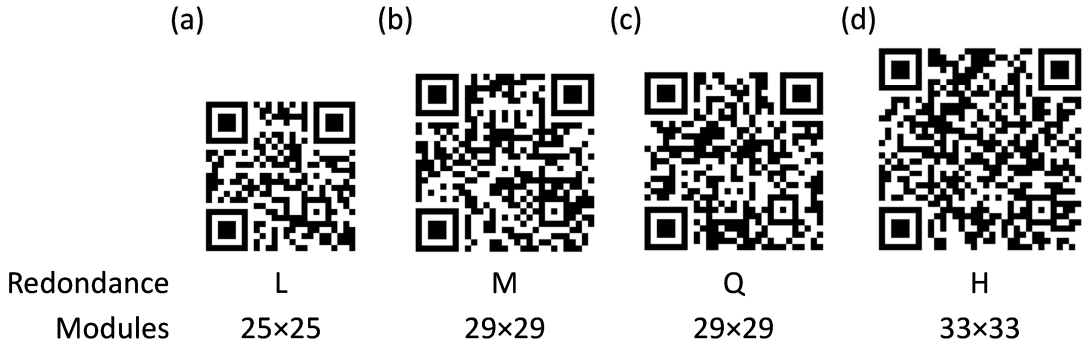


Figure A.2 : QR codes contenant l'URL « http://lpcno.insa-toulouse.fr/ » redirigeant vers le site internet du LPCNO (soit 30 caractères alphanumériques) et encodés avec différents niveaux de redondance : (a) L, (b) M, (c) Q et (d) H. Adaptée de [1].

La Figure A.2 montre que le nombre de modules est croissant avec le niveau de redondance. Un QR code de 25×25 modules avec un niveau de redondance L permet de stocker une quantité maximale de 34 caractères. Dans le cas d'un niveau M, cette quantité maximale est de 28 caractères, ce qui est inférieur aux 30 caractères souhaités, d'où le passage à un QR code de 29×29 modules. Ce dernier permet de stocker 44 (M), 34 (Q) ou 26 (H) caractères, ce qui justifie l'absence de changement de taille en passant du niveau M à Q, et le passage à un QR code de 33×33 modules au niveau H.

[1] P. Moutet, Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2014).

[2] M. Sudan, Decoding of Reed Solomon Codes beyond the Error-Correction Bound. *Journal of Complexity* **13,** 180–193 (1997).

Annexe B : Description des instruments de caractérisation de la photoluminescence des marqueurs

Que ce soit pour l'émission dans le domaine du visible (avec les QDs d'InP@ZnS) ou pour l'émission dans le domaine du SWIR[1] (avec les QDs de PbS), les propriétés de photoluminescence des marqueurs ont été caractérisées à l'aide de deux montages de microscopie optique de fluorescence.

Le premier montage optique a été conçu en prenant en compte les caractéristiques de photoluminescence des QDs d'InP@ZnS. Ce montage expérimental ainsi que son schéma de fonctionnement sont illustrés sur la Figure B.1.

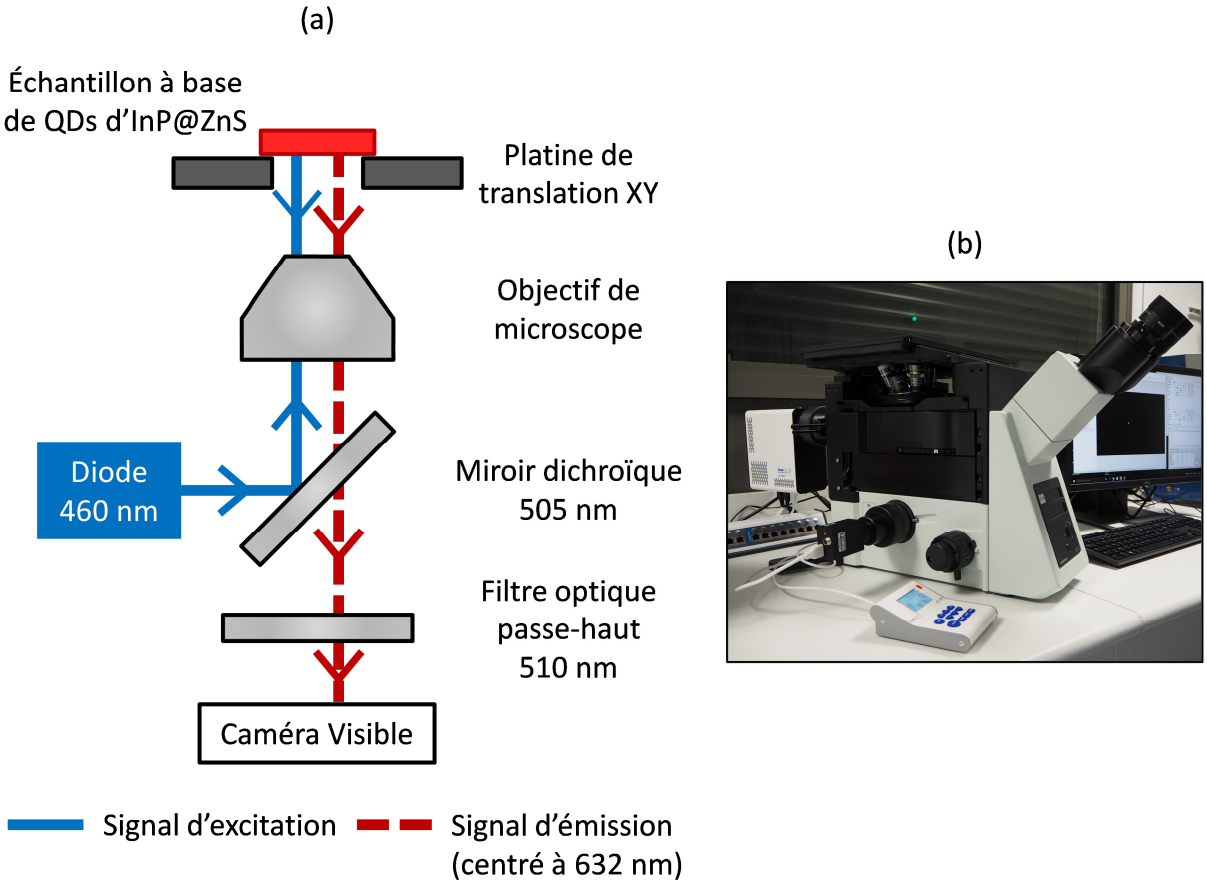


Figure B.1 : (a) Schéma et (b) photographie du microscope optique inversé de fluorescence dédié à la caractérisation des marqueurs à base de QDs d'InP@ZnS.

La source d'excitation est une diode électroluminescente présentant une bande d'émission fine centrée autour de 460 nm. Un miroir dichroïque de longueur d'onde de coupure de 505 nm permet de réfléchir cette source d'excitation vers le marqueur à base de QDs d'InP@ZnS. En réponse, celui-ci émet un signal centré autour de 632 nm transmis à

[1] *Short-Wave InfraRed* / infrarouge proche

travers le miroir dichroïque jusqu'au capteur. Une réflexion indésirable de la source d'excitation sur l'échantillon est présente sur le trajet optique du signal d'émission des QDs. Le miroir dichroïque permet d'éliminer cette réflexion puisqu'elle y est réfléchie et non transmise. Afin de couper complètement cette réflexion et de ne récupérer que le signal d'émission des QDs, un filtre optique « passe-haut » de longueur d'onde de coupure de 510 nm est positionné devant le capteur. Ce dernier est un capteur CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) composé de photodiodes dont la bande de détection est située dans le domaine du visible entre 400 et 800 nm.

Le deuxième montage optique a été conçu en prenant en compte les caractéristiques de photoluminescence des QDs de PbS. Le choix des éléments optiques, leur montage ainsi que leurs réglages et calibrations ont été effectués par Delphine Lagarde, ingénieure de recherche au CNRS au sein de l'équipe *Optoélectronique Quantique* du LPCNO. Ce montage expérimental ainsi que son schéma de fonctionnement sont illustrés sur la Figure B.2.

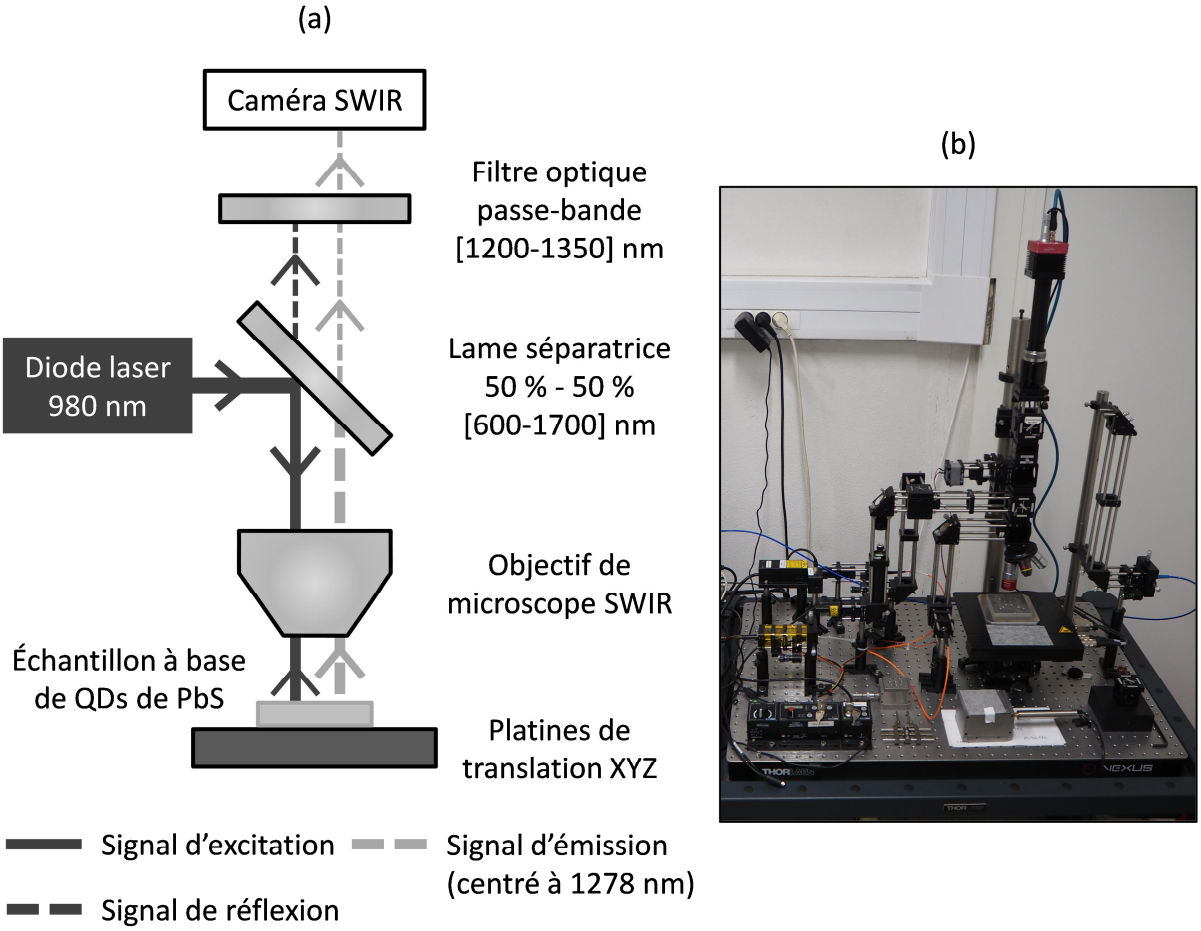


Figure B.2 : (a) Schéma et (b) photographie du banc optique de fluorescence dédié à la caractérisation des marqueurs à base de QDs de PbS.

La source d'excitation est une diode laser émettant une lumière monochromatique à 980 nm. Une lame séparatrice (50 % de réflexion et 50 % de transmission) permet de

réfléchir cette source d'excitation vers le marqueur à base de QDs de PbS. En réponse, celui-ci émet un signal centré autour de 1278 nm transmis à travers la lame séparatrice jusqu'au capteur. Une réflexion indésirable de la source d'excitation sur l'échantillon est présente sur le trajet optique du signal d'émission des QDs. La lame séparatrice permet d'atténuer cette réflexion puisqu'elle n'y est qu'à moitié transmise. Afin de couper complètement cette réflexion et de ne récupérer que le signal d'émission des QDs, un filtre optique « passe-bande » de longueurs d'onde de coupure basse de 1200 nm et haute de 1350 nm est positionné devant le capteur. Ce dernier est un capteur infrarouge composé de photodiodes constituées d'arséniure d'indium-gallium (InGaAs) dont la bande de détection est située dans le domaine du SWIR entre 1000 et 1600 nm.

Annexe C : Protocole de réalisation d'une coupe transversale d'un assemblage de nanoparticules à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB)

Dans le chapitre III, nous avons présenté des assemblages multicouches (3D) de nanoparticules (NPs) de SiO_2, de SiO_2-InP@ZnS et de SiO_2-PbS réalisés par nanoxérographie par AFM. Afin d'observer l'agencement interne des NPs dans le volume de l'assemblage et de dénombrer les *quantum dots* (QDs) greffés par NP de SiO_2, nous avons réalisé des coupes transversales de ces assemblages (cf. Figures III.17 et III.22 de la section III.3).

Ces coupes transversales ont été effectuées et imagées par Robin Cours et Bénédicte Warot-Fonrose, respectivement assistant ingénieur et chercheuse CNRS au sein du laboratoire CEMES[2] de Toulouse. Elles ont été réalisées dans l'enceinte d'un microscope électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (*Focused Ion Beam* ou FIB) selon le protocole illustré sur la Figure C.1.

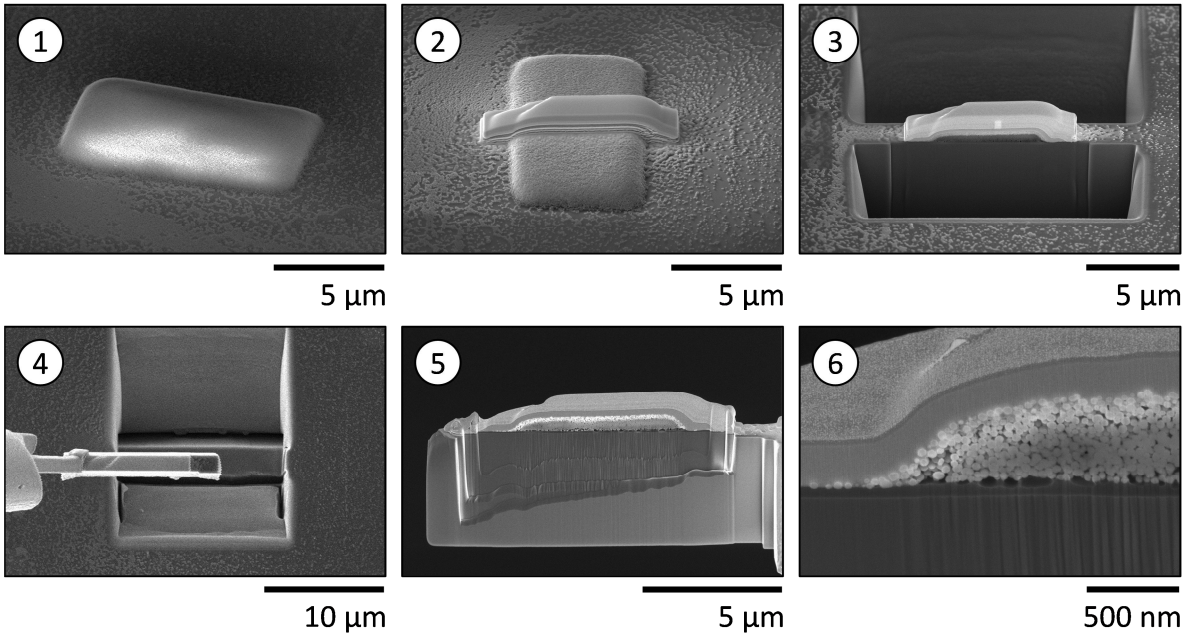


Figure C.1 : Images de MEB détaillant la réalisation d'une coupe transversale d'un assemblage 3D de NPs de SiO_2-PbS à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB).

[2] Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales

Les étapes successives principales de ce protocole sont :

(1) L'assemblage 3D de NPs est repéré par MEB (sous la forme d'un rectangle de 5×10 µm sur la Figure C.1).
(2) Une couche de platine de 1,5 µm d'épaisseur est déposée sur une partie de l'assemblage afin de la protéger du faisceau d'ions.
(3) La surface de l'échantillon est pulvérisée à l'aide du faisceau d'ions de part et d'autre de la partie protégée jusqu'à obtenir une lamelle transversale de l'assemblage.
(4) La lamelle est détachée de la surface de l'échantillon à l'aide d'un micromanipulateur.
(5) La lamelle est fixée sur un support pour être progressivement amincie à l'aide du faisceau d'ions jusqu'à obtenir une épaisseur latérale de 100 nm environ. Cette mince épaisseur permet d'observer les NPs au travers de la coupe transversale par microscopie électronique en transmission (MET).
(6) L'état final de la coupe transversale est contrôlé par MEB.

Annexe D : Calculs sur les caractéristiques d'assemblages de nanoparticules

Dans le chapitre III, nous avons présenté des assemblages multicouches (3D) de *quantum dots* (QDs) d'InP@ZnS et de PbS et de nanoparticules (NPs) de SiO_2, de SiO_2-InP@ZnS et de SiO_2-PbS réalisés par nanoxérographie par AFM. Nous avons utilisé des calculs théoriques afin de quantifier certaines caractéristiques de ces assemblages : corrélation entre l'épaisseur et le nombre de couches de l'assemblage, nombre de QDs au sein d'assemblages de QDs et de NPs hybrides de SiO_2-QDs et nombre maximal de QDs greffés par NP de SiO_2. Cette Annexe D détaille ces calculs théoriques et montre leur validité par rapport aux observations expérimentales. Pour tous ces calculs, nous avons supposé que les QDs et les NPs s'assemblent selon un empilement de type « hexagonal compact » (*hc*).

D.1. Corrélation entre l'épaisseur et le nombre de couches d'un assemblage de nanoparticules

Pour un empilement de type *hc*, la hauteur de maille c est donnée par l'Équation D.1 :

$$c = \sqrt{\frac{32}{3}} R_{NP} \qquad \text{Équation D.1}$$

avec R_{NP} le rayon des NPs.

Dans cette configuration d'assemblage, la hauteur d'une couche de NPs h_{couche} est équivalente à la moitié de la hauteur de la maille c. Il vient alors :

$$h_{couche} = \frac{c}{2} = \sqrt{\frac{8}{3}} R_{NP} \qquad \text{Équation D.2}$$

Comme schématisé sur la Figure D.1, l'épaisseur de l'assemblage $e_{assemblage}$ peut être calculée selon l'Équation D.3 :

$$e_{assemblage} = 2R_{NP} + (N_{couches} - 1) \times h_{couche} \qquad \text{Équation D.3}$$

avec $N_{couches}$ le nombre de couches de NPs constituant l'assemblage. Cette Équation D.3 a permis de tracer les lignes pointillées représentant les épaisseurs théoriques correspondant aux différentes couches de l'assemblage sur les Figures III.6, III.11, III.18, III.19 et III.22 du manuscrit.

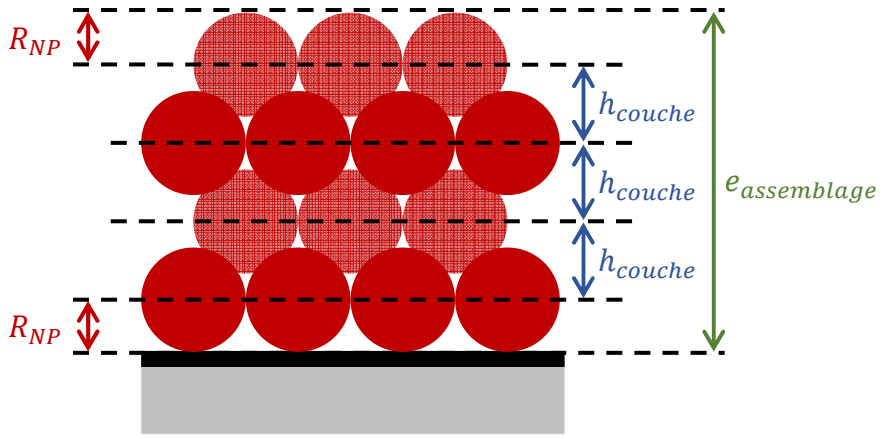


Figure D.1 : Schéma d'une vue de profil d'un assemblage 3D de 4 couches de NPs selon un empilement compact de type *hc*.

À partir de l'Équation D.3, on peut déterminer le nombre de couches constituant un assemblage 3D d'épaisseur connue :

$$N_{couches} = \frac{e_{assemblage} + h_{couche} - 2R_{NP}}{h_{couche}} \qquad \text{Équation D.4}$$

Cette Équation D.4 a été utilisée tout au long du chapitre III pour calculer le nombre de couches constituant les assemblages de QDs et de NPs dont l'épaisseur $e_{assemblage}$ a été mesurée par AFM ou MEB.

Pour vérifier expérimentalement la validité de cette Équation D.4, un exemple d'assemblage 3D de NPs hybrides de SiO_2-InP@ZnS est analysé sur la Figure D.2. Une coupe transversale de cet assemblage a été réalisée à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB) comme décrit dans l'Annexe C.

