Développement d'encres fonctionnelles pour l'In-Mold Electronics

Thomas Guérin

▶ **To cite this version:**

Thomas Guérin. Développement d'encres fonctionnelles pour l'In-Mold Electronics. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Lyon, 2024. Français. NNT : 2024ISAL0089 . tel-04921555

HAL Id: tel-04921555

https://theses.hal.science/tel-04921555v1

Submitted on 30 Jan 2025

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.

N° d'ordre NNT : 2024ISAL0089

THÈSE de DOCTORAT DE L'INSA LYON,
Membre de l'Université de Lyon

École Doctorale N° ED 160
ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE (EEA)

Spécialité/ discipline de doctorat
Électronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

Soutenue publiquement le 13/11/2024, par :

Thomas GUERIN

Développement d'encres fonctionnelles pour l'In-Mold Electronics

Devant le jury composé de :

Mme. REVERDY-BRUAS, Nadège, Professeure, Grenoble INP- Pagora, Rapporteure
Mme. ALLANIC, Nadine, Professeure, IUT de Nantes
M. NOEL, Vincent, Professeur, Université Paris Cité, Rapporteur
M. ALLARD, Bruno, Professeur INSA Lyon, Directeur de thèse
M. CABRERA, Michel, Chargé de Recherche CNRS, INSA Lyon, Co-encadrant
M. CHARMEAU, Jean-Yves, Professeur INSA Lyon, Co-directeur
M. MASSE, Guy, Encres Dubuit, Invité et Encadrant industriel
M. SEMET, Vincent, MC de l'UCBL de Lyon, Invité
M. LOMBARD, Philippe, MC de l'UCBL de Lyon, Invité

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
ED 206 **CHIMIE**	**CHIMIE DE LYON** **https://www.edchimie-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage **secretariat@edchimie-lyon.fr**	**M. Stéphane DANIELE** C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne **directeur@edchimie-lyon.fr**
ED 341 **E2M2**	**ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 **secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr**	**Mme Sandrine CHARLES** Université Claude Bernard Lyon 1 UFR Biosciences Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne CEDEX **e2m2.codir@listes.univ-lyon1.fr**
ED 205 **EDISS**	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ** **http://ediss.universite-lyon.fr** Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 **secretariat.ediss@univ-lyon1.fr**	**Mme Sylvie RICARD-BLUM** Laboratoire ICBMS - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 **sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr**
ED 34 **EDML**	**MATÉRIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 **yann.de-ordenana@ec-lyon.fr**	**M. Stéphane BENAYOUN** Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 **stephane.benayoun@ec-lyon.fr**
ED 160 **EEA**	**ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **https://edeea.universite-lyon.fr** Sec. : Philomène TRECOURT Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 **secretariat.edeea@insa-lyon.fr**	**M. Philippe DELACHARTRE** INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 **philippe.delachartre@insa-lyon.fr**
ED 512 **INFOMATHS**	**INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES** **http://edinfomaths.universite-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 **infomaths@univ-lyon1.fr**	**M. Hamamache KHEDDOUCI** Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 **direction.infomaths@listes.univ-lyon1.fr**

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

ED 162 **MEGA**	**MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://edmega.universite-lyon.fr** Sec. : Philomène TRECOURT Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon **mega@insa-lyon.fr**	**M. Etienne PARIZET** INSA Lyon Laboratoire LVA Bâtiment St. Exupéry 25 bis av. Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX **etienne.parizet@insa-lyon.fr**
ED 483 **ScSo**	**ScSo**[1] **https://edsciencessociales.universite-lyon.fr** Sec. : Mélina FAVETON Tél : 04.78.69.77.79 **melina.faveton@univ-lyon2.fr**	**M. Bruno MILLY** (INSA : J.Y. TOUSSAINT) Univ. Lyon 2 Campus Berges du Rhône 18, quai Claude Bernard 69365 LYON CEDEX 07 Bureau BEL 319 **bruno.milly@univ-lyon2.fr**

1 ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Je tiens à remercier l'entreprise Encres Dubuit, en la personne de Guy Masse et le laboratoire Ampère, en la personne de Michel Cabrera pour m'avoir fait confiance pour mener à bien cette thèse.

Mes remerciements sincères vont à Guy Masse, qui à travers nos rencontres, nos très nombreux appels téléphoniques et nos visios a su m'élever scientifiquement, avec le partage de son savoir-faire et sa grande expérience dans les encres.

Je remercie également Michel Cabrera, qui avec patience et pédagogie, m'a aidé à mener à bien cette thèse et surtout à acquérir les bons réflexes d'un chercheur dans sa rigueur, son organisation et le haut niveau d'exigence scientifique.

Je remercie très chaleureusement l'équipe plastronique, Philippe Lombard, Vincent Semet et Tony Gerges.

Merci Philippe pour ton aide avec la réalisation du démonstrateur et toutes tes corrections de grande qualité sur mes écrits.

Merci Vincent pour ton aide précieuse avec le système de mesure de résistance et tout ton courage pour les dernières corrections du manuscrit.

Merci Tony pour ta bonne humeur quotidienne et ton aide à toutes mes (nombreuses) demandes sur l'équipement du labo.

Je remercie également Bruno Allard, mon directeur de thèse, pour son aide et son support tout au long de la thèse.

Merci à Jean-Yves, mon co-directeur de thèse, Murat Arli et Hayet Lakdhar pour leur aide précieuse concernant la partie plasturgie.

Merci à tous mes collègues d'Encres Dubuit, notamment Michel, Maria, Cyrille, Sylvain de m'avoir partagé toutes leurs connaissances et surtout pour leur grande gentillesse.

Je remercie Chrystelle Ferrari, ex-PDG d'Encres Dubuit, de m'avoir si bien accueilli au sein de l'entreprise.

Adrien Lambert, mon collègue, mon pote, mon *khouya ;* on se l'est dit, on n'aurait pas vécu la même thèse si on ne s'était pas connu. À tous ces cafés du lundi matin pour le débrief des prouesses sportives du WE, a tout ce qu'on vécut ensemble et à tout ce que l'on vivra (en moto surtout).

Merci à tous ces collègues d'Ampère, sans qui l'expérience de la thèse n'aurait pas été aussi réussie : Bahaeddine, Jean-Lynce, Camila, Caroline, Linh, Valernst et bien d'autres.

Je remercie énormément Charlotte Michelin sans qui je n'aurais pas eu d'aussi belles analyses thermiques, merci pour ton temps et ta disponibilité.

Bien évidemment, merci à ma famille, à mes proches et à mes amis.

Merci à mes amis Darlèn et François pour votre hospitalité et votre accueil chaleureux lors de mes venues sur Lyon, et bien sûr à toutes nos soirées sur le même palier, vous faites partie des plus belles rencontres que j'ai eu la chance d'avoir dans ma vie.

Merci à ma Juju, elle le sait déjà, mais son soutien a été le rempart de plus solide pendant toute cette thèse.

Je remercie chaleureusement les personnes qui, de près ou de loin, ont su m'aider et donner une partie de leur temps et de leur expertise pour contribuer à cette thèse.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Résumé

Cette thèse explore le domaine émergent de la plastronique 3D, qui fusionne l'électronique et la plasturgie pour intégrer des circuits électroniques sur des substrats 3D en polymère.

Le travail se concentre sur le développement d'encres conductrices pour le procédé In-Mold Electronics (IME), une technique prometteuse pour la production en grand volume de dispositifs plastroniques, en particulier pour les interfaces homme-machine (IHM).

Le processus IME comprend plusieurs étapes : l'impression de pistes conductrices sur un film mince de polycarbonate à l'aide d'encre conductrice, le transfert des composants électroniques sur le film et leur connexion au circuit par collage, le thermoformage du film en 3D et le surmoulage 3D par injection de thermoplastique.

Après une revue de la littérature sur la plastronique et l'IME, la thèse propose l'étude de différentes formulations d'encres conductrices, en se concentrant sur celles composées d'une matrice polymérique organique contenant des charges d'argent micrométriques.

Une méthodologie a été mise en place pour caractériser les encres à chaque étape du processus, en termes de résistivité électrique, d'adhésion, d'étirement et de cisaillement sous contraintes lors des étapes d'impression, de thermoformage et de surmoulage. Le polycarbonate a été utilisé comme matériau de référence pour le film et la matière de surmoulage.

Plusieurs encres conductrices ont été élaborées à partir de matériaux organiques issus de la pétrochimie ou de matériaux biosourcés.

À partir de matériaux pétrosourcés, nous avons obtenu des encres peu résistives (26 μΩ.cm) et avec une grande capacité de déformation par thermoformage.

À partir de matériaux biosourcés, de nouvelles matrices organiques ont été formulées pour obtenir des encres plus responsables. Les encres -bio- se distinguent par leur respect de l'environnement grâce à un liant biodégradable, un solvant vert biosourcé et l'argent que l'on peut recycler.

Les performances atteignent une faible résistivité de 20 μΩ.cm et avec une grande capacité de déformation par thermoformage. Une encre -bio- a été surmoulée avec du polycarbonate, et un démonstrateur IME a été réalisé.

Cependant, certaines difficultés persistent et limitent le potentiel d'application de ces formulations. Parmi elles, des cas critiques de délamination et de rupture des pistes conductrices lors du thermoformage. Également, de possibles délavages des encres et le détachement des composants électroniques lors de l'étape d'injection peuvent survenir.

Ces limitations sont liées aux contraintes géométriques engendrées par le 3D et ont été étudiées. Cependant, par contrainte de temps, toutes les encres n'ont pas pu être testées jusqu'à la réalisation d'un démonstrateur.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Abstract

This thesis explores the emerging field of 3D plastronics, which merges electronics and plastics engineering to integrate electronic circuits on 3D polymer substrates.

The work focuses on the development of conductive inks for the In-Mold Electronics (IME) process, a promising technique for the high-volume production of plastronic devices, particularly for human-machine interfaces (HMIs).

The IME process involves several steps: printing conductive tracks on a thin polycarbonate film using conductive ink, transferring the electronic components onto the film and connecting them to the circuit by bonding, thermoforming the film in 3D, and 3D overmolding by injection of thermoplastic.

After a literature review on plastronics and IME, the thesis proposes the study of different formulations of conductive inks, focusing on those composed of an organic polymer matrix containing micrometric silver fillers.

A methodology was set up to characterize the inks at each stage of the process, in terms of electrical resistivity, adhesion, stretching and shear under stress during the printing, thermoforming and overmolding stages. Polycarbonate was used as a reference material for the film and the overmolding material.

Several conductive inks were developed from organic materials derived from petrochemicals or bio-based materials.

From petro-based materials, we obtained low-resistivity inks (26 μΩ.cm) and with a high deformation capacity by thermoforming.

From bio-based materials, new organic matrices were formulated to obtain more responsible inks. The -bio- inks are distinguished by their respect for the environment thanks to a biodegradable binder, a bio-based green solvent and recyclable silver.

The performances reach a low resistivity of 20 μΩ.cm and with a high deformation capacity by thermoforming. A -bio- ink was overmolded with polycarbonate, and an IME demonstrator was produced.

However, some difficulties persist and limit the application potential of these formulations. Among them, critical cases of delamination and rupture of the conductive tracks during thermoforming. Also, possible washing out of the inks and the detachment of the electronic components during the injection step can occur.

These limitations are linked to the geometric constraints generated by 3D and have been studied. However, due to time constraints, not all the inks could be tested until the production of a demonstrator.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Tables des matières

Remerciements ... 3
Résumé ... 4
Abstract ... 5
Tables des matières ... 6
Liste des acronymes et abréviations ... 9
Glossaire ... 11
Liste des figures ... 13
Liste des tableaux ... 17
Publications issues des travaux ... 19
INTRODUCTION GÉNÉRALE ... 20
Chapitre I : PROCÉDÉ IN-MOLD ELECTRONICS ... 26
I.1. Introduction ... 27
I.2. Présentation détaillée du procédé IME ... 29
I.2.1 Les substrats ... 29
I.2.2 Encres et colles utilisées pour le procédé IME ... 30
I.2.3 Méthodes d'impression ... 31
I.2.4 Mise en place des composants ... 34
I.2.5 Thermoformage ... 34
I.2.6 Surmoulage par injection ... 36
I.3. Principales difficultés rencontrées dans la réalisation de dispositifs IME : ... 38
I.4. Les encres conductrices ... 38
I.4.1 Composition des encres conductrices ... 39
I.4.2 Propriétés des encres conductrices pour l'IME ... 43
I.4.3 Encres conductrices dans la littérature ... 60
I.5. Conclusion du chapitre ... 62
Chapitre II : MOYENS EXPÉRIMENTAUX ... 63
II.1. Introduction ... 64
II.2. Encres développées dans cette thèse : les constituants ... 64
II.2.1 Particules d'argent ... 64
II.2.2 Liants polymères ... 67
II.2.3 Solvants ... 69
II.2.4 Additifs ... 71
II.3. Protocole de fabrication des encres ... 71
II.3.1 Fabrication du vernis ... 71
II.3.2 Méthodes de mélange, dispersion ou broyage ... 71
II.4. Caractérisation de l'encre avant impression ... 73
II.4.1 Rhéomètre ... 73
II.4.2 Protocoles de caractérisations rhéologiques des encres ... 73

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

II.5. Fabrication de dispositifs IME : Moyens expérimentaux 75
II.5.1 Le substrat 75
II.5.2 Encres 75
II.5.3 Impression par sérigraphie manuelle 76
II.5.4 Machine de microdépôt (dispensing) des colles lors du report de composants 76
II.5.5 Étuves de séchage des encres 77
II.5.6 Thermoformage des substrats imprimés 78
II.6. Caractérisations des pistes et circuit imprimés 78
II.6.1 Visualisation des pistes et mesure de leur épaisseur : Microscopie 3D numérique & sonde confocale 78
II.6.2 Résistance et résistivité électrique des pistes conductrices, après sérigraphie et séchage 79
II.6.3 Résistance électrique des pistes après l'étape de thermoformage. 81
II.6.4 Mesure de l'adhérence des composants reportés : 82
II.6.5 Adhésion des pistes conductrices sur le substrat : Scotch test 83
II.7. Presses à injecter (étape de surmoulage) 84
II.7.1 Presse hydraulique 84
II.7.2 Presse électrique 85
II.7.3 Évaluation du surmoulage des encres 86
II.8. Conclusion du chapitre 87
Chapitre III : DÉVELOPPEMENT, ANALYSE ET CARACTÉRISATION D'ENCRES CONDUCTRICES 88
III.1. Introduction 89
III.2. Méthodes de préparation des encres, impression et recuit 89
III.3. Premières formulations d'encres conductrices 90
III.4. Conductivité électrique 90
III.4.1 Effet du taux de charge sur les propriétés électriques 90
III.4.2 Effet de la charge en liant dans le vernis sur les performances électriques 92
III.4.3 Mélange ternaire des particules 93
III.4.4 Dispersion des poudres dans un vernis 95
III.5. Thermoformabilité des encres conductrices 103
III.6. Étude de la rhéologie des encres conductrices en fonction du taux de charge en poudre d'argent 109
III.7. Adhésion des encres 113
III.8. Conclusion du chapitre 114
Chapitre IV : ENCRE À MATRICE BIOSOURCÉE 116
IV.1. Introduction 117
IV.2. Bibliographie 117
IV.2.1 Partie inorganique 117
IV.2.2 Partie organique 118
IV.3. Partie expérimentale 123

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.3.1 Matières premières 123
IV.3.2 Méthodes de préparation des encres, impression et recuit 129
IV.3.3 Caractérisations expérimentales des encres 129
IV.4. Conclusion du chapitre 143
Chapitre V : DÉMONSTRATEUR 2D FONCTIONNEL SURMOULÉ 146
V.1. Introduction 147
V.2. État de l'art sur le surmoulage par injection 147
V.3. Partie expérimentale 149
V.3.1 Caractérisation des colles conductrices 149
V.3.2 Surmoulage des encres conductrices 154
V.3.3 Réalisation d'un démonstrateur 2D 157
V.4. Conclusion 162
Conclusion générale et perspectives 163
Bibliographie 165
Annexe 1 : IML, IMR et IME 176
Annexe 2 : Spécifications techniques des matériaux 178
Annexe 3 : Les encres et colles pour l'IME 191
Annexe 4 : La sérigraphie 194
Annexe 5 : Influence du thermoformage sur les pistes conductrices 196
Annexe 6 : Le principe de l'injection 198
Annexe 7 : Étude de cas 199
Annexe 8 : Type de liaison interatomique et intermoléculaire [87] 202
Annexe 9 : Référence des tissus de sérigraphie par le fabricant Saati. 204
Annexe 10 : Évolution de la microstructure avec le taux de charge 205
Annexe 11 : Présentation des méthodes physiques & images microscopiques des encres après mélange. 206
Annexe 12 : Analyses rhéologiques d'encres 210
Annexe 13 : Norme 13432 211
Annexe 14 : Les 12 principes des solvants verts 211
Annexe 15 : Les solvants Cyrène, gamma-valérolactone et RPDE 212
Annexe 16 : La simulation pour injection plastique 214

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Liste des acronymes et abréviations

Français

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène

ATG : Analyse thermo-gravimétrique

ATP : amidon thermoplastique

BC : bande de conduction

BV : bande d'énergie de valence

CAO : Conception Assistée par Ordinateur

CLP : Classification, étiquetage et emballage des substances et mélanges

CMR : Cancérigène Mutagène Reprotoxique

CMS : Composants Montés en Surface

CP : cyclopentanone

DAA : Diacétone alcool

DBE : dibasic ester

DEE : di (éthylène glycol) monoéthyle éther

DEH : di (éthylène glycol) hexyle éther

DEL : Diode électroluminescente

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxide

DPM : di (Propylène glycol) méthyle éther

DPP : Di (propylène glycol) propyle éther

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Analyse calorimétrique différentielle à balayage

EEH : 2-(2-éthylhexyloxy) éthanol

Eg : énergie de gap

EI : Électronique Imprimée

EPh : 2-phénoxyéthanol

ESS : Électronique Structurelle Surmoulée

FTIR : Infra rouge à transformée de Fourier

GVL : Gamma-valérolactone

IHM : Interface Homme/ Machine

IPA : isopropanol

MEB : Microscope Electronique à Balayage

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone

PANI : polyaniline

PC : polycarbonate

PDMS : polydiméthyle siloxane

PDOT-PSS : co-polymère de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et poly(styrène sulfonate) de sodium

PEHD : PolyEthylène Haute Densité

PET : polyéthylène téréphtalate

PEVA : Poly (éthylène-vinyle acétate)

PHA : poly(α-hydroxybutyrate)

PHB : poly(β-hydroxybutyrate)

PLA : Acide Poly Lactique

PMMA : polyméthyle méthacrylate

PP : polypyrole

PPh : 1-phénoxy-2-propanol

PT : polythiophène

PU : polyuréthane

PVB : Polyvinyle butyral

PVDF : polyvinylidène difluoride

PVP : polyvinylpyrrolidone

Rs, Rsquare : Résistance surfacique ou résistance carrée

TEDM : tri (éthylène glycol) diméthyle éther

Tg : Température de transition vitreuse

THF : tétrahydrofurane

TMC-ON : triméthylcyclohexanone

TPM : tri (propylène glycol) méthyl éther

TPU : polyuréthane thermoplastique

UHF : ultra hautes fréquences

UV : ultra-violet

VDW : Van Der Walls

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Anglais

3D-MID : 3D Molded Interconnect Device

ACA : Anisotropically Conductive Adhesives

ACF : Anisotropically Conductive Film

ECHA : European Chemicals Agency

EDX : Energy Dispersive X-ray - spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

HNN : Hopping to nearest neighbours

IMD : In Mold Decoration

IME, IMSE : In Mold Electronics, In Mold Structural Electronics

IMF In Mold Film

IMI : Innovative Medicines Initiative

IML : In Mold Labelling

IMR : In Mold Rolling

IoT : Internet of Things

MFI : Melf Flow Index – Indice de fluidité

NPS : Nano Point Scanner

PE : Printed Electronics

PW : plain weave

QMT : Quantum Mechanical Tunneling

RFID : Radio Frequency Identification

SMD : Surface Mount Device

TRL : technology readiness level

TW : Twill Weave

VRH : Variable Range Hopping

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Glossaire

Plastronique/ plastronique 3D : domaine regroupant les procédés combinant plasturgie et électronique pour l'intégration des fonctions.

IME : In-Mold Electronics ; comprends les étapes suivantes : impression des pistes conductrices par sérigraphie d'encre conductrice sur un film mince de Polycarbonate, report des composants électroniques sur le film et connexion au circuit par collage, thermoformage en 3D du film et surmoulage 3D par injection de thermoplastique.

PCB : Printed Circuit Board, ou carte de circuit imprimé, est une abréviation permettant de désigner la carte électronique constituant l'intelligence du dispositif électronique. Le substrat le plus courant est le FR-4.

Bioplastiques : Plastiques biosourcés et/ou biodégradables ; **Biosourcé** c'est-à-dire qui est produit à partir de matière organique biologique et renouvelable, issue de la biomasse d'origine animale ou végétale, et **biodégradable** c'est-à-dire qui est susceptible de se décomposer en molécules utilisables par les plantes (par exemple en CO_2) sous l'action de microorganismes, en compostage industriel ou domestique. Les polymères biodégradables ne sont pas obligatoirement issus de ressources naturelles, et les polymères biosourcés ne sont pas toujours biodégradables.

Plastique : Une publication de 2019 de l'Union européenne[1] donne une définition de la notion de « plastique » : « *matériau constitué d'un polymère tel que défini à l'article 3, point 5), du règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil, auquel des additifs ou d'autres substances peuvent avoir été ajoutés, et qui peut jouer le rôle de composant structurel principal de produits finaux, à l'exception des polymères naturels qui n'ont pas été chimiquement modifiés* ». Du point de vue chimique, les plastiques sont des polymères.

Recyclable : fait référence à la capacité d'un produit, matériau ou objet à être transformé en une nouvelle matière première ou un nouveau produit à la fin de sa vie utile plutôt que d'être jeté dans une décharge ou incinéré. Un matériau ou produit est considéré comme recyclable s'il peut être collecté, trié, transformé et utilisé pour fabriquer de nouveaux produits ou matériaux sans perte significative de qualité ou de propriétés.

Biomasse : fais référence à la matière organique d'origine biologique qui peut être utilisée comme source d'énergie renouvelable. Cette matière organique peut inclure une grande variété de matériaux tels que les résidus agricoles (pailles, déchets de récolte), les résidus forestiers, les déchets alimentaires, les déchets de bois, le fumier animal et les cultures énergétiques spécialement cultivées pour la production d'énergie, comme la canne à sucre, le maïs ou le miscanthus.

Adhérence : caractérise le caractère collant d'une chose sur une autre : l'adhérence manifeste la difficulté de séparer les deux corps, la force d'adhérence mesure la force nécessaire à la rupture de l'assemblage.

Adhésion : c'est un phénomène qui crée l'adhérence ; tout phénomène d'attraction entre deux corps, qui ne met en jeu que les interactions électromagnétiques (en dehors des forces de gravité et des forces nucléaires).

[1] Orientations de la Commission concernant les produits en plastique à usage unique conformément à la directive (UE) 2019/904 du Parlement européen et du Conseil relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement (2021/C 216/01)

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Adhésivité : (terme souvent employé en industrie) est l'aptitude d'un matériau ou d'un produit à créer de l'adhérence.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Liste des figures

Figure 1 Hybridation, sur la surface 3D, d'un substrat polymère et d'un réseau conducteur, pour constituer un dispositif plastronique 3D – Source Panasonic..... 21
Figure 2 Schéma de principe du procédé IME. (a) Sérigraphie et collage des CMS, (b) Thermoformage, (c) Surmoulage par injection. 22
Figure 3 Exemple d'un démonstrateur IHM par Tactotek [8] 23
Figure 4 Comparaison entre une IHM en électronique conventionnelle et le même dispositif réalisé via ESS, d'après Tactotek. [4] 23
Figure 5 Évolutions du marché IoT 2018 - 2028 selon GMInsights [15]. 24
Figure 6 Schéma des composants d'une encre conductrice. 25
Figure 7 Procédé LDS [16] 27
Figure 8 Injection 2k molding [18]. 28
Figure 9 Schéma récapitulatif des étapes du procédé IME considéré dans les travaux. 29
Figure 10 : Schéma en coupe des couches d'encres et de colles avec le procédé IME avec la couche décorative. 30
Figure 11 Schéma de principe de la sérigraphie. [38] 32
Figure 12 Maille 90/40 en polyester capturée au microscope électronique. 33
Figure 13 Machine de placement « pick and place ». [42] 34
Figure 14 Schéma de thermoformage [44] 35
Figure 15 Paramètres de design commun en IME 36
Figure 16 Images microscopiques d'encre conductrice avant (gauche) et après étirement (droite) par thermoformage. 38
Figure 17 Délavage d'une encre situé au niveau du point d'injection (flèche rouge). 38
Figure 18 Composant déplacé après surmoulage. 38
Figure 19 Illustrations de l'effet de maille sur une impression d'encre conductrice. (Microscope optique Hirox RH-2000) 43
Figure 20 Évolution de la viscosité de 2 encres conductrices sous différentes contraintes de cisaillement. 43
Figure 21 Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant à T=0K. [72] 44
Figure 22 Conductivité et permittivité électrique de composite PTFE-Argent. [73] 45
Figure 23 Pourcentage volumique théorique calculé pour obtenir le seuil de percolation en fonction du facteur de forme des particules conductrices [72]. 47
Figure 24 Comparaison de la conductivité électrique des formulations d'encres conductrices en fonction du type de charge.[28] 47
Figure 25 Méthodologie de transfert d'impression et de caractérisation des encres du tableau 7. [19] 49
Figure 26 Images MEB des encres avant et après thermoformage et injection pour NSX (a, e), G (b, f), FR-1 (c, g) et FR-2 (d, h). [19] 49
Figure 27 (a) Variations de résistivité en fonction du traitement thermique, et tableau de valeurs (b) [19]. 50
Figure 28 Résistivités des encres NSX, G, FR-1 et FR-2 après thermoformages à différentes pressions [19]. 50
Figure 29 Images MEB de la surface des encres mélangées et séchées à 120 °C pendant 10 h : (a) 100 % MP,(b) 10 % de MF ajoutés,(c) 30 % de MF ajoutés, (d) 70 % de MF ajoutés, (e) 100 % de MF [79]. 52
Figure 30 Images MEB en coupe des encres mélangées et séchées à 120 °C pendant 10 h : (a) 100 % MP,(b) 10 % de MF ajoutés,(c) 30 % de MF ajoutés, (d) 70 % de MF ajoutés, (e) 100 % de MF [79] 53
Figure 31 Impacts sur la résistance électrique au cours du test de pliage, de façon concave (impression à l'intérieur) (a) et convexe (impression à l'extérieur) (b) [79]. 54
Figure 32 Images MEB des surfaces des échantillons après test mécanique dans le sens convexe ; les images du bas correspondent à une vue rapprochée des fissures, avec (a) 100 % MP,(b) 10 % de MF ajoutés,(c) 30 % de MF ajoutés, (d) 70 % de MF ajoutés, (e) 100 % de MF [79]. 55
Figure 33 Images MEB des surfaces des échantillons après test mécanique dans le sens concave ; les images du bas correspondent à une vue rapprochée des fissures, avec (a) 100 % MP, (b) 10 % de MF ajoutés, (c) 30 % de MF ajoutés, (d) 70 % de MF ajoutés, (e) 100 % de MF [79]. 55

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 34 Résistivités surfaciques des encres conductrices. [82] 56
Figure 35 : Cas particuliers de mouillage [89] 58
Figure 36 Monomère de polycarbonate 59
Figure 37 : L'interdiffusion polymère/polymère par étapes [97] 59
Figure 38 Machine MEB Tescan vega 3[101] 64
Figure 39 Appareil granulomètre laser Malvern mastersizer 3000 [102] 65
Figure 40 Appareil de mesure DSC TA instruments Q20 [104]. 68
Figure 41 Appareil de mesure TA instrument Q50 [105]. 69
Figure 42 Mélangeur planétaire Hauschild DAC 150 [107] 72
Figure 43 Mélangeur à pâle VELP 40L2000. [108] 72
Figure 44 Sonde à ultrasons UP400S [109]. 72
Figure 45 Broyeur tricylindre Exakt 50.[110] 73
Figure 46 Appareil de mesure rhéologique Haake iQ air [111]. 73
Figure 47 Boucle thixotropique d'une encre thixotropique et non thixotropique. [112] 74
Figure 48 Schéma de calcul du taux de cisaillement 75
Figure 49 Table de sérigraphie manuelle [114]. 76
Figure 50 Machine de microdépôt CIF CMS 490 Dotty. 76
Figure 51 Étuve Memmert UF30 [115]. 77
Figure 52 Étuve sous vide France Étuves XFL020 [116]. 77
Figure 53 Machine de thermoformage CR Clarke. 78
Figure 54 Matériel Hirox RH-2000 et sonde NPS. [117] 78
Figure 55 Schéma de principe de la mesure 4 pointes [120] 79
Figure 56 Unité de source et mesure Keithley 2450 [121]. 79
Figure 58 Motif géométrique pour l'écran de sérigraphie dédié à la caractérisation des encres conductrices 80
Figure 57 Mesure de profil d'une piste en encre conductrice, acquise avec une sonde profilométrique NPS NP3 et visualiser avec le logiciel MoutainView. 80
Figure 59 Appareillage d'acquisition des mesures de résistance. 81
Figure 60 : (a-b) demi-cône étagé en aluminium, avec rayons de courbure de 5 à 30 mm ; (c) film PC sérigraphié et thermoformé sur l'outillage en 3D. 82
Figure 61 Machine de pelage XYZ Condor Sigma et l'outil spatule pour l'arrachement. 83
Figure 62 Presse BOY 35 E[122]. 84
Figure 63 Photos du moule carré 85
Figure 64 Presse à injecter Billion Select 200 [123]. 85
Figure 65 Moule plaque 2D 3 mm d'épaisseur : partie fixe mâle (a), nappe d'injection (b), partie mobile femelle (c) et (d). 85
Figure 66 Schéma et écran du motif quadrillage utilisé pour tester les encres en surmoulage. 86
Figure 67 Graphique résistivité - taux de charge avec les 2 particules 1,9 et 0,7 µm. 91
Figure 68 Analyse thermogravimétrique de la résine vinylique Vinnol L6868. 93
Figure 69 (a) Problèmes de poudre sèche lors de l'impression des mélanges avec la poudre 0,7 µm, (b) images microscopiques de sphéroïdes de poudre 0,7 µm aggloméré, (c) zoom microscopique sur un sphéroide et (d) image microscopique après impression. 96
Figure 70 Analyses des résistances électriques avant et après thermoformages des encres conductrices avec différentes résines polymériques ainsi que d'une encre commerciale DuPont ME604. 107
Figure 71 Viscosités des encres avec les particules 1,9 µm avec le protocole 1. 110
Figure 72 Viscosités des encres avec les particules 0,7 µm avec le protocole 1. 110
Figure 73 Courbe du protocole de sérigraphie avec les particules 1,9 µm. 112
Figure 74 Protocole de sérigraphie avec les particules de 0,7 µm et zoom. 113
Figure 75 Propriétés du PLA en fonction de sa concentration en isomère D. 121
Figure 76 Cristallisation du PLA 4042D à l'isotherme (traits pleins seulement) [156] 122
Figure 77 image micrographique optique après recuit du PLA 4032D [156]. 122
Figure 78 colorations des granulés de PLA, de gauche à droite, 3251D (1,6 % iso-D), renew 804 (4 % iso-D), 2003D (4,5 % iso-D) et Renew 212 (12,9 % iso-D). 124
Figure 79 Vernis PLA 3251D à 10% en masse dans du solvant Cyrène, à gauche avec l'ancienne méthode, qui conduit à une démixtion rapide, à droite après réalisation avec la nouvelle méthode... 125

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 80 Analyse DSC des PLA 212 séché et non séché. 126
Figure 81: image en fausse couleur en % de la distribution de déformation de la feuille de polycarbonate après thermoformage. 132
Figure 82:position des six lignes déformées étudiées. 133
Figure 83: courbe de l'élongation des lignes en % en fonction de la position le long de la ligne en coordonnées curvilignes (origine au sommet de l'outil). 133
Figure 84:Maximum d'élongation en fonction du rayon de la partie cylindrique de l'outil. 134
Figure 85 Exemple de feuille de polycarbonate avec des pistes conductrices parallèles sérigraphiées après thermoformage. 134
Figure 86 Mesure de résistance en 3D de l'encre ME604. 135
Figure 87 Valeurs des mesures de résistance 3D sous forme matricielle de l'encre DuPont ME604. 135
Figure 88 Mesure de résistance 3D de l'encre PLA-CY-212. 136
Figure 89 Valeurs des mesures de résistance 3D sous forme matricielle de l'encre PLA-CY-212. 136
Figure 90 Mesure de résistance 3D de l'encre PLA-CY-4060. 137
Figure 91 Mesure de résistance matricielle pour l'encre PLA-CY- 4060 138
Figure 92 Mesure rhéologique à cisaillement constant d'encre PLA-CY-212. 138
Figure 93 Boucle thixotropique de l'encre PLA-CY-212. 139
Figure 94 Protocole rhéologique de sérigraphie avec l'encre PLA-CY-212. 140
Figure 95 Mesure rhéologique à cisaillement constant encre ME603. 141
Figure 96 Boucle thixotropique de l'encre ME603. 141
Figure 97 Protocole rhéologique de sérigraphie avec l'encre ME603. 142
Figure 98 Gauchissement d'une pièce injectée. [168] 148
Figure 99 Design utilisé pour la simulation IMD du délavage. [171] 148
Figure 100 Motif d'impression de l'encre conductrice pour le test de pelage, avec composants de type 0805. 150
Figure 101 Faciès de rupture après pelage de la colle ME902. 151
Figure 102 Décollement du composant après pelage et calcul de sa surface arrachée. 151
Figure 103 Vues 3D du moule plaque 2mm et du canal d'injection. 157
Figure 104 Motifs pour réaliser le démonstrateur : (a) motif conducteur en encre conductrice, (b) motif pour l'encre conductrice 160
Figure 105 Réalisation du prototype 2D : (a) écran de sérigraphie, (b) et (c) impression de l'encre PLA-CY-212. 160
Figure 106 (d) outils de découpe des substrats (e) après impression de la colle conductrice et placement des composants électroniques (f) dépôt de colle structurale. 161
Figure 107 (g) Démonstrateur testé avant surmoulage, (h) démonstrateur après surmoulage. 161
Figure 108 Exemples de pièce obtenue en IMD [8] 176
Figure 109 Le procédé IML [8] 176
Figure 110 Processus IMR (a) à gauche et étiquette IME à droite (b) 177
Figure 129 Polycondensation du bisphénol A [26] 178
Figure 130 Synthèse du polycarbonate [26] 178
Figure 131 Synthèse du PLA par polycondensation [203]. 179
Figure 132 Polymérisation par ouverture de cycle du lactide ; la méthode préférentielle de production du PLA [147]. 179
Figure 133 Ouverture de cycle cationique pour la synthèse du PLA [22]. 180
Figure 134 Synthèse du PLA par voie organocatalytique [204]. 180
Figure 135 Polymérisation du PLA par monomère activé [205]. 180
Figure 111 : Schéma en coupe des couches d'encres et de colles avec le procédé IME avec la couche décorative en recto (a) et verso (b). 191
Figure 112 Schéma de l'empilement décoratif selon Proll [180]. 191
Figure 113 Exemple de PCB multicouches avec vias [184]. 192
Figure 114 Couche isolante entre 2 couches d'encres conductrices [185]. 192
Figure 115 Modification du polycarbonate pour son utilisation dans une encre et pour modifier ses propriétés (Source présentation commerciale Mitsubishi). 193
Figure 116 Schéma de principe du clichage [190]. 194
Figure 117 zone d'ouverture 195

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 118 Tissage de type Plain Weave 195
Figure 119 Tissage de type Twill Weave 195
Figure 120 Paramètres de design commun en IME 196
Figure 121 Tracé factoriel de la résistance moyenne post-formée (Ω) [52]. 197
Figure 122 Tracé factoriel de la résistance moyenne post-formée (Ω) pour une largeur de trace de 5,7 mm [52]. 197
Figure 123 Étapes schématisées du procédé d'injection-moulage des thermoplastiques [193] 198
Figure 125 Surmoulage d'un motif électronique avec différentes valeurs de vitesse d'injection (a) et zoom sur le délavage (b) [194] 200
Figure 126 Fenêtre en saphir pour l'observation de l'injection pendant le procédé [194]. 200
Figure 127 Surmoulage avec différentes valeurs de vitesse d'injection [194] 200
Figure 128 Photographies montrant (A) des objets faits par IMD, film et matière injectée, et (B) plusieurs degrés de sévérité de délavage de l'encre (du moins sévère ou plus sévère de gauche à droite)en fonction de l'épaisseur du moule [20] 201
Figure 136 Évolution de la microstructure en fonction du taux de charge (% massique) avec les particules 0.7 µm (Hirox RH-2000). Taux de charge de 10 % à 80% 205
Figure 137 Valeurs d'épaisseur mesurées en fonction de la méthode et du taux de charge en particules. 206
Figure 141 Principe de rotation d'un mélangeur planétaire 206
Figure 142 Mélangeur à pales 207
Figure 143 Machine tricylindre Exakt 50. 207
Figure 144 Sonde à ultrason UP400S de Hielscher (400 W, 24 kHz) 207
Figure 140 Courbes rhéologiques des encres S44817, TPU 5778 NT1, TPU 5715, ME603 et AgVi68-40-60 210
Figure 138 Synthèse du Cyrène en 2 étapes [206] 212
Figure 139 a)/b) synthèse de GVL à partir de ressources renouvelables. (a) à partir de biomasse, (b) à partir de fructose [209]. 212
Figure 124 Image d'illustration : moule « plaque » avec gradient de température à la fin de l'injection via Moldflow® 214

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Liste des tableaux

Tableau 1 Avantages et inconvénients du procédé LDS. 27
Tableau 2 Avantages et inconvénients du procédé two shot molding. 28
Tableau 3 Avantages et inconvénients de l'IME. 28
Tableau 4 Avantages et inconvénients des matériaux de substrat dans l'IME d'après Choi [22]. 29
Tableau 5 Description des encres et colles nécessaire à la réalisation d'un dispositif IME. 31
Tableau 6 : Conductivité de quelques métaux couramment utilisés dans les encres conductrices [54] 39
Tableau 7 Formulations étudiées dans [19]. 48
Tableau 8 Résultats en résistivité des encres après séchage et après injection-moulage [19]. 49
Tableau 9 Résistivité des mélanges après impression et séchage. 53
Tableau 10 Résultats en résistance électrique R/R0 en fin de test de pliage. 54
Tableau 11 Matières premières et formulations retenues pour essai. 56
Tableau 12 Formulations pour essai 56
Tableau 13 Performances des encres conductrices d'après la littérature. 61
Tableau 14 Granulométrie des poudres d'argent METALOR. 65
Tableau 15 Images MEB des particules d'argent 67
Tableau 16 Matières premières des liants 68
Tableau 17 Liste des solvants utilisés dans la thèse. 70
Tableau 18 Additifs utilisés dans les formulations d'encres conductrices 71
Tableau 19 Matières premières encres 75
Tableau 20 Colles conductrices et structurales pour la réalisation de dispositif IME. 76
Tableau 21 Caractérisation d'arrachement selon la norme 2409. 84
Tableau 22 Conditions d'injection pour les 2 protocoles. 87
Tableau 23 Formulation de la première encre conductrice AgVi68-40-60 (pourcentage massique). 90
Tableau 24 Formulation des encres conductrices à taux de charge variable. 91
Tableau 25 Résistivités en fonction du taux de charge avec les particules 1,9 µm et 0,7 µm. 91
Tableau 26 Résultats de mélange particule 1,9 µm et 0,7 µm. 92
Tableau 27 Matrice du modèle de Scheffé (sans interaction) de degré 2 appliqué à nos mélanges de particules. 94
Tableau 28 Résultats de test de sédimentation. 98
Tableau 29 Mesures granulométriques des poudres avec additifs chimiques de dispersion. 100
Tableau 30 Résultat de mesure de résistivité électrique avec l'utilisation de dispersants. 101
Tableau 31 Résultats d'analyse granulométrique avec la poudre 0,7 µm. 102
Tableau 32 Résultats de mesure de résistivité en fonction de la méthode physique de dispersion. 103
Tableau 33 Mesure de résistivité de pistes imprimées après séchage. 105
Tableau 34 Résultats après thermoformage des motifs d'encres. 106
Tableau 35 Formulation des encres conductrices avec les poudres 1,9 et 0,7 µm pour les caractérisations rhéologiques. 109
Tableau 36 Résultats de viscosités stabilisées avec les particules 1,9 µm et 0,7 µm 110
Tableau 37 Aires thixotropiques des encres avec particules 0,7 µm et 1,9 µm. 111
Tableau 38 Test d'adhésion des encres AgVi68-40-60 et ME604 114
Tableau 39 Les polymères biosourcés et biodégradables. 118
Tableau 40 Présentation des matières premières PLA. 123
Tableau 41 Résultats de dissolution du PLA avec le solvant Cyrène 125
Tableau 42 Résultats de la 2e campagne de dissolution avec les solvants 127
Tableau 43 Résultats en résistivités des encres. 128
Tableau 44 Protocole de mélange des encres PLA avec le mélangeur planétaire. 129
Tableau 46 Résultats des encres après impression et séchage et avant thermoformage 130
Tableau 47 Résultats de résistivité et thermoformage. 131
Tableau 47 Résultats de restructuration après contrainte de l'encre PLA-CY-212. 140
Tableau 49 Résultats de restructuration après cisaillement pour les encres ME603 et PLA-CY-212. 142
Tableau 45 Résultats d'adhésion des formulations PLA. 143
Tableau 50 Résultats des volumes d'éjection de colle conductrice ME902. 151
Tableau 51 Résultats d'adhésion après recuit des colles conductrices. 153

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 52 Photographies microscopiques après surmoulages des encres TPU 5778 NT1 et AgVi68-40-60. 155
Tableau 53 Résultats de surmoulage pour les encres PLA-CY-212 et ME604..... 156
Tableau 54 Cisaillements maximum relevés dans le moule en fonction des températures moule et matière. 158
Tableau 55 Essais de pression de maintien et résultats. 159
Tableau 57 Formulations retenues pour les tests rhéologiques. 210
Tableau 58 Viscosités stabilisées des encres conductrices. 210
Tableau 56 Les 12 principes des solvants verts..... 211

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Publications issues des travaux

Conférences

1- **Thomas Guérin,** Tony Gerges, Philippe Lombard, Murat Arli, Hayet Lakhar, Bruno Allard, Jean-Yves Charmeau, Guy Masse, Michel Cabrera, Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole Centrale de Lyon INSA-Lyon, CNRS, Laboratoire Ampère, F-69622, Villeurbanne, France, Encres Dubuit, 77290, Mitry-Mory, France - *Développement d'encre et étude du thermoformage sur leurs propriétés.*, poster, *2023*, LOPEC 2023.

2- **Thomas Guérin**, Vincent Semet, Tony Gerges, Philippe Lombard, Bruno Allard, Jean-Yves Charmeau, Guy Masse, Michel Cabrera, Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole Centrale de Lyon INSA-Lyon, CNRS, Laboratoire Ampère, F-69622, Villeurbanne, France, Encres Dubuit, 77290, Mitry-Mory, France– *Développement et caractérisations de différents liants biosourcés pour la réalisation d'encres conductrices pour l'EI et l'IME*., 2024, LOPEC 2024

3- **Thomas Guérin**, Philippe Lombard, Tony Gerges, Bruno Allard, Jean-Yves Charmeau, Guy Masse, Michel Cabrera, Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole Centrale de Lyon INSA-Lyon, CNRS, Laboratoire Ampère, F-69622, Villeurbanne, France, Encres Dubuit, 77290, Mitry-Mory, France – *Développement d'encre biosourcée pour l'électronique structurelle surmoulée – étude et propriétés*, poster, 2023, Symposium de Génie Electrique 2023

Article de journal

« Encres conductrices à matrice biosourcée pour l'Électronique flexible et l'In-Mold Electronics », Article en relecture, à soumettre dans le journal Printed and Flexible Electronics.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

L'électronique évolue et tend à l'optimisation des fonctions via leur miniaturisation, leur densification ou leur efficience. La Plastronique 3D est une voie pour améliorer ces points. Au croisement des métiers de la Plasturgie et de l'Électronique, celle-ci constitue un nouveau domaine technologique et ouvre des opportunités pour miniaturiser et intégrer de manière optimale des systèmes électroniques aux objets polymères en trois dimensions.

L'industrie électronique a connu des révolutions successives à la suite de l'invention du transistor, du circuit intégré et de nombreux autres composants. Cet essor n'aurait pas été possible sans le développement continu des procédés de fabrication de Circuits Imprimés (CI) qui permettent leur mise en œuvre. Jusqu'à présent, la plupart des CI avaient une géométrie quasi-plane [1]. Une évolution majeure en cours est le passage aux CI à trois dimensions (3D), connues sous le nom de dispositifs plastroniques 3D.

Définition

La Plastronique 3D est un domaine de nature intrinsèquement multiphysique et transdisciplinaire qui fait appel aux domaines suivants : Électronique, Mécanique, Plasturgie, Matériaux et Chimie. Par définition, un tel dispositif est un système hybride (Figure 1) dont (i) la structure support tridimensionnelle (substrat polymère) est élaborée par mise en forme de polymères (fabrication additive, thermoformage, injection, etc.) et dont (ii) l'électronique est disposée sur la surface externe. Celle-ci est constituée d'un réseau d'interconnexions de pistes conductrices d'électricité, qui épousent la surface de la pièce. Des composants électroniques, notamment des Composants Montés en Surface (CMS), sont reportés et assemblés sur ce réseau conducteur, de sorte que l'ensemble constitue un véritable CI 3D [2].

L'objectif de la Plastronique 3D est de prendre avantage de la disposition tridimensionnelle des différentes parties d'un dispositif afin d'améliorer la fonctionnalité, l'intégration, l'usage, l'ergonomie et le design. L'électronique ajoute de nouvelles capacités aux pièces plastiques 3D qui assurent les fonctions mécaniques et le packaging final du système. La fabrication d'un tel système nécessite une vision holistique (fonction, conception, fabrication et tests, conditions de travail et environnement) [3]. Aujourd'hui, les applications de la Plastronique 3D sont multiples et concernent de nombreux domaines : télécommunication, transports, médecine, industrie, défense, etc.

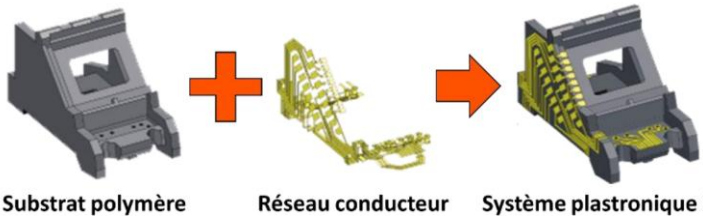


Figure 1 Hybridation, sur la surface 3D, d'un substrat polymère et d'un réseau conducteur, pour constituer un dispositif plastronique 3D – Source Panasonic.

Différents procédés de fabrication plastronique sont connus ou en cours de développement [2]. Citons, parmi les plus avancés : (1) la Structuration Laser Directe (LDS Laser Direct Structuring) développée par la société allemande LPKF [4], utilisée dans la fabrication de 50% des antennes de smartphones et tablettes, ainsi que (2) la bi-injection (2K), souvent utilisée pour des connecteurs électriques, etc. Ces procédés seront passés en revue dans l'introduction du CHAPITRE 1. Parmi les procédés en cours de développement, nous nous sommes intéressés à un procédé de fabrication en émergence : l'In Mold Electronics (IME).

L'IME[2], en français ; Électronique Structurelle Surmoulée (ESS), commence à prendre un essor considérable. D'après une étude du cabinet IDTechEx, le marché devrait croître de quelques millions de dollars actuellement à 700 M$ en 2028 [6].

[2] L'IME est aussi dénommé In-Mold Structural Electronics (IMSE) notamment par la société finlandaise Tactotek, qui est une pionnière dans le domaine [5].

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Le procédé IME est décrit schématiquement à la Figure 2, il comprend trois étapes, qui seront détaillées dans le CHAPITRE 1.

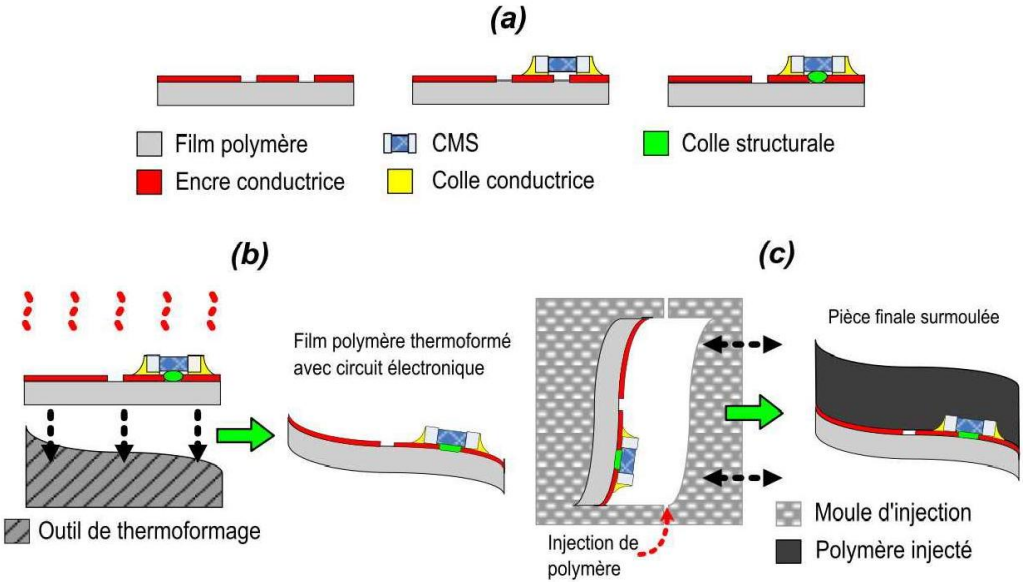


Figure 2 Schéma de principe du procédé IME. (a) Sérigraphie et collage des CMS, (b) Thermoformage, (c) Surmoulage par injection.

La première étape (Figure 2.a) comporte plusieurs sous-étapes. Elle consiste à imprimer les pistes conductrices du dispositif sur le film polymère de quelques centaines de microns d'épaisseur ; le matériau de référence du film dans l'industrie est le polycarbonate. Elle consiste ensuite, à reporter sur la surface du film les composants électroniques (CMS) pour les connecter électriquement sur le circuit à l'aide d'une colle conductrice. Le plus souvent, une colle structurale est déposée pour mieux maintenir les composants sur le substrat. Parfois une encre de décoration (ou encre graphique) est utilisée pour ajouter une couche décorative et/ou camoufler l'électronique. Il est possible aussi de déposer une encre isolante électriquement (ou diélectrique), puis d'imprimer une deuxième couche d'encre conductrice pour élaborer des dispositifs multicouches. Quoi qu'il en soit, cette première étape fait appel à des procédés de fabrication d'Électronique Imprimée (EI) 2D sur support flexible.

Par ailleurs, la deuxième étape (Figure 2.b) consiste à thermoformer en 3D le film avec les pistes et les composants électroniques. Le substrat est chauffé par des éléments radiatifs jusqu'au ramollissement puis il est mis en forme en 3D par vide ou pression à l'aide d'un outillage [7].

La troisième étape (Figure 2.c) consiste à détourer le film 3D et à le placer dans un moule d'injection pour en surmouler l'électronique.

Le dispositif plastronique ainsi obtenu est une coque polymère de forme complexe 3D et de quelques millimètres d'épaisseur. Il comporte un système électronique parfaitement encapsulée dans le polymère.

Les deux dernières étapes (b) et (c) sont des procédés de fabrication 3D, qui sont essentiellement des méthodes de mise en forme de polymères (procédés de plasturgie).

L'IME est en émergence notamment pour développer de nouvelles Interfaces Homme-Machine (IHM) comme montré à la Figure 3. Cette technologie propose une alternative esthétique, économique et fonctionnelle assez différente par rapport aux IHM traditionnelles.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 3 Exemple d'un démonstrateur IHM par Tactotek [8]

Les composants traditionnels (interrupteurs mécaniques, boutons poussoir et rotatifs, écrans, etc.) insérés dans les panneaux de commande des machines ou les tableaux de bord de véhicules automobiles peuvent être remplacés par une surface intelligente comportant des capteurs capacitifs, des commandes à retour haptique, des écrans et guides d'ondes lumineux incurvés, etc. Un gain important en masse et une simplification de fabrication sont ainsi obtenus.

À titre d'exemple, la Figure 4 illustre la fabrication d'une IHM obtenue par deux méthodes différentes, l'une par électronique et assemblage mécanique conventionnels (boutons mécaniques et voyants) et l'autre par le procédé IME (capteurs capacitifs et guides de lumière).

Avant (boutons mécaniques)

Après (boutons tactiles)

Source : TACTOTEK

	Assemblage conventionnel	Version IME	Différences
Masse	650 g	150 g	**77% plus léger**
Epaisseur d'assemblage	45 mm	3 mm	**93% moins épais**
Parties mécaniques	64 pièces	2 pièces	**96% de pièces en moins**
Dimensions du circuit imprimé de la carte électronique	10 x 4 cm	10 x 3 cm	**25% plus petit**

Figure 4 Comparaison entre une IHM en électronique conventionnelle et le même dispositif réalisé via ESS, d'après Tactotek. [4]

Le tableau en Figure 4 montre que l'IME permet une réduction drastique du nombre de pièces mécaniques : le dispositif IME comporte 2 pièces mécaniques au lieu de 64 pour la version conventionnelle. Cela s'accompagne d'une réduction de l'encombrement du dispositif (épaisseur 93 % plus faible, largeur et longueur 25 % plus petites), ce qui se traduit par une densification des fonctions. Enfin, la masse de matière plastique est réduite de 77 %, ce qui est très intéressant d'un point de vue environnemental.

Projet de recherche

Ce projet de recherche a été mené dans le cadre d'une thèse CIFRE conjointement par l'entreprise Encres Dubuit [9], les laboratoires Ampère [10] et IMP (Institut des Matériaux Polymères) [11], avec le soutien de l'ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) [12].

Encres Dubuit est une entreprise française créée en 1970 et située à Mitry-Mory, proche de l'aéroport Roissy-Charles de Gaulle. Elle est spécialisée dans la conception, la fabrication et la vente d'encres techniques et industrielles pour la sérigraphie, la tampographie et l'impression numérique. Présente et active dans une cinquantaine de pays, Encres DUBUIT est solidement implantée sur les marchés internationaux. La société possède quatre usines situées en France (Paris), en Espagne

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

(Barcelone), en Chine (Shanghai) et une au Vietnam (DUBUIT Inks Vietnam), ainsi que plusieurs centres de distribution et centres de support technique en Belgique et aux États-Unis.

Le laboratoire Ampère est spécialisé dans le génie électrique avec, depuis 2010, la création d'une activité importante en Plastronique, et plus récemment d'une Plateforme Plastronique [13] sur le site du campus universitaire INSA de la Doua, à Villeurbanne.

Le laboratoire IMP, spécialisée dans les matériaux polymères, apporte une contribution dans le domaine de la plasturgie, avec une mise en commun des moyens et des connaissances. L'IMP est présent sur plusieurs sites à Villeurbanne et Oyonnax, mais c'est avec le site d'Oyonnax que la majorité des travaux de cette thèse seront réalisés. Localisé dans la Vallée du Plastique, ce site dispose des principaux moyens plasturgiques nécessaires à notre projet.

L'ANRT assure une participation financière à la thèse, sur une durée de 36 mois. Le numéro de projet est le N° 2020/0979.

Ce projet est né de la volonté de l'entreprise française Encres Dubuit de diversifier sa gamme d'encre avec des encres spécialisées pour l'Électronique, notamment pour le procédé IME.

Dans le cadre d'un contexte concurrentiel de plus en plus vif dans le domaine des encres traditionnelles, il est nécessaire pour la pérennité de l'entreprise de développer un savoir-faire dans de nouveaux domaines, comme l'EI.

L'Électronique Imprimée désigne un ensemble de technologies dont fait partie l'IME. Ce secteur en croissance rapide s'accompagne de nouveaux produits dédiés à l'Internet des Objets (Internet of Things IoT) [14]. L'IoT concerne tous les objets pouvant être connectés à un réseau Internet, mais plus particulièrement ceux équipés de capteurs, de logiciels et d'autres technologies permettant d'échanger des données à des fins d'information ou d'automatisation. La demande en IoT est croissante (Figure 5) et ouvre un marché qui deviendra de plus en plus conséquent, et Encres Dubuit souhaite rejoindre ce courant.

L'IME pourrait jouer un rôle dans l'intégration des fonctions (antennes, capteurs, etc.) dans les objets qui nous entourent (électroménager, appareillage électrique, dispositifs médicaux, etc.). La problématique se détaille dans le savoir-faire à acquérir pour formuler une encre conductrice pour l'IME, qui répond donc aux contraintes associées au procédé.

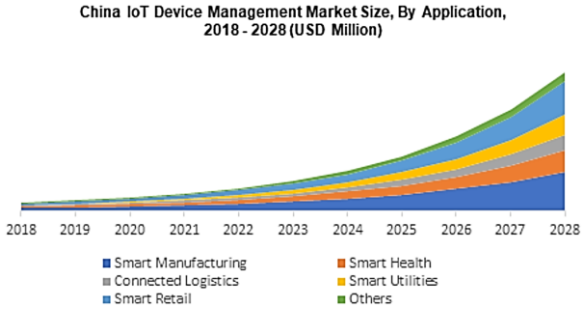


Figure 5 Évolutions du marché IoT 2018 - 2028 selon GMInsights [15].

Objectifs

Ce travail de thèse a pour objectif le développement d'encres conductrices nécessaires pour la réalisation des réseaux conducteurs dans le cadre du procédé IME. L'encre conductrice permet la création du réseau conducteur par procédé d'impression.

On définit les composants de l'encre schématiquement dans la Figure 6 avec le vocabulaire qui sera utilisé dans cette thèse. Celle-ci est composée (1) d'une matrice organique, majoritairement représentée par un vernis[3] et (2) d'une partie inorganique constituée par une poudre métallique conductrice (dans notre cas de la poudre d'argent, justifiée pour son excellente conductivité électrique). Il est parfois nécessaire d'ajouter des additifs dans la matrice organique, notamment pour corriger les propriétés de l'encre à l'étape d'impression par sérigraphie (rhéologie, correcteur de tension, dispersants, anti-mousse, etc.).

[3] Dans ce contexte, un vernis est le mélange d'un liant polymérique dissout dans un solvant

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

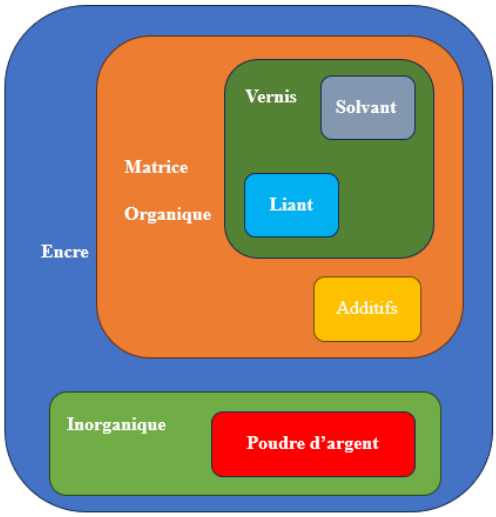


Figure 6 Schéma des composants d'une encre conductrice.

L'encre conductrice doit être formulée pour être compatible avec le procédé IME. Elle doit donc pouvoir être imprimée par sérigraphie, être étirable et être déformable lors du thermoformage. Elle doit résister au flux de polymère en fusion lors du surmoulage. Les pistes conductrices, et les composants électroniques doivent tenir accrochés au substrat pendant toutes les étapes de fabrication.

Une autre préoccupation est la conductivité électrique des pistes qui doit être élevée pour éviter les pertes électriques ou d'autres phénomènes liés à la propagation des signaux électriques. Néanmoins on notera que les dispositifs plastroniques IME ne font pas intervenir un courant très élevé en fonctionnement continu (quelques ampères, souvent beaucoup moins).

Au début de la thèse, peu d'études sur les encres IME étaient parues et les connaissances sur leur formulation étaient pauvres. Ce travail s'est donc orienté vers la maîtrise du procédé IME, avec la mise en place d'un protocole de qualification des encres à chaque étape. En parallèle, à partir des éléments à notre disposition (brevets, articles, etc.) nos premières formulations d'encre conductrice sont réalisées.

Dans une démarche d'innovation et de soutenabilité, une formulation d'encre conductrice à matrice organique 100% biosourcée sera aussi étudiée. Cette démarche, venue dans un deuxième temps, ne s'oppose pas aux formulations traditionnelles (généralement avec des matériaux issus de la pétrochimie) d'encres conductrices pour IME, mais vient ajouter un défi supplémentaire dans la sélection des constituants de l'encre pour une formulation plus responsable[4].

Le manuscrit débute avec un état de l'art sur l'IME concernant les encres à l'étape de sérigraphie, de thermoformage et d'injection (CHAPITRE 1). Ensuite, nous présentons les procédés de caractérisation nécessaire à la qualification des encres (CHAPITRE 2). Les formulations d'encre conductrice sont étudiées en lien avec les performances à chaque étape du procédé (CHAPITRE 3). Avec ces moyens, nous effectuons le développement et la caractérisation d'une encre conductrice avec des produits issus de la pétrochimie, de sa formulation au thermoformage. Également, nous réalisons l'état de l'art, le développement et la caractérisation d'une encre conductrice à matrice biosourcée pour l'IME, de sa formulation au thermoformage (CHAPITRE 4). Finalement, nous étudions le surmoulage de nos encres et réalisons un premier démonstrateur IME (CHAPITRE 5) suivi d'une conclusion et des perspectives de cette thèse.

[4] Dans ce cas, responsable signifie avec des produits plus respectueux de l'environnement qui se doit, à service rendu ou à performances identiques, être source de moins d'impacts sur l'environnement, tout au long de son cycle de vie, par rapport à d'autres produits standards

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE I : PROCÉDÉ IN-MOLD ELECTRONICS

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

I.1. Introduction

Comme vu en introduction générale, il existe différents procédés de fabrication plastronique qui permettent d'intégrer l'électronique en surface d'un objet en polymère. Nous avons choisi de présenter succinctement deux techniques industrielles, la technique LDS et la bi-injection, ainsi que l'IME, technique utilisée dans cette thèse.

- *Le procédé de structuration laser directe (Laser Direct Structuring - LDS)* [2] (Figure 7, Tableau 1) :
  Avec ce procédé, la pièce plastique est injectée avec un matériau polymère contenant un pré-catalyseur nécessaire pour la métallisation chimique. La définition des zones à métalliser passe par l'activation du précatalyseur en catalyseur à la surface de la pièce, à l'aide d'un faisceau laser. La métallisation (electroless) en elle-même est faite en milieu humide par voie chimique, le plus souvent avec du cuivre qui ne se dépose que sur les surfaces activées par le laser. Les avantages et inconvénients de ce procédé sont détaillés dans le Tableau 1.

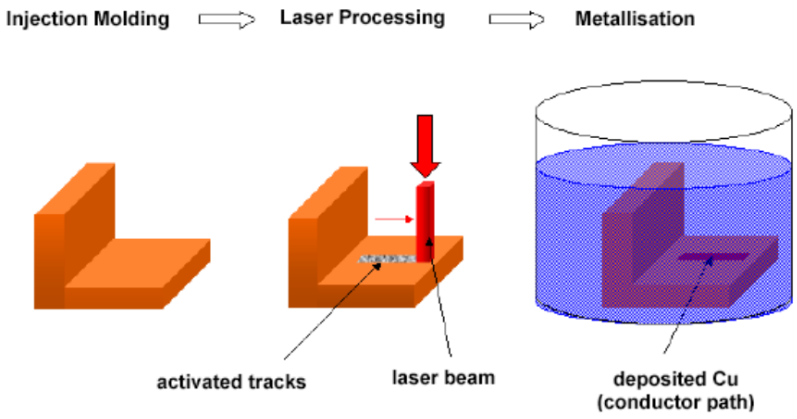


Figure 7 Procédé LDS [16]

Avantages	Inconvénients
➢ Grande liberté de forme 3D ➢ Flexibilité de modification des pistes électroniques ➢ Productivité élevée	➢ Coût outillage élevé (moule d'injection) ➢ Nécessite une métallisation chimique (étape supplémentaire et coût des bains) ➢ Coût machine laser (élevé)

Tableau 1 Avantages et inconvénients du procédé LDS.

- *La bi-injection (2K Injection Molding ou Two Shot Injection Molding)* [17] (Figure 8, Tableau 2): Le procédé d'injection bi-matière, adapté à la réalisation de pièces plastroniques, est basé sur l'injection successive de deux polymères constituant l'objet final. Sa spécificité repose sur l'utilisation d'une première matière métallisable par voie chimique (chargée dans la masse d'un catalyseur de métallisation electroless), et d'une deuxième matière non-métallisable par voie chimique (donc sans catalyseur). Les zones à métalliser en surface de la pièce sont définies dès l'étape d'injection, par la géométrie de l'empreinte du moule. Les avantages et inconvénients de ce procédé sont décrits dans le Tableau 2.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

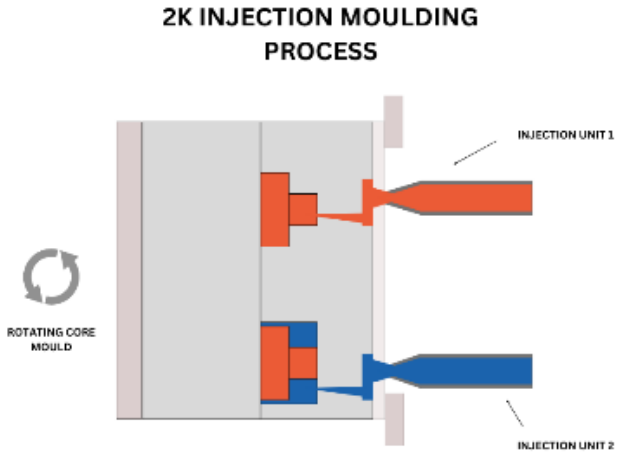


Figure 8 Injection 2k molding [18].

Avantages	Inconvénients
➢ Grande liberté de forme 3D ➢ Productivité très élevée	➢ Outillage très coûteux (moule bi-matière complexe, avec par exemple une cavité tournante) ➢ Modification de design très limité, associé au coût du moule ➢ Métallisation chimique (étape supplémentaire et coût des bains) ➢ Faible diversité de matériaux (seuls quelques couples de matériaux fonctionnent)

Tableau 2 Avantages et inconvénients du procédé two shot molding.

- *L'IME* (In Mold Electronics), aussi appelé IMSE (In-Mold Structural Electronics) [19] (Figure 1, Tableau 3), ce procédé a été vu en introduction générale. Il sera plus détaillé par la suite en section I.2. Les avantages et inconvénients de ce procédé sont décrits dans le Tableau 3.

Avantages	Inconvénients
➢ Utilisations des technologies existantes d'électronique imprimée (sérigraphie, placement et montage des CMS). ➢ Particulièrement adapté à la réalisation de grandes pièces.	➢ La déformation par thermoformage induit de fortes contraintes aux encres, colles et CMS, et donc des limitations géométriques (angles, rayons de courbure). ➢ Le surmoulage peut engendrer l'arrachement de pistes conductrices ou de composants sous le flux de polymère fondu.

Tableau 3 Avantages et inconvénients de l'IME.

Ainsi l'IME, par sa compatibilité avec les techniques de l'électronique imprimée, a la possibilité d'utiliser des équipements standards d'impression et de report de composant. Le faible coût des outillages de thermoformage, est un avantage certain contrairement au LDS et à la bi-injection.

Alors, l'IME a des caractéristiques compatibles avec la production en grande série de pièces plastroniques intégrant des circuits électroniques, et ces caractéristiques nous permettent de croire au développement de ce procédé dans l'industrie.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter en détail le procédé IME.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

I.2. Présentation détaillée du procédé IME

L'IME est basé sur la technologie dite In-Mold Decoration (IMD) [20] basée sur l'insertion d'un film thermoformé dans un moule d'injection puis son surmoulage, comme détaillé en annexe 1.

Pour faciliter la compréhension et en complément de la Figure 2 (présentée en Introduction Générale), les étapes du procédé IME sont synthétisées dans la Figure 9 dans l'ordre d'exécution : sérigraphie, thermoformage et injection.

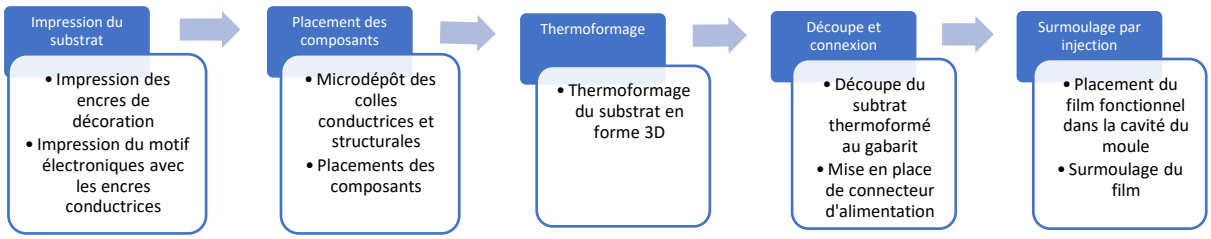


Figure 9 Schéma récapitulatif des étapes du procédé IME considéré dans les travaux.

Le procédé IME débute lors de la première étape par la création d'un circuit imprimé à l'aide d'encre conductrice sur un film polymère. Nous allons dans la suite de ce chapitre présenter cette étape en commençant par le choix du substrat.

I.2.1 Les substrats

Pour choisir les matériaux des substrats, il est naturel de voir tout d'abord ce qui est utilisé en Électronique Imprimés (EI). Les substrats pour EI sont flexibles et sont généralement choisis parmi les matériaux suivants : poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), polyimide (PI) et bien évidemment PC. Nous détaillons les avantages et inconvénients de chaque matériau et les possibilités d'application pour l'IME dans le Tableau 4.

Matériau	Prix (EUR/ tonne)	Avantages	Inconvénients	Réf.
PET	800-1200 (recyclé) 1400 (vierge)	- Transparent - Faible coût d'achat - Facile à thermoformer	- Retrait thermique important (1,5 à 2,8 %) - Transition vitreuse basse (Tg 70 °C), gênante pour le recuit des encres IME	[21], [22]
		- Peu résistant aux produits chimiques		
PEN	2500	- Transparent - Bonne stabilité thermique - Bonne résistance mécanique et chimique -Tg 120 °C	- Traitement de surface nécessaire pour l'adhésion des encres	[23], [22]
PI	5000-10000	- Très bonne résistance thermique - Bonne résistance aux produits chimiques - Haute stabilité dimensionnelle - Faible coefficient de dilatation thermique	- Toujours coloré - Coût élevé - Difficile à traiter (thermoformage [24]) - Tg très élevé 320 °C	[25], [22]
PC	2800	- Très bonne résistance aux chocs - Excellente stabilité thermique jusqu'à 140 °C (Tg) - Facile à former - Bonne transparence optique	- Peut se dégrader sous UV	[26], [22]
		- Peu résistant aux produits chimiques		

Tableau 4 Avantages et inconvénients des matériaux de substrat dans l'IME d'après Choi [22].

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Les travaux de Choi [22] rapportent les principaux substrats utilisés en électronique flexible, avec une comparaison de leurs propriétés détaillées (Tableau 4).

Le substrat pour IME doit présenter les propriétés suivantes :

- Une Tg supérieure à 120 °C, pour faciliter le recuit des encres.
- Être de nature thermoplastique : pour permettre son thermoformage, avec des propriétés mécaniques adéquates avec l'environnement du dispositif (module d'Young, résistance aux UV et à l'humidité, etc.).
- Avoir un coût d'achat le plus bas possible.
- Être transparent pour des applications industrielles, telles que des dispositifs avec éclairage.
- Une faible résistance chimique peut être un avantage et un inconvénient. La possibilité d'attaquer chimiquement le substrat permet de créer de la rugosité de surface, ce qui aide l'encre à adhérer (cf. section I.4.2.c). En contrepartie, la moindre exposition involontaire à des produits chimiques peut endommager le dispositif.

En résumé, le PET présente un avantage économique par rapport aux autres matériaux, mais sa Tg très faible limite son utilisation avec des encres IME conductrices commerciales. Par exemple la température de recuit de l'encre DuPont ME603 est de 120 °C pendant 20 minutes (annexe 2).

Par ailleurs, le PEN présente de nombreux avantages (transparence, stabilité thermique, résistance chimique et mécanique), comparable au polycarbonate (PC), mais nécessite un traitement de surface pour l'adhésion des encres [27].

Le PI présente de nombreux avantages, mais avec un coût très élevé et une difficulté à être thermoformé. Sa résistance chimique peut limiter l'adhésion de l'encre et peut nécessiter un traitement de surface supplémentaire.