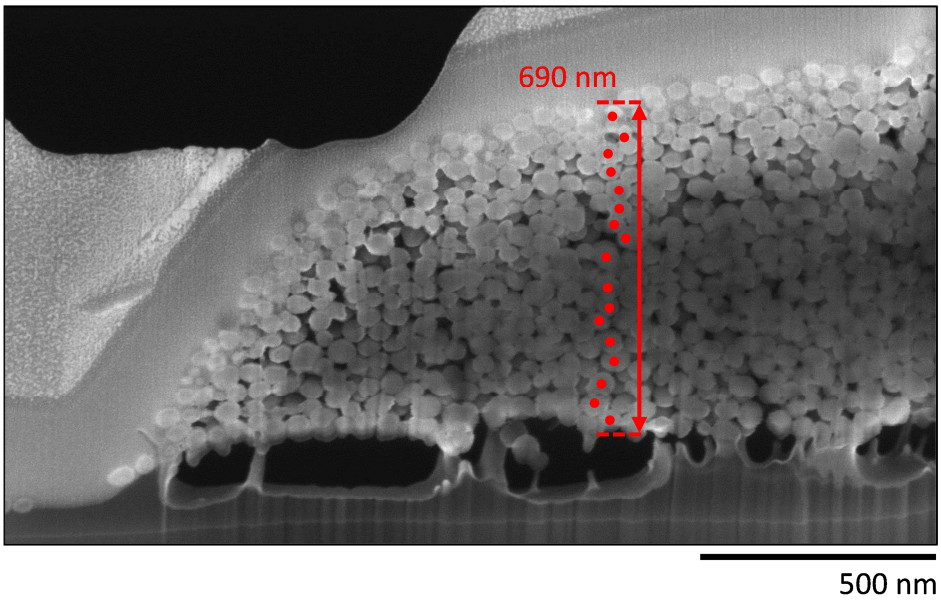


Figure D.2 : Image de MEB d'une coupe transversale d'un assemblage 3D de NPs hybrides de SiO_2-InP@ZnS réalisée par FIB.

Les points rouges de la Figure D.2 servent de repères visuels pour le dénombrement du nombre de couches constituant l'assemblage. Une épaisseur d'assemblage de 690 nm caractérisée par MEB correspond à 17 couches de NPs. Le rayon des NPs utilisées pour cet assemblage est de 25 nm. En l'intégrant dans les Équations D.2 et D.4, et en intégrant une épaisseur d'assemblage de 690 nm dans l'Équation D.4, on obtient un nombre théorique de couches arrondi à 17. Il y a donc une bonne corrélation entre le nombre théorique de couches d'un empilement compact de type *hc* et le nombre mesuré expérimentalement par MEB.

D.2. Calcul du nombre de *quantum dots* au sein d'un assemblage

D.2.1. Pour un assemblage de *quantum dots*

Ni l'AFM ni le MEB n'ont permis de quantifier le nombre moyen $N_{QDs/couche}$ de QDs par couche d'assemblage par micromètre carré pour les assemblages de QDs, à cause de la petite taille des QDs et de la limite de résolution des deux techniques d'analyse. Nous avons donc estimé ce nombre de manière théorique à partir de l'Équation D.5 en supposant une compacité maximale au sein de la couche de QDs :

$$N_{QDs/couche\ (max)} = \frac{d_{hc(2D)}}{\pi R_{QD}^2} \qquad \text{Équation D.5}$$

avec $d_{hc(2D)} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cong 0{,}9069$ la densité surfacique de l'arrangement compact maximal de sphères dans une couche en dimension 2 (2D) et R_{QD} le rayon des QDs. Le nombre total de QDs par micromètre carré au sein d'un assemblage multicouches de QDs est déterminé par :

$$N_{QDs} = N_{QDs/couche\ (max)} \times N_{couches} \qquad \text{Équation D.6}$$

avec $N_{couches}$ le nombre de couches calculé à partir de l'Équation D.4 précédente pour prendre en compte la compacité de l'assemblage en dimension 3 (3D). L'Équation D.6 devient alors :

$$N_{QDs} = \frac{N_{QDs/couche\ (max)}}{h_{couche}} \times (e_{assemblage} + h_{couche} - 2R_{QD}) \qquad \text{Équation D.7}$$

Le nombre de QDs par micromètre carré au sein de l'assemblage de QDs a finalement été calculé à partir de cette Équation D.7 en connaissant l'épaisseur de l'assemblage mesurée par AFM. Il est à noter que ce nombre est probablement surestimé puisqu'il a été calculé en supposant que le nombre de QDs par couche d'assemblage est maximal.

D.2.2. Pour un assemblage de nanoparticules de SiO_2-QDs

Le nombre moyen N_{QDs/SiO_2} de QDs greffés par NP de SiO_2 a été déterminé grâce à des images de MET des NPs hybrides assemblées, observées au travers d'une coupe transversale de l'assemblage réalisée par FIB (cf. Figures III.17 et III.22). La densité de greffage des QDs sur la surface sphérique des NPs de SiO_2 a alors été déterminée par :

$$d_{QDs/SiO_2} = \frac{N_{QDs/SiO_2} \times \pi R_{QD}^2}{4\pi R_{SiO_2}^2} \qquad \text{Équation D.8}$$

avec R_{SiO_2} le rayon des NPs de SiO_2.

Le rayon moyen des NPs hybrides de SiO_2-QDs est déterminé à partir de cette valeur de densité de greffage selon :

$$R_{SiO_2-QDs} = R_{SiO_2} + d_{QDs/SiO_2} \times 2R_{QD} \qquad \text{Équation D.9}$$

Le nombre moyen $N_{SiO_2-QDs/couche}$ de NPs de SiO_2-QDs par couche d'assemblage par micromètre carré a été déterminé par AFM et MEB. Le nombre total de NPs par micromètre carré au sein d'un assemblage multicouches est déterminé par :

$$N_{SiO_2-QDs} = N_{SiO_2-QDs/couche} \times N_{couches} \qquad \text{Équation D.10}$$

avec $N_{couches}$ le nombre de couches calculé à partir de l'Équation D.4 précédente pour prendre en compte la compacité de l'assemblage en dimension 3 (3D). L'Équation D.10 devient alors :

$$N_{SiO_2-QDs} = \frac{N_{SiO_2-QDs/couche}}{h_{couche}} \times (e_{assemblage} + h_{couche} - 2R_{SiO_2-QDs}) \qquad \text{Équation D.11}$$

Le nombre de NPs de SiO_2-QDs par micromètre carré au sein de l'assemblage est alors calculé à partir de cette Équation D.11 en connaissant l'épaisseur de l'assemblage mesurée par AFM. Le nombre de QDs par micromètre carré au sein de l'assemblage de NPs de SiO_2-QDs est finalement calculé selon :

$$N_{QDs} = N_{QDs/SiO_2} \times N_{SiO_2-QDs} \qquad \text{Équation D.12}$$

Pour estimer le nombre maximal potentiel de QDs par micromètre carré au sein de l'assemblage, le nombre maximal potentiel de QDs greffés par NP de SiO_2 est calculé théoriquement en supposant un agencement de type *hc* en dimension 2 (2D) des QDs autour de la NP sphérique de SiO_2 :

$$N_{QDs/SiO_2\,(max)} = \frac{d_{hc(2D)} \times 4\pi R_{SiO_2}^2}{\pi R_{QD}^2} \qquad \text{Équation D.13}$$

avec $d_{hc(2D)} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cong 0{,}9069$ la densité surfacique de l'arrangement compact maximal de sphères dans une couche en dimension 2 (2D). Le nombre maximal potentiel de QDs par micromètre carré au sein de l'assemblage de NPs de SiO_2-QDs a finalement été calculé par :

$$N_{QDs\,(max)} = N_{QDs/SiO_2\,(max)} \times N_{SiO_2-QDs} \qquad \text{Équation D.14}$$

Les résultats principaux issus des calculs présentés dans cette Annexe D sont détaillés dans le Tableau D.1 pour les assemblages de QDs et de NPs de SiO_2-QDs les plus épais réalisés.

	QD = InP@ZnS		QD = PbS	
	Assemblage de QDs	Assemblage de NPs de SiO_2-QDs	Assemblage de QDs	Assemblage de NPs de SiO_2-QDs
$R_{QD/SiO_2-QDs}(nm)$	1,9	25,3	2,3	24,7
$h_{couche}\ (nm)$	3,1	41,4	3,8	40,3
$e_{assemblage}(nm)$	7,3	1292	12,3	1383
$N_{couches}$	2	31	3	34
$N_{QDs/couche\ (max)}$ $(QDs/\mu m^2)$	78 718	/	52 273	/
N_{QDs/SiO_2}	/	150	/	20
$d_{QDs/SiO_2}(\%)$	/	23	/	5
$N_{QDs/SiO_2\ (max)}$	/	591	/	392
$N_{SiO_2-QDs/couche}$ $(SiO_2 - QDs/\mu m^2)$	/	270	/	270
N_{SiO_2-QDs} $(SiO_2 - QDs/\mu m^2)$	/	8 375	/	9 212
N_{QDs} $(QDs/\mu m^2)$	167 323	1 256 196	156 476	184 241
$N_{QDs\ (max)}$ $(QDs/\mu m^2)$	167 323	4 949 402	156 476	3 615 295

Tableau D.1 : Résultats des calculs sur les caractéristiques des assemblages de QDs et de NPs de SiO_2-QDs les plus épais réalisés.

Annexe E : Liste des communications

Publications dans des journaux avec comité de lecture

- **Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing**
  David Poirot, Romain Platel, Thomas Alnasser, François Guerin, Etienne Palleau, Laurence Ressier
  ACS Applied Nano Materials, **2018**, 1 (10), 5936-5943
  https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01634

- **Synthesis of hybrid colloidal nanoparticles for a generic approach to 3D electrostatic directed assembly: Application to anti-counterfeiting**
  Romain Platel, Louis Vaure, Etienne Palleau, Simon Raffy, François Guérin, Delphine Lagarde, Robin Cours, Cécile Marcelot, Bénédicte Warot-Fonrose, Céline Nayral, Fabien Delpech, Laurence Ressier
  Journal of Colloid and Interface Science, **2021**, 582 (Part B), 1243-1250
  https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.098

- **Micropatterning of Adhesive Epoxy with Embedded Colloidal Quantum Dots for Authentication and Tracing**
  Romain Platel, Etienne Palleau, Louis Vaure, Simon Raffy, François Guérin, Céline Nayral, Fabien Delpech, Laurence Ressier
  ACS Applied Nano Materials, **2021**, 4 (4), 3537-3544
  https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054

Posters

- **Anti-counterfeiting tags using composite epoxies based on luminescent colloidal quantum dots**
  Romain Platel, Louis Vaure, François Guérin, Delphine Lagarde, Étienne Palleau, Laurence Ressier
  Présenté au cours des “Journées NanoX/NEXT” organisées par le Labex NEXT et ayant eu lieu à l’INSA Toulouse les 28 et 29 mai 2019, ainsi qu’au cours de l’évaluation du LPCNO par le comité du HCERES le 17 janvier 2020.

- **Quantum dots-based assemblies for anticounterfeiting applications**
  Louis Vaure, Romain Platel, Étienne Palleau, Laurence Ressier
  Présenté au cours des “Journées NanoX/NEXT” organisées par le Labex NEXT et ayant eu lieu à l’INSA Toulouse les 28 et 29 mai 2019.

- **Développement de marqueurs à base de nanoparticules luminescentes pour l'anti-contrefaçon et la traçabilité**
  Romain Platel
  Présenté au cours des "Doctoriales Occitanie 2019" qui ont eu lieu à Cahors du 16 au 21 juin 2019.

- **Directed assembly of colloidal nanoparticles by nanoxerography**
  Mélodie Humbert, Romain Platel, Lauryanne Teulon, David Poirot, Pierre Moutet, Louis Vaure, Thomas Alnasser, Neralagatta M. Sangeetha, François Guérin, Étienne Palleau, Laurence Ressier
  Présenté lors de l'évaluation du LPCNO par le comité du HCERES le 17 janvier 2020.

Annexe F : Copie des publications

- **Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing**
  David Poirot, Romain Platel, Thomas Alnasser, François Guerin, Etienne Palleau, Laurence Ressier
  ACS Applied Nano Materials, **2018**, 1 (10), 5936-5943
  https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01634

- **Synthesis of hybrid colloidal nanoparticles for a generic approach to 3D electrostatic directed assembly: Application to anti-counterfeiting**
  Romain Platel, Louis Vaure, Etienne Palleau, Simon Raffy, François Guérin, Delphine Lagarde, Robin Cours, Cécile Marcelot, Bénédicte Warot-Fonrose, Céline Nayral, Fabien Delpech, Laurence Ressier
  Journal of Colloid and Interface Science, **2021**, 582 (Part B), 1243-1250
  https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.098

- **Micropatterning of Adhesive Epoxy with Embedded Colloidal Quantum Dots for Authentication and Tracing**
  Romain Platel, Etienne Palleau, Louis Vaure, Simon Raffy, François Guérin, Céline Nayral, Fabien Delpech, Laurence Ressier
  ACS Applied Nano Materials, **2021**, 4 (4), 3537-3544
  https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054

ACS APPLIED NANO MATERIALS
Cite This: ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX
Article
www.acsanm.org

Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing

David Poirot, Romain Platel, Thomas Alnasser, François Guerin, Etienne Palleau,* and Laurence Ressier

LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France

Supporting Information

ABSTRACT: To fight the boom in counterfeiting and especially the fraud of official documents, we propose herein original multilevel integrated security features: photoluminescent nanoparticle-based tags (PL tags). Using the electrical microcontact printing technique, PL tags are fabricated at large scale and are successfully integrated in the production line of plastic cards. We introduce COC-based stamps in the fabrication process to meet industrial constraints in terms of speed, cost and robustness. Depending on the resolution of security features, from several millimeters down to several micrometers, PL tags can also combine several degrees of reading and so security. Indeed, using a simple blue LED, they could be quickly identifiable by naked eye or a simple smartphone camera. In addition, they could also embed smaller features only readable with an optical microscope.

KEYWORDS: *directed assembly, electrical microcontact printing, Qdots, nanoparticle patterning, anticounterfeiting*

1. INTRODUCTION

Considered for a long time to be a minor infraction, counterfeiting has grown considerably in recent decades to be a primary source of criminal income nowadays.[1] This threat not only is economical but also impacts the health and security of consumers, affecting all types of goods (medicines, car parts, electronic components, cosmetics, food, etc.). In particular, official documents fraud, that is, ID or passports, is frequently committed by individuals involved in narcotics smuggling and arms trafficking, as well as by militants involved in terrorist plots, like the attacks in Paris in November 2015.[2] Continuously developing new anticounterfeiting or authentication solutions for official documents is thus mandatory to keep ahead of forgers. Applied secured solutions are classified into three groups: (i) overt ones that are recognizable by naked eye without specific tool (e.g., holograms), (ii) covert ones that are not immediately visible but require an additional tool (e.g., UV fluorescent inks), and (iii) forensic ones that are only detectable with specific laboratory equipment or readers (e.g., DNA-based markers).

One explored path in security solutions is to benefit from the original optical properties of colloidal nanoparticles as building blocks.[3,4] To generate secured patterns, logos, or information in forensic conditions, colloidal nanoparticles, especially low photoluminescent lanthanide-doped ones, are employed as inks in techniques like inkjet or screen printing.[5−9] In the case of the authentication of official documents, there is a need of adaptive multilevel security solutions combining both covert and forensic levels. It allows a quick reading with simple and portable tools in the first place that, in a second phase, could be verified and completed with an expert analysis in a laboratory.

In this study, we propose a solution based on the directed assembly of photoluminescent nanoparticles that meets those requirements. It uses methods from the soft lithography toolbox which take into account industrial considerations. Soft lithography arose from the microcontact printing technique.[10] Microcontact printing further inspired and was diverted in many other processes like capillary force lithography, micromolding in capillaries, micro/nano transfer printing, micro/nano transfer molding, etc.[11,12] One of its adaptations is the so-called electrical microcontact printing (e-μCP). In classical e-μCP, a micro/nanostructured and conductive polydimethylsiloxane (PDMS) stamp is electrically polarized to induce charged patterns on electret surfaces.[13] E-μCP found some applications in charge storage,[13] parallel oxidation of surfaces,[14] the fabrication of optical waveguides,[15] or the electrostatic directed assembly of nanoparticles (NPs) or colloids (i.e., e-μCP nanoxerography).[16−18] Our research group exploited e-μCP nanoxerography for the large-scale assembly of bacteria required for statistical AFM bioexperiments[19] and, more recently, in the large-scale assembly of hydrogel NPs for security or traceability applications.[20] However, previously proposed anticounterfeiting solutions

Received: September 17, 2018
Accepted: September 26, 2018
Published: September 26, 2018

Downloaded via 78.245.94.94 on October 17, 2018 at 19:49:42 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

 © XXXX American Chemical Society
DOI: 10.1021/acsanm.8b01634
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

from our group only focused on the forensic category. In fact, obtained NP-based patterns were typically below 70 μm wide, which required optical microscopy characterizations.[20] Furthermore, a dedicated optical setup was needed since very low luminescent colloids were used.[21] To also address the covert specifications, selected NPs have to produce a highly photoluminescent emission signal. In addition, security features of interests have to be small but large enough, typically from 100 to 200 μm to several millimeters wide, to not involve any heavy magnification equipment for detection. Classical e-μCP nanoxerography is thus ruled out since its resolution is limited by the PDMS stamp nature when patterns with dimensions larger than 100 μm are addressed (this point will be discussed in section 2.1.3).

The objective of the present work is to circumvent the limitations of the classical e-μCP nanoxerography technique in such uses by proposing alternatives for the stamp fabrication. The benefits of this upgraded e-μCP nanoxerography process are then proven for the fabrication of highly photoluminescent NP-based patterns. Such NP patterns exhibit multilevels of security and so can be used as covert and forensic anticounterfeiting solutions. Their integration as tags into official documents (plastic cards) is finally demonstrated.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Large-Scale Fabrication of Photoluminescent Nanoparticle-Based Tags. The final application of the proposed photoluminescent NP-based tags (PL tags) is to be integrated in a product or document of interest so that they will facilitate its authentication and tracking. The chosen approach is to include a very first covert degree of security where the PL tags are identifiable at naked eye under a specific excitation light. To minimize the cost of this excitation light, a basic cheap blue LED was selected. The first level of document authentication must be quickly accessible. Consequently, the resolution of security features in our PL tags has to be in the millimeter range even if it is more likely to be replicated. To provide an extra covert degree of security, smaller features (information, coding elements, ...) of tens to hundreds of microns are embedded in the PL tags. These features need to be small enough to make their falsification complex but not too small as the main objective is to allow an embedded verification, that is, without specific, complex or heavy identification equipment but a smartphone. The choice bore on the camera of a smartphone since it is a portable, simple, low cost, and everyday tool. Contrary to other works where smartphones are used as reading equipment,[22−25] no platform or additional specific options have been implemented or developed in this work. Note that a cheap basic and universal 10−20× camera lens can also be clipped on the smartphone to increase its capability of magnification and so reading. Furthermore, to propose forensic alternatives, PL tags can also feature smaller micrometer-large patterns that will only be detectable by optical microscopy means. To meet all these specifications, colloidal NPs (cf., section 2.1.1) and fabrication methods (cf., section 2.1.2 and 2.1.3) were adapted accordingly.

2.1.1. Characterizations of CdSe@CdS Nanoparticles. Colloidal photoluminescent core−shell CdSe@CdS NPs were chosen as the building blocks composing the PL tags (see section 4 for synthesis details). In average, neutral and monodispersed 25 nm diameter NPs were obtained at a concentration of 4×10^{15} NPs.mL^{-1} in hexane with a high quantum yield around 60% (insert of Figure 1). These chemical and physical specifications allow creating multi-

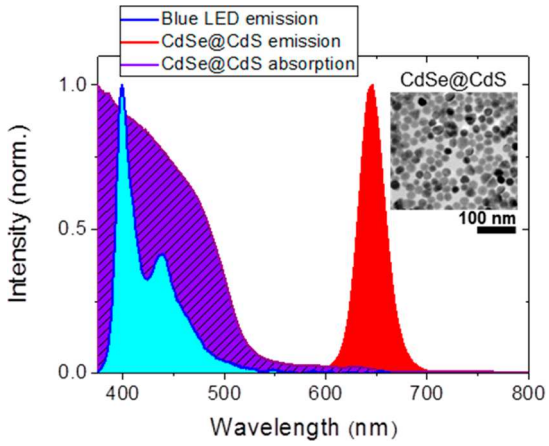


Figure 1. Emission and absorption spectra of as synthesized 25 nm CdSe@CdS NPs. The spectrum of a blue LED emission fits well with the NP absorption range. Insert presents a transmission electron microscopy image of the synthesized CdSe@CdS NPs.

layered (3D) patterns by nanoxerography[26] which increase the PL tag emission signal. The synthesized NPs have a narrow emission signal with maximum around 645 nm and can be efficiently excited by absorbing light in the 350−500 nm region. Their high emission signal is thus easily captured by naked eye or a smartphone camera (in the 600−700 nm range). Both NP excitation and emission wavelengths are clearly decorrelated to prevent the acquisition signal by the smartphone camera from being disturbed. Their absorption region fits well with the emission signal of a basic blue LED, selected as illumination source in the rest of this work (Figure 1).

2.1.2. Electrical Microcontact Printing Applied to Nanoxerography. The PL tags were fabricated via e-μCP nanoxerography. This fabrication process, illustrated in Figure 2, first consists in electrostatic charge writing by e-μCP of latent charged patterns in an electret thin film. The sample is composed of a 100 nm poly(methyl methacrylate) (PMMA)

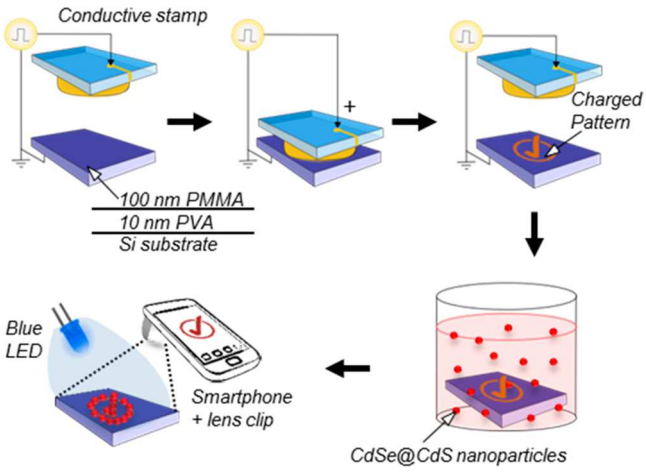


Figure 2. Principle of the electrical microcontact printing (e-μCP) nanoxerography applied to CdSe@CdS NPs to fabricate photoluminescent tags (PL tags).