Enfin, le polycarbonate propose de nombreux avantages avec un prix raisonnable. Les solvants contenus dans les encres conductrices peuvent attaquer la surface du polycarbonate, favorisant leur adhésion.

En conclusion, le matériau polycarbonate respecte l'ensemble de notre cahier des charges. **Il a été sélectionné pour nos travaux de thèse**. Ces propriétés et sa fabrication sont détaillées en lien avec le procédé IME en annexe 2.

Après avoir choisi le substrat, nous allons présenter les encres et colles nécessaires à la réalisation du circuit électronique ainsi que les méthodes d'impression.

I.2.2 Encres et colles utilisées pour le procédé IME

Le procédé IME nécessite d'imprimer de nombreuses encres et colles. Pour mieux comprendre cet empilement, la Figure 10 représente un schéma en coupe.

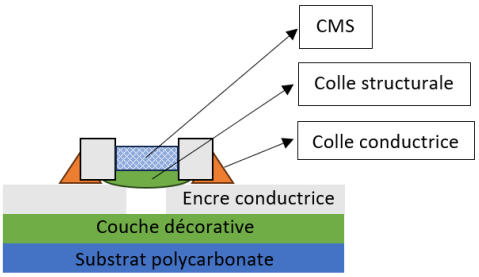


Figure 10 : Schéma en coupe des couches d'encres et de colles avec le procédé IME avec la couche décorative.

Les encres nécessaires pour la réalisation d'un dispositif IME sous énumérées ci-dessous, on les retrouve en détail en annexe 3. Les colles sont abordées plus en détail plus tard dans cette partie, lors de la mise en place des composants (cf. I.2.4.) et également en annexe 3.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Les encres conductrices

L'encre conductrice est imprimée pour créer le motif conducteur.

Les encres conductrices existent depuis les années 1980 avec des applications comme les tags ou antennes RFID [28], UHF ou micro-ondes [29]. Cependant, l'encre conductrice pour IME doit relever de nouveaux défis en étant compatible avec le thermoformage et le surmoulage par injection. La formulation d'encre conductrice pour l'IME est l'objectif principal de cette thèse.

Elle sera détaillée dans la partie I.4 de cette thèse.

Les encres de décoration

Les encres de décoration ont été développées à l'origine pour le procédé In-Mold Decoration. Il s'agit d'encres graphiques thermoformables et surmoulables. On utilise par extension ces encres dans le procédé IME. Initialement développées avec le matériau polycarbonate, ces encres sont résistantes aux températures élevées, jusqu'à 300 °C pendant l'étape de surmoulage par injection.

Les encres diélectriques

Les encres diélectriques sont des encres isolantes électriquement. Elles sont imprimées entre 2 couches d'encre conductrice pour éviter les courts-circuits.

Les encres de protection

Par ailleurs, pour ce qui concerne la phase de surmoulage, une catégorie spécifique d'encre transparente, appelée encre de protection (tie coat), peut être utilisée comme couche de protection des pistes conductrices et des composants. Cette encre joue également un rôle crucial en tant que promoteur d'adhésion pour le polycarbonate injecté lors du surmoulage (fonction de liaison). Cette couche est la dernière de l'empilement des encres, en lien direct avec le polymère surmoulé et/ou en première couche avec le substrat, avant les encres conductrices, de décoration et diélectrique.

Le Tableau 5 permet de retrouver les catégories d'encres introduites précédemment et les colles qui seront introduites par la suite dans ce chapitre.

Catégories	Descriptions
Encres	
Encres conductrices	Pour imprimer des pistes de connexion entre les CMS.
Encres de décoration	Dérivées du procédé IMD, pour les motifs graphiques.
Encres diélectriques	Pour l'isolation entre 2 pistes conductrices
Encres de protection	Elles peuvent être utilisées comme couche de protection au cisaillement, pour les encres imprimées et/ou comme couche promotrice d'adhésion pour la couche polycarbonate injectée.
Colles	
Colles conductrices	Pour assurer le lien électrique entre l'encre conductrice et les bornes des CMS.
Colles structurales	Pour assurer la tenue mécanique des CMS.

Tableau 5 Description des encres et colles nécessaire à la réalisation d'un dispositif IME.

I.2.3 Méthodes d'impression

Plusieurs méthodes d'impression 2D existent dans l'Électronique Imprimée comme, pour les plus connues, le jet localisé d'aérosol [30], le jet d'encre [31], la tampographie [32], la sérigraphie [33], etc.

Pour ce qui concerne l'IME, les contraintes dans le choix de la méthode d'impression reposent sur de multiples critères : la viscosité des encres et des colles, le coût, le substrat, la géométrie du substrat, la résolution ciblée, l'épaisseur des couches et la vitesse de production.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Le jet localisé d'aérosol est un procédé très coûteux (une machine coûte entre 250 et 350 k$ [34]) et sa plus grande limitation est sa vitesse de production (200 mm/s) ainsi que la faible épaisseur et largeur de dépôt (épaisseur de 100 nm à 2 µm, largeur jusqu'à 10 µm). Un large éventail de viscosité peut cependant être utilisé avec 2 modes de génération d'aérosol : pneumatique (1 à 1000 cP[5]) et ultrasonique (1 à 5 cP).

Le procédé par jet d'encre est intéressant d'un point de vue économique (prix d'une machine d'impression industrielle, très faible consommation d'encre, vitesse d'impression, etc.) et il est aussi très précis avec une résolution jusqu'à 1 µm, avec un volume projeté de quelques pL à quelques dizaines de nl.

Pour pouvoir être projetée avec les têtes d'impression à effet piézoélectrique ou équivalent, la formulation des encres doit être comprise dans une gamme de faible viscosité (quelques mPa.s à quelques dizaines de mPa.s). Elle nécessite également des charges conductrices de faible taille pour éviter de boucher la buse d'éjection (typiquement inférieur à 1 µm) [35].

En considérant cela, il sera de plus difficile d'avoir un taux de charge d'argent élevé et donc une bonne conductivité électrique. Cela explique les efforts développés pour mettre au point des encres fluides avec des nano-charges d'argent. Néanmoins, le procédé ne permet pas d'obtenir facilement des couches d'encre supérieures à 1 µm d'épaisseur.

Le procédé par tampographie [32] en Électronique Imprimée permet d'imprimer des motifs sur des formes complexes (concave, convexe, etc.) avec un coût extrêmement réduit (machine et production). La tampographie affiche plusieurs limites : le cliché étant tramé, il est difficile de réaliser des aplats en une seule impression. Cette méthode indirecte d'impression ne dépose qu'une faible quantité d'encre par passage, il est alors nécessaire de réaliser plusieurs passes, mais s'accompagne d'une perte en résolution. Le problème essentiel de la tampographie est le faible nombre d'encres conductrices disponibles.

Enfin, la sérigraphie est le procédé de référence le plus répandu dans l'IME [36]. C'est une méthode peu coûteuse, facile à mettre en œuvre techniquement, souple d'emploi et finalement performante en termes de résolution d'impression (largeur et interpiste minimum des pistes imprimées). La viscosité des encres peut être élevée, ce qui autorise l'incorporation d'une grande quantité de charges conductrices. L'épaisseur des couches peut l'être également (5 à 20 µm avec des particules d'argent micrométrique [37]), voire très élevée pour des encres à viscosités élevées (100 µm).

De manière générale, la sérigraphie est une méthode employée dans de nombreux domaines (électronique, papeterie, etc.), sur tous types de substrat : céramique, polymère, papier ou encore métal par exemple. Elle peut être plane, pour l'impression de surface plan ou rotative, pour des géométries cylindriques. Cette méthode est plébiscitée pour sa fiabilité et la possibilité d'adapter la production facilement. Le principe est illustré en Figure 11 dans le cas d'une impression plane.

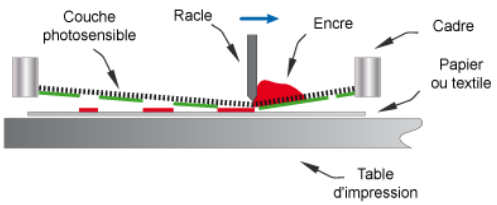


Figure 11 Schéma de principe de la sérigraphie. [38]

Le processus repose sur l'utilisation d'un écran, qui est un tissu tendu (toile), sur un cadre. La tension du tissu est normée et dépend de la maille sélectionnée. La maille[6] est la densité de la toile, définie par

[5] L'unité cP (centipoise) est une unité de viscosité et correspond à 1 mPa.s.

[6] Le choix de la maille est en fonction de notre application. Une maille avec une grande densité de fils permettra d'obtenir une grande résolution, mais limitera la quantité d'encre déposée et la viscosité admissible, et inversement.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

le nombre de fils par centimètre, ainsi que leur diamètre, qui peut varier [40]. On détaille la réalisation d'un écran de sérigraphie et le calcul de sa résolution en annexe 4.

Cette toile est fabriquée à partir de fils tissés de divers matériaux tels que le métal, le polyester (Figure 12) ou historiquement, de la soie. **On exprime la maille d'un écran de sérigraphie avec 2 nombres, comme par exemple 110/40, ce qui correspond à 110 fils par cm^2 d'un diamètre de 40 µm.**

Avec un couple nombre de fil/ diamètre de fil, on définit une ouverture de maille, soit l'espace de passage de l'encre à travers la maille, cela correspond au carré de vide entre les fils. Cette notion est importante, car les particules contenues dans l'encre peuvent, dans le cas d'une ouverture trop petite, boucher la maille. Il faudra donc veiller à avoir un rapport suffisant entre taille des particules et ouverture de maille ; généralement on considère que la taille des particules ne doit pas excéder 1/3 de la valeur d'ouverture. Par exemple, si l'ouverture est de 100 µm, la taille maximale des particules devrait être de 33µm.

Dans nos travaux, nous avons utilisé principalement 2 mailles, 110/40 et 90/40. Pour une maille de 100/40, l'ouverture est de 47 µm (soit des particules d'une taille de 15 µm maximum) et pour une maille de 90/40, l'ouverture est de 68 µm (soit des particules d'une taille de 22 µm maximum).

Il existe également des écrans stencil, qui sont des supports perforés ou découpés, généralement en matériau polymère ou métallique (utilisés par exemple pour le dépôt de brasure en électronique).

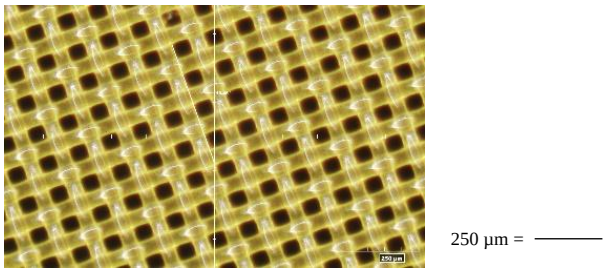


Figure 12 Maille 90/40 en polyester capturée au microscope électronique.

Avantages et inconvénients de la sérigraphie

La sérigraphie a des arguments comme une grande capacité de production et de polyvalence en termes de support d'impression (matériaux). Le dépôt d'encre peut être épais, supérieur à 10 microns avec une résolution du motif de l'ordre de 80 microns. Les encres sont admissibles en viscosité sur une grande plage, de **0,5 à 5 Pa.s**, avec une tension de surface comprise entre **38 et 47 mN/m** [41]. Elle peut permettre l'impression sur de grandes surfaces.

La sérigraphie est limitée aux surfaces planes et peut ne pas convenir aux détails très fins, inférieurs à 80 microns. La formulation d'encre avec des propriétés rhéologiques adaptées est un défi majeur.

En conclusion, la sérigraphie avec une maille en polyester est choisie pour imprimer les encres nécessaires aux dispositifs IME, profitant des écrans de sérigraphie en polyester produits par Encres Dubuit, qui sont réalisés rapidement et économiques.

Après l'impression, nous passons à l'étape de transfert des composants électroniques sur le circuit.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

I.2.4 Mise en place des composants

Après l'impression des encres, le placement des composants CMS peut être réalisé à l'aide d'une machine automatisée de report de composants (machine dite de « pick and place » (Figure 13)).

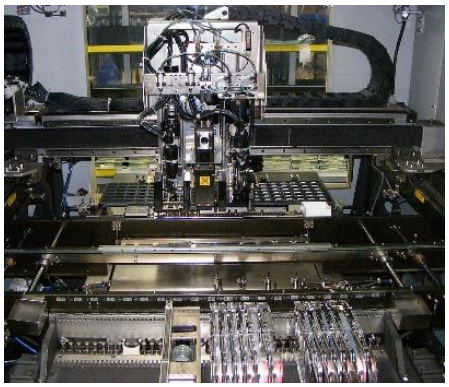


Figure 13 Machine de placement « pick and place ». [42]

Ces machines comportent plusieurs têtes de placement qui sont capables de déposer de 90000 à 200000 composants par heure, ainsi que des moyens de dépôt de colles conductrices et structurales.

Dans le cas des autres procédés plastroniques (LDS, 2K injection), il faut placer les composants sur les surfaces 3D et il existe très peu de machines de placement ayant une telle capacité, avec des possibilités évolutives de report (puisque la stratégie de report en 3D doit pouvoir être adaptée à chaque forme de substrat).

Il s'agit bien évidemment d'un problème purement technique et industriel, mais il constitue néanmoins une barrière au développement des procédés plastroniques non-IME.

Les colles conductrices et structurales

La mise en place des composants nécessite l'utilisation de colle conductrice et pour assurer la stabilité des composants sur le circuit, des colles dites structurales sont utilisées.

Le substrat en polycarbonate est un matériau thermoplastique dont la Tg est égale à environ 140 °C. Il n'est donc pas compatible avec les techniques conventionnelles de brasage des composants, qui s'effectue à haute température (≈ 180 °C). Il est nécessaire d'utiliser des colles conductrices pour assurer la connexion électrique des composants.

Pour garantir la stabilité mécanique des CMS, l'utilisation de colles structurales est nécessaire. Ces colles sont formulées avec des composants chimiques favorisant une forte adhésion, comme avec des isocyanates par exemple [43]. Ces composés permettent la création de liaison chimique forte entre les molécules de polymère en présence (liant et substrat) et permettent une accroche de la colle sur le substrat du CMS.

Après avoir réalisé et testé le circuit en deux dimensions, il est nécessaire de lui donner sa forme finale en utilisant un procédé de thermoformage.

I.2.5 Thermoformage

Le thermoformage correspond à la troisième étape du procédé IME (Figure 9). Cette étape déforme le substrat et bien évidemment l'ensemble du circuit imprimé, ce qui entraîne des déformations des pistes conductrices et des contraintes importantes sur les composants reportés.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Le thermoformage met en œuvre des matériaux semi-finis tels que des plaques (épaisseur > 1 mm) ou des films (épaisseur < 1 mm) de matière polymère thermoplastique, c'est-à-dire ayant déjà subi une première étape de mise en œuvre généralement par extrusion[7].

Le processus comprend 4 étapes illustrées en Figure 14 :

1. Un film en polymère est fixé de façon hermétique sur un cadre qui le maintient au-dessus d'un outillage en 3D (qui donne le galbe au film imprimé). Le film est chauffé au-dessus de la T_g pour le mettre à l'état caoutchouteux (avec en général des éléments de chauffage radiant). Il est alors mis en contact avec l'outillage 3D.
2. Un vide ou une pression d'air est utilisé pour le formage, jusqu'à l'obtention d'un contact sur l'ensemble de la surface du moule par le film, pour le respect des contours.
3. Le film est alors totalement plaqué sur l'outillage.
4. Une fois refroidi, le film est démoulé, et peut être éventuellement accompagné d'un jet d'air pour faciliter le démoulage.

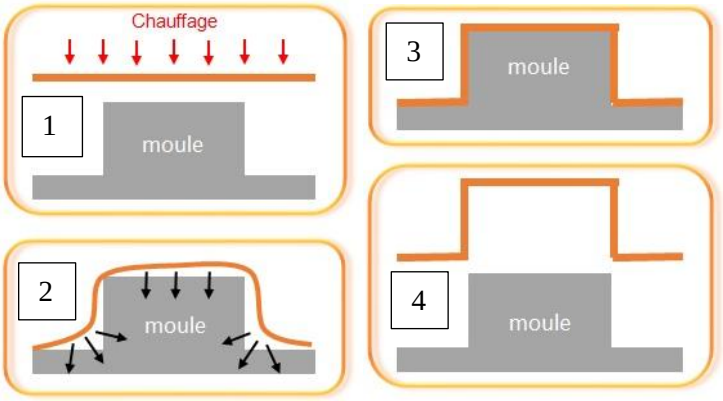


Figure 14 Schéma de thermoformage [44]

Les principaux réglages possibles sur la machine (en fonction des machines), lors du thermoformage, sont :

- La température de chauffe des éléments de chauffage radiant.
- Le temps de chauffe du film.
- La vitesse de déplacement du moule.
- Le vide ou la pression d'air exercés.

I.2.5.a) Effets du thermoformage sur le circuit imprimé

Le thermoformage des films polymères a beaucoup été étudié sur l'aspect des variations d'épaisseur du substrat[8] [45], [46], [47], [48], [49], [50], [51]. L'application du thermoformage à l'IME est un sujet peu abordé dans la littérature scientifique.

Un article rédigé par Richstein et al [52] présente l'évolution de la résistance électrique d'une piste d'encre conductrice en argent, thermoformée sur du polycarbonate, ainsi que sa relation avec les dimensions géométriques du moule.

[7] L'extrusion est une méthode de production de film. Elle induit des contraintes internes (anisotropes) dans le matériau. Il est donc nécessaire d'effectuer une étape de relaxation de ces contraintes, par recuit du film au-dessus de la Tg du matériau.

[8] Pour des applications en dehors de l'IME.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

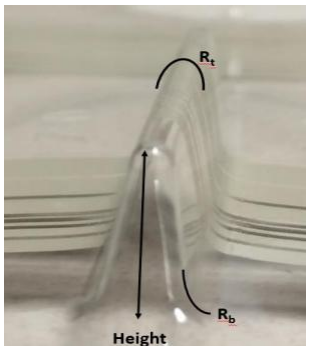


Figure 15 Paramètres de design commun en IME

Les auteurs ont thermoformé un film de polycarbonate (Figure 15). Pour cette pièce thermoformée, ils ont mis en évidence trois facteurs géométriques : la hauteur de déformation, le rayon de courbure concave (Rb) et le rayon de courbure convexe (Rt).

Les paramètres en question influencent la conductivité d'une piste électrique, car l'étape de thermoformage vient étirer le substrat et l'encre, pouvant entraîner de fortes variations de résistance voire la rupture des pistes conductrices.

En résumé, selon les auteurs :

- La hauteur d'outillage trop importante peut dégrader les performances électriques de l'encre.
- Le rayon de courbure convexe n'a pas d'impact sur les changements de résistance après le formage.
- Un rayon de courbure concave trop faible peut causer des craquelures dans la piste.
- Plus les pistes imprimées sont larges, moins la hauteur de l'outillage a un impact sur les performances électriques.

Nous présentons plus amplement les travaux de Richstein en annexe 5.

I.2.5.b) Passage du thermoformage au surmoulage par injection

Après le thermoformage, le film doit être découpé avec précision pour permettre son placement dans le moule d'injection. Une grande précision de découpe est nécessaire, car le film thermoformé ne doit pas dépasser de son logement dans le moule, sous peine d'endommager son plan de joint.

Des emplacements sont généralement prévus lors de la conception du moule, afin de laisser le passage à des parties du film thermoformé présentant les pistes d'alimentation ou d'échange de données du circuit électronique. Des connecteurs peuvent y être ajoutés ultérieurement.

L'alimentation électrique et la transmission de données peut se faire, soit de manière filaire via un connecteur, soit sans fil par induction.

Dans le cas d'alimentation sans fil, on peut citer les travaux de S. Kamotesov, qui développa un dispositif plastronique alimenté par induction électromagnétique [3].

On peut remarquer que le circuit après thermoformage peut être re-testé afin de s'assurer de sa fonctionnalité avant la dernière étape du procédé, le surmoulage.

I.2.6 Surmoulage par injection

Le surmoulage consiste à injecter sur le substrat imprimé un polymère thermoplastique fondu sous pression. Le procédé est détaillé en annexe 6.

Une machine d'injection (presse à injecter) est composée de trois unités principales : une unité de plastification, une unité de fermeture où le moule est fixé, et une unité de commande.

Nous détaillons le principe de fonctionnement.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Dans l'unité de plastification, une vis est insérée dans un fourreau cylindrique. Cette vis peut être mise en mouvement de deux manières : soit par rotation, soit par translation. La rotation de la vis a pour but de transporter la matière fondue vers l'unité de fermeture. Pour cela, le fourreau cylindrique chauffe la matière pour faire fondre les granulés de polymère et par la suite, la vis fonctionne comme un piston pour injecter la matière fondue dans le moule.

Le moule est réglé à une température juste inférieure à la Tg du polymère, où il se solidifie lentement pour éviter de boucher la cavité avant l'injection complète.

Ainsi, la machine d'injection-moulage permet de transformer efficacement les granulés de polymère en pièces moulées.

Contrairement à une injection simple, le surmoulage est une technique qui implique l'injection de matière plastique supplémentaire sur une pièce existante. Il nécessite une attention particulière lors des réglages de la machine, notamment en ce qui concerne le dosage de la matière, la fluidité de la matière[9], la compatibilité des matériaux, le maintien mécanique du dispositif, et la localisation des points d'injection.

- Le volume de matière à injecter doit être précisément dosé, en tenant compte du substrat, afin d'éviter un excès de matière dans le moule. Une méthode efficace consiste à remplir progressivement le moule, sans appliquer de pression de maintien, ce qui permet de déterminer le volume idéal de matière à injecter (cf CHAPITRE 5).
- La matière utilisée doit être aussi fluide que possible, c'est-à-dire capable de se liquéfier à une température donnée, généralement exprimée par son indice de fluidité à chaud (Melt Flow Index, MFI). Une matière fluide minimise les contraintes internes dans le moule, réduisant ainsi le risque d'arrachement de composant.
- Il est essentiel que la matière utilisée soit compatible avec celle du substrat pour éviter le risque de délamination et assurer une cohésion optimale entre le substrat et le surmoulat (la partie créée par l'injection de la matière).
- En ce qui concerne le maintien du film, plusieurs méthodes peuvent être utilisées : aspiration d'air, collage, maintien mécanique, pneumatique ou hydraulique, ou encore électrostatique.

Dans le cadre du surmoulage avec l'IME, le film étant maintenu dans le moule, le polymère est injecté pour venir le recouvrir et inclure dans son volume les composants électroniques. L'ensemble du dispositif est noyé dans le polymère, ce qui le rigidifie. Ainsi, le circuit est protégé de l'environnement d'utilisation (eau, poussière, abrasion, etc.). Néanmoins, l'électronique n'est plus accessible après cette étape.

Lorsque le matériau surmoulé est de même nature que le substrat, l'adhésion substrat/ polymère injecté est généralement aisée à obtenir. Cependant, il est fréquent que des motifs imprimés avec l'encre de décoration recouvrent tout ou partie du film. Il est alors nécessaire d'utiliser un promoteur d'adhésion comme l'encre de protection.

Nous avons vu que le processus IME comporte différentes étapes, complexes à réaliser. De nombreuses difficultés peuvent être rencontrées et sont discutées ci-dessous.

[9] La fluidité de la matière correspond à la viscosité du polymère en fusion.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

I.3. Principales difficultés rencontrées dans la réalisation de dispositifs IME :

La réalisation de dispositifs IME présente des difficultés dues à la déformation du circuit lors de l'étape de thermoformage (étape 3) et aux contraintes subies lors de l'étape de surmoulage. Ainsi, un risque est la création de craquelures lors du thermoformage (Figure 16).

Un deuxième risque intervient lors du surmoulage par injection, le cisaillement causé par le flux de matière en fusion, peut entraîner un délavage des encres (wash out), ce qui correspond à un « glissement » des pistes sur le film. Ce phénomène peut être notamment remarqué près du point d'injection (Figure 17). Enfin, au même titre que le délavage des encres, le flux de matière injecté peut arracher les composants électroniques avec différents scénarios : déplacement du composant, déconnexion du composant par déformation de la colle/ encre conductrice ou décollement de la colle structurale (Figure 18). Une étude cas est présentée sur ce phénomène en annexe 7.

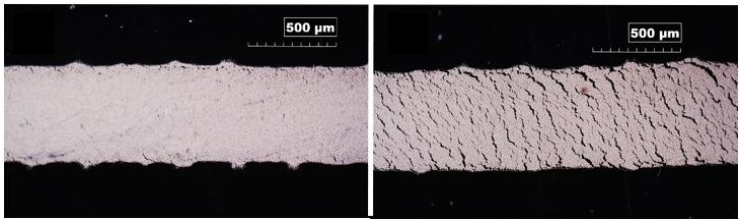


Figure 16 Images microscopiques d'encre conductrice avant (gauche) et après étirement (droite) par thermoformage.

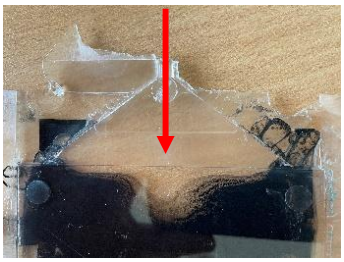


Figure 17 Délavage d'une encre situé au niveau du point d'injection (flèche rouge).

Figure 18 Composant déplacé après surmoulage.

Après avoir décrit l'ensemble du procédé IME et des difficultés potentielles, nous détaillons les encres conductrices, dont le développement constitue l'objectif essentiel de ce travail.

I.4. Les encres conductrices

Ces encres sont constituées :

1. D'une charge constituée d'une poudre de particules conductrices.
2. D'une partie organique : le vernis, qui est le mélange d'une résine polymérique (liant) avec un solvant.
3. D'additifs, facultatifs, comme des dispersants, des agents rhéologiques, qui sont différents composés chimiques utilisés pour améliorer les propriétés de l'encre (rhéologie, dispersion, anti-mousse, etc.).

Pour formuler les encres conductrices, nous avons commencé par étudier dans la littérature l'influence de chaque constituant (liant, solvant, etc.) à chaque étape du procédé IME.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Typiquement, à partir de [53] et [19], la formulation massique d'une encre conductrice respecte les proportions massiques suivantes :

- Charge d'argent 50 à 60 %.
- Vernis de 50 % à 40 % dont :
  - Liant de 25 % à 45 %
  - Solvant 75 % à 55 %
- Additifs <1 %

I.4.1 Composition des encres conductrices

Nous détaillons dans cette partie les principaux composants d'une encre conductrice : la charge, le liant, le solvant et les additifs. Un état de l'art sur la formulation des encres conductrices est réalisé.

I.4.1.a) La charge

Pour rendre une encre conductrice, il est nécessaire d'ajouter des particules conductrices dans le vernis. Les charges conductrices sont sélectionnées en fonction de leur conductivité électrique et, si oxydable, de leur oxyde associé et de leur prix. Le Tableau 6 dresse la liste des matériaux pouvant constituer des charges avec leur conductivité à l'état massif et leur prix. Celui-ci est indicatif et concerne l'achat du matériau massif. Il ne prend pas en compte le coût de mise en forme en particule.

Métal	Conductivité (S/m)	Prix (€/kg)	Références
Argent	$62{,}5 \times 10^6$	850	[37], [54] [55]
Particules d'argent micrométriques	X	1000-1500	X
Particules d'argent nanométriques	X	2000 – 20000	X
Or	$41{,}6 \times 10^6$	70000	[54], [56] [57]
Cuivre	$58{,}8 \times 10^6$	7-9	[54], [58]
Nickel	$14{,}5 \times 10^6$	16-17	[54], [59]
Platine	$9{,}4 \times 10^6$	29000	[54]
Palladium	$9{,}3 \times 10^6$	31000	[54]
Aluminium	$35{,}4 \times 10^6$	2-3	[60]
Tungstène	$18{,}1 \times 10^6$	30	[61]
Carbone (graphène)	$8{,}8 \times 10^4$	X	[33]
Encre graphène (3 % en masse)	$40{,}0 \times 10^3$	230 à 1700	[62]
Polymères conducteurs : polythiophène (PT), polyaniline (PANI), polypyrole (PP), PEDOT : PSS	0,01-0,04	X	[63], [64]

Tableau 6 : Conductivité de quelques métaux couramment utilisés dans les encres conductrices [54]

Trois matériaux sont communément utilisés comme charge : le cuivre, le carbone et l'argent.

Si la conductivité du cuivre est proche de celle de l'argent, à un coût très inférieur, son utilisation industrielle reste limitée par l'oxydation des particules.

La conductivité du carbone dépendra de sa forme (graphite, nanoparticules, nanotube, fullerène, graphène, etc.). Les encres au carbone ont en général une conductivité bien inférieure aux encres contenant des particules de cuivre ou d'argent, d'un facteur 10 à 100 en fonction du type de charge.

Seule l'utilisation de nanoparticule de carbone ou de graphène permet de réellement améliorer la conductivité, mais le coût et la disponibilité limitée des matériaux reste un frein à leur utilisation industrielle.

Enfin, l'argent reste aujourd'hui, malgré son coût, le matériau de référence pour la fabrication d'encre conductrice vu sa conductivité, et sa disponibilité.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Signalons, pour conclure, l'existence d'encres avec des polymères conducteurs. Leurs conductivités restent médiocres, environ 700 μΩ.cm pour le PDOT-PSS [65], soit environ 10 fois moins qu'une encre avec de l'argent. (Cf. Tableau 6).

L'argent dans les encres conductrices

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la formulation d'encre à base de particules d'argent, métal de référence dans le domaine de l'électronique imprimée pour l'IME [66].

La conductivité électrique standard des encres contenant des particules conductrices reste beaucoup plus faible que le métal massif (conductivité Ag = $62{,}5 \times 10^6$ S/m contre 2 à 3×10^6 S/m pour des encres argent). Cela s'explique non pas par une variation de conductivité intrinsèque du matériau sous forme particulaire, mais par la nécessité d'établir un contact entre particules, ou une distance de quelques nanomètres est nécessaire pour assurer la conduction de l'encre. Les contacts entre les particules dans l'encre dépendent de nombreux paramètres tels que la forme et la taille des particules, leur quantité dans l'encre, l'influence du liant, ou encore leur état de surface (oxydation, présence d'antiagglomérant).

Anti-agglomérant dans les poudres d'argent

Les anti-agglomérants sont nécessaires pour la production des particules d'argent, pour éviter leur agglomération. Les fabricants de poudre accordent une grande importance à la quantité d'anti-agglomérant qui enrobe les particules. Une quantité excessive peut nuire à la conductivité électrique, tandis qu'une quantité insuffisante peut entraîner une dispersion non optimale et des risques d'agglomération[10]. Ces additifs qui enrobent les particules conductrices sont étudiés dans la littérature [67] [68].

L'une des méthodes de production de particules d'argent consiste, en effet, à broyer mécaniquement un matériau massif. Selon la littérature, des anti-agglomérants tels que l'acide stéarique [69] sont utilisés lors de la production des particules.

Par exemple, le fournisseur Technic Inc évalue la quantité d'agents d'enrobage en mesurant la perte de masse des particules d'argent, à deux températures, 110 °C et 538 °C, à l'aide de l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) (Cf. CHAPITRE II, section II.2.2.).

- À 110 °C, la perte de masse correspond à la quantité de matière organique dégradée lors du recuit des encres.
- À 538 °C, toute la matière organique est considérée comme dégradée, ce qui permet d'estimer la quantité de matière enrobant les particules.

Typiquement, pour les particules d'argent de Technic Inc, la perte de masse à 110 °C est entre 0,02 % et 0,11 %, et à 538 °C est entre 0,52 % et 1,17 %. Durant le recuit d'une encre à 110 °C, on peut conclure qu'il restera des composants organiques, de l'ordre de 0,5 à 1 % massique d'argent.

La nature exacte de l'enrobage est généralement un secret industriel. Pour sélectionner les particules d'argent, il est nécessaire de définir la formulation du vernis et de tester différentes particules avec différents enrobages.

Par manque de temps, nous n'avons pas étudié la nature chimique des enrobages. Nous avons testé différentes particules avec l'enrobage fourni. Les fabricants de poudre d'argent peuvent proposer des enrobages sur mesure qui seront préalablement testés par eux, avec des vernis de différentes natures chimiques.

Après avoir sélectionné notre charge conductrice, Il est intéressant de passer maintenant à l'étude des liants.

[10] Le solvant du vernis peut éventuellement réagir avec l'enrobage qui est organique. Cela peut modifier la dispersion. Par exemple dans [67], l'acide stéarique est dilué dans l'éthanol, qui peut aussi être un solvant contenu dans le vernis d'une encre.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

I.4.1.b) Le liant

Le liant est une résine polymérique, soit un matériau qui peut être solide ou liquide, amorphe ou semi-cristallin, avec une masse moléculaire élevée. Il confère les propriétés suivantes à l'encre :

- Conductivité électrique assurée par les particules métalliques maintenues de manière cohésive par le liant, de caractère isolant.
- Adhésion sur le substrat (Cf. I.4.2.c).
- Rhéologiques à l'étape de sérigraphie, notamment en termes de rhéofluidification et de thixotropie.
- Thermiques et mécaniques à l'étape de thermoformage.

Ainsi, avec le liant étant isolant électrique, l'encre peut être considérée comme un composite conducteur désordonné à l'échelle macroscopique.

Le choix du liant vient principalement de l'expérience. On identifie des catégories chimiques (phénoxy, polyuréthane, etc.) de liant et leurs propriétés générales (masses moléculaires, stabilité thermique, propriété thermique, etc.), qu'il faut mettre en lien avec la quantité utilisée dans le vernis. Différents liants seront étudiés au cours des CHAPITRES III et IV.

I.4.1.c) Les solvants

Un solvant est une substance, le plus souvent liquide, qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances, le soluté. Parfois plusieurs solvants peuvent être utilisés. Deux ou plusieurs solvants, initialement non compatibles pour un polymère, peuvent former un mélange qui dissout le polymère, c'est la cosolvabilité.

Remarquons qu'il est possible d'ajouter à une encre un solvant diluant afin de modifier ses propriétés, telles que sa viscosité ou son temps de séchage. Les diluants peuvent créer un mélange de cosolvants avec les solvants de la matrice de l'encre. Parfois, l'addition du diluant modifie le pouvoir de dissolution du mélange pour le liant pouvant conduire à former un mélange instable si l'interaction solvant-diluant est plus forte que l'interaction solvant-liant. Une trop grande quantité de diluant peut déstabiliser une formulation et causer ainsi une précipitation.

La prise en compte de ces observations est indispensable pour la formulation d'une encre IME.

Un paramètre important est la vitesse d'évaporation du solvant caractérisée par son indice d'évaporation, qui est un paramètre cinétique obtenu par comparaison avec un solvant de référence (typiquement éther éthylique ou acétate de n-butyle). Ce critère est essentiel pour choisir les solvants adaptés à l'impression par sérigraphie. Un séchage trop rapide de l'encre aura tendance à boucher la maille de l'écran.

Parfois, les encres peuvent être constituées de deux solvants de vitesse d'évaporation différente : un lent, qui l'empêche de sécher dans l'écran et d'obstruer la maille et un rapide qui assure un pré-séchage juste après l'impression.

Un autre paramètre du solvant est sa pression de vapeur saturante, qui apporte une information complémentaire, basée sur un équilibre thermodynamique.

Ces paramètres seront utilisés dans le choix de nos solvants, comparativement entre eux, par famille de solvants, comme dans le CHAPITRE IV.

Nous allons maintenant étudier les derniers composants de notre encre, à savoir les additifs.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

I.4.1.d) Additifs

De nombreux additifs peuvent être utilisés dans la formulation des encres.

Il existe des surfactants, ou tensioactifs, qui sont utilisés et qui sont des substances ayant la propriété de s'adsorber au niveau des surfaces, dans le milieu de l'encre, modifiant ainsi ses propriétés de surface [70].

Ces tensio-actifs peuvent aussi être utilisés pour stabiliser la dispersion des particules dans le temps, dans ce cas on parle de dispersant. Un dispersant regroupe généralement plusieurs tensio-actifs qui vont venir s'accrocher à la surface des particules. Cela évite leur agglomération, et permet donc d'assurer l'homogénéité du mélange en réduisant les risques de sédimentation trop rapide.

Les tensio-actifs se divisent en 4 catégories :

- Les agents cationiques : sels d'ammonium, sels d'alkylbenzyldiméthyl ammonium, etc.
- Les agents anioniques : lauryl éther sulfate de sodium, lauryl sulfate de sodium et lauryl sulfate de triéthanolamine, etc.
- Les agents non ioniques, par exemple : esters de glycol, de glycérol, de sorbitane, etc.
- Les agents zwitterioniques (ou amphotères), par exemple : bétaïne de cocamidopropyle, les dérivés de l'imidazoline, les polypeptides, etc.

Les agents anioniques et cationiques se fixent à la surface des particules pour exercer une dispersion stérique par effet de charge.

Les agents non ioniques se fixent également en surface des particules pour créer une barrière stérique qui écarte les particules entre elles.

Les agents zwitterioniques agissent comme un agent cationique ou anionique, en fonction du pH du milieu.

Des bulles d'air ou une mousse peuvent apparaitre lors de l'impression des encres. C'est un problème qui peut se produire lorsqu'un film mono-moléculaire d'un tensioactif est présent à la surface du liquide.

Pour éviter ce problème, des agents anti-mousses peuvent être ajoutés à l'encre. Ils peuvent agir de deux manières :

- En étant solvant du tensioactif.
- En ajoutant une petite quantité d'un matériau non miscible au système et qui réduit considérablement la tension superficielle de celui-ci, ce qui provoque l'éclatement des bulles existantes. Par exemple un agent anti-mousse siliconé dans une base aqueuse, donc non miscible.

On classifie généralement les agents anti-mousses comme siliconés, comme le polydiméthyle siloxane, ou non siliconés, comme les éthers d'alkyl polyglycole, les dérivés d'acides gras, etc.

Un cas d'application caractéristique d'additifs est présenté ci-dessous. En effet, il apparait parfois des défauts d'impression où on retrouve le caractère périodique des fils de l'écran sur le dépôt (Figure 19). Nous qualifions ce défaut comme un *effet de maille*. Cela est dû à la tension superficielle[11] insuffisante conjugué à une viscosité très élevée de l'encre, pour être parfaitement lisse après impression. Pour pallier cet effet, une encre devra être plus fluide et autolissante après impression. Pour cela, son énergie de surface doit être suffisamment élevée pour reformer un film homogène. Une tension superficielle élevée peut nécessiter l'ajout d'un additif tensioactif. Également, sa viscosité

[11] La tension superficielle est définie comme la force, existant à la surface d'un liquide, due à l'attraction entre les molécules qui s'opposent à la rupture de la surface.(cf technique de l'ingénieur Auteur(s) : Bernard LE NEINDRE Date de publication : 10 juin 1993)

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

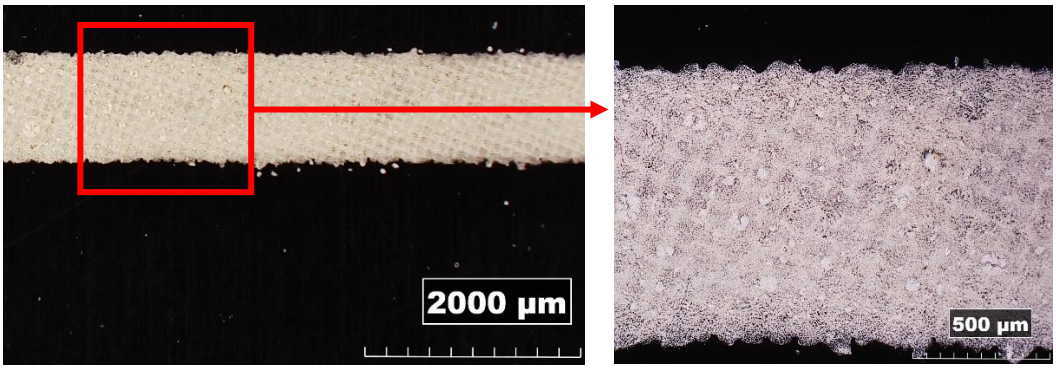


Figure 19 Illustrations de l'effet de maille sur une impression d'encre conductrice. (Microscope optique Hirox RH-2000)

I.4.2 Propriétés des encres conductrices pour l'IME

Nous avons vu la formulation générale d'une encre. Nous passons maintenant aux propriétés spécifiques à l'IME.

I.4.2.a) Rhéologie

Nous allons étudier dans cette partie les points importants pour assurer une impression par sérigraphie avec une encre.

Un article de Faddoul & Al [71] introduit la formulation d'encres conductrices à base de particule d'argent, et étudie notamment le comportement rhéologique de ces encres. Un exemple est extrait de cet article (Figure 20) et illustre la viscosité de 2 encres, l'une issue du commerce et l'autre formulé avec un taux de charge de 72,5 %, en fonction de 2 taux de cisaillement. Au cours de cette expérience, les encres sont soumises à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} pendant 60 sec (étape 1), ensuite 200 s^{-1} pendant 30 sec (étape 2) et enfin de nouveau 1 s^{-1} pendant 220 secondes (étape 3). Ce protocole a pour but de reproduire les contraintes que subit une encre à l'étape d'impression par sérigraphie.

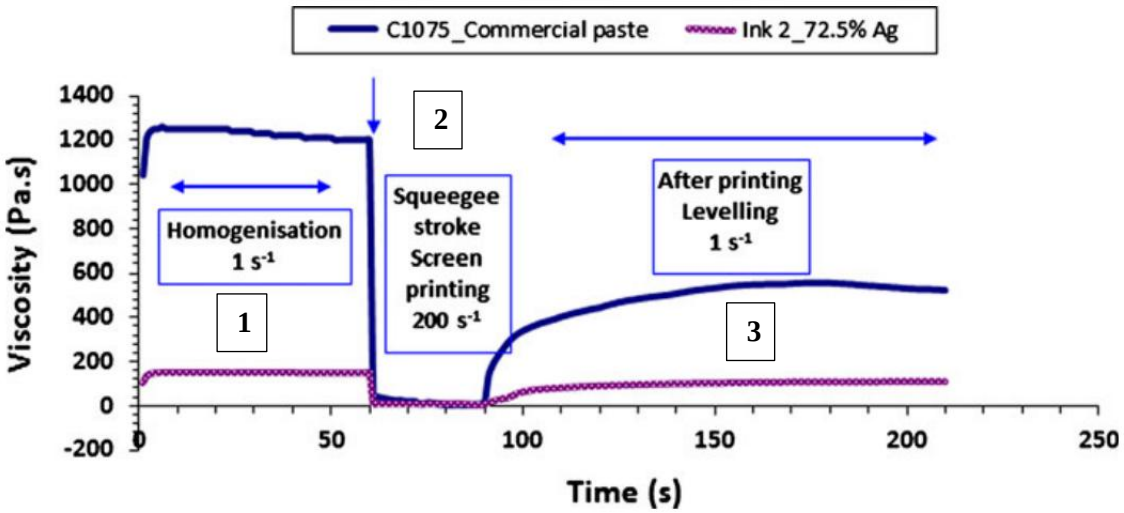


Figure 20 Évolution de la viscosité de 2 encres conductrices sous différentes contraintes de cisaillement.

Tout d'abord, au repos sur l'écran, l'encre doit avoir une viscosité élevée (supérieure à 5 Pa.s) pour ne pas passer à travers l'écran (étape 1 sur la Figure 20).

Pour imprimer l'encre correctement par sérigraphie, elle doit être rhéofluidifiante, c'est-à-dire qu'elle doit avoir tendance à s'écouler facilement sous la contrainte mécanique exercée par la racle. Sa viscosité doit donc diminuer sous l'effet du cisaillement (0,5 à 1 Pa.s) (étape 2 sur la Figure 20).

La viscosité de l'encre augmente après raclage, par réarrangement des molécules entre elles. L'encre peut mettre un certain temps à retrouver sa structure initiale, ou même ne jamais retrouver sa viscosité initiale (étape 3 sur la Figure 20).

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Remarquons qu'un comportement rhéologique particulier apparait parfois après le dépôt de l'encre sur le substrat : la viscosité peut mettre du temps à être retrouvée. Ce comportement appelé thixotropie est la propriété pour laquelle le liquide rhéofluidifiant ne retrouve sa structure initiale qu'après un temps de repos suffisant, c'est-à-dire que les molécules mettent plus de temps pour se réarranger entre elles.

On constate au cours de la troisième étape, que l'encre commerciale ne retrouve pas une viscosité comparable à sa viscosité initiale (étape 1) à l'échelle de temps imposée de 200 s, cette encre est donc très thixotrope.

Une encre non thixotrope ne s'étalera pas après dépôt, ce qui permettra d'obtenir une bonne définition des motifs imprimés.

En conclusion, **nous souhaitons donc une encre conductrice rhéofluidifiante et non thixotrope pour l'IME.**

Nous avons abordé le comportement rhéologique d'une encre pour sérigraphie. Une encre conductrice contient une charge de particule conductrice qui va venir modifier son comportement. Nous étudions cette propriété dans la partie suivante.

Viscosité en fonction du taux de charge

Il est connu que plus une encre sera chargée en particules, plus elle sera conductrice et visqueuse. La limite haute du taux de charge est fixée par la viscosité induite par cette hausse. Une viscosité élevée nécessite un écran avec une maille assez ouverte pour laisser passer l'encre en quantité suffisante. Cependant, plus une maille est ouverte (peu dense en fils par unité de surface), plus la résolution diminue (annexe 4). Il faut donc prendre en compte la résolution cible des motifs à imprimer.

Pour une encre conductrice IME, les taux de charge sont typiquement compris entre 50 à 70 % massique. Pour les encres ayant un taux de charge au-delà de 70 %, la viscosité devient trop élevée pour une impression par sérigraphie, avec une maille permettant une résolution acceptable (typiquement de l'ordre de 100 µm d'interpiste).

Des taux de charge supérieure à 70 % sont utilisés dans le cas des colles conductrices (pour coller les CMS aux pistes), avec une viscosité très élevée ; elles sont alors imprimées avec un stencil ou par microdéposition.

Pour aller plus loin, nous étudions les propriétés électriques des encres dans la section suivante.

I.4.2.b) Propriétés électriques

Dans le cas d'un solide (métal, céramique, etc.), les mécanismes de conduction et de transport de charges sont identifiés. Les propriétés électriques résultent de la répartition des électrons dans les bandes d'énergie (Figure 21).

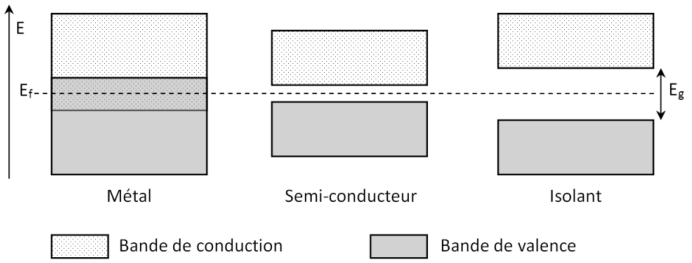


Figure 21 Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant à T=0K. [72]

Dans les métaux conducteurs, la Bande de Conduction (BC) et la Bande d'énergie de Valence (BV) se chevauchent. Les électrons sont les porteurs majoritaires dans le matériau et leur densité dans la bande de conduction est toujours grande, permettant leur circulation sous très faible champ électrique au sein du matériau.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Dans les isolants, la hauteur de la bande interdite séparant la bande de conduction (BC) de la bande de valence (BV) est importante (Énergie de gap : Eg ≈ 5 eV). Il n'y a pas de niveau de conduction accessible pour les électrons dans les conditions normales ; la conduction est impossible.

Dans les semi-conducteurs, la hauteur de la bande interdite est plus faible (Eg ≈ 1-3 eV). La conduction reste faible et augmente significativement avec la température. Les matériaux conducteurs possèdent une conductivité liée à la mobilité et à la densité de porteurs de charge (équation 3)

$$\sigma = nq\mu_{eff} \qquad \text{(eq3)}$$

Où n représente la densité de porteurs de charges (cm^{-3}), q la charge élémentaire de l'électron ($-1{,}6.10^{-19}$ C) et μ_{eff} ($V/cm^2/s$) la mobilité des porteurs.

Les encres conductrices sont des composites conducteurs à matrice polymère : le conducteur est la poudre d'argent dispersée dans la matrice diélectrique. Pour ces composites, la structure électronique est complexe, il n'est pas possible d'utiliser un modèle conventionnel de physique du solide.

Dans le cas des encres à charge conductrices conventionnelles (liant isolant), la conduction électrique est assurée par contact ou rapprochement intime (quelques nm) entre les particules. Dans ce cas, il y a création de chemins de conduction au sein de l'encre.

En augmentant le pourcentage de charge au sein d'une encre, on observe le passage d'une encre isolante à une encre conductrice au-delà d'une certaine quantité de charges qui correspond au seuil de percolation.

Effet de la morphologie des charges sur la conductivité électrique

L'effet de la morphologie des poudres conductrice sur la percolation électrique est largement abordé dans la littérature [72] [73] [74]. La Figure 22, extraite de [73] illustre le phénomène de percolation dans le cas de charge d'argent dans un composite PTFE. On remarque un changement brutal de comportement électrique en fonction du volume d'argent dans le composite. Les seuils sont différents en fonction de la taille de la particule utilisée, 6% en volume pour des particules de 3,5 µm et 9 % en volume pour des particules de 5 µm.

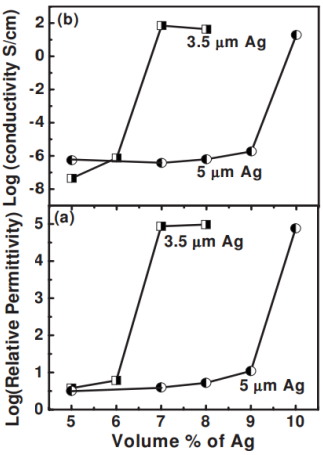


Figure 22 Conductivité et permittivité électrique de composite PTFE-Argent. [73]

Juste après le seuil de percolation, la résistance électrique reste élevée pour une encre conductrice. Il est nécessaire d'augmenter le taux de charge pour atteindre une valeur de résistivité acceptable pour des applications pratiques. **On définira le seuil de conduction électrique comme étant la quantité de charges minimum pour avoir une résistivité électrique inférieure à 1000 µΩ.cm, soit 10 fois notre objectif**.

Au cours du CHAPITRE III, nous réalisons des caractérisations électriques des encres conductrices en fonction du taux de charge et du type de particules.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

On peut considérer l'encre comme un solide mal ordonné à l'échelle macroscopique. Le transport de charge dépend alors de la nature des porteurs de charge, de la distribution des niveaux d'énergie, des interactions entre les porteurs et le désordre, et des conditions extérieures, comme le champ électrique ou la température.

On répertorie différents types de transport de charge dans les solides mal ordonnés [72] :

- *Par diffusion des porteurs de charge* au sein du réseau, par contact entre les particules, suite à leur percolation.
- *Par mécanisme de saut* (*hopping*) entre des états localisés (ou sites disponibles) situés proche du niveau de Fermi, au-dessus d'une barrière de potentiel et généralement assisté par les vibrations du réseau (phonons). Les sauts peuvent avoir lieu entre les plus proches voisins (modèle HNN : « Hopping to nearest neighbours ») ou à distance variable (modèle VRH : « Variable range hopping ») pour lesquels l'énergie de saut mise en jeu est minimale par l'optimisation de la longueur du saut.
- *Par effet tunnel* (modèle QMT : « Quantum Mechanical Tunneling ») où le porteur de charge traverse par effet tunnel une barrière de potentiel séparant deux sites localisés et associés par paires.
- *Par sauts assistés par phonons* entre états d'énergie localisés proches des queues de bande (associés au désordre). La conductivité observée est alors thermiquement activée.

Nous n'avons pas trouvé de données scientifiques nous permettant de quantifier la contribution (en % par exemple) des types de transport sur la conductivité d'une encre.

Néanmoins, il a été remarqué que la forme des particules conductrice jouait un rôle dans le seuil de percolation. Nous précisons ce sujet ci-dessous.

Facteur de forme et percolation

Une géométrie de particule peut être caractérisée par son facteur de forme, c'est-à-dire le rapport de la longueur sur le diamètre (L/r) d'une particule.

Des particules sphériques ont un facteur de forme de 1, car leurs dimensions (longueur, largeur, hauteur) sont équivalentes en 3D.

Des particules avec un grand facteur de forme peuvent être en forme de fils (ex : nanotube de carbone, nanofils d'argent, etc.). Elles ont une dimension (longueur) bien plus grande que les 2 autres (largeur et hauteur) ou plus simplement, leur rayon.

Par ailleurs, des particules allongées ou en forme de plaques peuvent se toucher plus facilement et former un réseau conducteur avec moins de matière que des particules sphériques. On peut observer à l'aide de la Figure 23 le seuil de percolation théorique en fonction du facteur de forme des particules utilisées.

À partir de cette figure, on remarque que le passage d'un facteur de forme de 1 à 500 diminue de façon importante le seuil de percolation volumique théorique, de 100 à moins de 1 %. Avec un facteur évoluant de 500 à 1000, le seuil de percolation diminue presque d'un facteur 10. Au-delà d'un facteur de 1000, l'impact sur la percolation est moins important.

Nous pouvons conclure qu'il est préférable d'utiliser des particules à haut facteur de forme pour assurer la meilleure conductivité électrique possible.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

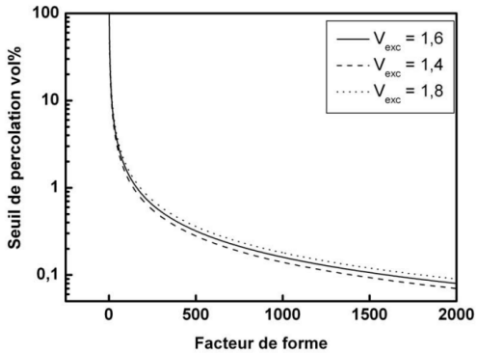


Figure 23 Pourcentage volumique théorique calculé pour obtenir le seuil de percolation en fonction du facteur de forme des particules conductrices [72].

Un autre point important est la taille des particules conductrices. Il est bien établi que les comportements physiques des matériaux à l'échelle nanométrique (≈ 10 nm) diffèrent de ceux à une échelle supérieure (micrométrique) [75]. Par exemple, les particules nanométriques ont des températures de fusion plus basses que leur équivalent de taille micrométrique.

L'utilisation de nanoparticules semble particulièrement intéressante pour les encres conductrices. En théorie, cela pourrait permettre de créer un frittage[12] de la poudre, améliorant ainsi la conductivité de l'encre [76].

D'après [77], les particules nanométriques offrent une grande surface spécifique[13], ce qui a un impact positif sur la conductivité générale de l'encre. Cela est dû à la multiplication des points et des surfaces de contact probables, entraînant une conductivité électrique plus élevée que celle des encres à particules micrométriques, à taux de charge massique équivalent.

La Figure 24 illustre la position des différents types de charges en fonction de leurs performances électriques. En somme, la taille des particules joue un rôle crucial dans leurs propriétés et leur utilisation potentielle. La meilleure conductivité (10^4 à 10^6 S/cm) s'obtient avec des charges nanométriques métalliques, suivi par les microparticules métalliques (10^3 à 10^4 S/cm). Les particules à base de carbone comme les nanotubes ou le graphène permettent d'atteindre des conductivités de l'ordre de 10^2 à 10^4 S/cm. Enfin, les polymères sont les charges moins conductrices avec des valeurs de conductivité comprise entre 10 et 10^3 S/cm.

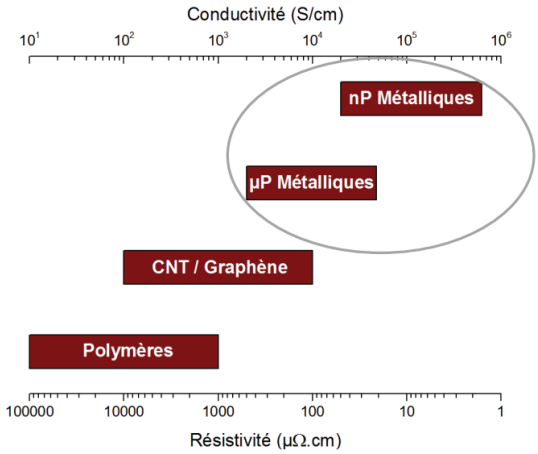


Figure 24 Comparaison de la conductivité électrique des formulations d'encres conductrices en fonction du type de charge.[28]

[12] Le frittage est ici une agglomération des poudres métalliques par chauffage.

[13] Désigne le rapport de la superficie de la surface réelle d'un objet et de la quantité de matière de l'objet (typiquement en m^2/g pour les poudres)

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Nous avons vu que les charges d'argent nanométriques permettent d'obtenir les meilleures conductivités électriques. Nous allons étudier un article utilisant ce type de charge dans des encres, ci-dessous.

Effet de la morphologie des charges dans la littérature pour l'IME

L'article de Lee et al [19] traite de la formulation d'encres conductrices pour IME avec des particules micrométriques, nanométriques et à haut facteur de forme.

Les auteurs de cette publication ont utilisé une encre commerciale Namics et fabriqué trois encres dont les formulations sont résumées dans le Tableau 7 ci-dessous.

L'encre commerciale Namics NSX XE181G est composée de particules d'argent micrométrique, le vernis est inconnu.

Pour les 3 autres formulations, sont utilisées :

- Des particules d'argent en forme de flocons, d'un diamètre d'environ 10 µm.
- Des nanoparticules de forme sphérique, de 20 nm de diamètre moyen.
- Des nanofils d'une longueur moyenne de 30 µm et 20 nm de diamètre moyen (facteur de forme de 1500).

Deux liants sont utilisés :

- Un liant Gutta-percha, qui est une gomme issue du latex naturel, principalement composé de 1,4-polyisoprène. C'est un liant relativement rigide à température ambiante.
- Une gomme fluorée DEI-EL qui est un copolymère de fluorure de vinylidène et de hexafluoropropylène, également rigide à température ambiante.

Un solvant méthylisobutylcétone (MIBC), souvent utilisé dans les peintures, est sélectionné dans leurs formulations. Le surfactant Zonyl est un additif utilisé pour diminuer la tension superficielle de l'encre, et améliorer ainsi sa mouillabilité.

<table>
<tr><th>Encre</th><th>Charge</th><th>Liants</th><th>Additif</th></tr>
<tr><td>NSX XE181G</td><td colspan="3">Encre commerciale de Namics</td></tr>
<tr><td>G</td><td rowspan="3">1,15 g nanoparticules Ag (20 nm)
10 g argent microflocons (10 µm)</td><td>Gutta-percha</td><td rowspan="3">Surfactant 1 g Zonyl-FS300</td></tr>
<tr><td>FR-1</td><td>4,3 g Gomme fluorée DEI-EL G801 dissoute par un solvant Méthylisobutylcétone (MIBC) (ratio 1 :2)</td></tr>
<tr><td>FR-2</td><td>3 g nanofils Ag (D 20 nm, L 30 µm, à 1 % dans IPA)
10 g argent microflocons (10 µm)</td><td>4 g Gomme fluorée DEI-EL G801 dissoute par un solvant MIBC (ratio 1 :2)</td></tr>
</table>

Tableau 7 Formulations étudiées dans [19].

Dans cet article, bien que le taux de charge massique ne soit pas explicitement mentionné, il est clairement indiqué qu'il est maintenu au-dessus de 70 %, ce qui très élevé selon nous.

L'impression s'effectue par transfert, comme illustré à la Figure 25. L'encre est sérigraphiée sur un substrat constitué de PET- polysilsesquioxane – mélanine, puis recuite. Puis, le motif est surmoulé par injection de PMMA, à 250 °C, avec un temps d'injection de 3 s et un temps de refroidissement de 30 s. Au cours de cette étape, un transfert d'encre se produit entre le substrat (PET + mélanine) sur le polymère injecté en PMMA. Le substrat transfert (PET + mélanine) peut alors être détaché, laissant la partie en PMMA avec le réseau conducteur imprimé dessus.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

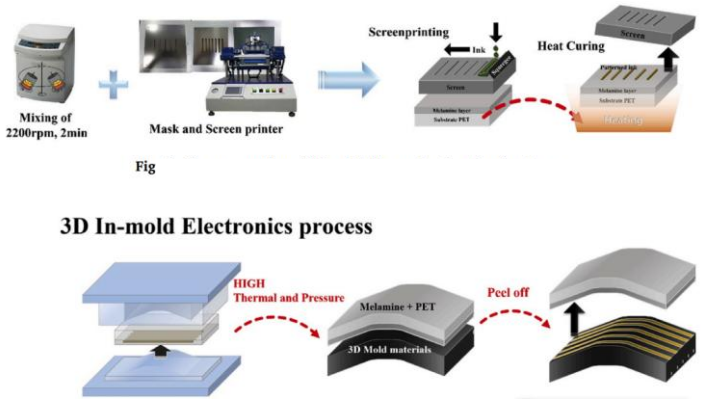


Figure 25 Méthodologie de transfert d'impression et de caractérisation des encres du tableau 7. [19]

Le Tableau 8 montre les valeurs de résistivités des encres, avant et après surmoulage, mesurées avec une méthode 4 pointes. Nous remarquons que la géométrie de moulage est également jugée peu contraignante, avec un étirement d'après les auteurs de l'ordre de 4,8 % et des rayons de courbure très élevés, ce qui a un effet très réduit sur l'encre, qui va alors être peu étirée/déformée.

Avant moulage 3D	**NSX**	**G**	**FR-1**	**FR-2**
Résistivité (µΩ.cm)	649	703	571	205
Après moulage 3D				
Résistivité (µΩ.cm)	107	101	97	57

Tableau 8 Résultats en résistivité des encres après séchage et après injection-moulage [19].

D'après le Tableau 8, avant moulage, toutes les encres sont peu conductrices avec des résistivités allant de 200 à 700 µΩ.cm après un recuit de 10 min à 100 °C en étuve. L'encre FR-2, qui contient des nanofils d'argent, est la meilleure avec 205 µΩ.cm, tandis que l'encre FR-1 atteint 571 µΩ.cm.

Après l'injection, les valeurs de résistivité sont améliorées considérablement et diminuent d'un facteur 4 à 7 en fonction des encres. La meilleure encre est la FR-2 avec une valeur de 57,4 µΩ.cm.

L'effet thermique de l'injection permet probablement l'élimination d'une fraction organique (le solvant principalement) et le rapprochement des particules par compaction. Des images MEB montrent une amélioration de la cohésion des particules (Figure 26).

Pour les encres NSX et G, un rapprochement des particules, avec une fusion localisée, semble s'être produit.

Pour les encres FR-1 et FR-2, un frittage des nanoparticules d'argent est constaté. La création de ces chemins conducteurs peut expliquer la différence de résistivité des encres.

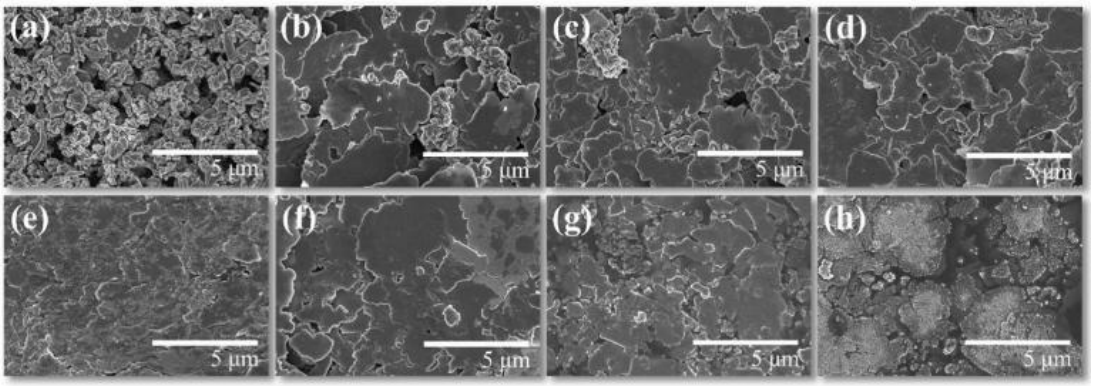


Figure 26 Images MEB des encres avant et après thermoformage et injection pour NSX (a, e), G (b, f), FR-1 (c, g) et FR-2 (d, h). [19]

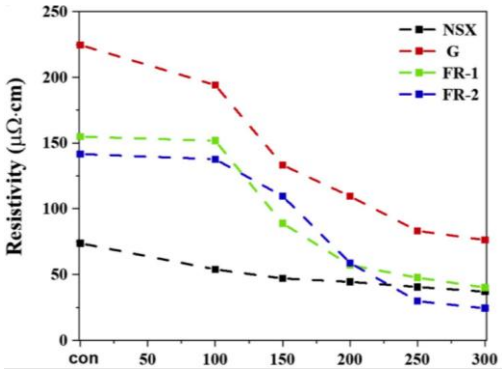
Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Effet du recuit sur les motifs imprimés sur le substrat PET

Une étude complémentaire sur les températures de recuit a été effectuée entre 100 °C et 300 °C par les auteurs.

À la suite de l'impression, tous les échantillons sont séchés dans une étuve à 100 °C pendant 10 min, puis les échantillons sont déposés pendant 10 secondes sur une plaque préchauffée pour des températures comprises entre 100 et 300°C. Les résultats obtenus sont exposés à la Figure 27.

(a)



(b)

	Temperature	NSX	G	FR-1	FR-2
Resistivity (μΩ·cm)	con	73.78	224.6	154.9	141.7
	100 °C	53.89	194.2	151.8	137.7
	150 °C	47.06	133.2	88.89	109.6
	200 °C	44.40	109.6	57.16	58.82
	250 °C	40.50	83.19	47.67	29.78
	300 °C	36.98	76.23	40.11	24.38

Figure 27 (a) Variations de résistivité en fonction du traitement thermique, et tableau de valeurs (b) [19].

Si on compare le Tableau 8 et Figure 27, les résistivités des encres au recuit initial ne sont pas cohérentes. Le protocole expérimental semble donc peu répétable. On note tout de même une amélioration des valeurs avec l'augmentation de la température de la plaque.

Effet du recuit et de la pression sur la résistivité électrique

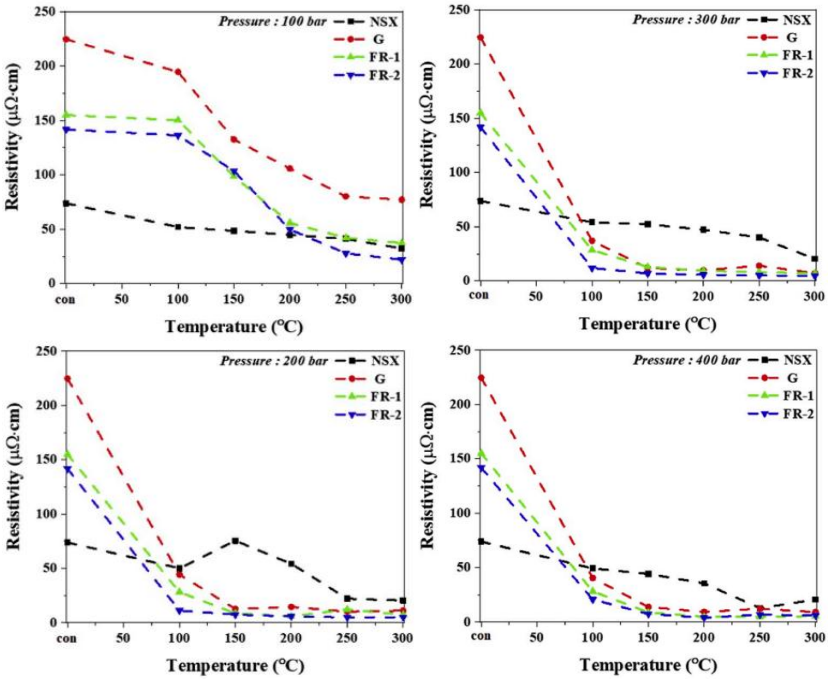


Figure 28 Résistivités des encres NSX, G, FR-1 et FR-2 après thermoformages à différentes pressions [19].

Une 3e expérience est réalisée par les auteurs en intégrant l'effet de la pression et de la température sur les motifs conducteurs (Figure 28). Le protocole expérimental utilise une machine de thermopressage

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

pour recuire les encres de 100 à 300 °C avec différentes pressions, de 100 à 400 bars. La durée de recuit et de mise sous pression est fixée à 3 s.

Pour toutes les encres, l'évolution des valeurs de résistivité à 100 bars de pression est linéaire décroissante avec la montée en température de 100 à 300 °C.

Pour des pressions supérieures, de 200 à 400 bars, les résistivités des encres diminuent de façon plus importante dès la température de 100 °C et pour les températures supérieures.

Des valeurs de résistivité extrêmement faible de 8,5 et 4,6 μΩ.cm sont mesurées à 250 °C et 300 bars (l'argent massif étant à 1,6 μΩ.cm), pour les encres FR-1 et FR-2.

En conclusion, le liant fluoré permet d'avoir une très bonne conductivité électrique des encres. Les les nanofils apportent une contribution importante dans l'amélioration de la conductivité par rapport à des formulations sans ce type de charge.

L'augmentation de la température de recuit augmente la conductivité des encres.

Avec une machine de thermopressage, les résistivités des encres avec des charges nanométriques diminuent de façon encore plus importante avec la pression, dès 200 bars.

Les nanofils d'argent contribuent légèrement à améliorer la conductivité par rapport à une formulation n'en contenant pas, comme entre les encres FR-1 et FR-2.

Nous testerons la gomme fluorée et des particules à haut facteur de forme dans nos formulations au cours du CHAPITRE 3.

En conclusion, les particules nanométriques permettent d'obtenir de bonnes performances électriques pour nos encres. La production en grande quantité de ces particules reste toutefois un défi. Bien qu'il existe plusieurs méthodes de production possibles, elles restent nettement plus coûteuses (x10 à 100) que des particules micrométriques [66]. Ces particules coûtent trop cher pour être utilisées dans nos encres et être commercialement viables par la suite.

Particule cœur/coquille

Des particules conductrices peuvent être fabriquées avec 2 matériaux différents, l'un enrobant l'autre, que l'on appelle particules cœur/ coquille (core/shell).

Généralement, ces particules ont un cœur avec un matériau comme le cuivre, la silice ou l'aluminium, qui sont des matériaux peu coûteux, et une coquille avec un matériau très conducteur (et souvent plus coûteux) comme l'argent, l'or ou le platine.

L'objectif est de produire des particules moins chères que des particules traditionnelles[14], tout en conservant les propriétés du matériau enrobant (conductivité élevée, résistance à l'oxydation etc.).

Nous avons testé ce type de particule pour les comparer avec des particules d'argent. Des tests ont été réalisés avec des particules de silice enrobée d'argent dans une encre conductrice avec un vernis vinylique et un solvant de type aromatique.

Avec ce vernis, une charge de particule en silice enrobée d'argent a été ajoutée. L'encre formulée a été imprimée puis recuite, pour être mesurée en résistivité selon le protocole décrit dans le CHAPITRE II, section II.6.2.. Une valeur de 370 μΩ.cm a été obtenue. Dans les mêmes conditions opératoires, avec une charge en argent pur, de taille, morphologie et quantité équivalente, cette encre a une résistivité de 120 μΩ.cm. Par cette substitution, la résistivité a donc augmenté d'un facteur 3 et ne nous a pas donné satisfaction dans ce cas.

Ces particules cœur/coquille sont une alternative moins coûteuse à des charges traditionnelles comme charge conductrice, mais ne correspondent pas à notre objectif.

[14] Par opposition, les particules traditionnelles désignent ici les particules composées d'un seul matériau massif.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

En conclusion, **nous travaillerons avec des particules d'argent de taille micrométrique dont le facteur de forme est d'environ 1 à 10**. Quelques essais avec des charges nanométriques seront également rapportés dans le CHAPITRE 3.

Nous allons maintenant étudier le comportement des particules au cours du thermoformage.

Influence de la déformation de l'encre sur la conductivité de l'encre

Nous dressons ci-dessous un état de l'art sur les encres conductrices pour l'IME en étudiant leur déformation lors du thermoformage. Nous nous sommes intéressés aux encres déformables avec une bonne résistivité électrique, meilleure que 100 µΩ.cm. Nous retrouvons plusieurs articles scientifiques sur le thermoformage d'encres conductrices avec des particules d'argent, notamment en forme de flocons [78] [19] [55].

Un article particulièrement intéressant de Maeda et al [79] étudie l'influence de la forme de microparticules sphériques ou quasi sphériques, ainsi que des flocons sur les performances électriques d'une encre pendant plusieurs cycles de pliage mécanique. Une encre et une dispersion de poudre dans un solvant, issu du commerce, sont étudiées :

- L'encre Elepaste 4500 de Taiyo ink [80] contenant des MicroParticules quasi sphériques (MP) avec un diamètre entre 0,5 µm et 2,5 µm :
- Une dispersion de poudre Leaf Powder, OIKE & Co [81] contenant des Microparticules en forme de Flocons (MF), avec un axe majeur de 0,6 à 3,6 µm, un axe mineur de 0,6 à 1,9 µm et une épaisseur d'environ 0,1 µm.