DOI: 10.1021/acsanm.8b01634
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

thin film deposited on top of a 10 nm hydrosoluble poly(vinyl acetate) (PVA) layer, all spin coated on a highly 10^{16} p-doped Si substrate. PMMA was preferred for electret for its ease of use and excellent charge storage capabilities.[27] A conductive stamp featuring bas-relief structures of interest, that is, the desired geometry design of the final tags (patterns, logos, codes, or messages) is then brought into contact with the sample. A + 30 V voltage is applied during 45 s between the metalized stamp and the substrate leading to the creation of charged patterns in a single step on large surfaces (in accordance to the stamp size). Extra details on the e-μCP protocol are given in the Methods section. Within a single charge writing step, hundreds of thousands of patterns of various desired geometries could be realized. Afterward, the sample featuring the charged patterns is immersed in a CdSe@CdS colloidal dispersion for 45 s. The charged patterns thus act as electrostatic traps for the CdSe@CdS NPs: NPs are selectively assembled via dielectrophoretic forces on the surface to accurately reproduce the patterns. Once the sample is dried, it forms the final photoluminescent CdSe@CdS NP based tags (PL tags). At this stage, PL tags could be identifiable under a blue LED excitation by naked eye or by employing a smartphone camera. Each protocol step typically lasts less than a minute.

2.1.3. Cyclo-olefin-copolymer-Based Stamp Alternative. To produce robust conductive stamps, cyclo-olefin-copolymer (COC, TOPAS 8007, Advanced Polymers) is proposed as an alternative of the commonly used polydimethylsiloxane (PDMS). Indeed, depending on the metalization methods, gold films deposited on PDMS can show surface deformations,[28−31] lack of adhesion,[32−34] or loss of electrical conduction.[18,28] Especially in the case of patterns larger than 100 μm, submicron wrinkles (see Figure S1) appear on the PDMS surface, either in or out of the defined patterns, due to stress relaxation. When applied to e-μCP nanoxerography, these wrinkles prevent the stamp surface and the substrate from having an intimate contact between each other, which reduces the assembly density. In addition, because of the low Young's modulus of PDMS (1−4 MPa), the stamp may collapse during contact, leading to undesired NP assemblies, reducing drastically the contrast of PL tags and thus hindering their reading. An example of such flawed PL tag obtained after using a metalized PDMS stamp is proposed in Figure S2.

Compared to PDMS, COC has a much higher Young's modulus of 2600 MPa, a slightly higher surface energy of ∼30 mJ/m^2 at 20 °C and a 5× lower thermal expansion coefficient of ∼60 ppm/°C. Consequently, the global adhesion of the deposited gold layer is increased and the metalization-induced stresses responsible for the wrinkles creation are minimized. Another advantage of using COC instead of PDMS is the reduction of fabrication costs since thermal evaporation by Joule heating can be employed even without the necessity of depositing a Cr anchoring layer. Note that COC was chosen here as a proof of concept example but other adequate thermoplastic materials could have been employed.

COC stamps were structured in this work using capillary force lithography (CFL), a scalable, cheap and very easy to implement technique (only a hot plate is required as setup).[35] For CFL experiments, a PDMS master mold featuring bas-relief structures of interest (final PL tag geometries) was fabricated. In short, a PDMS solution is thermally cross-linked on a UV patterned SU-8 photoresist, spin-coated on a Si substrate. The obtained PDMS master mold is placed on top of a 140 μm thick COC film. The whole stack is then heated at 150 °C for 15 min, a time long enough for the COC to slowly melt and fill by capillary forces the empty structures of the PDMS master mold. The stack is finally cooled down and the PDMS master mold removed (Figure 3a). An example of the

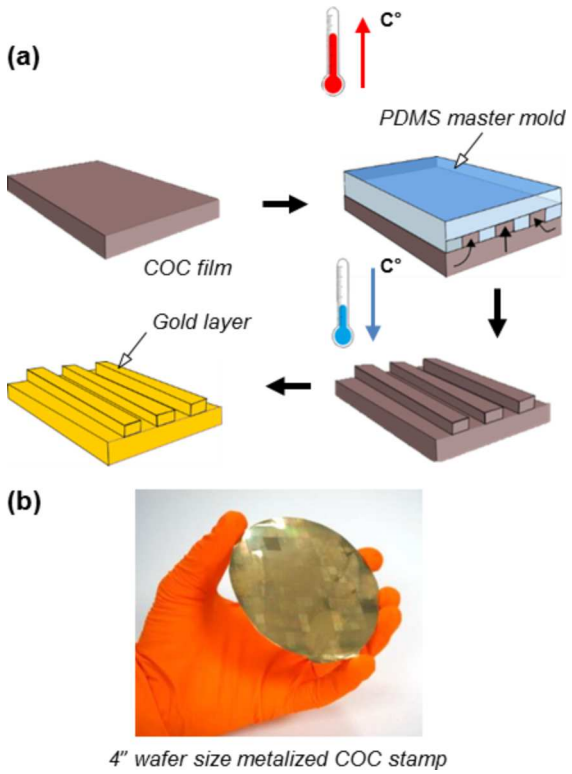


Figure 3. (a) Principle of the capillary force lithography (CFL) technique applied to fabricate a COC stamp metalized by thermal evaporation and used in electrical microcontact printing nanoxerography experiments. (b) Example of a metalized COC stamp featuring hundreds of thousands of patterns on a 4" wafer size.

realization of a 4 in. wafer size COC stamp metalized by thermal evaporation is illustrated on Figure 3b. The resolution of the COC patterns on the stamp depends on the resolution of the used PDMS master mold, which is directly linked to the fabrication techniques employed for its structure. Typically, patterns of some micrometers could be obtained by classical UV photolithography and patterns of a few tens of nanometers by electron beam lithography. Depending on the degree of security required, PL patterns of various sizes can be created and combined to induce multilevel readings with the adequate equipment (from naked eye to optical microscope). The benefit of reaching such high resolution is one of the main assets of e-μCP nanoxerography for making NP based secured solutions over other solutions using inkjet for instance.[36−38]

Figure 4 compares the same stamp patterns and corresponding PL tags obtained both in the case of (a) COC and (b) PDMS stamps. A closer look at the COC metalized patterns by optical microscopy confirms that patterns are crack and wrinkle free. Associated PL tags are also defect free compared to the PL tags arising from PDMS stamp. In the latter case, the stamp collapse ruins the selectivity of the tags or the wrinkles decreased the density of NPs on patterns, thus limiting their detection and recognition. COC stamp may collapse too in the case of isolated patterns but at distances of much larger than

DOI: 10.1021/acsanm.8b01634
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

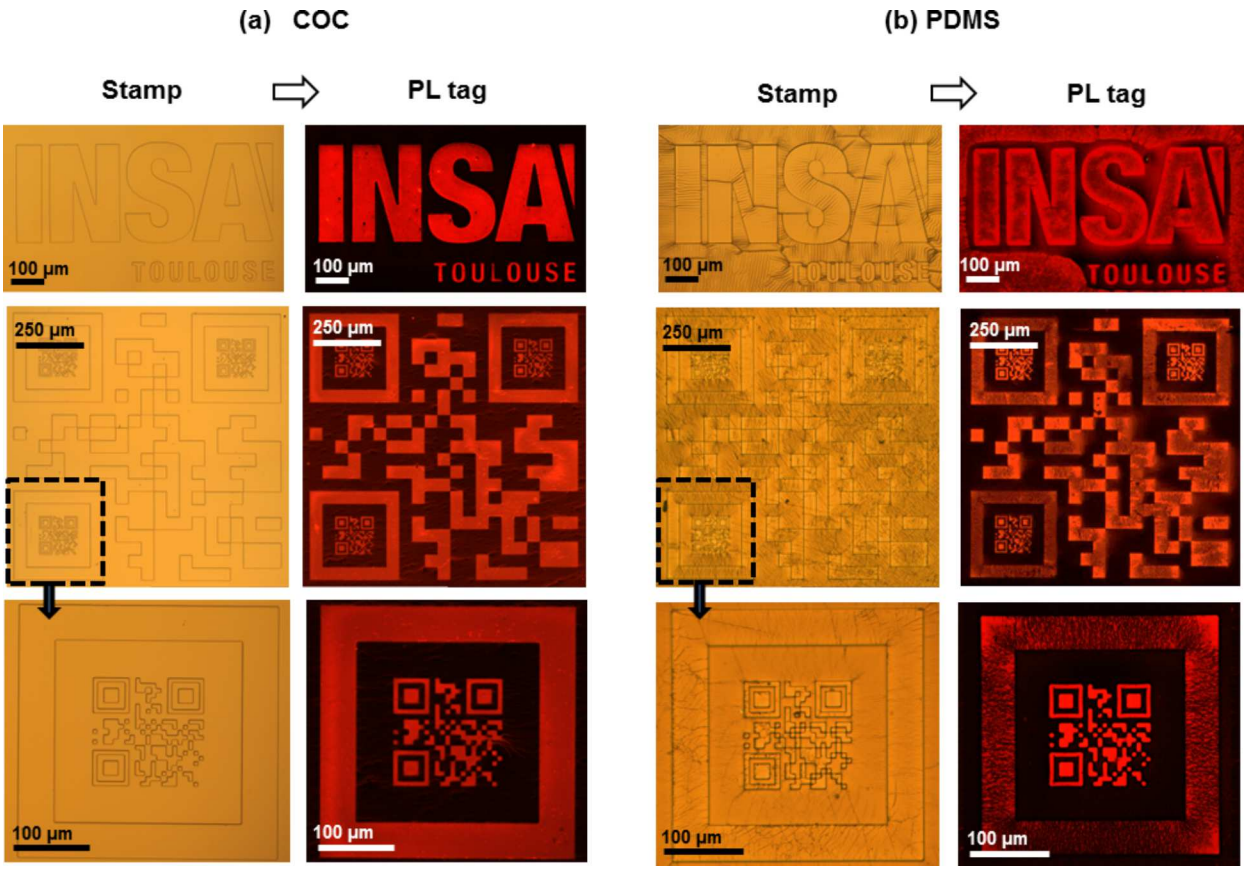


Figure 4. Optical microscopy image comparison of metalized stamps and corresponding PL tags of the same patterns obtained in the case of (a) COC and (b) PDMS.

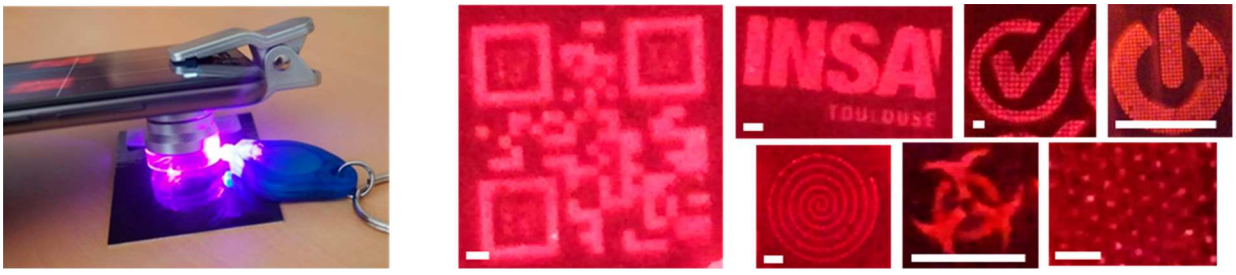


Figure 5. Reading of various PL tags using a smartphone equipped with a 20× clip lens. Scale bars are 100 μm.

PDMS, in the range of several hundreds of microns. In addition, because COC is much more rigid than PDMS, a larger pressure of 400 kPa needs to be applied to the stamp to maintain an intimate and uniform contact between stamp and PMMA. Topographical atomic force microscopy (AFM) measurements performed after e-μCP have demonstrated that despite the important applied pressure contact, the PMMA is not topographically damaged (Figure S3). Robustness of such stamps has been tested by cycling 1000 times a contact step at 400 kPa with a substrate. Comparison between PL tags realized after the first and the last cycles does not reveal any major difference (Figure S4). In contrast, a same PDMS stamp is only reusable for about ten e-μCP processes. Consequently, the use of metalized COC for making stamps in e-μCP is proven to be a good, reliable, and economical alternative to PDMS.

2.2. Smartphone Imaging of Photoluminescent Tags. PL tags obtained via the upgraded e-μCP nanoxerography protocol proposed above were optically excited by a simple blue LED and observed using a smartphone equipped with a 20× lens clip. Supporting Movie demonstrates a simple reading cycle of a PL tag in the form of a 5 mm-large QR code. Other typical reading examples are given on Figure 5, visible through a smartphone camera (13 Mpx, Digital Zoom 4×) under blue LED illumination. The 1 mm-wide multi-QR code and the "INSA" logo already presented in Figure 4 are clearly visible even if the resolution of the camera and magnification are not good enough to allow the detection of the smaller 125 μm-wide embedded QR code. Obviously, using an optical microscope allows to gain in resolution and to observe smaller PL tags, thus providing an extra degree of coding/security. Other types of PL tags of various scales observed via the smartphone are also illustrated. Pillars as small as 6 μm separated by a 70 μm distance are detected in such conditions. It is worth noting that the reading resolution of the PL tags may fluctuate depending on the smartphone camera quality,

DOI: 10.1021/acsanm.8b01634
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

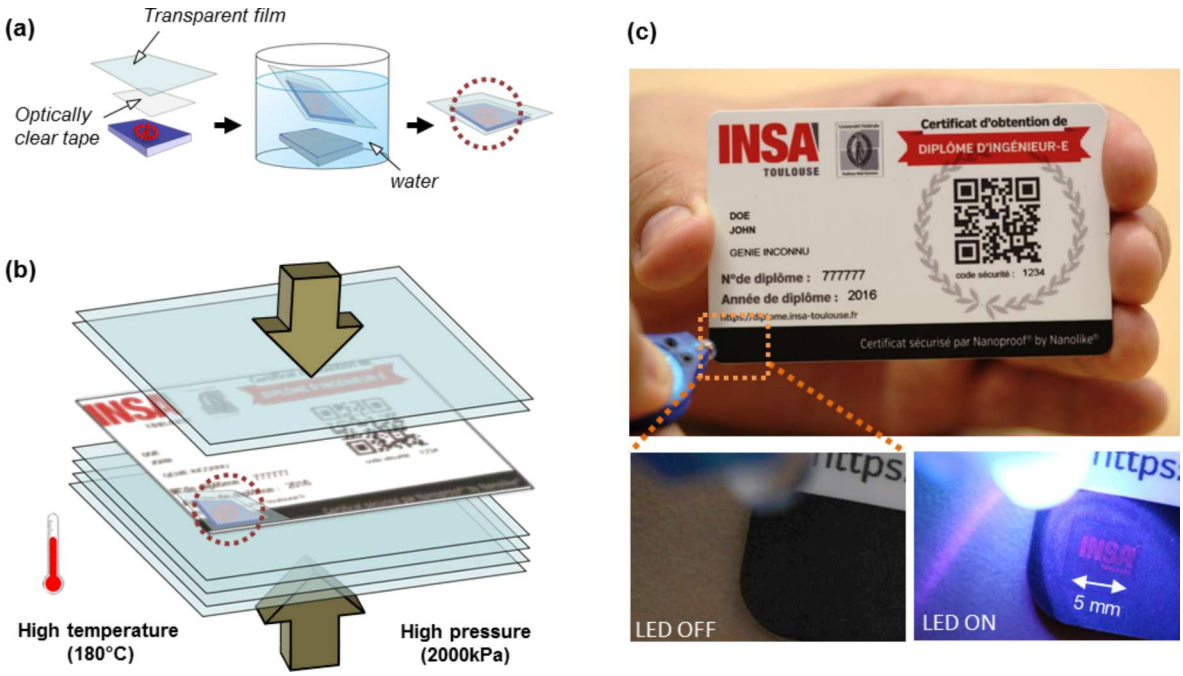


Figure 6. (a) Principle of the transfer process of PL tags onto transparent substrate and (b) its integration into a secured plastic card. (c) Example of realization where a PL tag representing the "INSA" logo is integrated into a card and visible at naked eye under a blue LED illumination

autofocus and digital zoom functions along with undefined sensitivity variations.

2.3. Integration of PL Tags in Official Documents. Figure 6a describes the approach for transferring PL tags onto other supports based on a previously published protocol.[39] First, PL tags are covered by an optically clear double-sided tape. The whole stack is then covered by a transparent plastic sheet of polyethylene terephthalate (PET) or by any other type of transparent sheet. The sample is immersed, thereafter, in a deionized water bath at 80 °C for 2 min so that the sacrificial PVA layer is solubilized and the wafer detached from the backside of the sample. The PL tags are finally united with the PET sheet. The PET sheet hosting the PL tags can be taped, glued, or thermally laminated onto various substrates like metals, polymers, paper, or glass. Official documents along with other plastic card types (credit cards, etc.) are generally composed of a superposition of multiple thermoplastic sheets that are constricted at high pressure and high temperature. In the frame of this work, one of the first regular PET sheets from the top of a certificated INSA card was substituted in the fabrication process with another one featuring PL tags (Figure 6b). It was introduced in the production line of plastic cards where the whole stack underwent a pressure of 2000 kPa at a temperature of 180 °C. In this case, the PL tag integration in between thermoplastic foils compressed at high temperature and pressure prevents PL tags from possible damages caused by natural mechanical abrasion associated with an everyday use, and from possible peel off by hand friction. The extra PET sheets placed on top of the one featuring PL tags served as protective layers but also to counterbalance the extra induced thickness of the PL tag part. The final feel by touch of the card surface is thus perfectly smooth.

At the end of the production line, the bulk integration of the PL tags on the card is indiscernible but their presence can be detected under blue illumination (Figure 6c). It implies that the photoluminescence signal of the PL tag is robust since the emission signal of the NP assemblies can tolerate such strong constraints of pressure and temperature. It confirms the reputation of CdSe@CdS NPs to have a photoluminescent signal that remains stable in temperature.[40] The photoluminescent stability over time of PL tags was also verified (Figure 7). The 25 h testing period which corresponds to about 15 000 reading cycles of PL tags reports no significant changes in their photoluminescence.

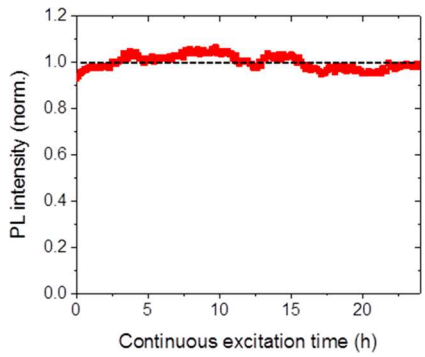


Figure 7. Evolution in time of the photoluminescence intensity of PL tags under blue excitation

3. CONCLUSION

An upgraded version of the electrical microcontact printing (e-μCP) method is proposed herein via a substitution of standard metalized PDMS stamps with new metalized COC stamps. The fabrication of COC stamp is based on the capillary force lithography technique, a low cost, scalable and easy to implement method. Compared to PDMS stamps, the metalization of COC stamps does not generate any wrinkle at the pattern surface and helps preventing the stamp collapse along with an improvement of its global robustness. Overall, this proposed version of e-μCP meets industrial specifications in terms of cost, speed and reliability.

DOI: 10.1021/acsanm.8b01634
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

The benefits of the optimization of the e-μCP technique was applied to nanoxerography for the large-scale fabrication of a new generation of photoluminescent nanoparticle-based tags (PL tags), used as multilevel security/tracking solutions. Twenty-five nm CdSe@CdS colloidal nanoparticles were selected as ideal buildings blocks. These nanoparticles allow a simple reading of the tags in the red wavelength region using a simple blue LED excitation. Due to e-μCP capabilities, PL tags can embed patterns of various dimensions from several microns to several millimeters which could correspond to different degrees of security. It thus combines both forensic and covert categories of security solution. Consequently, adequate reading equipment from naked eye to an optical microscope by way of a smartphone camera are needed. We finally demonstrated that PL tags can be transferred and integrated into an as-build production line of plastic cards without a significant loss of their photoluminescence. Thereby, this work shows that PL tags produced by e-μCP nanoxerography suit industrial constraints and offer new opportunities on the fight of official document fraud as original anticounterfeiting and secured tagging solutions.

4. METHODS

4.1. Protocol for CdSe@CdS Nanoparticle Synthesis. *4.1.1. Materials.* Cadmium oxide (Fluka, purity = 99%), cadmium stearate (Strem Chemicals, 90%), stearic acid (Fisher Scientific, 97%), selenium (Sigma-Aldrich, 99.99%), octadecene (Acros Organique, 90%), oleylamine (Acros Organique, 80−90%), oleic acid (Sigma-Aldrich, 90%), octanethiol (Alfa Aesar, 98%), chloroform (Sigma-Aldrich, 99.8%), and hexane (Alfa Aesar, 98%). All chemicals were used without further purifications.

4.1.2. CdSe Nanoparticle Synthesis. Stearate stabilized CdSe NPs are synthesized following the H. Duan and al. method.[41] In a 100 mL three-necked round-bottom flask, 373 mg of cadmium (Cd) stearate (0.5 mmol), 852 mg of stearic acid (3 mmol), and 9 mL of ODE are mixed. The mixture is degassed by bubbling under argon for 30 min and kept at 150 °C for 1 h and then quickly heated to 230 °C. A Se-ODE suspension (40 mg of Se (0.5 mmol) and 3 mL octadecene) is swiftly injected and temperature is maintained at 210 °C during 1 h. Once cooled down, the viscous brown mixture containing CdSe NPs is washed three times by centrifugation/redispersion. CdSe NPs are redispersed in 4 mL of hexane (+100 μL of OAm), leading to a dispersion of 4.3 ± 0.9 nm CdSe NPs ([NPs] ≈ 5×10^{16} NPs/mL) with an emission around 590 nm and a quantum yield around 30%.