L'encre Elepaste contient un liant époxy. Le taux de charge de cette encre n'est pas précisé. Quant à la dispersion Leaf Powder, il s'agit de particules dans un solvant, sans précision de la nature du solvant. L'encre et la dispersion sont mélangées avec un mélangeur planétaire.

Comme montré à la Figure 29, les encres sont mélangées dans des concentrations variables (%massique de particules flocons / %massique de particules sphériques, dans l'encre (%MF/%MP)) : 0/100, 10/90, 30/70, 70/30 et 100/0.

On remarque dans la Figure 29 (a), (b), (c), une majorité de particules sphériques issue de l'encre Elepaste. Dans l'image (d), des particules en forme de flocons parmi quelques particules sphériques sont observées, et enfin seulement des particules en forme de flocons dans l'image (e).

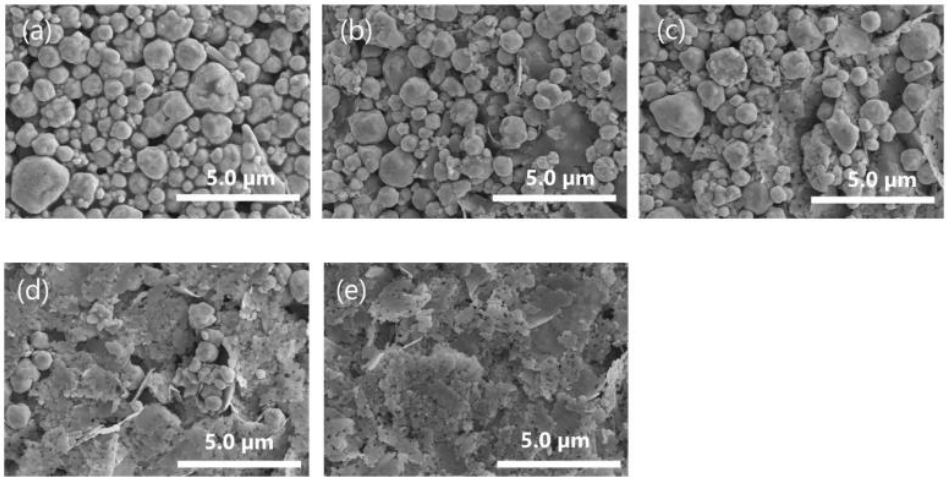


Figure 29 Images MEB de la surface des encres mélangées et séchées à 120 °C pendant 10 h : (a) 100 % MP,(b) 10 % de MF ajoutés,(c) 30 % de MF ajoutés, (d) 70 % de MF ajoutés, (e) 100 % de MF [79].

Les 5 formulations issues des mélanges sont imprimées par sérigraphie sur substrat PEN (ép. 125 µm), puis séchées à 120 °C pendant 10 h. Après recuit, des coupes micrographiques sont préparées (Figure 30). On remarque une dispersion homogène, avec un réagencement des particules

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

(a, b et c), lors du mélange des 2 types, mais également des particules flocons pliés dans l'empilement (Figure 30, d et e), ce qui démontre une certaine flexibilité de ce type de particule, et qui parait tout à fait remarquable.

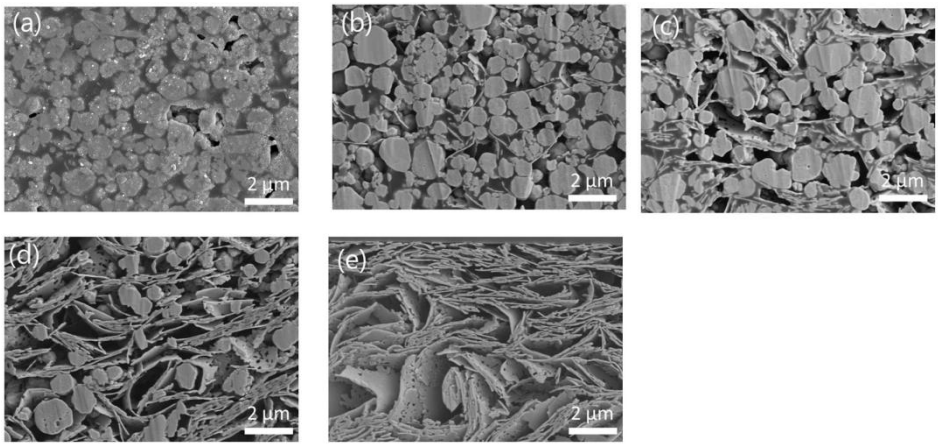


Figure 30 Images MEB en coupe des encres mélangées et séchées à 120 °C pendant 10 h : (a) 100 % MP,(b) 10 % de MF ajoutés,(c) 30 % de MF ajoutés, (d) 70 % de MF ajoutés, (e) 100 % de MF [79]

Les résistivités associées sont listées dans le Tableau 9, après impression, et avant tout autre test. À partir de ce tableau, les meilleures résistivités électriques après impression et séchage (120 °C pendant 10 h), et avant déformation, sont obtenues avec des particules sphériques seules (l'encre Elepaste). L'ajout de particule en forme de flocons augmente la résistivité de l'encre. Cependant, pour la dispersion seule de flocons (100 %), la résistivité est inférieure aux mélanges de 30 et 70 % de flocons.

La dispersion de flocons à 100 % n'est pas une encre, car il n'y a pas de liant. Ce résultat n'est donc pas comparable aux autres mélanges.

Mélange (% flocons dans particules sphériques)	0	10	30	70	100
Résistivité (µΩ.cm)	21,5	34,8	80,6	75,1	53,1

Tableau 9 Résistivité des mélanges après impression et séchage.

Afin de connaitre le comportement de l'encre lors de déformations du substrat, des tests de flexion ont été menés. Les pistes imprimées sont pliées avec un rayon de courbure de 3,5 mm. Les mesures ont été réalisées avec les encres contenant différents mélanges de particules, à l'aide d'un équipement de pliage (appareil DMLHB-FS, Yuasa System). Les impressions sont pliées cycliquement de façon à avoir l'échantillon à plat et ensuite replié/déplié toujours du même côté.

- 100.000 cycles ont été effectués sur chaque échantillon, avec une mesure de la résistance électrique à plat à l'aide d'électrodes tous les 500 cycles.
- 8 échantillons du même type ont à chaque fois ont été mesurés, et les variations entre les échantillons de même nature sont exprimées en barre d'erreur sur les graphiques (Figure 31).
- 2 tests ont été effectués en pliant l'échantillon des deux côtés, chacun dans 1 sens, concave et convexe par rapport à la face imprimée du substrat.

Les résultats sont présentés sous forme de graphiques pour la déformation concave en Figure 31 (a) et la déformation convexe en Figure 31 (b), et synthétisés dans le Tableau 10.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

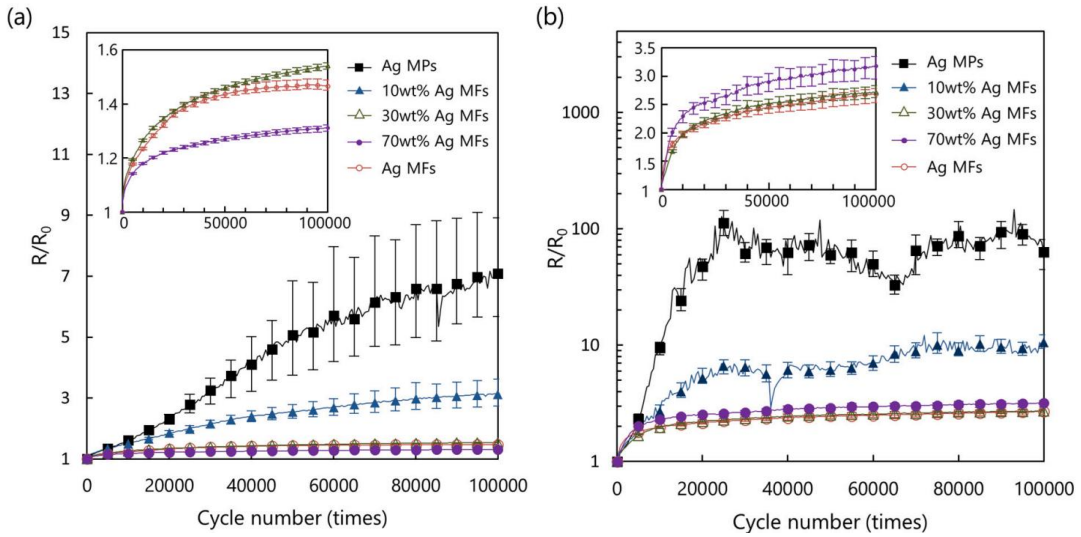


Figure 31 Impact sur la résistance électrique au cours du test de pliage, de façon concave (impression à l'intérieur) (a) et convexe (impression à l'extérieur) (b) [79].

Les résultats sont donnés dans le Tableau 10 ci-dessous.

Proportion en flocons (%)	Résistance électrique R/R_0 dans le sens concave en fin de cycle (s.u.)	Résistance électrique R/R_0 dans le sens convexe en fin de cycle (s.u.)
0	7,1	63,3
10	3,1	10,6
30	1,5	2,7
70	1,3	3,2
100	1,5	2,7

Tableau 10 Résultats en résistance électrique R/R0 en fin de test de pliage.

Nous observons deux comportements distincts en fonction du sens de pliage. On remarque que la résistance électrique augmente de manière plus linéaire et moins rapide dans le sens concave que dans le sens convexe durant le test de pliage.

Lors du pliage intérieur (concave), l'ajout d'une fraction de particules en forme de flocons aux particules sphériques entraîne une diminution moins rapide de la résistance électrique au cours du test. Cette diminution est proportionnelle à l'augmentation de la fraction de flocons dans l'encre, jusqu'à 70% de flocons.

Un optimum est observé à cette valeur, avec une résistance de 1,3 fois R_0 (la résistance initiale au début du test), ce qui est légèrement plus conducteur que pour 100% de flocons avec 1,5 fois R_0.

En ce qui concerne le pliage extérieur (convexe), le comportement est globalement similaire, mais les valeurs augmentent de manière plus variable au cours du test. Les mélanges de 0% et 10% de flocons sont les moins durables, avec une augmentation élevée de la résistance électrique dès le début du test et, à la fin du test, respectivement 63,3 fois R_0 et 10,6 fois R_0.

Les mélanges optimaux sont ceux à 30% et 100% de flocons, avec 2,7 fois R_0 pour les deux, suivis du mélange à 70% de flocons avec 3,2 fois R_0.

En considérant les mélanges, dès 30% de flocons, la résistance électrique se dégrade moins vite qu'avec des particules sphériques seules ou majoritairement présentes lors du test de pliage. Nous remarquons également qu'en termes de performances électriques, une déformation concave, qui comprime l'encre, est plus favorable qu'une déformation convexe, qui étire l'encre. Ce résultat est en adéquation avec les résultats de Richstein [52] présentés en annexe 5.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Des images MEB après le test mécanique confirment ces résultats, avec des fissures moins importantes proportionnellement à l'ajout de flocons et favorablement dans le sens concave (Figure 32) plus que convexe (Figure 33).

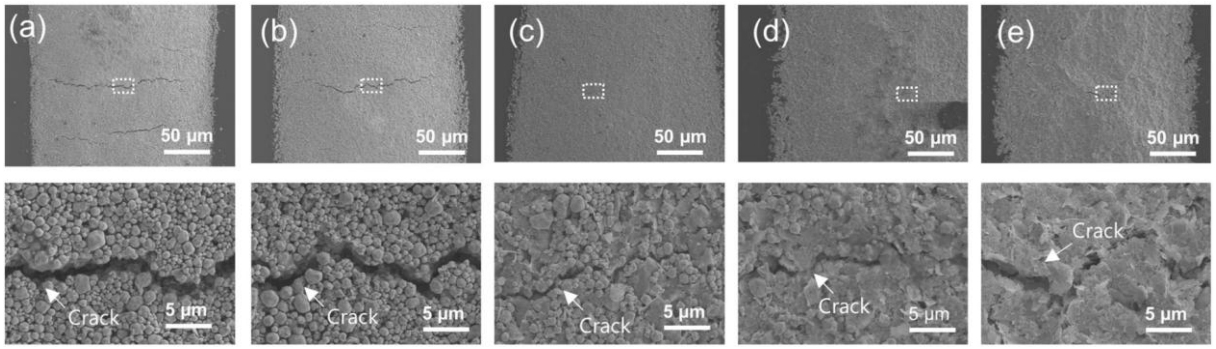


Figure 32 Images MEB des surfaces des échantillons après test mécanique dans le sens convexe ; les images du bas correspondent à une vue rapprochée des fissures, avec (a) 100 % MP,(b) 10 % de MF ajoutés,(c) 30 % de MF ajoutés, (d) 70 % de MF ajoutés, (e) 100 % de MF [79].

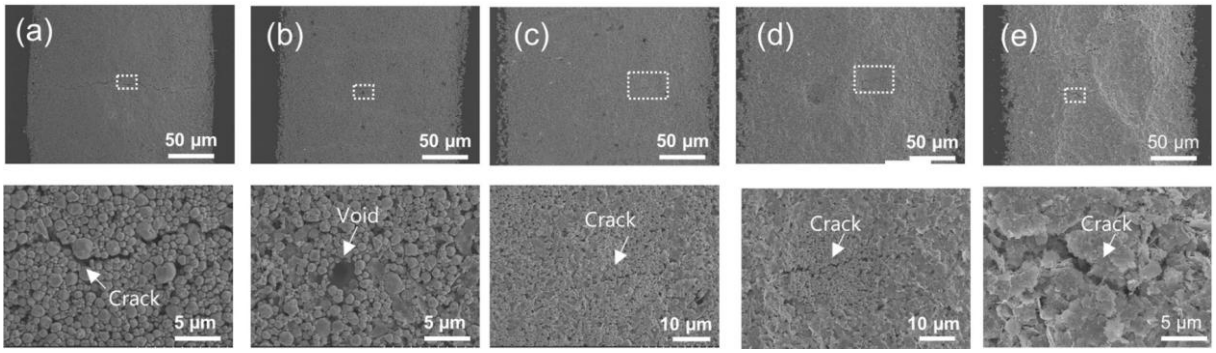


Figure 33 Images MEB des surfaces des échantillons après test mécanique dans le sens concave ; les images du bas correspondent à une vue rapprochée des fissures, avec (a) 100 % MP, (b) 10 % de MF ajoutés, (c) 30 % de MF ajoutés, (d) 70 % de MF ajoutés, (e) 100 % de MF [79].

En conclusion, cet article nous apprend que les particules en forme de flocons sont plus adaptées à la déformation que les particules sphériques. Une déformation à l'intérieur de la face d'impression du substrat comprime l'encre. La résistance électrique se dégrade de façon moins importante dans ce sens qu'une déformation dans l'autre sens.

Effet du vernis des encres conductrices pendant le thermoformage

Nous avons appris de l'article de Maeda que les particules d'argent en flocons sont à favoriser pour la déformation. Pour aller plus loin dans les performances d'une encre conductrice thermoformable, nous étudions un article sur la formulation d'encre IME, en faisant un focus sur les vernis.

Shahabadi et al. [82] ont étudié des formulations d'encre conductrice avec différents liants et solvants pour le thermoformage.

Les objectifs des auteurs sont de comparer les propriétés de conductivité des encres et leurs comportements lors du thermoformage.

Les matières premières pour la formulation des encres sont présentées dans le Tableau 11.

- Les liants utilisés sont le PMMA, le PVB et le PEVA, qui ont des températures de transition vitreuse (Tg) très différentes : le PMMA~105 °C, le PVB~80 °C et le PEVA~ (−38) °C.

Le PVB est un liant élastomérique que l'on rencontre fréquemment dans les peintures ou encore dans les verres sécurisés (parebrise de voiture) pour sa bonne adhérence sur verre [83]. Le PEVA, un élastomère, est également utilisé dans la création de verres feuilletés, en remplacement du PVB par exemple [84]. Le PMMA est un polymère thermoplastique, connu sous le nom commercial de Plexiglas, il est transparent et résistant [85].

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

- Les solvants utilisés sont de deux types :

1. Aliphatiques : 2-(2-éthylhexyloxy) éthanol (EEH), di(Propylène glycol) (DP), di(éthylène glycol) hexyle éther (DEH) et tri(propylène glycol) méthyl éther (TPM)
2. Aromatiques : 1-phénoxy-2-propanol (PPh).

Le solvant PPh est connu pour sa capacité de dissolution pour les peintures et encres [86]. Les auteurs ne justifient pas l'utilisation de ces solvants, nous remarquons qu'ils comportent un risque modéré pour l'homme et avec des pouvoirs de dissolution et un taux d'évaporation adaptés à la formulation d'encre.

- Enfin, la charge est composée de particules métalliques de type cœur/ coquille avec du cuivre enrobé d'argent, dont la proportion massique est de 60 % en masse totale d'encre.

Liants	Solvants	Charge
➢ polyméthylméthacrylate (PMMA), ➢ Polyvinyle butyral (PVB), ➢ Poly(éthylène-vinyle acétate) (PEVA)	➢ 1-phénoxy-2-propanol (PPh), ➢ 2-phénoxyéthanol (EPh), ➢ tri(éthylène glycol) diméthyle éther (TEDM), ➢ di(Propylène glycol) méthyle éther (DPM), ➢ tri(propylène glycol) méthyl éther (TPM), ➢ di(éthylène glycol) monoéthyle éther (DEE), ➢ 2-(2-éthylhexyloxy) éthanol (EEH), ➢ di(éthylène glycol) hexyle éther (DEH), ➢ Di(propylène glycol) propyle éther (DPP)	Particules de cuivre enrobées d'argent (sans précision)

Tableau 11 Matières premières et formulations retenues pour essai.

Avec ces matières premières, les auteurs réalisent un vernis avec un liant et un solvant, puis la charge conductrice est mélangée avec un mélangeur planétaire (cette technique est présentée dans les CHAPITRES 2 et 3). Les encres sont ensuite imprimées par sérigraphie sur des substrats en PC. Huit formulations d'encres conductrices sont retenues par les auteurs (Tableau 12).

Formulations	
1. PEVA (PPh)	5. PEVA (TPM)
2. PEVA (EEh)	6. PMMA (PPh)
3. PEVA (DPP)	7. PMMA (PhE)
4. PEVA (DEH)	8. PVB (PPh)

Tableau 12 Formulations pour essai

Le recuit des encres conductrices dure 30 min à la température de 120 °C dans une étuve. Les résistances électriques des pistes sont calculées avec une méthode 4 pointes et une mesure profilométrique, de la même façon que décrite dans la section II.6.1 du CHAPITRE 2 (Figure 34).

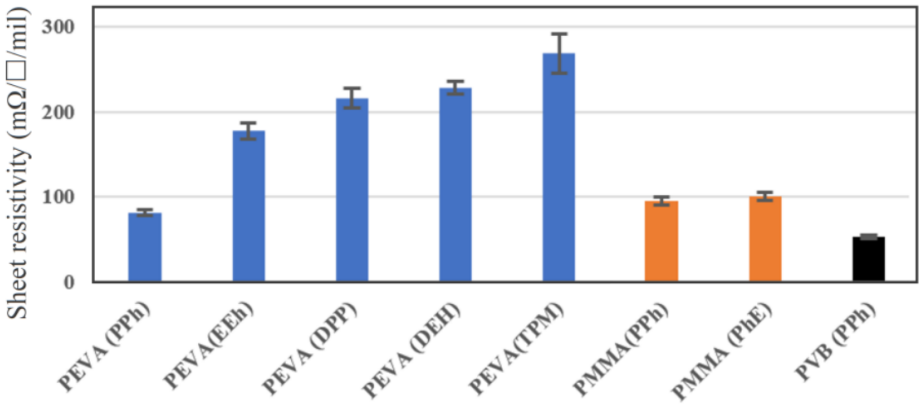


Figure 34 Résistivités surfaciques des encres conductrices. [82]

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

À partir de la Figure 34 ci-dessus, les auteurs relèvent qu'avec un solvant aromatique (PPh), la résistivité des encres est plus faible 250 µΩ.cm (~ 100 mΩ/sq/mil[15]) que celles obtenues en utilisant des solvants aliphatiques (457 à 762 µΩ.cm soit 180 à 300 mΩ/sq/mil).

Ils retiennent, à partir de ces résultats, 3 formulations avec ce solvant : PEVA (PPh), PVB (PPh) et PMMA (PPh).

Nous passons à l'étape de thermoformage des encres retenues. Après thermoformage, l'étirement des encres est de 20 % selon les auteurs. Les résultats sont les suivants :

- L'encre PEVA(PPh) affiche la meilleure résistivité avant étirement avec environ 127 µΩ.cm (50 mΩ/sq/mil), cependant sa résistance électrique augmente de 130 %.

- L'encre PVB(PPh) a une valeur de 254 µΩ.cm (100 mΩ/sq/mil) avant déformation. Sa résistance augmente de 80% après thermoformage.

- La formulation PMMA (PPh) présente les meilleures performances électriques, avec une résistivité de 254 µΩ.cm (100 mΩ/sq/mil). Après thermoformage ; la résistance augmente seulement de 40 %.

Alors, dans ces conditions, l'encre la plus adaptée au thermoformage est l'encre PMMA(PPh).

Pour justifier ces résultats, les auteurs ont une approche basée sur la Tg des liants. Après thermoformage, le PVB et le PEVA sont plus étirables que le PMMA [21], il en résulte un plus grand espacement entre les particules et donc une conductivité plus basse. Les résultats sont en accord avec une résistance surfacique (Rs) telle que la $Rs^{PMMA} < Rs^{PVB} < Rs^{PEVA}$ et des températures de Tg tel que $Tg^{PMMA} > Tg^{PVB} > Tg^{PEVA}$.

En conclusion, nous retenons que le liant PMMA avec un solvant aromatique donne de très bons résultats de conductivité électrique.

Ces résultats peuvent être comparés à notre propre méthode développée au cours de cette thèse (Cf. CHAPITRE II) et aux valeurs de nos encres après thermoformage (CHAPITRE III). Nous regrettons l'absence d'étude sur la partie surmoulage par injection, qui est une étape importante pour la fabrication de dispositifs électroniques à base d'encres conductrices.

I.4.2.c) Adhésion

Pour permettre la tenue mécanique et la fiabilité d'un dispositif imprimé, nous passons dans cette partie à l'étude de l'adhésion des encres sur le substrat.

Nous avons utilisé un substrat en polycarbonate. La suite de ce paragraphe porte donc sur l'adhésion des encres sur ce matériau.

L'adhésion opère par la création de liaisons entre le polycarbonate et l'encre ; elles peuvent être de plusieurs types [87]:

- Liaison physique : liaison Van Der Walls (Keesom, London et Debye), liaison hydrogène
- Liaison chimique : mise en commun d'un électron
- Liaison physico-chimique : effet des 2 types de liaison

Les différentes liaisons interatomiques et intermoléculaires accompagnées de leurs énergies et leurs distances d'interaction sont explicitées en annexe 8.

Sur les substrats non-absorbants, comme les films ou les feuilles, l'adhésion est principalement contrôlée par la capacité de formation de film d'encre, qui est en lien important avec le(s) liant(s) utilisé(s), et l'affinité moléculaire pour le substrat [88].

[15] Les unités électriques comme mΩ.sq.mil seront détaillées dans le CHAPITRE 2.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour que l'encre adhère sur le substrat, elle doit d'abord s'étaler sur le substrat après impression, on parle d'une encre mouillant le substrat. Pour que l'encre soit mouillante[16] sur le substrat polycarbonate (Figure 35) ; il faut que la tension superficielle de l'encre soit en accord avec l'énergie de surface du polycarbonate.

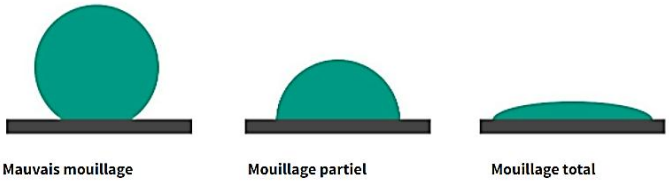


Figure 35 : Cas particuliers de mouillage [89]

La tension de surface ($N.m^{-1}$) d'un liquide se réfère à la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter son aire d'étalement, par unité de surface du support. [90].

L'énergie de surface ($J.m^{-2}$ ou $dyne.cm^{-1}$), appelée également énergie superficielle, est le degré d'attraction ou de répulsion que la surface d'un matériau exerce sur un autre.

→ La tension superficielle de l'encre ne doit pas être trop élevée pour s'étaler sur le substrat. Il faut tester l'encre sur le substrat pour valider le mouillage. Si un problème survient, des additifs peuvent être ajoutés dans l'encre pour corriger la tension.

→ Parallèlement, le substrat doit avoir une énergie de surface la plus faible possible pour faciliter le mouillage de l'encre.

L'énergie de surface du polycarbonate est comprise entre 46 dynes/cm [89] et 34 dynes/cm [91] en fonction du type de polycarbonate. Ces valeurs font partie, comme pour tous les polymères, de valeurs à faible mouillage, c'est-à-dire, qu'un liquide aura du mal à s'étaler sur ce type de substrat. À titre de comparaison l'acier inoxydable offre une valeur comprise entre 700 et 1100 dynes/cm.

Il est possible d'utiliser différents traitements de surface pour augmenter l'énergie de surface d'un matériau, par exemple le traitement plasma [92], le traitement corona [93], le traitement UV-Ozone [94], etc. Nous n'avons pas eu à utiliser ces traitements au cours de nos travaux. Également, ce traitement représente un coût supplémentaire à la production de dispositif.

Après impression, l'encre doit adhérer fortement sur le substrat. Nous étudions par quel biais l'encre adhère dans la partie suivante.

L'adhésion de l'encre sur le polycarbonate se fait avec 2 types de liaison : les liaisons faibles et les liaisons fortes.

Les liaisons faibles sont faites avec les forces de Van der Waals (VDW). Elles sont dues à l'interaction entre dipôles, qu'il s'agisse des dipôles permanents des molécules ou des dipôles induits par l'interaction entre elles. Elles sont la résultante des forces d'interaction de Keesom, London et Debye. Des liaisons faibles s'établissent lors du contact intime entre l'encre et le polycarbonate, elles sont facteur de :

- La rugosité du polycarbonate
- Le mouillage de l'encre sur la surface du polycarbonate, c'est-à-dire la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface.

[16] La mouillabilité correspond à la capacité d'un produit à s'étaler une surface. L'angle formé entre le substrat plan et la goutte correspond à l'angle de mouillage et définit la propension du liquide à mouiller le substrat.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Les liaisons fortes sont des liaisons chimiques, interatomiques, avec la mise en commun d'électrons et des phénomènes électrostatiques entre ions, soit des liaisons iono-covalentes. L'encre contient plusieurs solvants et résines susceptibles de réagir chimiquement avec le PC pour adhérer.

La théorie chimique de ces liaisons a été proposée par Buchan et Rae [95]. Ces liaisons sont parmi les plus fortes (jusqu'à 1000 kJ.mol^{-1}) : elles assurent aux assemblages une résistance à la rupture importante et une meilleure durabilité, contrairement aux liaisons faibles de types Van der Waals. La distance d'interaction entre atomes (0,15 nm à 0,24 nm) impose ainsi un contact intime entre les deux matériaux et donc, là encore, un bon mouillage [87].

Pour la liaison chimique avec l'encre, le polycarbonate dispose d'un groupement ester au niveau du carbonate (Figure 36) : cet ester est un groupement fonctionnel très réactif et notamment avec les groupements diols.

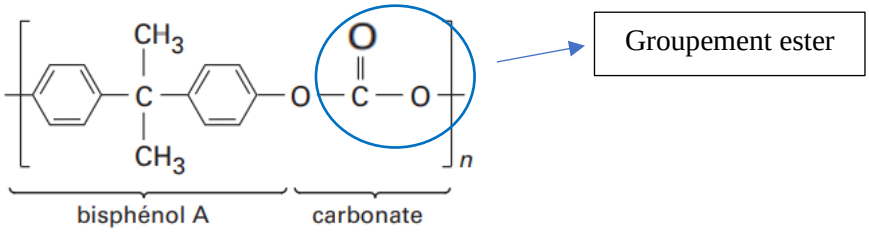


Figure 36 Monomère de polycarbonate

Ce groupement permet la création de liaison ionocovalente avec les constituants de l'encre, solvants et résines polymériques (ex : résine phénoxy ou polyuréthane), avec lesquels un pont physico-chimique est possible.

Nous avons vu que l'encre pouvait adhérer au substrat polycarbonate par des liaisons faibles et fortes. D'après nos connaissances et le savoir-faire de Encres Dubuit, nous savons que les liants contenus dans l'encre vont jouer un rôle dans l'adhésion sur le substrat. Nous détaillons la théorie ci-après.

La théorie de l'interdiffusion des polymères a été élaborée par Voyutskii [96]. Elle est principalement utilisée pour expliquer l'autohésion (ou autoadhésion) et l'adhésion entre deux matériaux moléculaires. Dans cette approche, la bonne adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules des deux antagonistes, le liant et le substrat.

En général, les polymères sont incompatibles à cause de la longueur de leur chaîne et de leurs coefficients de diffusion qui sont faibles (de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-7} cm^2/s). C'est pourquoi la diffusion d'une chaîne entière à travers une surface est peu probable. En revanche, la théorie et l'expérience montrent que des diffusions de bouts de segments peuvent se produire et créer une interphase (Figure 37). Dans cette figure, les fils représentent les chaines moléculaires des polymères où une interdiffusion polymère/ polymère se fait (fil bleu).

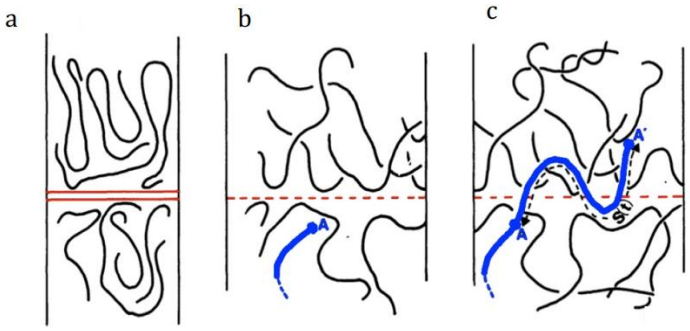


Figure 37 : L'interdiffusion polymère/polymère par étapes [97]

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Ce phénomène d'interdiffusion est thermiquement activé et de nombreuses expériences montrent l'influence du temps et de la température de maintien lors de la fabrication du joint. **Cela explique en partie l'intérêt du traitement thermique que toutes encres doivent subir après impression**.

La tenue du joint (d'interdiffusion) est reliée aux différences de solubilité entre les polymères.

Les solvants peuvent également affecter l'adhésion d'une encre de deux manières. Tout d'abord, les solvants facilitent le mouillage et l'écoulement de l'encre pour donner un film continu qui est essentiel pour une bonne adhérence. Deuxièmement, les solvants peuvent pénétrer le substrat, comme le PVC, par exemple, pour provoquer un ramollissement de la surface afin de faciliter la liaison physique et chimique [88].

Les fabricants d'encre utilisent, dans certaines circonstances, des promoteurs d'adhérence en petites quantités pour favoriser la compatibilité entre le substrat et l'encre afin d'améliorer la liaison chimique.

En conclusion, nous savons que l'adhésion d'une encre et de son substrat est facteur de la tension superficielle, de l'énergie de surface et des liaisons qui s'établissent. Le polycarbonate possède un groupement ester, avec lequel, une liaison chimique peut être établie avec l'encre. Probablement, une interdiffusion des polymères (liant et substrat) s'effectue également.

Nous retenons que l'encre devra mouiller le substrat, des additifs pourront être utilisés si besoin. Le liant devra être testé avec le substrat d'utilisation, car il joue un rôle dans l'adhésion de l'encre.

Nous avons réalisé un état de l'art sur les encres conductrices pour l'électronique imprimée ou l'IME. Cet état de l'art nous permet d'obtenir des ordres de grandeur de conductivité électrique.

I.4.3 Encres conductrices dans la littérature

Pour mettre en lien ce que nous avons vu précédemment sur l'effet de la charge, du liant et du solvant sur la conductivité électrique des encres, nous avons réalisé un état de l'art sur les encres conductrices à base d'argent.

L'objectif est d'expliciter les formulations des encres qui ont été développées pour l'IME ou proches de cette utilisation. Parmi de nombreux articles, nous retenons 5 formulations, que nous jugeons les plus pertinentes (Tableau 13), car les encres formulées sont conductrices pour l'électronique flexible, étirable ou pour l'IME et elles sont formulées avec une charge conductrice d'argent sous forme de particule micrométrique ou nanométrique, sauf la dernière référence UV-sinterable oxalate-based molecular ink. Cette dernière encre est basée sur l'utilisation d'argent moléculaire où la charge d'argent est synthétisée *in situ* par une réaction chimique avec des précurseurs. Cette encre est présentée en comparaison avec les encres à base de solvant.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Encre	Liants	Matériau(x) conducteur(s)	Solvant(s)	Domaine d'utilisation	Performances électriques	Référence
Argent et graphène	TPU	Flocons d'argent et nanoplaquette de graphène	DMF + THF	Étirable sur textile	10 kΩ/sq	[98]
A	Vynil chloride copolymère + <1% époxy	Argent <5µm, 70% massique en extrait sec	X	Électronique flexible	59 µΩ.cm	[37]
B	Polyester (11-14% massique	Argent 3 à 15 µm (60-65 % massique)	X	Électronique flexible	80 µΩ.cm	[37]
C	Polyester	Argent en flocons de 5µm (74% massique)	X	Électronique flexible	32 µΩ.cm	[37]
UV-sinterable oxalate-based molecular ink	Pas de résine	Argent sous forme de nanoparticule précipité à partir d'oxalate d'argent.	Pas de solvant	IME	10,5 – 14,1 µΩ.cm	[99] ; [100]

Tableau 13 Performances des encres conductrices d'après la littérature[17].

L'encre argent et graphène utilise en partie des flocons d'argent dans sa formulation. Elle a une résistivité surfacique très élevée qui ne correspond à nos ambitions de résistivité.

Les encres A, B et C sont développées pour l'EI. Avec des flocons d'argent et différents liants et solvants, elles ont des résistivités comprises entre 32 et 80 µΩ.cm. Ces performances électriques sont intéressantes, et nous pourrons les comparer avec nos résultats au cours du CHAPITRE III.

Enfin, l'encre UV *sinterable oxalate-based molecular ink* est une formulation originale et très différente des encres à solvants. Il est intéressant d'observer une résistivité très basse pour une encre pour l'IME.

Nous ne développerons pas d'encre moléculaire dans cette thèse.

[17] Résine polymérique polyuréthane thermoplastique (TPU), diméthylformamide (DMF), tétrahydrofurane (THF).

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

I.5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes étapes du procédé IME. Cette étude nous a permis de mettre en évidence les caractéristiques essentielles de l'encre dans le procédé IME lors de l'étape d'impression par sérigraphie. Notre encre doit être rhéofluidifiante non thixotrope.

Parmi les différents matériaux, le substrat est en polycarbonate. Ce matériau est le plus proche de notre cahier des charges.

L'encre conductrice sera formulée avec des particules d'argent. Ce matériau est coûteux, mais il a l'avantage principal de ne pas être sensible à l'oxydation concernant ses performances électriques, contrairement au cuivre par exemple.

Lors du thermoformage, la charge sera en forme de flocons de taille micrométrique. Les particules nanométriques et/ou à haut facteur de forme sont très performantes en conductivité électrique, mais très coûteuses. Elles ne conviennent pas à l'objectif de formulation des encres d'Encres Dubuit.

La déformation du substrat dans le sens concave par rapport à la face d'impression permet de conserver une meilleure conductivité électrique que l'autre sens de déformation.

Le liant joue un rôle dans l'adhésion de l'encre sur le substrat par autohésion (qui intervient lors du recuit). Également, son comportement thermomécanique va influencer le comportement de l'encre lors du thermoformage.

Le solvant sélectionné ne doit pas attaquer le tissu de l'écran ou la racle. Il doit dissoudre le liant sélectionné pour réaliser un vernis. Idéalement, le solvant attaque chimiquement le film PC pour créer l'adhésion de l'encre.

Pour assurer la meilleure adhésion de l'encre sur le substrat, l'encre doit être mouillante. Des additifs peuvent être utilisés dans la formulation pour modifier la tension superficielle de l'encre.

En fonction de la nature du substrat, il est possible également de réaliser des traitements de surface des substrats pour modifier leur énergie de surface, et ainsi faciliter le mouillage de l'encre.

En perspective, la formulation d'une encre avec une fraction de charges nanométriques ou à hauts facteurs de forme pourrait permettre de diminuer le seuil de percolation. Nous explorons cette hypothèse au cours du CHAPITRE III.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE II : MOYENS EXPÉRIMENTAUX

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les différentes méthodes de caractérisation ainsi que les méthodologies employées pour fabriquer les encres et les dispositifs IME.

Nous avons fait le choix d'organiser ce chapitre en partant de la fabrication de l'encre, puis dans un second temps nous présenterons les moyens associés à la fabrication et la caractérisation des dispositifs IME.

II.2. Encres développées dans cette thèse : les constituants

Les encres développées dans cette thèse sont basées sur le mélange d'une charge d'argent ajoutée dans un vernis, lui-même constitué d'un liant dissout dans un solvant. Des additifs peuvent être ajoutés dans l'encre si besoin.

Commençons par passer en revue les différents composants utilisés, ainsi que les moyens et méthodes de fabrication mis en œuvre. Des informations complémentaires sur les constituants de l'encre (fiche technique) sont également présentées en annexe 2.

II.2.1 Particules d'argent

Les particules d'argent utilisées dans nos formulations, doivent être caractérisées. En particulier la forme des particules et leur distribution de taille qui doivent être déterminées. Nous avons utilisé deux méthodes, la microscopie à balayage pour observer la forme des particules et la granulométrie laser pour caractériser la distribution de taille des particules. Présentons succinctement ces deux techniques.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Figure 38 Machine MEB Tescan vega 3[101]

La microscopie électronique est utilisée pour l'observation des particules et des encres à une échelle plus petite que le microscopie optique (que nous présenterons plus tard dans ce chapitre).

Le microscope à balayage (MEB) utilisé est un Tescan Vega 3 (Figure 38). La technique repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons balayant l'échantillon et donnant une image en 3 dimensions. Les échantillons sont analysés avec différentes tensions d'accélération en fonction de l'échantillon et de la résolution souhaitée. La résolution du MEB permet d'observer des détails de l'ordre du nanomètre. Les échantillons doivent être conducteurs électriquement pour évacuer les charges électriques. Une mauvaise évacuation risque de créer des surcharges qui mènent à la dégradation du matériau. Pour les matériaux non ou peu conducteurs, il est possible d'utiliser de la laque d'argent[18] pour métalliser finement les échantillons tout en conservant leurs morphologies.

Un détecteur est nécessaire pour capter les électrons rétrodiffusés ou secondaires et reconstituer l'image. Plusieurs modes de détection existent en fonction de l'échantillon ou de l'image souhaitée. Une fonction d'analyse chimique est possible (EDX) en utilisant la spectrométrie des rayons X dispersés.

[18] Une laque d'argent une peinture conductrice que l'on dépose au pinceau sur l'échantillon.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Granulométrie laser

Figure 39 Appareil granulomètre laser Malvern mastersizer 3000 [102].

La granulométrie a pour objet l'étude de la répartition statistique de la taille et de la forme de particules [103]. Elle permet dans notre cas d'analyser les particules d'argent que l'on utilise dans les encres conductrices. Cette étude mène à des informations sur la modalité[19] des particules, si elles sont de même taille et avec quelle dispersion. La granulométrie laser décrit la méthode de mesure pour obtenir ces informations.

Nous utilisons un appareil de granulométrie laser Malvern Mastersizer 3000 en voie liquide (Figure 39). Le solvant de dilution sera fonction de la poudre ou encre analysée. Ce granulomètre laser mesure la taille de particule sur une gamme de 0,02 µm à 2 mm. La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident, par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau.

Particules utilisées dans nos formulations

À partir de l'état de l'art du CHAPITRE 1, nous avons sélectionné, auprès du fournisseur Metalor, deux poudres d'argent en forme de flocons (AC-4048, EA-0295) et une poudre quasi sphérique (P554-3). Les fiches techniques détaillées sont en annexe 2.

Les caractéristiques des poudres et leurs prix sont présentés en synthèse dans le Tableau 14 ci-dessous.

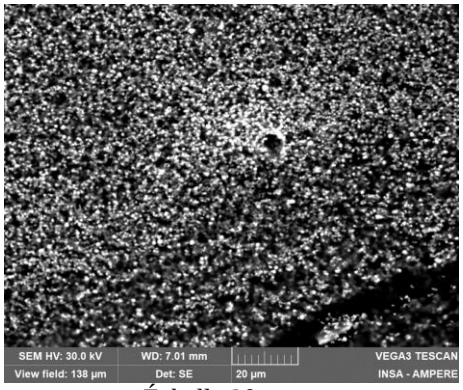
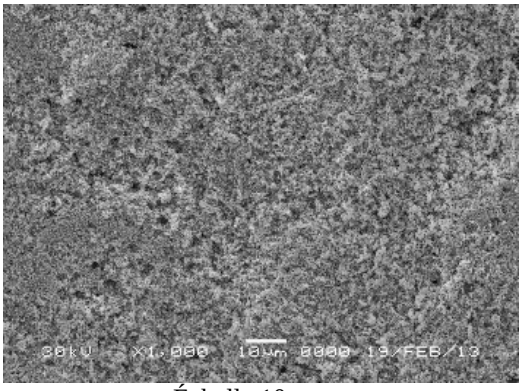
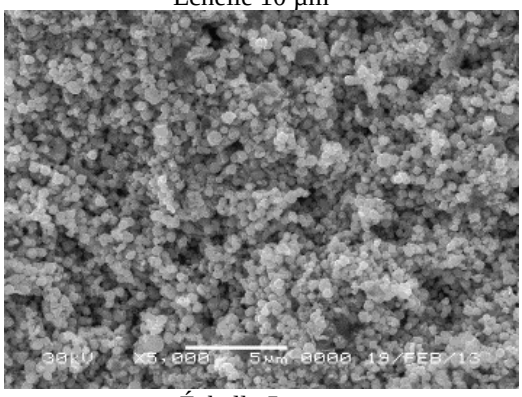
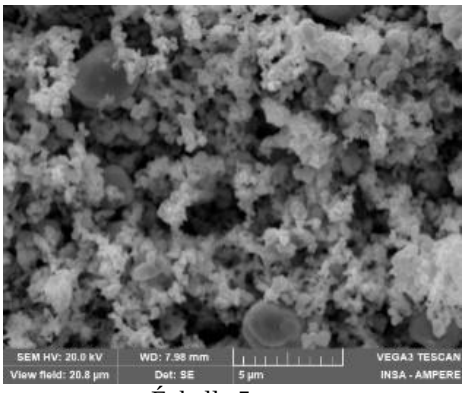
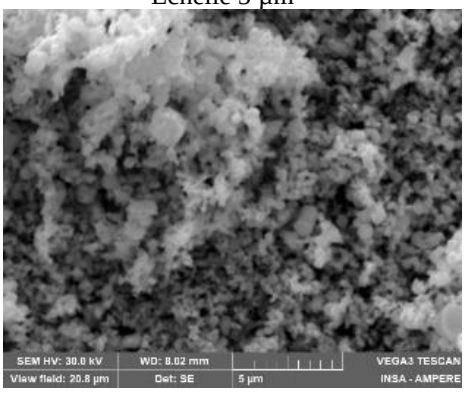
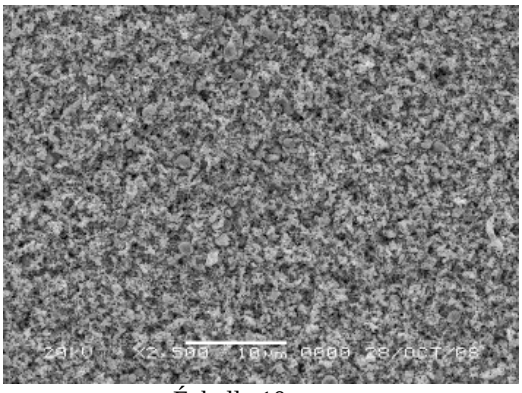
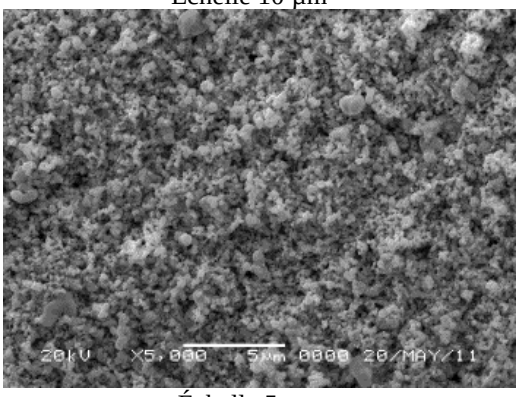
Poudre	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	D100 (µm)	Prix (€/kg)
AC-4048	0,5	1,9	1,6	5,0	913
EA-0295	1,7	5,8	14,2	32	1166
P554-3	0,4	0,7	1,1	1,9	893

Tableau 14 Granulométrie des poudres d'argent METALOR.

[19] La modalité est la distribution statistique de la taille des particules en présence. La distribution d'une poudre est désignée de monomodale si elle correspond à une seule courbe gaussienne (c'est le cas de nos poudres). Une distribution multimodale correspond à l'addition de plusieurs gaussiennes, et donc plusieurs tailles.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

La morphologie des poudres a été caractérisée au MEB Vega 3 Tescan d'AMPERE et les résultats ont été comparés avec les images provenant du fournisseur (Tableau 15).

Poudres	Images laboratoire (MEB Vega 3 Tescan)	Images fournisseur (Metalor)
P554-3	 Échelle 20 µm =	 Échelle 10 µm =  Échelle 5 µm =
AC-4048	 Échelle 5 µm = 	 Échelle 10 µm =  Échelle 5 µm =

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

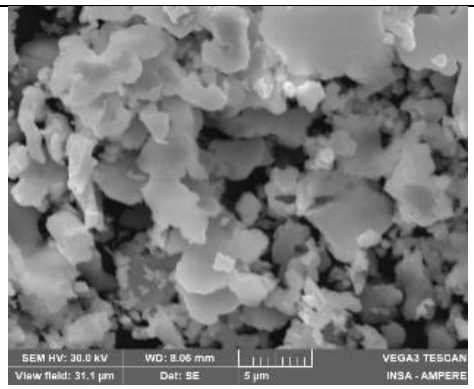
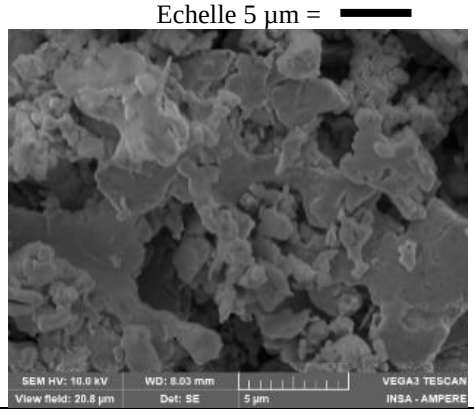
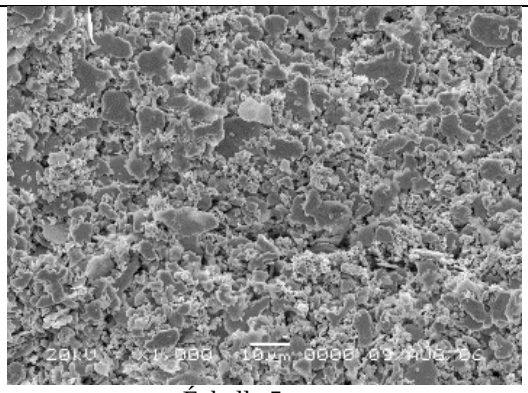
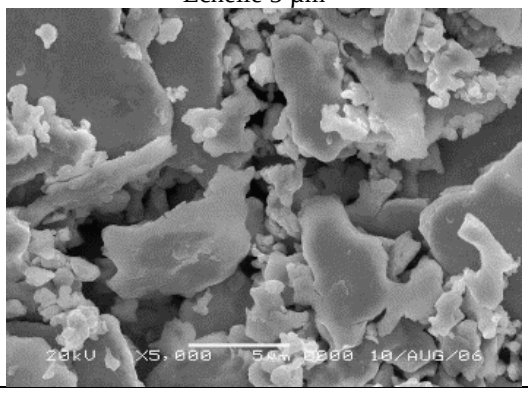
EA-0295	 Echelle 5 µm = 	 Échelle 5 µm = 

Tableau 15 Images MEB des particules d'argent

Les particules sont d'une forme assez irrégulière, avec une forme de flocon peu prononcé

Une forme de flocon affirmée avec des dimensions de l'axe majeur allant de 5 à 15 µm, de l'axe mineur de 1 à 5 µm et une épaisseur de 0,2 à 1 µm

Pour faciliter la lecture et la reconnaissance des poudres d'argent dans nos travaux, nous désignerons les poudres suivant la codification suivante :

- **P554-3 = poudre 0,7 µm**
- **AC-4048 = poudre 1,9 µm**
- **EA-0295 = poudre 5,8 µm**

II.2.2 Liants polymères

Pour réaliser nos formulations, nous avons sélectionné et utilisé plusieurs liants présentés dans le Tableau 16. Ce sont ces liants que nous mélangerons avec un solvant pour réaliser un vernis.

Ces liants se présentent sous forme de granulés ou de poudre. Plusieurs grades d'un même matériau existent en fonction des applications. Nous présenterons plus précisément ces liants dans les CHAPITRES 3 et 4.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Nom	Matériau	Fabricant	Tg (°C)	Désignation
Pearlstick 5715	TPU	Lubrizol	20	Revêtement
Pearlstick 5778 NT1			30	Encre, dispersion de pigment, laques
Pearlstick 5707 F1			27	Cuir synthétique, encre, film
Vinnol L6868	Résine vinylique	Wacker	50	X
Vinnol H30/48M	Résine vinylique acide		65	X
Vylon 240	Polyester	Toyobo	60	X
Desmocoll 540/1	Polyuréthane	Covestro	60	X
PKHP 200	Phénoxy	Huntsman/ Gabriel	X	X
Makrolon 2405	PC	Covestro	144	Grade injection
2003D	Acide polylactique	Nature Works	55	Extrusion et thermoformage
3251D			55-60	Injection
4060D			55-60	Film et carte
Renew 804		Futerro	60	X
Renew 212			X	Grade R&D

Tableau 16 Matières premières des liants

La température de transition vitreuse de ces liants polymères a été pour certains d'entre eux caractérisée par analyse DSC. De même, les teneurs en eau, solvants et autres produits contenus dans les liants peuvent être étudiées par analyse ATG. Ces deux techniques sont présentées ci-dessous.

Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Figure 40 Appareil de mesure DSC TA instruments Q20 [104].

Cette technique de caractérisation mesure les différences de chaleur absorbée (endothermie) ou libérée (exothermie) par un échantillon par rapport à une référence en fonction de la température. Nous utilisons un appareil DSC TA instruments Q20 pour nos mesures (Figure 40).

L'analyse DSC fonctionne en soumettant l'échantillon et une référence à un programme de chauffage ou de refroidissement contrôlé. Lorsque des transitions se produisent dans l'échantillon, telles que la fusion, la cristallisation, la transition vitreuse, la polymérisation ou des réactions chimiques, elles entraînent une libération ou une absorption de chaleur qui sont enregistrées par l'appareil.

Couplé avec l'analyse ATG pour un même cycle thermique, cela permet d'identifier la nature des changements qui s'opère au sein de l'échantillon.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Analyse thermo-gravimétrique ATG

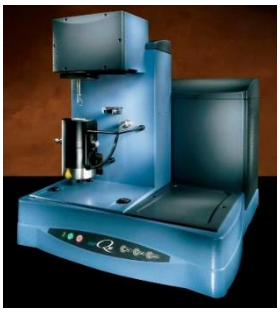


Figure 41 Appareil de mesure TA instrument Q50 [105].

L'analyse thermo-gravimétrique est une technique de caractérisation basée sur la mesure de masse d'un échantillon au cours d'une variation imposée de température.

L'ATG se base sur le principe selon lequel les réactions chimiques et les transformations physiques d'un échantillon peuvent entraîner des variations de masse. On attribuera ensuite ces pertes de masse aux réactions associées. Nous avons utilisé un appareil TA instrument Q50 (Figure 41) pour nos mesures.

Après la tare de la nacelle, on dépose l'échantillon qui sera alors pesé précisément à t=0. La mesure de masse se fait alors en continu dans une enceinte isolée thermiquement, où est placé l'échantillon.

Les résultats sont représentés avec le temps en abscisse et la masse en ordonnée. Les courbes obtenues permettent d'identifier les différentes étapes de décomposition ou de transformation, d'estimer la stabilité thermique d'un matériau, de déterminer les teneurs en eau ou en solvants, et d'analyser les processus de dégradation ou de réaction chimique.

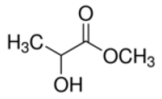
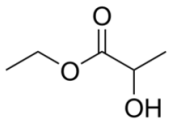
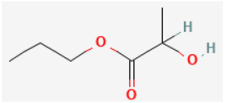
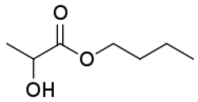
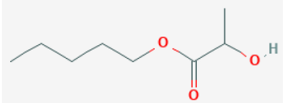
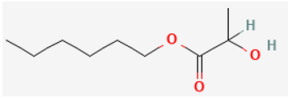
II.2.3 Solvants

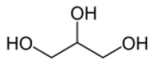
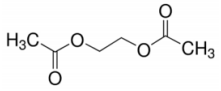
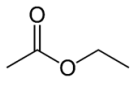
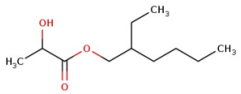
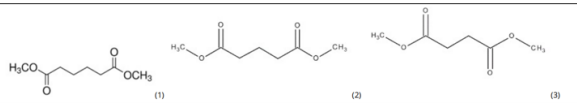
Dans le Tableau 17 on liste les solvants utilisés compatibles avec les liants pour réaliser des vernis. Cela ne concerne pas les solvants utilisés pour le nettoyage des écrans de sérigraphie.

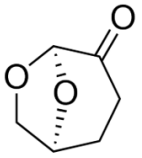
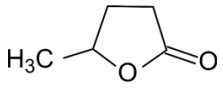
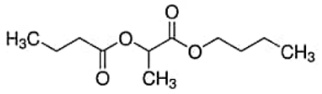
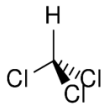
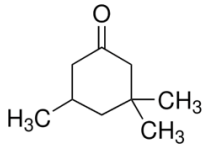
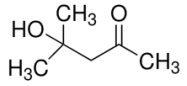
La première ligne du tableau concerne les solvants lactates. Ils sont répertoriés en fonction de leur longueur de chaine et sont de la famille du liant acide lactique (PLA) avec lequel nous travaillons dans le CHAPITRE IV.

Les lignes 2 et 3 sont les autres solvants que nous avons testés et utilisés au cours de nos travaux dans les CHAPITRES III et IV.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Solvant	Lactate de méthyle	Lactate d'éthyle	Lactate de propyle (2-Hydroxypropanoate de propyle)	Lactate de butyle	Lactate de pentyle (amyl lactate)	Lactate d'hexyle
N°CAS	547-64-8 (racémique)	97-64-3 (racémique)	616-09-1	138-22-7	6382-06-5	20279-51-0
Molécule						
Point éclair (°C)(méthode)	49	46,1	68	91	79	100
$T_{éb}$	144	151-155	169	188	226	221
Densité (CNTP)	1,09	1,03	1,0	0,98	1,0227	0,95
P de vap saturante (hPa à 25°C)	4,67	2,2	0,50	0,53	0,0826	0,0333

Solvant	Glycérol	Ethylène glycol diacétate	Acétate d'éthyle	Purasolve EHL 2-ethylhexyl L-lactate	RPDE : ester di-basique : mélange ternaire de Adipate de diméthyle, Glutarate de diméthyle, Succinate de diméthyle
N° CAS	56-81-5	111-55-7	141-78-6	186817-80-1	627-93-0
Molécule					
Point éclair (°C)	199	83	-4	113	100
$T_{éb}$ (°C)	290	186	77,1	243	196-225
Densité (CNTP)	1,26 (17°C)	1,104	0,902	0,954	1,09
P de vap saturante (25°C)	0.0224Pa	0.3hPa	100 hPa	0	0.06 hPa

Solvant	Cyrène : Dihydrolévoglucosénone	Ɣ-valérolactone	Butyl butyryl lactate	Chloroforme	Triméthylcyclohexanone	Diacétone alcool
N° CAS	53716-82-8	108-29-2	7492-70-8	67-66-3	873-94-9	123-42-2
Molécule						
Point éclair (°C)	108	96	113	Aucun	64	58
Téb (°C)	227	208	90	62	188-192	158-162
Densité (CNTP)	1.25	1.05	0.972	1.48	0.887	X
P de vap saturante (25°C)	0.28hPa	0.44hPa	X	212	X	4.01

Patm = 1013 hPa environ

Méthode pour le point éclair : coupelle fermée

Tableau 17 Liste des solvants utilisés dans la thèse.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

II.2.4 Additifs

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé 4 dispersants et un anti-mousse, ces produits sont présentés dans le Tableau 18 et nous retrouvons leur utilisation dans les CHAPITRES III et IV.

Désignation	Nature chimique
Dispersants	
BYK-102	Copolymère avec des groupes acides (COOH) – polymère cationique
BYK-106	Sel alkylammonium à partir d'un ester phosphorique acide polymérique – polymère cationique
Acide stéarique	Acide gras à chaine moyenne – polymère cationique [106]
PVP - Polyvinylpyrrolidone K 30	Polymère non ionique [6]
Anti-mousse	
BYK 057	Solution de polyoléfine

Tableau 18 Additifs utilisés dans les formulations d'encres conductrices.

II.3. Protocole de fabrication des encres

Dans cette partie nous décrivons les étapes expérimentales de la fabrication d'une encre conductrice. Pour ce faire, le vernis doit être produit par mélange d'un liant et d'un solvant. Ensuite, la charge est dispersée et mélangée dans le vernis.

Plusieurs méthodes de mélange sont utilisées. Éventuellement un broyage des particules pour modifier leur morphologie peut être réalisé.

II.3.1 Fabrication du vernis

Pour réaliser nos vernis, nous utilisons une plaque chauffante avec, soit un agitateur magnétique (barreau aimanté) pour les petits volumes et/ou les vernis de faibles viscosités, soit un mélangeur à pâles.

Dans un bécher, le solvant puis le liant sont introduits avec des volumes prédéfinis. Le bécher est chauffé à l'aide d'une plaque chauffante dont la température est régulée. Typiquement, la chauffe est comprise entre 50 et 100 °C[20]. Le vernis est mélangé jusqu'à une complète dissolution du liant puis transféré dans un contenant dédié.

Un parafilm est utilisé pour couvrir le bécher et limiter l'évaporation du solvant.

La prochaine étape consiste à disperser la poudre d'argent dans le vernis suivant différentes méthodes exposées ci-dessous

II.3.2 Méthodes de mélange, dispersion ou broyage

Plusieurs méthodes de mélange, dispersion ou broyage des poudres seront utilisées dans le CHAPITRE 3. Si des additifs sont utilisés dans la formulation, nous les ajoutons également à cette étape de la fabrication.

Nous présentons les appareils utilisés ci-dessous.

[20] Pour éviter des risques d'incendie, les points éclair des solvants utilisés sont vérifiés pour appliquer une consigne de chauffe inférieure.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Mélangeur planétaire Hauschild speedmixer DAC 150 et DAC 150 Vacuum

Ce système va mélanger l'encre en faisant une double rotation de 10 à 2750 tr/min, du contenant (mouvement planétaire), ce qui induit un fort cisaillement dans l'encre. Une mise sous vide est possible avec le DAC 150 Vacuum (Figure 42). La gamme de viscosité acceptable est de 1 à 1000 Pa.s.

Figure 42 Mélangeur planétaire Hauschild DAC 150 [107]

Mélangeur à pâle VELP LH 40L2000RPM

Cet appareil va mélanger la poudre avec le vernis. Il est à régulation mécanique avec différentes tiges de mélange adaptées à la viscosité (Figure 43). Un moteur électrique en prise directe va faire tourner une tige directement plongée dans l'encre ou le vernis. La gamme de viscosité acceptable est de 1 à 50 Pa.s, avec une rotation entre 1 et 2000 tr/min, pour des volumes jusqu'à 40 litres.

Figure 43 Mélangeur à pâle VELP 40L2000. [108]

Sonde à ultrason UP400S de Hielscher (Figure 44).

Appareil d'une puissance de 400 W, fréquence maximum à 24 kHz. Une temporisation est modulable pour les temps neutre et actif.

La cavitation ultrasonique génère un cisaillement élevé qui peut briser les agglomérats et agrégats de particule. La gamme de viscosité acceptable est de 1 à 10 Pa.s, dans des volumes de liquide de 5 à 4000 mL.

Figure 44 Sonde à ultrasons UP400S [109].

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Broyeur tricylindre Exakt 50 (Figure 45)

Cette méthode permet le broyage et le mélange des poudres et des encres. On dépose la matière entre 2 rouleaux, le sens de rotation des deux premiers est opposé, de manière à entraîner la matière à broyer vers le bas, entre les cylindres. En raison du rétrécissement de l'espace rencontré en descendant, la majeure partie de la matière reste initialement dans la zone d'alimentation. La partie qui passe entre les cylindres subit une force de cisaillement élevée en raison de la différence de vitesse de rotation des deux cylindres. La gamme de viscosité acceptable est de 5 à 1000 Pa.s.

Figure 45 Broyeur tricylindre Exakt 50.[110]

II.4. Caractérisation de l'encre avant impression

Comme nous l'avons vu dans le CHAPITRE I la mesure de la viscosité de l'encre est un paramètre essentiel. Sa mesure est réalisée à l'aide d'un rhéomètre.

II.4.1 Rhéomètre

Figure 46 Appareil de mesure rhéologique Haake iQ air [111].

Nous disposons d'un appareil Haake Viscotester iQ air avec une géométrie cône/plan (Figure 46). Avec cet appareil, il est possible de déterminer, pour une température donnée, la limite d'élasticité, la viscosité et la thixotropie d'un fluide. Il est également possible de déterminer, avec un protocole sur mesure, les propriétés viscoélastiques d'une encre.

II.4.2 Protocoles de caractérisations rhéologiques des encres

Nous avons défini 3 protocoles de mesure avec le rhéomètre pour évaluer les capacités d'impression des encres par sérigraphie. Les protocoles sont détaillés ci-dessous.

Protocole 1 : Mesure de viscosité statique

Ce test permet d'obtenir une valeur de viscosité, en Pa.s, sous contrainte de cisaillement statique, et permettre la comparaison des encres entre elles.

Une montée en cisaillement et un palier sont effectués jusqu'à une valeur de 10 tr.min. Cette valeur a été prise comme référence pour la comparaison des encres (utilisée par d'autres fabricants d'encres commerciales).

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

La mesure se déroule en 2 étapes :

1. Montée linéaire du taux de cisaillement de 0 à 100 secondes jusqu'à la valeur de 1 s^{-1}.
2. Taux de cisaillement de 1 s^{-1} linéaire dans le temps de 100 à 200 secondes.

Protocole 2 : Mesure d'une boucle thixotropique

La thixotropie est la diminution de viscosité d'un fluide dans le temps, sous contrainte de cisaillement constant. Nous avons déterminé un test pour mesurer cette propriété.

Ce test consiste à appliquer une contrainte de cisaillement croissante linéaire de 0 à 1000 tr/min, puis de diminuer la contrainte toujours d'une façon linéaire décroissante. Les rampes de montée et de descente doivent être de même pente.

En parallèle à cette contrainte appliquée, la viscosité de l'encre est mesurée pendant tout le cycle. Si la viscosité est similaire au cours de la rampe montée et de la rampe descente, l'encre n'est pas thixotrope. Si une différence de viscosité est observée, les 2 courbes de montée et de descente ne vont pas se superposer, l'aire entre les 2 courbes permet de caractériser la thixotropie. Pour mieux comprendre, un exemple illustre le phénomène en Figure 47.

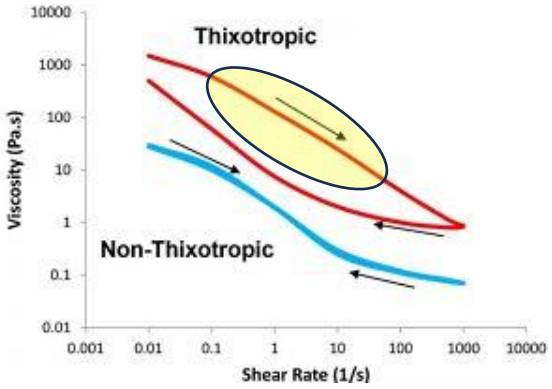


Figure 47 Boucle thixotropique d'une encre thixotropique et non thixotropique. [112]

Concrètement, pour mesurer le comportement thixotropique des encres, on applique un taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$, en s^{-1}) croissant et linéaire dans le temps, ce qui va induire une contrainte de cisaillement (τ, en Pa) sur l'encre. La réponse du fluide est mesurée par sa viscosité (η, en Pa,s), en fonction du taux de cisaillement. Nous n'avons pas d'aire thixotropique de référence trouvée dans la littérature, ainsi nous testerons l'encre DuPont ME603 pour permettre la comparaison (CHAPITRE 4, section IV.3.3.)

3- Protocole 3 : Simulation du procédé de sérigraphie

Le protocole de sérigraphie permet d'approcher les conditions réelles d'impression par une expérience réalisée avec un rhéomètre. Cela permet de tester différentes formulations de manière simple et rapide.

L'idée est de reproduire les différentes étapes du procédé de sérigraphie en appliquant sur une encre les contraintes de cisaillement qu'elle subira réellement pendant l'impression. Cela permet d'analyser le temps de restructuration de l'encre après cisaillement fort, et donc sa capacité à retrouver sa viscosité initiale.

Le protocole de sérigraphie est ainsi reproduit de manière approchée en 3 étapes :

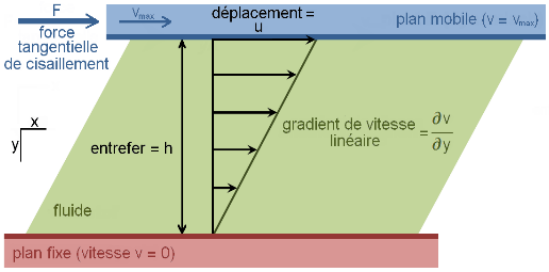
1- Encre sur l'écran → cisaillement de 1 s^{-1} pendant 60 s
2- Impression avec la racle → cisaillement de 200 s^{-1} pendant 30 s
3- Structure qui se relaxe → 1 s^{-1} pendant 2 min

Le cisaillement naturel, c'est-à-dire la contrainte que subit une encre lors de son dépôt et après le raclage, sous l'effet de son propre poids, est estimé à 1 s^{-1}. On retrouve ce cisaillement dans les étapes 1 et 3.

L'étape 2 représente l'action d'impression avec la racle sur l'écran de sérigraphie. La distance entre la racle et la maille est estimée à 250 µm, pour une vitesse de 50 $mm.s^{-1}$, le taux de cisaillement peut

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

être alors estimé à 200 s^{-1}. Pour obtenir cette valeur, on considère le plan mobile, la racle en déplacement, et le plan fixe, le substrat, un schéma est illustré en Figure 48. Alors, il nous est possible d'estimer le gradient de vitesse à partir de l'équation 4 [71].



$$(eq.4) \quad \gamma = \frac{u}{h} = \frac{50}{0{,}25} = 200$$

Figure 48 Schéma de calcul du taux de cisaillement

II.5. Fabrication de dispositifs IME : Moyens expérimentaux

Dans cette partie nous allons présenter les différentes étapes et moyens expérimentaux permettant la fabrication de dispositifs IME.

II.5.1 Le substrat

Le substrat de référence que nous avons utilisé est un film en polycarbonate de 375 µm d'épaisseur (Makrofol DE 1-4 du fournisseur Covestro). Il s'agit d'un film transparent, de qualité optique, développé pour le thermoformage. L'impression d'encre sur ce film est possible. Il peut être aussi surmoulé dans les procédés de surmoulage de film de décoration (Film Insert Molding) ou encore en IME [113].

II.5.2 Encres

Les encres imprimées sont soit des encres développées dans le cadre de cette thèse, soit des encres commerciales. Ces dernières sont listées dans le Tableau 19. Les résistivités sont calculées avec notre protocole en section II.6.2.

Nom	Désignation	Épaisseur moyenne (µm)	Résistivité après recuit (°C/min)
DuPont ME603	Encre conductrice dédiée à l'IME	6,7 7,6	42 µΩ.cm (130/30) 57 µΩ.cm (120/20)
DuPont ME604	Encre conductrice nouvelle génération, après la ME603, dédiée à l'IME	6,4	43 µΩ.cm (130/30) 56 µΩ.cm (120/20)

Tableau 19 Matières premières encres

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

II.5.3 Impression par sérigraphie manuelle

Nos pistes conductrices ont été sérigraphiées à l'aide Table de sérigraphie manuelle – YX 3040 Wenzhou Yingxing Technology Co.Ltd (Figure 49).

Figure 49 Table de sérigraphie manuelle [114].

Cette machine est réglable en distance de hors-contact, Le hors-contact correspond à la distance entre le substrat et la toile, qu'il convient de régler pour optimiser le dépôt de l'encre, pour éviter de coller l'écran et le support, ou que l'encre coule. La zone d'impression est 700x500 mm.

Les écrans de sérigraphie sont réalisés par Encres Dubuit. Les cadres sont en métal, avec un tissu du fournisseur Saati de taille de maille variable en polyester (les références de tissu sont présentées en annexe 9). Les encres sont tendues selon les normes du fournisseur avec une inclinaison de 20 degrés. Le masquage se fait avec soit une émulsion ou des capillaires. L'épaisseur des capillaires se fait en fonction de la maille, mais généralement comprise entre 20 et 27 µm d'épaisseur pour des mailles comprises entre 77 et 120 fils par cm^2. Les capillaires sont de la marque Saati type supersharp.

II.5.4 Machine de microdépôt (dispensing) des colles lors du report de composants

Après sérigraphie des pistes conductrices du circuit, le report des composants électroniques est réalisé manuellement en utilisant des colles conductrices et des colles structurales qui permettent respectivement de connecter les composants aux pistes conductrices et de les maintenir sur le substrat.

Les colles conductrices et structurales, issues du commerce, utilisées dans le cadre de ce travail, sont présentées dans le Tableau 20. On notera aussi la présence d'une colle en développement chez Encres Dubuit (en dehors du cadre de ce travail).

Nom	Désignation
DuPont ME902	Colle conductrice pour l'IME
Dubuit conductive adhesive	Colle conductrice en développement pour l'IME
Electrolube SMA	Colle structurale pour l'électronique

Tableau 20 Colles conductrices et structurales pour la réalisation de dispositif IME.

Pour le dépôt des colles conductrices et structurales, nous avons utilisé une machine de micro-dépôt CIF CMS 450 Dotty (Figure 50). Cet appareil de dosage utilise de l'air sous pression, qu'il va pulser dans une seringue contenant la colle. Le réglage du temps et de la pression d'air permet de déterminer un volume. L'application du point de colle se fait manuellement.

Figure 50 Machine de microdépôt CIF CMS 490 Dotty.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Lors de la fabrication du circuit, des étapes de séchage des encres et colles sont nécessaires. Différentes étuves ont été utilisées.

II.5.5 Étuves de séchage des encres

Pour le recuit des encres, nous utilisons une étuve à convection forcée Memmert UF30. Cet appareil de 32 L permet une consigne de température jusqu'à 300 °C.

Figure 51 Étuve Memmert UF30 [115].

Pour le séchage de nos granulés de PLA, nous utilisons une étuve sous vide France étuves, modèle XFL020 d'une capacité de 20 L, température maximum de 200 °C et de vide jusqu'à environ quelques mbars (Figure 52).

Figure 52 Étuve sous vide France Étuves XFL020 [116].

Après avoir fabriqué un circuit fonctionnel sur notre film en 2D, il est nécessaire de le thermoformer.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

II.5.6 Thermoformage des substrats imprimés

La machine de thermoformage utilisée dans ce travail est un CR Clarke, modèle Vacuum Former 1820 (Figure 53). Elle est réglée à 190 °C pour le thermoformage du PC. La dimension des films est 270 x 240 mm avec un cadre de réduction dédié, ou de 508 x 458 mm avec le cadre machine. Le moule a une hauteur maximum de 305 mm. Quatre zones de chauffe avec réglage de température indépendant, d'une puissance de 3400W en 220 volts sont prévues. La pompe à vide permet d'atteindre une pression de 0,83 bar. Le principe de thermoformage est expliqué dans le CHAPITRE 1, section I.2.5..

Figure 53 Machine de thermoformage CR Clarke.

II.6. Caractérisations des pistes et circuit imprimés

Après la fabrication de nos circuits imprimés en 2D puis après thermoformage en 3D, il est nécessaire de caractériser nos circuits. Ces mesures concernent :

1 La visualisation des pistes et la mesure de leur épaisseur.
2 La résistance électrique des pistes conductrices, après sérigraphie et séchage.
3 La résistance électrique des pistes après l'étape de thermoformage.
4 La tenue des composants après report.
5 L'adhésion des pistes conductrices sur le substrat.

II.6.1 Visualisation des pistes et mesure de leur épaisseur : Microscopie 3D numérique & sonde confocale

Figure 54 Matériel Hirox RH-2000 et sonde NPS. [117]

Afin de mesurer l'épaisseur des pistes conductrices, nous utilisons un microscope numérique Hirox RH-2000 et le logiciel MountainView pour les observations à l'échelle microscopique, avec des capacités de grossissement de x 35 à x 2500, avec un éclairage intégré. La machine et le logiciel permettent la reconstitution numérique 3D des surfaces, couplés avec une fonction de scan de surface.

Combinée à cette instrumentation, une sonde confocale NPS (Nano Point Scanner) est disponible. Cette sonde est un capteur confocal combiné à la table motorisée de haute précision du microscope. Elle permet de mesurer une altitude submicronique sur presque tout type de surface sans aucun contact avec l'échantillon. Notre sonde est le modèle NP3 avec une amplitude de mesure de 1400 µm, une pente maximale de l'échantillon de 25°, une résolution latérale de 2,6 µm et verticale de 500 nm.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette sonde peut être perturbée par l'argent contenu dans les encres conductrices, dispersant le faisceau lumineux dans toutes les directions. Il conviendra donc de coupler nos résultats avec l'analyse optique au microscope. Néanmoins, pour des substrats conventionnels, réfléchissant uniformément le faisceau, la sonde confocal peut être utilisée sans incertitude.

II.6.2 Résistance et résistivité électrique des pistes conductrices, après sérigraphie et séchage

Pour la mesure de la résistivité d'un conducteur, la méthode dite des quatre pointes est souvent utilisée (Smits [118] et Topsoe [119]).

Elle consiste à utiliser quatre pointes permettant d'établir des points de contact avec le conducteur. Les deux pointes extrêmes permettent de faire passer un courant dans le conducteur, les deux pointes centrales permettant de mesurer la différence de potentiel entre ces pointes. (Figure 55)

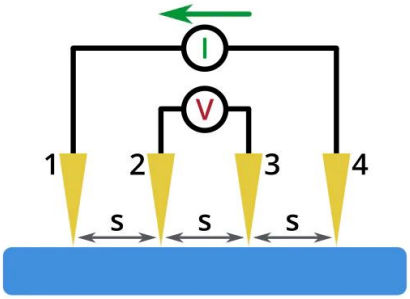


Figure 55 Schéma de principe de la mesure 4 pointes [120]

La résistance entre les pointes 2 et 3 se calcule alors selon la loi d'Ohm.

La déduction de la résistivité est possible si la mesure est effectuée sur une couche mince conductrice homogène dans laquelle la résistivité est uniforme : la répartition des courants n'est pas dépendante du matériau conducteur. Il est alors possible de calculer la résistivité de la couche en connaissant ses dimensions.

Dans le cas des encres conductrices, la conduction reposant sur des « chemins » de conduction au sein de la couche, ces modèles ne peuvent être appliqués.

Afin d'estimer la résistivité de nos pistes d'encre, nous avons dans un premier temps mesuré la section d'une piste, soit l'aire en coupe de la piste, sur une longueur l=s (Figure 55), correspondant à la distance entre les pointes centrales (pointes 2 et 3 sur la Figure 55), en utilisant le microscope optique Hirox.

La mesure de la résistance de cette piste est réalisée à l'aide d'un multimètre Keithley 2450 (Figure 56), et notre banc de mesure quatre pointes couplé à un ordinateur. Le logiciel Rezist (développé par MicroWorld) permet d'utiliser l'appareillage et d'obtenir la mesure de la résistance.

Figure 56 Unité de source et mesure Keithley 2450 [121].

Connaissant la distance entre les deux pointes centrales l (cm), la section de la piste S (cm^2) et ça résistance de la piste R (Ω), la résistivité (µΩ.cm) peut être estimée avec l'équation suivante :

$$\rho = \frac{RS}{l}$$

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette mesure reste une estimation de la résistivité, sachant que les pointes s'indentent dans l'encre conductrice et que la prise de contact n'est pas toujours reproductible. Il est souvent plus pertinent de réaliser la mesure directement en utilisant des pointes de touche et un multimètre de précision (Keithley 2000) et de mesurer la résistance entre deux points de la piste dont la distance est connue. Des pistes dédiées à ce type de mesure ont été sérigraphiées afin de répéter les mesures pour minimiser les incertitudes de mesure de la résistivité (Figure 57).

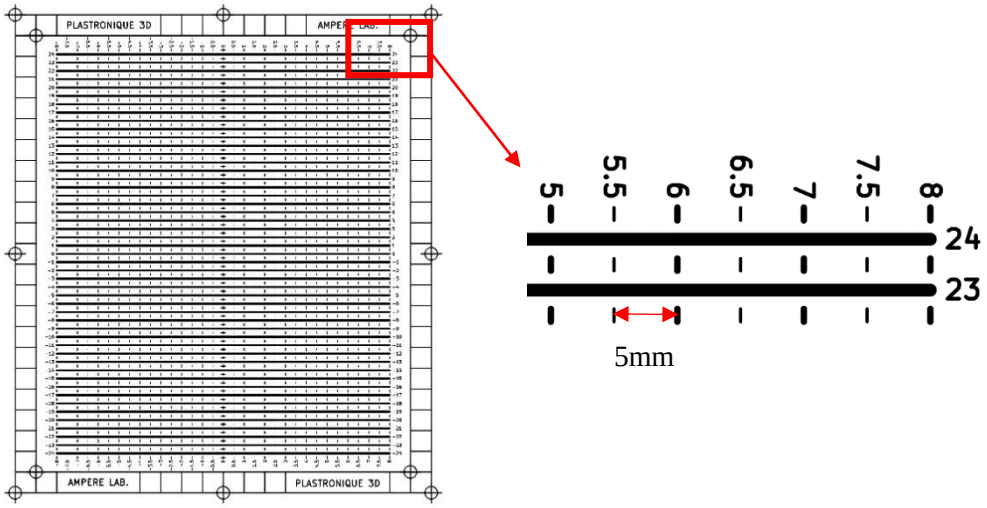
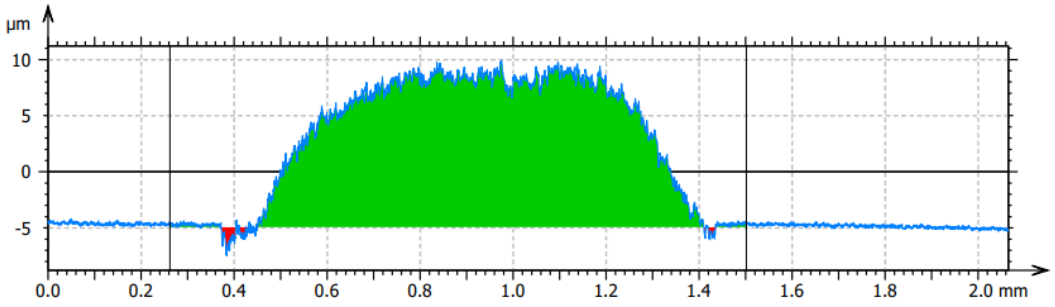


Figure 57 Motif géométrique pour l'écran de sérigraphie dédié à la caractérisation des encres conductrices

Commentaire : Lors de l'impression d'une piste avec une encre conductrice, le profil de la piste en coupe perpendiculaire représente généralement un demi-cercle (Figure 58). La mesure de la section d'une piste est donc une valeur d'aire plus précise que l'expression d'une épaisseur de piste. L'épaisseur d'une piste est une valeur crête (ex : le sommet d'une montagne), mais ne représente toute la surface d'impression de l'encre sur le substrat.

Avec l'outil sonde confocal, il est permis de mesurer précisément la géométrie de la piste (aire, hauteur maximale, rugosité, défaut d'impression) afin de déterminer une valeur volumique plus précise que la simple expression de l'épaisseur de piste.



Paramètres	Valeur	Unité
Profondeur maximale	2.712	µm
Aire du trou	84.70	µm²
Hauteur maximale	14.73	µm
Aire du pic	9970	µm²

Figure 58 Mesure de profil d'une piste en encre conductrice, acquise avec une sonde profilométrique NPS NP3 et visualisée avec le logiciel MoutainView.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Remarquons que de nombreux fabricants d'encre donnent des valeurs de résistance (R) en Ω.□ (ou Ω.sq).
Cette unité est utilisée pour la caractérisation de la résistivité des couches minces uniformes. Si on considère un parallélépipède d'épaisseur e (cm), de largeur a (cm) et de longueur b(cm), sa résistance sera donnée par l'équation suivante :

$$R = \rho \frac{b}{ea}$$

Si la surface de la section du conducteur est un carré alors a=b et $R = \frac{\rho}{e}$

Cette unité est homogène à une résistance (en Ohm).

II.6.3 Résistance électrique des pistes après l'étape de thermoformage.

La caractérisation des encres après thermoformage présente un défi en raison des déformations 3D. Pour surmonter ce problème, un protocole de mesure à deux pointes a été développé. Ce protocole permet de mesurer l'évolution de la résistance des pistes après thermoformage, même en présence de fortes déformations.

Un appareillage de mesure est développé à l'aide d'un multimètre Keithley 2000 avec 2 fils à embouts pointes, d'un ordinateur et d'un logiciel développé par l'équipe plastronique (Figure 59). Un programme spécifique a été développé avec le logiciel Labview pour permettre la communication entre l'ohmmètre et l'ordinateur, permettant ainsi l'acquisition des résistances électriques des pistes et leur enregistrement direct sous forme de fichier texte.

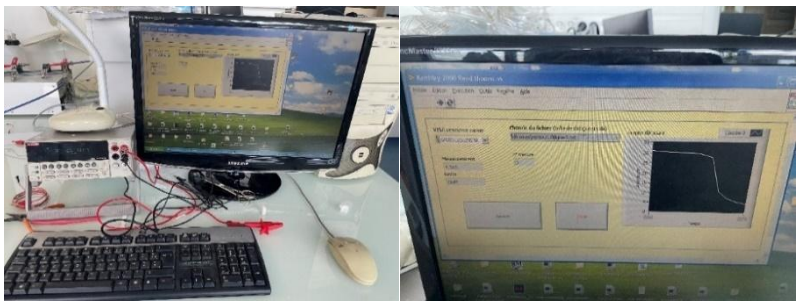


Figure 59 Appareillage d'acquisition des mesures de résistance.

Une évolution de la méthode de mesure au cours de la thèse nous amène à définir 2 mesures distinctes :

Méthode 1 - Nos premiers travaux avaient seulement une mesure aux extrémités des pistes d'encre conductrice.

Avant thermoformage, la résistance électrique est relevée pour chaque piste.

Après thermoformage, nous venons analyser les pistes une à une pour voir si elles sont passantes électriquement ou non. Dans ce dernier cas, elles sont considérées craquées. Dans le cas où la piste est passante, une mesure de la résistance de la piste est faite.

Méthode 2 - Dans un deuxième temps, afin d'estimer la variation de résistance le long de la piste due à la déformation du substrat, nous avons utilisé la méthode suivante[21] :
Le motif de pistes utilisé est représenté à la Figure 57. La résistance est mesurée par section de 5 mm sur chaque piste, avant et après thermoformage en utilisant le multimètre Keithley 2000 interfacé avec un ordinateur et un logiciel sous LabVIEW.

[21] L'évolution de la méthode de mesure électrique nous amène à effectuer 50 mesures par piste, multipliées par 49 lignes, soit 4900 mesures avant et après thermoformage. Cela nécessite environ 3 jours de travail pour un film sérigraphié.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Un outillage de thermoformage 3D a été spécialement développé (Figure 60a). L'outillage est en aluminium avec une finition polie satinée pour minimiser les frictions avec le film et maximiser la conductivité thermique. Le cône est étagé avec différents rayons de courbure R_i de 5 à 30 mm (Figure 60b). Nous obtenons après thermoformage des échantillons imprimés et thermoformés comme en Figure 60c).

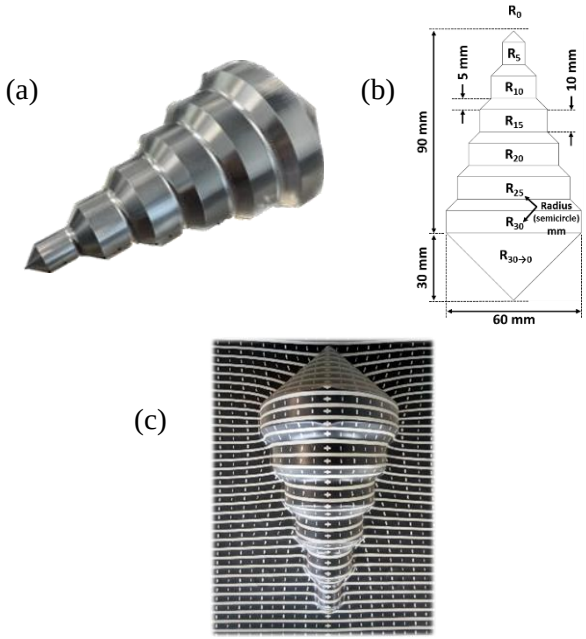


Figure 60 : (a-b) demi-cône étagé en aluminium, avec rayons de courbure de 5 à 30 mm ; (c) film PC sérigraphié et thermoformé sur l'outillage en 3D.

La mesure de la résistance est effectuée tous les 5 mm à l'aide d'une pince de type "crocodile" fixée à l'extrémité d'une piste et d'une pointe de mesure placée manuellement. Cette méthode permet de définir la résistance de chaque segment de piste de 5 mm par soustraction.

Après l'impression et le recuit des encres, des mesures sont effectuées sur plusieurs lignes d'une impression. Si les valeurs de résistance de chaque segment sont dans le même intervalle à 15 %, l'impression est considérée comme homogène et exploitable. Cet écart-type de 15 % est jugé acceptable compte tenu des incertitudes de mesure inhérentes à l'acquisition manuelle des données et à l'impression manuelle. Ce protocole est répété pour chaque impression et chaque encre.

Après le thermoformage, la même méthode est utilisée pour mesurer localement la résistance de chaque segment des pistes.

II.6.4 Mesure de l'adhérence des composants reportés :

Après avoir mesuré les résistances électriques de nos encres, nous caractérisons l'adhérence des composants reportés sur le circuit en 2D. Nous avons utilisé une machine de pelage, dit « bond tester ».

Machine de pelage

Nous avons utilisé une Machine XYZTech Condor Sigma. Le test de cisaillement, ou pelage est une caractérisation mécanique de l'adhésion des colles.

Il est effectué avec un outil qui permet d'appliquer une force sur un composant CMS collé et de la mesurer précisément sa valeur au moment de l'arrachement du composant.

Avec le microscope Hirox RH-2000, on détermine où le faciès de rupture se localise : au niveau du substrat, de la colle ou du composant. La surface de rupture (faciès) d'arrachement est déterminée.

Le paramètre caractéristique est le quotient de la force exercée au moment de l'arrachement par la surface de rupture.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

En détaillant un peu le protocole expérimental : un stylet dont l'extrémité mesure 200 µm est mis en contact avec le composant CMS dont on veut connaitre l'adhésion sur le circuit. Le stylet est alors déplacé, poussant latéralement le composant. Ceci entraîne un cisaillement de la colle conductrice qui maintient le composant sur le circuit jusqu'à sa rupture (Figure 61). Un capteur de force permet de mesurer la force appliquée sur le composant durant le déplacement du stylet et d'en déduire des courbes contrainte-déplacement en cisaillement.

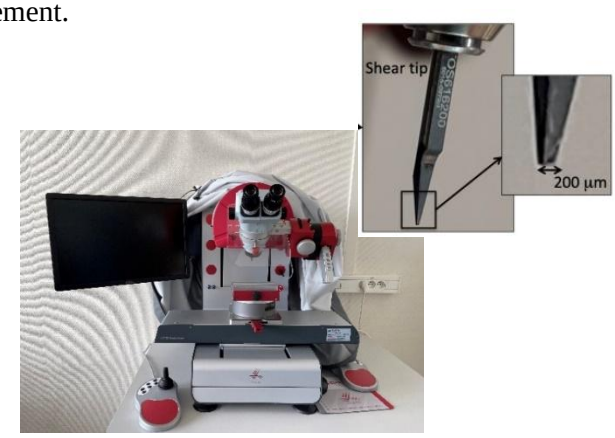


Figure 61 Machine de pelage XYZ Condor Sigma

et l'outil spatule pour l'arrachement.

II.6.5 Adhésion des pistes conductrices sur le substrat : Scotch test

Si par exemple, nous remarquons que l'encre se décolle du substrat lors du test de pelage, c'est que l'adhésion de l'encre n'est pas suffisante. Pour éviter ces problèmes, toutes les encres formulées sont testées avec le scotch test préalablement au report de composants.

La mesure de l'adhésion des pistes conductrices peut être réalisée à l'aide d'un ruban adhésif collé sur le substrat et les pistes conductrices, puis arraché, pour constater si les pistes sont demeurées sur le substrat. Pour être mise en œuvre, l'encre est préalablement imprimée sous la forme d'un patch carré et recuit dans les conditions habituelles. Ce test est uniquement qualitatif et peut être mis en œuvre facilement et rapidement.

Ce test normalisé (norme ISO 2409) se déroule de la façon suivante :

À l'aide d'un couteau spécifique à 6 lames et de ruban adhésif 2525 Scotch, des lignes sont creusées dans le carré d'encre de manière à former une grille et l'encre est arrachée rapidement et verticalement à l'aide de l'adhésif selon un angle de 45° avec la grille.

Le pourcentage d'aire (de carré) de la grille arrachée ou déformée permet de déterminer la qualité de l'adhésion selon la classification de la norme (catégories 0 à 5 récapitulées dans le Tableau 21).

Par la suite, sauf indication contraire, toutes les pistes conductrices sont en catégorie 0.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

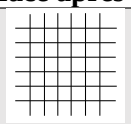
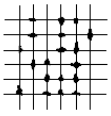
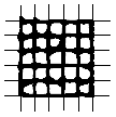
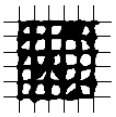
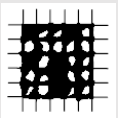
Catégories	Description	Apparence de la surface après test
0	Les coins de découpe sont propres. Aucun carré de la matrice ne s'est décollé.	
1	Décollement de petits flocons d'encre à l'intersection des lignes de coupe. Moins de 5% de la surface du quadrillage est affecté.	
2	La couche d'encre s'effrite sur les contours et/ou à l'intersection des découpes. La surface du quadrillage affectée est comprise entre 5% et 15%.	
3	La couche d'encre se décolle sur les bords de découpe partiellement ou totalement en larges bandes, et/ou elle s'effrite partiellement ou totalement en différents endroits des carrés. 15% à 35% de la surface du quadrillage sont affectées.	
4	La couche d'encre se décolle le long des bords de découpe en larges bandes et/ou des carrés sont partiellement ou totalement arrachés. La surface du quadrillage affectée est comprise entre 35% et 65%.	
5	Tout degré d'arrachement supérieur à la catégorie 4.	/

Tableau 21 Caractérisation d'arrachement selon la norme 2409.

II.7. Presses à injecter (étape de surmoulage)

La dernière étape de surmoulage nécessite une presse à injecter. Nous avons utilisé 2 modèles de presses dans nos travaux en fonction des caractérisations souhaitées.

II.7.1 Presse hydraulique

Presse hydraulique BOY 35 E – pression d'injection max 2700 bars. La BOY 35 E est une machine à injecter à vis alternative entièrement hydraulique, à quatre colonnes, avec unité de fermeture à deux plateaux et unité d'injection pivotante.

Figure 62 Presse BOY 35 E[122].

Avec cette machine, un moule avec une empreinte carrée est toujours utilisé. Il s'agit d'un moule de dimensions 100 x 100 mm avec injection au centre du carré (Figure 63). L'épaisseur du moule est variable entre 0,5 mm et 6 mm en fonction de la course de déplacement de la partie mobile du moule.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 63 Photos du moule carré

II.7.2 Presse électrique

Cette presse est électrique de marque Billion, modèle Select 200, d'une capacité de 40 à 600 tonnes. Elle est d'une grande précision de déplacement : servomoteur synchrone, courroies de transmission, vis à rouleaux satellites et vis à bille.

Figure 64 Presse à injecter Billion Select 200 [123].

Un moule positif plaque monté sur la presse Billion, de dimensions 100 x 150 x 3 mm est utilisé. Ce moule comporte deux points d'injection sur la tranche, sur un côté court ou sur un côté long, mais seulement avec un point d'injection à la fois (Figure 65). Ce moule nous permettra notamment de réaliser un démonstrateur (Cf. CHAPITRE 5).

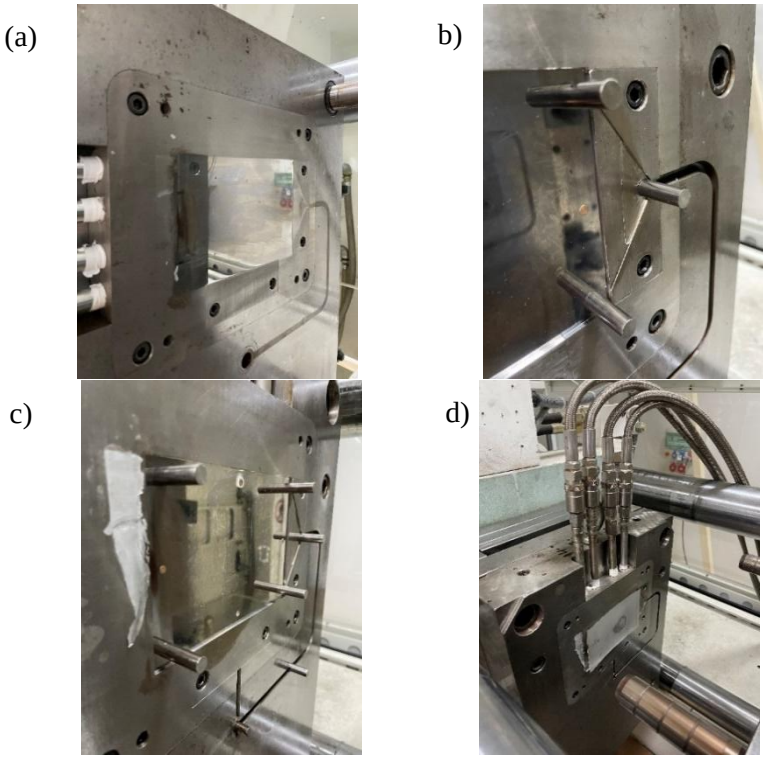


Figure 65 Moule plaque 2D 3 mm d'épaisseur : partie fixe mâle (a), nappe d'injection (b), partie mobile femelle (c) et (d).

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Après l'étape de surmoulage, la fabrication de nos dispositifs est terminée. Néanmoins il est nécessaire de contrôler les pièces produites ; en particulier si les circuits n'ont pas été endommagés par l'étape de surmoulage. En effet le surmoulage peut entraîner un délavage des encres, leur déformation, un déplacement des composants allant jusqu'à leur arrachement.

Afin d'évaluer l'action du surmoulage sur les encres imprimées, nous avons mis au point un protocole de test présenté dans le paragraphe suivant.

II.7.3 Évaluation du surmoulage des encres

Avec le moule carré de la presse électrique, nous testons le délavage de l'encre. Pour cela, un écran de test pour sérigraphie a été réalisé (Figure 63). Il est constitué d'un quadrillage de 20 cm par 23 cm, avec un écart de 10 mm entre les lignes horizontales et verticales, d'une largeur de 500 µm. Ce quadrillage est doublé d'une seconde grille de lignes de maille 5 mm, de largeur de ligne de 250µm. Le motif est illustré en Figure 66.

Le design du quadrillage permet d'évaluer facilement si une encre se déplace sous le flux de matière lors du surmoulage. Les 2 largeurs de ligne permettent de caractériser la résistance des encres sous le flux de matière, en fonction de la quantité déposée.

Si après le surmoulage, les contours d'une ligne ne sont pas nets ou effacés, il est possible de définir un degré de délavage par comparaison avec notre écran de référence et sur les dimensions des délavages.

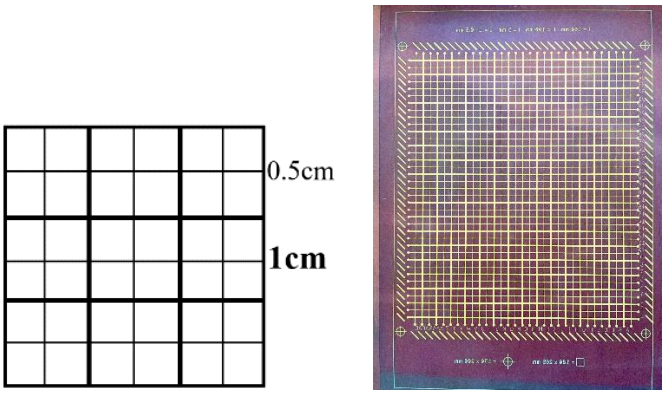


Figure 66 Schéma et écran du motif quadrillage utilisé pour tester les encres en surmoulage.

Pour tester le surmoulage de nos encres, nous avons défini deux protocoles :

1. Le premier protocole (Protocole 1) est dit « prévenant », car les conditions d'injection sont favorables à la tenue des encres : vitesse d'injection lente, pression d'injection basse et forte épaisseur de surmoulage.

Avec le moule carré, l'épaisseur de l'empreinte est réglable avec la course de l'empreinte femelle sur une distance de 500 µm à 4mm.

2. Le deuxième protocole (Protocole 2), est dit « sévère » avec des conditions d'injection plus difficiles pour les encres : vitesse d'injection rapide, pression d'injection élevée, faible épaisseur de surmoulage (ce qui rapproche le point d'injection du film imprimé).

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Les conditions d'injection sont détaillées en Tableau 22. La machine d'injection est une machine électrique BOY35E avec un moule rectangulaire 100 mm x 80 x 2,5 mm réglable en température Figure 62, Figure 63).

	Protocole 1	Protocole 2
T matière (°C)	285	285
T moule (°C)	85	85
Pression maintien (Bar)	70	70
Course de la vis (mm)	60	30
Vitesse d'injection (mm.s)	60	160
Pression d'injection (bar)	130	210

Tableau 22 Conditions d'injection pour les 2 protocoles.

II.8. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les méthodes et moyens de fabrication des encres et dispositifs IME. Les protocoles de caractérisations électriques et mécaniques des circuits ont été présentés.

Dans le CHAPITRE III, ces moyens et méthodes seront utilisés pour formuler et caractériser nos encres à toutes les étapes du procédé IME.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE III : DÉVELOPPEMENT, ANALYSE ET CARACTÉRISATION D'ENCRES CONDUCTRICES

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

III.1. Introduction

Après avoir présenté dans le CHAPITRE I les différentes étapes de la fabrication d'objet plastronique en utilisant le procédé IME, puis les moyens expérimentaux à notre disposition, nous allons dans ce chapitre rentrer dans le cœur de notre sujet : le développement d'encre conductrice pour l'IME. **Ce chapitre présente nos résultats expérimentaux.**

Une encre conductrice pour IME doit présenter au moins quatre caractéristiques essentielles :

1. **La recherche de la meilleure conductivité électrique.**
2. **La caractérisation du thermoformage des encres.**
3. **La rhéologie des encres, en accord avec la sérigraphie.**
4. **L'adhésion des encres sur substrat PC.**

Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de la charge sur la conductivité de nos encres. Nous étudions en lien avec cette propriété électrique : le taux de charge, le mélange de particules et la technique de mélange et de dispersion.

Dans un deuxième temps, nous étudierons l'influence de la matrice organique sur les résultats de thermoformage à l'aide d'un protocole de mesure électrique 2D et 3D.

Dans un troisième temps, la rhéologie de nos encres conductrices est étudiée en lien avec l'impression par sérigraphie. La rhéologie est présentée en 3^{e} étape pour faciliter la compréhension du développement de nos encres conductrices, en effet les formulations testées sont développées dans un premier temps pour la conductivité et le thermoformage qui sont des objectifs prioritaires, ensuite la rhéologie est plus facilement adaptable si nécessaire, après caractérisation rhéologique.

Enfin, l'adhésion de nos encres est caractérisée sur substrat PC.

Les conditions d'impression sont exprimées en introduction de chaque partie. Les mailles d'impression sont de référence 110/40 par défaut, ou 90/40 lorsqu'un dépôt d'encre plus important est nécessaire, généralement quand l'encre est très visqueuse et/ou fortement chargée en particule.

III.2. Méthodes de préparation des encres, impression et recuit

Pour formuler nos encres conductrices, nous commençons par la fabrication du vernis. Le liant et le solvant sont sélectionnés et les quantités sont préalablement déterminées ; puis mélangés selon le protocole présenté en section II.3.1..

Dans le vernis, la poudre d'argent est ajoutée puis mélangée, par défaut, à la spatule[22]. Nous verrons d'autres méthodes de dispersion dans ce chapitre.

Les matières premières de nos encres sont détaillées dans le CHAPITRE II, section II.2..

L'encre réalisée est ensuite imprimée sur substrat PC Covestro DE 1-4 (section II.5.1) et séchée en étuve pendant une durée et une température déterminées (section II.5.5.).

[22] La spatule est utilisée pour mélanger manuellement le vernis et les particules conductrices pour obtenir une encre rapidement, avec des petits volumes d'encres, entre 10 et 30 mL.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

III.3. Premières formulations d'encres conductrices

Dans un premier temps, notre première formulation a été basée sur l'analyse de différents brevets et articles scientifiques [19] [75] et sur les connaissances d'Encres Dubuit.

Cela nous a conduits à notre première formulation, détaillée au Tableau 23, dont le nom AgVi68-40-60 reprend la composition de l'encre, 40 % de liant dans la matrice organique et le taux de charge en argent, 60%.

L'encre AgVi68-40-60 a été imprimée par sérigraphie avec une maille 110/40 puis séchée en étuve à 130 °C pendant 30 min. La résistivité a été calculée selon le protocole en section II.6.2..

Encre	Charge (60 %)	Liant (16%)	Solvant (24%)	Résistivité (µΩ.cm)
AgVi68-40-60	60 % argent 1,9 µm	Vinnol L6868	Triméthylcyclohexanone (TMC-ON)	65,5 ± 2,7

Tableau 23 Formulation de la première encre conductrice AgVi68-40-60 (pourcentage massique).

Le liant Vinnol L6868 est un liant polymérique vinylique recommandé par Encres Dubuit. Le solvant triméthylcyclohexanone (TMC-ON) est un solvant proche du cyclohexanone qui permet de dissoudre le liant Vinnol L6868, il nous a été recommandé par Encres Dubuit également.

Suite à notre état de l'art du CHAPITRE 1, nous avons sélectionné des flocons d'argent Metalor AC-4048 (poudre 1,9 µm).

Après avoir formulé cette encre, nous voulons l'améliorer en termes de performances électriques. Nous étudions sa conductivité électrique en fonction de la charge d'argent dans la partie suivante.

III.4. Conductivité électrique

La conductivité électrique des encres est le premier objectif que nous nous sommes fixé. Nous étudierons l'influence de la charge conductrice dans l'encre (quantité, forme, taille) et la quantité de liant dans le vernis, sur la conductivité électrique. Pour mener à bien l'étude de cette caractéristique, un protocole de mesure a été développé (Cf. section II.6.2.).

Tout d'abord, on étudie **la quantité de charges sur les performances électriques**, on s'attend à observer le seuil de conductivité, que nous avons défini au cours du CHAPITRE I, section I.4.2.b).

Nous nous attendons également à observer un seuil différent avec l'utilisation des 2 particules d'argent, dû à leur forme et leur taille différente.

L'argent est un matériau très coûteux et connaitre la relation entre résistivité électrique et quantité de particules nous permettra de proposer une encre à un prix compétitif avec le juste compromis performance/ coût.

III.4.1 Effet du taux de charge sur les propriétés électriques

À partir de notre première formulation, nous avons mené des expériences en utilisant des encres avec :

- **Des taux de charge variant de 0 à 80 % massiques d'argent.**

Ces taux ont été testés par palier de 10 %. Autour du seuil, nous avons effectué des tests supplémentaires avec un palier de 5 % (35 % et 45 % massique) pour des caractérisations électriques plus précises.

- Un vernis composé d'un liant Vinnol L6868 et du solvant TMC-ON. Le rapport entre liant et solvant est toujours le même, en base 100, il est composé de 30 % massique de résine vinylique Vinnol L6868 et de 70 % de solvant triméthylcyclohexanone (TMC-ON).

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

La formulation générale des encres est présentée dans le Tableau 24. Enfin, toutes les impressions ont été réalisées avec une maille polyester 90/40 et ont été séchés à 130 °C pendant 30 minutes. Après, une mesure de conductivité (Cf. section II.6.2) est réalisée pour chaque encre et détaillée dans le Tableau 25 et la Figure 67. Pour obtenir nos valeurs de conductivités, 4 points de mesure sur 4 pistes différentes, sur une seule impression, ont été obtenus et moyennés. Des images microscopiques et des mesures d'épaisseur ont été réalisées avec les particules de 0,7 µm, elles sont présentées en annexe 10.

Par rapport à notre première formulation (section III.3.), la quantité de liant dans le vernis est différente au cours de cette expérience, avec 30 % contre 40 % dans notre première formulation. Ce choix a été nécessaire pour permettre une plus faible viscosité avec les encres fortement chargées en particules d'argent.

Encres formulées			
Argent compris entre 0 et 80 % massique		Vernis compris entre 100 et 20 % massique	
Poudre 1,9 µm	Poudre 0,7 µm	Liant (30 %)	Solvant (70 %)
		Vinnol L6868	TMC-ON

Tableau 24 Formulation des encres conductrices à taux de charge variable.

Taux de charge (%)	**Résistivité 1,9 µm (µΩ.cm)**	**Résistivité 0,7 µm (µΩ.cm)**
0	Indétectable	
10	$7.10^6 \pm 18.10^6$	$10.10^6 \pm 5.10^6$
20	$17.10^6 \pm 11.10^6$	$7.10^6 \pm 1.10^6$
30	$21.10^6 \pm 14.10^6$	$10.10^6 \pm 2.10^6$
35	1447 ± 112	$9.10^6 \pm 3.10^6$
40	1383 ± 73	386 ± 93
45	145 ± 32	105,6 ± 11
50	42 ± 17	83,8 ± 24,8
60	36 ± 3,2	25,7 ± 12
70	27 ± 2,5	20,5 ± 3,6
80	37 ± 4,6	14,5 ± 2,4

Tableau 25 Résistivités en fonction du taux de charge avec les particules 1,9 µm et 0,7 µm.

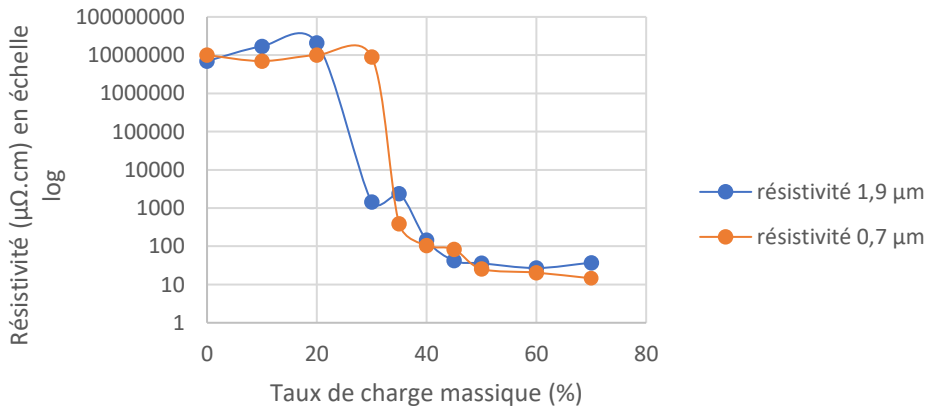


Figure 67 Graphique résistivité - taux de charge avec les 2 particules 1,9 et 0,7 µm.

À partir du Tableau 25 et de la Figure 67, comme nous nous y attendions, on remarque une baisse de la résistivité avec la montée en charge pour toutes les encres.

Les écarts-types sont très élevés pour les valeurs de résistivité élevée (de l'ordre de 10^6 µΩ.cm). Cela est dû à notre appareil de mesure 4 pointes qui n'est pas adapté pour les mesures de résistance électrique si élevées.

Pour les valeurs comprises entre 1500 et 10 µΩ.cm, les écarts-types sont plus contenus.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Avec les particules de 1,9 µm, le seuil de conductivité est compris entre 30 et 35 % de taux de charge.

Avec les particules de 0,7 µm, le seuil de conductivité est atteint avec un taux plus élevé que les particules 1,9 µm, soit entre 35 et 40 % de taux de charge.

Cette différence peut être expliquée par le facteur de forme de nos particules, les particules 1,9 µm en forme de flocons ont un facteur plus élevé que les particules 0,7 µm qui sont quasi sphérique.

Au-delà du seuil de conductivité, en ajoutant des charges, les encres ont une résistivité qui diminuent jusqu'à atteindre une valeur minimale de 14,5 µΩ.cm (80 % avec 0,7 µm) et 37,3 µΩ.cm (80 % avec 1,9 µm).

Comme vu en CHAPITRE 1 dans les travaux [79], on remarque également une meilleure conductivité avec des particules sphériques de 0,7 µm par rapport aux flocons de 1,9 µm pour les taux de charge supérieurs à 60 %.

Pour la formulation d'une encre conductrice, en prenant en compte les incertitudes de nos résultats, il n'est pas possible de favoriser une forme et une taille de particule à cette étape. Cependant, nous pouvons justifier que le taux de charge de 60 % d'argent dans l'encre est une quantité avec un bon rapport conductivité/ quantité.

III.4.2 Effet de la charge en liant dans le vernis sur les performances électriques .

Nous avons déterminé le seuil de conductivité de nos encres avec les particules de 1,9 et 0,7 µm.

Pour optimiser nos formulations, nous testons différentes quantités de liant dans le vernis en lien avec les propriétés électriques.

Pour rappel, notre première formulation est réalisée avec 40 % de liant Vinnol L6868 dans le vernis. Nous souhaitons diminuer cette quantité de liant dans le vernis pour espérer diminuer la résistivité de l'encre. Nous nous attendons à la diminution de la résistivité électrique avec la baisse de liant dans nos formulations, car le liant est de nature diélectrique.

À partir de notre première formulation et pour mettre en œuvre ces essais, 3 proportions de liant dans le vernis (base 100) sont déterminées : 40, 30 et 25 %.

Les formulations sont donc les suivantes :

- Argent 1,9 µm à 60% massique de l'encre
- Vernis 40 % massique dont :
  - 40, 30 et 25 % de liant
  - 60, 70 et 75 % de solvant TMC-ON

La quantité de vernis et de poudre argent reste la même pour toutes les encres, seulement la proportion liant/ solvant est modifiée dans le vernis.

L'impression a été réalisée par sérigraphie avec une maille 110/40. et les encres ont été recuite à 130 °C pendant 30 min. Nous mesurons la résistivité de ces encres selon le protocole décrit en section II.6.2.. Les valeurs sont affichées dans le Tableau 26.

Proportion de liant dans le vernis (base 100)	Résistivité (µΩ.cm)
Formulation originelle - 40 % de Vinnol L6868	**69,5** ± 6,5
30 % de Vinnol L6868	**35,6** ± 3,2
25 % de Vinnol L6868	**33,2** ± 3,5

Tableau 26 Résultats de mélange particule 1,9 µm et 0,7 µm.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

À partir du Tableau 26, comme nous pouvions nous y attendre, la diminution de la quantité de liant diminue la résistivité électrique. La résistivité électrique diminue à 33 µΩ.cm avec 25 % de liant, soit une amélioration d'un facteur 2.

Il est important de noter que la résine vinylique ne se dégrade pas durant le séchage jusqu'à une température d'environ 200 °C (Figure 68).

Ainsi, dans la limite d'imprimabilité de l'encre, nous diminuerons au maximum la quantité de liant dans nos encres conductrices.

Notons qu'il aurait été intéressant de réaliser une étude d'étirabilité des encres en fonction du taux de liant.

Cependant, nous devons conserver une quantité suffisante de liant dans l'encre pour assurer la cohésion des particules entre elles. Nous pensons que le liant est très important pour l'étirabilité et la déformation de l'encre à l'étape de thermoformage. Nous étudierons cette remarque dans ce chapitre à la section III.5..

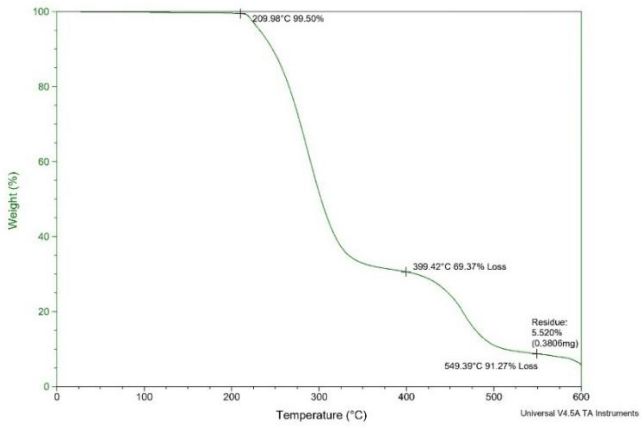


Figure 68 Analyse thermogravimétrique de la résine vinylique Vinnol L6868.

Nous avons estimé l'impact du taux de charge, en fonction du type de particule, sur la conductivité électrique d'une encre. Également, l'effet de la quantité de liant dans le vernis sur la cette propriété électrique.

Pour aller plus loin dans les performances électriques de nos encres, nous souhaitons mélanger les 3 particules d'argent Metalor que nous avons préalablement sélectionné.

III.4.3 Mélange ternaire des particules

Contexte

À partir du CHAPITRE 1, nous avons appris que les performances de conduction d'une encre avec des particules conductrices sont facteur de la taille et du facteur de forme des particules. Nous avons également remarqué que les particules sphériques pouvaient permettre de meilleures conductivités électriques en 2D, mais aussi que les flocons permettaient une meilleure conductivité pour des taux de charge plus faibles que 60 %.

Pour mieux comprendre et optimiser nos encres conductrices, nous décidons de réaliser un plan de mélange avec nos 3 poudres d'argent : P554-3 (poudre 0,7 µm), AC-4048 (poudre 1,9 µm) et EA-0295 (poudre 5,8 µm).

Pour cela, les conditions sont fixées avec la formulation d'encre conductrice suivante (% massique) :

- 60 % en charge d'argent,
- 40 % en vernis dont (en vernis base 100) :
    - 40 % de résine vinylique Vinnol L6868
    - 60 % de solvant TMC-ON

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Le vernis est préparé suivant la méthode décrite en CHAPITRE 2, section II.3.1. La méthode de mélange choisie est à la spatule, pour la dispersion des particules dans le vernis. L'impression est effectuée par sérigraphie en maille 110/40 et le séchage est effectué à 130 °C pendant 30 min. Les résistivités des encres sont calculées selon la méthode présentée en CHAPITRE 2, section II.6.2.

Plan de mélange

Pour tester le mélange de 3 particules dans différentes proportions, il existe une infinité de combinaisons possibles. Pour économiser du temps et de l'argent, nous décidons de baser nos essais sur un plan de mélange inspiré d'une matrice centré augmenté du modèle de Scheffé [126].

L'intérêt de ce modèle est de pouvoir réduire le nombre de mélanges au minimum, tout en déterminant le comportement électrique de nos encres en fonction des poudres utilisées. Les enjeux sont de diminuer le nombre de manipulations et de déterminer le mélange idéal pour avoir la meilleure conductivité. Avec 3 types de particules, cette matrice est développée en 10 formulations suivant des points remarquables prédéfinis par la matrice.

Résultats

La matrice et les résultats de résistivité associés sont exposés ci-dessous au Tableau 27. Chaque valeur est obtenue par la moyenne de 4 points, sur 4 pistes différentes, d'une même impression.

On note :

- Z le type de particule : le chiffre ou la fraction constitue les quantités des poudres entre elles.
- X la fraction massique de chacune des poudres avec le taux de charge d'argent considéré en base 100.
- Y la réponse de ce mélange, soit la résistivité calculée après impression et séchage des pistes selon le protocole en section II.6.2.

N° expérience	Z1 1,9µm	Z2 5,8µm	Z3 0,7µm	X1	X2	X3		Y (µΩ.cm)	Coût argent/ 100 g encre
1	1	0	0	100	0	0	**Poudre seule**	**69,5 ± 6,5**	**54,78**
2	0	1	0	0	100	0		**134,7 ± 5,0**	**69,96**
3	0	0	1	0	0	100		**202,4 ± 16,6**	**53,58**
4	1/2	1/2	0	50	50	0	**Mélange binaire**	**68,0 ± 6,8**	**62,37**
5	1/2	0	1/2	50	0	50		**71,8 ± 3,0**	**54,18**
6	0	1/2	1/2	0	50	50		**300,1 ± 32,1**	**61,57**
7	1/3	1/3	1/3	0,33	0,33	0,33	**Mélange ternaire à parts égales**	**106,1 ± 25,2**	**59,44**
8	2/3	1/6	1/6	0,66	0,16	0,16	**Mélange ternaire**	**68,6 ± 3,1**	**57,11**
9	1/6	2/3	1/6	0,16	0,66	0,16		**75,0 ± 1,5**	**64,70**
10	1/6	1/6	2/3	0,16	0,16	0,66		**88,3 ± 6,1**	**56,51**

Tableau 27 Matrice du modèle de Scheffé (sans interaction) de degré 2 appliqué à nos mélanges de particules.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

À partir de notre tableau et des résultats, nous pouvons tirer les enseignements suivants :

Pour une poudre seule, la meilleure résistivité est obtenue avec les particules de taille 1,9 µm avec une valeur de 69,5 µΩ.cm, c'est aussi le meilleur rapport résistivité/ coût en argent. Les poudres 5,8 et 0,7 µm affichent respectivement une résistivité de 134,7 µΩ.cm et 202,4 µΩ.cm.

Par rapport à nos résultats précédents, l'encre avec la poudre de 0,7 µm a une résistivité très élevée, 202 µΩ.cm contre 25 µΩ.cm en section III.4.1.. Nous avons remarqué des agglomérats lors de l'impression de cette encre, ce qui doit être la raison de l'augmentation de la résistivité. Nous étudions ce problème dans la section suivante (III.4.4.).

Pour des mélanges avec 2 poudres, la meilleure valeur est obtenue avec les poudres 1,9 et 5,8 µm, avec une valeur de 68 µΩ.cm. Cependant, cette valeur reste très proche de la valeur de l'encre 100 % 1,9 µm (N° 1 et 69,5 µΩ.cm).

Pour un mélange ternaire à parts égales, la résistivité est de 106 µΩ.cm. Ce résultat est moins bon que ceux obtenus avec une poudre seule ou mélangée avec une autre.

Pour un mélange ternaire à proportions variables, les encres avec majoritairement des poudres de 1,9 et 5,8 µm (69 et 75 µΩ.cm) sont un peu meilleures par rapport au mélange avec majoritairement la poudre de 0,7 µm (88 µΩ.cm).

En synthèse, les meilleurs résultats sont obtenus avec la poudre de 1,9 µm seul ou en combinaison avec la poudre 5,8 µm.

Les mélanges 1, 4 et 8 sont similaires en performance électrique, mais le coût de l'encre est plus réduit pour le mélange 1 (54,78 €/ 100 g) contre respectivement les mélanges 4 (62,37 €/ 100 g) et 8 (57,11 €/ 100 g).

Nos résultats avec la poudre 0,7 µm sont variables. Lors de l'utilisation de la poudre seule, des problèmes d'agglomérations sont remarqués et peuvent expliquer la mauvaise conductivité. Lors du mélange de cette poudre avec les poudres 1,9 et 5,8 µm, la résistivité diminue de façon importante, mais restent supérieure aux combinaisons sans la poudre 0,7 µm.

Les résistivités de nos encres conductrices ne varient pas de manière linéaire entre elles. Autrement dit, la résistivité ne s'accroît ni ne diminue proportionnellement en fonction de l'ajout ou de la diminution d'un type de particules dans un mélange mono ou biphasé, en présence d'autres particules. Par conséquent, il n'est pas possible d'extrapoler un mélange idéal avec des proportions différentes de celles que nous avons déjà testées.

Nous concluons qu'il faut utiliser la poudre de 1,9 µm pour avoir la meilleure conductivité électrique. La poudre 5,8 µm est un second choix qu'il faudra utiliser en combinaison avec la poudre 1,9 µm.

Pour améliorer nos performances électriques et la reproductibilité de nos encres dans un contexte industriel, nous souhaitons étudier la dispersion de la poudre d'argent dans le vernis.

III.4.4 Dispersion des poudres dans un vernis

Jusqu'à maintenant, la dispersion de la poudre d'argent est effectuée avec une spatule. Ce mode de mélange n'est pas applicable en industrie. Nous étudions les différentes solutions de dispersion et de mélange de la poudre d'argent dans le vernis, et nous caractérisons ces méthodes en lien avec la résistivité électrique et une caractérisation au granulomètre laser.

Contexte

Lors de l'élaboration des mélanges et de leur impression, un problème de dispersion avec les particules de 0,7 µm a été remarqué : on remarque la formation d'agrégats/agglomérats qui se manifeste lors des impressions par des noyaux de poudre sèche sur l'écran (Figure 69, (a)). Des images microscopiques, où l'on observe ces agglomérats, ont été capturées (Figure 69 (b) et (c)). Ces agrégats

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

ont été identifiés sous forme de sphéroïde de 50 µm environ : on les retrouve de façon plus visible et dispersée dans une matrice faiblement chargée.

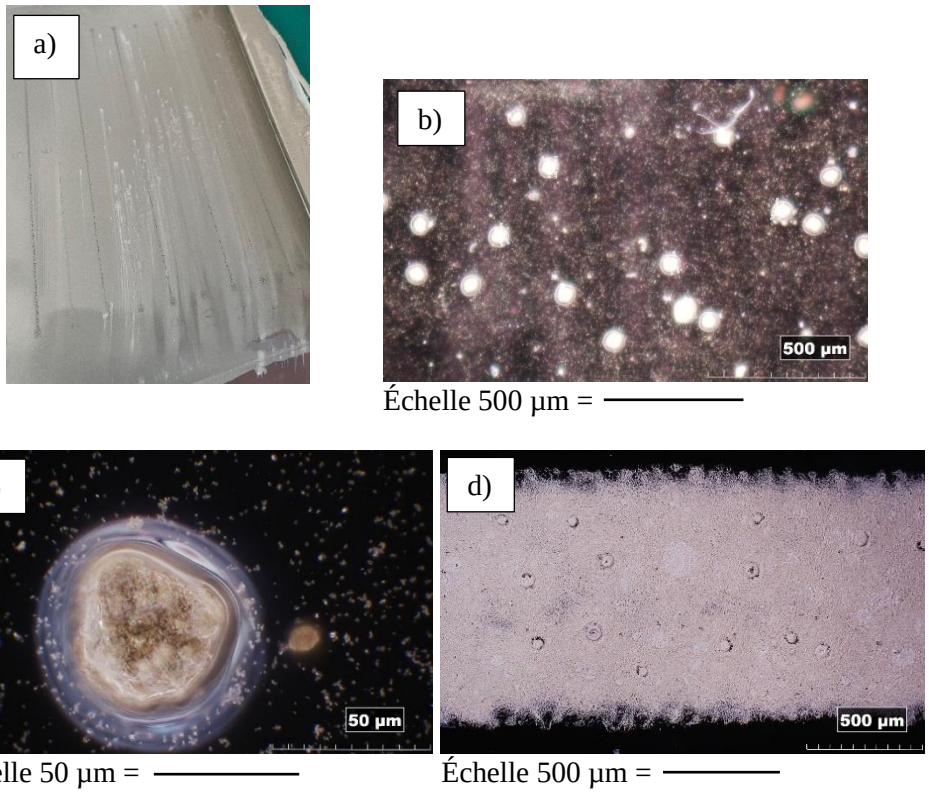


Figure 69 (a) Problèmes de poudre sèche lors de l'impression des mélanges avec la poudre 0,7 µm, (b) images microscopiques de sphéroïdes de poudre 0,7 µm aggloméré, (c) zoom microscopique sur un sphéroide et (d) image microscopique après impression.

Nous souhaitons changer de méthode de dispersion. Nous pensons qu'en essayant d'améliorer la dispersion de la poudre 0,7 µm qui comporte des problèmes d'agglomérations, nous pouvons identifier plus facilement la meilleure méthode de dispersion et de mélange, et ainsi obtenir de meilleurs résultats de conductivité électrique. Également, nous pensons qu'une poudre agrégée/ agglomérée dans une encre ne contribue pas aussi efficacement à la conductivité électrique qu'une poudre bien dispersée.

Les méthodes de dispersion des poudres dans un vernis

D'après nos connaissances, il existe diverses méthodes de dispersion que nous pouvons classer en deux catégories principales : la dispersion chimique, qui implique l'utilisation de défloculants, et la dispersion physique, qui nécessite une dispersion forcée des particules dans leur matrice.

La dispersion chimique repose sur les principes des interactions moléculaires, qui peuvent être répulsives, attractives ou neutres, à divers degrés. En revanche, la dispersion physique s'appuie sur une action mécanique exercée sur les agglomérats ou agrégats.

Il est important de noter que plus la viscosité de la matrice est élevée, plus il est difficile d'obtenir une bonne dispersion. De plus, les propriétés de mouillabilité des particules ainsi que leur compatibilité avec la matrice sont des facteurs critiques pour obtenir cette dispersion. Ces observations soulignent l'importance de la sélection appropriée des particules et de la matrice pour optimiser le processus de dispersion.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Nous caractérisons nos méthodes de dispersion en 3 étapes :

1. **Test de sédimentation pour la dispersion chimique et images microscopiques pour la dispersion physique.**
2. **Caractérisation granulométrique laser.**
3. **Mesure de la résistivité électrique des encres.**

III.4.4.a) Dispersion chimique

Nous avons testé différents dispersants chimiques pour tenter de désagglomérer/désagréger les amas constatés. La priorité a été d'utiliser des dispersants non siliconés ; car le silicone est résistant à la température de recuit et reste donc dans l'encre. Mais cela n'empêche pas de considérer que certains additifs peuvent plus ou moins résister à la température, comme on le remarque par exemple avec les travaux de Park [127].

Nous avons remarqué que l'ajout de matière organique peut diminuer la conductivité électrique. L'objectif est donc de trouver un dispersant chimique efficace et qui se dégrade lors du recuit, pour maximiser les performances électriques.

Comme nous l'avons vu en CHAPITRE 1, sortie de production, on retrouve des dispersants chimiques sur les particules d'argent : ce sont des additifs utilisés lors de la fabrication et/ou volontairement ajoutés pour éviter les agglomérations lors de la production et de la mise en encre. Ces agents enrobant sont, pour la plupart, sous couvert de secret industriel.

Dans le commerce, on retrouve généralement des dispersants (ou agents anti-mousse également) à base d'huiles de silicone avec du polydiméthyle siloxane (PDMS) comme agent actif [128]. Ce composé siliconé est résistant à la température (>200 °C) et n'est pas éliminé pendant le recuit des encres, ce qui ajoute une fraction isolante.

Une recherche auprès de nos fournisseurs et des publications existantes a été effectuée pour un dispersant idéal, qui permet une dispersion efficace tout en se dégradant pendant le recuit.

Nous avons sélectionné les défloculants suivants :

- BYK-102 : c'est un copolymère avec des groupes acides (COOH) – polymère cationique
- BYK-106 : sel alkylammonium à partir d'un ester phosphorique acide polymérique – polymère cationique
- Acide stéarique : acide gras à chaine moyenne – polymère cationique [106]
- PVP : Polyvinylpyrrolidone K 30 – polymère non ionique [51]

1- Test de dispersion

Dans la première étape, les particules d'argent sont dispersées dans le solvant de l'encre, le TMC-ON. Des dispersants chimiques sont ajoutés et le mélange est agité pour assurer son homogénéité. Nous avons utilisé une dispersion d'argent sans défloculant comme référence.

La stabilité d'un mélange au fil du temps dépend de l'homogénéité de la dispersion des particules. En effet, l'agglomération des particules entraîne leur précipitation par gravité au fond du tube, et la vitesse de sédimentation est un indicateur de cette agglomération. Par conséquent, un dispersant efficace ralentira cette précipitation.

Les dispersants sont ajoutés dans un tube à essai à hauteur de 10 % de la masse d'argent, soit 0,1 g de produit pour 1 g d'argent, dans un volume de 50 mL de solvant TMC-ON. Les tubes sont disposés dans un support pour faciliter les comparaisons. On observe la sédimentation au cours du temps (Tableau 28).

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

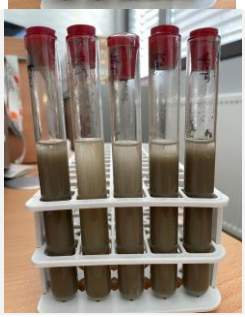
Durée d'expérimentation	Photographies	Durée d'expérimentation	Photographies
5 min		**3 h**	
45 min		**24 h**	
1h30		Tubes de gauche à droite : acide stéarique, PVP, BYK-106, BYK-102 et sans défloculant.	

Tableau 28 Résultats de test de sédimentation.

À partir du Tableau 28, les dispersants chimiques utilisés n'ont pas amené de dispersion notable avec nos particules de 0,7 µm.

Au cours du temps, par rapport au tube test, on remarque :

- À 45 min, une sédimentation rapide avec le PVP.
- À 1h30, la sédimentation débute avec les défloculants BYK-106 et le BYK -102.
- À 3 h, la tendance est confirmée pour le défloculant BYK-102.
- À 24 h, la sédimentation est importante pour les produits BYK ; l'acide stéarique et le PVP sont au même niveau que le tube test.

On peut déduire qu'aucun dispersant n'a amélioré la stabilisation du mélange et donc la dispersion.

Il est possible qu'une réaction ou une mauvaise affinité chimique s'opère donc en surface des particules, entre l'enrobage organique déjà présent et l'additif.

2- Analyses granulométriques laser avec les méthodes chimiques

Malgré les mauvais résultats obtenus avec nos dispersants lors du test de sédimentation, nous avons la possibilité de tester les dispersants BYK avec un granulomètre laser. Nous reportons nos résultats dans cette partie.

Plusieurs analyses granulométriques des poudres ont été effectuées avec un granulomètre laser, avec la méthode issue de Joseph Von Fraunhofer [129] en phase liquide, avec un circuit fermé. Nous présentons la méthode dans la section II.2.1..

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour être au plus proche du milieu dans lequel les particules vont être utilisées, on utilisera le solvant utilisé pour la formulation des encres, soit le TMC-ON. Le solvant remplit le circuit dans lequel on ajoute quelques gouttes d'encres jusqu'à un signal suffisant pour la détection.

Pour le test des dispersants chimiques, on utilise la poudre puis on ajoute le dispersant à tester. On teste 2 dispersants chimiques BYK 102 et 106, les autres dispersants n'étant pas commandés au moment de la caractérisation.

L'utilisation de nos dispersants se fait avec des conditions très différentes du test de dispersion.

- La quantité de poudre utilisée est bien inférieure, car nous devons respecter les tolérances d'analyse de la machine et du signal d'obstruction ciblé[23].
- Nous avons ajouté le même ratio de dispersant avec la quantité de poudre, soit 10 % en masse d'argent, ce qui correspond à environ une goutte de produit.
- Le dispersant est très dilué, le circuit comprend un volume de 600 mL de solvant.

Définitions

La distribution granulométrique d'une poudre représente la répartition des tailles de particules dans cette poudre. En d'autres termes, elle indique combien de particules se trouvent dans différents intervalles de taille.

Les intervalles de tailles D_x sont les suivants ;

- D_{10} : Il s'agit du pourcentage cumulé de 10 % en dessous de cette valeur.

Alors, 10 % des grains (en nombre) ont un diamètre inférieur à D_{10}.

- D_{50} (ou taille médiane) : Cette valeur correspond à la distribution en pourcentage cumulée de 50 %.

Elle divise précisément la population totale en deux parties égales. Autrement dit, 50 % des particules sont au-dessus de cette valeur et 50 % sont en dessous. Si un échantillon a un D_{50} de 5 µm, cela signifie que la moitié des particules ont une taille supérieure à 5 µm et l'autre moitié a une taille inférieure à 5 µm.

- D_{90} : Il s'agit du pourcentage cumulé de 90 %.

Dans une poudre, le nombre de particules dont la taille est inférieure à D_{90} représente 90 % du nombre total de particules. Cela permet d'indiquer l'indice de taille des particules grossières de la poudre.

La poudre seule est la référence de notre test. Si les autres méthodes de dispersion permettent d'obtenir une valeur de D_x inférieure à la poudre seule, alors la dispersion est améliorée.

La surface spécifique désigne le rapport de la superficie de la surface réelle d'une particule et de la quantité de matière des particules. Une poudre agglomérée génère une surface spécifique moins importante qu'une poudre désagglomérée. Alors, une surface spécifique plus élevée avec les méthodes de dispersion que la poudre seule permet d'affirmer que la poudre est plus désagglomérée.

[23] C'est-à-dire la quantité juste et nécessaire de poudre dans le circuit pour le détecteur laser.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Résultats expérimentaux

Les résultats sont synthétisés ci-dessous en Tableau 29, avec une mesure par méthode.

Méthodes	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)	Surface spécifique (m^2/g)
Granulométrie mesurée	**1,09**	**1,91**	**3,71**	**3,33**
Granulométrie fournisseur	**0,4**	**0,7**	**1,1**	**X**
BYK 102	0,93	1,58	2,59	4,13
BYK 106	1,09	1,84	3,03	3,55

Tableau 29 Mesures granulométriques des poudres avec additifs chimiques de dispersion.

À partir du Tableau 29, nous remarquons que nous avons des résultats différents entre nos mesures au laboratoire et les valeurs du fabricant. Cela peut être expliqué par la méthode de mesure, en voie sèche ou en voie liquide (non précisé par le fournisseur), dans le cas d'une voie liquide, l'utilisation d'un solvant de dispersion différent (non précisé par le fournisseur) et donc au risque d'une interaction solvant/ poudre différente qui peut mener à une agglomération plus importante.

Le dispersant BYK 102 semble améliorer la dispersion, avec une valeur de surface spécifique de 4,13 contre 3,33 m^2/g.

Le dispersant BYK 106 ne semble pas modifier la dispersion de la poudre.

En synthèse, nos résultats avec la caractérisation granulométrique semblent encourager l'utilisation du dispersant BYK 102. Cependant, avec le recul, nous pensons que ce test est trop éloigné des conditions de dispersion d'une poudre dans une encre : le volume de solvant est très élevé par rapport à la quantité d'additif.

Nous aurions dû faire plusieurs analyses avec des quantités supérieures de dispersants.

Nous ne pouvons pas conclure à ce stade sur l'utilisation des dispersants. Pour aller plus loin, nous mesurons en résistivité les encres avec dispersants chimiques.

3- Mesure de la résistivité électrique des encres avec les dispersants

Nous formulons 5 encres avec et sans dispersants chimiques. Le vernis est composé d'un liant Vinnol L6868 à 30 % avec 70 % de solvant TMC-ON.

Nous avons remarqué que la poudre 0,7 µm pouvait être plus ou moins aggloméré en fonction du temps et de la force de mélange avec la spatule. Nous décidons à cette étape de caractériser la poudre 0,7 µm avec un mélange de poudre 1,9 µm. Notre charge conductrice est donc de 60 % massique pour le total de l'encre, avec 90 % de poudre 1,9 µm et 10 µm de poudre 0,7 µm. Ensuite, nous mélangeons à la spatule nos encres.

Les additifs sont ajoutés dans un deuxième temps avec 5 % en masse d'argent. Un nouveau mélange à la spatule est effectué.

Les encres sont imprimées sur substrat PC avec une maille 110/40. puis séchées à 130 °C pendant 30 min. Les mesures de résistivité s'effectuent selon le protocole décrit en section II.6.2..

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Encres	Résistivité (µΩ.cm)
Sans BYK	35,6 ± 3,2
BYK-102	76,8 ± 6,1
BYK-106	63,7 ± 2,8
Acide stéarique	61,2 ± 2,6
PVP	56 ± 3,4

Tableau 30 Résultat de mesure de résistivité électrique avec l'utilisation de dispersants.

À partir du tableau ci-dessus, l'ajout d'additifs n'apporte pas d'amélioration de la conductivité électrique, mais une dégradation des performances électriques pour tous les défloculants.

En synthèse, nous n'utiliserons pas de dispersant chimique dans nos encres, car ils dégradent les performances électriques de nos encres.

Pour aller plus loin, nous avons choisi de tester des méthodes physiques, pour voir si le problème d'agglomération peut être éliminé.

III.4.4.b) Dispersion physique

Les méthodes chimiques ne nous ont pas donné satisfaction. Nous testons dans cette partie les méthodes de mélange et de dispersion physique.

Afin de comparer les méthodes de mélange, une encre conductrice est réalisée selon la formulation suivante (pourcentage massique total de l'encre) :

- 40 % Vernis dont (base 100) :
  - Vinnol L6868 30 %
  - Solvant TMC-ON 70 %
- 60 % Poudre argent 0,7 µm

Nous avons sélectionné les méthodes suivantes, que nous comparons avec la méthode de mélange à la spatule :

- Mélangeur planétaire
- Mélangeur à pale
- Broyeur tricylindres
- Sonde à ultrason
- Dispersion dans le solvant

Les appareils et méthodes sont détaillés dans la section II.3.2. et annexe 11.

1- Images microscopiques

Dans un premier temps, des images microscopiques sont capturées après la réalisation des encres avec chaque méthode. Les images sont également présentées en annexe 11.

À partir des images microscopiques, il n'est pas possible de conclure sur une méthode de dispersion à favoriser.

Pour aller plus loin, nous caractérisons la granulométrie des encres en fonction des méthodes de dispersion.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

2- Caractérisation granulométrique laser.

Comme pour les résultats précédents avec la dispersion chimique, nous reprenons les mêmes conditions opératoires (section III.4.4.a)). L'analyse s'effectue avec le solvant TMC-ON dans lequel on ajoute de l'encre jusqu'à un signal suffisant pour le capteur. On retrouve les résultats dans le Tableau 31.

Méthodes	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)	Surface spécifique (m^2/g)
Poudre 0,7 µm seule	**1,09**	**1,91**	**3,71**	**3,33**
Granulométrie fournisseur	**0,5**	**1,9**	**1,6**	**X**
Mélange à la spatule	0,93	1,53	2,58	4,22
Mélangeur à pâles	0,91	1,55	2,52	4,23
Mélangeur planétaire	0,91	1,51	2,51	4,26
Broyeur tricylindre	1,01	1,57	2,45	4,05
Sonde à ultrason	1,02	1,79	3,20	3,64
Voie solvant	0,95	1,63	2,68	4,03

Tableau 31 Résultats d'analyse granulométrique avec la poudre 0,7 µm.

À partir du tableau ci-dessus, toutes les méthodes améliorent la dispersion de la poudre. Toutes les valeurs de D_x sont inférieures, et la surface spécifique est toujours supérieure, à la poudre seule.

En prenant la surface spécifique comme témoin, les meilleures dispersions sont obtenues avec le mélange à la spatule, le mélangeur à pales, le mélangeur planétaire, le broyeur tricylindre et la voie solvant. On peut mettre de côté la sonde à ultrason qui n'offre pas une dispersion bien plus importante que la poudre seule. Le broyeur tricylindre permet d'obtenir une valeur de D_{90} parmi les plus faibles, nous pensons que les particules/agglomérats/agrégats les plus gros(ses) sont broyés et permettent ainsi de réduire partiellement la granulométrie. Cependant, cette réduction de diamètre ne semble pas assez importante pour sensiblement augmenter la surface spécifique de la poudre (4,05 m^2/g).

Pour aller plus loin, et conclure sur les méthodes de mélange et dispersion, nous mesurons en résistivité les encres formulées.

3- Mesure de la résistivité électrique des encres.

Les 6 encres formulées précédemment sont imprimées par sérigraphie avec une maille 110/40 et séchées en étuve à 130 °C pendant 30 min.

On mesure les résistivités des encres selon le protocole décrit en section II.6.2.. Les résultats sont affichés dans le Tableau 32. Les valeurs sont obtenues par moyenne de 3 impressions, dont 5 valeurs prises sur 5 pistes différentes.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Méthodes	Résistivité (μΩ.cm)
Spatule	54,0 ± 4,6
Mélangeur à pâle	63,4 ± 3,5
Mélangeur planétaire	66,2 ± 16,7
Broyeur tricylindre	727,1 ± 310,6
Sonde à ultrason	206,6 ± 16,8
Voie solvant	175,9 ± 16,7

Tableau 32 Résultats de mesure de résistivité en fonction de la méthode physique de dispersion.

À partir du tableau ci-dessus, la meilleure méthode de préparation de l'encre pour obtenir la plus faible résistivité est le mélange à la spatule, avec une résistivité de 54 μΩ.cm.

Les méthodes de dispersion avec le mélangeur à pâles et mélangeur planétaire affichent également des résistivités faibles, respectivement 63 et 66 μΩ.cm.

Les autres méthodes de dispersion ne sont pas retenues, car elles n'affichent pas de valeurs de résistivités intéressantes.

Cependant, nous avons remarqué lors de l'impression de l'encre réalisée avec la spatule et au mélangeur à pâle qu'il y avait toujours des agglomérats de poudre. Peu d'agglomérats sont présents avec l'encre réalisée par mélangeur planétaire.

Malgré des résultats légèrement moins bons en résistivité, nous choisissons la méthode de mélange planétaire.

Nous avançons 3 arguments en faveur de ce choix :

- Peu d'agrégats de poudre détectés comparativement aux autres méthodes.
- La durée d'exécution est courte, entre 1 à 10 min
- La possibilité de faire de très petites quantités, à partir de 10 g avec notre équipement, mais aussi l'existence de machine planétaire à taille industrielle.
- Le mélangeur planétaire a la possibilité de mélanger sous vide, ce qui permet d'éliminer toute bulle d'air.
- Il n'y a pas de perte lors du mélange : avec un coût élevé, l'argent utilisé dans nos formulations ne doit pas être perdu.

Après avoir défini nos conditions de dispersion de la poudre d'argent dans le vernis, nous passons à l'étape de thermoformage des encres conductrices.

III.5. Thermoformabilité des encres conductrices

La thermoformabilité des encres représente leurs capacités de déformation et d'étirement lors du processus de thermoformage. Nous pensons que l'évolution de la résistance d'une encre conductrice au cours de l'étape de thermoformage va dépendre entre autres du liant utilisé.

Nous avons jusqu'à présent étudié notre encre de référence (AgVi68-40-60) utilisant comme liant le Vinnol L6868. Afin de réaliser une étude comparative de nos résultats, nous avons choisi huit autres liants. Ainsi, neuf encres pourront être comparées. En référence, nous avons choisi l'encre **DuPont ME604** pour la réalisation de dispositif IME

Après la formulation, l'impression et le recuit des encres, cette partie se déroule en 2 étapes :

1- **Mesure de la résistivité 2D**
2- **Thermoformage et mesure de la résistance avec la méthode 1 (section II.6.3.)**

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Contexte

Avec une charge d'argent fixe et de même nature, une étude sur différents liants polymériques est menée. Les conditions sont les suivantes :

- Réalisation du vernis avec le solvant TMC-ON dans les mêmes quantités, quand la rhéologie le permet avec le protocole décrit en section II.3.1., température de séchage de 130 °C pendant 30 min.
- Dispersion de la poudre d'argent avec le mélangeur planétaire.
- Écran de sérigraphie de 90/40 ou 110/40.
- La charge est fixée à 60 % massique avec les particules 1,9 µm.
- Séchage à 130 °C pendant 30 min.
- Mesures électriques sur les encres imprimées avec motifs dédiés, méthode décrite dans la section II.6.2 du CHAPITRE 2.

On sélectionne plusieurs liants polymériques qui respectent les critères suivants :

- Solubilité dans le TMC-ON
- Polymères de nature thermoplastique
- Compatibilité avec la charge d'argent, sans problème rhéologique apparent lors de l'impression.

Les vernis sélectionnés sont à base des liants suivants :

- Vinyliques : Wacker Vinnol L6868 et H30/48M,
- Polyuréthane thermoplastique (TPU) : Lubrizol Pearlstick 5715 NT1, 5778, 5707 F1
- Phénoxy (époxy) : Huntsman PKHP-200
- Polyuréthane : Covestro Desmocoll 540/1
- Polyester : Toyobo Vylon 240

Les liants sélectionnés diffèrent en natures chimiques et en Tg (section II.2.2.), pour étudier leurs comportements. Pour les résines TPU, 3 grades sont sélectionnés :

- TPU 5778 NT1: Shore 63D (ASTM D2240).
- TPU 5715 F1 : utilisée par l'entreprise Dubuit, et inclus dans le plan de test.
- TPU 5707 F1 : Shore 93A (ASTM D2240).