4.1.3. CdSe@CdS Nanoparticle Synthesis. Oleylamine (OAm)/oleic acid (OA) stabilized CdSe@CdS NPs were prepared following the Chen and al[42] route. First of all, cadmium oleate is prepared following the protocol of Cassette and al.[43] In a 100 mL three-necked round-bottom flask, 470 mg (3.65 mmol) of CdO are mixed with 7 mL (22 mmol) of OA. The mixture is degassed by bubbling under argon for 30 min. The mixture is heated at 160 °C under Ar to complete $Cd(OA)_2$ formation after 3 h. Then, the mixture is heated at 80 °C during 1 h, under vacuum and then store at ambient.

For CdS shells growth, a hexane solution containing 100 nmol of CdSe QDs (1 mL of the 4 mL of CdSe stock solution) is loaded in a mixture of 1-octadecene (3 mL) and oleylamine (3 mL) in a 100 mL three-necked round-bottom flask. The solution is degassed under vacuum at ambient for 1 h and 120 °C for 20 min to remove hexane and oxygen. Meanwhile, the $Cd(OA)_2$ stock solution is rapidly melted at 90 °C and then 1.321 g (0.73 mmol) are withdrawn and diluted in 6 mL of ODE. 152 μL (0.88 mmol) of octanethiol are diluted in 6 mL of ODE, then added to the 6 mL of Cd-ODE solution, and then withdrawn with a syringe. The growth solution containing CdSe NPs and OAm is then heated up to 310 °C (18 °C/min). When the temperature reached 240 °C, the $Cd(OA)_2$/octanethiol solution is injected dropwise (3 mL/h) using a syringe pump. After finishing Cd/S precursor injection, 1 mL of oleic acid is quickly injected, and the solution is further annealed at 310 °C for 60 min.

CdSe@CdS nanoparticles are washed three times by centrifugation/redispersion. At the end of the third washing step, CdSe@CdS NPs are redispersed in 4 mL of hexane (+100 μL of OAm), leading to a colloidal dispersion of 15.1 ± 4.5 nm NPs with a spectral emission at 645 nm and a quantum yield varying from 50% to 97%. The growth procedure and washing is repeated one more time to obtain 25 nm CdSe@CdS with QY around 40−70% and concentration around 4×10^{15} NPs/mL.

4.2. e-μCP and CFL Processes. All e-μCP and CFL experiments were done in a customized CNI tool from NILT (Copenhague, DK). This table-top machine is dedicated to microcontact printing, thermal and UV nanoimprinting processes of samples up to 4 in. wafers. It includes, in a chamber, a thermal ceramic holder that can be tuned at a specific temperature (0−240 °C). An air pressurized membrane can apply simultaneously a specific pressure (0−400 kPa) from the top of the chamber.

For CFL experiments, the PDMS mold was deposited on top of a COC film. The stack was placed in between two Teflon sheets to prevent the CNI membrane and ceramic holder from being damaged. It eases the removal of the samples after the procedure too.

For e-μCP experiments, the Teflon sheets were replaced by flexible electrodes. These electrodes contacted the top of the PDMS or COC metalized stamps from one side and the back of the Si substrate on the other side. No temperature was applied and a fixed pressure of 400 kPa was used to force the contact within the stack. The stamp polarization was managed by a Keithley 2410 sourcemeter.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsanm.8b01634.

Extra details and figures on defects on metalized PDMS stamps, limitations of PDMS-based stamps, PMMA surface in the case of COC based stamps for e-μCP nanoxerography, and aging test of COC-based metalized stamps in e-μCP (PDF)

Reading example of a PL tag representing a QR code (MPG)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: epalleau@insa-toulouse.fr.

ORCID

Etienne Palleau: 0000-0002-9923-4936

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

This project was supported by the French National Agency (ANR) in the frame of its 2015 generic program (NANO-TAGGIN project no. ANR-15-CE09-0018-01) and by the French Ministry of the Armed Forces—Direction Générale de l'Armement.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

INSA de Toulouse logos were used with permission. The authors acknowledge Kristian Smistrup and Theodor Nielsen from NILT for their technical assistance with the CNI tool, Delphine Lagarde for her technical assistance with the

photoluminescence set up, and thank Simon Raffy for his advice on optical measurements.

■ REFERENCES

(1) May, C. Transnational Crime and The Developing World. http://www.gfintegrity.org/wp-content/uploads/2017/03/Transnational_Crime-final.pdf (accessed June 12, 2017).

(2) 2017 Situation Report on Counterfeiting and Piracy in the European Union. https://www.europol.europa.eu/publications-documents/2017-situation-report-counterfeiting-and-piracy-in-european-union (accessed Jul 26, 2018).

(3) Yoon, B.; Lee, J.; Park, I. S.; Jeon, S.; Lee, J.; Kim, J.-M. Recent Functional Material Based Approaches to Prevent and Detect Counterfeiting. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2388−2403.

(4) Kumar, P.; Singh, S.; Gupta, B. K. Future Prospects of Luminescent Nanomaterial Based Security Inks: From Synthesis to Anti-Counterfeiting Applications. *Nanoscale* **2016**, *8*, 14297−14340.

(5) Blumenthal, T.; Meruga, J.; Stanley May, P.; Kellar, J.; Cross, W.; Ankireddy, K.; Vunnam, S.; Luu, Q. N. Patterned Direct-Write and Screen-Printing of NIR-to-Visible Upconverting Inks for Security Applications. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 185305.

(6) Meruga, J. M.; Cross, W. M.; Stanley May, P.; Luu, Q.; Crawford, G. A.; Kellar, J. J. Security Printing of Covert Quick Response Codes Using Upconverting Nanoparticle Inks. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 395201.

(7) da Luz, L. L.; Milani, R.; Felix, J. F.; Ribeiro, I. R. B.; Talhavini, M.; Neto, B. A. D.; Chojnacki, J.; Rodrigues, M. O.; Júnior, S. A. Inkjet Printing of Lanthanide−Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27115−27123.

(8) You, M.; Zhong, J.; Hong, Y.; Duan, Z.; Lin, M.; Xu, F. Inkjet Printing of Upconversion Nanoparticles for Anti-Counterfeit Applications. *Nanoscale* **2015**, *7*, 4423−4431.

(9) Campos-Cuerva, C.; Zieba, M.; Sebastian, V.; Martínez, G.; Sese, J.; Irusta, S.; Contamina, V.; Arruebo, M.; Santamaria, J. Screen-Printed Nanoparticles as Anti-Counterfeiting Tags. *Nanotechnology* **2016**, *27*, No. 095702.

(10) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153−184.

(11) Rogers, J. A.; Nuzzo, R. G. Recent Progress in Soft Lithography. *Mater. Today* **2005**, *8*, 50−56.

(12) Gates, B. D. Nanofabrication with Molds & Stamps. *Mater. Today* **2005**, *8*, 44−49.

(13) Jacobs, H. O.; Whitesides, G. M. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science* **2001**, *291*, 1763−1766.

(14) Cavallini, M.; Mei, P.; Biscarini, F.; García, R. Parallel Writing by Local Oxidation Nanolithography with Submicrometer Resolution. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5286−5288.

(15) Wolfe, D. B.; Love, J. C.; Gates, B. D.; Whitesides, G. M.; Conroy, R. S.; Prentiss, M. Fabrication of Planar Optical Waveguides by Electrical Microcontact Printing. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1623−1625.

(16) Jacobs, H. o.; Campbell, S. a.; Steward, M. g. Approaching Nanoxerography: The Use of Electrostatic Forces to Position Nanoparticles with 100 Nm Scale Resolution. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1553−1557.

(17) Kang, M.; Kim, H.; Han, B.; Suh, J.; Park, J.; Choi, M. Nanoparticle Pattern Deposition from Gas Phase onto Charged Flat Surface. *Microelectron. Eng.* **2004**, *71*, 229−236.

(18) Krinke, T. J.; Deppert, K.; Magnusson, M. H.; Fissan, H. Nanostructured Deposition of Nanoparticles from the Gas Phase. *Part. Part. Syst. Charact.* **2002**, *19*, 321−326.

(19) Jauvert, E.; Palleau, E.; Dague, E.; Ressier, L. Directed Assembly of Living Pseudomonas Aeruginosa Bacteria on PEI Patterns Generated by Nanoxerography for Statistical AFM Bioexperiments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 21230−21236.

(20) Teulon, L.; Palleau, E.; Morales, D.; Poirot, D.; Ressier, L. Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications. *Advanced Materials Technologies* **2018**, *3*, 1700244.

(21) Sangeetha, N. M.; Moutet, P.; Lagarde, D.; Sallen, G.; Urbaszek, B.; Marie, X.; Viau, G.; Ressier, L. 3D Assembly of Upconverting NaYF4 Nanocrystals by AFM Nanoxerography: Creation of Anti-Counterfeiting Microtags. *Nanoscale* **2013**, *5*, 9587−9592.

(22) Berg, B.; Cortazar, B.; Tseng, D.; Ozkan, H.; Feng, S.; Wei, Q.; Chan, R. Y.-L.; Burbano, J.; Farooqui, Q.; Lewinski, M.; Di Carlo, D.; Garner, O. B.; Ozcan, A. Cellphone-Based Hand-Held Microplate Reader for Point-of-Care Testing of Enzyme-Linked Immunosorbent Assays. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7857−7866.

(23) Chen, Y.; Fu, Q.; Li, D.; Xie, J.; Ke, D.; Song, Q.; Tang, Y.; Wang, H. A Smartphone Colorimetric Reader Integrated with an Ambient Light Sensor and a 3D Printed Attachment for On-Site Detection of Zearalenone. *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, *409*, 6567−6574.

(24) McCracken, K. E.; Yoon, J.-Y. Recent Approaches for Optical Smartphone Sensing in Resource-Limited Settings: A Brief Review. *Anal. Methods* **2016**, *8*, 6591−6601.

(25) Wei, Q.; Qi, H.; Luo, W.; Tseng, D.; Ki, S. J.; Wan, Z.; Göröcs, Z.; Bentolila, L. A.; Wu, T.-T.; Sun, R.; Ozcan, A. Fluorescent Imaging of Single Nanoparticles and Viruses on a Smart Phone. *ACS Nano* **2013**, *7*, 9147−9155.

(26) Moutet, P.; Deram, P.; Sangeetha, N. M.; Ressier, L. Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF4 Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2988−2993.

(27) Ressier, L.; Le Nader, V. Electrostatic Nanopatterning of PMMA by AFM Charge Writing for Directed Nano-Assembly. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 135301.

(28) Graudejus, O.; Görrn, P.; Wagner, S. Controlling the Morphology of Gold Films on Poly(Dimethylsiloxane). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1927−1933.

(29) Evans, A. G.; Drory, M. D.; Hu, M. S. The Cracking and Decohesion of Thin Films. *J. Mater. Res.* **1988**, *3*, 1043−1049.

(30) Hutchinson, J. W.; Thouless, M. D.; Liniger, E. G. Growth and Configurational Stability of Circular, Buckling-Driven Film Delaminations. *Acta Metall. Mater.* **1992**, *40*, 295−308.

(31) Manocha, P.; Maji, D.; Das, S. Reduction in Buckling of Deposited Thin Film on PDMS Elastomer by Engineering the Substrate Topology. In *2010 International Conference on Systems in Medicine and Biology*; ITT Kharagpur, 2010; pp 117−120.

(32) Pashley, D. W. A Study of the Deformation and Fracture of Single-Crystal Gold Films of High Strength inside an Electron Microscope. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1960**, *255*, 218−231.

(33) Li, T.; Suo, Z. Ductility of Thin Metal Films on Polymer Substrates Modulated by Interfacial Adhesion. *Int. J. Solids Struct.* **2007**, *44*, 1696−1705.

(34) Huang, H.; Spaepen, F. Tensile Testing of Free-Standing Cu, Ag and Al Thin Films and Ag/Cu Multilayers. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 3261−3269.

(35) Suh, K. Y.; Lee, H. H. Capillary Force Lithography: Large-Area Patterning, Self-Organization, and Anisotropic Dewetting. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 405−413.

(36) Kumar, P.; Nagpal, K.; Gupta, B. K. Unclonable Security Codes Designed from Multicolor Luminescent Lanthanide-Doped Y_2O_3 Nanorods for Anticounterfeiting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 14301−14308.

(37) Xu, L.; Chen, J.; Song, J.; Li, J.; Xue, J.; Dong, Y.; Cai, B.; Shan, Q.; Han, B.; Zeng, H. Double-Protected All-Inorganic Perovskite Nanocrystals by Crystalline Matrix and Silica for Triple-Modal Anti-Counterfeiting Codes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26556−26564.

(38) Wang, Y.-M.; Tian, X.-T.; Zhang, H.; Yang, Z.-R.; Yin, X.-B. Anticounterfeiting Quick Response Code with Emission Color of Invisible Metal−Organic Frameworks as Encoding Information. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 22445−22452.

DOI: 10.1021/acsanm.8b01634
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

(39) Diaz, R.; Palleau, E.; Poirot, D.; Sangeetha, N. M.; Ressier, L. High-Throughput Fabrication of Anti-Counterfeiting Colloid-Based Photoluminescent Microtags Using Electrical Nanoimprint Lithography. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 345302.
(40) Kapoor, V.; Hakim, F. T.; Rehman, N.; Gress, R. E.; Telford, W. G. Quantum Dots Thermal Stability Improves Simultaneous Phenotype-Specific Telomere Length Measurement by FISH-Flow Cytometry. *J. Immunol. Methods* **2009**, *344*, 6−14.
(41) Duan, H.; Jiang, Y.; Zhang, Y.; Sun, D.; Liu, C.; Huang, J.; Lan, X.; Zhou, H.; Chen, L.; Zhong, H. High Quantum-Yield CdSexS1-x/ZnS Core/Shell Quantum Dots for Warm White Light-Emitting Diodes with Good Color Rendering. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 285201.
(42) Chen, O.; Zhao, J.; Chauhan, V. P.; Cui, J.; Wong, C.; Harris, D. K.; Wei, H.; Han, H.-S.; Fukumura, D.; Jain, R. K.; Bawendi, M. G. Compact High-Quality CdSe−CdS Core−Shell Nanocrystals with Narrow Emission Linewidths and Suppressed Blinking. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 445−451.
(43) Cassette, E.; Mahler, B.; Guigner, J.-M.; Patriarche, G.; Dubertret, B.; Pons, T. Colloidal CdSe/CdS Dot-in-Plate Nanocrystals with 2D-Polarized Emission. *ACS Nano* **2012**, *6*, 6741−6750.

DOI: 10.1021/acsanm.8b01634
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

Journal of Colloid and Interface Science 582 (2021) 1243–1250

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcis

Synthesis of hybrid colloidal nanoparticles for a generic approach to 3D electrostatic directed assembly: Application to anti-counterfeiting

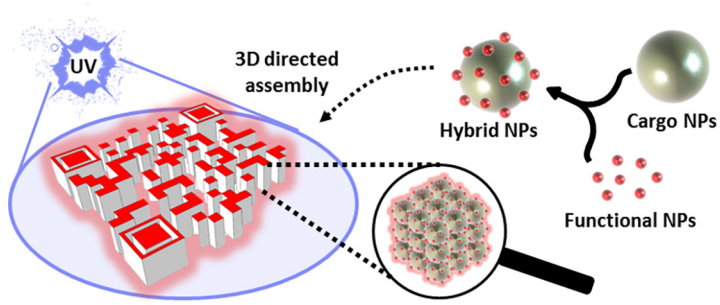
Romain Platel [a], Louis Vaure [a], Etienne Palleau [a,*], Simon Raffy [a], François Guérin [a], Delphine Lagarde [a], Robin Cours [b], Cécile Marcelot [b], Bénédicte Warot-Fonrose [b], Céline Nayral [a], Fabien Delpech [a], Laurence Ressier [a]

[a] LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France
[b] CEMES-CNRS, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

HIGHLIGHTS

- Versatile synthesis of hybrid colloidal nanoparticles dispersed in apolar solvents.
- Nanoxerography of hybrid nanoparticles systematically lead to 3D patterns.
- 3D hybrid assembly approach enhanced the nanoparticle original functionalities.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 July 2020
Revised 31 July 2020
Accepted 25 August 2020
Available online 29 August 2020

Keywords:
Colloidal hybrid nanoparticle
Nanoxerography
Quantum dots
3D directed assembly
Electrostatic trapping
Anti-counterfeiting
QR code

ABSTRACT

Hypothesis: The capability of making 3D directed assembly of colloidal nanoparticles on surfaces, instead of 2D one, is of major interest to generate, tailor, and enhance their original functionalities. The nanoxerography technique, *i.e.* electrostatic trapping of nanoparticles on charged patterns, showed such 3D assembly potentialities but is presently restricted to polarizable nanoparticles with a diameter superior to 20 nm. Hence, it should be possible to exploit a generic approach based on hybrid systems using larger nanoparticles as cargos to anchor smaller ones.

Experiments: A synthesis of hybrid nanoparticles in a raspberry-like configuration was performed using 50 nm SiO_2 nanoparticles and photoluminescent 3–5 nm InP@ZnS (visible emission) or PbS (infrared emission) nanoparticles. Complete topographical and photoluminescent characterizations were carried out on hybrid nanoparticle patterns assembled by nanoxerography and systematically compared to patterns obtained from single photoluminescent nanoparticles.

Findings: The synthesis approach is generic. Every hybrid nanoparticle system has led to 3D assemblies with improved photoluminescent signals compared to mono/bilayered assemblies. Straightforward applications for anti-counterfeiting are illustrated. The versatility of the proposed concept is expected to be applied to other nanoparticles to make the most of their magnetic, catalytic, optical etc. properties in a wide range of applications, sensors and devices.

© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

* Corresponding author.
E-mail address: epalleau@insa-toulouse.fr (E. Palleau).

https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.098
0021-9797/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Owing to their unique physico-chemical properties, colloidal nanoparticles (NPs) are now part of the toolbox to fabricate active areas of promising nanodevices [1–5]. They have thus been widely employed in an extensive range of applications: sensors (temperature [6], humidity [7], gas [8], chemical [9], bioanalyses [10,11], mechanics [12],...), strain gauges [13], memories [14], SERS [15], anti-counterfeiting applications [16], etc.

One prerequisite to benefit from the tuned properties of NPs in concrete realizations is to integrate them and direct their assembly onto specific areas of rigid or flexible surfaces. Thus, numerous directed assembly strategies are used and developed to finely control their localization and structuration onto surfaces [17,18]. The capability of these integration approaches to make 3D assemblies/-nanostructures instead of 2D ones is of major interest to generate, tailor, and enhance the NP original functionalities [19].

Among the available directed assembly methods, nanoxerography, *i.e.* electrostatic assembly induced by charged patterns written onto electret surfaces, is a powerful technique to address a large variety of colloidal nanoparticles [20]. Its capability to realize 3D assembly was demonstrated with photoluminescent NPs which enabled a tuning of the photoluminescent signal that depends on the assembly thickness [21]. These technique potentialities were successfully applied to fabricate anti-counterfeiting markers considering multi-level security [21], the biocompatible aspect [22,23], the reading equipment (smartphone [24] or a dedicated optical setup [21]) and their industrial scaling up fabrication [22,24,25].

Unfortunately, 3D assembly by nanoxerography is limited to polarizable NPs with "large" diameter above 20–25 nm [26], which represents a severe restriction. Indeed, to induce a strong quantum confinement effect, quantum dots (QDs) are typically smaller than 10 nm, their synthesis with narrow size distribution being in addition often very challenging like for example in the case of the strategic InP QDs [27].

In the present study, we propose a flexible hybrid approach to enlarge the range of applicable NPs for 3D assembly by nanoxerography. A synthesis of hybrid raspberry-like NPs is evaluated where large 3D-assemblable SiO_2 NPs are used as vector to carry nanometric particles of interest. This generic protocol is tested with 3–4 nm InP@ZnS QDs and 5 nm PbS QDs and applied to realize respectively cadmium-free and infrared-readable anti-counterfeiting photoluminescent markers.

2. Experimental

2.1. Materials

Indium(III) chloride (99.999%), zinc stearate (99%), tris(diethylamino)phosphine (97%), trioctylphosphine (≥99%), elemental sulfur (≥99%), oleylamine (90%), octadecene technical grade (90%), oleic acid technical grade (90%), toluene ACS reagent (≥99.5%), pentane ACS reagent (≥99.5%), ethanol ACS reagent (≥99.5%), hexane ACS reagent (≥99.5%), methyl isobutyl ketone reagent, ammonia solution (28.0–30.0%), dodecyltriethoxysilane, (3-mer captopropyl)triethoxysilane (≥80%), polymethylmethacrylate (PMMA, 996 K) were all purchased from Sigma Aldrich. $PbCl_2$, ultra dry (99.999%) and tetraethoxysilane (≥99.999%) were purchased from Alfa Aesar. Methanol ≥99.7% was purchased from Honeywell. All chemicals are used as received and without any further purification.

3–4 nm InP@ZnS (quantum yield around 50%) and 5 nm PbS (quantum yield around 40%) QDs dispersed in hexane were produced following established protocols published respectively by Tessier *et al.* [28] and Moreels *et al.* [29]. After synthesis, the surface ligands on PbS QDs are oleic acid with possible traces of oleylamine and the ones on InP@ZnS QDs are trioctylphosphine (TOP).

2.2. Synthesis of photoluminescent hybrid nanoparticles

All manipulations were performed under an argon atmosphere using Schlenk line techniques, or in an argon-filled glovebox.

2.2.1. Synthesis and functionalization of SiO_2 cargo nanoparticles

In a typical experiment, tetraethoxysilane (2.00 mL, 8.9 mmol) is added (1 drop/s) to a solution of ammonia (4.72 mL) in methanol (20 mL) in a Schlenk tube at 35 °C under stirring (600 rpm). The solution is let under stirring for 12 h which leads to the synthesis of SiO_2 nanoparticles.