Les grades 5778 NT1 et TPU 5707 F1 sont les seuls grades conseillés pour réaliser des encres par le fournisseur. Ils sont sélectionnés pour leurs duretés *shore* très différentes (respectivement de 93A et 63D), paramètre à étudier à l'étape du thermoformage.

L'échelle de dureté shore A est utilisée pour les polymères mous et l'échelle shore D pour les polymères plus durs.

Dans cette partie, les encres formulées sont nommées par leur liant, ci-dessous :

- AgVi68-40-60
- Vinnol H30/48 M
- TPU 5715
- TPU 5778 NT1
- TPU 5707 F1
- PKHP 200
- Desmocoll 540/1
- Vylon 240

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

1- Résistivité des encres conductrices formulées

Les résultats sont présentés dans le Tableau 33 en comparaison avec l'encre DuPont ME604, dédié à l'IME.

- Dans la première colonne, le nom des encres, à cette étape, nous reprenons le nom du liant.
- Dans la 2e colonne, on précise la nature chimique des liants.
- Le pourcentage de résine affiché correspond à la quantité massique dans le vernis, la résine et le solvant correspondent à une base 100.
- La maille 110/40 est plus fermée que la maille 90/40, et elle a été utilisée pour les encres trop fluide pour la maille 90/40. Si l'encre était toujours trop fluide, comme pour le cas de l'encre AgVi68-40-60 nous avons augmenté la proportion de résine dans le vernis pour obtenir une plus grande viscosité.
- L'épaisseur et la section moyennes sont mesurées sur 6 pistes imprimées, sur 2 impressions, avec la sonde confocale NPS.
- La résistance moyenne est la résistance mesurée dans le cadre du protocole de la section II.6.2, sur un segment d'une ligne, sur 6 lignes de 2 impressions.

Encre	Type	Proportion dans le vernis (%)	Maille	Épaisseur moyenne (µm)	Résistivité (µΩ.cm)	Résistance moyenne (Ω)	Section moyenne (µm²)
DuPont ME604	X		90/40	11,3 ± 1,5	**43,4** ± 2,3	0,11 ± 0,002	4954 ± 306
AgVi68-40-60	Vinylique	40		8,2 ± 0,4	**65,5** ± 2,7	0,15 ± 0,002	5586 ± 276
Vinnol H30/48 M	Vinylique acide	25		7,0 ± 0,5	**26,4** ± 2,4	0,09 ± 0,003	4138 ± 391
TPU 5715	Polyuréthane thermoplastique	25		7,4 ± 0,4	**47,2** ± 3,7	0,14 ± 0,003	4355 ± 392
TPU 5778 NT1		25		7,9 ± 0,4	**48,3** ± 3,0	0,13 ± 0,006	4992 ± 307
TPU 5707 F1		25 et 10		*Démixtion[24] du vernis*			
PKHP 200	Phénoxy	25		8,1 ± 0,9	**38,8** ± 3,2	0,10 ± 0,002	4527 ± 476
Desmocoll 540/1	Polyuréthane	25	110/40	5,4 ±0,4	**64,5** ± 9,3	0,27 ± 0,009	2981 ± 487
Vylon 240	Polyester	25		5,4 ± 0,5	**53,1** ± 5,8	0,22 ± 0,002	3015 ± 330

Tableau 33 Mesure de résistivité de pistes imprimées après séchage.

À partir du Tableau 33 ci-dessus, la résine TPU 5707 F1 a été testée avec 2 ratios, 25 et 10 % dans le vernis, sans succès, car le vernis se sépare en 2 phases lors du refroidissement.

L'encre DuPont ME604 est la plus épaisse, avec une épaisseur de piste de 11,3 µm en moyenne, suivi par l'encre AgVi68-40-60 et PKHP 200 avec environ 8 µm.

Nous remarquons pour toutes les résines, des résistivités inférieures à 70 µΩ.cm et comparables à notre encre de référence DuPont ME604 (43,4 µΩ.cm). Ces valeurs sont jugées satisfaisantes pour tester toutes les formulations en thermoformage. La meilleure résistivité mesurée est celle de l'encre Vinnol H30/48 M avec 26 µΩ.cm.

Nous évaluons maintenant nos encres conductrices à la 2e étape du procédé, le thermoformage.

[24] La démixtion désigne le phénomène de séparation d'une phase à 2 ou plusieurs phases.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

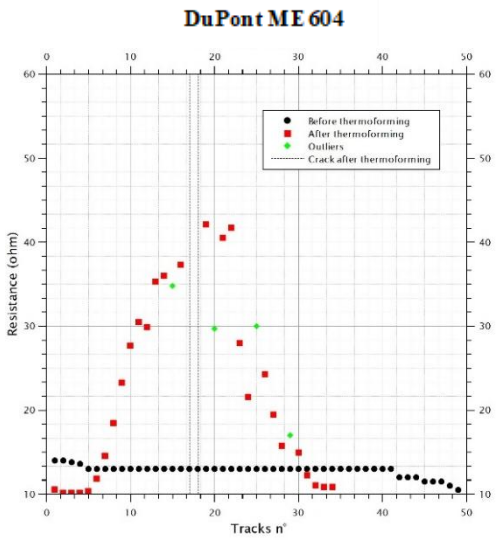
2- Thermoformage et mesure de la résistance avec la méthode 1

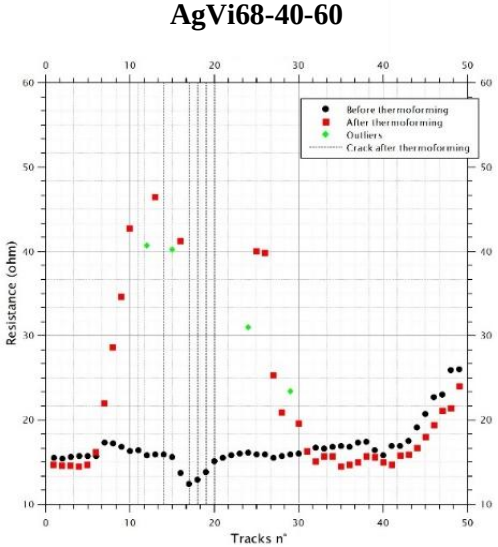
Nous employons le protocole de thermoformage décrit dans la section II.5.6. et la mesure de résistivité après thermoformage décrit en section II.6.3.. Nous utilisons la méthode 1 du protocole, soit une mesure de résistance au bout des pistes.

Les résultats sont présentés en Tableau 34 et Figure 70. On présente les graphiques d'évolution de la résistance des lignes avant et après thermoformage, pour chaque encre testée.

Encre (% résine)	Tg (°C)	Maille	Résistivité avant thermoformage (μΩ.cm)	Ratio de lignes craquées (%)
DuPont ME604	X	90/40	43,4 ± 2,3	9 ± 5
AgVi68-40-60 Vinnol L6868 (40) *(Vinylique)*	50		65,5 ± 2,7	16 ± 1
Vinnol H30/48 M (25) (Vinylique acide)	65		26,4 ± 2,4	27 ± 2
TPU 5715 (25) (Polyuréthane thermoplastique)	20		47,2 ± 3,7	14 ± 8
TPU 5778 NT1 (40) (Polyuréthane thermoplastique)	30		48,3 ± 3,0	7 ± 5
PKHP 200 (25) (Epoxy)	X		38,8 ± 3,2	33 ± 2
Desmocoll 540/1 (25) (Polyuréthane)	X	110/40	64,5 ± 9,3	8 ± 2
Vylon 240 (25) (Polyester)	60		53,1 ± 5,8	9 ± 2

Tableau 34 Résultats après thermoformage des motifs d'encres.





Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

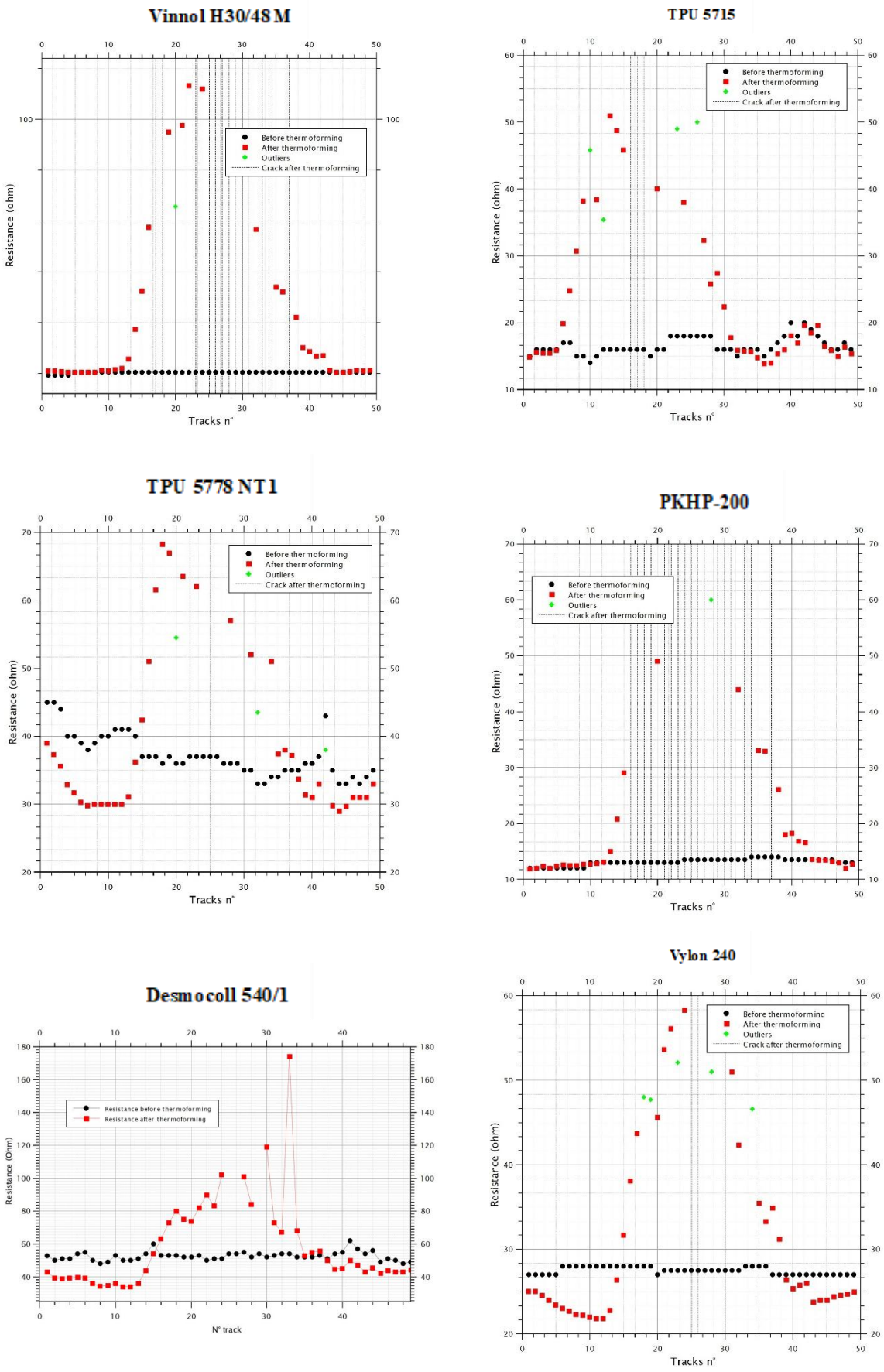


Figure 70 Analyses des résistances électriques avant et après thermoformages des encres conductrices avec différentes résines polymériques ainsi que d'une encre commerciale DuPont ME604.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Tout d'abord, l'outil de thermoformage est placé légèrement différemment entre chaque échantillon, mais toujours sur une zone avec des pistes.

Les incertitudes ne sont pas affichées volontairement, pour conserver une lisibilité du graphique.

À partir du Tableau 34, pour un même outil de thermoformage, certaines encres vont plus craquer que d'autres. Les encres les plus adaptées à la déformation sont l'encre DuPont ME604, l'encre TPU 5778 NT1, l'encre Desmocoll 540/1 et l'encre Vylon 240 avec moins de 10 lignes craquées.

À partir de la résistivité des encres et du nombre de lignes craquées, on peut classer les encres dans l'ordre suivant, de la meilleure encre conductrice thermoformable à la plus mauvaise :

1- Encre DuPont ME604
2- Encre TPU5778 NT1
3- Vylon 240
4- Desmocoll 540/1
5- TPU 5715
6- Vinnol H30/48 M
7- AgVi6840-60 (Vinnol L6868)
8- PKHP 200

À partir de la Figure 70, sur les zones non contraintes par l'outil de thermoformage, les encres sont seulement soumises à la chaleur du thermoformage. Les lignes en début et fin de graphique ne sont pas déformées par l'outillage, on observe ici une diminution de la résistance pour certaines encres : Dupont ME604, Vylon 240, TPU 5778 NT1, Desmocoll 540/1. La chaleur du thermoformage agit comme un recuit supplémentaire sur les encres.

Note : Nous n'avons pas de résultats en accord avec les travaux de Shahabadi [14], les liants avec les Tg les plus élevées sont le Vinnol H30/48 M et Vylon 240, et tous les 2 affichent des résistivités et des comportements au thermoformage très différents, avec respectivement 26 et 53 μΩ.cm et 27 et 9 lignes craquées.

En synthèse, nous retenons l'encre TPU5778 NT1 comme encre conductrice thermoformable de référence. Nous testerons cette encre à l'étape de thermoformage au cours du CHAPITRE V.

En perspective, nous avons réalisé une analyse qualitative de nos encres conductrices à l'étape de thermoformage : la piste craque ou ne craque pas. Le principal défaut de cette méthode est de comptabiliser une piste craquée qui peut seulement comporter un défaut d'impression sur une petite partie de la piste.

Au cours du chapitre suivant, une deuxième méthode de mesure de résistance après thermoformage a été élaborée pour mesurer la résistance le long d'une piste.

Après avoir caractérisé nos encres conductrices à l'étape de thermoformage, nous réalisons une caractérisation rhéologique des encres formulées avec les particules de 1,9 et 0,7 µm, lors de la montée du taux de charge.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

III.6. Étude de la rhéologie des encres conductrices en fonction du taux de charge en poudre d'argent

La rhéologie est l'étude du comportement des fluides sous contraintes. La caractérisation rhéologique des encres de sérigraphie est fondamentale pour évaluer leurs capacités d'impression. **Pour réaliser une impression par sérigraphie, une encre doit être rhéofluidifiante : elle doit s'écouler sous contrainte et ce procédé accepte une viscosité comprise entre 0,5 et 5 Pa.s (CHAPITRE 1).** Par ailleurs, elle doit être peu thixotrope pour qu'après impression, la définition des motifs imprimés ne soit pas dégradée. La thixotropie est la diminution de viscosité d'un fluide dans le temps, sous contrainte de cisaillement constant. Ces grandeurs seront détaillées par la suite dans cette partie.

Les caractérisations rhéologiques ont pour objectifs de quantifier et qualifier les encres conductrices dans leur accord avec la sérigraphie : résolution, risque de bavure, comportement lors du raclage.

Nous avons choisi de concentrer initialement notre développement sur les propriétés électriques et la capacité de thermoformage des encres conductrices, plutôt que sur leurs propriétés rhéologiques. En effet, il est généralement plus aisé d'adapter une encre pour qu'elle soit imprimable que de garantir ses performances électriques et sa capacité de thermoformage, qui sont des exigences critiques pour nos applications.

Au-delà du vernis qui possède ses propres propriétés rhéologiques, l'ajout de la charge modifie ces propriétés. Il était important d'étudier l'influence du pourcentage massique de particules d'argent présent dans l'encre sur ses propriétés rhéologiques.

Pour mettre en œuvre cela, les mesures rhéologiques ont été effectuées avec les particules d'argent 1,9 µm en forme de flocons et des particules d'argent 0,7 µm en forme de sphère ; et avec un taux de charge variable, de 0 % à 80 %.

Comme dans la section III.4.1. de ce chapitre, nous faisons varier le taux de charge et les particules afin de caractériser l'influence de ces paramètres dans le comportement à l'impression. **L'objectif est de nous donner le lien entre taux de charge et comportement rhéologique. L'objectif secondaire est de voir la forme et la taille des particules influence le comportement rhéologique.**

Encres formulées			
Argent compris entre 0 et 80 % massique		Vernis compris entre 100 et 20 % massique	
Poudre 1,9 µm	Poudre 0,7 µm	Liant (30 %)	Solvant (70 %)
		Vinnol L6868	TMC-ON

Tableau 35 Formulation des encres conductrices avec les poudres 1,9 et 0,7 µm pour les caractérisations rhéologiques.

Protocoles

Au cours du CHAPITRE 2, nous avons défini 3 protocoles dédiés à la caractérisation des encres pour la sérigraphie (section II.4.2.). Nous retrouvons les résultats avec les poudres 1,9 et 0,7 µm dans cette partie.

Protocole 1 : Mesure de viscosité statique d'une encre

Le protocole 1 permet d'obtenir une viscosité à cisaillement constant de 10 tr.min. Une première étape de 0 à 100 s consiste à augmenter la contrainte de cisaillement. De 100 à 200 s, la contrainte de cisaillement est maintenue à 10 tr.min.

Les graphiques de viscosités des encres en fonction de la contrainte de cisaillement sont affichés en Figure 71 pour les encres avec la poudre de 1,9 µm et en Figure 72 pour les encres avec les particules de 0,7 µm. Les viscosités moyennes sont relevées lorsqu'elles sont stabilisées dans le Tableau 36.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

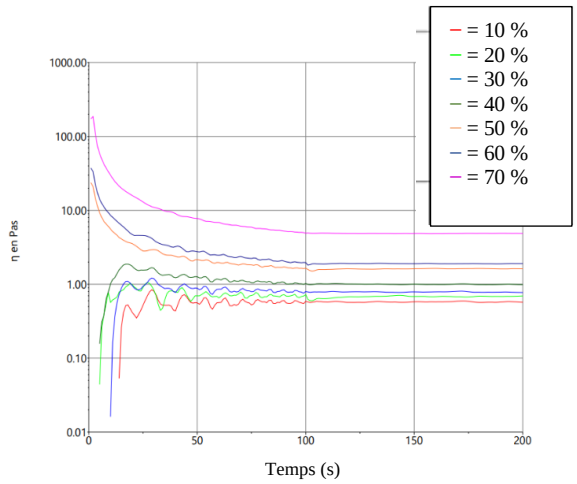


Figure 71 Viscosités des encres avec les particules 1,9 µm avec le protocole 1.

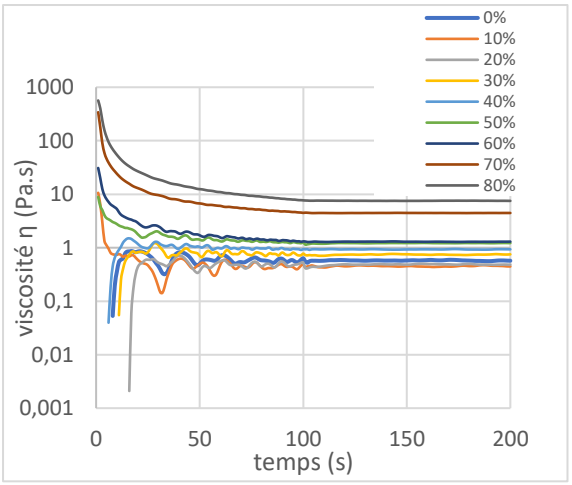


Figure 72 Viscosités des encres avec les particules 0,7 µm avec le protocole 1.

Taux de charge (%)	Viscosités à cisaillement constant (Pa.s) avec les particules 1,9 µm	Viscosités à cisaillement constant (Pa.s) avec les particules 0,7 µm
0	0,58 ±0,01	
10	0,58 ±0,01	0,45 ±0,01
20	0,68 ±0,01	0,48 ±0,01
30	0,79 ±0,01	0,74 ±0,01
40	1,00 ±0,01	0,93 ±0,01
50	1,61 ±0,01	1,22 ±0,01
60	1,90 ±0,01	1,30 ±0,01
70	4,88 ±0,01	4,5 ±0,01
80	X	7,55 ±0,02

Tableau 36 Résultats de viscosités stabilisées avec les particules 1,9 µm et 0,7 µm

Pour toutes les encres, on observe des viscosités proches pour les taux compris entre 10 et 40 %, (entre 0,5 et 1 Pa.s). La montée en taux de charge s'accompagne d'une augmentation de la viscosité, avec une hausse marquée pour les taux de charge de 70 et 80 %.

De 0 à 100 s. Les premières révolutions mesurées sont extrêmes et fluctuantes en viscosité, sur les premiers tours correspondant à l'encre que s'étale dans le cylindre de mesure, lors des premières rotations du rotor et possiblement due à la présence de quelques agglomérats.

Notre hypothèse est que les taux de charge élevés stabilisent mieux l'encre avec une dispersion plus homogène des particules par rapport aux taux de charge plus faibles, où nous avons remarqué la présence d'agglomérats. En complément, nous précisons que le rotor de la machine de mesure est sur coussin d'air, et donc aucun frottement n'est possible du côté machine.

Ensuite, de 100 à 200 s, la contrainte de cisaillement est maintenue à la même valeur, les viscosités se stabilisent. À partir du Tableau 36, la poudre 1,9 µm induit une viscosité plus élevée à taux de charge égale que la poudre 0,7 µm.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Protocole 2 : Boucle thixotropique

Par rapport aux précédents tests rhéologiques, on ajoute l'encre ME603 comme référence.
Nos résultats rhéologiques sont présentés dans le Tableau 37.

À partir du tableau, l'encre ME603, avec un taux de charge estimé entre 50 et 60 % (cf. datasheet en annexe 2), présente une aire thixotropique de 967,3 Pa.s.

Pour les encres avec les poudres 1,9 et 0,7 µm, les valeurs d'aire, positives ou négatives, restent faibles dans leurs propensions thixotropiques ou anti-thixotropiques. Nous pourrons justifier cette information lors du protocole suivant.

Les encres avec les particules de 1,9 µm sont peu thixotropiques de 0 à 20 % de taux de charge. De 30 à 50 %, elles deviennent anti-thixotropiques avec des valeurs comprises entre $-1{,}38 \times 10^4$ et $-2{,}27 \times 10^4$ Pa.s. Au-delà, l'encre à 60 % redevient faiblement thixotropique, avec une valeur de -9927 Pa.s. Enfin, à 70 %, l'encre thixotropique avec une valeur de $4{,}05 \times 10^4$ Pa.s.

Les encres avec les particules 0,7 µm sont très peu thixotropiques pour des taux de charge de 0 à 50%. Au-delà, à 60 et 70 %, elles sont plus thixotropiques avec respectivement $1{,}59 \times 10^4$ et $5{,}03 \times 10^4$ Pa.s.

A 60% de taux de charge, nos encres avec les particules de 1,9 et 0,7 µm sont comparables avec l'encre ME603.

Taux de charge (%)	Différence particules 1,9 µm (Pa.s)	Différence particules 0,7 µm (Pa.s)
ME603	967,3	
0	-4541	
10	-5620	-5468
20	-3031	-4696
30	$-1{,}49 \times 10^4$	-1548
40	$-1{,}38 \times 10^4$	-7625
50	$-2{,}27 \times 10^4$	-9325
60	-9927	$1{,}59 \times 10^4$
70	$4{,}05 \times 10^4$	$5{,}03 \times 10^4$

Tableau 37 Aires thixotropiques des encres avec particules 0,7 µm et 1,9 µm.

Protocole 3 : Simulation du procédé de sérigraphie

Dans cette partie, nous reproduisons les contraintes de cisaillement de la sérigraphie sur l'encre.
Les graphiques des viscosités en fonction du temps sont affichés en Figure 73 et Figure 74.

Pour les encres avec la poudre de 1,9 µm (Figure 73), la courbe du taux de 80 % affiche un comportement non cohérent avec la montée en charge, en affichant une viscosité plus faible que le taux de charge de 70 %, lors d'un faible cisaillement. La quantité de poudre est trop importante pour le vernis et donc l'ensemble de la poudre n'est pas incorporé correctement dans le vernis. Nous pensons que 80 % de taux de charge est la limite avec ce vernis ou que la méthode de dispersion n'est pas adaptée.

De 0 à 40 %, les viscosités restent faibles avec très peu de changement de viscosité : quelques Pa.s, entre les 2 taux de cisaillement de 1 s^{-1} et 200 s^{-1} . Cependant, pour les taux de charge supérieurs entre 50 % et 70 %, une amplitude de plusieurs dizaines de Pa.s est constatée, proportionnellement à la montée en charge. Les encres montrent toutes un caractère rhéofluidifiant parfaitement adapté à la sérigraphie, beaucoup moins prononcé pour les faibles taux de charge, avec le risque, similaire à l'autre type de particule, qu'à terme elles passent à travers l'écran sans raclage.

Pour les encres avec la poudre de 0,7 µm (Figure 74), à partir du zoom sur les courbes, on remarque un comportement rhéofluidifiant sans retour thixotropique pour les taux de charge de 50, 60, 70 et 80 %.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

C’est-à-dire que sous contrainte les encres vont se fluidifier, leur viscosité va diminuer, et lorsque cette contrainte (élevée) est diminuée, les encres retrouvent la même valeur de viscosité qu’avant cette contrainte, et cela dans une durée très faible, inférieure à une seconde pour les taux de charge de 70 et 80 %, et en quelques secondes pour les autres.

L’augmentation en taux de charge influe sur la viscosité aux faibles cisaillements avec des valeurs en accord avec les viscosités statiques (protocole 1). Lors de la montée en contrainte, toutes les encres affichent une viscosité proche, comprise entre 1 et 5 Pa.s. Nous pouvons donc conclure que ces encres sont toutes imprimables par sérigraphie, car leurs viscosités sont compatibles et que leurs comportements rhéologiques sont adaptés.

Cependant, on remarque que pour les faibles taux de charge de 10, 20, 30 et 40 %, la viscosité est la même au cours du temps, sans influence du cisaillement. Le risque est que ces encres soient trop fluides lors de leur dépôt dans l’écran, et qu’à terme elles passent à travers sans raclage.

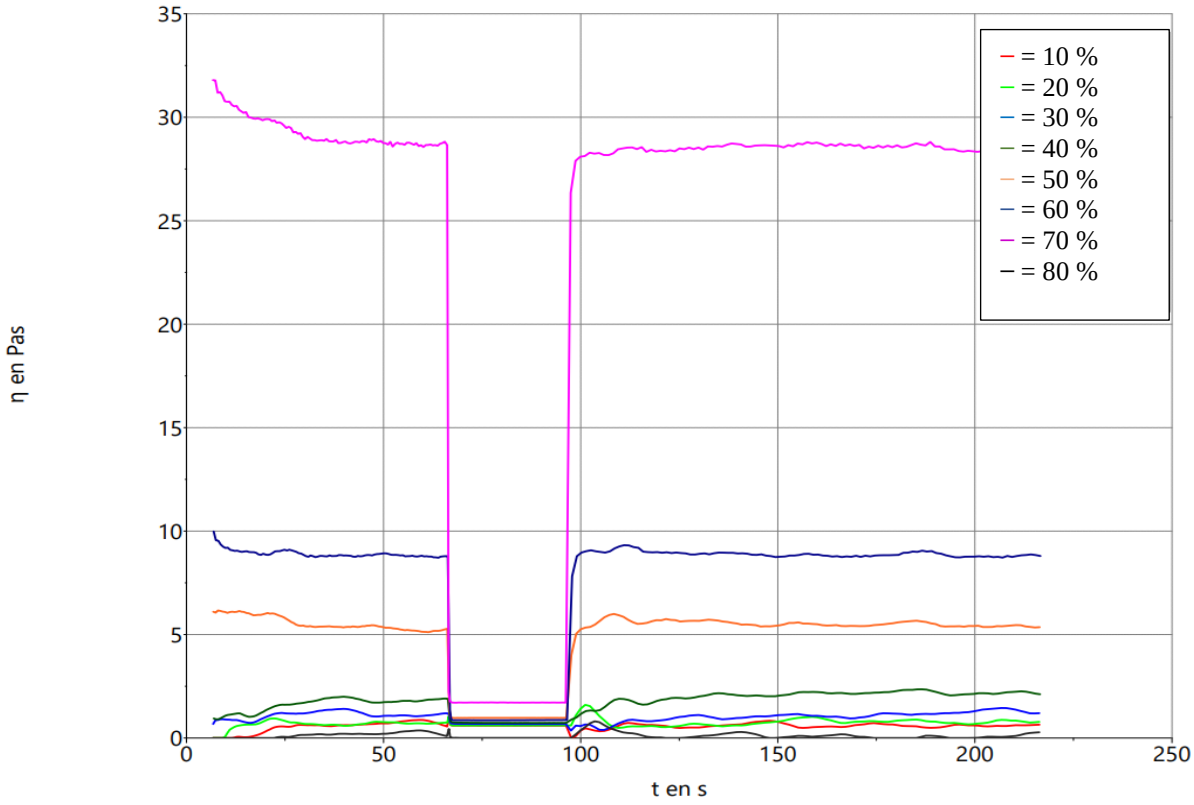


Figure 73 Courbe du protocole de sérigraphie avec les particules 1,9 µm.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

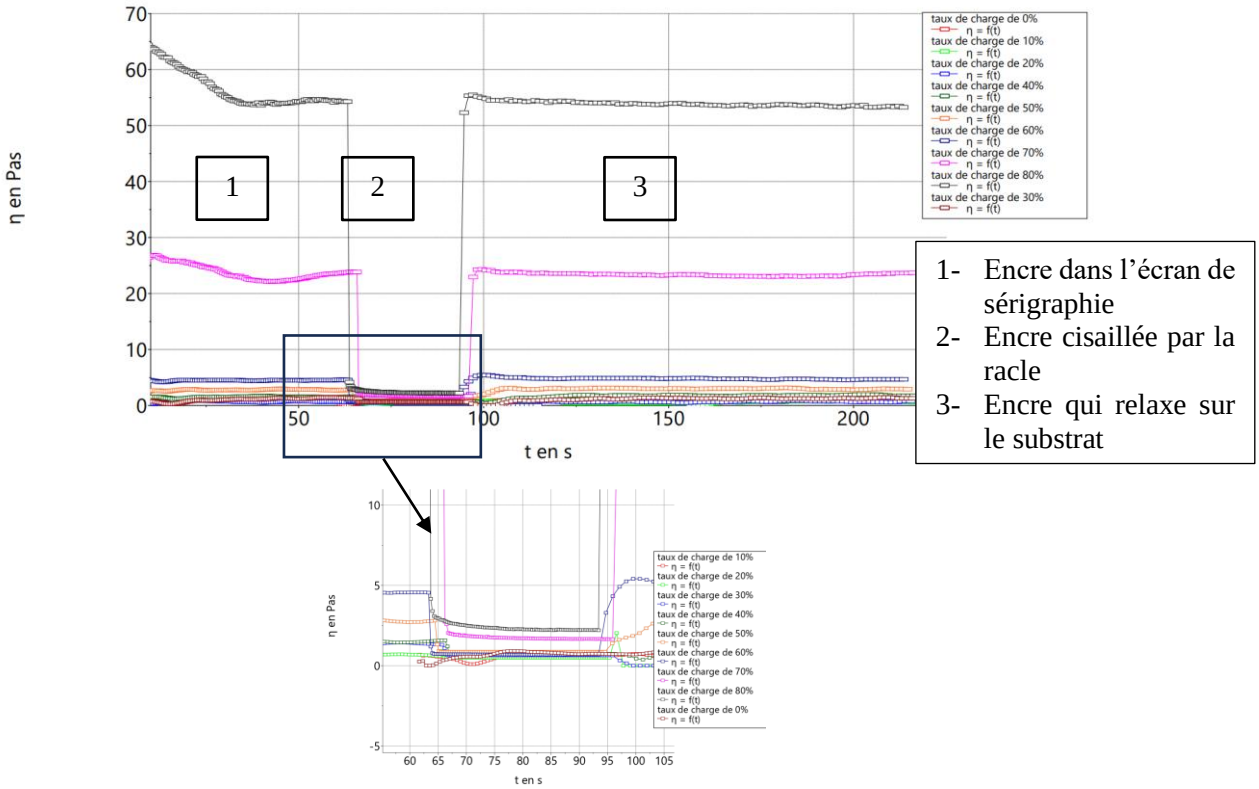


Figure 74 Protocole de sérigraphie avec les particules de 0,7 µm et zoom.

Bilan

Toutes les encres, de 0 à 80 %, avec les 2 types de particules sont imprimables par sérigraphie, car leur viscosité est comprise entre 0,5 et 5 Pa.s pour un taux de cisaillement de 200 s^{-1}.

Pour une charge d'argent de 0 % à 30 %, les encres sont très fluides. La viscosité est inférieure à 1 Pa.s pour un taux de cisaillement de 0 à 1000 s^{-1}. Il y a un risque de passage à travers l'écran sans raclage.

Avec une charge d'argent de 40 % à 80 %, la viscosité augmente et aucun comportement thixotrope n'est observé.

En perspective, il serait intéressant de mener des tests viscoélastiques sur nos encres afin de déterminer les modules viscoélastiques G' et G''.

Au cours de nos travaux, nous avons mesuré d'autres formulations d'encre, nous exposons ces résultats en annexe 12.

III.7. Adhésion des encres

Nous avons testé l'adhésion des encres AgVi68-40-60 et DuPont ME604, après impression avec une maille 110/40 et séchage à 130 °C pendant 30 minutes. Le protocole est décrit en section II.6.6. et correspond à la norme ISO 2409 (un outil coupant permet de définir un quadrillage que l'on cherche ensuite à arracher avec un scotch normalisé).

Le Tableau 38 montre les images capturées à l'aide d'un microscope Hirox RH-2000.

Le test d'adhésion donne comme résultat, pour tous les échantillons, la catégorie 0 de la norme ISO 2409, ce qui signifie que les bords des coupes sont lisses et qu'aucun carré du réseau n'est détaché. L'adhésion des encres est donc excellente.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

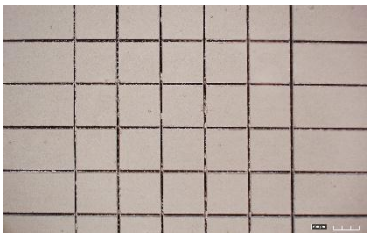
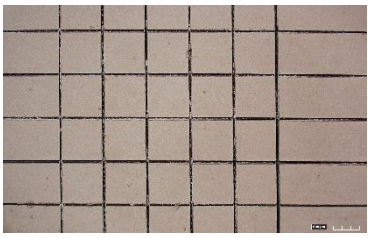
Encre	Avant	Après
AgVi68-40-60		
DuPont ME604		
Échelle	1000µm = ▬▬	

Tableau 38 Test d'adhésion des encres AgVi68-40-60 et ME604.

III.8. Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons formulé des encres conductrices imprimables par sérigraphie et thermoformables. Les caractérisations énoncées dans le CHAPITRE II ont été utilisées pour qualifier nos encres.

À partir de notre état de l'art et de l'expérience de Encres Dubuit, une première formulation avec un liant Vinnol L6868, un solvant TMC-ON et une charge de 60 % massique de poudre d'argent 1,9 µm a été formulé et nommé AgVi68-40-60. Cette première formulation a été la formulation de base pour ensuite faire varier la nature et la quantité de ces composants et étudier l'impact sur la résistivité électrique des encres.

Au cours de ces caractérisations, le seuil de conductivité a été défini pour les particules 1,9 µm (entre 30 et 35 %) et 0,7 µm (35 et 40 %). Nous avons choisi un taux de charge de 60 % pour nos encres, ce qui représente un bon rapport quantité/ résistivité.

Le liant contenu dans le vernis a un effet sur la résistivité de l'encre AgVi68-40-60. Une diminution à 25 % de liant dans le vernis nous permet d'atteindre une résistivité de 33 µΩ.cm.

Pour améliorer la performance de conductivité électrique de nos encres, un plan de mélange avec 3 types de particules nous a permis de conclure que la poudre 1,9 µm nous permet d'obtenir les meilleurs résultats de résistivité électrique.

Au cours de ces essais, des problèmes d'agglomération de particule avec la poudre 0,7 µm ont été remarqués.

Pour améliorer la dispersion, le mélange de la charge d'argent dans le vernis et permettre une production industrielle de l'encre, plusieurs méthodes ont été étudiées et testées. Les tests ont été réalisés avec une encre contenant la poudre 0,7 µm dans le but d'éliminer les agrégations remarquées au cours de précédents essais.

La méthode de mélange retenue est le mélangeur planétaire, qui permet l'élimination des agrégats.

Les capacités de déformation des encres lors du thermoformage ont été caractérisées. Pour améliorer notre formulation originelle, plusieurs liants de différentes natures chimiques sont testés.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour des déformations importantes, notre encre TPU5778 NT1 est l'encre avec les meilleures performances de conductivité électrique (48 µΩ.cm). Ces performances sont équivalentes à la référence commerciale DuPont ME604 (43 µΩ.cm).

Pour des déformations moins importantes, l'encre Vinnol H30/48 M affiche une faible résistivité (26 µΩ.cm).

Trois protocoles rhéologiques ont été définis dans le CHAPITRE II. Ces protocoles ont été utilisés pour évaluer nos capacités d'impression et de thixotropie des encres AgVi68-40-60, avec un taux de charge compris entre 0 et 80 %, avec les poudres 1,9 et 0,7 µm, et l'encre DuPont ME603.

Pour un taux de charge de 40 % minimum, on retrouve un comportement rhéofluidifiant sous contrainte de cisaillement pour toutes les encres. L'encre ME603 se comporte également de la même façon.

Pour les encres évaluées, la thixotropie est faible et comparable avec la référence ME603.

Enfin, l'adhésion de l'encre AgVi68-40-60 sur substrat PC a été évaluée et comparée avec l'encre de référence ME604 avec une technique scotch test ISO2409. Les 2 encres sont de classe 0, soit la note maximale atteignable.

En perspective, de nouvelles particules d'argent peuvent être testées pour améliorer la conductivité.

Une campagne avec de nouveaux liants peut être menée à l'étape de thermoformage.

Une étude sur la quantité de liant en lien avec les capacités de déformation en thermoformage pourrait apporter des informations supplémentaires dans le choix de la formulation.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE IV : ENCRE À MATRICE BIOSOURCÉE

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.1. Introduction

Dans le contexte actuel, où les préoccupations environnementales sont de plus en plus prégnantes et influencent les modes de consommation, l'industrie chimique est confrontée à une demande croissante de solutions moins polluantes, si possible, durables, biosourcées, recyclables et/ou biodégradables (voir glossaire).

C'est dans ce cadre que s'inscrit le domaine de la chimie verte, dont la première définition a été proposée en 1991 par l'Agence américaine pour la protection de l'environnement [130]. Son objectif est de concevoir et de développer des produits et des procédés chimiques qui permettent de réduire ou d'éliminer la synthèse et l'utilisation de substances dangereuses.

Les encres conductrices sont composées d'une matrice organique[25] principalement formulée avec des polymères issus de la pétrochimie et des solvants nocifs pour l'environnement, souvent toxiques (voire CMR).

Dans ce chapitre, afin d'aboutir à une encre d'intérêt industriel, nous avons choisi de travailler sur la formulation de la matrice organique avec la substitution du liant et du solvant par des alternatives plus responsables.

Pour la partie conductrice, nous avons décidé de conserver l'argent, car notre objectif est d'aboutir à une encre de conductivité suffisante pour les applications en IME. En effet, la substitution de la charge d'argent par une charge plus responsable comme le carbone est possible, mais cela se traduirait par une résistivité médiocre, 1000 fois plus résistive que l'argent [131]. Il est important de noter que l'argent, bien qu'étant un matériau naturel présent dans nos sols, est nocif pour l'environnement causant la mort d'organismes aquatiques [132]. Pour l'Homme, il s'agit d'un élément non essentiel, nocif, posant des problèmes de croissance et de reproduction. Au-delà d'une quantité d'argent dans l'organisme supérieure à 1000 mg, l'argent peut entraîner la maladie d'argyrie [133].

IV.2. Bibliographie

Nous commençons par étudier ce que l'on pourrait envisager pour la partie inorganique de l'encre avant de passer à la partie organique.

IV.2.1 Partie inorganique

Nous choisissons de conserver la poudre micrométrique d'argent comme charge conductrice. On notera que le recyclage de l'argent pourrait atténuer son impact environnemental en évitant les risques de rejet dans l'environnement et en économisant l'extraction du sol. En effet, l'un des principaux fournisseurs mondiaux de poudre d'argent, Technic Inc, nous a indiqué qu'ils produisent environ 200 tonnes d'argent par an et qu'ils en recyclent environ 50%. Le recyclage de l'argent est donc déjà une réalité, bien que des améliorations soient encore nécessaires. Cette observation renforce notre décision de concentrer nos efforts sur la formulation de la partie organique.

Dans ce travail, **la poudre d'argent sélectionnée est de taille micrométrique, désignée par poudre 5,8 µm ou la référence EA-0295 de Metalor**. Elle se présente sous forme de flocons et a un D50 de 5,8 µm (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

En effet, durant des essais préliminaires, les autres particules de 1,9 et 0,7 µm se sont avérées incompatibles avec les matrices organiques développées dans ce chapitre, notamment avec des problèmes rhéologiques. Lors du mélange des particules de 1,9 µm avec un mélangeur planétaire, l'encre est d'aspect granuleux et n'est pas imprimable. En outre, la poudre de 0,7 µm présente des problèmes d'agglomération (CHAPITRE III, section III.4.4.).

[25] La matrice désigne la fraction organique de l'encre, soit le vernis et les additifs.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.2.2 Partie organique

Liant

Le liant polymérique se présente sous forme de poudre ou de granulés. Une fois dissous dans le solvant, il devient le vernis, qui constitue le milieu de dispersion de la poudre d'argent.

Le liant est composé d'un ou plusieurs polymère(s) généralement issu(s) de la pétrochimie que l'on cherche à remplacer par des produits plus responsables, comme les bioplastiques, issus de la biomasse (voir glossaire). Ces matériaux sont principalement constitués de [134] :

- Polysaccharides ou dérivés (amidon, chitosane, alginate, sorbitol, isosorbide,etc.),
- Dérivés de triglycérides de végétaux ou de microalgues (acide gras et dimères),
- Composés aromatiques naturels du type lignine, tanin et dérivés furaniques,
- Polymères d'origine bactérienne comme les polyhydroxyalcanoates (PHA) [135] ou les exopolysaccharides (EPS) [136].

Cependant, les matériaux cités ne sont pas nécessairement biosourcés et biodégradables. En effet, seuls quelques polymères présentent simultanément ces deux caractéristiques. Parmi ces liants, il faut, de plus, tenir compte de leur capacité de biodégradation qui doit respecter la norme EN 13432 [137], détaillée en annexe 13.

Les polymères satisfaisant la condition de biodégradabilité avec cette norme et étant biosourcés sont présentés dans le Tableau 39. Pour la rédaction de ce tableau, nous nous sommes appuyés sur les références [138] et [139].

Nom du polymère	Source	Capacité de production (kT/ an)	Revendeurs	Fin de vie[26]
Cellulose, Acétate de cellulose	Biomasse, résidus agronomiques, dérivées cellulosiques	384	Mater-Bi/Novamont, Agrana starke, NaturePlast, Indochine Bio Plastiques	CD, DA, CI
Amidon thermoplastique (ATP) : acide polylactique (PLA) et mélange de PLA	Acide lactique venant du lactosérum laitier, de fécule de maïs ou de résidus organiques	225	Ingeo/NatureWorks, Luminy®/Total Corbion, Lacty/Shimadzu Cor. Vyloecol/Toyobo, Danimer Scientific	CI, RM, RC
Polyhydroxyalcanoates (PHA) et poly(β-hydroxybutyrate)(PHB)	Acides gras volatils, glucose/glycérol de fermentation de déchets solides ou n'importe quelle matière carbonée	30	Minerv-PHATM/Bio-On, PHBHTM/Kaneka, TephaFlex®/Tepha, NodaxTM/Danimer Scientific, AirCarbon®/Newlight Technologies	CD, CI, DA, RC

Tableau 39 Les polymères biosourcés et biodégradables.

[26] Plusieurs fins de vie pour ces matériaux sont possibles. Pour faciliter la lecture du tableau, on définit les acronymes suivants :

- DA-Digestion anaérobique [140] ;
- RM- Recyclage Mécanique ;
- RC-Recyclage chimique/catalytique ;
- DE- Dépolymérisation enzymatique ;
- CI- Compostage industriel ;
- CD- Compostage domestique

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour sélectionner le meilleur liant pour notre formulation, nous étudions ci-dessous leurs propriétés générales.

Tout d'abord, la cellulose et ses dérivés sont semi-cristallins. La cellulose est soluble dans très peu de solvants, sauf si elle est modifiée par éthérification ou estérification. Elle reste aussi peu thermoformable. La sensibilité de la cellulose à l'humidité limite son utilisation [141]. Elle est donc écartée pour notre application dans l'IME.

Le PHA/PHB est intéressant par sa large gamme de propriétés mécaniques en lien avec la diversité de structures biosynthétisables [135]. Son prix est compris entre 10 et 12 €/kg.

L'acide polylactique (PLA) est un polymère thermoplastique et thermoformable avec un prix inférieur au PHA/PHB de l'ordre de 4 €/kg. Ce polymère offre des propriétés mécaniques proches des PHA/PHB. Le PLA est un polymère qui a été très étudié par les laboratoires AMPÈRE et IMP pour remplacer le PC dans le procédé IME (à la fois pour les films à sérigraphier et le surmoulage) [113].

En conclusion, nous pouvons retenir le PLA et le PHA/PHB comme candidat à la formulation de nos encres.

Compte tenu de ces éléments et de l'expérience acquise par les laboratoires AMPÈRE et IMP sur le matériau PLA, il a été décidé d'utiliser l'acide polylactique comme substituant aux liants conventionnels. Ses propriétés et son prix en font un candidat pertinent pour notre formulation.

Pour aller plus loin, nous faisons ci-dessous un point bibliographique sur les encres conductrices à base de PLA.

<u>État de l'art sur l'utilisation d'un liant PLA dans les encres conductrices</u>

Atreya & al. ont décrit une encre à base de PLA pour une application d'encre conductrice [61]. Dans ces travaux, il fait mention d'une référence de PLA nommé 10361D, du fabricant Natureworks dédié à l'utilisation dans les encres, sous forme de liant. Nous avons consulté le fabricant, mais malheureusement la référence a été stoppée.

Ce qu'il faut retenir de cet article :

- La conductivité rapportée est de 20 000 μΩ.cm, avec une poudre conductrice de tungstène, ce qui ne correspond pas du tout à nos objectifs de résistivité électrique (inférieure à 100 μΩ.cm). Le taux de charge n'est pas donné.
- Le vernis est réalisé avec le solvant tétrahydrofurane (THF) à une concentration de 167 mg de PLA par millilitre de solvant. Considérant une masse volumique de THF de 0,89 $g.cm^{-3}$, cela correspond à 15,8 % massique de PLA dans le vernis PLA/THF.
- La dissolution est effectuée à 40°C avec agitation, avec des granulés préalablement séchés en étuve à 45 °C pendant 24 h.
- La charge conductrice est à 3,33 g/mL. Sur une base volumique du solvant, cela revient à un taux de charge de 91,3 % massique, ce qui semble très élevé.
- Cet article apporte une information sur l'existence d'un grade 10361D de NatureWorks dédié à la réalisation de vernis PLA.

En conclusion, d'après cet article, le PLA peut être utilisé comme liant pour une encre conductrice. La charge conductrice étant différente de l'argent, la conductivité n'est pas compatible avec notre objectif pour l'IME.

Pour compléter notre recherche bibliographique, une étude du fabricant de PLA Nature Works est disponible sur la dissolution de leurs polymères PLA dans différents solvants [142].

On retient de cette étude :

- Le chloroforme permet la dissolution la plus rapide du PLA parmi tous les solvants testés.
- Plus le taux en isomère D est élevé (Cf. section IV.3.1), meilleure est la solubilité du PLA

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

En conclusion, les quelques articles et études se rapprochant de notre objectif nous ont permis de relever la méthodologie employée pour l'utilisation du PLA. Il doit notamment être séché en étuve pour éliminer l'eau adsorbée et éviter des problèmes de rhéologie, **ce que malheureusement nous avons découvert plus tard après le début de nos tests**.

Cependant, aucun article ne traite directement de la formulation d'une encre conductrice PLA avec des solvants biosourcés et à base de particules d'argent. **Ce dernier point nous permet de positionner nos travaux comme originaux scientifiquement.**

Les propriétés de l'acide polylactique

Le PLA est moins performant mécaniquement que le PC ou encore le PET. Il présente un module d'élasticité entre 3200 et 3500 MPa et une résistance à la traction de 60 MPa [143]. Ce polymère est cassant, avec un Izod[27] entre 2 et 4 kJ/m^2 (le PC est à 12 kJ/m^2). L'élongation à la rupture du PLA est comprise entre 5 et 10 %.

Il s'agit toutefois du matériau biosourcé de loin le plus utilisé pour des applications industrielles, notamment dans le domaine de l'emballage et de l'impression 3D [144], avec une capacité de production en constante croissance.

On notera que la température de transition vitreuse du PLA est relativement basse, autour des 55-60°C [145]. Lorsqu'on utilise ce matériau comme support d'impression pour une sérigraphie d'encre conductrice conventionnelle (par exemple ME603), cela conduit à appliquer au film un recuit de 50°C de longue durée pour éliminer le solvant de l'encre, au lieu de la température habituelle de recuit, qui est de 120-130°C [113].

À ce stade, nous pourrions avoir 2 réserves sur ce matériau :

- Sa faible Tg : comment une encre avec un liant en PLA supportera-t-elle le thermoformage et le surmoulage ? Selon les travaux d'AMPERE [113], nous savons que les films PLA peuvent déjà être surmoulés avec du PLA, mais comment une encre avec un liant PLA pourra-t-elle réagir lors du surmoulage d'un film PC avec des granulés en PC (T_f = PLA 150 °C, T_f = PC 300 °C) ?
- Élongation à la rupture très faible, comment l'encre va-t-elle tenir le thermoformage ?

Le PLA existe sous différents grades, pour diverses applications comme l'injection, l'extrusion ou encore l'impression 3D [146]. Une question importante était le choix d'un PLA avec une masse moléculaire adaptée à la formulation d'une encre. Celle-ci dépend du procédé de polymérisation. Les méthodes de synthèse du PLA sont présentées en annexe 2.

Pour adapter le PLA aux applications et proposer les meilleures performances, deux paramètres sont importants : le taux en isomère D et l'indice de fluidité à chaud (IFC ou Melt Flow Index, MFI).

En effet, en fonction de sa teneur en isomère D, la tacticité du PLA change. La tacticité d'un polymère est le degré et la forme de régularité de la répartition des groupements substituants par rapport à la chaîne aliphatique principale. Il peut être semi-cristallin ou complètement amorphe. Généralement, l'acide lactique L est la forme énantiomérique naturellement produite par les bactéries ; elle est donc majoritairement disponible sur le marché. Cependant, il est possible d'obtenir de l'acide lactique D à partir de souches modifiées. Il est également disponible commercialement, mais à un coût très élevé et à des volumes limités.

Ainsi, le PLA est le plus souvent composé d'un mélange de monomères L compris entre 85-99,5% et le reste en monomère D. En dehors de ces proportions, on parlera de PLLA (majorité d'isomère-L) ou de PDLA (majorité d'isomère-D), en fonction de la prévalence de tel ou tel isomère, ou de stéréo complexe, dans le cas d'un mélange 50/50 (PDLLA) [147].

[27] C'est un essai permettant d'établir la résilience ou la tendance d'un matériau à résister à la rupture lorsqu'il est soumis à un choc soudain.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Par ailleurs, le MFI d'un polymère thermoplastique est obtenu avec la masse de matière à l'état fondu (fluide ou déformable) qui s'écoule à travers une filière cylindrique dans des conditions définies de température et de pression, pendant un temps donné. En général, plus un MFI est élevé, plus le polymère sera facile à mettre en forme, mais il aura une résistance mécanique plus faible.

Le MFI d'un PLA est fonction du nombre d'unités monomères D dans la matrice L, ce qui permet de contrôler la structure du PLA (cristallisation) et notamment ses propriétés thermiques. Ainsi, un grade PLA composé de 85 % d'unités L et de 15 % d'unités D est amorphe. La diminution de la teneur en isomères D permet l'apparition de cristaux de PLA avec des températures de fusion pouvant atteindre 180°C pour les PLLA[28].

La Figure 75 synthétise l'influence du taux d'isomère D sur les propriétés mécaniques et thermiques du PLA.

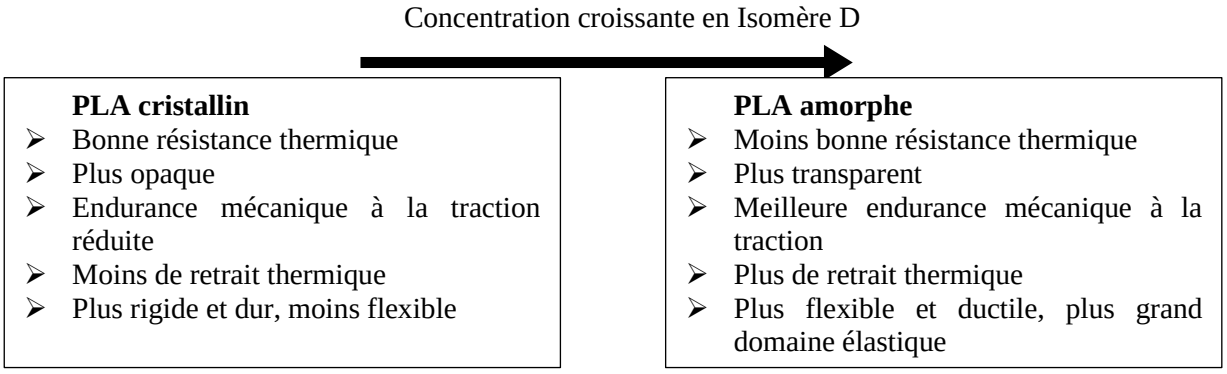


Figure 75 Propriétés du PLA en fonction de sa concentration en isomère D.

Nous avons vu que le taux en isomère D dans le PLA modifie sa structure, ce qui a donc des répercussions sur ses propriétés mécaniques [148]. Les propriétés mécaniques peuvent également être influencées par le mode de production du PLA.

Production du PLA

La méthode de préparation du PLA va influer sur la phase cristalline. Il existe 3 phases cristallines communes pour le PLA : α, β et γ et une forme moins ordonnée de la phase α appelée α'[149].

- La phase la plus commune est la phase α (orthorhombique), développée pendant la mise en fusion du PLA et quand il est refroidi à partir de cet état [150], [151], [152].
- Lors de la montée en température et avec un fort étirement, comme pendant le procédé d'extrusion, le PLA peut recristalliser dans la forme β (maille trigonale) [153], [154].
- La phase la plus rare est la phase γ (maille orthorhombique) qui se développe durant la croissance épitaxiale sur un substrat d'hexaméthylbenzène [155].

De façon générale, le PLA cristallise lentement, entre sa T_g et sa T_f (température de fusion).

Une cristallisation apparait pour un refroidissement lent en deçà de 1°C/min et aucune cristallisation notable n'apparait pour un refroidissement rapide de l'ordre de 5°C/min [156]. **Cette cristallisation n'est pas négligeable, car elle va changer les propriétés mécaniques du liant.**

Un article de Barrau [156] permet de mieux comprendre le comportement thermique du PLA en lien avec sa structure cristalline. Il permet notamment de connaitre la cristallisation du PLA en fonction de traitement thermique. Dans cet article, un PLA Natureworks 4042D avec 4,3 % d'isomère D est utilisé pour la synthèse de matériaux composites. La cristallisation est caractérisée par DRX (diffraction des rayons X) avec X(t) l'intensité du pic, en fonction des isothermes à 90 °C, 100 °C, 110 °C et 120 °C (Figure 76). **Il faut considérer les traits pleins seulement.**

[28] Le PLLA est un PLA avec seulement des isomères L.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

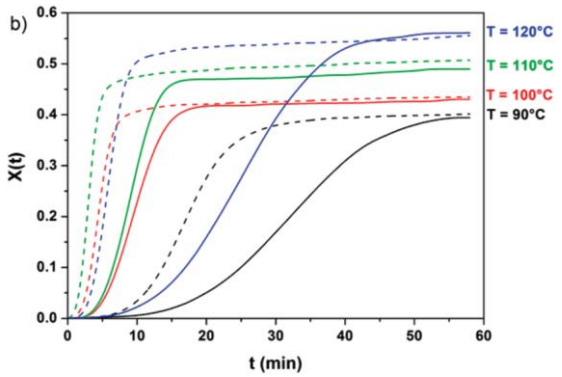


Figure 76 Cristallisation du PLA 4042D à l'isotherme (traits pleins seulement) [156]

Les isothermes testées sont dans la gamme des recuits des encres conductrices formulées, car nous utilisons généralement un recuit à 130°C pendant 30 minutes pour nos encres conventionnelles (voir CHAPITRE III). Après recuit, les échantillons sont refroidis à l'air libre, sans précaution particulière, avec une vitesse de refroidissement rapide avec une pente supérieure à 5 °C/min.

Pour la cristallisation, deux phénomènes sont nécessaires : la nucléation (naissance d'un grain cristallin) et la croissance (grossissement du grain).

La nucléation d'un grain est favorisée à basse température, quand la mobilité moléculaire est basse, contrairement à la croissance d'un grain, favorisée à haute température, quand la viscosité est faible. En considérant ces deux phénomènes, il apparait une cristallisation rapide pour les températures intermédiaires de 100°C et 110°C, à la différence des isothermes 90 °C et 120 °C. Un optimum de cinétique de cristallisation est obtenu à 110°C avec une valeur X(t) de 0,45 en 17 minutes.

Après l'isotherme à 110°C pendant 20 minutes, une micrographie optique est effectuée où l'on observe des sphérulites de 3 à 5 µm (Figure 77). Ce même PLA a été recuit 2 h à 120°C pour une plus grande cristallisation, il apparait alors que la phase cristallisée est de type α.

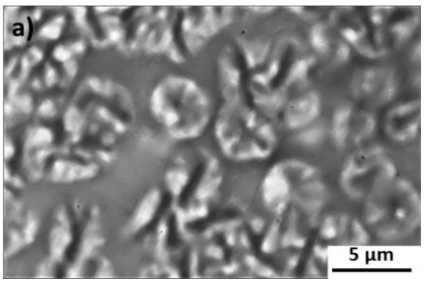


Figure 77 image micrographique optique après recuit du PLA 4032D [156].

En conclusion, des sphérulites peuvent être formées dans le PLA dans des conditions particulières de température et de refroidissement, et ainsi créer des « points durs » dans l'encre. Cependant, la cristallisation reste faible dans le cas de refroidissement rapide, au-delà de 5 °C/ min, ce qui est notre cas. Le nombre de sphérulites devrait rester faible.

Solvants

Après avoir sélectionné un liant plus responsable pour l'environnement, il parait nécessaire d'étudier des solvants alternatifs plus respectueux de l'environnement que les solvants conventionnels. Ces produits sont dénommés « solvants verts ». Ceux-ci se sont considérablement développés ces dernières années et sont tout aussi performants que les solvants conventionnels [157].

De façon analogue aux 12 principes de la chimie verte proposés par Anastas et Warner [158], Gu et Jerome [159] proposent une liste de 12 principes sur les solvants verts, que l'on retrouve en annexe 14.

Ces principes seront utilisés dans la sélection de nos solvants, même si à ce jour aucun solvant ne répond parfaitement à tous ces critères.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour la sélection de notre solvant, en complément aux 12 principes, nous devrons considérer les propriétés suivantes pour la formulation de notre encre conductrice :

1. La capacité de dissolution du liant PLA ;
2. L'évaporation, exprimée par sa pression de vapeur saturante (pour la sérigraphie) ;
3. La capacité d'impression (comportement rhéologique) ;
4. Les résultats de conductivité électrique ;
5. Le point éclair.

Le point éclair correspond à la température la plus basse à laquelle un corps combustible émet assez de gaz pouvant provoquer une inflammation. Mélangée avec l'air et sous l'effet d'une source de chaleur, une combustion peut ainsi se créer, sans forcément s'entretenir dans le temps. Le point éclair est donc à ne pas confondre avec la limite d'inflammabilité, qui correspond à la température à laquelle la combustion s'autoentretient dans le temps.

La réglementation européenne (CLP) utilise le point éclair et la température d'ébullition pour classer les produits selon leur degré d'inflammabilité, en plusieurs catégories :

- Les liquides inflammables de catégorie 1 et 2 ont un point éclair inférieur à 23 °C. C'est leur température d'ébullition, inférieure ou supérieure à 35 °C, qui distingue leur degré d'inflammabilité.
- Les liquides inflammables de catégorie 3 ont leur point éclair compris entre 23 et 60 °C.

Dans le cadre de nos recherches et conformément à la demande de l'industrie, nous maximiserons l'utilisation de solvant hors catégorie, avec un point éclair supérieur à 60 °C.

IV.3. Partie expérimentale

Les encres à matrice biosourcée développées ci-dessous seront imprimées par sérigraphie, sur substrat PC. La maille utilisée et le traitement thermique en étuve seront précisés.

IV.3.1 Matières premières

Charge

La poudre d'argent utilisée est la poudre 5,8 µm. Elle se présente sous forme de flocons.

Liants

Le grade de PLA doit être choisi pour convenir à l'utilisation que l'on souhaite en faire. Dans le cas d'une encre conductrice thermoformable, il faut choisir un PLA avec un fort taux d'isomère D, afin d'avoir un polymère plutôt amorphe, et donc souple, plus adapté au thermoformage.

Pour les formulations, 5 grades de PLA sont testés avec différents MFI et taux en isomère D (Tableau 40). Nous avons choisi ces grades pour leurs variétés entre taux d'isomère D et MFI. Dans le tableau, les liants PLA sont affichés de plus pauvre au plus riche en isomère-D ligne par ligne.

	Fournisseur	Type	Grade	Taux Isomère-D	Indice de fluidité (MFI)
PLA1	NatureWorks LLC	Injection	3251D	1,6%	80 (210°C/2,16kg)
PLA2	Futerro	\	Renew 804	4%	4 (190°C/2,16kg)
PLA3	NatureWorks LLC	Extrusion	2003D	4,5%	6 (210°C/2,16kg)
PLA4	NatureWorks LLC	Extrusion	4060D	12%	/
PLA5	Futerro	\	Renew 212	12,9%	35 (190°C/2,16kg)

Tableau 40 Présentation des matières premières PLA.

La Figure 78 ci-dessous montre quatre grades de granulés de PLA avec un taux croissant en isomère-D de 1,6% à 12,9% (il manque le 4060D du Tableau 40). On remarque une différence de coloration, allant de blanc vers le jaune et le marron foncé. Il semble que la proportion croissante d'isomère-D tend à colorer le PLA vers le jaune.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 78 colorations des granulés de PLA, de gauche à droite, 3251D (1,6 % iso-D), renew 804 (4 % iso-D), 2003D (4,5 % iso-D) et Renew 212 (12,9 % iso-D).

Solvants

Une liste de différents candidats-solvants a par ailleurs été préparée à partir de la bibliographie, des 12 principes de la chimie verte, de nos connaissances et d'idées plus originales :

- Pour leur affinité chimique avec le PLA et parce qu'ils sont biosourcés : la famille des lactates [160] dont les lactates de méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, butylbutyryl et 2-ethylhexyl-L-lactate (EHL)
- La famille des acétates dont acétate d'éthyle [161], alternative biosourcée, utilisée communément comme dissolvant. Cependant nous émettons une réserve sur ce solvant, car son point éclair de -4,4 °C peut-être un frein. Nous testons également l'éthylène glycol diacétate [162]. Nous n'avons pas testé les autres solvants de la famille acétate, car leurs points éclairs étaient trop bas.
- Le glycérol [163]
- Le Cyrène (dihydrolévoglucosénone) [164], le ɣ-valérolactone pur et le mélange 1/1 (v/v) Cyrène / ɣ -valérolactone.
- Le RPDE : mélange ternaire de adipate/ glutarate/ succinate de diméthyle qui présente une faible toxicité et qui est biodégradable (97% en 18 jours) [165]. Le RPDE est déjà très utilisé pour les encres.

Dans le CHAPITRE 2, section II.2.3, le Tableau 17 synthétise les différents solvants testés et leurs propriétés principales. À des fins de compréhension, les différentes longueurs de chaîne alcane avec la famille lactate sont également ajoutées au tableau. Ainsi, on voit l'évolution des propriétés en fonction de la longueur de chaine.

Nous avons aussi testé des solvants non verts : TMC-ON, chloroforme ainsi que de l'huile de vaseline.

Premiers essais

Nous avons procédé à une mise en vernis (Section II.3.1.) en utilisant deux PLA distincts, le 3251D et le 2003D, en combinaison avec les solvants énumérés dans le Tableau 17 (section II.2.3.) avec 10 % massique de liant par rapport au solvant.

Lors de la formulation des premiers vernis à base de PLA 2003D et 3251D, nous avons rencontré un problème de démixtion entre le solvant et le liant. Ce phénomène, qui rend les vernis granuleux et donc inutilisables pour la formulation d'une encre (Figure 79), a été observé avec tous les solvants testés, à l'exception du Cyrène et du chloroforme. Il est à noter que ce problème se manifeste progressivement, sur une période allant d'un à plusieurs jours après la préparation, en fonction des solvants utilisés.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 79 Vernis PLA 3251D à 10% en masse dans du solvant Cyrène, à gauche avec l'ancienne méthode, qui conduit à une démixtion rapide, à droite après réalisation avec la nouvelle méthode.

Parmi tous les solvants testés, le chloroforme s'est avéré être le plus efficace pour dissoudre le PLA. Cependant, son évaporation entraîne un séchage trop rapide de l'encre dans le pot. De plus, en raison de sa toxicité, son utilisation est déconseillée. Avec le Cyrène, l'encre est plus stable dans le temps.

Initialement, nous supposions que cette démixtion était due à une mauvaise compatibilité chimique, étant donné que le Cyrène et le chloroforme fonctionnaient bien avec les deux grades de PLA.

Cependant, il s'est avéré que ce problème était en réalité causé par la forte hygroscopie du PLA, qui réagit avec l'humidité ambiante. Par conséquent, nous avons exploré deux pistes de travail : le préconditionnement hygrométrique des granulés avant leur mise en vernis et l'optimisation du processus de réalisation du vernis.

Deuxième campagne

Pour améliorer notre méthode de réalisation de vernis, un premier test avec le PLA 2003D et le solvant Cyrène a été mené, avec 10% de liant pour 90% de solvant. **Les granulés ont été préalablement séchés à 55 °C pendant 24 heures, sous vide primaire[29].**

Le fournisseur NatureWorks recommande une teneur en eau inférieure à 250 ppm pour le PLA 4060D et à 100 ppm pour le PLA 3251D pour une utilisation dans les meilleures conditions.

Le Tableau 41 regroupe les résultats de dissolution avec le PLA et le solvant Cyrène en fonction des paramètres de dissolution (température et durée).

Température (°C)	Durée (h)	Résultats
40	72	Pas de dissolution du PLA.
55	72	Pas de dissolution du PLA.
65	48	Dissolution du PLA, coloration du vernis de jaune clair à jaune foncé.
85	3-4	Dissolution du PLA, coloration du vernis de jaune clair à marron clair.
100	1-2	Dissolution du PLA, coloration du vernis de jaune clair à marron foncé.
130	1-2	Dissolution du PLA, coloration du vernis de jaune clair à marron foncé.

Tableau 41 Résultats de dissolution du PLA avec le solvant Cyrène.

D'après ces résultats expérimentaux, il faut une température minimum de 65°C pour observer une dissolution du PLA avec du Cyrène sous 48 h. À 85 °C, la dissolution est rapide avec une durée comprise

[29] Le vide primaire est un vide compris entre 1013 et 1 mbar.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

entre 3 et 4 heures. À 100 et 130 °C, la dissolution s'effectue encore plus rapidement, en 1 à 2 heures. Cependant une coloration plus foncée est remarquée.

Finalement, nous décidons de réaliser le vernis PLA/ solvant à la température de 85 °C. Dans ces conditions, le vernis est réalisé en 3-4 heures, sans coloration du vernis.

Pour le stockage, les vernis sont placés dans un dessiccateur avec du gel de silice, pour minimiser le contact avec l'humidité atmosphérique. **Dans ces conditions, les vernis PLA/ Cyrène sont stables pendant une durée de 3 mois**. Il serait possible de stocker dans un dessiccateur sous vide, pour allonger encore ce délai.

Nous avons vu que l'humidité avez un effet important sur le comportement du PLA lors de la mise en vernis. Pour aller plus loin, nous avons étudié l'effet du séchage des granulés sur le comportement thermique du PLA.

Effet du séchage des granulés

L'effet du séchage des granulés de PLA connu pour être fortement hygroscopique est étudié par DSC. On s'intéresse notamment à la température de transition vitreuse.

Le protocole est le suivant :

- Séchage des granulés est effectué à 60 °C pendant 24 h.
- Départ à 25°C puis rampe à 10 °C/min jusqu'à 250°C, et ensuite descente à 10 °C/min jusqu'à 25°C.

Les résultats de nos analyses thermiques sont affichés en Figure 80.

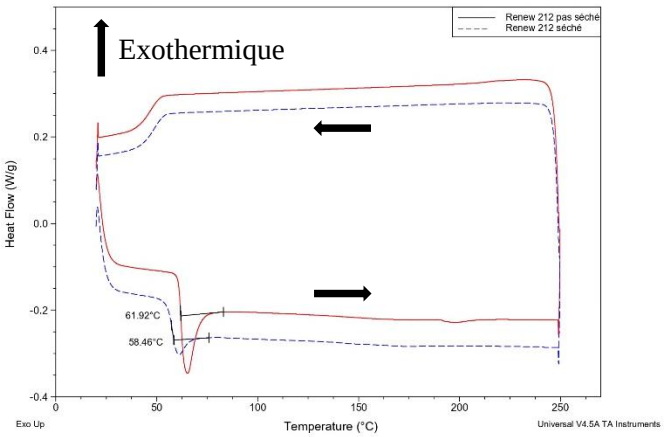


Figure 80 Analyse DSC des PLA 212 séché et non séché.

Pour une meilleure compréhension du graphique, un décalage sur l'axe vertical de 0,05 W/g est appliqué avec l'encre non séchée dans le sens exothermique.

Les températures de transition vitreuse des échantillons séchés et non séchés sont respectivement de 58,5 °C et 62,0 °C. La baisse de la Tg de 62 à 58,5 °C peut être imputable à :

- La disparition de l'eau dans les granulés de PLA
- La modification de la structure, due au traitement thermique préalable (60 °C pendant 24 h)

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Nouveaux essais avec les autres solvants et liants PLA.

Avec notre méthode de mise en vernis à 85 °C, nous procédons à une nouvelle campagne de formulation et test avec les autres solvants du Tableau 17 (section II.2.3.).

Parmi les premiers solvants testés, la sélection des solvants a été plus sévère que la première campagne d'essai, avec des critères plus restrictifs évoqués précédemment (point éclair supérieur à 60 °C, indice d'évaporation inférieure à 1 hPa).

Nous avons retenu les solvants suivants : **lactate de butyle, éthylène glycol diacétate, RPDE, Cyrène, ɣ-valérolactone et un mélange de ces 2 derniers solvants en proportion 1:1.**

Nous avons formulé ces vernis avec un grade PLA Renew 212 au lieu du PLA 2003D précédemment. Ce grade a été sélectionné pour ces résultats lors de nos tests avec le Cyrène que l'on retrouve plus tard, dans la section IV.3.3.c).

Le protocole de fabrication est le même que précédemment, soit un séchage et une mise en vernis comme décrit dans la section II.3.1. Quand la dissolution était suffisante pour notre objectif, ces formulations ont été retenues pour test. Nous conservons les mêmes quantités, à savoir 10 % massique de liant par rapport au solvant.

Résultats

Les résultats sont présentés ci-dessous dans le Tableau 42. Nous avons retenu les vernis avec des prétests d'impression par sérigraphie, nous avons ajouté une quantité de 60 % en masse d'argent 5,8 µm, mélangée à la spatule, et testée par impression.

Solvants	Commentaire	Retenues pour impression
Lactate de butyle	Mélange homogène à chaud, reprise en masse à température ambiante	Non, impossible à imprimer
Éthylène glycol diacétate	Mélange homogène à chaud et à température ambiante.	Après un essai d'impression, l'encre sèche trop vite dans l'écran.
RPDE	Dissolution rapide, environ 1 heure. Mélange homogène à chaud et à température ambiante.	Oui
Cyrène/ ɣ-valérolactone	Mélange homogène à chaud et à température ambiante.	Oui
ɣ-valérolactone	Mélange homogène à chaud et à température ambiante.	Oui

Tableau 42 Résultats de la 2e campagne de dissolution avec les solvants

Finalement, **on conserve les solvants RPDE, Cyrène/ɣ-valérolactone et ɣ-valérolactone comme candidats supplémentaires avec le Cyrène**. Nous présentons ces solvants en détail dans l'annexe 15.