To further use them as cargo nanoparticles, the surface of the as-synthesized SiO_2 NPs is functionalized with a mixture of dodecyltriethoxysilane (DDS) and mercaptopropyltriethoxysilane (MPS). The mixture of these two silanes is made prior to injection. The amounts of the silanes are comprised between 1 and 10 molecules per nm^2 of silica NPs for MPS and 10 and 100 molecules per nm^2 of silica NPs for DDS. The calculated amount of both MPS and DDS silanes is based on the average size of the silica cargo nanoparticles, measured by analysis of transmission electron microscopy (TEM) images. Supposing nanoparticles are spherical, the surface area of a single one is thus estimated. The solution is stirred at the same temperature for 6 h and the functionalized SiO_2 NPs progressively precipitate. The liquid phase is discarded, and the solid is solubilized in 20 mL of hexane under ultrasounds. The obtained NPs are stable for weeks without further treatment.

2.2.2. Synthesis of hybrid SiO_2-QDs particles

In a typical experiment, a dispersion of functionalized SiO_2 nanoparticles (1 MPS and 10 DDS molecules/nm^2) with the concentration of 1.11 10^{13} NPs/mL is prepared in 9 mL of hexane.

A dispersion of 1 mL of QDs (either InP@ZnS or PbS ones) with the concentration of 1.00 10^{16} QDs/mL is added and left for stirring for 1 h at room temperature. MPS ligands on SiO_2 nanoparticles have a silane moiety which will link to the silica nanoparticle surface, leaving free their thiol moiety. Once mixed with the QD dispersion of interest, this thiol moiety will attach to a metal atom at the surface of QDs (Pb or Zn), replacing the native ligands, and creating covalent bonds between QDs and silica nanoparticles.

The hybrid SiO_2-QDs particles are finally isolated by centrifugation (15000 rpm for 15 min) and suspended in hexane.

Washing steps conduced after synthesis of hybrid nanoparticles should prevent the final dispersion from the presence of free QDs. However, a few single QDs may still be free in the dispersion after washing, or even be desorbed of the surface of the silica nanoparticles. This amount of free QDs has not been quantified, but it can be seen on some TEM images.

It is worth noting that the concentration of both MPS and DDS silanes has been optimized experimentally, but no further control of their density has been made afterwards. Even if there is no direct proof that final densities of silanes at the surface of nanoparticles correspond to the ones introduced/expected, the fact that hybrid nanoparticles are stable in apolar solvents and luminescent demonstrates that both respective functionalizations were successful.

2.3. AFM and e-μCP nanoxerography protocols

Nanoxerography protocols conducted in this study were based on previously published ones [24,30].

In a typical experiment, charged patterns of specific designs are first created on the surfaces of samples composed of 200 nm thick

PolyMethylMethAcrylate (PMMA) thin films spin-coated on 10^{16} P-doped Si wafer substrates. Si substrates act as counter electrodes and PMMA is used as electret for its excellent charge storage properties and ease of implementation by simple spin coating [31]. Charge writing is performed either via a polarized atomic force microscope (AFM) tip [23,30] or by electrical microcontact printing (e-μCP) [22,24]. E-μCP and AFM are two charge writing techniques used in nanoxerography processes that complement each other depending if scaling up / charged patterns larger than 100 μm are required, if there is a need for more flexibility/complexity or if further characterizations of charged patterns by Kelvin Force Microscopy are mandatory.

Dielectrophoretic forces are induced by electric field gradients which can be created in a similar manner by positively or negatively charged patterns [32]. Consequently, in this study, only positively charged patterns were considered since their charge decay is slower than for the negatively charged ones.

In the AFM configuration case, voltage pulses (1 ms, 50 Hz, up to 80 V amplitude) are applied by an external voltage generator in between a conductive AFM tip and the Si substrate.

In the e-μCP configuration case, a conductive stamp, made of cyclic olefin copolymer (COC) covered with a 50 nm gold layer, is brought in contact with the PMMA surface using a desktop nanoimprint tool CNI from NILT. Continuous voltages (typically +45 V with a compliance of 100 mA) are applied for 45 s.

Charged samples are then immersed into colloidal dispersions of interest for 30–45 s, removed and naturally dried in air.

2.4. Characterizations of synthesized nanoparticles and nanoparticle assemblies

2.4.1. Characterizations of nanoparticles in solution

2.4.1.1. TEM. Samples for typical TEM analyses were prepared in the glovebox by dropping a single drop of a dilute dispersion of washed particles in toluene or pentane onto a carbon-covered copper grid and allowing the solvent to dry slowly. Low and high magnification TEM analyses were performed on a JEOL JEM 1400 electron microscope operating at 120 kV or a TECNAI F20 electron microscope operating at 200 kV. The nanoparticles were not sensitive to the electron beam and no degradation of the assembly was observed. The typical size distributions were determined by measuring at least 250 particles with Fiji (imageJ) software [33].

2.4.1.2. Photoluminescence. Visible photoluminescence (PL) spectra were acquired with a PTI Fluorescence Master System equipped with a xenon lamp ($\lambda_{excitation}$ = 450 nm), a monochromator and a UV–VIS Hamamatsu photomultiplier. Short-wave infrared (SWIR) photoluminescence spectra were obtained using cw TiSa laser excitation at 800 nm and recorded by an InGaAs photodiode array after dispersion through a Princeton Instruments spectrometer. Quartz cuvettes (10 mm pathlength) were initially cleaned with aqua regia followed by washing with toluene and ethanol. The cuvettes were dried in an oven (120 °C) to remove any traces of solvent. All tested NPs had an optical density between 0.05 and 0.17 at the excitation wavelength (450 nm). UV-Visible and SWIR absorption spectra were measured with a Cary Series UV-Vis-SWIR spectrometer using cells of 2 mm.

2.4.2. Characterizations of nanoparticle assemblies on surfaces

2.4.2.1. AFM. The topography of nanoparticle patterns was analyzed in tapping mode using an ICON atomic force microscope from Bruker equipped with ARROW NCR tips (42 N/m, 285 kHz) from NanoWorld.

2.4.2.2. Optical microscopy. Optical images were taken using a conventional direct optical microscope from Olympus in bright field mode. Samples were illuminated with a classical white source.

2.4.2.3. SEM. Samples for typical SEM analyses were prepared by covering the surfaces of the nanoparticle assemblies with a nanometric layer of gold using a SC7610 Sputter Coater. This preparation allows decreasing the charge effect due to the accumulation of electrons on the surface of the samples, which is relatively strong in our case due to the presence of the PMMA electret surface. However, the samples stayed quite sensitive to the electron beam thus leading to some observable surface holes and cracks on 3D assemblies. SEM analyses were performed on a FEG-SEM JEOL 7800F operating at 5.0 kV. The samples were tilted by 40° to facilitate the visualization of the 3D aspect of NP assemblies.

2.4.2.4. Photoluminescence. Visible photoluminescence images were obtained with an inverted microscope IX73 (Olympus) under reflective light configuration. The light source is a pE-300 White (CoolLed) coupled with a filter cube (41012 from Chroma) and a camera (Grasshopper3 USB3 GS3-U3-23S6C-C from Flir).

SWIR photoluminescence images of nanoparticle assemblies were obtained after excitation by a 980 nm cw-laser diode. The excitation spot on the surface was estimated to be 200 μm in diameter. SWIR PL images were then recorded by a SWIR camera (PHF-SNAKE-640 type) from PhotonFocus. A spectral bandpass filter (1200–1350 nm) was used to remove any scattered laser light on the camera. The sample was mounted on a motorized microscope stage from Märzhäuser to allow sample scanning below the laser spot. The various obtained images were used to reconstruct the whole PL image of the assemblies.

3. Results and discussion

3.1. Hybrid nanoparticles: A strategy for indirect 3D directed assembly of small nanoparticles on surfaces by nanoxerography

Previous results on nanoxerography demonstrated that some specifications are required to access selective electrostatic 3D assembly of colloidal nanoparticles through this technique [26]:

- The quantity of free ligands should be minimized in the colloidal dispersion to prevent unwanted screening of charged patterns.
- The concentration of NPs should be maximized to reach higher assembly thicknesses [21].
- NPs of interest have to be uncharged in order to avoid electrostatic repulsion between them during the 3D construction of the assembly.
- NPs of interest have to be polarizable to be sensitive to the dielectrophoretic forces generated by the charged patterns [34]. To attract polarizable NPs on any type of charged patterns (positively or negatively), they need to be more polarizable than their dispersing solvent, which is verified when the used solvent has a low dielectric coefficient like hexane or toluene.
- The size of the NPs should be maximized in order to enhance the dielectrophoretic forces. These forces indeed increase as a function of the NP radius to the cube [32]. So far, examples of successful 3D directed assemblies by nanoxerography had been realized with NPs with a diameter superior to 20 nm [21].

This last point is a real bottleneck since it restricts the capability of nanoxerography to allow the 3D directed assembly of any type of nanoparticles, especially quantum dots whose typical diameters of several nanometers are too small. In those cases, the involved

dielectrophoretic forces only lead to mono/bilayered assemblies [34] and are not high enough to attract the deposit of extra layers of NPs.

To circumvent this limitation, the proposed approach is to create hybrid raspberry-like nanoparticles (HNPs). The combination of various components on the same nano-object is a relevant strategy to access or tailor new properties and further integrate nanoparticles into functional applications [35,36]. Here, the idea is finding a neutral but polarizable NP, large enough to lead to 3D assembly by nanoxerography, and large enough to anchor with adequate functionalization smaller NPs on its surface.

To explore this path, an ideal NP candidate for vector has been selected: 50 nm SiO_2 NPs dispersed in hexane. It can be used as a cargo particle which can graft smaller NPs of interest (here demonstrated with QDs) on its surface (Fig. 1**a**). In that way, QDs could be incorporated in 3D assemblies. Consequently, the global photoluminescent signal coming from their assembly in 3D in a hybrid configuration is expected to be higher compared to mono/bilayered assemblies obtained with single free QDs. It is interesting to note that in the case of another directed assembly technique, the so-called convective self-assembly one, a similar strategy has been recently employed to topographically trap in microstructures, large enough polystyrene NPs anchored with smaller photoluminescent NPs [37].

The 3D assemblies of HNPs were tested following the nanoxerography processes detailed in the Experimental Section and illustrated in Fig. 1**b**.

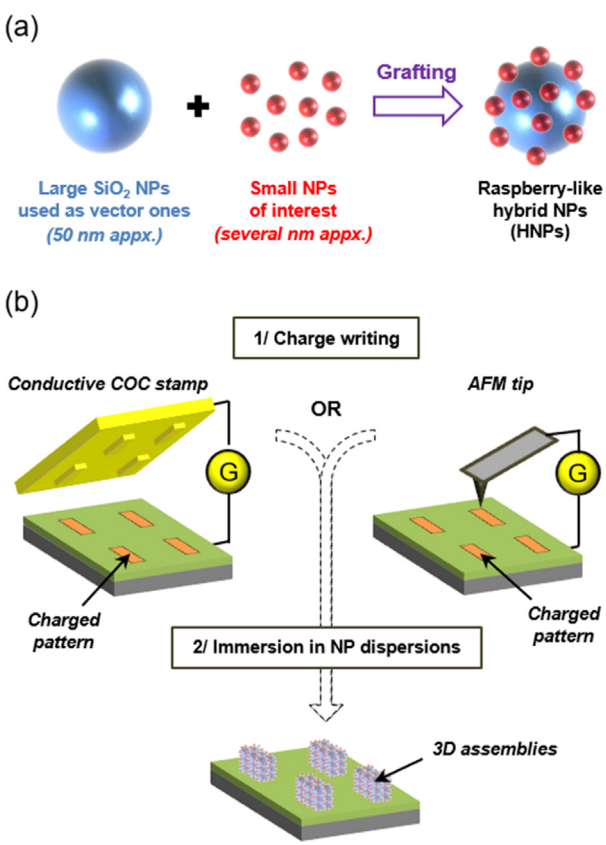


Fig. 1. (a) Synthesis of raspberry-like hybrid NPs by grafting small NPs/QDs of interest onto larger 50 nm SiO_2 NPs. (b) Principle of the electrical microcontact printing (e-μCP) or atomic force microscopy (AFM) nanoxerography applied to these hybrid NPs to fabricate directed 3D patterns.

3.2. Characterizations of hybrid SiO_2-InP@ZnS HNPs

The hybrid approach proposed here for 3D assembly is first illustrated by the synthesis of HNPs combining SiO_2 cargo NPs with InP@ZnS QDs. The main challenge of this approach is the combination of the apolar QDs and the polar SiO_2 NPs prepared in methanol. The transfer of these latter in hexane (suitable for nanoxerography) is not trivial and requires a fine adjustment of specific parameters: temperature of reaction, amounts of ligand for exchange, washing steps for transfer. The various steps of the synthesis and details are described in the Experimental Section 2.2.

Fig. 2 shows the absorption and emission spectra as well as the TEM images of SiO_2 cargo NPs, InP@ZnS QDs and their combination in SiO_2-InP@ZnS HNPs. As can be seen in Fig. 2**b**, the InP@ZnS QDs are homogeneously distributed over the surface of the SiO_2 NPs. Most importantly, the size and the optical properties of the QDs are fully preserved when combining the two types of NPs.

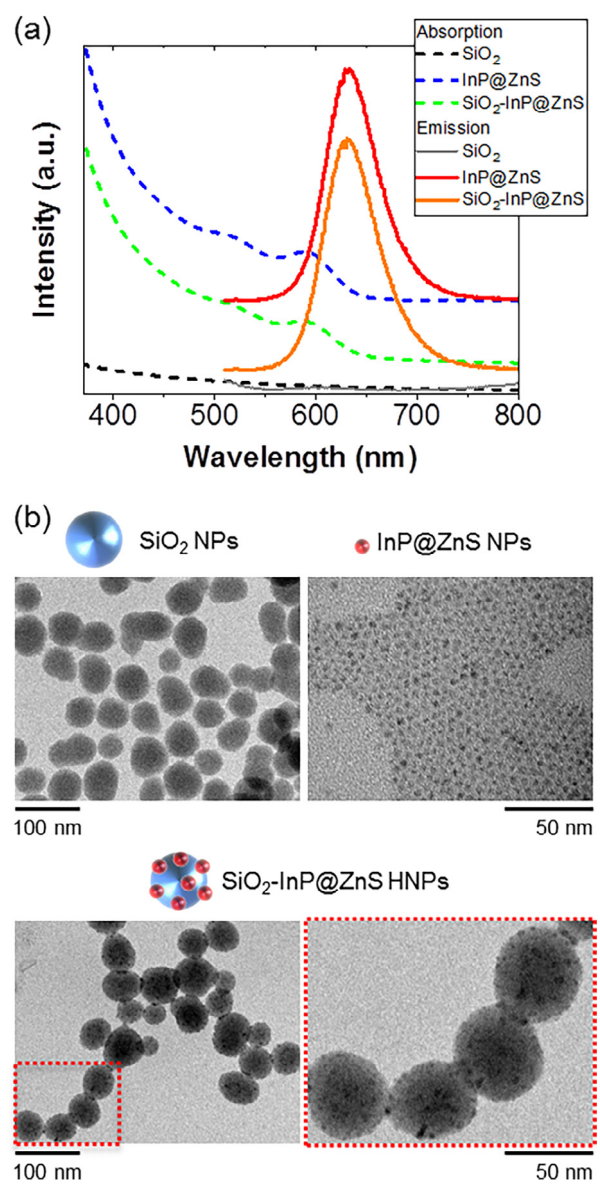


Fig. 2. (a) Emission and absorption spectra of SiO_2, InP@ZnS and SiO_2-InP@ZnS Hybrid NPs. (b) TEM images of the corresponding NPs.

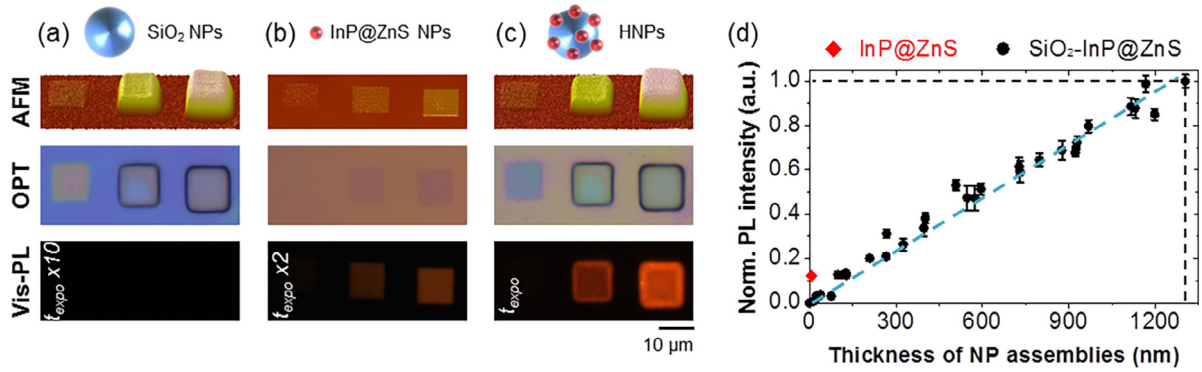


Fig. 3. Microscopy characterizations of (a) SiO_2, (b) InP@ZnS and (c) SiO_2-InP@ZnS NP assemblies: 3D AFM topographical images, bright field optical microscopy images and photoluminescent mappings (at 631 nm) under a blue (460 nm) LED irradiation. Vis-PL images are taken at different exposure times (t_{expo}). (d) Correlation between the thickness of SiO_2-InP@ZnS NP assemblies, and their PL intensity (in red levels); the maximum of red PL intensity obtained from 2D InP@ZnS assemblies is shown for comparison (red diamond label). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.3. Photoluminescence comparison of 2D and 3D nanoparticle patterns assembled by nanoxerography

AFM nanoxerography experiments were realized on samples featuring series of 3 square patterns charged via different increasing applied voltages from left to right ranging from +45 V to +80 V (Fig. 3**a**).

Assemblies were performed with the three types of NP dispersions described in Fig. 2: SiO_2 NPs, InP@ZnS QDs and SiO_2-InP@ZnS HNPs.

Typical assembly results were characterized by AFM in tapping mode, bright field optical microscopy and PL measurements. They confirm that naked SiO_2 NPs are well assembled in 3D and the higher the surface potential of the charged pattern the thicker the 3D assembly (Fig. 3**a**). Assembly thicknesses of more than 1.3 µm high (more than 31 layers) were obtained in the most highly charged conditions (+80 V applied to the AFM tip).

In the case of single InP@ZnS QDs, nanoxerography experiments lead to mono/bilayered assemblies (Fig. 3**b**). Increasing the surface potential of the charged patterns increases the density, first of monolayered QDs assemblies for the less charged patterns and second of bilayered assemblies for the most charged patterns (**Fig. S1a of Supporting Info**). The PL signal increases accordingly but remains quite difficult to detect overall. A clear PL signal only appeared for the densiest bilayered assemblies.

Assembly results for SiO_2-InP@ZnS HNPs perfectly combine the two previous features and lead to 3D luminescent assemblies (Fig. 3**c**). The thicker the 3D assembly, the higher the photoluminescence. The graph of Fig. 3**d** illustrates the linear evolution of the normalized photoluminescence (in arbitrary units) of 3D assembly of HNPs made by nanoxerography as function of their thicknesses. Obtained thicknesses can reach up to 31 layers of HNPs, comparable to thicknesses obtained in the case of naked SiO_2 NPs. The maximum photoluminescence signal emitted by the densiest bilayered assembly only composed of InP@ZnS QDs (Fig. 3**b**) is also reported on the graph with a red diamond. The value of this photoluminescence signal is equivalent to a typical one obtained with a 150 nm thick 3D HNP assembly. The results indicate that the HNPs approach lead to 3D assembly 8 times more luminescent (black dash lines for the 1.3 µm thick HNP assembly) than bilayered assembly of single InP@ZnS QDs. It is in good agreement with the number of InP@ZnS emitters that is involved in both 2D and 3D nanoparticle patterns (cf. calculations in **SI**). By considering an ideal total covering of SiO_2 NPs by InP@ZnS QDs, the photoluminescent gain could possibly reach 32 (cf. calculations in **SI**).

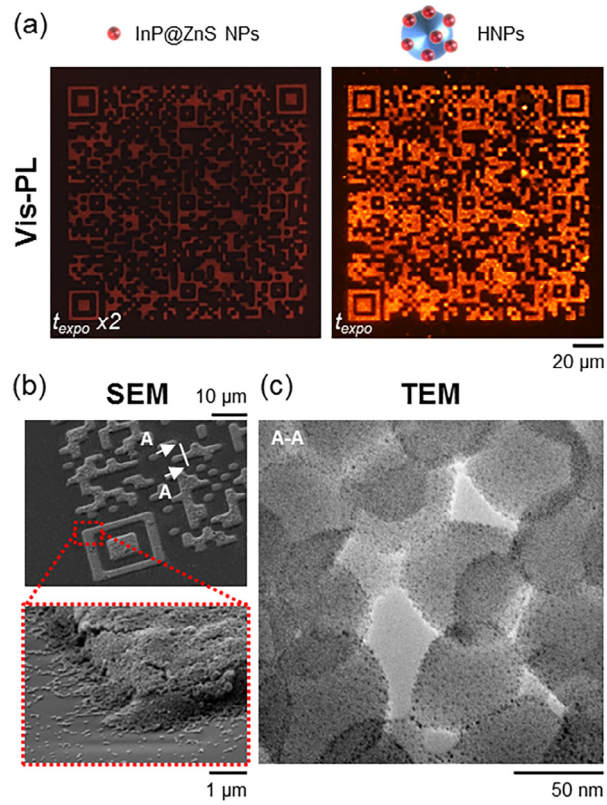


Fig. 4. (a) Anti-counterfeiting QR codes composed of 185 alphanumeric characters and constructed from (left) a 2D directed assembly of InP@ZnS NPs and (right) a 3D directed assembly of SiO_2-InP@ZnS HNPs by e-µCP nanoxerography. They both emit at 631 nm under a blue (460 nm) LED irradiation. Pictures are taken at different exposure times (t_{expo}). (b) Tilted scanning electron microscopy (SEM) images of the HNP assembly case and (c) corresponding TEM image observable through a cross-section of the 3D HNP assembly realized by focused ion beam (FIB). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 4**a** depicts the realization of 159 µm wide QR codes obtained by e-µCP nanoxerography respectively composed of InP@ZnS NPs and SiO_2-InP@ZnS HNPs. These micrometric QR codes are only visible when excited with a blue LED excitation at 460 nm and have an orange-red emission at 631 nm. They contain the coding of 185 alphanumeric characters which is referring to an exam-

ple of secured traceability data that can be tagged on a product. This example clearly demonstrates the improvement in the photoluminescence signal due to 3D assembly. Thus, only the captured PL image in the 3D/HNP case is contrasted enough to be directly read by a reader application (**Figure S2 of SI**). SEM characterizations (Fig. 4**b**) of the assembly confirm the 3D aspect of the QR code. It also reveals that some HNPs are non-selectively deposited outside the QR code. However, their specific PL signal neither really affects the global QR code signal nor its contrast. Furthermore, TEM characterizations (Fig. 4**c**) on a cross-section of the 3D assembly obtained by focused ion beam (**Figure S3 of SI**) prove that the process of nanoxerography doesn't disturb the grafting of the small InP@ZnS NPs on the SiO_2 ones once assembled.