Résistivités des encres biodégradables et biosourcées formulées

Nous passons aux tests électriques des encres formulées à partir de ces vernis. Pour ce faire, après fabrication des vernis avec du PLA renew 212 à 10 % et les solvants, on ajoute une charge de 60 % d'argent 5,8 µm, mélangés avec un mélangeur planétaire. L'impression est effectuée avec une maille 90/40 avec un séchage à 130 °C pendant 30 min en étuve, des mesures sont effectuées avec la méthode décrite dans le CHAPITRE 2 (Section II.6.2.). Les résultats sont affichés dans le Tableau 43.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Encres	Résistivité (μΩ.cm)
RPDE	132,2 ± 3,2
Cyrène	45,3 ± 4,2
Cyrène/ gamma valérolactone	65,1 ± 6,1
Gamme-valérolactone	85,8 ± 4,5

Tableau 43 Résultats en résistivités des encres.

L'encre la plus conductrice a été obtenue avec le solvant Cyrène seul, avec une résistivité de 45 μΩ.cm. Les autres encres sont plus résistives avec des valeurs comprises entre 65 et 132 μΩ.cm.

Nous sélectionnons le solvant Cyrène seul comme solvant de référence pour la mise en vernis des liants PLA.

Formulations retenues pour test

Le solvant cyrène étant retenu, nous avons préparé d'autres liants PLA pour les formulations d'encres conductrices.

Nous formulons 4 nouvelles encres conductrices à partir des 4 liants PLA, auxquelles on ajoute du solvant Cyrène et une charge d'argent 5,8 μm comme suit :

- PLA-CY-2003,
- PLA-CY-804,
- PLA-CY-212,
- PLA-CY-4060

Ces dénominations comprennent les matières premières utilisées : PLA – type de liant, CY pour le solvant Cyrène, et le numéro correspondant à la référence commerciale de PLA utilisé.

Le vernis à base de PLA 3251D n'a pas pu être réalisé, car sa viscosité était trop élevée, même avec des proportions très réduites en quantité de liant PLA. Il a été décidé d'écarter ce liant.

Les 4 autres liants PLA ont été dissouts avec succès pour la réalisation d'un vernis.

La formulation des encres suit les proportions massiques suivantes (base 100 de la masse totale de l'encre) :

- Liant PLA (6%),
- Solvant Cyrène (34%),
- Argent 5,8 μm (60%)

L'encre PLA-CY-804, a une formulation différente, car sa viscosité était trop élevée pour impression, soit :

- Liant PLA (4%)
- Solvant Cyrène (36%)
- Argent 5,8μm (60%)

Les encres sont réalisées selon la méthode décrite en section II.3.2., en mélangeant la poudre d'argent avec le mélangeur planétaire. Elles seront testées dans la partie IV.3.3, ci-dessous.

Conclusion

En conclusion, notre démarche nous a menés à sélectionner plusieurs liants et solvants pour la formulation d'un vernis.

Nous avons pris en compte les critères de biodégradation, d'une production biosourcée et de l'impact environnemental de ces produits pour les sélectionner.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le solvant Cyrène, avec une résistivité de 45 μΩ.cm avec un liant PLA Renew 212. Pour la réalisation d'un vernis avec ce solvant, tous les liants PLA sélectionnés ont pu être dissous, sauf le PLA 3251D.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Nous avons préparé 4 encres conductrices avec un liant PLA, le solvant Cyrène et la poudre d'argent 5,8 µm : PLA-CY-2003, PLA-CY-804, PLA-CY-212 et PLA-CY-4060. **Nous détaillons la méthode de réalisation des encres et nous les caractérisons dans la partie suivante.**

IV.3.2 Méthodes de préparation des encres, impression et recuit

Nous détaillons dans cette partie la méthode de formulation des encres, ainsi que l'impression et le séchage.

En complément au protocole II.3.1, le PLA étant hygroscopique, avant utilisation, nous séchons les granulés à 60°C sous vide primaire (quelques mbar) pendant 24 heures dans une étuve sous vide (Figure 52). La préparation du vernis par dissolution du PLA est faite à la sortie de l'étuve des liants PLA.

Les granulés et le solvant sont mis dans un bécher et mélangés par agitation avec barreau magnétique, entre 150 et 250 tr/min, en fonction de la viscosité, sur une plaque chauffante à 50 °C pendant 1 h, puis 65 °C pendant 1 h, et enfin 85 °C pendant 2 h ou jusqu'à complète dissolution des granulés de PLA. Cette progression est nécessaire pour éviter une surchauffe de la plaque chauffante et du vernis, qui aurait tendance à appliquer une consigne trop élevée qui peut dégrader le PLA ou faire évaporer de façon trop importante le solvant. Un parafilm est utilisé pour limiter l'évaporation. Cette progression de montée en température a été obtenue avec plusieurs tests, cette rampe de montée est le meilleur rapport entre vitesse de réalisation du vernis et risque de surchauffe et de coloration du cyrène.

Dès que le vernis est réalisé, il est transféré dans un contenant dédié au mélangeur planétaire. La poudre d'argent est ajoutée, puis le mélange est effectué avec l'appareil planétaire avec le protocole suivant (Tableau 44).

Comme dans le CHAPITRE 3, l'impression est effectuée par sérigraphie avec un écran polyester d'une maille 90/40 et suivie d'un recuit à 130 °C pendant 30 min.

Le thermoformage, section II.5.6., et la caractérisation électrique, section II.6.2, sont réalisés avec la méthode et l'outillage décrits dans le CHAPITRE 2.

Vitesse de rotation ($tr.min^{-1}$)	Durée (min)
1000	2
1300	1
1500	1
2000	1
2500	1
2750	1
	Total : 7min

Tableau 44 Protocole de mélange des encres PLA avec le mélangeur planétaire.

IV.3.3 Caractérisations expérimentales des encres

Les caractérisations des encres bio- sont présentées dans le même ordre que dans le CHAPITRE III et pour les mêmes raisons, avec les 4 objectifs suivants :

1. **La recherche de la meilleure conductivité électrique.**
2. **La caractérisation du thermoformage des encres.**
3. **La rhéologie des encres, en accord avec la sérigraphie.**
4. **L'adhésion des encres sur substrat PC.**

Nous commençons par la conductivité des encres conductrices.

IV.3.3.a) Conductivité électrique des encres PLA avant thermoformage

Les encres PLA sont imprimées avec une maille 90/40 puis séchées à 130 °C pendant 30 min. Pour chaque encre, nous avons tout d'abord mesuré la résistance de 7 lignes sur deux impressions avec l'appareil 4 pointes. Puis conformément au protocole du II.6.1, nous avons mesuré la section, ainsi que la hauteur, avec la sonde confocale pour calculer la résistivité.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Les épaisseurs des encres PLA sont du même ordre de grandeur, en moyenne 9,7 µm +/-10 %, et l'encre ME604 est légèrement plus épaisse, avec 11,3 +/-10% µm.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 45 ci-dessous.
Les conclusions sont les suivantes :

- L'encre PLA-CY-804 présente la meilleure résistivité avec une valeur moyenne de 21,8 µΩ.cm. Cela peut être expliqué par la plus faible quantité de liant dans l'encre par rapport aux autres.
- L'encre DuPont ME604 a une résistivité de 43,4 µΩ.cm ; les autres encres PLA présentent des valeurs de résistivité plus élevées, mais restent dans un ordre de grandeur acceptable pour l'EI et l'IME.
- Des écarts-types de 3 à 15 % sont constatés et liés aux incertitudes de mesure (appareil, qualité d'impression, etc.) : Cf. discussion en section II.6.2.

Nom	**Liant**	**Épaisseur des pistes (µm)**	**Résistivité (µΩ.cm)**	**Résistance R (Ω)**	**Section s (μm^2)**
PLA-CY-2003	PLA 2003D	9,8 ± 0,3	32,5 ± 1,0	0,094 ± 0,002	4353 ± 208
PLA-CY-804	PLA Renew 804	10,3 ± 0,8	21,8 ± 3,3 *42,9 ± 5,4 (110°C/10min)*	0,080 ± 0,001	3925 ± 520
PLA-CY-212	PLA Renew 212	9,1 ± 0,7	60,2 ± 5,0	0,182 ± 0,009	3844 ± 360
PLA-CY-4060	PLA 4060D	9,6 ± 0,9	45,6 ± 3,1	0,123 ± 0,003	4832 ± 330
DuPont ME604	X	11,3 ± 1,5	43,4 ± 2,3	0,107 ± 0,002	4953 ± 305

Tableau 45 Résultats des encres après impression et séchage et avant thermoformage.

IV.3.3.b) Caractérisation électrique globale des encres conductrices après thermoformage (Méthode 1)

Les encres sont ensuite thermoformées puis caractérisées électriquement. Dans un premier temps, une mesure électrique est effectuée en bout de piste avec le protocole décrit à la section II.6.3. (Méthode 1). Puis étant donné les résultats, nous avons étudié dans un deuxième temps spécifiquement les encres ME604, PLA-CY-212 et PLA-CY-4060 avec le protocole décrit à la section II.6.3. (Méthode 2), c'est-à-dire en procédant à une caractérisation électrique par section de 5 mm de piste. Les autres encres ne sont pas étudiées par manque de temps (le protocole de la Méthode 2 étant extrêmement long).

Les mesures de pistes avant et après thermoformage sont exprimées dans le Tableau 46. Pour faciliter la lecture des résultats, on rappelle les mesures avant thermoformage. Les valeurs sont obtenues sur 2 impressions de chaque encre, et moyennées avec la mesure de toutes les pistes (49 lignes par impression).

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

	Avant thermoformage					Après thermoformage	
Encre	**Liant**	**Épaisseur des pistes (µm)**	**Résistivité (µΩ.cm)**	**Résistance R (Ω)**	**Section s ($µm^2$)**	**Lignes craquées /49 après thermoformage**	**Variation de la résistance électrique (%)**
PLA-CY-2003	PLA 2003D	9,84 ± 0,34	32,5 ± 1,0	0,094 ± 0,002	4353 ± 208	12 ± 2	-4,6 à 516
PLA-CY-804	PLA Renew 804	10,35 ± 0,75	21,8 ± 3,3 42,9 ± 5,4 (110°C/10min)	0,080 ± 0,001	3925 ± 520	15 ± 2	-4 à 590
PLA-CY-212	PLA Renew 212	9,07 ± 0,67	60,2 ± 5,0	0,182 ± 0,009	3844 ± 360	3 ± 2	-20 à 413
PLA-CY-4060	PLA 4060D	9,56 ± 0,87	45,6 ± 3,1	0,123 ± 0,003	4832 ± 330	12 ± 2	X
DuPont ME604	X	11,32 ± 1,52	43,4 ± 2,3	0,107 ± 0,002	4953 ± 305	4 ± 3	-30 à 223

Tableau 46 Résultats de résistivité et thermoformage.

Les résultats sont les suivants (Tableau 46) :

- L'encre PLA-CY-212 et DuPont ME604 présentent les meilleures performances après thermoformage avec respectivement 3 et 4 lignes craquées.
- Les encres PLA-CY-804, PLA-CY-2003, PLA-CY-4060D sont moins adaptées au thermoformage avec une moyenne de ligne craquée élevée, comprise entre 12 et 15.

Les encres peu déformables au thermoformage, PLA-CY-2003 et PLA-CY-804, ont des résistances électriques qui peuvent être jusqu'à x5 plus élevées après déformation tandis que les encres plus déformables voient leurs résistances électriques augmenter seulement jusqu'à x4 pour l'encre PLA-CY-212 et x2 pour l'encre ME604.

Nous retenons l'encre PLA-CY-212 comme notre meilleure encre biosourcée après ces tests. Ses caractéristiques sont proches de l'encre DuPont ME604. Sa résistivité initiale (avant thermoformage) est de 60,2 µΩ.cm, alors que celle de la ME604 est de 43,4 µΩ.cm.

Concernant l'évolution des résistances électriques, il est délicat de formaliser une analyse sur le lien entre déformation et performances électriques, car les déformations, et donc les hausses de résistances électriques, sont localisées sur les courbures de la piste. **C'est cette réflexion qui nous amène à mettre en œuvre la méthode 2 du protocole décrite en section II.6.3.** avec les encres **PLA-CY-212, PLA-CY-4060 et ME604.**

Remarque

L'encre PLA-CY-804 présente des performances très intéressantes en conductivité électrique 2D, mais pas en 3D. Cette encre pourrait donc être retenue comme encre biosourcée dédiée à l'Électronique Imprimée et non pas à l'IME. Une résistivité de 42 ± 5 µΩ.cm, après recuit à 110°C pendant 10 minutes place l'encre PLA-CY-804 au même niveau que les encres commerciales du domaine comme l'encre DuPont PE828 (60 µΩ.cm à 60-100 °C) ou l'encre Elantas Bectron CP 6662 (25 µΩ.cm à 120 °C/ 10min). De plus, notre encre a une formulation à matrice biosourcée et biodégradable, avec un solvant au risque limité d'utilisation (Danger H319) à contrario des encres du domaine.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.3.3.c) Caractérisation électrique localisée des encres conductrices après thermoformage (Méthode 2)

Comme vu précédemment dans le CHAPITRE 3, la mesure de résistivité des pistes conductrices sur une forme 3D ne peut être mise en œuvre à l'aide d'une mesure quatre pointes. Seule la résistance des pistes sérigraphiée pourra être mesurée localement.

Cependant la mesure de la résistance locale pour être pleinement significative doit être accompagnée d'une étude des déformations du substrat et de l'encre afin de relier le comportement électrique de l'encre à sa déformation.

Des simulations par éléments finis du processus de thermoformage du polycarbonate ont été réalisées au laboratoire en utilisant le logiciel Abaqus ([166]) par Vincent Semet (équipe plastronique). Des mesures en microscopie optique ont permis de montrer que les déformations de l'encre sont identiques aux déformations du substrat, ce qui peut s'expliquer par l'excellente adhérence de nos encres sur polycarbonate.

Ainsi la connaissance des déformations du substrat par simulation permet ainsi de connaitre les déformations de l'encre.

Simulation de thermoformage d'un film de PC non sérigraphié

Avec la forme d'outillage présentée à la section II.5.6. et dans le cas du thermoformage d'un film de PC d'épaisseur 375 µm (sans encre), la Figure 81 ci-dessous présente les résultats de la simulation avec notamment le pourcentage d'élongation du polymère thermoformé. Les zones en rouge correspondent au maximum d'élongation de l'ordre de 40%, les zones en bleue foncée ne subissant pas d'élongation.

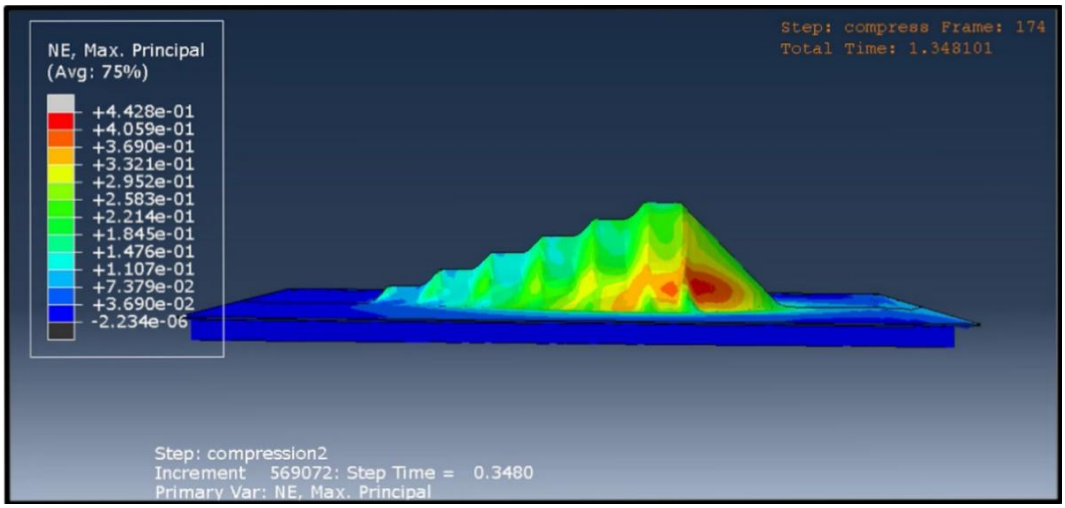


Figure 81: image en fausse couleur en % de la distribution de déformation de la feuille de polycarbonate après thermoformage.

Nous avons, à partir de ces simulations, pu déduire qu'elle est l'élongation maximum de l'encre pour chacune des six parties cylindriques de l'outil. Pour cela, nous avons déterminé la déformation moyenne du polymère selon six lignes pour chaque partie cylindrique (Figure 82).

Pour rappel, le rayon maximum de la partie cylindrique de l'outil est égal à 30 mm. Le rayon des autres parties cylindriques diminue progressivement de 5 mm.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

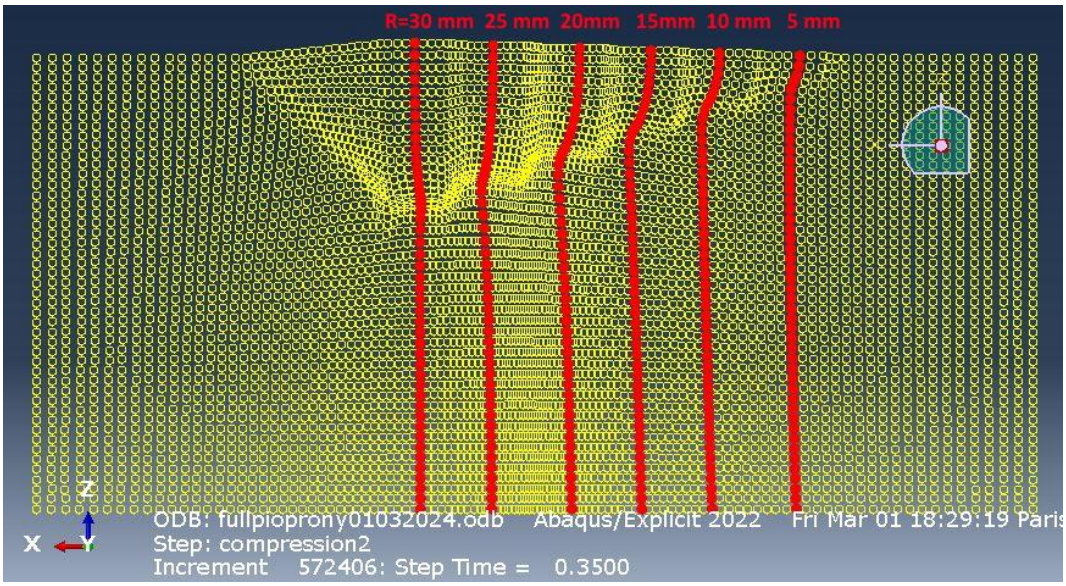


Figure 82:position des six lignes déformées étudiées.

Nous avons ainsi pu tracer l'élongation du polymère en fonction de la position sur la ligne en coordonnées curviligne, en considérant l'origine de chaque ligne au sommet de l'outil. La variation est représentée en Figure 83, ci-dessous.

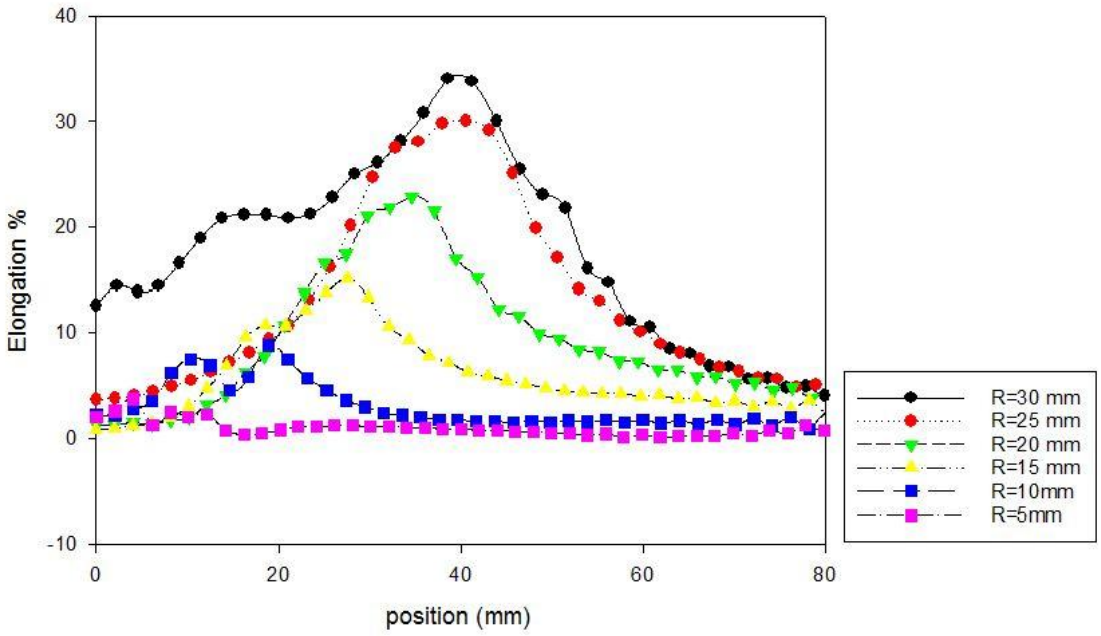


Figure 83: courbe de l'élongation des lignes en % en fonction de la position le long de la ligne en coordonnées curvilignes (origine au sommet de l'outil).

On constate que mis à part pour le rayon maximum, l'élongation au sommet reste très faible (<3 %). Cela peut être attribué à l'influence sur l'élongation de la partie conique de rayon maximum. Le maximum d'élongation se trouve à la base de l'outil pour chaque rayon.

Ce maximum d'élongation pour chaque rayon est présenté dans la Figure 84 ci-dessous :

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

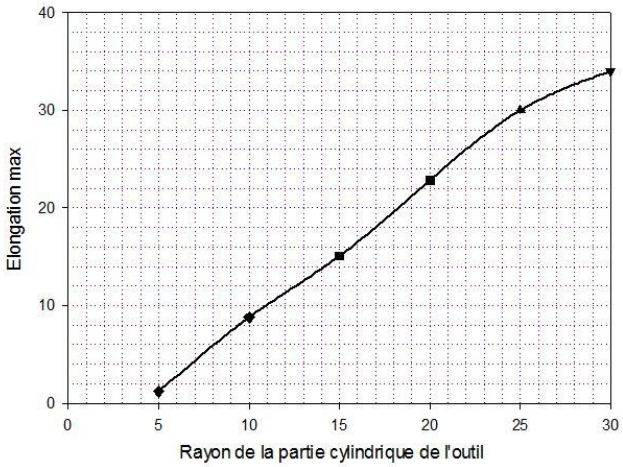


Figure 84:Maximum d'élongation en fonction du rayon de la partie cylindrique de l'outil.

Ainsi à partir de ces simulations, nous pouvons interpréter nos résultats sur la conductivité de l'encre en fonction du maximum de leur élongation. L'observation des pistes imprimées montre en effet que l'encre adhère parfaitement au substrat après thermoformage (pas de glissement). Dans la partie suivante, nous allons présenter les résultats de nos mesures de l'évolution de la résistance le long de lignes sérigraphiées après thermoformage tel que présenté en Figure 85, ci-dessous.

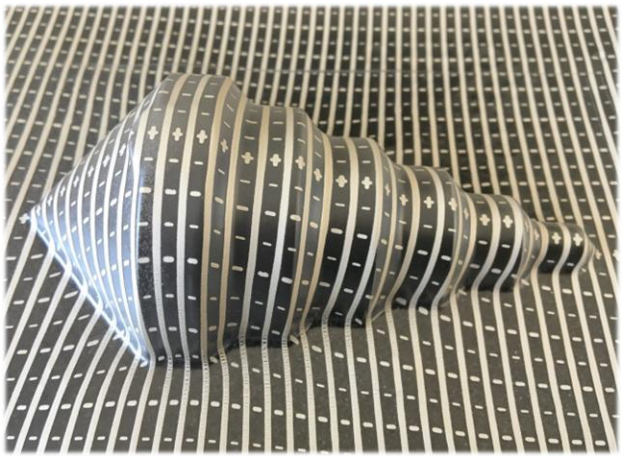


Figure 85 Exemple de feuille de polycarbonate avec des pistes conductrices parallèles sérigraphiées après thermoformage.

Évolution de la résistance de pistes sérigraphiées après thermoformage

Nous avons effectué pour les encres PLA-CY-4060D , PLA-CY-212, et ME604 des mesures de l'évolution de la résistance avec la méthode 2 détaillée en section II.6.3.. Nous avons affiché les valeurs de variation de résistance entre deux points consécutifs distants de 5 mm sur un graphique 3D, afin de mieux visualiser les variations localisées de résistance. L'absence de ligne dans nos graphes correspond à des lignes non exploitables : problème d'impression, poussières, bavures, etc.

Résultats pour l'encre ME604

La Figure 86 ci-dessous présente les variations de résistance pour chaque piste conductrice accompagnées du fichier du tableau des mesures de variation de résistance de l'encre ME604 avec le motif de l'outil en transparence grise (Figure 87). Lorsqu'une ligne est à 0, cela signifie que la piste était trop dégradée pour faire une mesure.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

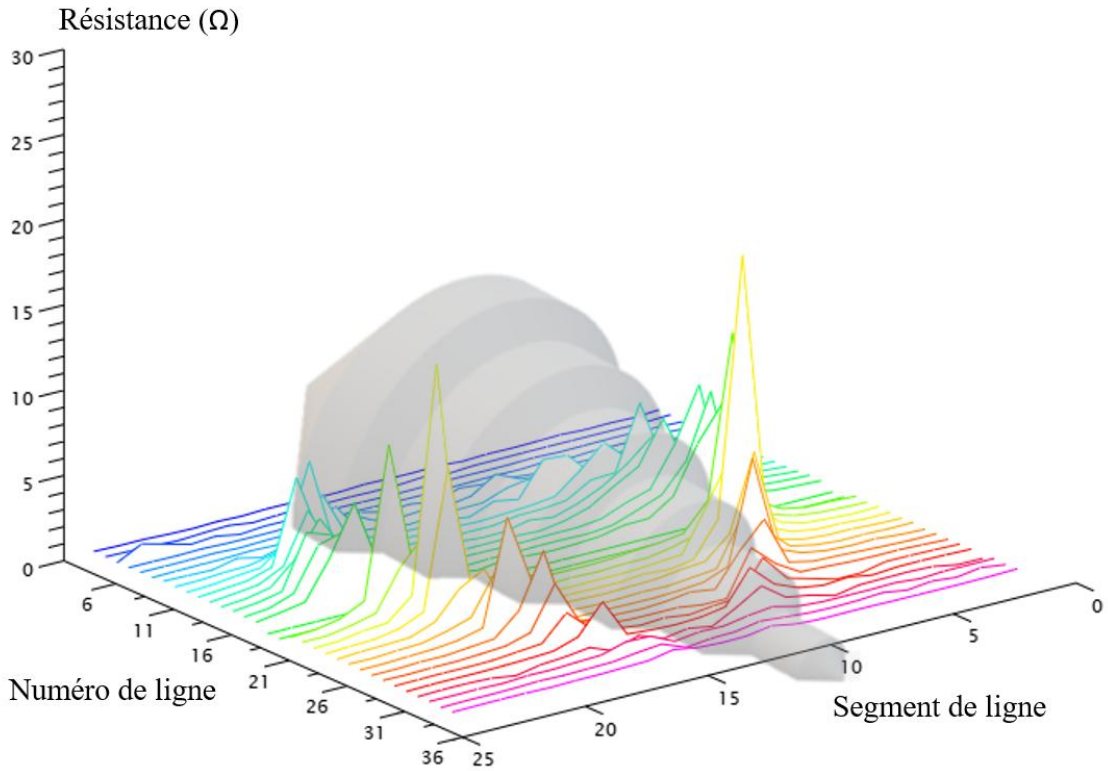


Figure 86 Mesure de résistance en 3D de l'encre ME604.

0,29	0,27	0,25	0,3	0,26	0,24	0,25	0,24	0,21	0,2	0,22	0,24	0,22	0,24	0,25	0,13	0,38	0,27	-0,4
0,27	0,3	0,22	0,37	0,28	0,29	0,27	0,25	0,22	0,23	0,25	0,26	0,16	0,35	0,27	0,26	0,26	0,31	0,27
0,3	0,32	0,31	0,36	0,29	0,42	0,42	0,55	0,1	0,34	0,24	0,59	0,44	0,31	0,36	0,33	0,28	0,34	0,31
0,27	0,37	0,34	0,42	0,49	0,67	1,3	0,38	0,16	0,27	0,16	0,41	1,16	0,74	0,49	0,37	0,42	0,35	0,34
0,35	0,4	0,48	0,74	1,53	1,01	0,81	0,28	0,26	0,21	0,1	0,31	0,44	2,26	1,36	0,7	0,33	0,65	0,33
0,33	0,41	0,51	0,85	2,29	2,41	0,43	0,68	0,12	0,31	0,21	0,24	0,38	0,87	3,62	1,89	0,82	0,52	0,48
0,51	0,81	1,68	2,97	1,66	0,53	0,36	0,27	0,18	0,23	0,21	0,3	0,35	0,58	1,08	6,23	1,73	0,69	0,56
0,68	1,25	5,24	1,52	1,44	0,6	0,46	0,43	0,2	0,2	0,18	0,31	0,41	0,51	1,09	1,95	5,91	1,03	0,59
0,71	2,03	3,55	2,32	1,36	0,73	0,28	0,46	0,14	0,13	0,27	0,39	0,36	0,91	1,35	1,71	4,3	1,38	0,67
0,77	1,77	4,93	2,48	1,68	0,81	0,38	0,14	0,21	0,18	0,17	0,1	0,59	0,86	1,78	2,01	4,12	2,09	0,79
0,87	6,84	3,7	1,44	0,99	0,41	0,26	0,25	0,2	0,2	0,22	0,24	0,26	0,56	1,01	1,73	3,46	3,96	0,86
0,89	6,75	3,04	1,4	0,86	0,35	0,21	0,24	0,24	0,19	0,2	0,14	0,37	0,45	0,99	1,35	3,91	3,51	1,03
0,89	6,35	4,36	1,62	0,68	0,65	0,35	0,26	0,21	0,29	0,35	0,16	0,41	0,66	0,67	1,96	5,93	3,06	0,85
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,7	1,54	11,8	2,28	0,71	0,5	0,41	0,27	0,23	0,24	0,26	0,28	0,33	0,41	0,95	2,66	10,3	1,44	0,75
0,61	1,07	3,99	2,53	0,88	0,5	0,26	0,27	0,18	0,24	0,18	0,25	0,25	0,48	0,86	4,94	3,38	1,03	0,67
0,48	0,88	2,19	5,6	2,89	0,43	0,32	0,21	0,19	0,18	0,17	0,23	0,05	0,64	1,04	15,2	1,99	0,76	0,64
0,4	0,63	1,27	17,6	2,43	0,43	0,21	0,32	0,19	0,18	0,22	0,23	0,25	0,52	1,76	9,42	1,33	0,71	0,45
0,38	0,49	0,85	6,31	1,88	0,62	0,49	0,31	0,26	0,21	0,24	0,3	0,58	0,74	3,44	2,65	1,06	0,52	0,44
0,32	0,45	0,75	1,99	3,12	0,49	0,34	0,2	0,23	0,17	0,15	0,23	0,35	0,74	3,62	1,26	0,8	0,47	0,4
0,35	0,42	0,65	1,23	6,9	0,94	0,37	0,24	0,17	0,18	0,2	0,2	0,31	2,95	7,08	0,93	0,57	0,42	0,36
0,35	0,41	0,45	0,76	3,65	2,14	0,25	0,46	0,26	0,18	0,23	0,29	0,5	5,04	1,88	0,6	0,46	0,33	0,33
0,32	0,35	0,43	0,49	1,33	2,62	0	0	0,2	0,2	0,21	0,34	0,83	3,42	0,9	0,48	0,38	0,3	0,3
0,31	0	0	0,39	0,78	2,34	0,36	0,25	0,08	0,27	0,18	0,36	0,73	2,01	0,56	0,43	0,3	0,27	0,28
0,29	0,18	0,42	0,3	0,52	1,1	2,42	0,48	0,24	0,17	0,22	0,33	2,6	0,89	0,42	0,34	0,29	0,26	0,26
0,31	0,29	0,27	0	0,38	0,63	1,65	0,77	0	0,24	0	0,56	0	0,57	0,38	0,27	0	0,21	0,26
0,2	0,34	0,29	0,3	0,29	0,39	0,74	0,57	0,32	0,34	0,15	0,81	0,84	0,42	0,37	0,29	0,3	0,21	0,25
0,36	0,2	0,41	0,31	0,28	0,3	0,42	0,54	0,29	0,25	0,09	0,65	0,51	0,32	0,28	0,25	0,29	0,23	0,2
0,23	0,24	0,24	0,26	0,26	0,24	0,32	0,57	0,34	0,31	0,38	0,62	0,34	0,29	0,25	0,24	0,21	0,24	0,24
0,29	0,23	0,22	0,24	0,21	0,25	0,3	0,48	0,64	0,3	0,62	0,41	0,29	0,25	0,24	0,26	0,21	-0,2	0,61
0,24	0,15	0,31	0,19	0,26	0,26	0,21	0,27	-0,2	0,59	0,36	0,23	0,26	0,23	0,24	0,23	0,22	0,25	0,22
0,26	0,24	0,23	0,24	0,24	0,25	0,13	0,31	0,24	0,2	0,2	0,22	0,22	0,26	0,22	0,24	0,22	0,24	0,24

Figure 87 Valeurs des mesures de résistance 3D sous forme matricielle de l'encre DuPont ME604.

À partir de ces figures, il est à noter que seulement deux pistes sont rompues. Cependant il faut rester prudent. Les pistes étant très fragiles, rien n'indique qu'elles ont été rompues lors du thermoformage et pas à une autre étape (problème d'impression, maille bouchée, poussière, agglomérats de poudre).

De plus, les pistes non exploitables ne correspondent pas aux zones d'étirement maximum, ce qui est contradictoire.

Enfin les valeurs de résistance devraient être sensiblement identiques à la base de part et d'autre de l'outil, ce qui n'est pas toujours le cas.

Ceci peut être dû à des problèmes de prise de contact électrique et des erreurs de positionnement sur les pistes.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Cependant, la ME604 reste conductrice même pour des élongations allant, d'après les simulations, jusqu'à 32%. On remarque également comme attendu que la variation de résistance augmente fortement dans les zones de déformation maximum. De plus la variation de résistance reste faible pour des déformations maximums de 15% pour un rayon de l'outil de 15 mm.

Résultats pour la PLA-CY-212

La Figure 88 ci-dessous présente les variations de résistance pour chaque piste conductrice accompagnées du fichier du tableau des mesures de variation de résistance de l'encre PLA-CY-212 avec le motif de l'outil en transparence grise (Figure 89).

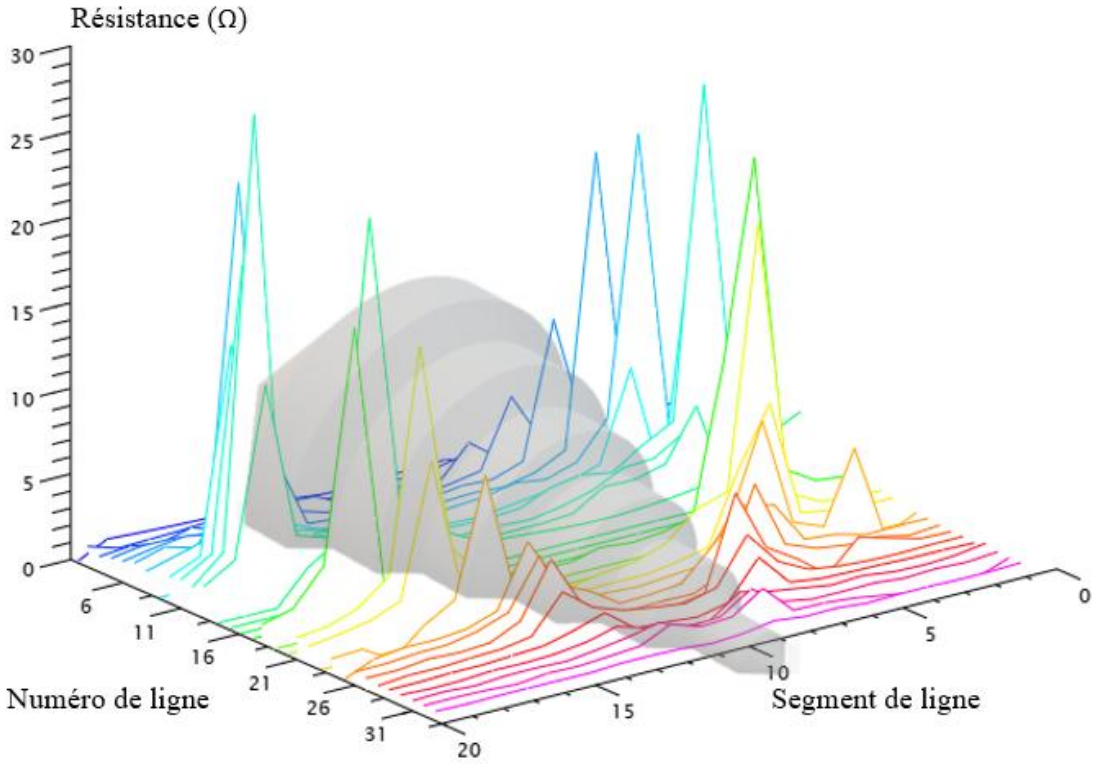


Figure 88 Mesure de résistance 3D de l'encre PLA-CY-212.

1,02	1,34	0,65	0,66	0,52	0,51	0,06	0,57	0,51	0,46	0,34	0,35	0,54	0,54	0,69	0,65	0,71	0,80	0,90	0,00
1,05	0,76	0,69	0,75	0,67	0,52	0,12	0,95	0,57	0,58	0,53	0,48	0,56	0,50	0,61	0,89	0,78	0,73	0,67	1,22
0,83	0,78	0,83	0,85	0,79	0,75	0,80	2,15	0,23	0,63	0,49	0,42	1,27	1,40	0,84	0,56	1,30	0,81	1,08	0,94
1,03	0,97	0,97	1,00	1,13	1,68	4,70	0,80	0,49	0,27	0,51	-0,01	0,65	1,18	4,42	1,23	1,20	1,37	1,40	1,13
1,12	1,09	1,30	1,38	2,26	9,03	1,21	0,60	0,69	0,42	0,23	0,05	0,59	0,74	4,90	5,03	1,48	1,81	1,56	1,26
1,20	1,32	1,58	1,90	18,64	1,71	0,84	0,46	0,57	0,48	0,43	0,62	0,41	0,69	1,20	8,73	4,02	1,43	1,94	1,46
1,37	1,52	2,04	19,57	3,44	1,33	0,76	1,01	0,64	0,52	0,32	0,26	1,12	0,88	1,52	1,95	22,59	2,24	1,75	1,27
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,54	1,96	13,83	0,09	6,98	1,83	1,16	0,93	0,69	0,48	0,54	0,59	0,80	1,34	2,00	2,80	4,68	14,15	2,29	1,52
1,24	2,24	22,89	3,67	2,75	1,58	1,92	1,61	0,85	0,75	0,75	0,88	0,98	1,59	2,16	2,79	2,92	19,13	2,71	1,68
0,00	0,00	0,00	3,38	2,28	2,18	1,31	0,83	0,52	0,60	0,65	0,51	0,63	0,92	1,83	2,88	0,00	28,23	3,11	1,54
0,00	0,00	0,00	5,19	2,27	1,79	1,84	0,73	0,59	0,58	0,61	0,53	0,85	0,84	1,85	2,92	3,51	12,76	2,95	1,89
3,81	2,90	1,80	0,95	0,69	0,53	0,42	0,42	0,52	0,68	0,79	1,49	2,50	3,95	21,42	3,05	1,93	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,24	1,43	2,54	21,20	9,70	1,11	0,66	0,50	0,69	0,25	0,30	0,32	0,25	0,05	0,80	1,15	17,11	3,65	1,62	1,14
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,31	1,31	1,56	2,50	18,67	3,49	2,91	1,40	0,74	0,59	0,27	1,02	1,01	2,18	4,35	16,48	3,52	2,12	1,48	1,30
1,16	1,19	1,36	1,67	8,49	5,18	0,99	0,59	0,32	0,32	0,32	0,35	0,54	0,75	2,08	10,08	2,38	1,65	1,33	1,07
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,91	0,00	5,57	1,45	2,15	8,53	3,57	0,97	0,81	0,66	0,75	0,77	1,21	1,78	9,41	2,58	1,53	0,00	1,05	0,96
0,86	0,86	0,83	1,30	1,47	3,93	4,30	2,42	0,68	0,49	0,42	1,61	2,40	5,39	1,79	1,17	1,01	1,00	0,78	0,00
0,76	0,62	1,01	0,96	1,23	1,92	5,88	1,17	0,36	0,39	0,34	0,44	0,77	4,88	2,01	1,36	0,99	0,96	0,81	0,78
0,69	0,74	-0,34	1,73	0,00	1,37	2,48	6,10	0,70	0,39	0,48	0,76	1,90	4,96	1,78	0,95	0,84	0,94	0,71	0,72
0,70	0,70	0,64	0,68	0,79	1,05	1,98	3,98	1,33	0,87	1,09	1,38	1,99	3,34	1,21	0,89	0,84	0,72	0,73	0,57
0,63	0,66	0,68	0,73	0,75	0,80	1,06	2,96	0,75	0,36	0,53	0,59	1,98	1,40	0,92	0,83	0,72	0,71	0,66	0,65
0,91	0,65	0,55	0,59	0,83	0,74	1,01	1,28	1,68	0,41	0,49	0,94	1,47	0,99	0,77	0,69	0,72	0,60	0,57	0,64
0,70	0,56	0,63	0,53	0,70	0,67	0,66	0,97	2,17	0,98	0,87	1,54	1,15	0,86	0,65	0,70	0,68	0,56	0,67	0,59
0,65	0,00	5,90	0,00	7,56	0,57	0,73	0,77	2,49	1,27	1,16	1,75	0,91	0,78	0,65	0,68	0,50	0,60	0,63	0,62
0,67	0,60	0,59	0,64	0,62	0,56	0,73	0,69	0,90	0,61	0,49	0,62	0,68	0,67	0,55	0,57	0,58	0,57	0,54	0,59

Figure 89 Valeurs des mesures de résistance 3D sous forme matricielle de l'encre PLA-CY-212.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

On constate tout comme l'encre ME604, que l'encre PLA-CY-212 supporte des déformations allant jusqu'à 32% d'élongation, avec des variations de résistance environ trois fois plus forte que dans le cas de la ME604.

Tout comme la ME604, les variations de résistance maximum interviennent à la base de l'outil.

On remarque également que de nombreuses lignes n'ont pas pu être mesurées. Cependant cela ne correspond pas aux lignes ayant subi les élongations les plus importantes. Là encore il faut rester prudent avec les résultats de ces mesures.

Cependant on constate que cette encre PLA présente une augmentation de variation de résistance comparable à la ME604 pour des étirements allant jusqu'à 10 % correspondant à un rayon de 10 mm pour l'outil.

L'encre PLA-CY-212 est donc thermoformable pour des formes n'entraînant pas d'élongation supérieure à 10%.

Résultats pour la PLA-CY-4060

La Figure 90 ci-dessous présente les variations de résistance pour chaque piste conductrice accompagnées du fichier du tableau des mesures de variation de résistance de l'encre PLA-CY-4060 avec le motif de l'outil en transparence grise (Figure 91).

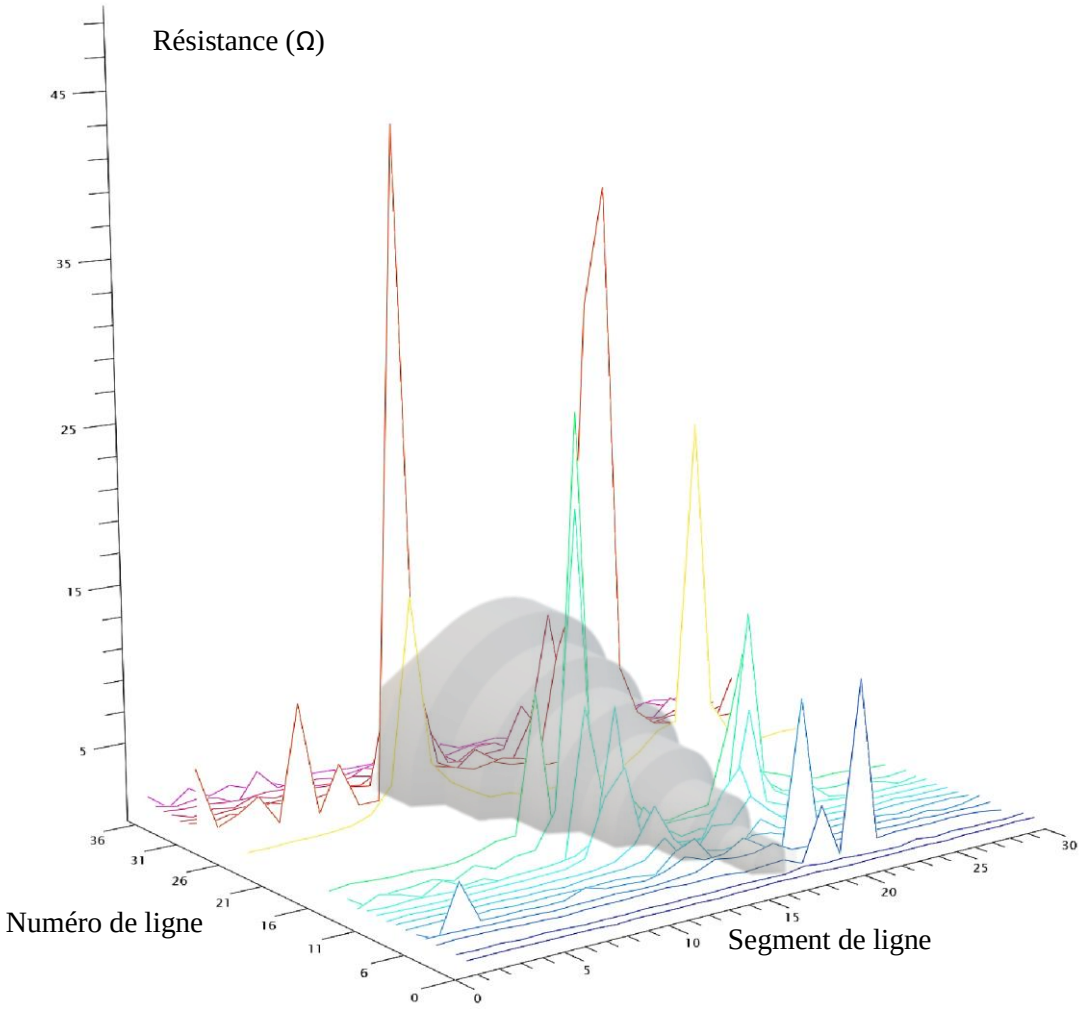


Figure 90 Mesure de résistance 3D de l'encre PLA-CY-4060.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

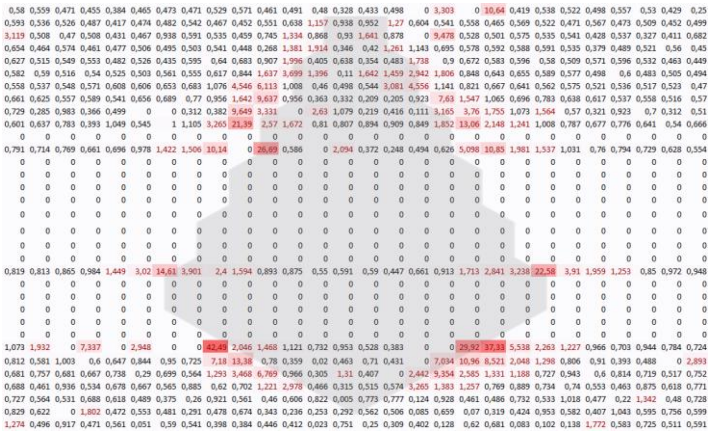


Figure 91 Mesure de résistance matricielle pour l'encre PLA-CY- 4060

La PLA-CY-4060 a des variations importantes de résistance dès 5% d'élongation. Étant donné le nombre de lignes non exploitables et les fortes augmentations de variation de résistance, cette encre n'est pas compatible avec le thermoformage.

IV.3.3.d) Rhéologies des encres

La caractérisation rhéologique vise à déterminer le comportement des encres lors de la sérigraphie.

Les meilleurs résultats électriques ayant été obtenus avec l'encre PLA-CY-212, il parait nécessaire à ce stade de caractériser son comportement rhéologique, en allant plus loin que des simples essais de sérigraphie. Une encre de référence ME603 (DuPont) est également étudiée pour comparaison. Nous mettrons en œuvre successivement les trois protocoles d'évaluation décrits en section II.4.2..

Encre PLA-CY212

Protocole 1 : Mesure de viscosité statique

Ce test permet de mesurer la valeur de viscosité à cisaillement constant (Figure 92). L'encre PLA-CY-212 a une viscosité de 17,6 Pa.s à 10 tr.min. Il s'agit donc d'une encre relativement fluide. L'encre a une viscosité stable sous contrainte constante, et un comportement rhéofluidifiant lors de la montée en cisaillement. Ce comportement rhéologique est satisfaisant.

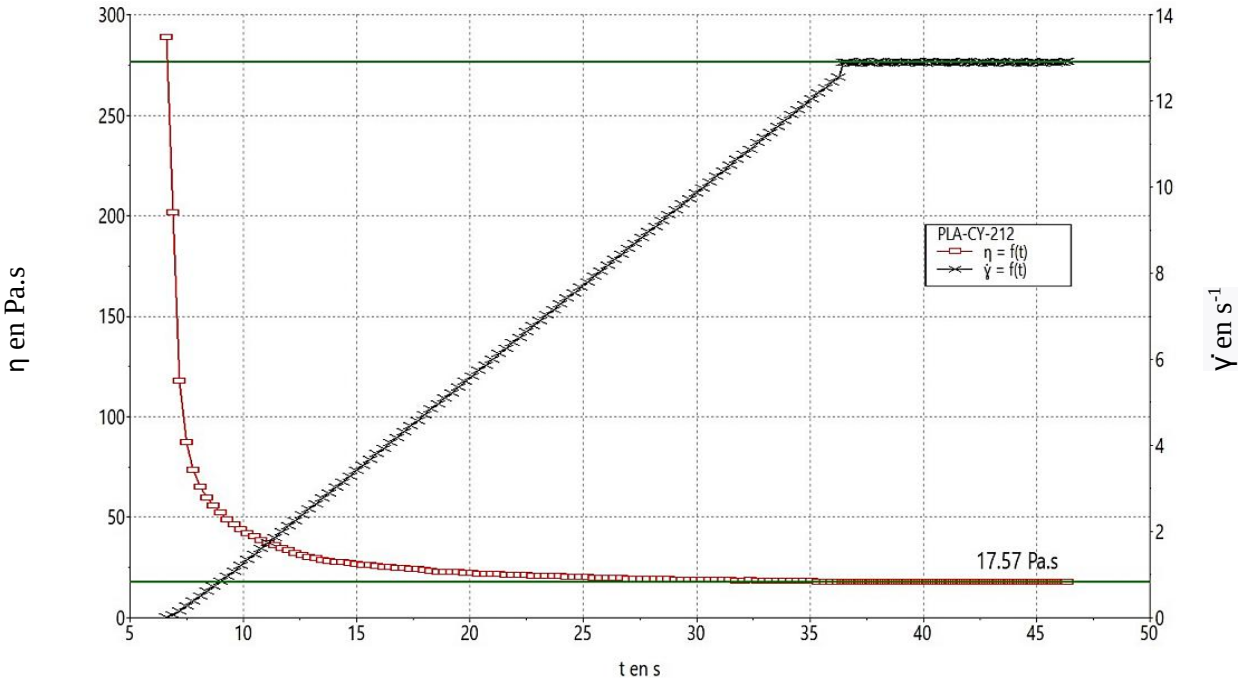


Figure 92 Mesure rhéologique à cisaillement constant d'encre PLA-CY-212.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Protocole 2 : Boucle thixotropique

Ce protocole permet d'analyser la réponse d'une encre à une contrainte avec un cisaillement croissant puis décroissant, sa viscosité est mesurée en lien avec cette contrainte (Figure 93).

Le comportement est linéaire en montée et descente, ce qui est satisfaisant. La courbe de viscosité sous contrainte croissante diffère de celle du retour visqueux sous contrainte décroissante, ce qui indique un comportement thixotropique. La valeur d'aire thixotropique de l'encre PLA-CY-212 est faible, d'une valeur de $2{,}1 \times 10^5$ Pa.s., que nous jugeons acceptable.

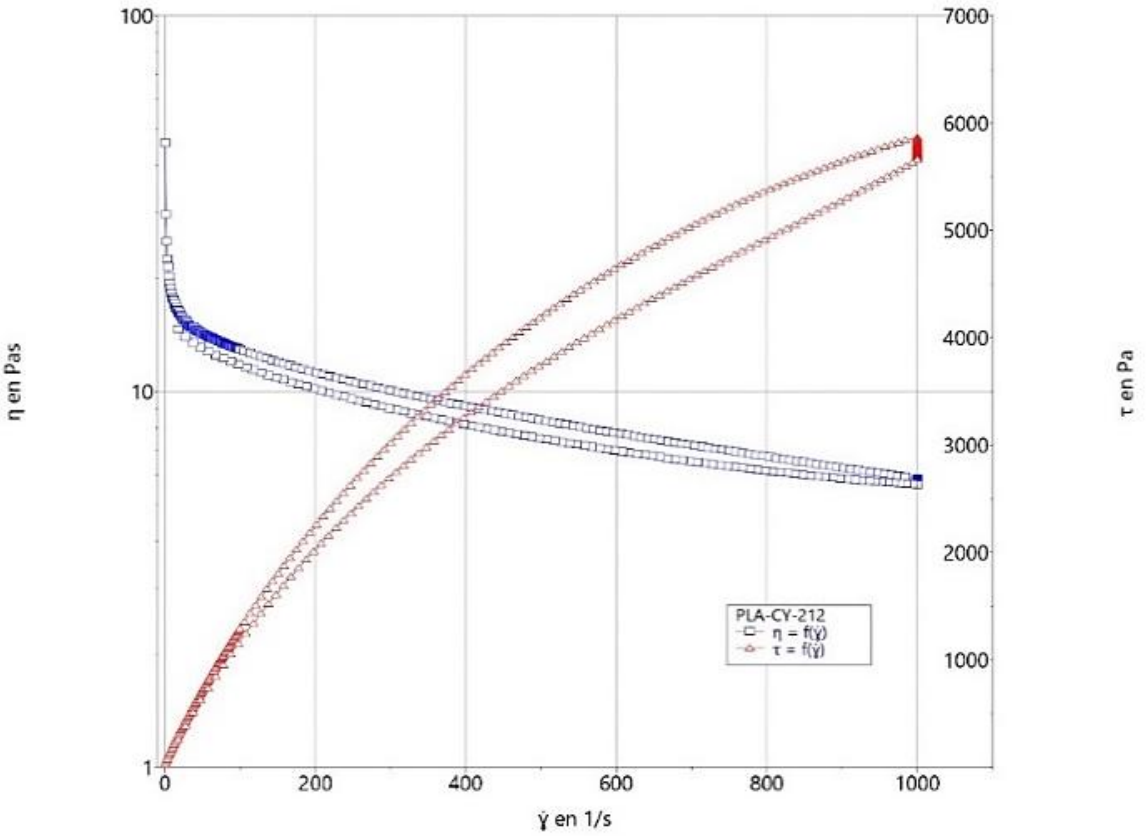


Figure 93 Boucle thixotropique de l'encre PLA-CY-212.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Protocole 3 : Simulation du procédé de sérigraphie

Cette méthode nous permet de simuler et d'anticiper le comportement de l'encre lors de l'impression. L'encre PLA-CY-212 est thixotrope avec une restructuration complète, environ 40 secondes après relâchement de la contrainte (Figure 94, Tableau 47).

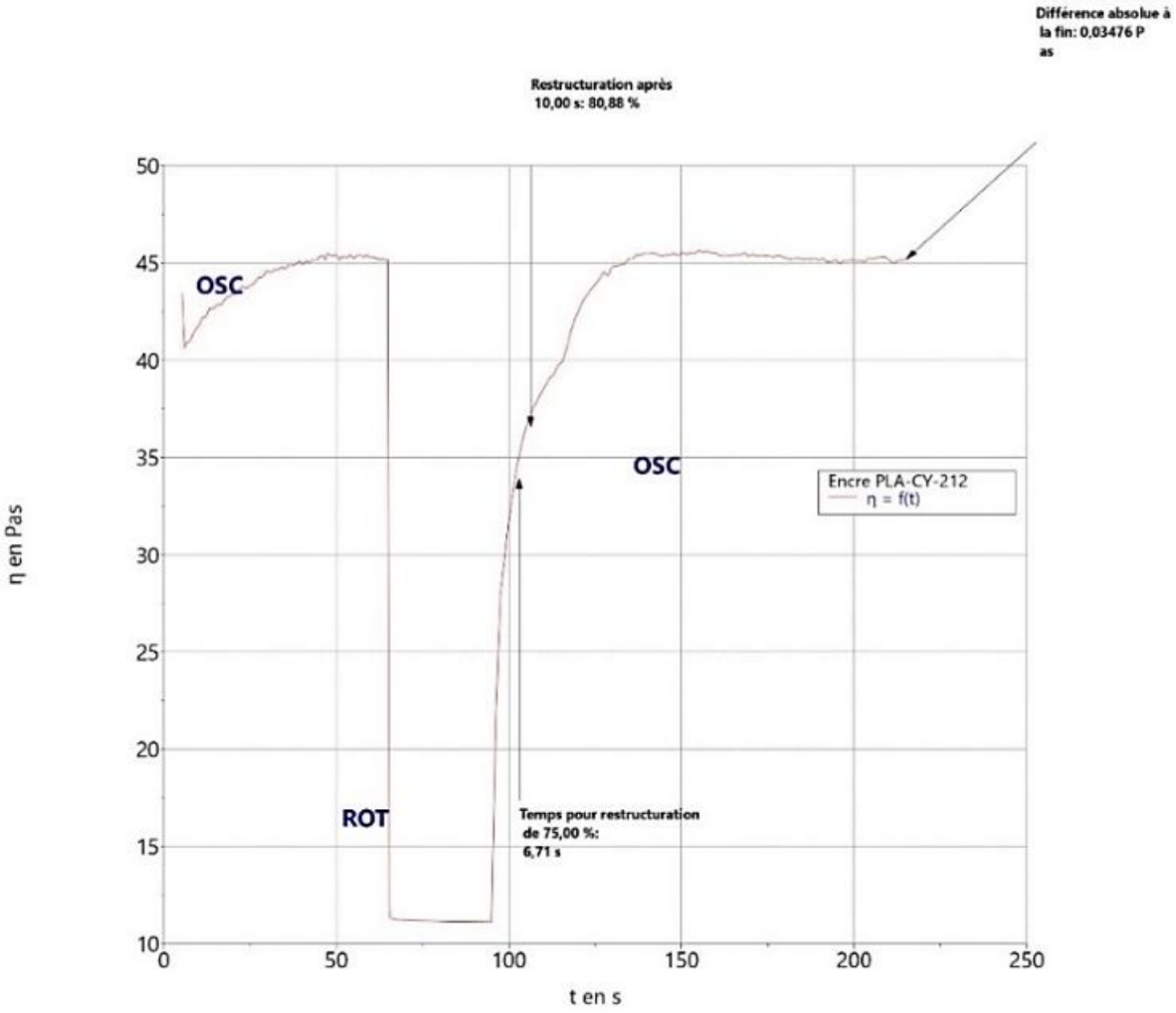


Figure 94 Protocole rhéologique de sérigraphie avec l'encre PLA-CY-212.

Temps après cisaillement max (s)	5	10	20	30	40
Restructuration (%)	70,5	80,9	88,2	97,1	99,9

Tableau 47 Résultats de restructuration après contrainte de l'encre PLA-CY-212.

D'après la Figure 94, on remarque une augmentation de la viscosité de l'encre (rhéoépaississement) entre 40 et 45 Pa.s. Cette augmentation de viscosité peut être expliquée par la réorganisation de l'encre dans le tube de test couplé à l'évaporation du solvant. Ce phénomène n'a pas été remarqué dans des précédents tests, notamment dans le protocole 1.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Encres DuPont ME603

Dans cette partie, nous étudions avec les mêmes protocoles que précédemment, l'encre DuPont ME603.

Tout d'abord, tous les essais de rhéologie ont été effectués avec un pot d'encre ME603 neuf préalablement mélangé à la spatule.

Protocole 1 : Mesure de viscosité statique

Les résultats expérimentaux sont présentés à la Figure 95.

L'encre DuPont ME603 présente un comportement fluide une viscosité de 17,6 Pa.s à 10 tr.min. Cette valeur est la même que l'encre PLA-CY-212. L'encre ME603 a une viscosité stable sous contrainte stable, et un comportement rhéofluidifiant lors de la montée en cisaillement.

Dans les spécifications, DuPont indique une valeur comprise entre 25 et 50 Pa.s pour la viscosité de l'encre ME603 avec une méthode Brookfield 0,5 x RVT, #14 Spindle 10 RPM à 25°C.

La différence entre notre valeur et celle de DuPont peut être due au capteur du rhéomètre et à la géométrie de l'outil. Nous utilisons une géométrie cône/plan au lieu d'une broche tournante (spindle) pour DuPont.

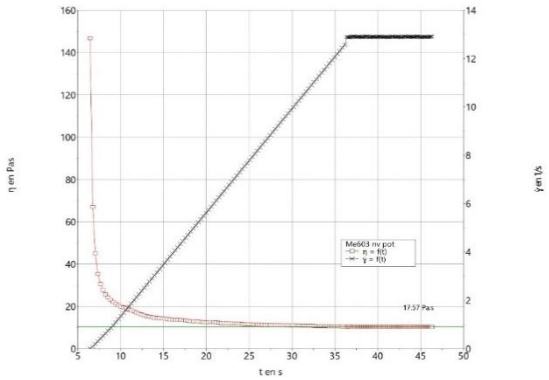


Figure 95 Mesure rhéologique à cisaillement constant encre ME603.

Protocole 2 : Boucle thixotropique

Le test de boucle thixotropique avec l'encre ME603 est présenté en Figure 96. L'encre ME603 présente une aire sous la courbe $\tau=f(\dot{\gamma})$ correspondant à la différence entre la rampe de montée et la rampe de descente de $1{,}25 \times 10^5$ Pa.s. Cette valeur est inférieure à l'encre PLA-CY-212 ($2{,}1 \times 10^5$ Pa.s).

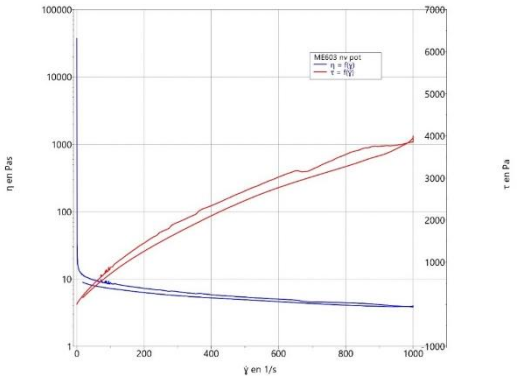


Figure 96 Boucle thixotropique de l'encre ME603.

Le comportement en montée est légèrement saccadé avec des variations de la viscosité. Cela peut être expliqué par un mauvais mélange de l'encre avant analyse, effectué à la spatule.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Protocole 3 : Simulation du protocole de sérigraphie

Les résultats expérimentaux avec l'encre ME603 sont présentés dans la Figure 97 et le Tableau 48. Dans le tableau, on rappelle les valeurs de l'encre PLA-CY-212 pour faciliter la comparaison. L'encre ME603 est thixotrope avec une restructuration complète à environ 40 secondes après relâchement de la contrainte (Figure 97, Tableau 48). On retrouve des valeurs de restructuration extrêmement proche pour les 2 encres à chaque durée.

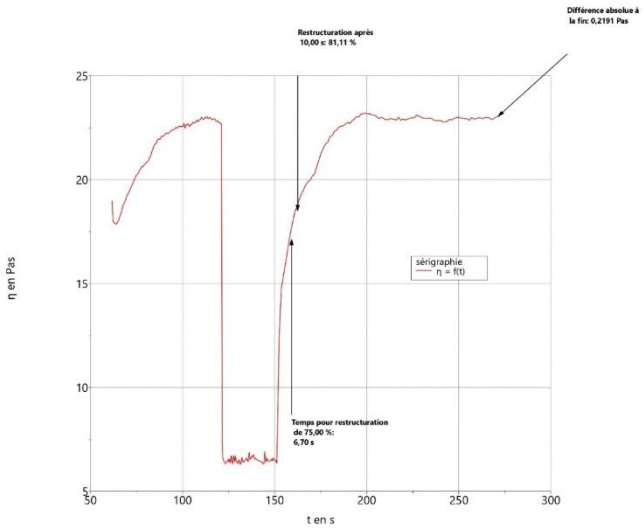


Figure 97 Protocole rhéologique de sérigraphie avec l'encre ME603.

Temps après cisaillement max (s)	5	10	20	30	40
Restructuration (%) ME603	70,9	81,1	88,7	96,9	99,7
Restructuration (%) PLA-CY-212	70,5	80,9	88,2	97,1	99,9

Tableau 48 Résultats de restructuration après cisaillement pour les encres ME603 et PLA-CY-212.

Bilan

L'encre PLA-CY-212 présente une viscosité à 10 tr/min identique à celle de l'encre DuPont ME603, soit 17,6 Pa.s.

L'encre ME603 est moins thixotrope que notre encre PLA-CY-212, avec des valeurs respectives de 2,1 x 10^5 Pa.s et 1,25 x 10^5 Pa.s. Cependant, le comportement de l'encre ME603 est moins linéaire, ce qui pourrait être attribué à la méthode de mélange de l'encre avant l'essai - à la spatule pour l'encre DuPont et au mélangeur planétaire pour l'encre PLA-CY-212. Malgré cela, l'aire thixotropique de l'encre PLA-CY-212 reste dans une plage acceptable pour la sérigraphie, bien qu'elle puisse entraîner une résolution inférieure sur des motifs fins par rapport à la ME603. Néanmoins à l'impression, aucune différence notable n'est observée entre les deux encres avec des motifs de ligne de 500 µm de largeur.

Quoi qu'il en soit, la comparaison de la PLA-CY-212 avec l'encre DuPont ME603 nous permet d'affirmer que son comportement rhéologique est conforme aux normes actuelles pour les encres conductrices dédiées à l'IME.

Nous passons à la dernière caractérisation de nos encres, l'adhésion.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.3.3.e) Adhésion des encres conductrices

Nous avons testé l'adhésion des encres PLA-CY-2003, PLA-CY-804, PLA-CY-212, PLA-CY-4060 et DuPont ME604, après impression avec une maille 90/40 et séchage à 130 °C pendant 30 minutes. Le protocole est décrit en section II.6.6. et correspond à la norme ISO 2409 (Un outil coupant permet de définir un quadrillage que l'on cherche ensuite à arracher avec un scotch normalisé).

Le Tableau 49 montre les images capturées à l'aide d'un microscope Hirox RH-2000 dans le cas de l'encre PLA-CY-212 et de la ME604. Nous n'avons pas exposé les images des autres encres, car les résultats sont similaires.

Le test d'adhésion donne comme résultat, pour tous les échantillons, la catégorie 0 de la norme ISO 2409, ce qui signifie que les bords des coupes sont lisses et qu'aucun carré du réseau n'est détaché. L'adhésion des encres est donc excellente.

Encre	Avant	Après
PLA-CY-212		
DuPont ME604		
Échelle	1000µm = ▬	

Tableau 49 Résultats d'adhésion des formulations PLA.

IV.4. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons cherché à développer une formulation d'encre conductrice plus respectueuse de l'environnement, tout en conservant les performances d'une encre conventionnelle pour l'IME, notamment en respectant le cahier des charges rigoureux du CHAPITRE 3.

Au cours de ce travail, nous avons testé plusieurs combinaisons de liants, solvants et particules d'argent, en mettant en œuvre différentes méthodes de réalisation. De nombreux tests et caractérisations ont été nécessaires pour évaluer les formulations et les comparer aux encres de référence (DuPont). Les critères d'évaluation comprenaient l'adhésion, la résistivité, le thermoformage et la rhéologie.

Nous avons choisi le polymère d'acide lactique (PLA) comme liant pour nos encres, car il répondait à nos exigences environnementales et économiques. Le PLA est un polymère inoffensif chimiquement pour l'Homme et l'environnement, l'acide lactique étant couramment utilisé dans l'industrie alimentaire.

Il a été remarqué que le PLA exige un pré-séchage optimal afin de réduire l'humidité au mieux avant de réaliser un vernis. Étant fortement hygroscopiques, les encres à base de PLA doivent être maintenues à l'abri de l'humidité pour prolonger leur durée de vie, sans troubles rhéologiques.

Au début de ce travail, nous avions émis des réserves sur la faible Tg et la faible résistance à l'élongation du PLA. Nous avons néanmoins remarqué que le comportement de cette encre en thermoformage est très bon. Nous pensons que c'est la faible Tg du polymère qui permet d'accommoder l'élongation sans rupture des pistes lors du thermoformage.

Le solvant Cyrène s'est révélé être un solvant performant compatible avec le PLA. Le Cyrène permet une dissolution facile du PLA. Il est biosourcé, car issu de la cellulose et n'épuise donc pas de

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

ressources fossiles. Sa dangerosité pour l'Homme est limitée à un risque d'irritation des yeux (mention H319). Aucune toxicité n'a été relevée dans le cas d'un rejet dans l'environnement. Son point éclair est élevé (108 °C), ce qui limite le risque d'inflammation. Sa biodégradabilité est élevée avec un taux de 99% de dégradation relevé en 28 jours.

Les particules de Metalor de 5,8 µm sont les seules particules testées avec nos matrices PLA/ Cyrène, car nous avons des problèmes de mélange avec les autres particules d'argent.

Finalement, 4 encres ont été formulées avec les liants PLA : 2003D, 4060D, renew 804 et renew 212.Malheureusement, le PLA 3251D n'est pas compatible avec la formulation d'une encre conductrice.
Les encres formulées sont nommées PLA-CY-2003, PLA-CY-4060, PLA-CY-804 et PLA-CY-212.

L'encre PLA-CY-804, testée sur un film de polycarbonate, a été identifiée comme une formulation appropriée pour une utilisation en électronique imprimée sur un substrat flexible en 2D. Elle présente une résistivité moyenne de 21,8 µΩ.cm après un séchage à 130 °C pendant 30 minutes et de 42,9 µΩ.cm après un séchage à 110 °C pendant 10 minutes.
Cette formulation pourrait représenter une nouvelle option dans la gamme commerciale des encres conductrices pour l'électronique imprimée, avec une formulation à base de matrice biosourcée. Elle n'est cependant pas thermoformable.

L'encre PLA-CY-212 a été retenue comme candidate pour une application par impression par sérigraphie et thermoformage dans le cadre de l'IME. Ses performances seront confirmées ultérieurement lors du surmoulage dans le CHAPITRE V.
Les performances en termes de résistivité après recuit et de résistance après thermoformage sont pertinentes par rapport à la référence DuPont. De plus, notre formulation a l'avantage supplémentaire d'avoir une matrice biosourcée et biodégradable (liant et solvant), avec un solvant peu dangereux pour l'Homme.
Bien que les performances en variation locale de résistance de la PLA-CY-212 soient inférieures à la référence ME604 pour des élongations supérieures à 10%, ses propriétés sont jugées satisfaisantes pour l'IME (la plupart des démonstrateurs analysés font état de rayons de courbure supérieure à 30 mm) . Cela est d'autant plus pertinent que les pièces IME commercialisées aujourd'hui présentent de faibles rayons de courbure entraînant des élongations de l'encre limitées.
Les encres PLA-CY-4060 et PLA-CY-2003 n'ont pas été retenues, car elles n'offrent pas de meilleurs résultats dans chaque catégorie (EI et IME) par rapport aux autres formulations.

Alors, les encres compatibles avec le thermoformage sont l'encre PLA-CY-212 et l'encre DuPont ME604.

En perspective, plusieurs pistes d'amélioration sont envisageables pour nos formulations d'encre PLA-CY-804 et PLA-CY-212 :

1. **Analyse du PLA après recuit** : L'utilisation d'un microscope polarisé permettrait d'observer la présence éventuelle de sphérulites, comme décrit dans les travaux de Barrau [29]. Couplée à des analyses DSC (calorimétrie différentielle à balayage), une méthode permet de calculer la cristallinité du PLA.

2. **Évaluation de l'absorption d'eau** : Pour mieux comprendre l'interaction entre le PLA et l'eau, la méthode Karl Fischer pourrait être employée lors de la réalisation du vernis. Elle permettrait de mesurer précisément la quantité d'eau absorbée par le PLA avant la formulation, ainsi que son évolution pendant le stockage et juste avant l'utilisation.

3. **Optimisation de la viscosité** : En augmentant la quantité de liant, nous pourrions obtenir une épaisseur d'encre plus importante après impression. Cependant, il est nécessaire en amont de définir une épaisseur idéale, qui est nécessairement à une géométrie fixée.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

En outre, pour améliorer les performances électriques, nous pourrions explorer l'utilisation de nouvelles particules d'argent : mélange de différentes tailles, enrobages chimiques variés, morphologies différentes, etc. D'autres matériaux et solvants pourraient également compléter nos formulations.

Enfin, il serait judicieux d'explorer d'autres méthodes de caractérisation pour évaluer le comportement des encres, notamment lors du thermoformage. Des études mécaniques permettraient de mieux comprendre leur réponse à la contrainte.

La prochaine étape de notre procédé IME consistera à effectuer le surmoulage par injection, sujet du CHAPITRE 5.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE V : DÉMONSTRATEUR 2D FONCTIONNEL SURMOULÉ

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

V.1. Introduction

Précédemment, les encres conductrices ont été formulées, imprimées et thermoformées. Elles ont été caractérisées à chaque étape.

Dans ce chapitre, nous allons étudier et mettre en œuvre la dernière étape du procédé IME : le surmoulage par injection en 2D, avec des CMS.

Les encres conductrices vont être utilisées pour obtenir un démonstrateur fonctionnel, qui constituera une première preuve de concept.

Dans le temps imparti à ce travail, nous n'avons pas pu effectuer les tests en 3D, il n'y aura donc pas de thermoformage dans ce chapitre (le protocole de surmoulage en 3D est en cours de développement à AMPÈRE/IMP).

Pendant la dernière étape du procédé IME, le film portant l'électronique imprimée est surmoulé sous pression, par la matière polymère à l'état fondu.

Ce film est préalablement positionné comme insert dans un moule d'injection dédié. Selon les applications et les contraintes associées, le surmoulage peut être effectué du côté du substrat polymère (notamment dans le cas où les fonctions électroniques doivent être en contact avec l'environnement extérieur), ou du côté des fonctions imprimées sur le film. Dans ce dernier cas, le surmoulage conduit à une encapsulation complète des matériaux fonctionnels.

Nous allons étudier dans ce chapitre le surmoulage **du côté encre et électronique seulement**, qui constitue le test le plus critique pour ce qui concerne les CMS.

Tout d'abord, nous introduisons ce chapitre avec un état de l'art portant sur le surmoulage par injection et les risques pour les encres liés à cette étape.

V.2. État de l'art sur le surmoulage par injection

L'article de Lee [167], que nous avons précédemment présenté dans le CHAPITRE 3, introduit l'étude des encres conductrices dans le contexte de l'IME jusqu'à l'injection. Malheureusement, aucun résultat précis ne n'est présenté sur la dernière étape de surmoulage.

Cependant, il est possible de trouver des références scientifiques sur le surmoulage par injection dans le cadre de l'IMD (donc avec des encres de décoration, mais sans fonction électronique).

Comme pour l'IME, le procédé IMD doit prendre en compte les deux difficultés suivantes lors du surmoulage

- Le délavage des encres, que nous avons déjà étudié dans le CHAPITRE 1, section I.3.
- Le gauchissement de la pièce (warpage en anglais), c'est-à-dire la déformation des pièces après leur injection, qui intervient pendant la phase de refroidissement.

Le gauchissement de l'ensemble de la pièce résulte des contraintes résiduelles du film et du substrat et des différences locales de retrait. La mauvaise conductivité thermique du film constitue une barrière au flux de chaleur entre la paroi du moule et la matière fondue et conduit à une répartition asymétrique de la température [168].

Le retrait de la matière est alors également asymétrique et la pièce se déforme dans la direction des températures les plus élevées, comme le montre la Figure 98.

Le retrait de la matière dépend du matériau utilisé pour l'injection, par exemple [169] : ABS 0,6 %, polypropylène 2 %, polycarbonate 0,7 %, etc., on retrouve généralement des valeurs comprises entre 0,5 % à 2,5 %.

Outre le profil de température asymétrique, il existe une contrainte résiduelle induite par l'écoulement [170]. Lors de l'injection, une fine couche de plastique se solidifie sur le film imprimé et la masse fondue étire le film.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

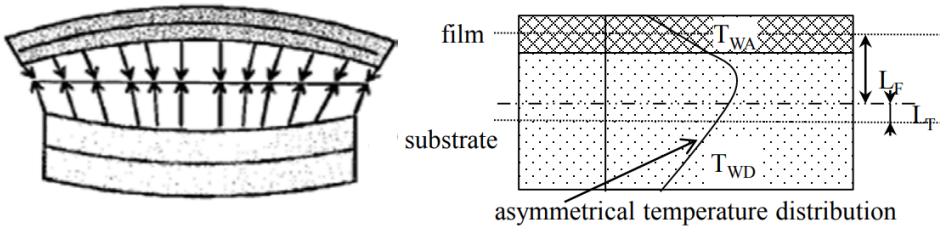


Figure 98 Gauchissement d'une pièce injectée. [168]

Pour prévenir les risques de gauchissement et de délavage, il est possible d'utiliser la simulation numérique et d'y intégrer nos conditions opératoires. Nous allons étudier cet outil dans la partie suivante.

La simulation

Pour aller plus loin, les travaux de Hsu et al. [171] montrent un exemple de prédiction de délavage et de **gauchissement** d'une pièce IMD, avec l'aide du logiciel de simulation d'injection Moldex 3D.

Les auteurs estiment que le délavage peut être évité par l'optimisation de l'emplacement du/ des point(s) d'injection, du design de ce point (la forme) et des variations d'épaisseur de l'objet, qui, si elles sont brusques, risquent de conduire à un cisaillement élevé.

Les auteurs définissent leur modèle de simulation, ce qui comprend la géométrie du moule et les paramètres d'étude (maillage, conditions de température, de pressions, etc.). La référence de matériau simulé est un polycarbonate Covestro Makrolon LQ2647. Le modèle CAO est présenté dans la Figure 99.

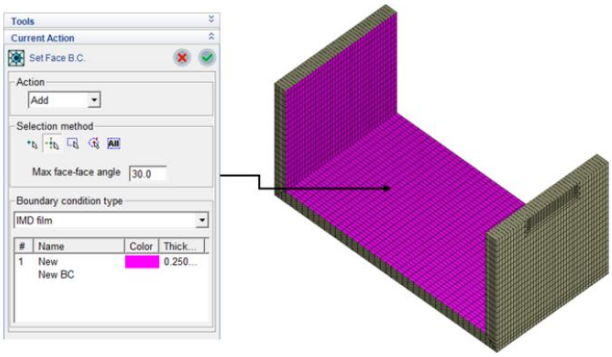


Figure 99 Design utilisé pour la simulation IMD du délavage. [171]

L'étude du délavage des encres est réalisée par les auteurs dans des conditions d'injection fixées. Ensuite, ils vont faire varier un paramètre à la fois et voir l'incidence sur le délavage des encres. Ces paramètres sont **l'épaisseur de la pièce, la vitesse d'injection et la température de la matière.**

Les auteurs expriment le **degré de délavage avec le rayon d'encre délavé** au niveau du point d'injection, c'est à ce niveau que le cisaillement de la matière sur l'encre est le plus fort. En synthèse, pour chaque paramètre, les auteurs obtiennent les résultats suivants :

- Épaisseur de la pièce : Le rayon de délavage du modèle évolue de 14 mm à 22 mm par la réduction de l'épaisseur de la pièce de 3 mm à 2 mm.
- Vitesse d'injection : L'augmentation de la vitesse d'injection de 15 mm/s à 25 mm/s augmente le rayon de délavage de 3 mm.
- Température du polymère : Le délavage est moins important à 270 °C plutôt qu'à 310 °C. Le rayon de délavage est alors de 10 mm pour 270 °C contre 15 mm pour 310 °C.
- Gauchissement : Lors de l'injection, le polymère en fusion va chauffer le moule et le film dans toute la cavité. Quelques instants après, la phase de refroidissement débute avec la

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

dissipation des calories, majoritairement par conduction thermique avec le moule métallique.

Le film substrat avec les encres imprimées joue un rôle de paroi isolante thermiquement. Le refroidissement de la pièce se fait alors plus rapidement pour la matière en contact direct avec le moule plutôt qu'avec la matière surmoulé côté film.

Cette répartition asymétrique de la température est la principale raison qui fait que la pièce se déforme vers le côté du film, car le refroidissement ne s'effectue pas avec la même cinétique.

En conclusion, nous retenons les points suivants :

- Une épaisseur de surmoulage réduite entraîne plus de risque de délavage.
- Une vitesse d'injection lente sera préférable pour éviter ou réduire le délavage.
- La température du polymère a un effet sur le délavage. Dans ces travaux, la température de 270 °C était plus favorable que 310 °C pour réduire le délavage.
- Le gauchissement de la pièce a été expliqué par la présence du film substrat, qui ajoute une paroi isolante thermiquement, qui déséquilibre la cinétique de refroidissement de la pièce.

Nous regrettons le manque d'information sur les résultats quantitatifs abordés dans l'article. Cependant, nous prenons en compte les effets remarqués dans cette simulation pour les mettre en perspective avec nos résultats.

Nous avons vu que la simulation numérique permettait d'obtenir des informations sur l'influence des paramètres de surmoulage sur les encres et le dispositif. Pour aller plus loin, nous passons à la partie expérimentale, pour la mise en œuvre de notre dispositif plastronique IME 2D avec nos encres.

V.3. Partie expérimentale

Dans cette partie, nous caractérisons le collage des composants électroniques et le délavage des encres conductrices à l'étape de surmoulage. Enfin, nous détaillons l'étape de surmoulage jusqu'à l'obtention d'un démonstrateur fonctionnel. Aucun gauchissement n'a été remarqué durant nos tests, cette problématique n'est donc pas étudiée.

V.3.1 Caractérisation des colles conductrices

A cette étape, nous faisons le report des composants. Après l'impression des pistes conductrices, nous les fonctionnalisons avec des CMS. Pour le report de ces composants, nous utilisons des colles conductrices et structurales. Lors de nos tests d'adhésion, nous n'avions pas de colle structurale, nous avons donc caractérisé seulement les colles conductrices.

Il est important de caractériser les colles pour évaluer la qualité d'adhésion des CMS sur le substrat et éviter leur déplacement pendant le surmoulage.

Un protocole de test a été développé pour évaluer l'adhésion des colles et de CMS détaillé dans CHAPITRE II, section II.6.4.

Contexte

2 colles conductrices sont caractérisées : la colle DuPont ME902 et un prototype de colle Dubuit INKTRONIC EC ADHESIVE.

Les objectifs sont :

1. D'obtenir des valeurs d'adhésion de la colle DuPont et de les comparer avec la colle Dubuit. Également, de comparer les valeurs d'adhésion de DuPont avec celle que nous calculons avec notre protocole.
2. De définir la quantité idéale de colle, lors du micro-dépôt.
3. D'identifier l'impact de la durée de recuit sur les performances d'adhésion.

Pour atteindre nos objectifs, un motif de test a été développé pour faciliter la caractérisation de l'adhésion (Figure 100). Les composants électroniques sont normés et le motif permet l'impression en

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

série de plusieurs CMS de type 0805[30]. La taille des plages d'accueil a des dimensions également normées.

En complément à la section II.6.4., le protocole de caractérisation est le suivant :

1. Impression de l'encre conductrice DuPont ME603 : Sérigraphie avec une maille 110/40, recuit à 130°C/30min avec le motif dédié au test de pelage (Figure 100), sur substrat PC.

2. Réglage du micro-dépôt : Composants de type 0805 sur pads dédiés de 1,2 x 0,8 mm, machine de dispensing CIF CMS 450 Dotty (section II.5.4.).

3. Dépôt de la colle + montage du composant : Une goutte de colle est déposée sur chaque pad, le composant est une résistance qui est déposée à la pince à bout fin, une légère pression est effectuée sur le composant en son milieu pour assurer le collage.

4. La colle est séchée en étuve à 120°C pendant 20min.

5. Test de cisaillement : Machine XYZTech condor sigma, test avec l'outil spatule pour le cisaillement, programme avec un hors contact de 100µm en z, test sur le côté du composant perpendiculairement aux deux points de colle.

6. Observation au microscope : Mesure et observation du faciès de rupture et de la surface arrachée avec le microscope Hirox RH-2000 et le logiciel Mountainview affilié au matériel.

Figure 100 Motif d'impression de l'encre conductrice pour le test de pelage, avec composants de type 0805.

Adhésion des colles conductrices en fonction du volume

La quantité de colle déposée est fonction de la viscosité, de la pression et du temps d'éjection. La durée d'éjection est étudiée avec seulement la colle DuPont, d'une durée de 6 à 14 ms avec un palier de 2 ms. La pression d'éjection est fixée à 0,5 MPa. Les résultats après séchage et test de pelage sont reportés dans Tableau 50. Le faciès de rupture est étudié par microscopie optique (Hirox RH-2000, section II.6.1.) et la surface est calculée (Figure 101, Figure 102).

[30] Norme d'électronique pour les dimensions de boîtiers CMS.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Échantillon	Pression dispensing	Temps d'éjection matière (dispensing)(ms)	numéro	Cisaillement normalisé (kgf)	Surface arrachée (µm²)	Surface arrachée (mm²)	Conversion en Newton	Contrainte N/mm²	Moyenne N/mm²	Écart type
1146	0,5MPa	V1 = 6	1	0,216	147597	0,147597	2,1182364	0,312645338	1,83	1,81
			2	0,241	91521	0,091521	2,36340265	0,216300974		
			3	0,623	2430300	2,4303	6,10954295	14,84802223		
			4	0,411	878508	0,878508	4,03053315	3,540855617		
			5	0,445	748097	0,748097	4,36395925	3,264664823		
1147		V2 = 8	1	0,646	1134559	1,134559	6,3350959	7,187540069	8,41	3,83
			2	0,754	1119542	1,119542	7,3942141	8,278133242		
			3	0,817	1705248	1,705248	8,01203305	13,66250333		
			4	0,759	610598	0,610598	7,44324735	4,544831945		
			5	0,756	3704307	3,704307	7,4138274	27,46309273		
1148		V3 = 10	1	1,066	3219214	3,219214	10,4538889	33,6533055	53,87	14,29
			2	0,554	2259879	2,259879	5,4328841	12,27766		
			3	0,955	6270460	6,27046	9,36535075	58,72505726		
			4	1,039	6588962	6,588962	10,18910935	67,13565432		
			5	0,801	7129015	7,129015	7,85512665	55,99931571		
1149		V4 = 12	1	0,963	3654622	3,654622	9,44380395	34,51353368	38,08	4,21
			2	1,31	8345744	8,345744	12,8467115	107,2153654		
			3	0,93	3786410	3,78641	9,1201845	34,53275779		
			4	1,065	4091642	4,091642	10,44408225	42,73344559		
			5	0,836	4949754	4,949754	8,1983594	40,57986223		
1150		V5 = 14	1	0,832	4179557	4,179557	8,1591328	34,10156061	27,69	9,80
			2	0,642	2334223	2,334223	6,2958693	14,69596293		
			3	0,749	5148734	5,148734	7,34518085	37,81838238		
			4	0,924	3494380	3,49438	9,0613446	31,66378134		
			5	0,79	2608816	2,608816	7,7472535	20,21115889		

Tableau 50 Résultats des volumes d'éjection de colle conductrice ME902.

Figure 101 Faciès de rupture après pelage de la colle ME902.

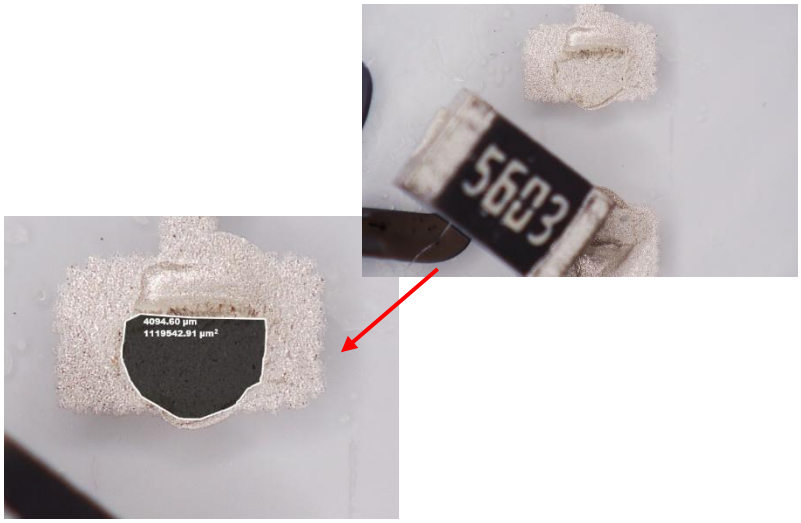


Figure 102 Décollement du composant après pelage et calcul de sa surface arrachée.

À partir du Tableau 50, l'écart-type est conséquent sur les faibles volumes, nous pensons que c'est à cause du positionnement et de la pression sur le composant lors du dépôt, qui est fait à la main.

Nous remarquons que toutes les ruptures sont au niveau de la colle conductrice, en son sein, c'est donc la colle qui est limitante dans l'adhésion.

Les résultats du Tableau 50 sont obtenus avec 5 essais par volume qui sont ensuite moyennés.

Voici le classement décroissant en force de cisaillement, en N/mm², en fonction des volumes V :

1. V3 = 53 ± 14
2. V4 = 38 ± 4
3. V5= 27 ± 10
4. V2 = 8 ± 4
5. V1 = 1,8 ± 1,8

En synthèse, on retrouve un volume idéal compris entre V3 et V5 en prenant en compte les écart-types. En prenant la valeur moyenne de V3, soit à 10 ms et 0,5 MPa, on obtient en moyenne une résistance au cisaillement de 53 N/mm².

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

La datasheet DuPont ME902, en annexe 2, affiche des valeurs entre 1000 et 1200 grammes-force. Pour comparer ces valeurs aux nôtres, une conversion est nécessaire.

À partir de la datasheet, les valeurs de cisaillement sont annoncées seulement avec une force sans unité de surface, le composant utilisé est de type 1206, la surface est retrouvée (source web Mouser, fournisseur de composants électroniques [172]) et des valeurs surfaciques peuvent être ressorties à titre indicatif.

1. Un composant avec un boîtier CMS de type 1206 représente une surface de dimension théorique de 0,4 mm x 1,6 mm soit 0,64 mm^2 par pad donc, en considérant les 2 bornes du composant collé, cela représente une surface de 1,28 mm^2 .
2. En prenant la valeur basse de 1000 gf égale à 1 kgf, cela revient à 9,8 Newtons.
3. Réciproquement, en prenant la valeur haute de 1200 gf, égale à 1,2 kgf, cela revient à 11,8 Newtons.

En considérant la résistance au cisaillement égale au produit de la surface, par la force appliquée, on retrouve des valeurs théoriques de résistance au cisaillement de l'ordre de 12,5 à 15,1 N/mm^2.

En conclusion, nous pouvons alors constater que nos valeurs sont inférieures aux mesures du fournisseur pour les volumes V1(1,8 N/mm^2) et V2 (8 N/mm^2). Pour les autres volumes plus importants, on retrouve des valeurs supérieures : V5, V4 et V3, respectivement 27, 38 et 53 N/mm^2.

La différence entre nos valeurs et celles de DuPont peut être expliquée par les incertitudes de mesure et notre méthode de mesure potentiellement différente de celle de DuPont.

Les dépôts de la colle et du composant sont manuels, ce qui fait considérablement varier les conditions de pressions appliquées sur le composant et de placement.

La deuxième incertitude peut être imputée au calcul de l'aire d'arrachement, la définition de cette aire est faite avec le logiciel du microscope, et peut être sujette à une évaluation perfectible (incertitude comprise entre 15 et 20 %).

Enfin, nous avons remarqué que la seringue de colle peut être réchauffée par la main de l'opérateur pendant la durée de manipulation, ce qui a pour effet de chauffer la colle et de la fluidifier.

En perspective, nous pourrions améliorer notre protocole avec l'utilisation d'une machine de report automatisé.

Durée de recuit

Pour aller plus loin, nous souhaitons connaitre l'influence de la durée du recuit sur les performances de collage. Pour cela, 3 échantillons avec 5 CMS collés sont préparés. Les durées de recuit sont comprises entre 10 et 30 min avec une température de 120 °C.

La pression retenue comprend un temps d'éjection V3, sélectionné à 10 ms et 0,5 MPa.

La recommandation de séchage de DuPont est de 20 min à 120°C. Avec la colle DuPont, des tests avec la colle conductrice prototype INKTRONIC EC ADHESIVE de Dubuit ont été menés dans les mêmes conditions. Nos résultats de test sont affichés dans le Tableau 51.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Échantillon	Temps de recuit	Numéro	Surface arrachée (mm²)	Conversion en gramme-force	Contrainte N/mm²	Moyenne N/mm²	Ecart type
1175 DuPont	10min	1	0,892	556	4,861	9,514	5,541
		2	1,787	1076	18,859		
		3	1,022	598	5,993		
		4	1,507	646	9,548		
		5	1,235	686	8,310		
1176 Dubuit		1	0,725	357	2,537	6,182	6,998
		2	0,752	286	2,110		
		3	0,950	650	6,056		
		4	0,757	253	1,879		
		5	3,791	493	18,327		
1177 DuPont	20min	1	0,991	784	7,617	12,047	4,716
		2	1,128	717	7,928		
		3	1,433	812	11,407		
		4	1,605	917	14,432		
		5	1,994	964	18,849		
1178 Dubuit		1	0,835	376	3,078	3,443	1,883
		2	0,677	95	0,630		
		3	0,816	680	5,441		
		4	0,678	560	3,722		
		5	0,670	233	1,531		
1179 DuPont	30min	1	1,547	1064	16,145	14,560	3,132
		2	1,713	1047	17,589		
		3	1,493	998	14,611		
		4	1,563	986	15,115		
		5	1,108	860	9,341		
1180 Dubuit		1	1,027	336	3,383	6,592	3,140
		2	0,807	446	3,530		
		3	0,800	272	2,133		
		4	1,156	759	8,605		
		5	1,002	887	8,716		

Tableau 51 Résultats d'adhésion après recuit des colles conductrices.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

À partir du Tableau 51, l'adhésion de la colle DuPont s'améliore si le recuit dure plus longtemps, avec des valeurs de 9 jusqu'à 14 N/mm^2.

La valeur pour la colle DuPont entre le test précédent sur la détermination du volume idéal est différente de notre dernier test, 12 N/mm^2 contre 53 N/mm^2 dans les mêmes conditions. **La différence peut être expliquée par l'échauffement de la seringue, la pression de dépôt et le placement du composant.**

Pour la colle Dubuit, nous reconnaissons qu'elle est très fluide (étalement important après dépôt) par rapport à la colle DuPont, et donc avec peu de volume déposé et un fort étalement de la colle sur le substrat. Les valeurs d'adhésion, comprise entre 3 et 6 N/ mm2, sont avec de grands écarts-types et des valeurs sans tendance avec la durée de recuit. Nous ne pouvons pas conclure sur cette colle.

En conclusion, notre protocole est peu répétable, car il occasionne de grande différence de valeur pour la même colle dans les mêmes conditions.

Cependant, il semble qu'une durée de recuit plus longue améliore les performances d'adhésion. Nous pensons que la température pourrait également aider à l'amélioration de l'adhésion de la colle.

La colle Dubuit n'est pas adaptée à notre application, sa viscosité trop faible ne permet pas de coller correctement les composants.

En perspective, lors du micro-dépôt, il est préférable d'utiliser une seringue isolée pour éviter toute variation de la viscosité due à l'échauffement, par contact avec les doigts de l'opérateur.

Une caractérisation électrique des colles pourrait être envisagée pour déterminer leur conductivité électrique. En effet, **une colle faiblement conductrice pourrait constituer un facteur limitant dans un réseau électronique en agissant comme une résistance à la circulation du courant.**

V.3.2 Surmoulage des encres conductrices

Dans cette partie nous caractérisons les encres des CHAPITRES 3 et 4 sur leurs tenues au surmoulage. Elles sont imprimées sur un film en polycarbonate Covestro Makrofol DE 1-4 et avec une maille 110/40. Le séchage est effectué à 130 °C pendant 30 min dans une étuve Memmert. Le PC injecté est un grade[31] Makrolon 2405 (fiche produit en annexe 2). **Les protocoles suivis sont décrits en section II.7.3.**

Pour l'injection de polycarbonate, il est nécessaire de sélectionner un grade d'injection, c'est-à-dire un matériau qui présente une grande fluidité à chaud.

Dans notre cas, nous avons choisi le grade Makrolon 2405 de Covestro avec un MFI de 19 cm^3/10 min, à 300 °C et 1,2 kg, selon la norme ISO 1133. Ce grade est considéré comme fluide pour l'injection.

Au total, 4 encres conductrices ont été testées en surmoulage, le détail des formulations est donné dans les CHAPITRES III et IV :

- DuPont ME604
- TPU 5778 NT1 : vernis 40 % (dont 25 % de liant TPU5778 NT1 avec 75 % de solvant TMC-ON), argent 60 % 1,9 µm.
- PLA-CY-212 : Liant PLA 212 à 10 % avec du solvant Cyrène, argent 60 % 5,8 µm
- AgVi68-40-60: vernis 40% (dont 25% Vinnol L6868/ 75% TMC-ON), argent 60 % 1,9 µm

[31] Il est courant que les plastiques techniques contiennent, en plus du polymère de base, des charges minérales ou organiques (verre, carbone, talc, et…), des stabilisants, des ignifugeants, etc. Ces additifs améliorent les propriétés chimiques ou physiques du matériau. Par conséquent, des formulations plus ou moins complexes sont élaborées pour répondre aux exigences spécifiques d'une application, ce que l'on appelle des grades (cf CHAPITRE 1).

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Tout d'abord, les encres TPU5778 NT1 et AgVi68-40-60 sont caractérisées à l'étape de surmoulage avec le protocole 2 (Tableau 52).

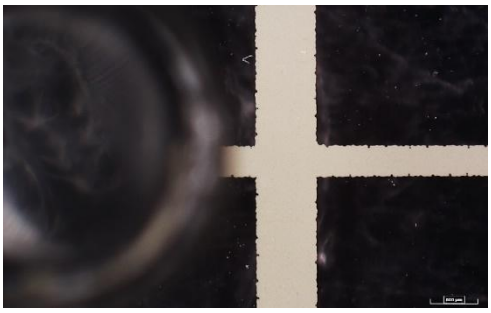
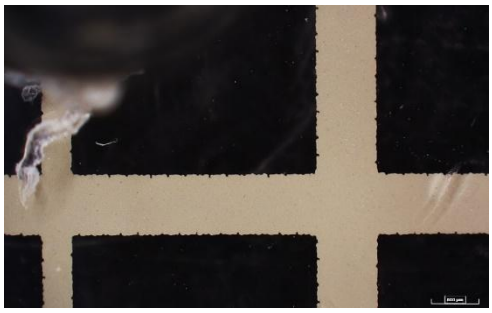
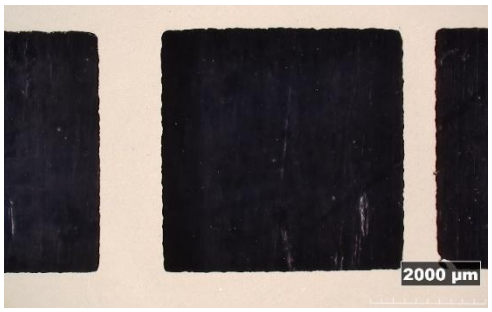
Encres	Image 1	Image 2
TPU5778 NT1		
	Échelle 1000 µm = ———	
Encre AgVi68-40-60		
	Echelle 2000 µm = ———	

Tableau 52 Photographies microscopiques après surmoulages des encres TPU 5778 NT1 et AgVi68-40-60.

À partir du Tableau 52, l'encre TPU 5778 NT1 présente une excellente résistance au délavage. Dans nos conditions d'injection (le protocole 2 est le plus sévère), les encres conductrices ne présentent pas de délavage.

Une dentelure se trouve le long de la piste pour l'encre TPU5778 NT1, ce problème est initialement dû à l'impression, et non au surmoulage.

En conclusion, nos encres TPU578NT1 et AgVi68-40-60 sont compatibles avec le surmoulage.

En perspective, nous avons développé un protocole de mesure électrique après surmoulage, mais par manque de temps nous n'avons pu réaliser ces caractérisations avec ces encres.

Dorénavant, nous nous intéressons à la question de savoir si l'encre PLA-CY-212 peut supporter l'étape de surmoulage de l'IME.

Méthode

Les encres sélectionnées sont l'encre PLA-CY-212 et l'encre DuPont ME604, comme référence. Les 2 protocoles sont testés avec ces encres (section II.7.3.)

Des images macroscopiques et microscopiques sont effectuées pour observer l'état des encres après le surmoulage en Tableau 53.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

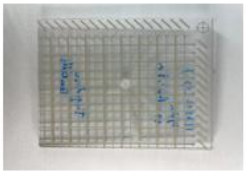
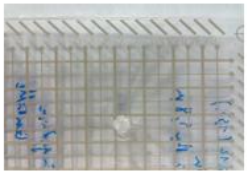
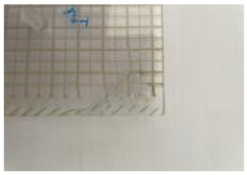
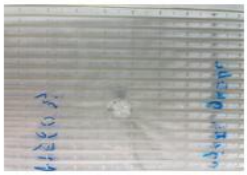
		Echelle 1	Echelle 2	Echelle 3
Encre PLA-CY-212	Protocole 1			
	Protocole 2			
Encre DuPont ME604	Protocole 1			
	Protocole 2			

Tableau 53 Résultats de surmoulage pour les encres PLA-CY-212 et ME604

Des rayons diffusifs blanchâtres sont observés autour du point d'injection. Cet effet se manifeste par des traces perpendiculaires autour du point d'injection.[32]

[32] Nous proposons deux explications quant à l'apparition de ces traces : un effet de givrage [173] et/ou une pollution restante de polypropylène dans la vis, que nous utilisons pour la purge de la vis en fin de procédé d'injection. Le givrage apparait durant le remplissage ; des microbulles de gaz apparaissent à la surface de la pièce. Ces gaz proviennent d'une dégradation de la matière, de la condensation d'eau dans l'empreinte à l'avant du front d'écoulement ou de la présence de vapeur d'eau dans la matière, soit dans le dernier cas, due à un mauvais étuvage.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Ces effets sont indépendants des encres et ne vont pas influer sur les performances mécaniques ou électriques de l'objet.

Dans le protocole 2, la feuille PC se plisse sous l'effet de l'injection du polymère. Ce phénomène est dû à la vitesse d'injection élevée ; le flux de matière à forte vitesse va venir déplacer le substrat.

Pour conserver une feuille en place, il est nécessaire de diminuer la vitesse d'injection avec des valeurs comprises entre 60 et 110 mm/s.

Par exemple, il n'y a pas de plis du substrat avec le protocole 1 (vitesse 60 mm/s).

Pour les 2 encres, mis à part le phénomène de plissage, le surmoulage est effectué avec succès. Nos 2 encres conservent sur l'ensemble du motif une définition nette des bords.

Après la validation de nos encres en surmoulage, nous décidons de réaliser un démonstrateur avec l'encre PLA-CY-212. Les autres encres ne seront pas testées à cette nouvelle étape par manque de temps.

V.3.3 Réalisation d'un démonstrateur 2D

Dans cette ultime étape, le motif conducteur est imprimé avec l'encre PLA-CY-212 puis séché à 130 °C pendant 30 min. Des composants CMS sont ensuite collés avec une colle conductrice DuPont ME902 et une colle structurale SMA Electrolube, et séchés pour assurer l'adhésion. Le film fonctionnel est surmoulé avec une machine Billion dans le moule plaque (section II.7.2.).

Tout d'abord, on débute par la simulation avec le moule utilisé.

Simulation

L'objectif est de calculer le gradient de cisaillement maximum subi par le film dans l'empreinte du moule en fonction des températures du moule et de la matière.

La simulation est un outil avec lequel on peut prédire les conséquences d'un jeu de paramètres machine et matière sur le gradient de cisaillement ou comme dans les travaux de Hsu [171] pour le délavage des encres.

Pour étudier l'injection de nos plaques, une étude avec le logiciel Moldflow est réalisée.

Tout d'abord, une prise de mesure est effectuée sur le moule et une version numérique en CAO est réalisée (Figure 103). La simulation numérique est par ailleurs détaillée en annexe 16.

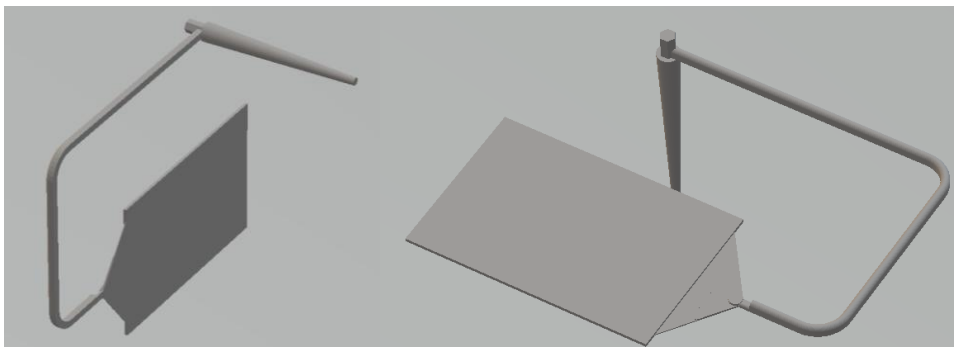


Figure 103 Vues 3D du moule plaque 2mm et du canal d'injection.

À partir de notre modèle numérique, on intègre nos conditions d'injection (matière PC, type de presse localisation des points d'injection). Le cisaillement maximum est calculé avec le logiciel, en fonction des températures matières et moule de la machine (Tableau 54), les valeurs sont exprimées en N/ mm^2.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Température matière / température moule	280	290	300	310	320
90	7837	7344	7344	7569	7838
95	7562	7080	7060	7269	7716
100	7314	6819	6673	7175	7552
105	7050	6561	6681	7085	7432
110	6888	6383	6617	6935	7054
115	6877	6306	6355	6606	
120		6075	6067	6299	

Tableau 54 Cisaillements maximum relevés dans le moule en fonction des températures moule et matière.

À partir de nos résultats, le cisaillement décroît avec l'augmentation de la température du moule pour toutes les températures de matière. L'élévation de la température du moule réduit le refroidissement de la matière lorsqu'elle entre en contact avec le moule, lui permettant ainsi de maintenir une viscosité faible.

En tenant compte des températures de la matière, un optimum est observé à 300 °C, avec un cisaillement de 6067 N/mm² à une température de moule de 120 °C. Le cisaillement s'accroît lorsque la température de la matière s'éloigne de cette valeur optimale de 300 °C.

En synthèse, la température optimale de la matière pour minimiser le cisaillement est de 300 °C, avec une température de chauffage du moule fixée à 120 °C.

Après cette simulation, nous passons aux tests sur machine.

Optimisation de la phase de remplissage

Après avoir déterminé les conditions idéales pour avoir le plus faible cisaillement, nous optimisons la phase de remplissage du moule. L'objectif est de déterminer le volume de matière idéal pour remplir le moule. Une procédure permet d'obtenir une valeur de remplissage, elle est décrite ci-dessous.

Au cours de cette procédure,

1. On augmente progressivement le remplissage du moule avec la matière, grâce à la course de dosage de la vis, il s'agit de la course dynamique.

À ce stade du réglage, la quantité de matière devant la vis, appelée le matelas, reste constante, car aucune pression de maintien n'est appliquée.

L'objectif est d'atteindre un niveau proche du remplissage total de l'empreinte.

2. On augmente la pression de maintien, généré par la course de la vis qui va pousser la matière après la phase de remplissage, il s'agit de la course de matelas.

La course de matelas correspond à une valeur de 10% de la course dynamique.

Avec l'augmentation de cette pression, le poids des plaques augmente jusqu'à une saturation, quand le moule sera totalement rempli.

Résultats

1. Nous augmentons la course de la vis jusqu'à une valeur de 90 mm.
2. La course de matelas est réglée à 10 % de la valeur de la course dynamique, soit 9 mm. La pression de maintien est augmentée par palier de 100 bars puis 50 pour affiner.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 55.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Pression de maintien (bar)	Poids des plaques (g)				Moyenne poids des plaques (g)	Commentaires
	N°1	N°2	N°3	N°4		
0	53,99	53,9	X	X	53,9	Pas assez rempli
100	56,97	56,96	57,14	X	57,0	Pas assez rempli
200	59,14	59,22	59,17	X	59,2	Pas assez rempli
300	59,86	59,78	59,87	X	59,8	Pas assez rempli
350	60,13	60,05	X	X	60,1	Bonne pièce
400	59,82	60,36	60,34	60,32	60,2	Bonne pièce
600	61,53	61,57	61,57	X	61,6	Bavures

Tableau 55 Essais de pression de maintien et résultats.

À partir du Tableau 55, avec un maintien de 100 bars, on remplit totalement la cavité, on obtient une plaque entière avec des contours nets. Ensuite, on applique un maintien croissant, alors la masse de la plaque va augmenter, car on viendra pousser la matière de plus en plus dans le moule.

Une saturation est remarquée à partir de 200 bars avec la masse des plaques qui évolue peu jusqu'à 350 bars et stagne à partir de cette valeur.

Si on continue à augmenter la pression de maintien, à 400 et 600 bars, alors des fuites seront constatées au niveau du plan de joint et les contours de la plaque ne seront plus respectés.

En conclusion, nous avons défini la valeur de 350 bars comme une valeur pour le maintien du moule, au-delà, la masse des plaques ne change pas significativement et ensuite des fuites sont observées.

Démonstrateur

Conjointement avec l'équipe plastronique, un démonstrateur, qu'on nomme la boucle infinie, est développé (Figure 104). Ce dispositif électronique représente un décor qui, une fois alimenté, allume des Diodes Electroluminescentes (DEL) en formant un symbole infini.

Le motif a été réalisé par Philippe Lombard (équipe plastronique), avec le logiciel Kicad [174], en respectant les règles de l'électronique (Figure 104-a).

Un motif lié à ce décor est réalisé pour les colles conductrices (Figure 104-b). Les écrans de sérigraphie sont réalisés à partir de ces décors, en maille 110/40 pour le motif électronique et 62/64 pour les colles conductrices. La maille de 110/40 permet d'atteindre une résolution suffisante pour le design électronique tout en conservant une épaisseur assez importante d'encre conductrice pour avec une bonne conductance électrique. La maille de 62/64 est une maille recommandée par le fournisseur de la colle conductrice, DuPont.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

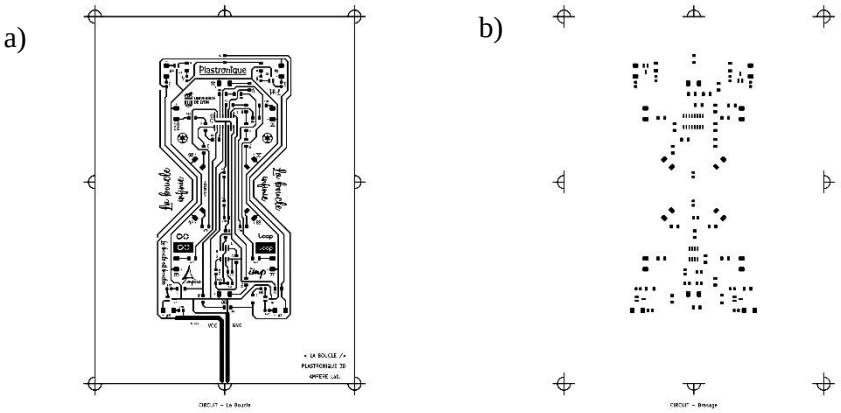


Figure 104 Motifs pour réaliser le démonstrateur : (a) motif conducteur en encre conductrice, (b) motif pour l'encre conductrice.

À partir d'un substrat PC Covestro Makrofoll DE 1-4 de 375 µm, nous imprimons l'encre PLA-CY-212 suivant le motif dédié et nous séchons à 130 °C pendant 30 min en étuve (Figure 105 a-b- c).

Ensuite, la colle conductrice ME 902 est imprimée par sérigraphie avec le motif dédié (Figure 104-b), nous déposons à la main les CMS nécessaires pour le démonstrateur puis nous séchons la colle en étuve à 130 °C pendant 30 min (Figure 106-d).

Nous utilisons une colle structurale SMA Electrolube pour la déposer sur les composants en boîtier CMS et nous la séchons en étuve à 130 °C pendant 30 min (Figure 106-e).

La colle structurale doit être déposée à la même étape que la colle conductrice. Cependant, nous avons déposé les CMS manuellement et cela demande une grande durée, pendant laquelle la colle conductrice risque de sécher. La colle structurale a donc été déposée dans un deuxième temps, autour des composants.

Ensuite, un outil, avec l'aide d'une presse, découpe les substrats avant surmoulage (Figure 106-f).

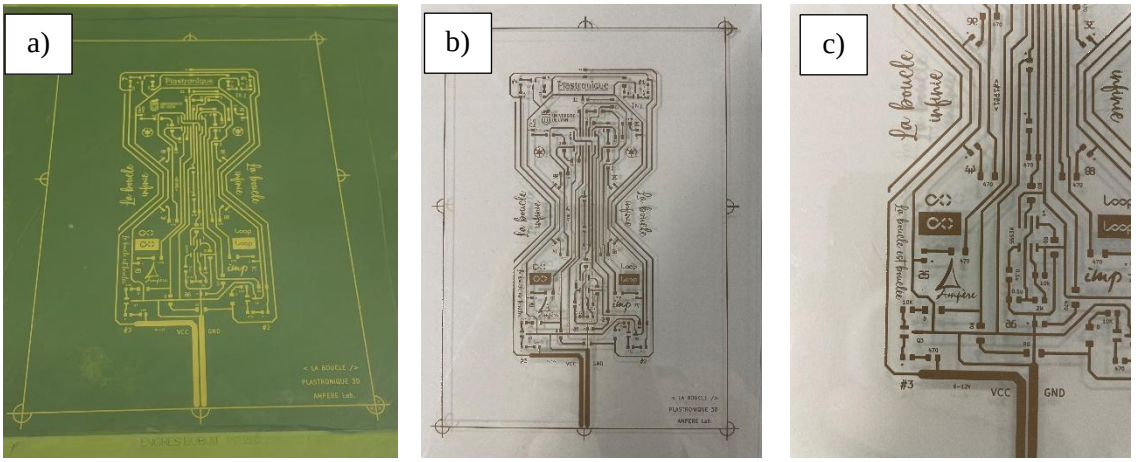


Figure 105 Réalisation du prototype 2D : (a) écran de sérigraphie, (b) et (c) impression de l'encre PLA-CY-212.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

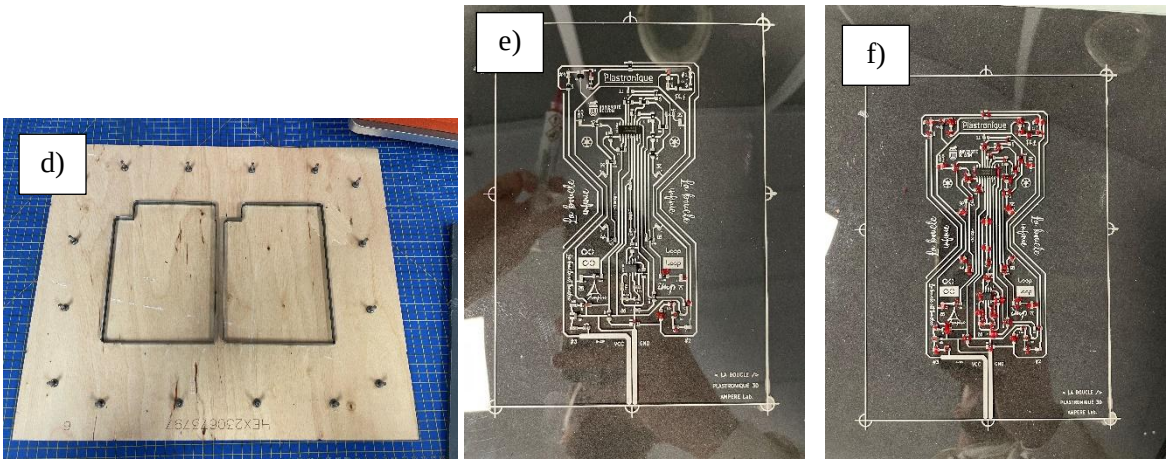


Figure 106 (d) outils de découpe des substrats (e) après impression de la colle conductrice et placement des composants électroniques (f) dépôt de colle structurale.

Le dispositif réalisé est testé avec une alimentation électrique de laboratoire (3 V) (Figure 107-g) et enfin surmoulé par injection (Figure 107-h) avec les réglages déterminés précédemment, température matière à 300 °C et température moule à 110 °C, maximum possible pour l'appareil de chauffage du moule, et enfin une pression de maintien de 350 bars.

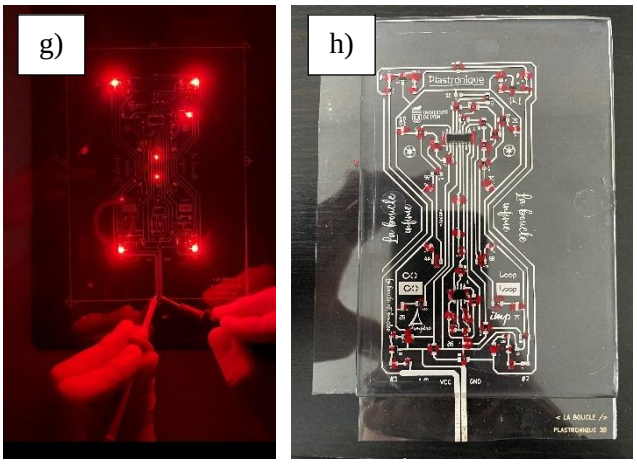


Figure 107 (g) Démonstrateur testé avant surmoulage, (h) démonstrateur après surmoulage.

Avant le surmoulage, le dispositif est totalement fonctionnel.

Après surmoulage, l'encre conductrice n'a subi aucun délavage, mais une partie des composants se sont déplacés. Seule, une partie du motif s'illumine lors de l'alimentation en courant.

Nous avons testé quelques encres de décoration, que nous ne présentons pas ici, avec lesquelles des problèmes de délamination entre le substrat et le surmoulat ont été remarqués. Des travaux sont en cours avec le développement d'encre de protection pour améliorer l'adhésion des couches.

En synthèse, nous avons réalisé un démonstrateur plastronique 2D avec une encre conductrice avec une matrice biosourcée et biodégradable. Les défauts d'allumage des LEDs ne mettent pas en cause l'encre conductrice.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

V.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé et étudié les 2 principaux problèmes que l'on peut rencontrer pendant le surmoulage : le délavage des encres et le gauchissement des pièces.

Le délavage a déjà été étudié dans le CHAPITRE 1, mais nous avons apporté un complément d'information avec l'article de Hsu [171]. Dans cet article, le gauchissement est également étudié et analysé.

Nous n'avons pas rencontré de problème de gauchissement durant nos essais.

Dans la partie expérimentale, des tests d'adhésion ont été effectués avec des colles conductrices DuPont et Dubuit.

Nous avons examiné les performances d'adhésion de ces colles en fonction du volume déposé et de la durée de recuit. La colle conductrice DuPont respecte les valeurs d'adhésion annoncée par le fabricant, mais nos résultats étaient limités par de fortes incertitudes dues à notre protocole de caractérisation.

Le surmoulage, avec des granulés PC Covestro 2405 et une machine Billion, sur des films PC Covestro DE 1-4, fonctionnalisés avec les encres conductrices DuPont ME604, TPU 5778 NT1, AgVi68-40-60 et PLA-CY-212 ont été testés avec succès, sans aucun signe de délavage.

Enfin, nous avons réussi à obtenir un démonstrateur quasiment fonctionnel en 2D après surmoulage, en utilisant l'encre conductrice PLA-CY-212 développée dans le cadre de ce travail.

Bien que le démonstrateur ait perdu une partie de sa fonctionnalité après le surmoulage en raison du déplacement de certains composants, cela n'invalide pas les performances de l'encre conductrice, les problèmes rencontrés étant liés aux colles conductrices ME902 et structurales SMA electrolube.

Ces résultats nous permettent de classer notre encre PLA-CY-212 au niveau 4 du Technology Readiness Level (TRL) en 2D.

Pour confirmer nos résultats, il serait nécessaire de réaliser d'autres démonstrateurs 2D et d'évaluer l'affinité colle/ encre pour vérifier le bon contact électrique et la compatibilité chimique des produits.

En termes de perspectives, un moule 3D a été développé et est en cours de réglage sur une presse à injecter. Ce moule permettra de tester des échantillons en incluant l'étape de thermoformage 3D et ainsi de réaliser un véritable démonstrateur IME 3D. Cependant, cela n'a pas pu être réalisé dans les délais impartis pour la thèse.

L'achat d'une machine automatisée de placement de composants est également étudié.

À ce jour, aucune information n'est disponible sur l'influence du surmoulage sur l'encre en termes de performances électriques et mécaniques. Nous avons développé un protocole de mesure électrique après surmoulage, sans thermoformage. Nous avons de premiers résultats encourageants pour l'encre PLA-CY-212 avec une amélioration de la conductivité après surmoulage, de même avec l'encre DuPont ME604.

Enfin, pour une évaluation plus précise de nos encres, un système d'étude de dispositif plastronique par vieillissement en température et hygrométrie pourrait permettre de valider nos formulations à un stade de maturité plus avancé.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale et perspectives

La plastronique 3D, matérialisée par le procédé In-Mold Electronics (IME), se positionne comme une innovation majeure dans les domaines de l'électronique et de la plasturgie. Ce procédé offre la possibilité de créer des pièces plastiques "intelligentes" et plus légères, un atout particulièrement pertinent dans l'industrie automobile et aéronautique où la réduction du poids des véhicules et des appareils est une priorité.

Le procédé IME, une évolution de l'In-Mold Decoration (IMD), implique plusieurs étapes clés : l'impression, le thermoformage et le surmoulage par injection. Ces étapes imposent des contraintes thermiques et mécaniques, en particulier pour les encres utilisées. Les substrats, notamment le polycarbonate, ont été analysés et sélectionnés en fonction de leur rôle dans le processus.

Un état de l'art a été réalisé sur l'IME et ses différentes étapes, ainsi que sur les liens existants avec les encres. À partir de cette bibliographie, des connaissances ont été construites sur les moyens de formulation, de caractérisation et d'amélioration des encres.

Les composants principaux d'une encre conductrice ont été identifiés : la charge, le vernis et les additifs.

La charge de référence dans l'IME est la poudre d'argent, choisie pour ses qualités de conduction électrique et sa résistance à l'oxydation et à la détérioration de ses performances. La taille et la forme des particules se sont révélées d'une importance capitale pour les performances d'une encre conductrice pour IME. La forme de flocon a été identifiée comme la plus appropriée à la déformation, en accord avec ses performances de conductivité. La taille micrométrique a été sélectionnée pour des problématiques de coût et de mise en forme de l'encre.

Le vernis, composé du liant et du solvant, a été identifié comme la partie organique de l'encre, jouant un rôle important dans les propriétés rhéologiques et de formabilité lors du thermoformage. Une contribution importante du liant et du solvant a été identifiée dans l'adhésion de l'encre sur le substrat.

Aucun additif ne s'est révélé nécessaire pour nos encres conductrices.

Plusieurs formulations ont été testées à chaque étape du procédé, avec la mise en place de protocoles de réalisation et de mesure sur les propriétés électriques, d'adhésion, de rhéologie, de thermoformabilité ou encore de capacité au surmoulage. Des caractérisations, tout au long du procédé IME, ont permis de développer un savoir-faire sur le comportement des encres et sur l'identification des paramètres importants en lien avec les performances de tous ordres.

De ces manipulations, nous avons formulé l'encre conductrice TPU 5778 NT1 qui propose des performances comparables à l'encre ME604 de DuPont en résistivité 2D, avec une valeur de 48 μΩ.cm et en résistance après thermoformage, avec un ratio de ligne craquée sur notre outillage 3D de seulement 9 %. Nous avons également remarqué que cette encre améliore de façon significative sa conductivité lors du thermoformage grâce au recuit supplémentaire de cette étape.

Pour la réalisation de nos encres biodégradables et biosourcées, nous avons recherché des matériaux respectant le cahier des charges environnementales que nous nous sommes fixé et adapté aux contraintes de l'IME.

Nous avons identifié le liant acide lactique et le solvant Cyrène comme principaux remplaçants aux composants pétrosourcés. Ces composants que l'on rencontre généralement dans les encres conductrices pour l'EI et l'IME.

Des tests et des caractérisations, de la fabrication de l'encre à la réalisation d'un démonstrateur, nous ont permis de proposer deux formulations pertinentes pour l'EI, avec l'encre PLA-CY-804, avec une valeur de résistivité de 20 μΩ.cm après impression séchage ; et pour l'IME, avec l'encre PLA-CY-212, avec une valeur de 50 μΩ.cm après impression et séchage. Cette dernière a été évaluée en thermoformage avec des résultats comparables à la référence DuPont ME604 sur les déformations

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

inférieures ou égales à 10 %. Cette formulation nous a permis de réaliser un démonstrateur 2D fonctionnel.

En perspective, nous envisageons d'optimiser les durées de recuit de l'encre TPU 5778 NT1 afin d'améliorer sa conductivité. De plus, nous prévoyons de modifier l'outillage de thermoformage en intégrant des rayons de courbure à l'embase de l'outillage, supérieures à 30 mm, ce qui permettrait un thermoformage des pistes moins agressif.

En ce qui concerne les encres biosourcées, malgré leur coût plus élevé, les liants PHA et PHB seraient intéressants à tester dans nos formulations. Nous envisageons également d'améliorer l'aspect écologique de notre procédé IME en utilisant un polycarbonate biosourcé ou un substrat plus respectueux de l'environnement.

La recherche de nouvelles particules d'argent pourrait améliorer les performances électriques, en 2D et lors de la déformation. En théorie, nous pourrions diminuer le seuil de percolation en ajoutant une fraction de particule à haut facteur de forme. Selon plusieurs articles scientifiques et thèses [94] [146], l'ajout de ces particules pourrait considérablement augmenter la conductivité d'une encre, en complément d'un traitement thermique sous pression comme le thermoformage.

L'identification de l'enrobage des particules pourrait être réalisée à l'aide d'outils tels que la spectrométrie infrarouge ou la spectrométrie de masse. Après identification, des tests de lavage et le remplacement de la nature chimique de l'enrobage pourraient nous permettre d'améliorer davantage nos performances.

Un moule et un outillage 3D ont été développés et sont en cours de réglage pour permettre le développement de dispositifs thermoformés et surmoulés. De plus, des études préliminaires ont été initiées sur l'étude de la résistivité des encres conductrices après surmoulage en 2D.

Enfin, nous avons commencé l'étude et la formulation d'encres de décoration et de protection, en thermoformage et surmoulage, comportant encore des problèmes de délaminations ou de craquelures, mais avec des résultats encourageants.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Bibliographie

[1] Kevin Cheval. Étude et réalisation de circuits imprimés sur substrats polymères 3D (MID 3D) par microtamponnage. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. ffNNT : 2015LYO10060ff. fftel-01280884

[2] J. Franke, Three-dimensional molded interconnect devices (3D-MID): materials, manufacturing, assembly, and applications for injection molded circuit carriers. Munich : Cincinnati, OH: Hanser Publishers ; Hanser Publications, 2014.

[3] Sergkei Kamotesov. Transmission d'énergie par induction électromagnétique en plastronique 3D. Électronique. Université de Lyon, 2019. Français. ffNNT : 2019LYSE1353ff. fftel-02496934f

[4] LPKF, 3D-MID Technology with Laser Direct Structuring (LDS), www.lpkf.com

[5] Tactotek, www.tactotek.com

[6] « In-Mold Electronics: Starting Simple to Reach One Billion Dollars », IDTechEx, www.idtechex.com

[7] J. Throne, « Thermoforming », in Applied Plastics Engineering Handbook, Elsevier, 2017, p. 345-375. doi: 10.1016/B978-0-323-39040-8.00016-X.

[8] « Nighthawk Demonstrator With Covestro », www.tactotek.com

[9] « Encres DUBUIT - Encres de sérigraphie, tampographie et numériques », Encres DUBUIT, www.encresdubuit.com

[10] « Site institutionnel du Laboratoire Ampère - CNRS UMR5005 », www.ampere-lab.fr

[11] « Accueil - Université Jean Monnet », imp.univ-st-etienne.fr

[12] ANRT, « L'ANRT - Association Nationale de la Recherche et de la Technologie | Association Nationale Recherche Technologie », www.anrt.asso.fr

[13] P. Lombard et al., « Formation en Plastronique et aux dispositifs MID - Plateforme pédagogique et scientifique; Exemple de conception, réalisation et caractérisation d'un capteur inductif multidirectionnel de proximité pour la détection d'approche 3D », J3eA, vol. 16, p. 1013, 2017, doi: 10.1051/j3ea/20171013.

[14] M. Haras et T. Skotnicki, « Thermoelectricity for IoT – A review », Nano Energy, vol. 54, p. 461-476, déc. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.10.013.

[15] « IoT Device Management Market Size, Industry Forecast 2022-2028 », Global Market Insights Inc, https://www.gminsights.com/industry-analysis/iot-device-management-market

[16] « Figure 1: LPKF-LDS-process steps », ResearchGate, www.researchgate.net

[17] M. A. Islam, H. N. Hansen, P. T. Tang, et J. Sun, « Process chains for the manufacturing of moulded interconnect devices », International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 42, no 9-10, p. 831-841, 2009, doi: 10.1007/s00170-008-1660-9.

[18] T. Anh, « What is 2k injection molding? - Mold tooling & Injection Molding ». www.medicalmicromolding.com

[19] S. Y. Lee et al., « The development and investigation of highly stretchable conductive inks for 3-dimensional printed in-mold electronics », Organic Electronics, vol. 85, p. 105881, oct. 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2020.105881.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[20] S.-J. Liu, C.-M. Hsu, et P.-W. Chang, « Parameters Affecting the Ink Wash-off in In-mold Decoration of Injection Molded Parts », International Polymer Processing, vol. 27, no 2, p. 224-230, mai 2012, doi: 10.3139/217.2506.

[21] « Base de données Plastiques, risque et analyse thermique - Publications et outils - INRS ». www.inrs.fr

[22] M.-C. Choi, Y. Kim, et C.-S. Ha, « Polymers for flexible displays: From material selection to device applications », Progress in Polymer Science, vol. 33, no 6, p. 581-630, juin 2008, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.11.004.

[23] « Polyéthylènenaphtalate et copolymères (PEN) », Techniques de l'Ingénieur. www.techniques-ingenieur.fr

[24] R. Verker, M. Ozeri, A. Bolker, M. Loeblein, E. H. T. Teo, et I. Gouzman, « Enhancement of polyimide and 3D graphene-polyimide through thermoforming and its effect on mechanical properties and associated creep phenomenon », Polymer Degradation and Stability, vol. 134, p. 237-244, déc. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.026.

[25] D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, et C.-S. Ha, « Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications », Progress in Polymer Science, vol. 37, no 7, p. 907-974, juill. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005.

[26] Jean-Marie DUMONT, « Polycarbonates », techniques de l'ingénieur, 2007, doi :10.51257/a-v1-am3381

[27] J. Corea, P. Ye, D. Seo, K. Butts-Pauly, A. C. Arias, et M. Lustig, « Printed Receive Coils with High Acoustic Transparency for Magnetic Resonance Guided Focused Ultrasound », Sci Rep, vol. 8, no 1, p. 3392, févr. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-21687-1.

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

[29] Delphine Béchevet. Contribution au développement de tag RFID UHF et Microondes sur matériaux plastiques. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005. Français. NNT : tel-00119837

[30] « 3D Printed Electronics - Aerosol Jet Technology », Optomec, optomec.com

[31] X. Yang et al., « An overview on the principle of inkjet printing technique and its application in micro-display for augmented/virtual realities », OEA, vol. 5, no 6, p. 210123-210123, 2022, doi: 10.29026/oea.2022.210123.

[32] T. Laine-Ma, P. Ruuskanen, S. Pasanen, et M. Karttunen, « Pad printing of polymeric silver ink conductors on thermoplastic foils », Circuit World, vol. 42, no 4, p. 170-177, janv. 2016, doi: 10.1108/CW-03-2016-0009.

[33] P. He et al., « Screen-Printing of a Highly Conductive Graphene Ink for Flexible Printed Electronics », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 11, no 35, p. 32225-32234, sept. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b04589.

[34] « Aerosol Jet Printer Market 2022 – 2027, www.industryarc.com

[35] D. Zhu et M. Wu, « Highly Conductive Nano-Silver Circuits by Inkjet Printing », J. Electron. Mater., vol. 47, no 9, p. 5133-5147, sept. 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6418-z.

[36] M. Beltrão, F. M. Duarte, J. C. Viana, et V. Paulo, « A review on in-mold electronics technology », Polymer Engineering & Sci, vol. 62, no 4, p. 967-990, avr. 2022, doi: 10.1002/pen.25918.

[37] S. Merilampi, T. Laine-Ma, et P. Ruuskanen, « The characterization of electrically conductive silver ink patterns on flexible substrates », Microelectronics Reliability, vol. 49, no 7, p. 782-790, juill. 2009, doi: 10.1016/j.microrel.2009.04.004.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[38] B. Rivière, Thèse, « Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse. Etude de la compatibilité avec la technologie Microélectronique ».

[39] « Print - Offset, laser... »www.lepimentgraphique.fr

[40] D. E. Riemer, « The Theoretical Fundamentals of the Screen Printing Process », Microelectronics International, vol. 6, no 1, p. 8-17, janv. 1989, doi: 10.1108/eb044350.

[41] Baudry-H Franconville-F, « Encres sérigraphiables pour haute définition. Rhéologie et impression. », Acta Electronica 21 (4), p. 283-295, 1978.

[42] A. L. Juloski, W. P. M. H. Heemels, et G. Ferrari-Trecate, « Data-based hybrid modelling of the component placement process in pick-and-place machines », Control Engineering Practice, vol. 12, no 10, p. 1241-1252, oct. 2004, doi: 10.1016/j.conengprac.2004.04.004.

[43] « Electrically conductive adhesive composition - Patent US-4696764-A - PubChem »

[44] « Thermo-Ouest, votre solution thermoformage », Thermoformage by Thermo-Ouest, www.thermo-ouest.fr

[45] G. Sala, L. Di Landro, et D. Cassago, « A numerical and experimental approach to optimise sheet stamping technologies: polymers thermoforming », Materials & Design, vol. 23, no 1, p. 21-39, févr. 2002, doi: 10.1016/S0261-3069(01)00037-1.

[46] M. Ghobadnam, P. Mosaddegh, M. Rezaei Rejani, H. Amirabadi, et A. Ghaei, « Numerical and experimental analysis of HIPS sheets in thermoforming process », The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 76, no 5, p. 1079-1089, févr. 2015, doi: 10.1007/s00170-014-6329-y.

[47] Y.-W. Chang et J.-H. Cheng, « Numerical and experimental investigation of polycarbonate vacuum-forming process », Journal of the Chinese Institute of Engineers, vol. 36, no 7, p. 831-841, oct. 2013, doi: 10.1080/02533839.2012.747059.

[48] Taylor, C.A., Delorenzi, H.G. and Kazmer, D.O. (1992), Experimental and numerical investigations of the vacuum-forming process. Polym Eng Sci, 32: 1163-1173. https://doi.org/10.1002/pen.760321613

[49] C. P. J. O'Connor, P. J. Martin, J. Sweeney, G. Menary, P. Caton-Rose, et P. E. Spencer, « Simulation of the plug-assisted thermoforming of polypropylene using a large strain thermally coupled constitutive model », Journal of Materials Processing Technology, vol. 213, no 9, p. 1588-1600, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2013.02.001.

[50] S.-C. Chen, S.-T. Huang, M.-C. Lin, et R.-D. Chien, « Study on the thermoforming of PC films used for in-mold decoration », International Communications in Heat and Mass Transfer, vol. 35, no 8, p. 967-973, oct. 2008, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2008.04.008.

[51] Z. Ayhan et Q. H. Zhang, « Wall thickness distribution in thermoformed food containers produced by a Benco aseptic packaging machine », Polym. Eng. Sci., vol. 40, no 1, p. 1-10, janv. 2000, doi: 10.1002/pen.11134.

[52] J. Richstein et Jabil, « Analysis of the Design Variables of Thermoforming Process on the Performance of Printed Electronic Traces », 2017.

[53] Clara Cano-Raya, Zlatan Z. Denchev, Sílvia F. Cruz, Júlio C. Viana, Chemistry of solid metal-based inks and pastes for printed electronics – A review, Applied Materials Today, Volume 15, 2019, Pages 416-430, ISSN 2352-9407, https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.02.012.

[54] G. T. Dyos, Éd., The handbook of electrical resistivity: new materials and pressure effects. in IET materials and devices, no. 13. London: Institute of Engineering and Technology, 2012.

[55] T. Araki, M. Nogi, K. Suganuma, M. Kogure, et O. Kirihara, « Printable and Stretchable Conductive Wirings Comprising Silver Flakes and Elastomers », IEEE Electron Device Lett., vol. 32, no 10, p. 1424-1426, oct. 2011, doi: 10.1109/LED.2011.2161663.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[56] A. Gupta, S. Mandal, M. Katiyar, et Y. N. Mohapatra, « Film processing characteristics of nano gold suitable for conductive application on flexible substrates », Thin Solid Films, vol. 520, no 17, p. 5664-5670, juin 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.04.017.

[57] H. M. Nur, J. H. Song, J. R. G. Evans, et M. J. Edirisinghe, « Ink-jet printing of gold conductive tracks », Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 13, no 4, p. 213-219, avr. 2002, doi: 10.1023/A:1014827900606.

[58] B. Salam, Wai Lai Lai, Lu Chee Wai Albert, et Lok Boon Keng, « Low temperature processing of copper conductive ink for printed electronics applications », in 2011 IEEE 13th Electronics Packaging Technology Conference, Singapore, Singapore: IEEE, déc. 2011, p. 251-255. doi: 10.1109/EPTC.2011.6184426.

[59] N. Thakur et H. Murthy, « Nickel-Based Inks for Inkjet Printing: A Review on Latest Trends », American Journal of Materials Science, vol. 11, p. 20-35, juin 2021, doi: 10.5923/j.materials.20211101.03.

[60] X. Li et al., « Enabling paper-based flexible circuits with aluminium and copper conductors », Flex. Print. Electron., vol. 4, no 4, p. 045007, déc. 2019, doi: 10.1088/2058-8585/ab5cef.

[61] M. Atreya, K. Dikshit, G. Marinick, J. Nielson, C. Bruns, et G. L. Whiting, « Poly(lactic acid)-Based Ink for Biodegradable Printed Electronics With Conductivity Enhanced through Solvent Aging », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 12, no 20, p. 23494-23501, mai 2020, doi: 10.1021/acsami.0c05196.

[62] « BLACKLEAF – Make graphene affordable », www.blackleaf.fr

[63] Alizée Glasser. Encres Polymères pour l'Électronique Imprimée : Synthèse, Formulation et Impression. Polymers. Université de Bordeaux, 2019. English. ⟨NNT : 2019BORD0381⟩. ⟨tel-03264173⟩

[64] K. M. Ziadan et W. T. Saadon, « Study of the Electrical Characteristics of Polyaniline Prepeared by Electrochemical Polymerization », Energy Procedia, vol. 19, p. 71-79, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.05.184.

[65] T. Cheng et al., « Inkjet-printed flexible, transparent and aesthetic energy storage devices based on PEDOT:PSS/Ag grid electrodes », J. Mater. Chem. A, vol. 4, no 36, p. 13754-13763, sept. 2016, doi: 10.1039/C6TA05319J.

[66] V. K. R. R., V. A. K., K. P. S., et S. P. Singh, « Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics », RSC Adv., vol. 5, no 95, p. 77760-77790, 2015, doi: 10.1039/C5RA12013F.

[67] D. Lu et C. P. Wong, « Characterization of Silver Flake Lubricants », 2000.

[68] S. Nakazawa et M. Inoue, « Effect of several surfactants for enhancing electrical conductivity development through silver fillers in an epoxy-based binder », in 2019 IEEE CPMT Symposium Japan (ICSJ), Kyoto, Japan: IEEE, nov. 2019, p. 157-161. doi: 10.1109/ICSJ47124.2019.8998650.

[69] A. Patti, H. Lecocq, A. Serghei, D. Acierno, et P. Cassagnau, « The universal usefulness of stearic acid as surface modifier: applications to the polymer formulations and composite processing », Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 96, p. 1-33, avr. 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.01.024.

[70] J. Khan et M. Mariatti, « Effect of natural surfactant on the performance of reduced graphene oxide conductive ink », Journal of Cleaner Production, vol. 376, p. 134254, nov. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134254.

[71] R. Faddoul, N. Reverdy-Bruas, et J. Bourel, « Silver content effect on rheological and electrical properties of silver pastes », J Mater Sci: Mater Electron, vol. 23, no 7, p. 1415-1426, juill. 2012, doi: 10.1007/s10854-011-0607-3.

[72] A. Lonjon, « Nanocomposite conducteur polymère - nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques », Thèse de doctorat, Toulouse 3, 2010.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[73] K. S. Deepa, S. Kumari Nisha, P. Parameswaran, M. T. Sebastian, et J. James, « Effect of conductivity of filler on the percolation threshold of composites », Applied Physics Letters, vol. 94, no 14, p. 142902, avr. 2009, doi: 10.1063/1.3115031.

[74] W. J. Kim, M. Taya, et M. N. Nguyen, « Electrical and thermal conductivities of a silver flake/thermosetting polymer matrix composite », Mechanics of Materials, vol. 41, no 10, p. 1116-1124, oct. 2009, doi: 10.1016/j.mechmat.2009.05.009.

[75] C. Y. Lai, C. F. Cheong, J. S. Mandeep, H. B. Abdullah, N. Amin, et K. W. Lai, « Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles and Silver Inks: Review on the Past and Recent Technology Roadmaps », J. of Materi Eng and Perform, vol. 23, no 10, p. 3541-3550, oct. 2014, doi: 10.1007/s11665-014-1166-6.

[76] A. Masson, « Frittage d'une pâte de nano-poudres d'argent : une solution alternative aux brasures classiques haute température », in JCGE, Belfort, France, déc. 2011, p. 1-10.

[77] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, et J. Chen, « Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications », J Mater Sci, vol. 44, no 4, p. 1076-1081, févr. 2009, doi: 10.1007/s10853-008-3204-y.

[78] Présentation, J. R. Dorfman et V. Arancio, « (54) THERMOFORMABLE POLYMER THICK FILM SILVER CONDUCTOR AND ITS USE IN CAPACTIVE SWITCH CIRCUITS », 2013.

[79] K. Maeda, Y. Kashiwagi, et M. Uno, « Electrical and cyclic bending properties of screen-printed conductive patterns containing different ratios of silver microparticles and silver microflakes », Microelectronics Reliability, vol. 123, p. 114243, août 2021, doi: 10.1016/j.microrel.2021.114243.

[80] « TAIYO HOLDINGS CO., LTD. » www.taiyo-hd.co.jp

[81] « OIKE & Co., Ltd. | Leaf Powder », www.oike-kogyo.co.jp

[82] S. I. S. Shahabadi, J. M. R. Tan, et S. Magdassi, « Thermoformable Conductive Compositions for Printed Electronics », Coatings, vol. 13, no 9, p. 1548, sept. 2023, doi: 10.3390/coatings13091548.

[83] P. Kumar, N. Khan, et Kumar, « POLYVINYL BUTYRAL (PVB), VERSETILE TEMPLATE FOR DESIGNING NANOCOMPOSITE/COMPOSITE MATERIALS: A REVIEW », Green Chemistry & Technology Letters, vol. 2, p. 185, déc. 2016, doi: 10.18510/gctl.2016.244.

[84] K. Wang et Q. Deng, « The Thermal and Mechanical Properties of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Random Copolymers (PEVA) and its Covalently Crosslinked Analogues (cPEVA) », Polymers, vol. 11, no 6, p. 1055, juin 2019, doi: 10.3390/polym11061055.

[85] U. Ali, K. J. Bt. A. Karim, et N. A. Buang, « A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) », Polymer Reviews, vol. 55, no 4, p. 678-705, oct. 2015, doi: 10.1080/15583724.2015.1031377.

[86] W. Yi, C. Zhonghua, et Y. Fei, « Coalescing Aid Influences on Acrylic Latexes Property and Film Formation Process », Indian Journal of Materials Science, vol. 2016, p. e1380791, déc. 2016, doi: 10.1155/2016/1380791.