The generic aspect of the HNP approach proposed here has been investigated by grafting another type of QDs on SiO_2 cargo NPs: 5 nm PbS QDs. Their synthesis has been described in the Experimental Section 2.2. Fig. 5**a** illustrates typical absorption/emission spectra of SiO_2-PbS HNPs. As for single InP@ZnS QDs, it was verified that nanoxerography of single PbS QDs leads to monolayered or bilayered assembly (**Figure S1b of SI**). However, no 3D assembly could be obtained. In contrast, 3D assembly of SiO_2-PbS HNPs could be achieved.

Results on both hybrid nanoparticle systems confirm that the thickness of the 3D assembly increases linearly with the surface potential of the charged pattern and so thickest assemblies are obtained for the mostly charged patterns (**Figure S4a of SI**). Furthermore, a short optimized immersion time in the 5–45 s range into the corresponding colloidal dispersion to access thickest assemblies (**Figure S4b of SI**) is in good agreement with previously reported assembly kinetics [26]. It proves that 3D assembly by nanoxerography of such hybrid systems is mainly directed by dielectrophoretic forces generated by the charged patterns. Hybrid nanoparticles keep piling up in a 3D manner as long as they feel dielectrophoretic forces larger than diffusion ones. For longer immersion time, the diffusion phenomenon overcomes dielectrophoretic attraction and 3D nanoparticle assemblies start breaking up little by little, down to single monolayers. The maximum assembly thickness led by the described 3D mechanism thus seems limited by the maximum initial amplitude of the dielectrophoretic forces (*i.e.* the surface potential of the charged patterns) reached in our experimental conditions.

An example of bilayered assembly of single PbS NPs and of 3D assembly of SiO_2-PbS HNPs by e-μCP nanoxerography representing the logo of the LPCNO lab is captured by a dedicated optical setup (Fig. 5**b**). This logo has an infrared emission around 1.3 μm when excited with a laser at 980 nm. Further SEM and TEM characterizations on a cross-section of such 3D assembly obtained by focused ion beam (**Figure S5 of SI**) depicted identical conclusions than for 3D assembly of SiO_2-InP@ZnS HNPs. The comparison of the two LPCNO logos by IR imaging proves the enhancement of signal and so contrast in the 3D assembly case (Fig. 4**b**). We thus confirm the relevance of 3D assembly obtained by the HNP approach and validate its capability to be extended to other types of small NPs/QDs.

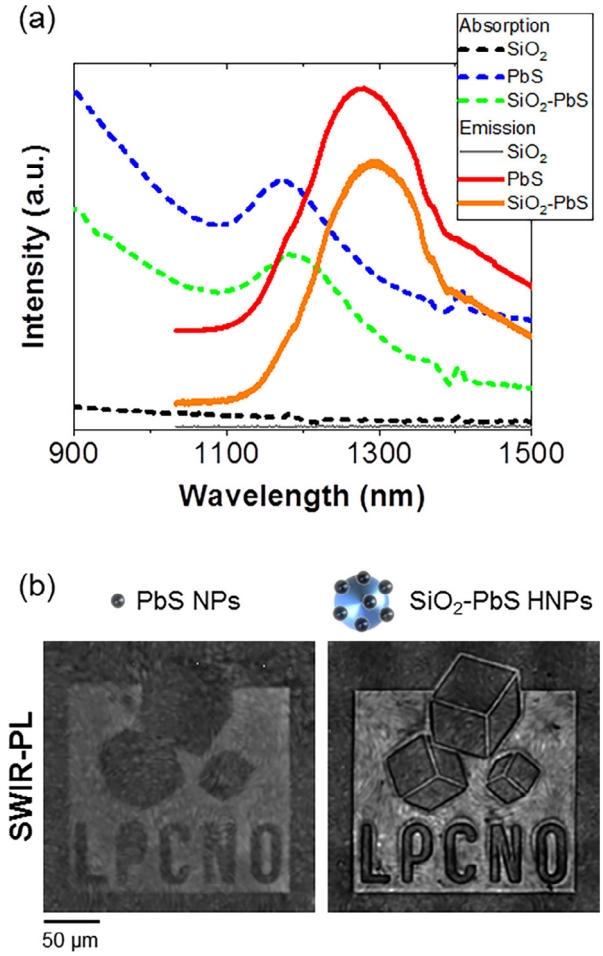


Fig. 5. (a) Emission and absorption spectra of SiO_2, PbS NPs and SiO_2-PbS HNPs. (b) Anti-counterfeiting markers in the shape of the LPCNO logo constructed from (left) bilayered assembly of PbS NPs and (right) 3D assembly of SiO_2-PbS HNPs. Both markers emit at 1286 nm under an infrared (980 nm) laser irradiation. SWIR-PL images are taken at the same exposure time.

3.4. Application perspectives considering industrial constraints

Fabricating anti-counterfeiting markers with photoluminescent nanoparticles is an elegant approach, especially because of the ability of finely tuning the nanoparticle optical properties [16,38]. It thus can address various levels of security both from a reading and a fabrication point of view. Moreover, the use of QR codes as markers present multiple well-known advantages: free license technology, easy implementation and reading, good amount of coded data and the capability to undergo partial physical damages owing to information redundancy. To meet industrial requirements in terms of mass production, speed, cost, targeted products, large-scale printing methods have been developed, the most widespread being inkjet printing [16,38]. However, the formulation of colloidal inks remains a challenging task (optimizing solvent compatibility with cartridge, viscosity, concentration, stabilization) which directly impacts the printing resolution and induces possible clogging.

Nanoxerography can compete with inkjet printing if the charge injection step is performed with parallel in-line compatible processes like electrical microcontact printing [22,24] or electrical nanoimprinting lithography [25]. However, to tag different types of surfaces, it is mandatory to get rid of the silicon substrate, only useful as counter electrode for the injection step in nanoxerography. That is why, a transfer protocol based on a sacrificial water-soluble polymer layer was previously developed [25]. This concept was successfully applied to incorporate CdSe@CdS nanoparticle-based anti-counterfeiting markers into official documents [24].

Now, with the capability of producing by nanoxerography versatile 3D anti-counterfeiting markers with improved photoluminescent performances like the ones demonstrated in the present work, an enlarged panel of concrete applications including Restriction of Hazardous Substances (RoHS) certified or IR-responsive ones may be targeted.

4. Conclusions

This study extends the range of NPs that can be incorporated in 3D assemblies by the nanoxerography process, previously restricted to NPs with diameter larger than 20 nm. Such limitation was tackled by introducing a hybrid NP synthesis approach where a large 50 nm SiO_2 NP is used as a cargo to anchor smaller (several nm) NPs on its surface. 3D assembly of hybrid SiO_2-InP@ZnS and SiO_2-PbS NPs were successfully demonstrated. The obtained 3D assemblies were applied to the fabrication of anti-counterfeiting markers which emit and so are only visible at specific visible or IR wavelengths (depending on the used NPs) when excited at specific wavelengths. Having 3D NP assembly instead of a mono/bilayered one allows among other things the enhancement or the rising of new properties. Here, the photoluminescence signal of the 3D assembly linearly increased as a function of the assembly thickness and a maximum gain by 8-fold was achieved.

We thus provide the proof of concept of the 3D assembly through nanoxerography of HNPs. The use of more complex heterostructure including more functions/properties can be envisioned: for example, the SiO_2 cargo particles used in this study don't take action in the photoluminescence signal emitted by the assembly; so it would be possible to tune or enhance even more the signal by using an "active" cargo that could induce PL-plasmonic interactions [39].

We expect the versatility of the proposed concept to be applied to other types of NPs to make the most of their magnetic, catalytic, optical, etc. properties in a wide range of applications, sensors and devices.

Author Contributions

All authors contributed to the discussion and wrote the paper. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interests.

Funding Sources

This study has been supported through the grant NanoX n° ANR-17-EURE-0009 in the framework of the "Programme des Investissements d'Avenir" and by the French Ministry of the Armed Forces - Direction Générale de l'Armement, France.

CRediT authorship contribution statement

Romain Platel: Conceptualization, Methodology, Investigation, Visualization, Validation. **Louis Vaure:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Visualization, Validation. **Etienne Palleau:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Supervision, Project administration, Writing - original draft, Funding acquisition. **Simon Raffy:** Methodology, Software. **François Guérin:** Resources. **Delphine Lagarde:** Investigation, Validation. **Robin Cours:** Resources. **Cécile Marcelot:** Resources, Formal analysis. **Bénédicte Warot-Fonrose:** Resources, Formal analysis. **Céline Nayral:** Supervision, Project administration. **Fabien Delpech:** Supervision, Project administration. **Laurence Ressier:** Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.098.

References

[1] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications, Adv. Mater. 15 (2003) 353–389, https://doi.org/10.1002/adma.200390087.
[2] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner, Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications, ChemPhysChem 1 (2000) 18–52, https://doi.org/10.1002/1439-7641(20000804)1:1<18::AID-CPHC18>3.0.CO;2-L.
[3] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications, Adv. Mater. 12 (2000) 693–713, https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<693::AID-ADMA693>3.0.CO;2-J.
[4] J. Zhu, M.C. Hersam, Assembly and Electronic Applications of Colloidal Nanomaterials, Adv. Mater. 29 (2017) 1603895, https://doi.org/10.1002/adma.201603895.
[5] J. Yang, M.K. Choi, D.-H. Kim, T. Hyeon, Designed Assembly and Integration of Colloidal Nanocrystals for Device Applications, Adv. Mater. 28 (2016) 1176–1207, https://doi.org/10.1002/adma.201502851.
[6] Y. Xin, J. Zhou, G. Lubineau, A highly stretchable strain-insensitive temperature sensor exploits the Seebeck effect in nanoparticle-based printed circuits, J. Mater. Chem. A 7 (2019) 24493–24501, https://doi.org/10.1039/C9TA07591G.
[7] P. Traiwatcharanon, K. Timsorn, C. Wongchoosuk, Flexible room-temperature resistive humidity sensor based on silver nanoparticles, Mater. Res. Express. 4 (2017), https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa85b6 085038.
[8] S. Praveenkumar, S. Manikandan, D. Lingaraja, T. Sugapriya, A Review of Doped and Undoped ZnO Nanoparticles for Fabrication of Gas Sensor, Sens. Lett. 16 (2018) 889–900, https://doi.org/10.1166/sl.2018.4049.
[9] P.J. Rodríguez-Cantó, R. Abargues, H. Gordillo, I. Suárez, V. Chirvony, S. Albert, J. Martínez-Pastor, UV-patternable nanocomposite containing CdSe and PbS quantum dots as miniaturized luminescent chemo-sensors, RSC Adv. 5 (2015) 19874–19883, https://doi.org/10.1039/C4RA02812K.
[10] J. Wang, Nanomaterial-based electrochemical biosensors, Analyst. 130 (2005) 421–426, https://doi.org/10.1039/B414248A.
[11] P.D. Howes, R. Chandrawati, M.M. Stevens, Colloidal nanoparticles as advanced biological sensors, Science 346 (2014), https://doi.org/10.1126/science.1247390.
[12] D. Guo, G. Xie, J. Luo, Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications, J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2013), https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/013001 013001.
[13] M. Segev-Bar, H. Haick, Flexible Sensors Based on Nanoparticles, ACS Nano 7 (2013) 8366–8378, https://doi.org/10.1021/nn402728g.
[14] D. Tsoukalas, From silicon to organic nanoparticle memory devices, Philos. Trans. Royal Soc. A Mathematical Phys. Eng. Sci. 367 (2009) 4169–4179, https://doi.org/10.1098/rsta.2008.0280.
[15] R.J.C. Brown, M.J.T. Milton, Nanostructures and nanostructured substrates for surface—enhanced Raman scattering (SERS), J. Raman Spectrosc. 39 (2008) 1313–1326, https://doi.org/10.1002/jrs.2030.
[16] W. Ren, G. Lin, C. Clarke, J. Zhou, D. Jin, Optical Nanomaterials and Enabling Technologies for High-Security-Level Anticounterfeiting, Adv. Mater. 32 (2020) 1901430, https://doi.org/10.1002/adma.201901430.
[17] M. Grzelczak, J. Vermant, E.M. Furst, L.M. Liz-Marzán, Directed Self-Assembly of Nanoparticles, ACS Nano 4 (2010) 3591–3605, https://doi.org/10.1021/nn100869j.
[18] B. Bhushan, Springer Handbook of Nanotechnology, Springer Science & Business Media, 2010.
[19] N. Vogel, M. Retsch, C.-A. Fustin, A. del Campo, U. Jonas, Advances in Colloidal Assembly: The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions, Chem. Rev. 115 (2015) 6265–6311, https://doi.org/10.1021/cr400081d.
[20] E. Palleau, L. Ressier, Combinatorial Particle Patterning by Nanoxerography, Adv. Funct. Mater. 28 (2018), https://doi.org/10.1002/adfm.201801075.
[21] N.M. Sangeetha, P. Moutet, D. Lagarde, G. Sallen, B. Urbaszek, X. Marie, G. Viau, L. Ressier, 3D assembly of upconverting NaYF4 nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags, Nanoscale. 5 (2013) 9587–9592, https://doi.org/10.1039/C3NR02734A.
[22] L. Teulon, E. Palleau, D. Morales, D. Poirot, L. Ressier, Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications, Adv. Mater. Technol. 3 (2018) 1700244, https://doi.org/10.1002/admt.201700244.
[23] D. Morales, L. Teulon, E. Palleau, T. Alnasser, L. Ressier, Single-Step Binary Electrostatic Directed Assembly of Active Nanogels for Smart Concentration-Dependent Encryption, Langmuir 34 (2018) 1557–1563, https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03519.
[24] D. Poirot, R. Platel, T. Alnasser, F. Guerin, E. Palleau, L. Ressier, Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing, ACS Appl. Nano Mater. 1 (2018) 5936–5943, https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01634.

[25] R. Diaz, E. Palleau, D. Poirot, N.M. Sangeetha, L. Ressier, High-throughput fabrication of anti-counterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography, Nanotechnology. 25 (2014), https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/34/345302 345302.
[26] P. Moutet, P. Deram, N.M. Sangeetha, L. Ressier, Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF4 Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns, J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 2988–2993, https://doi.org/10.1021/jz501393v.
[27] E.A. Baquero, H. Virieux, R.A. Swain, A. Gillet, A. Cros-Gagneux, Y. Coppel, B. Chaudret, C. Nayral, F. Delpech, Synthesis of Oxide-Free InP Quantum Dots: Surface Control and H2-Assisted Growth, Chem. Mater. 29 (2017) 9623–9627, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04069.
[28] M.D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, Z. Hens, Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots, Chem. Mater. 27 (2015) 4893–4898, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02138.
[29] I. Moreels, Y. Justo, B. De Geyter, K. Haustraete, J.C. Martins, Z. Hens, Size-Tunable, Bright, and Stable PbS Quantum Dots: A Surface Chemistry Study, ACS Nano 5 (2011) 2004–2012, https://doi.org/10.1021/nn103050w.
[30] E. Palleau, N.M. Sangeetha, G. Viau, J.-D. Marty, L. Ressier, Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography, ACS Nano 5 (2011) 4228–4235, https://doi.org/10.1021/nn2011893.
[31] L. Ressier, V. Le Nader, Electrostatic Nanopatterning of PMMA by AFM Charge Writing for Directed Nano-Assembly, Nanotechnology. 19 (2008), https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/13/135301 135301.
[32] T.B. Jones, Electromechanics of particles, Cambridge Univ Pr (1995).
[33] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, Nat. Meth. 9 (2012) 676–682, https://doi.org/10.1038/nmeth.2019.
[34] E. Palleau, N.M. Sangeetha, L. Ressier, Quantification of the Electrostatic Forces Involved in the Directed Assembly of Colloidal Nanoparticles by AFM Nanoxerography, Nanotechnology. 22 (2011), https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/32/325603 325603.
[35] S. Zhang, C.I. Pelligra, X. Feng, C.O. Osuji, Directed Assembly of Hybrid Nanomaterials and Nanocomposites, Adv. Mater. 30 (2018) 1705794, https://doi.org/10.1002/adma.201705794.
[36] R. Costi, A.E. Saunders, U. Banin, Colloidal Hybrid Nanostructures: A New Type of Functional Materials, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 4878–4897, https://doi.org/10.1002/anie.200906010.
[37] Y. Wu, J. Xu, X. Liu, Controlled patterning of upconversion nanocrystals through capillary force, J. Rare Earths 38 (2020) 546–551, https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.015.
[38] P. Kumar, S. Singh, B.K. Gupta, Future prospects of luminescent nanomaterial based security inks: from synthesis to anti-counterfeiting applications, Nanoscale. 8 (2016) 14297–14340, https://doi.org/10.1039/C5NR06965C.
[39] M. Ha, J.-H. Kim, M. You, Q. Li, C. Fan, J.-M. Nam, Multicomponent Plasmonic Nanoparticles: From Heterostructured Nanoparticles to Colloidal Composite Nanostructures, Chem. Rev. 119 (2019) 12208–12278, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00234.

ACS APPLIED NANO MATERIALS

www.acsanm.org Article

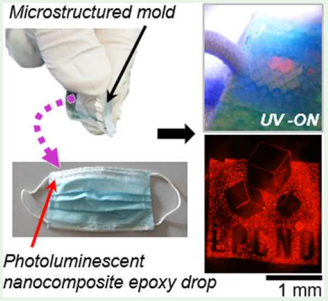
Micropatterning of Adhesive Epoxy with Embedded Colloidal Quantum Dots for Authentication and Tracing

Romain Platel, Etienne Palleau,* Louis Vaure, Simon Raffy, François Guérin, Céline Nayral, Fabien Delpech, and Laurence Ressier

Cite This: https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054 Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: Permanently renewing security and tracking technologies is mandatory to fight the worldwide growing problem of conterfeiting, doped by the development of e-commerce and the consequences of social/sanitary crisis. In this context, a versatile microimprinting technology is proposed herein to directly tag the surface of an object of interest. The resulting photoluminescent micropatterned tags, based on an adhesive epoxy loaded with quantum dots, emit a specific optical signal when excited with UV light. The design of the tags is fully tunable and can authenticate a product and/or store secured traceability data with a lateral resolution of patterns down to 5 μm. Obtained tags are photostable up to 100°C. This technology is compatible with numerous surface configurations (flat/curved, horizontal/vertical, etc.), substrate materials (polymer, metal, glass, fibers, etc.), and various types of quantum dots or nano-objects. It can be used manually or implemented in a production line. Demonstration of the technical capabilities is made with various types of quantum dots. The key experimental parameters influencing the photoluminescence signal and the tag signal contrast are investigated in the case of InP@ZnS ones. As a proof of concept, three concrete tagging use cases are finally illustrated: electronic components, textiles, and ammunition for firearms.



KEYWORDS: *quantum dots, epoxy, patterning, UV nanoimprint, photoluminescence, anticounterfeiting, tracing*

1. INTRODUCTION

Counterfeiting of products is a long-simmering global issue that requires permanent alertness along with constantly renewed or improved technologies to deter fraud, detect and track fakes. It targets almost every type of product in all industrial sectors (electronics, clothes, drugs, toys, weapons, etc.) representing a serious threat at every level: consumer, manufacturer, and government.[1] It is even more emphasized in contexts favoring spikes of e-commerce platforms as reported by the US National Association of Manufacturers.[2]

Nanotechnology and more particularly taggant nanotechnology based on optical nanomaterials has brought pertinent advancement in forensic science investigation and traceability of products.[3]

For instance, organic dyes can be used to produce inexpensive tags with spectroscopic responses. However, their low cost and wide availability may ease their illegal reproduction if forgers recognize and acquire the corresponding fluorophores.[4] Furthermore, organic dyes often suffer from broad spectral emission overlaps, short fluorescence lifetimes, and photobleaching.[5] As an alternative, there is a rise in interest in using the original and specific photoluminescent (PL) properties of colloidal quantum dots (QDs) as tunable taggants and authenticable items. Under specific excitation wavelengths, QDs demonstrate intense, robust, and narrow optical responses over a broad spectrum, including the infrared region. They have thus been successfully applied in the anticounterfeiting domain.[6−9]

Only for authentication purposes, such nano-objects can be randomly dispersed within the material or the product: fiber in textiles,[10,11] films in drugs,[12] residues in ammunition,[13] etc.

If tracking information is required, approaches to assemble QDs into coding elements or patterns are necessary, especially at large scales to address industrial constraints.[14,15] QDs can thus be employed in a straightforward manner as colloidal inks or mixed into a patternable matrix to be coupled with direct or templated printing techniques like inkjet printing,[16,17] screen printing,[18,19] stamping,[20] photolithography,[21] additive manufacturing (three-dimensional/four-dimensional (3D/4D) printing),[22] or nanoxerography.[23,24]

However, it is not always feasible to mark every type of material and surface configuration (curved or vertical) without passing through extra transfer steps[25] or because of equipment/protocol restrictions. For instance, photolithography-based methods[21] require baking/etching/development steps involving solvents, which will inevitably damage and restrict

Received: January 7, 2021
Accepted: March 12, 2021

Downloaded via NATL INST APPLIED SCIENCES TOULOUSE on March 26, 2021 at 16:04:28 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

the surfaces of products to be tagged. Furthermore, while inkjet printing of QD inks is probably the most advanced manufacturing method to directly print on the surface of products, it imposes specific efforts on the synthesis of such inks to turn them fully compatible with the equipment/cartridge along with the surface of the product.[17,26] In addition, the dimensions and nature of the objects to be inkjet printed generate compatibility limitations.[27]

In this work, we propose a versatile and rapid alternative technique based on the imprinting of a UV-curable nanocomposite adhesive epoxy loaded with QDs. Soft transparent molds featuring designs of interest are used to directly pattern epoxy nanocomposites and to form tags on the product of interest. It allows a straightforward marking of the surface of a product without considering at first glance its dimensions and nature neither extra revealing nor transfer steps. The proof of concept is detailed herein using the photoluminescent properties of 3 nm cadmium-free InP@ZnS QDs but can be applied to others without strong restrictions (cf. Figure S1 of SI).

Finally, the genericity and robustness of this method are evaluated in three concrete use cases by marking security-sensitive products: a face mask, an electronic component, and ammunition of firearms.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. General Concept and Micropatterning Process. The material at the heart of the proposed tags is a nanocomposite based on the mixture of photoluminescent colloidal quantum dots (QDs) with a UV-curable adhesive epoxy (Figure 1a). Corresponding preparation details are discussed in Section 2.2 and in Section 4. Once the epoxy nanocomposite is obtained, it could be stored in the fridge for weeks without noticeable degradation.

For marking an item of interest (Figure 1b), a drop of nanocomposite is directly deposited on its surface. A transparent and structured poly(dimethylsiloxane) (PDMS) mold featuring the chosen tag designs is then directly pressed onto the surface and further irradiated with UV light at 365 nm. Finally, the PDMS mold is peeled off from the surface, leaving 3D photoluminescent nanocomposite structures as tags on the surface. This UV soft imprinting process can be realized either (i) on production lines with UV printing machines[28] or roll-to-roll equipments[29] or (ii) manually by applying simple finger pressure on the mold and further insolating it using a UV torch. In this work, both approaches were investigated (see Section 4 for details).

Furthermore, if full photopolymerization is achieved, there are no noticeable nanocomposite residues inside the structure cavities of the PDMS mold that can consequently be reused multiple times (up to 50 times before observing a yellowing of the mold). If required, PDMS molds can be cleaned in between cycles by gently rubbing their surface using a swab soaked with ethanol and using an adhesive tape.

Due to the tiny amount of material required (typically less than 10 μL of epoxy nanocomposite for a 5 × 5 mm^2 tag), the adhesion properties of the epoxy matrix and the softness of the PDMS mold, various types of material surfaces (metal, polymer, paper, cardboard, textile, etc.) in different configurations (vertical/horizontal, flat/curved) can be directly imprinted. Depending on the curvature of the targeted surface (if not flat), it could be mandatory to maintain the mechanical pressure on molds while UV insolating.

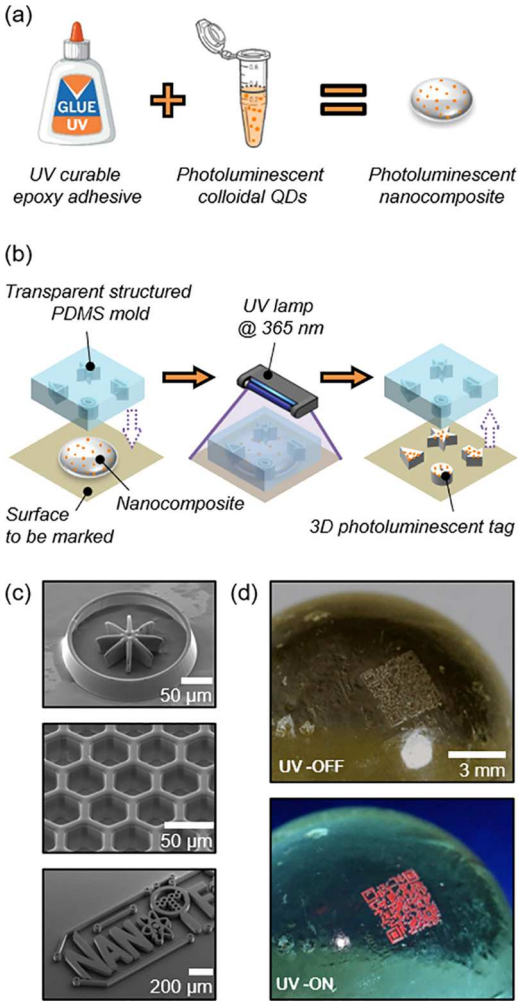


Figure 1. (a) Schematics of photoluminescent nanocomposite fabrication. (b) Schematics of UV direct imprinting process. (c) Scanning electron microscopy images of tag examples made from nanocomposites. (d) Picture of a nanocomposite QR code printed on the curved surface of a glass marble observed with and without UV excitation.

Some examples of tags, presented in Figure 1c, illustrate the large variety of geometries, which can be addressed on demand (micropatterns, logos, QR codes, etc.). The tuning of the dimensions of the patterns on the PDMS mold allows us modulating the security level of the markers. This indeed features centimetric to micrometric patterns, even if micro-scaled ones could be favored to limit replication attempts by forgers.

The fabrication process is versatile and compatible with a large range of available photoluminescent colloidal nano-objects, synthesized in research laboratories or commercially available. For proof of concept, in this work, 3 nm InP@ZnS QDs were selected because (i) they are cadmium-free and comply with European RoHS (Restriction of Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) directives and (ii) their photoluminescence is quite high considering a quantum yield of around 50% with a red emission signal in the visible range at 640 nm when excited with a blue/UV source.[24] An example of a millimetric QR code, printed on the curved surface of a glass marble, is depicted in Figure 1d. Under UV light, the red emission of the tag is indeed easily detected by the naked eye. By substituting InP@ZnS QDs by others,

https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

various different excitation/emission wavelengths are accessible which can then fit application and reading equipment requirements (see examples in Figure S1 of the Supporting Information). It is worth noting that the topography of the tags can be fully screened if required by an extra 5 s lacquering step.

2.2. Preparation of Epoxy Nanocomposites. To keep the nanocomposite material affordable and simplify formulation processes, the selected UV-curable epoxy, EPO-TEK OG142-87, is a commercial one available in large volume. It is a single component, UV (240−365 nm) photopolymerizable epoxy. It is clear and colorless, with a low viscosity between 250 and 600 mPa·s at 23 °C. This epoxy is initially designed for encapsulating wire bonds, light-emitting diode (LED) devices, and organic light-emitting diode (OLED) microdisplays or for fixing/sealing optical elements. Our choice was thus driven by (i) its good adhesive properties, which allow the final nanocomposite material to adhere to a wide range of surfaces and material types, (ii) its excellent spectral transmission on the visible and short wave infrared regions (≥97% at 580−1660 nm), which does not interfere with the emission signal of the nanoparticles and because of (iii) the ease of dilution in common solvents such as acetone. This last point is key since it dictates the dispersing solvent to be used for the colloidal system. Preliminary experiments confirmed that chloroform was the most suitable solvent for both diluting this epoxy and dispersing QDs.

Three nanometer InP@ZnS QDs were first synthesized in hexane on the basis of previously published protocols.[30] They were then transferred in chloroform (see Section 4 for details). To fabricate the epoxy nanocomposite, colloidal dispersions were manually mixed for 2−3 min with EPO-TEK OG142-87 epoxy. The nanocomposite mixture was finally rested for a day under the hood to allow the remaining solvent to evaporate.

Figure 2 shows the emission spectrum of the obtained epoxy nanocomposite. It confirms that the nanocomposite material

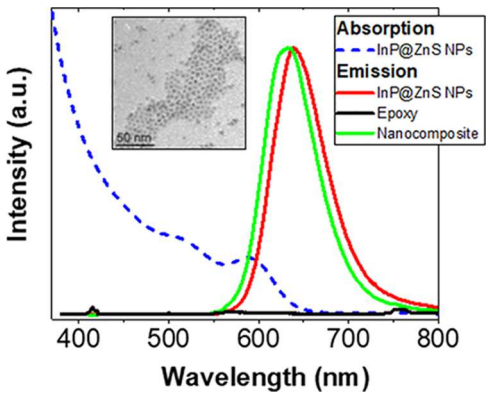


Figure 2. Absorption spectrum of InP@ZnS QDs and emission spectra of InP@ZnS QDs, pristine epoxy, and nanocomposite. A transmission electron microscopy image of InP@ZnS QDs is shown in the inset.

emits at 633 nm when excited at 450 nm with no sensitive emission shift compared to the photoluminescence signal of InP@ZnS QDs in solution. Furthermore, there is no signal for the pristine epoxy material as expected.

2.3. Influence of QD Loading on Photopolymerization. A forthright way to increase the photoluminescence of the tags is to increase as much as possible the loading percentage of QDs in the epoxy matrix. Adding nanoparticles in epoxies is commonly used to improve their adhesive properties[31] and increase their Young modulus;[32] however, a compromise has to be found since a too large amount of nanoparticles would deteriorate and brittle the nanocomposite material.[33]

In the proposed approach, the main phenomenon to consider is the photopolymerization process that needs to be fully completed to obtain well-defined tags and no nanocomposite residues when peeling off the PDMS mold.

To investigate the influence of the InP@ZnS QD loading on the epoxy nanocomposite, rheology experiments were performed (see inset of Figure 3). The graph in Figure 3

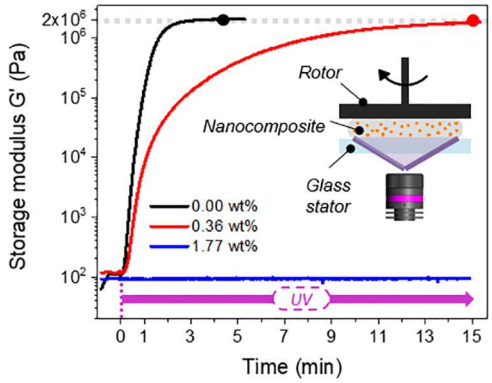


Figure 3. Influence of the QD loading on the nanocomposite photopolymerization process via *in situ* rheology experiments.

plots the evolution of the storage modulus G' of epoxy nanocomposites with various QD loading as a function of time once the photopolymerization is initiated by UV illumination. The photopolymerization is considered as completed once the storage modulus G' reaches a plateau. In the case of the pristine epoxy, the photopolymerization is finalized after 4 min. It occurs after approximately 15 min for a nanoparticle loading percentage of 0.36 wt %. Both curves reach the same G' value after complete photopolymerization, which means that the material rigidity is equivalent. However, in the case of a 1.77 wt % loading, the photopolymerization process, which would have induced some rheological changes in our nanocomposite, does not seem to occur (flat signal). It may come from the absorption of UV by the QDs as confirmed in Figure 2. Thus, there exists a QD concentration threshold beyond which photoreactions carried out by the photoactive compound of the epoxy upon UV exposure are disturbed as reported previously in a similar case.[34] It has to be noticed that this top limit percentage strongly depends on the type of loaded QDs along with the insolation dose delivered by the UV source. It can reach up to 4 wt % with the as-synthesized InP@ZnS QDs, which is in good agreement with other related works.[35]

The curing time is also directly linked to the value of the insolation dose and can be shortened down to 1 min (see examples in Section 2.6). In addition, UV curing does not affect the optical properties of the nanocomposite (see Figure S2 of SI).

2.4. PL Signal Optimization of Nanocomposite-Based Tags. Two criteria are important to tune for tag reading: its photoluminescence and its contrast. The contrast of the tag is defined herein as the ratio of the photoluminescent (PL) signal taken on a patterned nanocomposite area over the PL signal of a nonpatterned equivalent area. To investigate the influencing

https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

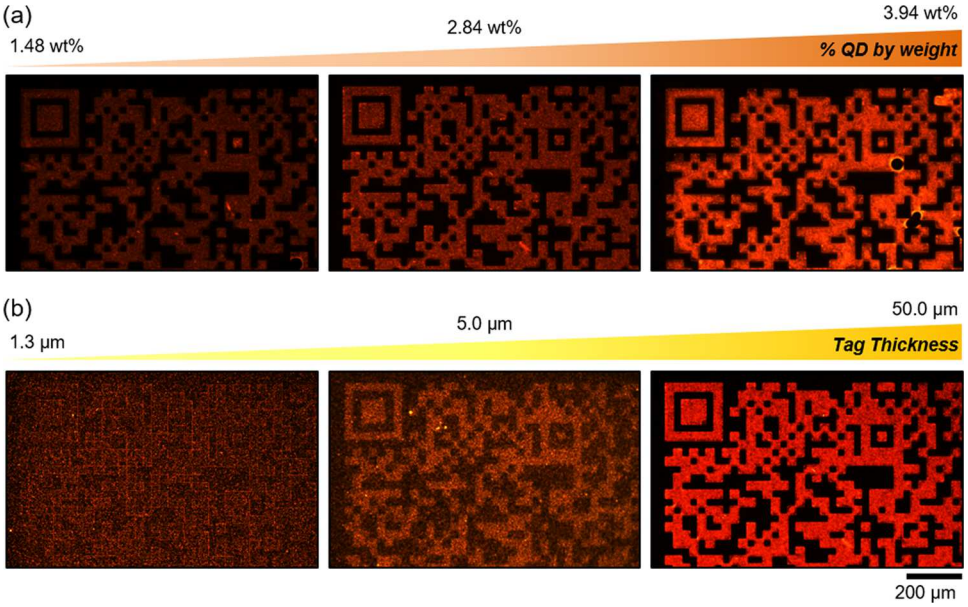


Figure 4. Influence of (a) the QD loading and (b) the tag thickness on the tag photoluminescence and constrast.

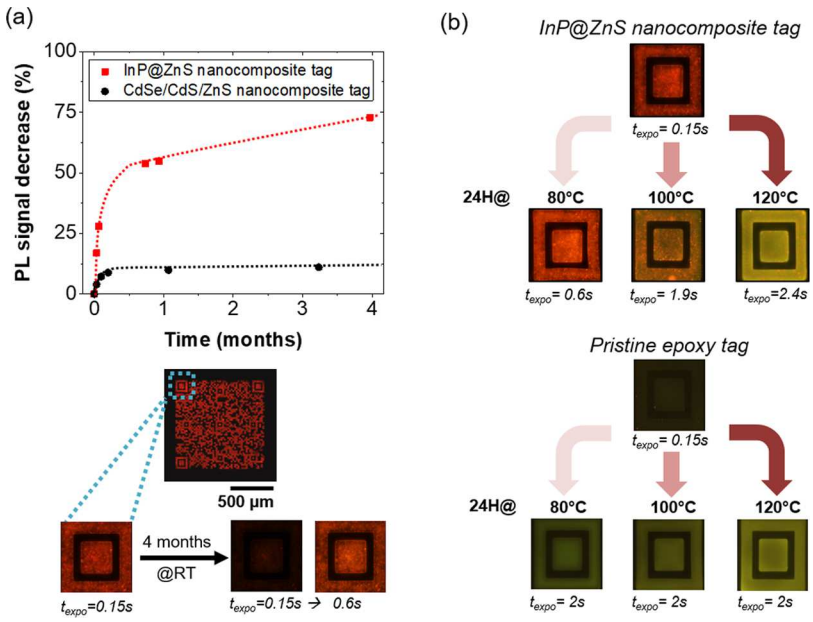


Figure 5. (a) Top: PL signal decrease in time of InP@ZnS QD and CdSe/CdS/ZnS QP based tags at room temperature (RT). Bottom: PL images of InP@ZnS QD QR codes after patterning and 4 months later. (b) PL images of InP@ZnS nanocomposite (top) and pristine epoxy (bottom) tags after 24 h under 80, 100, and 120 °C. Photos are taken with different exposure times (t_{expo}) to make patterns visible.

parameters, 1.6 mm wide QR codes featuring InP@ZnS QDs were fabricated using the same mold on microscope slides following the process described in Figure 1b. The PL signal emitted by the obtained QR codes under excitation at 460 nm was recorded in red levels using an optical microscope. Pictures from Figure 4a confirm that the higher the loading percentage, the brighter the QR codes and so their contrast (up to a certain maximum percentage as demonstrated in the previous section). From 1.48 to 3.94 wt % QD loading percentage, the PL signal of tags improves by 2.6-fold. Figure 4b reports the influence of the thickness of the imprinted tags over both the intensity of the signal and the contrast for a given QD loading percentage of 2.84 wt %. The corresponding PDMS molds were produced based on the same QR code design but molded on structures of different thicknesses: 1.3 μm (photoresist S1813), 5 μm (photoresist SU-8 3005), and 50 μm (photoresist SU-8 3050).

In the 1.3 μm case, the QR code tag well emits at 633 nm when excited at 460 nm but is not identifiable. Indeed, after the UV soft imprinting process, a residual layer of 1−2 μm epoxy nanocomposite, evenly distributed over the imprinted area, is always present at the bottom of the patterns. Consequently, the photoluminescent signal emitted from this residual layer appears to be comparable to the one emitted from the patterned microstructures of the QR code tag. It results in the absence of image contrast.

In the 5 μm case, the contrast is just good enough to make the QR code readable. By increasing the microstructure

https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

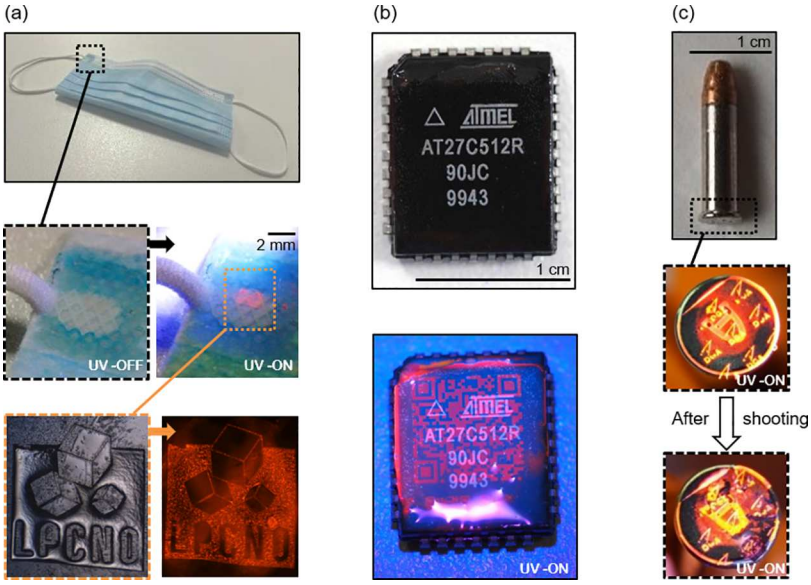


Figure 6. Photoluminescent nanocomposite-based tags applied to various use cases: (a) a face mask, (b) an electronic component, and (c) ammunition. For (c), results are shown before and after shooting the marked bullet.

thickness up to 50 μm, the QR code is now perfectly defined with higher photoluminescence and contrast. Compared to the 1.3 μm case, the PL signal increases by 13-fold and the contrast value of the tag improves from 2 to 31.

To further enhance the tag contrast, one solution would be to get rid of the residual layer, which is usually required in typical nanoimprint lithography processes.[36] However, like the photolithography-based processes, extra baking/etching/development steps would be mandatory, which would inevitably damage the product to be marked. Consequently, leaving this persistent residual layer in the proposed approach keeps the fabrication process simpler and adapted to a large variety of surface materials.

Another option to get even better contrast and photoluminescence would be to keep increasing the microstructure thickness. Nevertheless, there is a trade-off dictated by photolithography processes and materials used to manufacture the master substrate. Imprinted features of the tag indeed mimic the corresponding ones from the master substrate used to mold PDMS. In the present work, considering "thick" photoresists and standard UV mask aligners, an aspect ratio of 1:1 (5 μm thick photoresist) up to 1:3 (50 μm thick photoresist) were accessible. Consequently, with a permanent residual layer of 1−2 μm, and a minimum microstructure thickness of 5 μm for a correct contrast, the experimental minimal lateral resolution for microstructured patterns is around 5 μm too.

2.5. Tag Photostability. *2.5.1. At Room Temperature.* To investigate its sturdiness, the PL signal of tags was recorded over a 4-month period under ambient conditions (Figure 5a). After a month, InP@ZnS nanocomposite tags lost more than 50% of their initial PL signal, reaching almost 75% after 4 months. To understand the origin of this PL loss, the same experiments were performed with tags fabricated from the CdSe/CdS/ZnS quantum plates (QPs), known for their high quantum yield and excellent photostability.[37] Their PL signal, after an initial quick decrease of about 10% in 3 days, remains very stable over time. This demonstrates that at ambient conditions, the PL signal of tags is not really affected by the optical properties of the epoxy but mainly by those of the chosen nanoparticles. Furthermore, it proves that the epoxy matrix does not prevent QD shell oxidation, which is responsible for the tag PL loss. In the case of InP@ZnS QDs, investigations, especially on the nature of the shell, are still ongoing to improve their optical characteristic and robustness.[38]

Nevertheless, it is worth noting that, even if this PL decrease seems high, increasing sensibly the exposure time (up to 0.6 s in this case) allows us to recover the initial PL signal level. It is thus not critical for the tag reading and authentication.

2.5.2. After Heating. In some concrete applications, secured tags have to undergo harsh environmental conditions. The photostability of the tags was thus evaluated by recording their PL signal after a 24 h period under different temperatures. Figure 5b depicts the PL images of InP@ZnS nanocomposite tags and pristine epoxy tags (control sample) obtained for 80, 100, and 120 °C.

The results reveal that increasing the temperature does not damage the topography of the tags but induces two combined phenomena: the decrease of the PL signal of InP@ZnS nanocomposite tags is accelerated and the green PL signal of pristine epoxy is enhanced.

Again, by adjusting the exposure time (up to 2s in the worst cases), the red PL signal of the InP@ZnS nanocomposite tags can be recovered and the tag decrypted. Nevertheless, at 120 °C, the green PL signal of the epoxy largely screens the red PL signal coming from the QDs. However, the tags stay readable due to the green PL emission of the epoxy. One can expect that the temperature limit is then dedicated by the epoxy matrix, which can undergo bursts of temperatures up to 300 °C (OG142-47 technical data sheet). By substituting InP@ZnS QDs with more photostable CdSe/CdS/ZnS QPs, the red PL signal of tags is still clearly detectable even at 120 °C (cf. Figure S3 of SI).

2.6. Use Cases. In this section, various concrete tagging applications are addressed to demonstrate the versatility of our tags. Tags were thus integrated on various items either

https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

following a manual protocol or via nanoimprinting equipment (see Section 4 for details).

2.6.1. Textiles. Clothing and textiles are reported in the top counterfeited items.[1] When it concerns everyday personal protective equipment, the security and health of end users are directly threatened. In the case of face masks, for instance, it is even more critical in pollution peaks or sanitary crisis situations (like for the actual COVID-19 pandemic) since demands have skyrocketed, creating shortages, which are translated as an economic opportunity for forgers to distribute worldwide counterfeit products on the market and dark web.[39,40] The anti-counterfeiting technology proposed herein could be an extra marking alternative to authenticate such products.

As a proof of concept, a standard face mask was marked with a tag representing the LPCNO lab logo (Figure 6a). It is worth noting that for textile, the epoxy nanocomposite can permeate if fiber meshes are too spaced, preventing a good marking. In such cases, a first pristine epoxy layer or a lacquering step allows us to saturate the fiber meshes, providing an evenly smooth and plain surface.

2.6.2. Electronic Components. Counterfeit electronic components are a real threat, which can cause failures of systems, safety, and security problems.[41] An external secured tag can have a double function; it can both certify the item but also contain more tracking information.

As an example, an electronic chip was tagged with a QR code (Figure 6b).

Depending on the background color, the angle of reading, and the detection equipment, the tag, or at least the whole imprinted area can be physically detectable. In that case, an extra lacquering step efficiently screens the topography of the tag but does not prevent its reading (cf. Figure S4 of SI).

2.6.3. Ammunition for Firearms. Transnational crime continues to grow with a retail value part corresponding to small arms and light weapons trafficking estimated between $1.7 billion and $3.5 billion. In particular, numerous states fail to tag small-caliber ammunition even if marking is potentially one of the most powerful ways to control diversion.[42]

To address this challenge, in collaboration with the local delegation of the National Forensic Science Institute, tags representing the French defense procurement agency logo were printed on a 0.22 long rifle rimfire cartridge employed in percussion weapons (Figure 6c). During shooting, the side of the metallic case of ammunition is strongly rubbed inside the gun barrel, that is why marking is mostly realized on the rim. Here, under UV illumination, tags look brighter on metallic surfaces due to reflection phenomena.

After shooting, the metallic case of the bullet was recovered. Tags are still present and visible except in the area where the percussion occurred.

3. CONCLUSIONS

In this work, photoluminescent nanocomposite materials were formulated by mixing colloidal quantum dots (InP@ZnS) with UV-curable epoxy adhesive. Deposited on a surface of interest, a drop of such epoxy nanocomposites was then structured by UV soft imprinting in a shape of interest (structure, logo, QR code, etc.). It thus formed anti-counterfeiting tags with lateral dimensions ranging from millimeters down to 5 micrometers, readable by emitting a specific luminescent signal when excited with a UV illumination source. Obtained tags are photostable at room temperature and readable after 4 months. They still emit red PL signals after 24 h at 100 °C. Three concrete use cases of secured marking were successfully conducted on a face mask, an electronic component, and a small-caliber ammunition. Compatible with every photoluminescent nano-object dispersible in chloroform, this versatile approach enlarges the range of marked products featuring various surface types (metal, glass, polymer, paper, textile, etc.) and configurations (flat/curved) in all industrial sectors for fraud, authentication, and traceability purposes.

4. METHODS

4.1. Materials. Indium(III) chloride (99.999%), zinc stearate (99%), tris(diethylamino)phosphine (97%), trioctylphosphine (≥99%), elemental sulfur (>99%), oleylamine (90%), octadecene technical grade (90%), toluene ACS reagent (≥99.5%), pentane ACS reagent (≥99.5%), ethanol ACS reagent (≥99.5%), and hexane ACS reagent (≥99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich. All chemicals were used as received and without any further purification.

S1813, SU-8 3005, and SU-8 3050 photoresists were purchased from Microchem, Sylgard 184 kit from Dow Corning, and EPO-TEK OG142-87 from Epoxy Technology, Inc., respectively.

Three nanometers InP@ZnS nanoparticles (quantum yield around 50%) dispersed in hexane were produced following the established protocol published by Tessier et al.[30] After synthesis, InP@ZnS QDs were protected by oleylamine ligands.

Samples of red CdSe/CdS/ZnS and green CdSeS/ZnS quantum plates (more than 90% quantum yield) were provided by Nexdot, FR.

4.2. Fabrication of PDMS Mold. PDMS molds were fabricated using conventional soft lithography processes.[43] Briefly, a photoresist (S1813, SU-8 3005, or SU-8 3050) was first selected depending on the expected final height of imprinted features. The photoresist was then spin-coated on a 4 in silicon wafer and insolated via a standard UV aligner through a Cr-glass mask. The silicon wafer was finally developed to reveal structures and PDMS was poured on it. After curing at 60 °C for 3 h, the PDMS mold was extracted from the master mold.

4.3. Fabrication of UV-Curable Epoxy Nanocomposite. An InP@ZnS QD dispersion with a typical concentration of 10^{16} QDs/mL in hexane was mixed with an excess of ethanol, distributed in Eppendorf tubes, which were then centrifuged twice at 18 000 rpm for 3 min. The supernatant solution was removed leaving a solid trace of nanoparticles at the bottom. QDs were then redispersed in chloroform. An adequate amount of QD solution was finally mixed with a small amount of epoxy to verify the typical loading percentage of 1−4 wt %.

4.4. Rheology Experiments. Rheology experiments were performed by a specialized company, Anton Paar, in their premises in Paris, FR, on an MCR 702 rheometer equipped with an Omnicure S1500 source (200 W lamp at 365 nm). The setup was in a 0.1 mm distance plane−plane configuration, with an amplitude of 0.1% for shear deformation γ and an angular oscillating frequency ω of 10 rad/s.

4.5. Imprinted Protocols. To quickly tag an item in a serial way with the proposed technology, the PDMS mold is pressed homogeneously on the surface by hand on an epoxy nanocomposite drop. A UV torch, UTARGET from UWAVE, Fr, with an average irradiance of 8000 mW/cm^2 at a 2 cm working distance, insolates the epoxy nanocomposite through the PDMS mold for about 1 min. The PDMS mold is then removed.

If a larger surface (>3 cm^2 × 3 cm^2) has to be tagged, and/or if the surface is curved, and/or if a better control and automation is mandatory, a nanoimprinting instrument (CNI tool from NILT, DK) is used. A constant pressure of 4 bar is applied via a flexible and transparent membrane to press the PDMS onto the surface. Because of the flexibility of the membrane and PDMS, the mold easily adopts the surface curvature. The pressure is maintained during the UV insolation, which lasts 4 min using a LED matrix of optical power around 1600 mW at 365 nm. The protocol is finally reset, the chamber opened, and the PDMS mold removed.

https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.1c00054.

This included four sections with corresponding figures to describe, respectively, (i) the versatility of the concept with the use of other types of QDs, (ii) the effect of UV curing on nanocomposite-based tags, (iii) the influence of temperature on CdSe/CdS/ZnS nanocomposite tags, and (iv) an example of QR code tag reading (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Etienne Palleau − *LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 31077 Toulouse, France;* orcid.org/0000-0002-9923-4936; Email: epalleau@insa-toulouse.fr

Authors

Romain Platel − *LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 31077 Toulouse, France*

Louis Vaure − *LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 31077 Toulouse, France*

Simon Raffy − *LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 31077 Toulouse, France*

François Guérin − *LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 31077 Toulouse, France*

Céline Nayral − *LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 31077 Toulouse, France*

Fabien Delpech − *LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 31077 Toulouse, France;* orcid.org/0000-0003-1517-1331

Laurence Ressier − *LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 31077 Toulouse, France;* orcid.org/0000-0003-1343-0117

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acsanm.1c00054

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

This study has been supported through the grant NanoX n°ANR-17-EURE-0009 in the framework of the "Programme des Investissements d'Avenir" and by the French Ministry of the Armed Forces—Direction Générale de l'Armement, France.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors warmly thank Philippe Reynier and Jean-Luc Bosco from the local delegation of the National Forensic Science Institute in Toulouse, FR, for their assistance and collaboration in the ammunition marking and shooting tests. The authors also want to thank Pascal Szitas from Anton Paar France S.A.S. company for his assistance in the rheology experiments. The authors acknowledge Jean-Luc Reverchon from Thalès Group for his assistance and advices regarding SWIR cameras. Finally, the authors are very grateful to Nexdot company, FR, for providing the colloidal quantum plate samples.

■ REFERENCES

(1) May, C. Transnational Crime and The Developing World. http://www.gfintegrity.org/wpcontent/uploads/2017/03/Transnational_Crime-final.pdf. (accessed Jun 12, 2017).

(2) Simmons, J. *Countering Counterfeits: The Real Threat of Fake Products*, 2020.

(3) Gooch, J.; Daniel, B.; Abbate, V.; Frascione, N. Taggant Materials in Forensic Science: A Review. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2016**, *83*, 49−54.

(4) Duong, B.; Liu, H.; Li, C.; Deng, W.; Ma, L.; Su, M. Printed Multilayer Microtaggants with Phase Change Nanoparticles for Enhanced Labeling Security. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8909−8912.

(5) Wang, M.; Duong, B.; Fenniri, H.; Su, M. Nanomaterial-Based Barcodes. *Nanoscale* **2015**, *7*, 11240−11247.

(6) Ren, W.; Lin, G.; Clarke, C.; Zhou, J.; Jin, D. Optical Nanomaterials and Enabling Technologies for High-Security-Level Anticounterfeiting. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, No. 1901430.

(7) Abdollahi, A.; Roghani-Mamaqani, H.; Razavi, B.; Salami-Kalajahi, M. Photoluminescent and Chromic Nanomaterials for Anticounterfeiting Technologies: Recent Advances and Future Challenges. *ACS Nano* **2020**, *14*, 14417−14492.

(8) Kumar, P.; Singh, S.; Gupta, B. K. Future Prospects of Luminescent Nanomaterial Based Security Inks: From Synthesis to Anti-Counterfeiting Applications. *Nanoscale* **2016**, *8*, 14297−14340.

(9) Yoon, B.; Lee, J.; Park, I. S.; Jeon, S.; Lee, J.; Kim, J.-M. Recent Functional Material Based Approaches to Prevent and Detect Counterfeiting. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2388−2403.

(10) Skwierczyńska, M.; Woźny, P.; Runowski, M.; Perzanowski, M.; Kulpiński, P.; Lis, S. Bifunctional Magnetic-Upconverting Luminescent Cellulose Fibers for Anticounterfeiting Purposes. *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, No. 154456.

(11) Fatahi, Z.; Esfandiari, N.; Ranjbar, Z. A New Anti-Counterfeiting Feature Relying on Invisible Non-Toxic Fluorescent Carbon Dots. *J. Anal. Test.* **2020**, *4*, 307−315.

(12) Bai, L.; Xue, N.; Zhao, Y.; Wang, X.; Lu, C.; Shi, W. Dual-Mode Emission of Single-Layered Graphene Quantum Dots in Confined Nanospace: Anti-Counterfeiting and Sensor Applications. *Nano Res.* **2018**, *11*, 2034−2045.

(13) Lucena, M. A. M.; Arouca, A. M.; Talhavini, M.; Alves-Júnior, S.; Weber, I. T. Ammunition Encoding by Means of Co-Doped Luminescent Markers. *Microchem. J.* **2019**, *145*, 539−546.

(14) Yin, J.; Huang, Y.; Hameed, S.; Zhou, R.; Xie, L.; Ying, Y. Large Scale Assembly of Nanomaterials: Mechanisms and Applications. *Nanoscale* **2020**, *12*, 17571−17589.

(15) Koh, S. J. Controlled Placement of Nanoscale Building Blocks: Toward Large-Scale Fabrication of Nanoscale Devices. *JOM* **2007**, *59*, 22−28.

(16) da Luz, L. L.; Milani, R.; Felix, J. F.; Ribeiro, I. R. B.; Talhavini, M.; Neto, B. A. D.; Chojnacki, J.; Rodrigues, M. O.; Júnior, S. A. Inkjet Printing of Lanthanide−Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27115−27123.

(17) You, M.; Zhong, J.; Hong, Y.; Duan, Z.; Lin, M.; Xu, F. Inkjet Printing of Upconversion Nanoparticles for Anti-Counterfeit Applications. *Nanoscale* **2015**, *7*, 4423−4431.

(18) Campos-Cuerva, C.; Zieba, M.; Sebastian, V.; Martínez, G.; Sese, J.; Irusta, S.; Contamina, V.; Arruebo, M.; Santamaria, J. Screen-Printed Nanoparticles as Anti-Counterfeiting Tags. *Nanotechnology* **2016**, *27*, No. 095702.

(19) Blumenthal, T.; Meruga, J.; May, P. S.; Kellar, J.; Cross, W.; Ankireddy, K.; Vunnam, S.; Luu, Q. N. Patterned Direct-Write and Screen-Printing of NIR-to-Visible Upconverting Inks for Security Applications. *Nanotechnology* **2012**, *23*, No. 185305.

(20) Gong, X.; Gao, X.; Du, W.; Zhang, H.; Zhang, S.; Nguyen, T. T.; Guo, M. Wood Powder-Derived Quantum Dots for CeO2

Photocatalytic and Anti-Counterfeit Applications. *Opt. Mater.* **2019**, *96*, No. 109302.
(21) Zhang, X.; Ali, R. F.; Boyer, J.-C.; Branda, N. R.; Gates, B. D. Direct Photolithographic Deposition of Color-Coded Anti-Counterfeit Patterns with Titania Encapsulated Upconverting Nanoparticles. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, No. 2000664.
(22) Khoo, Z. X.; Teoh, J. E. M.; Liu, Y.; Chua, C. K.; Yang, S.; An, J.; Leong, K. F.; Yeong, W. Y. 3D Printing of Smart Materials: A Review on Recent Progresses in 4D Printing. *Virtual Phys. Prototyping* **2015**, *10*, 103−122.
(23) Poirot, D.; Platel, R.; Alnasser, T.; Guerin, F.; Palleau, E.; Ressier, L. Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 5936−5943.
(24) Platel, R.; Vaure, L.; Palleau, E.; Raffy, S.; Guérin, F.; Lagarde, D.; Cours, R.; Marcelot, C.; Warot-Fonrose, B.; Nayral, C.; Delpech, F.; Ressier, L. Synthesis of Hybrid Colloidal Nanoparticles for a Generic Approach to 3D Electrostatic Directed Assembly: Application to Anti-Counterfeiting. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *582*, 1243−1250.
(25) Diaz, R.; Palleau, E.; Poirot, D.; Sangeetha, N. M.; Ressier, L. High-Throughput Fabrication of Anti-Counterfeiting Colloid-Based Photoluminescent Microtags Using Electrical Nanoimprint Lithography. *Nanotechnology* **2014**, *25*, No. 345302.
(26) Meruga, J. M.; Cross, W. M.; May, P. S.; Luu, Q.; Crawford, G. A.; Kellar, J. J. Security Printing of Covert Quick Response Codes Using Upconverting Nanoparticle Inks. *Nanotechnology* **2012**, *23*, No. 395201.
(27) You, M.; Lin, M.; Wang, S.; Wang, X.; Zhang, G.; Hong, Y.; Dong, Y.; Jin, G.; Xu, F. Three-Dimensional Quick Response Code Based on Inkjet Printing of Upconversion Fluorescent Nanoparticles for Drug Anti-Counterfeiting. *Nanoscale* **2016**, *8*, 10096−10104.
(28) Verschuuren, M. A.; Megens, M.; Ni, Y.; Sprang, H.; van Polman, A. Large Area Nanoimprint by Substrate Conformal Imprint Lithography (SCIL). *Adv. Opt. Technol.* **2017**, *6*, 243−264.
(29) Kooy, N.; Mohamed, K.; Pin, L. T.; Guan, O. S. A Review of Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 320.
(30) Tessier, M. D.; Baquero, E. A.; Dupont, D.; Grigel, V.; Bladt, E.; Bals, S.; Coppel, Y.; Hens, Z.; Nayral, C.; Delpech, F. Interfacial Oxidation and Photoluminescence of InP-Based Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 6877−6883.
(31) Zhai, L.; Ling, G.; Li, J.; Wang, Y. The Effect of Nanoparticles on the Adhesion of Epoxy Adhesive. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3031−3033.
(32) Domun, N.; Hadavinia, H.; Zhang, T.; Sainsbury, T.; Liaghat, G. H.; Vahid, S. Improving the Fracture Toughness and the Strength of Epoxy Using Nanomaterials − a Review of the Current Status. *Nanoscale* **2015**, *7*, 10294−10329.
(33) Makhlouf, A. S. H.; Scharnweber, D. *Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials*; Butterworth-Heinemann, 2015.
(34) Rodríguez-Cantó, P. J.; Abargues, R.; Gordillo, H.; Suárez, I.; Chirvony, V.; Albert, S.; Martínez-Pastor, J. UV-Patternable Nanocomposite Containing CdSe and PbS Quantum Dots as Miniaturized Luminescent Chemo-Sensors. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 19874−19883.
(35) Bastani, S.; Nayini, M. M. R.; Mohseni, M. UV-Curable Nanostructural Composites: Preparation and Properties. *Nanofabr. Using Nanomater. 179*, 175 196.
(36) Yoon, H.; Lee, H.; Lee, W. B. Toward Residual-Layer-Free Nanoimprint Lithography in Large-Area Fabrication. *Korea Aust. Rheol. J.* **2014**, *26*, 39−48.
(37) Nasilowski, M.; Mahler, B.; Lhuillier, E.; Ithurria, S.; Dubertret, B. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10934−10982.
(38) De, C. K.; Roy, D.; Mandal, S.; Mandal, P. K. Suppressed Blinking under Normal Air Atmosphere in Toxic-Metal-Free, Small Sized, InP-Based Core/Alloy-Shell/Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4330−4338.
(39) Bracci, A.; Nadini, M.; Aliapoulios, M.; McCoy, D.; Gray, I.; Teytelboym, A.; Gallo, A.; Baronchelli, A. Dark Web Marketplaces and The COVID-19 Online Shadow Economy 2020, arXiv:2008.01585. arXiv.org e-Print archive. https://arxiv.org/abs/2008.01585.
(40) Counterfeit Respirators/Misrepresentation of NIOSH-Approval | NPPTL | NIOSH | CDC. https://www.cdc.gov/niosh/npptl/usernotices/counterfeitResp.html. (accessed Sep 8, 2020).
(41) Pecht, M. The Counterfeit Electronics Problem. *Open J. Soc. Sci.* **2013**, *01*, 12.
(42) Small Arms Survey - Conventional Ammunition in Surplus. http://www.smallarmssurvey.org/publications/by-type/book-series/conventionalammunition-in-surplus.html. (accessed Nov 13, 2020).
(43) Qin, D.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography for Micro- and Nanoscale Patterning. *Nat. Protoc.* **2010**, *5*, 491−502.

https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054
ACS Appl. Nano Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

Marqueurs photoluminescents à base de quantum dots pour l'anti-contrefaçon et la traçabilité combinées : de l'élaboration à l'intégration

Romain PLATEL

LPCNO – INSA – CNRS – UPS – IRSAMC – UFTMiP
École doctorale Sciences de la Matière de Toulouse

Résumé

Une forte demande des fabricants industriels et des agences gouvernementales concerne le développement de technologies permettant d'authentifier les produits sensibles tout en y inscrivant des informations de traçabilité. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'élaborer une nouvelle génération de marqueurs « graphiques » de type QR code à base de nano-objets photoluminescents. Des quantum dots colloïdaux d'InP@ZnS et de PbS de quelques nanomètres de diamètre ont été synthétisés pour générer deux émissions de photoluminescence non couplées dans les domaines du visible et de l'infrarouge proche. Afin d'élaborer les marqueurs à partir de ces quantum dots, deux procédés complémentaires ont été développés : (i) l'assemblage dirigé des quantums dots par nanoxérographie via la technique de microcontact printing électrique et (ii) la microstructuration d'un nanocomposite à base des quantum dots par nanoimpression assistée par UV. Le premier procédé consiste à injecter des charges électrostatiques dans un matériau électret sous la forme du marqueur souhaitée, puis à piéger électrostatiquement les quantum dots sur ces motifs de charges. Le marqueur formé est alors intégré au produit via une étape de transfert. Le deuxième procédé consiste à incorporer les quantum dots dans une matrice de colle époxy photosensible, puis à microstructurer le nanocomposite à même le produit sous la forme du marqueur souhaitée. L'ajustement précis des paramètres de chacune des étapes de ces deux procédés a permis de finement contrôler la taille latérale (de quelques micromètres à un centimètre) et les propriétés de photoluminescence des marqueurs. L'étude réalisée a révélé que la nanoimpression assistée par UV permet d'accéder à une plage d'intensité de photoluminescence nettement plus importante que la nanoxérographie, mais que cette dernière offre des tailles latérales de marqueurs plus réduites. Les développements menés ont finalement été mis à profit pour intégrer des marqueurs sur des produits sensibles variés et liés en particulier au domaine de la Défense, tels que des documents officiels, matériaux textiles, composants électroniques ou encore munitions pour armes à feu.

Mots-clés

Assemblage dirigé, Nanoimpression UV, Nanocomposite, Quantum dots, Anti-contrefaçon, Traçabilité