[87] Cours scolaire, M. Aufray, « Fascicule : Adhésion et Adhérence des Matériaux ».

[88] R. H. Leach, Éd., The Printing ink manual, 5th ed. London ; New York: Blueprint, 1993.

[89] Colcar, « Comment la tension et l'énergie superficielle influencent-elles le collage avec les adhésifs thermofusibles et les adhésifs à base d'eau? », Productos Colcar, www.productoscolcar.com

[90] Cours scolaire, H. Broch.

[91] « Quelle tension de surface ou mouillabilité, pour quels matériaux ? » coronaplasma.amg-solution.fr

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[92] Y. Akishev et al., « Studies on cold plasma–polymer surface interaction by example of PP- and PET-films », J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 41, no 23, p. 235203, déc. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/23/235203.

[93] D. Zhang, Q. Sun, et L. C. Wadsworth, « Mechanism of corona treatment on polyolefin films », Polym. Eng. Sci., vol. 38, no 6, p. 965-970, juin 1998, doi: 10.1002/pen.10264.

[94] Man Lung Sham, Jing Li, Peng Cheng Ma, et J.-K. Kim, « Cleaning and Functionalization of Polymer Surfaces and Nanoscale Carbon Fillers by UV/Ozone Treatment: A Review », Journal of Composite Materials, vol. 43, no 14, p. 1537-1564, juill. 2009, doi: 10.1177/0021998308337740.

[95] S. Buchan et W. D. Rae, « Chemical Nature of the Rubber-To-Brass Bond », Rubber Chemistry and Technology, vol. 19, no 4, p. 968-986, déc. 1946, doi: 10.5254/1.3543264.

[96] S. S. Voyutskii, « autohesion and adhesion of high polymers », Wiley interscience, New-York, 1963.

[97] A. Mocellin, G. Régnier, J. Peixinho, N. Schmitt, et S. Roux, « Adhesion mechanisms at the interface between two polytetrafluoroethylene (PTFE) films », p. 5, 2019.

[98] D. Janczak et al., « Stretchable and Washable Electroluminescent Display Screen-Printed on Textile », Nanomaterials, vol. 9, no 9, p. 1276, sept. 2019, doi: 10.3390/nano9091276.

[99] X. Liu et al., « UV-Sinterable Silver Oxalate-Based Molecular Inks and Their Application for In-Mold Electronics », Adv. Electron. Mater., vol. 7, no 9, p. 2100194, sept. 2021, doi: 10.1002/aelm.202100194.

[100] A. J. Kell et al., « Versatile Molecular Silver Ink Platform for Printed Flexible Electronics », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no 20, p. 17226-17237, mai 2017, doi: 10.1021/acsami.7b02573.

[101] TESCAN VEGA - High performance at attractive cost – TESCAN, www.tescan.com

[102] « Mastersizer 3000 - Malvern® », FranceEnvironnement, www.franceenvironnement.com

[103] G. Gouesbet et G. Gréhan, « Diffusion des faisceaux laser par des particules », Optique Photonique, juill. 1998, doi: 10.51257/a-v1-af3460.

[104] « DSC_AQ20», www.tainstruments.com

[105] « tga-q50 », MINUS Laboratory, web.northeastern.edu

[106] D. Lu et C. P. Wong, « Thermal Decomposition of Silver Flake Lubricants », 2000.

[107] « MP2E SOLUTIONS - laboratoire.com », https://www.laboratoire.com

[108] « Velp Scientifica trade, Agitateur vertical LH », www.fishersci.fr

[109] « UP400St puissant appareil à ultrasons », Hielscher Ultrasonics, www.hielscher.com

[110] « Exakt 50 laminoir tricylindre », Gemini BV, www.geminibv.fr

[111] « Rhéomètres HAAKE, ViscotesterTM iQ », www.thermofisher.com

[112] « Viscosité " rheonics : viscosimètre et densimètre », rheonics, rheonics.com

[113] C. Goument et al., « In-Mold Electronics on Poly(Lactic Acid): towards a more sustainable mass production of plastronic devices », Int J Adv Manuf Technol, vol. 125, no 5-6, p. 2643-2660, mars 2023, doi: 10.1007/s00170-023-10878-4.

[114] « RSP-01-M - Machine de sérigraphie manuelle by LC Printing Machine Factory Limited | DirectIndustry, www.directindustry.fr

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[115] « ETUVE UNIVERSELLE A CONVECTION FORCEE MEMMERT SERIE UF, SINGLEDISPLAY - Sodipro ». sodipro.fr

[116] « XFL020 - Étuve sous vide by France Etuves | DirectIndustry ». www.directindustry.fr

[117] « Nano Point Scanner NPS », Jyfel Corporation, www.jyfel.com

[118] F. M. Smits, « Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe ».

[119] « GeometricFactors4ProbeResistivity », www.iiserkol.ac

[120] « Four-Point Probe | Resistivity & Conductivity Measurement », Ossila, www.ossila.com

[121] « 2450 | Keithley Unité de source et de mesure | Distrelec France, www.distrelec.fr

[122] « Dr. Boy Spritzgiessautomaten : BOY Injection Moulding Machines, www.dr-boy.de

[123] « Billion – Presse à injecter SELECT 40-600 Tonnes », Billion, www.billion.fr

[124] W. Zu, Y. Ohm, M. R. Carneiro, M. Vinciguerra, M. Tavakoli, et C. Majidi, « A Comparative Study of Silver Microflakes in Digitally Printable Liquid Metal Embedded Elastomer Inks for Stretchable Electronics », Adv Materials Technologies, vol. 7, no 12, p. 2200534, déc. 2022, doi: 10.1002/admt.202200534.

[125] Y. Zhang et al., « Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics », Journal of Energy Chemistry, vol. 63, p. 498-513, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2021.08.011.

[126] H. Scheffe, « The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures », Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological), vol. 25, no 2, p. 235-263, 1963.

[127] S. Park et S. Choi, « A Study on the Characteristics of Solid Propellant Using a Defoamer », Propellants Explo Pyrotec, vol. 45, no 3, p. 486-492, mars 2020, doi: 10.1002/prep.201900107.

[128] Z. Żołek-Tryznowska, « Additives for Ink Manufacture », in Printing on Polymers, Elsevier, 2016, p. 57-66. doi: 10.1016/B978-0-323-37468-2.00004-X.

[129] S. J. Blott, D. J. Croft, K. Pye, S. E. Saye, et H. E. Wilson, « Particle size analysis by laser diffraction », SP, vol. 232, no 1, p. 63-73, janv. 2004, doi: 10.1144/GSL.SP.2004.232.01.08.

[130] « Introduction à la chimie verte », culturesciences.chimie.ens.fr

[131] C. Phillips, A. Al-Ahmadi, S.-J. Potts, T. Claypole, et D. Deganello, « The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance », J Mater Sci, vol. 52, no 16, p. 9520-9530, août 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1114-6.

[132] S. Canada, « Argent et ses composés — Fiche d'information »www.canada.ca

[133] N. Hadrup et H. R. Lam, « Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver – A review », Regulatory Toxicology and Pharmacology, vol. 68, no 1, p. 1-7, févr. 2014, doi: 10.1016/j.yrtph.2013.11.002.

[134] « Polymères Biosourcés et/ou Biodégradables pour l'Environnement et la Santé - ICPEES - Université de Strasbourg », icpees.unistra.fr

[135] Caroline Jain-Beuguel. Potentiels des poly-hydroxyalcanoates (PHAs) bactériens pour l'encapsulation de molécules à visée thérapeutique. Microbiologie et Parasitologie. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2018. Français. ⟨NNT : 2018BRES0095⟩. ⟨tel-02144051⟩

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[136] Florian Lelchat. Enzymes de dépolymérisation d'exopolysaccharides bactériens marins. Microbiologie et Parasitologie. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2014. Français. ⟨NNT : 2014BRES0070⟩. ⟨tel-01672523⟩

[137] « NF EN 13432 », Afnor EDITIONS, www.boutique.afnor.org

[138] S. RameshKumar, P. Shaiju, K. E. O'Connor, et R. B. P, « Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends », Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, vol. 21, p. 75-81, févr. 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2019.12.005.

[139] Avérous, L. (2013). Les polymères biodégradables et biosourcés. *L'actualité chimique*, (375-376).

[140] A.-C. Albertsson et M. Hakkarainen, « Designed to degrade », Science, vol. 358, no 6365, p. 872-873, nov. 2017, doi: 10.1126/science.aap8115.

[141] El Hadji Babacar Ly. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. ffNNT : ff. fftel00268828f

[142] « PropertiesDocument_Solubility-Test-Results ». www.natureworksllc.com

[143] Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, *9*, 63-84.

[144] T. A. Swetha et al., « A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging », International Journal of Biological Macromolecules, vol. 234, p. 123715, avr. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123715.

[145] « NatureWorks | 2 Series for Extrusion & Thermoforming », www.natureworksllc.com

[146] « NatureWorks | Applications », www.natureworksllc.com

[147] C. Penu et M. Helou, « Acide polylactique (PLA) », Plastiques et composites, juill. 2017, doi: 10.51257/a-v1-am3317.

[148] T. Tábi, A. F. Wacha, et S. Hajba, « Effect of D-lactide content of annealed poly(lactic acid) on its thermal, mechanical, heat deflection temperature, and creep properties », J Appl Polym Sci, vol. 136, no 8, p. 47103, févr. 2019, doi: 10.1002/app.47103.

[149] P. Pan et Y. Inoue, « Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters », Progress in Polymer Science, vol. 34, no 7, p. 605-640, juill. 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.01.003.

[150] W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, G. Ten Brinke, et P. Zugenmaier, « Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers », Macromolecules, vol. 23, no 2, p. 634-642, janv. 1990, doi: 10.1021/ma00204a041.

[151] S. Sasaki et T. Asakura, « Helix Distortion and Crystal Structure of the α-Form of Poly(l-lactide) », Macromolecules, vol. 36, no 22, p. 8385-8390, nov. 2003, doi: 10.1021/ma0348674.

[152] M. C. Righetti, M. Gazzano, M. L. Di Lorenzo, et R. Androsch, « Enthalpy of melting of α′- and α-crystals of poly(l-lactic acid) », European Polymer Journal, vol. 70, p. 215-220, sept. 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.07.024.

[153] F. Mai, W. Tu, E. Bilotti, et T. Peijs, « The Influence of Solid-State Drawing on Mechanical Properties and Hydrolytic Degradation of Melt-Spun Poly(Lactic Acid) (PLA) Tapes », Fibers, vol. 3, no 4, Art. no 4, déc. 2015, doi: 10.3390/fib3040523.

[154] J. Puiggali, Y. Ikada, H. Tsuji, L. Cartier, T. Okihara, et B. Lotz, « The frustrated structure of poly(L-lactide) », polymer, vol. 41, no 25, p. 8921-8930, sept. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00235-4.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[155] L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, et B. Lotz, « Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides », polymer, vol. 41, no 25, p. 8909-8919, sept. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00234-2.

[156] S. Barrau et al., « Crystallization Behavior of Carbon Nanotube−Polylactide Nanocomposites », Macromolecules, vol. 44, no 16, p. 6496-6502, août 2011, doi: 10.1021/ma200842n.

[157] F. G. Calvo-Flores, M. J. Monteagudo-Arrebola, J. A. Dobado, et J. Isac-García, « Green and Bio-Based Solvents », Top Curr Chem (Z), vol. 376, no 3, p. 18, juin 2018, doi: 10.1007/s41061-018-0191-6.

[158] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (2000). Green chemistry: theory and practice. Oxford university press.

[159] Y. Gu et F. Jérôme, « Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry », Chem. Soc. Rev., vol. 42, no 24, p. 9550, 2013, doi: 10.1039/c3cs60241a.

[160] F. M. Lamberti, L. A. Román-Ramírez, et J. Wood, « Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits », J Polym Environ, vol. 28, no 10, p. 2551-2571, oct. 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01795-8.

[161] R. Auras, B. Harte, et S. Selke, « Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers », Journal of the Science of Food and Agriculture, vol. 86, no 4, p. 648-656, 2006, doi: 10.1002/jsfa.2391.

[162] T. Suman, S. Srinivas, et S. M. Mahajani, « Entrainer Based Reactive Distillation for Esterification of Ethylene Glycol with Acetic Acid », Ind. Eng. Chem. Res., vol. 48, no 21, p. 9461-9470, nov. 2009, doi: 10.1021/ie801886q.

[163] S. Lv, X. Liu, J. Gu, Y. Jiang, H. Tan, et Y. Zhang, « Effect of glycerol introduced into PLA based composites on the UV weathering behavior », Construction and Building Materials, vol. 144, p. 525-531, juill. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.209.

[164] C. Grune, J. Thamm, O. Werz, et D. Fischer, « CyreneTM as an Alternative Sustainable Solvent for the Preparation of Poly(lactic-co-glycolic acid) Nanoparticles », Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 110, no 2, p. 959-964, févr. 2021, doi: 10.1016/j.xphs.2020.11.031.

[165] A. Wypych et G. Wypych, Databook of green solvents, 2nd éd. Toronto: ChemTec publishing, 2019.

[166] « ABAQUS », Keonys, www.keonys.com

[167] S. Y. Lee et al., « The development and investigation of highly stretchable conductive inks for 3-dimensional printed in-mold electronics », Organic Electronics, vol. 85, p. 105881, oct. 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2020.105881.

[168] S.-C. Chen, H.-M. Li, S.-T. Huang, et Y.-C. Wang, « Effect of decoration film on mold surface temperature during in-mold decoration injection molding process », International Communications in Heat and Mass Transfer, vol. 37, no 5, p. 501-505, mai 2010, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.01.005.

[169] Nicolas, « Injection plastique : Technique d'injection - le retrait », ASYTEC | Sous-Traitance Industrielle. Consulté le: 3 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://asytec.fr/injection-plastique-technique-injection-le-retrait/

[170] P. Larpsuriyakul et H. Fritz, « Warpage and countermeasure for injection-molded in-mold labeling parts », Polymer Engineering & Sci, vol. 51, no 3, p. 411-418, mars 2011, doi: 10.1002/pen.21849.

[171] L. Hsu et S. Su, « Ink-Wash and Warpage Defect Prediction from the in-Mold Decoration Process Simulation ».

[172] « 1206 Résistances CMS / Résistances à puce – Mouser France », www.mouser.fr

[173] M. Carrega, Aide-mémoire - Matières plastiques - 2ème édition. Dunod, 2009.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[174] « KiCad EDA », www.kicad.org

[175] « IMD (In Mold Decoration) », vellerino-sdi.com

[176] « IML pour thermoformage | Verstraete IML », www.verstraete-iml.com

[177] « IMR », imr.com

[178] « ISO 527-4:2023 », www.iso.org/fr

[179] J.-F. Pichon et C. Guichou, Injection des matières plastiques : aide-mémoire Ed. 5. Dunod, 2021, http://unr.ra.scholarvox.com/book/88913240

[180] L. Nouvelle, « Sabic lance un copolymère de polycarbonate biosourcé », 2022, www.usinenouvelle.com

[181] Covestro adds to its portfolio of bio-based products, www.covestro.com

[182] Mcube, « Chimie du végétal : Le concept de mass balance », Groupe Berkem,

www.groupeberkem.com

[183] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, et J. Randall, « Polylactic Acid Technology ».

[184] M. Rabnawaz, I. Wyman, R. Auras, et S. Cheng, « A roadmap towards green packaging: the current status and future outlook for polyesters in the packaging industry », Green Chem., vol. 19, no 20, p. 4737-4753, 2017, doi: 10.1039/C7GC02521A.

[185] C. M. Thomas, « Stereocontrolled ring-opening polymerization of cyclic esters: synthesis of new polyester microstructures », Chem. Soc. Rev., vol. 39, no 1, p. 165-173, 2010, doi: 10.1039/B810065A.

[186] Figure « Acide polylactique », wikipedia.org

[187] O. Thillaye du Boullay, E. Marchal, B. Martin-Vaca, F. P. Cossío, et D. Bourissou, « An Activated Equivalent of Lactide toward Organocatalytic Ring-Opening Polymerization », J. Am. Chem. Soc., vol. 128, no 51, p. 16442-16443, déc. 2006, doi: 10.1021/ja067046y.

[188] J. A. Byers, A. B. Biernesser, K. R. Delle Chiaie, A. Kaur, et J. A. Kehl, « Catalytic Systems for the Production of Poly(lactic acid) », in Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid), vol. 279, M. L. Di Lorenzo et R. Androsch, Éd., in Advances in Polymer Science, vol. 279. , Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 67-118. doi: 10.1007/12_2017_20.

[189] R.-H. Liu et W.-B. Young, « The application of carbon black and printing ink technology in molded interconnect devices », Journal of Polymer Engineering, vol. 34, no 5, p. 395-403, juill. 2014, doi: 10.1515/polyeng-2013-0292.

[190] R. H. Liu, W.-B. Young, et H. P. Ming, « Design of the printing pattern on film for three-dimensional molded interconnect devices », Adv Polym Technol, vol. 37, no 6, p. 1722-1731, oct. 2018, doi: 10.1002/adv.21830.

[191] « Encres IMD/FIM et Promoteurs d'Adhérence », Pröll GmbH, www.proell.fr

[192] P. Bier, J. Wank, et P. Capellen, « Screen printing ink containing polycarbonate binder », US5648414A, 15 juillet 1997, patents.google.com

[193] Brevet US 2006/0019088A1, C. Pereria, P.-L. Wang, et S. Jose, « (76) Inventors: Xiaojia Wang, Fremont, CA (US) », 2006.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

[194] X. Wu, F. Fei, Z. Chen, W. Su, et Z. Cui, « A new nanocomposite dielectric ink and its application in printed thin-film transistors », Composites Science and Technology, vol. 94, p. 117-122, avr. 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2014.01.024.

[195] « Conception de circuits imprimés multicouches [de 2 couches à 32 lasers] - Concevez votre circuit imprimé maintenant », Venture, www.venture-mfg.com

[196] Présentation commerciale, L. O'Connell, « Functional Ink Systems for In Mold Electronics », 2019.

[197] « IupizetaTM, Solvent-soluble special polycarbonate polymer | Business & Products », Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. www.mgc.co.jp

[198] H. Cui, Q. Fan, D. Li, et X. Tang, « Formulation and Characterization of Electrically Conductive Adhesives for Electronic Packaging », The Journal of Adhesion, vol. 89, no 1, p. 19-36, janv. 2013, doi: 10.1080/00218464.2012.725621.

[199] D. Lu, Q. K. Tong, et C. P. Wong, « Conductivity Mechanisms of Isotropic Conductive Adhesives (ICA's) », IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS PACKAGING MANUFACTURING, vol. 22, no 3, 1999.

[200] B. Su, Electrical, thermomechanical and* reliability modeling of electrically conductive adhesives. Georgia Institute of Technology, 2006.

[201] « G2M Print - Qu'est-ce que la Sérigraphie ? Technique d'impression », G2M Print – Sérigraphie, www.g2m-print.fr

[202] « SEFAR - Description of weave type », www.sefar.com

[203] Thèse, « Influence des traitements de surface de moule dans le procédé d'injection-moulage. Application aux défauts d'aspect », C. Mikaël, 2007, INSA Lyon.

[204] C. Araújo et al., « 3D IN-MOULD ELECTRONICS DEVICES INFLUENCE OF INJECTION MOULDING PROCESS VARIABLES », p. 1.

[205] Thèse, A. S. Zhenova, « Green Solvents for Polymer Applications », http://dx.doi.org/10.1002/pi.6072

[206] J. Sherwood et al., « Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents », Chem. Commun., vol. 50, no 68, p. 9650-9652, 2014, doi: 10.1039/C4CC04133J.

[207] Thèse, R.-A. Milescu, « Applications of the novel bio- derived solvent CyreneTM in polymer chemistry », http://dx.doi.org/10.1002/cssc.202101125

[208] F. Kerkel, M. Markiewicz, S. Stolte, E. Müller, et W. Kunz, « The Green Platform Molecule Gamma-Valerolactone – Ecotoxicity, Biodegradability, Solvent Properties, and Potential Applications », Green Chemistry, vol. 23, janv. 2021, doi: 10.1039/D0GC04353B.

[209] D. Kanter et al., « A post-Kyoto partner: Considering the stratospheric ozone regime as a tool to manage nitrous oxide », Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., vol. 110, no 12, p. 4451-4457, mars 2013, doi: 10.1073/pnas.1222231110.

[210] L. Nouvelle, « Bioamber investit dans la production d'acide succinique d'origine végétale », déc. 2008, www.usinenouvelle.com

[211] « BAnQ numérique », numerique.banq.qc.ca

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 1 : IML, IMR et IME

In-Mold Labelling (IML), In-Mold Rolling (IMR) & In-mold Decoration (IMD)

L'intégration de décoration au sein d'une pièce plastique peut être effectuée par les procédés IMD, IML ou IMR. Ces procédés représentent le processus général par lequel peuvent être estampillées et décorées des surfaces en plastique planaires, qui sont fabriquées à l'aide d'un moule. Un film d'estampage entre les parties du moule va être attaché à la matière plastique tandis que l'injection est faite [175]. Ce procédé donne lieu à des pièces finies à motifs variés (Figure 108).

Figure 108 Exemples de pièce obtenue en IMD [8]

Avec l'utilisation de ces techniques, le besoin de décoration après injection est éliminé, ainsi le coût de production est réduit.

L'In-Mold Labelling

Appelé également In-Mold Film (IMF), mais désigne la même technique.

Le procédé débute avec une étiquette qui est placée dans un moule, et maintenue par vide, pression d'air ou électricité statique. Ce moule a la forme du produit fini. Le polymère injecté fusionne avec l'étiquette et, pendant le durcissement, prend la forme du moule [176]. Le résultat est que l'étiquette et le polymère forment un seul corps (Figure 109). L'IML est généralement utilisé dans le cas où l'étiquette n'est pas placée sur une zone comportant des coins ou des angles. À la différence de l'IMD, l'IML utilise une étiquette sur une face plane de l'objet, et ne recouvre généralement pas la totalité de la face (ex : bidon de lessive).

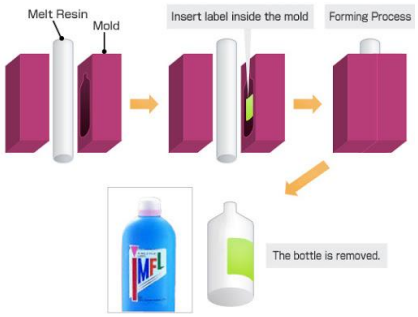


Figure 109 Le procédé IML [8]

In-Mold Transfer by Roller

Appelé également IMR, In-Mold Rolling, ou Roll-to-Roll, mais désigne le même procédé.

Ce procédé est proche de l'IML/IMF, la différence réside dans le mode d'insertion de l'étiquette dans le moule. Dans le cas de l'IMR, l'étiquette est sous forme d'un film continu (Figure 110-(b)) qui rentre et ressort du moule. L'étiquette est déposée par transfert entre le film et la matière injectée, le tout sous température et pression [177] (Figure 110-(a)). Généralement, l'étiquette transférée représente une grande surface de la pièce.

IML = In Mold Labelling ; IMR = In Mold Rolling ; IMD = In Mold Decoration

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

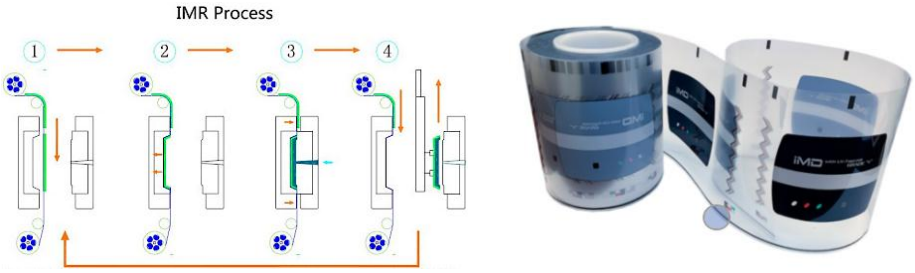


Figure 110 Processus IMR (a) à gauche et étiquette IME à droite (b)

L'In-Mold Decoration

À la différence des 2 précédents procédés, l'IMD se démarque par l'utilisation de feuilles décorées préalablement thermoformées. Ces feuilles représentent également une grande partie de la surface de l'objet moulé. Le transfert d'encre nécessite non seulement un film de transfert spécifique, mais également une propriété d'étirabilité des encres, qui intervient lors de la déformation due au thermoformage de l'étiquette.

On retrouve des objets faits par IMD dans l'automobile, l'appareillage médical ou des produits plastiques courants. Dans le cas particulier de l'automobile, ce procédé permet d'obtenir des pièces de haute finition, avec une qualité de surface élevée.

Quelques différences entre IML/IMR//IMD.

IML	IMR	IMD
L'étiquette comporte l'information produit. L'étiquette est fixée dans le moule. L'étiquette ne recouvre pas totalement la pièce. L'étiquette est complètement intégrée dans le plastique. L'étiquette reste toujours plane. Ex : packaging pour emballage jetable, à courte durée de vie.	L'étiquette est amenée par un film continu. L'étiquette est réalisée par transfert d'encre sur la partie injectée. Ex : pièce d'intérieur ou d'extérieure automobile	La feuille a une fonction esthétique, protectrice et/ou une fonctionnalité particulière. Le film est thermoformé et placé dans le moule comme un insert. La feuille recouvre totalement la surface de la pièce. Ex : Appareils médicaux, produits de consommation, emballages plastiques, composants automobiles

Bilan

L'IME est un procédé qui allie le procédé IMD et l'intégration d'électronique au processus. Il est donc cohérent de comprendre les clés du procédé IMD pour allier l'électronique au procédé IMD. La réussite avec le procédé IME nécessite de connaitre les contraintes de l'électronique et du procédé IMD : par exemple, le thermoformage de la pièce imprimée avec une encre électronique ne permettra pas d'atteindre des valeurs de rayon de courbure et d'angle aussi élevés qu'avec un objet seulement imprimé avec une encre graphique. Le réseau de pistes conductrices servant à créer les connexions électriques sera contraint géométriquement et les contraintes thermomécaniques qui s'appliqueront à l'encre doivent être étudiées en pratique.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 2 : Spécifications techniques des matériaux

Le polycarbonate

Ce matériau est un thermoplastique amorphe qui est principalement issu de la polycondensation du bisphénol A (Figure 111) avec du phosgène (chlorure de carbonyle) en présence de soude caustique (Figure 112) [26].

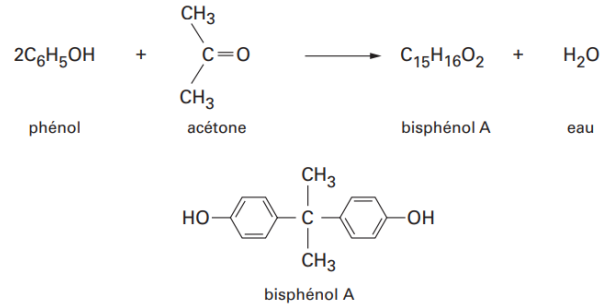


Figure 111 Polycondensation du bisphénol A [26]

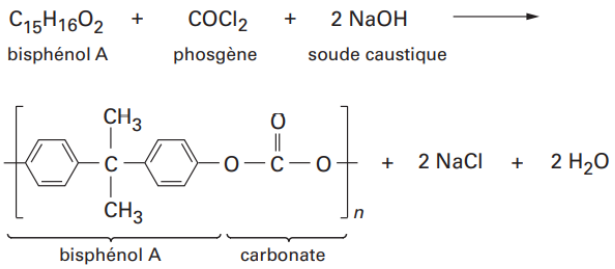


Figure 112 Synthèse du polycarbonate [26]

Le polycarbonate est un polymère thermoplastique largement utilisé en raison de son faible coût et de ses propriétés remarquables. Il peut être transparent ou coloré, et présente une excellente résistance aux chocs, avec une valeur de 65 MPa pour le PC standard, conformément à la norme ISO527 [178].

L'une des caractéristiques clés du polycarbonate est sa température de transition vitreuse (Tg), qui est d'environ 120 °C [179]. La Tg est une propriété importante qui indique le point à partir duquel le comportement mécanique du matériau change pour devenir plus caoutchouteux. Cependant, cette limite peut être dépassée en utilisant un polycarbonate de grade[33] supérieur, ce qui sera notre cas, en incorporant des additifs minéraux ou organiques qui améliorent les propriétés chimiques ou physiques du matériau. Par exemple, un mélange de polyester-polycarbonate peut avoir une Tg allant jusqu'à 150 °C [26].

Il est important de noter que le substrat polymère subira de fortes contraintes lors des diverses étapes de l'IME, notamment thermiques lors des étapes de cuisson, de thermoformage et d'injection, mécaniques lors de l'étape de thermoformage, et de cisaillement induit par le flux de polymère en fusion lors de l'étape d'injection.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un grade supérieur au polycarbonate standard fourni par Covestro, la référence Makrofol DE 1-1, qui a une Tg d'environ 148 °C.

Au cours de nos recherches, nous avons découvert des alternatives au polycarbonate entièrement dérivé de la pétrochimie.

Par exemple, Sabic a développé un co-polymère de polycarbonate et de siloxane biosourcé [180], et Covestro a introduit le Makrofol EC, un polycarbonate biosourcé à 50 % qui présente des propriétés comparables à celles d'un polycarbonate standard [181].

[33] Un grade est un produit chimique ou un mélange aux caractéristiques spécifiées, souvent définies par des normes générales ou internes (ex : injection, extrusion, résistance thermique, etc.). C'est l'équivalence à un alliage dans le domaine métallurgique.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Contrairement aux films standard, qui sont produits à partir de matières premières pétrochimiques, le film écologique Makrofol EC remplace une partie des matières premières à base de pétrole par des matières premières à base de plantes, ce qui permet de réduire son empreinte carbone d'environ 20 %. Ces films sont également compatibles avec le thermoformage, mais présentent des problèmes de délamination lors du surmoulage (source Covestro).

Covestro étudie également des films polycarbonate co-extrudés avec un grade standard (DE) et biosourcé (EC), où une face serait manufacturée avec le matériau biosourcé et une autre avec le grade standard, avec un rapport de 25 % en masse de biosourcée et le reste en standard.

De façon générale, les industriels du plastique ont une approche du concept de bilan de masse (mass balance), qui est une démarche progressive qui laisse le temps suffisant aux producteurs pétrochimiques de matières premières de développer une chaîne d'approvisionnement, de logistique et de production dédiée à la production de matière d'origine biomasse [182].

Dans cette même dynamique, la certification ISCC+ devient de plus en plus populaire : elle démontre que depuis la collecte des matières premières (issues de biomasses ou de déchets et résidus) jusqu'au process de transformation, la traçabilité est assurée, en conformité avec ce standard international de durabilité applicable à tous les secteurs.

Bien que nous n'ayons pas utilisé ces substrats partiellement biosourcés dans nos travaux actuels ; car nous avions déjà commencé nos développements d'encre avec un substrat spécifique, l'exploration de ces substrats pourrait être une perspective intéressante pour des travaux futurs.

La synthèse de l'acide polylactique

Le PLA peut être directement synthétisé à partir d'acide lactique (LA) par réaction de polycondensation [160] (Figure 113), mais cette réaction souffre d'un mécanisme de réarrangement radicalaire [183] [184] dû aux traces d'eau et d'impuretés qui limitent la masse molaire en masse moyenne (M_w). La méthode de production préférentielle du PLA dans l'industrie est la polymérisation par ouverture de cycles (ring-opening polymerization (ROP)) du lactide, obtenu par polycondensation, avec l'aide d'octoate d'étain (II) par coordination-insertion (Figure 114). Il existe d'autres méthodes par ouverture de cycles possibles par voie anionique, le site actif étant un carbanion, cationique (Figure 115). Le site actif est alors un carbocation, organocatalytique où l'amorceur est une espèce organique (Figure 116), avec un monomère activé (Figure 117) ou encore la voie enzymatique. Cependant, en plus de tous ces mécanismes possibles, la coordination-insertion reste le mécanisme le plus efficace pour obtenir une masse molaire en masse élevée ($M_w > 10^4$ g/mol) et une bonne microstructure du PLA [185].

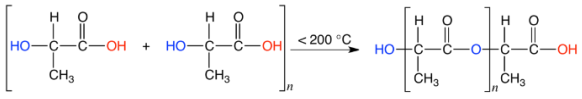


Figure 113 Synthèse du PLA par polycondensation [186].

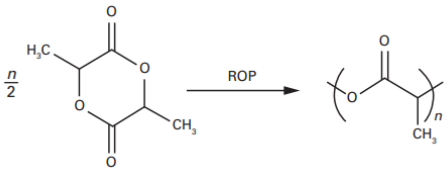


Figure 114 Polymérisation par ouverture de cycle du lactide ; la méthode préférentielle de production du PLA [147].

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

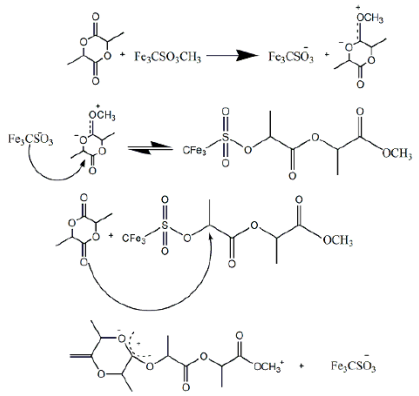


Figure 115 Ouverture de cycle cationique pour la synthèse du PLA [22].

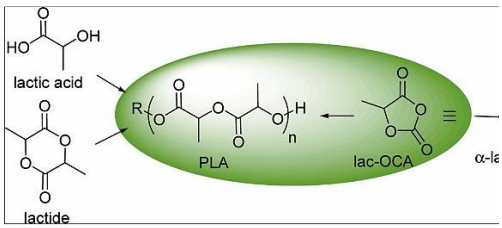


Figure 116 Synthèse du PLA par voie organocatalytique [187].

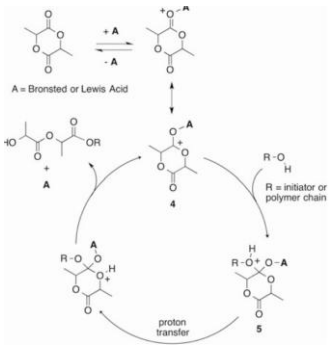


Figure 117 Polymérisation du PLA par monomère activé [188].

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Granulés de PC Covestro Makrolon 2405

Makrolon® 2405
PC — Covestro Deutschland AG

- MVR (300 °C/1.2 kg) 19 cm³/10 min
- general purpose
- low viscosity
- easy release

Rheological properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Melt volume-flow rate, MVR	19	cm³/10min	ISO 1133
Temperature	300	°C	-
Load	1.2	kg	-
Molding shrinkage, parallel	0.7	%	ISO 294-4, 2577
Molding shrinkage, normal	0.7	%	ISO 294-4, 2577

Mechanical Properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Tensile Modulus	2400	MPa	ISO 527
Yield stress	65	MPa	ISO 527
Yield strain	6	%	ISO 527
Nominal strain at break	>50	%	ISO 527
Tensile Creep Modulus, 1h	2200	MPa	ISO 899-1
Tensile Creep Modulus, 1000h	1900	MPa	ISO 899-1
Impact Strength (Charpy), +23°C	no break	kJ/m²	ISO 179/1eU
Impact Strength (Charpy), -30°C	no break	kJ/m²	ISO 179/1eU
Puncture - maximum force, +23°C	5100	N	ISO 6603-2
Puncture - maximum force, -30°C	6000	N	ISO 6603-2
Puncture energy, +23°C	55	J	ISO 6603-2
Puncture energy, -30°C	65	J	ISO 6603-2

Thermal Properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Glass Transition Temperature (10°C/min)	144	°C	ISO 11357-1/-2
Temp. of deflection under load (1.80 MPa)	124	°C	ISO 75-1/-2
Temp. of deflection under load (0.45 MPa)	137	°C	ISO 75-1/-2
Vicat softening temperature, 50°C/h 50N	145	°C	ISO 306
Coeff. of Linear Therm. Expansion, parallel	65	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Coeff. of Linear Therm. Expansion, normal	65	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Burning Behav. at thickness h	V-2	class	UL 94
Thickness tested	0.8	mm	-
Oxygen index	27	%	ISO 4589-1/-2

Electrical Properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Relative permittivity, 100Hz	3.1	-	IEC 62631-2-1
Relative permittivity, 1MHz	3	-	IEC 62631-2-1
Dissipation Factor, 100Hz	5	E-4	IEC 62631-2-1
Dissipation Factor, 1MHz	90	E-4	IEC 62631-2-1
Volume Resistivity	>1E13	Ohm*m	IEC 62631-3-1
Surface Resistivity	>1E15	Ohm	IEC 62631-3-2
Electric Strength	34	kV/mm	IEC 60243-1
Comparative tracking index	250	-	IEC 60112

Other Properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Water Absorption	0.3	%	Sim. to ISO 62
Humidity absorption	0.12	%	Sim. to ISO 62
Density	1200	kg/m³	ISO 1183

Material Specific Properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Luminous transmittance	89	%	ISO 13468-1, -2

Created: 2021-09-23 Source: www.materialdatacenter.com Copyright M-Base Engineering+Software GmbH.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Makrolon® 2405

	Property	Test Condition	Unit	Standard	typical Value
Thermal properties					
C	Glass transition temperature	10 °C/min	°C	ISO 11357-1,-2	144
C	Temperature of deflection under load	1.80 MPa	°C	ISO 75-1,-2	124
C	Temperature of deflection under load	0.45 MPa	°C	ISO 75-1,-2	137
C	Vicat softening temperature	50 N; 50 °C/h	°C	ISO 306	145
	Vicat softening temperature	50 N; 120 °C/h	°C	ISO 306	146
C	Coefficient of linear thermal expansion, parallel	23 to 55 °C	10^{-4}/K	ISO 11359-1,-2	0.65
C	Coefficient of linear thermal expansion, normal	23 to 55 °C	10^{-4}/K	ISO 11359-1,-2	0.65
C	Burning behavior UL 94 [UL recognition]	0.75 mm	Class	UL 94	V-2
	Burning behavior UL 94 [UL recognition]	0.36 mm	Class	UL 94	V-2
	Burning behavior UL 94 [UL recognition]	2.7 mm	Class	UL 94	HB
C	Oxygen index	Method A	%	ISO 4589-2	27
	Thermal conductivity, through-plane	23 °C; 50 % r. h.	W/(m·K)	ISO 8302	0.20
	Resistance to heat (ball pressure test)		°C	IEC 60695-10-2	136
	Relative temperature index (Tensile strength) [UL recognition]	1.5 mm	°C	UL 746B	125
	Relative temperature index (Tensile impact strength) [UL recognition]	1.5 mm	°C	UL 746B	115
	Relative temperature index (Electric strength) [UL recognition]	1.5 mm	°C	UL 746B	125
	Glow wire test (GWFI)	0.75 mm	°C	IEC 60695-2-12	850
	Glow wire test (GWFI)	1.5 mm	°C	IEC 60695-2-12	875
	Glow wire test (GWFI)	3.0 mm	°C	IEC 60695-2-12	930
	Glow wire test (GWIT)	0.75 mm	°C	IEC 60695-2-13	875
	Glow wire test (GWIT)	1.0 mm	°C	IEC 60695-2-13	875
	Glow wire test (GWIT)	1.5 mm	°C	IEC 60695-2-13	875
	Glow wire test (GWIT)	3.0 mm	°C	IEC 60695-2-13	875
	Application of flame from small burner	Method K and F/ 2.0 mm	Class	DIN 53438-1,-3	K1, F1
	Needle flame test	Method K/ 1.5 mm	s	IEC 60695-11-5	5
	Needle flame test	Method K/ 2.0 mm	s	IEC 60695-11-5	5
	Needle flame test	Method K/ 3.0 mm	s	IEC 60695-11-5	10
	Needle flame test	Method F/ 1.5 mm	s	IEC 60695-11-5	60
	Needle flame test	Method F/ 2.0 mm	s	IEC 60695-11-5	120
	Needle flame test	Method F/ 3.0 mm	s	IEC 60695-11-5	120
	Burning rate (US-FMVSS)	>=1.0 mm	mm/min	ISO 3795	passed
	Flash ignition temperature		°C	ASTM D1929	480
	Self ignition temperature		°C	ASTM D1929	550
Electrical properties (23 °C/50 % r. h.)					
C	Relative permittivity	100 Hz	-	IEC 60250	3.1
C	Relative permittivity	1 MHz	-	IEC 60250	3.0
C	Dissipation factor	100 Hz	10^{-4}	IEC 60250	5
C	Dissipation factor	1 MHz	10^{-4}	IEC 60250	90
C	Volume resistivity		Ohm·m	IEC 60093	1E14
C	Surface resistivity		Ohm	IEC 60093	1E16
C	Electrical strength	1 mm	kV/mm	IEC 60243-1	34
C	Comparative tracking index CTI	Solution A	Rating	IEC 60112	250
	Comparative tracking index CTI M	Solution B	Rating	IEC 60112	125M
	Electrolytic corrosion		Rating	IEC 60426	A1

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Makrolon® 2405

	Property	Test Condition	Unit	Standard	typical Value
Other properties (23 °C)					
C	Water absorption (saturation value)	Water at 23 °C	%	ISO 62	0.30
C	Water absorption (equilibrium value)	23 °C; 50 % r. h.	%	ISO 62	0.12
C	Density		kg/m³	ISO 1183-1	1200
	Water vapor permeability	23 °C; 85 % RH/ 100 µm film	g/(m²·24 h)	ISO 15106-1	15
	Gas permeation	Oxygen/ 100 µm film	cm³/(m²·24 h·bar)	b.o. ISO 2556	700
	Gas permeation	Oxygen/ 25.4 µm (1 mil) film	cm³/(m²·24 h·bar)	b.o. ISO 2556	3150
	Gas permeation	Nitrogen/ 100 µm film	cm³/(m²·24 h·bar)	b.o. ISO 2556	130
	Gas permeation	Nitrogen/ 25.4 µm (1 mil) film	cm³/(m²·24 h·bar)	b.o. ISO 2556	630
	Gas permeation	Carbon dioxide/ 100 µm film	cm³/(m²·24 h·bar)	b.o. ISO 2556	4000
	Gas permeation	Carbon dioxide/ 25.4 µm (1 mil) film	cm³/(m²·24 h·bar)	b.o. ISO 2556	18900
	Bulk density	Pellets	kg/m³	ISO 60	660
Material specific properties					
	Refractive index	Procedure A	-	ISO 489	1.585
	Haze for transparent materials	3 mm	%	ISO 14782	< 0.8
	Luminous transmittance (clear transparent materials)	1 mm	%	ISO 13468-2	89
C	Luminous transmittance (clear transparent materials)	2 mm	%	ISO 13468-2	89
	Luminous transmittance (clear transparent materials)	3 mm	%	ISO 13468-2	88
	Luminous transmittance (clear transparent materials)	4 mm	%	ISO 13468-2	87
Processing conditions for test specimens					
C	Injection molding - Melt temperature		°C	ISO 294	280
C	Injection molding - Mold temperature		°C	ISO 294	80
C	Injection molding - Injection velocity		mm/s	ISO 294	200
Recommended processing and drying conditions					
	Melt temperatures		°C	-	280 - 320
	Standard Melt temperature		°C	-	300
	Barrel Temperatures - Rear		°C	-	250 - 260
	Barrel Temperatures - Middle		°C	-	270 - 280
	Barrel Temperatures - Front		°C	-	280 - 290
	Barrel Temperatures - Nozzle		°C	-	290 - 300
	Mold Temperatures		°C	-	80 - 120
	Hold Pressure (% of injection pressure)		%	-	50 - 75
	Plastic Back Pressure (specific)		bar	-	50 - 150
	Peripheral Screw Speed		m/s	-	0.05 - 0.2
	Shot-to-Cylinder Size		%	-	30 - 70
	Dry Air Drying Temperature		°C	-	120
	Dry Air Drying Time		h	-	2-3
	Moisture Content max. (%)		%	-	<= 0,02
	Vent Depth		mm	-	0.025 - 0.075

C These property characteristics are taken from the CAMPUS plastics data bank and are based on the international catalogue of basic data for plastics according to ISO 10350.

Impact properties: N = non-break, P = partial break, C = complete break

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Makrolon® 2405

General purpose grades / Low viscosity	MVR (300 °C/1.2 kg) 19 cm³/10 min; general purpose; low viscosity; easy release; injection molding - melt temperature 280 - 320 °C; available in transparent, translucent and opaque colors
ISO Shortname	PC

	Property	Test Condition	Unit	Standard	typical Value
Rheological properties					
C	Melt volume-flow rate	300 °C/ 1.2 kg	cm³/10 min	ISO 1133	19
	Melt mass-flow rate	300 °C/ 1.2 kg	g/10 min	ISO 1133	20
C	Molding shrinkage, parallel	60x60x2 mm/ 500 bar	%	ISO 294-4	0.65
C	Molding shrinkage, normal	60x60x2 mm/ 500 bar	%	ISO 294-4	0.7
	Molding shrinkage, parallel/normal	Value range based on general practical experience	%	b.o. ISO 2577	0.5 - 0.7
Mechanical properties (23 °C/50 % r. h.)					
C	Tensile modulus	1 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	2400
C	Yield stress	50 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	65
C	Yield strain	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	6.0
C	Nominal strain at break	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	> 50
	Stress at break	50 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	65
	Strain at break	50 mm/min	%	b.o. ISO 527-1,-2	125
C	Tensile creep modulus	1 h	MPa	ISO 899-1	2200
C	Tensile creep modulus	1000 h	MPa	ISO 899-1	1900
	Flexural modulus	2 mm/min	MPa	ISO 178	2350
	Flexural strength	2 mm/min	MPa	ISO 178	97
	Flexural strain at flexural strength	2 mm/min	%	ISO 178	7.1
	Flexural stress at 3.5 % strain	2 mm/min	MPa	ISO 178	73
C	Charpy impact strength	23 °C	kJ/m²	ISO 179/1eU	N
C	Charpy impact strength	-30 °C	kJ/m²	ISO 179/1eU	N
	Charpy impact strength	-60 °C	kJ/m²	ISO 179/1eU	N
	Charpy notched impact strength	23 °C/ 3 mm	kJ/m²	ISO 21305/based on ISO 179/1eA	65P
	Charpy notched impact strength	-30 °C/ 3 mm	kJ/m²	ISO 21305/based on ISO 179/1eA	14C
	Izod notched impact strength	23 °C/ 3 mm	kJ/m²	ISO 21305/based on ISO 180/A	65P
	Izod notched impact strength	-30 °C/ 3 mm	kJ/m²	ISO 21305/based on ISO 180/A	15C
C	Puncture impact properties - maximum force	23 °C	N	ISO 6603-2	5100
C	Puncture impact properties - maximum force	-30 °C	N	ISO 6603-2	6000
C	Puncture energy	23 °C	J	ISO 6603-2	55
C	Puncture energy	-30 °C	J	ISO 6603-2	65
	Ball indentation hardness		N/mm²	ISO 2039-1	115

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

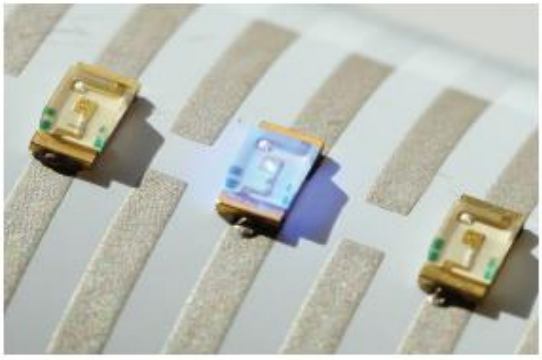
Colle conductrice ME902

DuPont™ ME902

Electrically Conductive Adhesive

Product Description

DuPont™ ME902 is a part of the DuPont suite of materials developed for In-Mold Electronic applications. ME902 is an electrically conductive adhesive system for use in stencil-printing and syringe-dispensing applications. Its unique formulation provides good adhesion between SMD components and DuPont silver conductive pastes after heat curing. DuPont™ ME902 maintains some flexibility after drying, which enables handling & thermoforming of IME circuits on thin substrates. It maintains its properties after over-molding.



Product Benefits

- One part electrically conductive adhesive
- Good adhesion with flexibility for IME applications
- Excellent performance after thermoforming & over-molding
- Apply via stencil-printing or syringe-dispensing

Typical Physical and Electrical Properties

Test	Properties
Solids, (%) @ 150°C	75 – 77
Viscosity, (Pa.s) [Brookfield RVT #14 Spindle; 10 RPM, 25°C]	40 – 90
Recommended Thinner	3610
Resistivity (mΩ/sq/mil) [serpentine pattern, 14µm thickness]	100 - 150
Component Shear Strength (grams-force) [1206-size SMD LEDs on DuPont™ silver]	1000 - 1200

This table shows anticipated typical physical properties for DuPont™ ME902 based on specific controlled experiments in our labs and are not intended to represent the product specifications, details of which are available upon request.

Processing

Substrates
DuPont silver pastes on polycarbonate or surface-treated polyester

Application Equipment Compatibility*
- EFD Fluid Dispensing Systems, bench-top or robotic
- Stencil-printing
- Screen-printing (thinning is required)

*Additional information in ME902 Process Guide

Residence Time on Stencil
Up to 1 hour; tested using a 0.004" stainless steel stencil with a series of 0.040"x0.065" holes.

Typical Drying Conditions
Box oven: 120°C for 20 minutes in a well-ventilated oven

Typical Thickness after Drying
30–50µm when stencil-printed with a ~100µm thick stencil

Clean-Up Solvent
Ethylene glycol diacetate

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

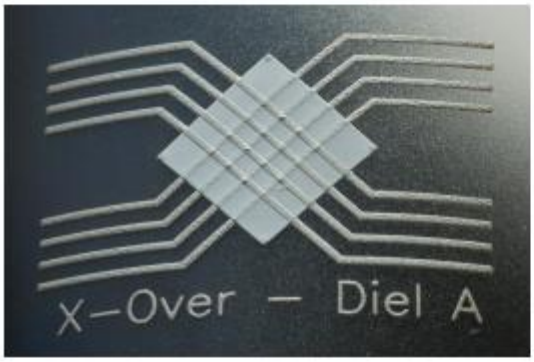
Encre diélectrique ME779

DuPont™ ME779

Crossover Dielectric

Product Description

DuPont™ ME779 is a part of the DuPont suite of materials developed for In-Mold Electronic applications. ME779 is a solvent based crossover dielectric designed to be used in complex, stretchable multilayer circuits. It performs well in thermoformed and over-molded applications due to its unique chemistry.



Product Benefits

- Excellent printability with minimal pin-holing
- High dielectric insulation properties with 2-3 printed layers
- High breakdown voltage
- High elongation with minimal/no cracking after thermoforming

Typical Physical and Electrical Properties

Test	Properties
Solids, (%) @ 150°C	65 – 67
Viscosity, (Pa.s) [Brookfield RVT #14 Spindle; 10 RPM, 25°C]	50 – 70
Thinner	DuPont™ 3610
Coverage (cm^2/gr @ 10µm thickness)	290
Recommended total crossover thickness (µm)	>25
Dielectric Constant	18
Adhesion to Polycarbonate Scotch Tape #600, Crosshatch (ASTM D3359)	5
Breakdown Voltage [1mm traces at 90 degrees with >= 25µm dielectric] (kV)	> 2.5
Color	White

This table shows anticipated typical physical properties for DuPont™ ME779 based on specific controlled experiments in our labs and are not intended to represent the product specifications, details of which are available upon request. Coverage value based on printing with a 280-030 (0.0012" wire diameter) stainless steel screen.

Processing

Substrates
Polycarbonate, surface-treated polyester

Screen Printing Equipment
Reel-to-reel, semi-automatic or manual

Ink Residence Time on Screen
< 1 Hour

Screen Types
Polyester, stainless steel

Typical Drying Conditions
Box oven: 120°C for 20 minutes in a well-ventilated oven
Reel-to-reel: 120°C for 4 minutes in a well-ventilated tunnel dryer

Typical Layer Thickness
7~10µm per layer; printed with a 280-030 (0.0012" wire diameter) stainless steel screen or 77-48 (threads/cm - wire diameter) PET screen.

Clean-Up Solvent
Ethylene glycol diacetate

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Encre DuPont ME603

DUPONT™ ME603

SILVER CONDUCTOR

PRODUCT DESCRIPTION

ME603 is part of the DuPont suite of materials developed for In Mold Electronic applications. ME603 is a stretchable silver conductor capable of withstanding thermoforming and overmolding temperatures. This composition can be used for Capacitive Switch applications and interconnecting circuitry enabling fully integrated 3-dimensional functional electronic devices.

PRODUCT BENEFITS

- Higher conductivity silver for In Mold Electronics
- Minimal/no silver show-through on graphics layer
- Excellent adhesion directly on polycarbonate and graphic inks
- Excellent performance after thermoforming and injection molding

PROCESSING CONDITIONS

Substrates

Polycarbonate

Screen Printing Equipment

Reel-to-reel, semi-automatic or manual

Ink Residence Time on Screen

>1 Hour

Screen Types

Polyester, stainless steel

Typical Drying Conditions

Box oven: 120°C for 20 minutes

Reel-to-reel: 120°C for 4 minutes

Typical Circuit Line Thickness

8-12 Microns

Printed with SD 56/36 (280mesh) stainless steel or 77 – 48 PET Screen

Clean-Up Solvent

Ethylene glycol diacetate

Table 1. Composition Properties

Test	Properties
Solids (%) @ 150°C	53.5 – 57.0
Viscosity (Pa.s) [Brookfield 0.5 x RVT, #14 Spindle 10 RPM, 25°C]	25 – 50
Thinner	DuPont™ 3610
Shelf Life (months)	6

Table 2. Typical Physical Properties

Test	Properties
Sheet Resistivity (mΩ/sq/mil)	≤30
Resistivity after Thermoforming (mΩ/sq/mil)	≤300***
Coverage (cm^2/g) [using screen type 325 mesh polyester]	200
Abrasion Resistance (H) [ASTM pencil hardness]	≥H
Adhesion (B) [ASTM x-hatch, no material removal]	5

***Results can vary some depending upon the degree of elongation after thermoforming.

Tables 1 and 2 show anticipated typical physical properties for DuPont™ ME603 based on specific controlled experiments in our labs and are not intended to represent the product specifications, details of which are available upon request.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Poudres d'argent

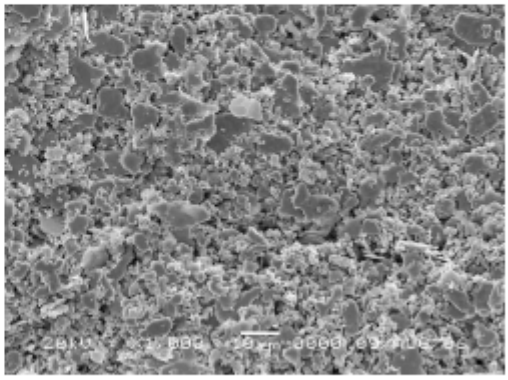
METALOR®
ADVANCED COATINGS

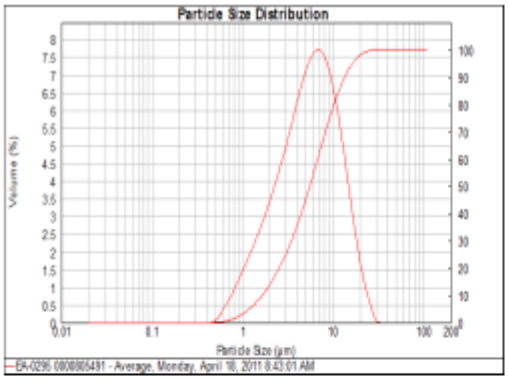
PRODUCT DATA SHEET
Silver flake
EA-0295

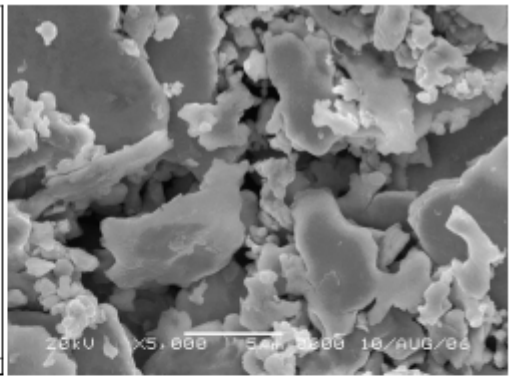
EA-0295 is a mid to high tap density, low surface area, low weight loss flake that is dispersible in multiple base formulations and has been specifically designed for die attach, high temperature and low temperature PTF conductive paste applications.

Element	Unit	Typical values*
Apparent density	g/cm3	2.4
Tap density	g/cm3	4.3
Specific surface area	m2/g	0.56
Weight loss at 110 °C	%	0.01
Weight loss at 538 °C	%	0.38
Particle Size Distribution by Laser Diffraction		
D10	µm	1.7
D50	µm	5.8
D90	µm	14.2
D100	µm	32
DMV	µm	7.0

*These are typical values obtained in our laboratory and do not represent any specification.







IDENTIFICATION

When ordering reference should be made to the following:

Product		Pack size	Code	SAP	MSDS
Silver flake	EA-0295	npss	EA-0295	400008394	4808

npss = non pack-size specific

Version: 3.0	For further information, please contact your local Metalor Technologies organization. See back page for details.	Validated: 11.07.2013 Author: McNeilly, Kirk

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

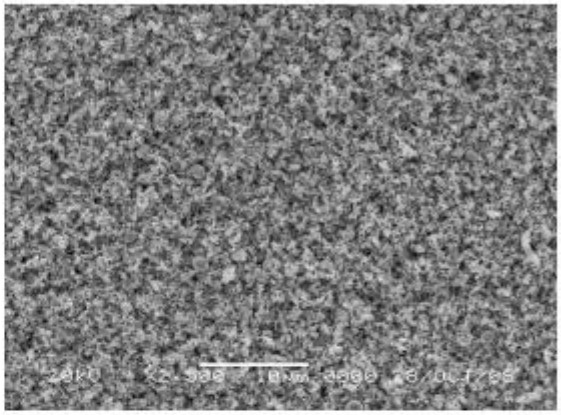
METALOR®
ADVANCED COATINGS

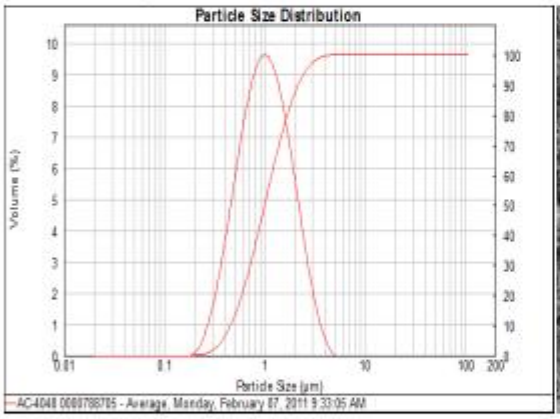
PRODUCT DATA SHEET
Silver flake
AC-4048

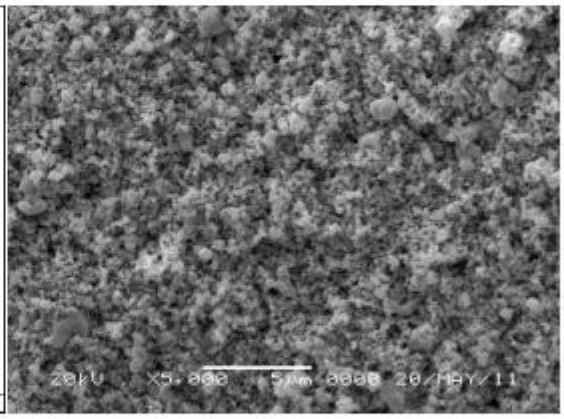
AC-4048 is a mid tap density, high surface area, ultra fine flake that is dispersible in multiple base formulations and has been specifically designed for PV, die attach as well as high and low temperature fine line printing applications.

Element	Unit	Typical values*
Apparent density	g/cm3	1.50
Tap density	g/cm3	2.90
Specific surface area	m2/g	2.00
Weight loss at 110 °C	%	0.01
Weight loss at 538 °C	%	0.67
Particle Size Distribution by Laser Diffraction		
D10	µm	0.50
D50	µm	1.90
D90	µm	1.60
D100	µm	5.00

*These are typical values obtained in our laboratory and do not represent any specification.







IDENTIFICATION

When ordering reference should be made to the following:

Product		Pack size	Code	SAP	MSDS
Silver flake	AC-4048	npss	AC-4048	400012764	4727

Version: 4.0	For further information, please contact your local Metalor Technologies organization. See back page for details.	Validated: 03.06.2014 Author: McNeilly, Kirk

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

METALOR®
ADVANCED COATINGS

PRODUCT DATA SHEET

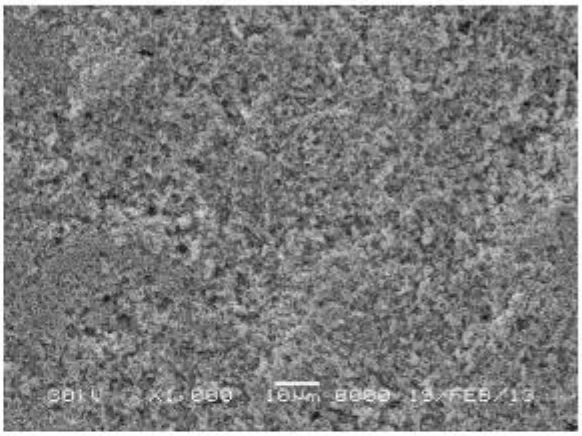
Silver powder

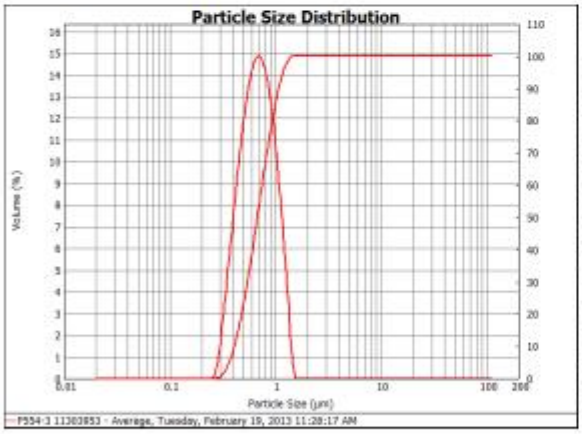
P554-3

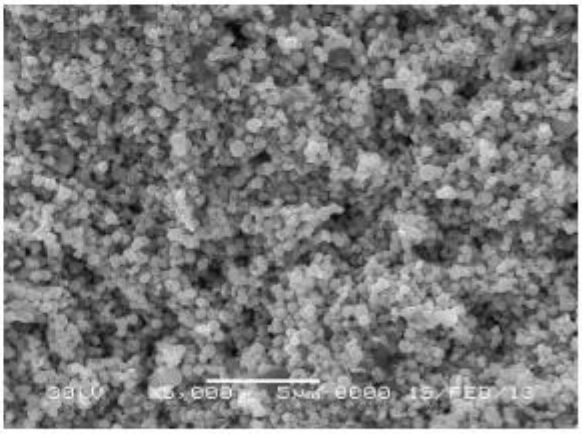
A spherical ultra-fine, low weight loss powder that is readily dispersible in multiple base formulations. Key applications include both low temp and high temperature fired ink/pastes for photovoltaic cells. P554-3 powder exhibits excellent sintering behavior to form highly dense, highly conductivity deposits.

Element	Unit	Typical values*
Apparent density	g/cm3	1.20
Tap density	g/cm3	2.60
Specific surface area	m2/g	1.50
Weight loss at 110 °C	%	0.10
Weight loss at 538 °C	%	1.20
Particle Size Distribution by Laser Diffraction		
D10	µm	0.40
D50	µm	0.70
D90	µm	1.10
D100	µm	1.90

*These are typical values obtained in our laboratory and do not represent any specification.







IDENTIFICATION

When ordering reference should be made to the following:

Product		Pack size	Code	SAP	MSDS
Silver powder	P554-3	500 ozt		tba	4372

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 3 : Les encres et colles pour l'IME

L'encre de décoration

Pour l'encre de décoration, deux stratégies sont couramment utilisées. La première consiste à imprimer la décoration sur la surface du film qui porte l'électronique, surface-A (voir Figure 118-a), tandis que la deuxième stratégie implique l'impression de la décoration sur la surface extérieure du film ne portant pas l'électronique, surface-B (voir Figure 118-b).

Si la surface-A est imprimée avec l'encre de décoration, elle subira le surmoulage du polymère, mais pourra être protégée par le substrat du milieu extérieur.

Si la surface-B est imprimée, l'encre sera en contact avec le moule d'injection en température (et ne devra donc pas polluer le moule en se déposant dessus) et l'encre sera exposée à l'environnement extérieur du dispositif, si aucune autre couche n'est ajoutée, avec les risques liés (humidité, abrasion, UV, etc.).

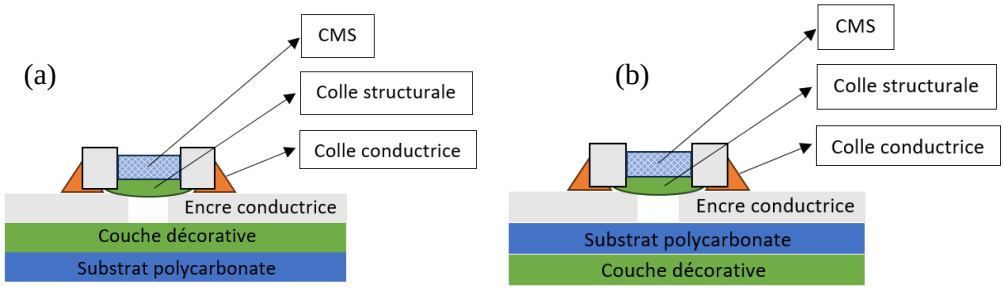


Figure 118 : Schéma en coupe des couches d'encres et de colles avec le procédé IME avec la couche décorative en recto (a) et verso (b).

Dans la littérature liée à l'IMD [20] [50] [189] [190], on rencontre fréquemment la référence d'encre Noriphan HTR de Pröll [191] comme encre décorative pour les substrats en polycarbonate.

Cette encre a été développée en collaboration avec Bayer Material Science AG et Proll, et est protégée par les brevets [192] et [193] déposés par ces deux entités.

A la lecture de ces brevets, on remarque que l'encre contient directement du polycarbonate dans sa formulation, ce qui lui donne sa grande propriété d'adhésion sur PC, autant sur le substrat que pour le polymère surmoulé.

Selon la méthodologie de Pröll , la couche décorative peut être constituée d'une ou de plusieurs encres, en fonction du résultat souhaité (opacité, effet graphique, etc.). Un exemple est présenté en Figure 119. Dans cette figure, l'encre XWR est utilisée comme une encre décorative supplémentaire, à la différence de l'encre Noriphan, elle ne contiendra pas de polycarbonate et pourra contenir un durcisseur chimique, qui la rendra plus résistante au délavage. L'empilement des encres est nécessaire pour une meilleure résistance au délavage (l'encre XWR) lors de l'injection et pour la promotion de l'adhésion de la couche surmoulée (l'encre Noriphan).

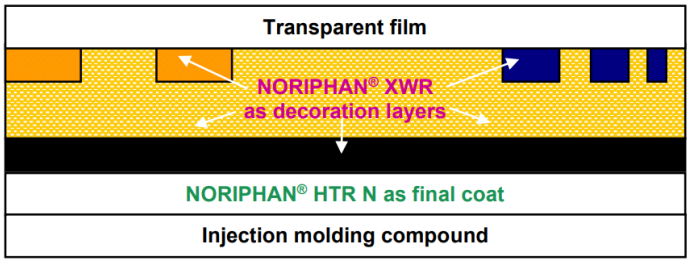


Figure 119 Schéma de l'empilement décoratif selon Proll [191].

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

L'encre diélectrique

D'après [194], les encres diélectriques sont généralement basées sur des charges polymères telles que le poly(vinylpyrrolidone) (PVP), le polystyrène (PS), le poly(méthyle méthacrylate) (PMMA), le poly(vinyle alcool) (PVA), le poly(vinyle chloride) (PVC), le poly(vinylidène fluoride) (PVDF) ou d'autres fluoropolymères amorphes.

On peut également utiliser des céramiques telles que l'oxyde de zinc, le dioxyde de zinc ou de titane, ou encore le titanate de baryum. Des encres commerciales diélectriques, comme la référence ME779 (annexe 2) du fabricant DuPont, sont couramment utilisées pour l'IME. L'encre ME779 présente une constante diélectrique de 12 contre 4,7 pour le FR4, le matériau couramment utilisé pour la réalisation de PCB. Cependant, il faut prendre en compte que les couches d'encres diélectriques en IME sont beaucoup plus faibles, surtout si elles sont étirées, en comparaison au PCB standard, typiquement 15 – 30 µm avec une encre diélectrique contre 1,6 mm pour PCB en FR4.

En appliquant successivement des couches d'encre conductrice et isolante, il serait ainsi envisageable de fabriquer des dispositifs IME multicouches, comme il existe des PCB multicouches comme montre la Figure 120.

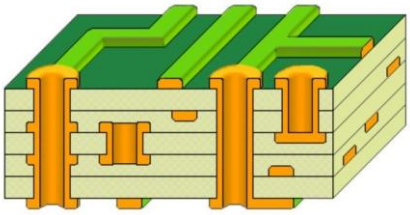


Figure 120 Exemples de PCB multicouches avec vias [195].

Il serait ainsi possible d'intégrer des fonctions électroniques complexes dans un dispositif IME. Malheureusement la maîtrise actuelle du procédé IME n'est pas encore suffisante pour élaborer de telles structures (qui doivent être sans défaut sur une grande surface). La couche isolante est en général appliquée sous forme d'un « patch » local comme en Figure 121.

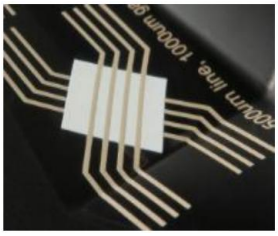


Figure 121 Couche isolante entre 2 couches d'encres conductrices [196].

L'encre de protection

Elles sont nécessaires dans le cas du surmoulage d'un substrat où dans le cas d'un grand aplat d'encre décorative, conductrice ou diélectrique, l'adhésion physico-chimique peut ne pas être optimale, causant un risque de délamination de la partie surmoulée avec le film imprimé. Ces encres sont nécessaires pour assurer une liaison, souvent chimique, avec la partie surmoulée.

Par extension, cette encre assure le même rôle que l'encre Noriphan HTR N sans la coloration. Il existe une telle encre au catalogue de Proll, désignée sous le même nom, mais sans pigmentation.

Le polycarbonate contenu est modifié chimiquement pour une utilisation dans une encre, il comporte généralement une valeur de Tg entre 120 °C et 180 °C, en fonction de sa modification chimique. Il vient créer des liaisons chimiques entre le polycarbonate surmoulé ou du substrat, et favorise l'adhésion.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Le fabricant Mitsubishi propose ce type de polycarbonate, avec la gamme Iupizeta [197], en modifiant la structure du monomère de polycarbonate, comme en Figure 122, ce qui va alors changer les performances du PC. La modification repose sur la substitution des 2 méthyls CH_3 par un cycle aromatique.

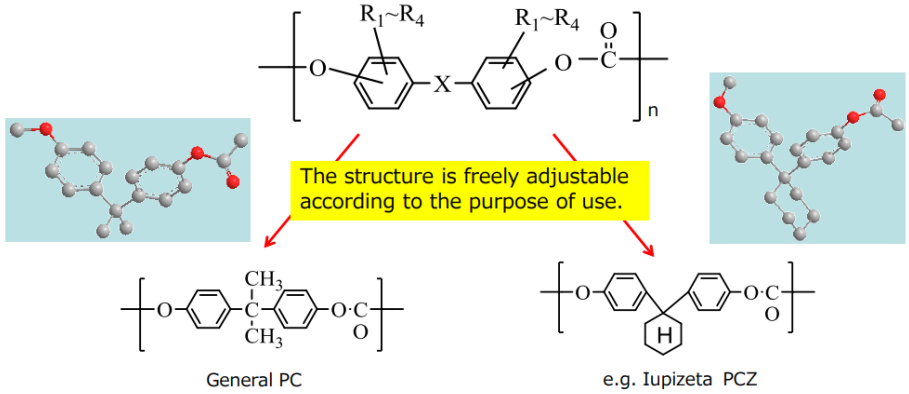


Figure 122 Modification du polycarbonate pour son utilisation dans une encre et pour modifier ses propriétés (Source présentation commerciale Mitsubishi).

Le durcisseur est un adjuvant chimique qui va réagir avec la résine polymérique contenue dans l'encre, cela permet la réticulation des monomères en présence et va conférer une plus grande dureté à l'encre. On retrouve généralement dans l'industrie des isocyanates pour leur polyvalence dans la réactivité avec les fonctions chimiques : amine, alcool, acide carboxylique ou uréthane par exemple.

La quantité de durcisseur (typiquement de l'ordre de quelques % massique) est un point clé dans la formulation de l'encre. Si l'encre est trop réticulée, elle ne pourra pas se thermoformer correctement au risque de se craqueler, si l'encre est trop peu réticulée, elle risque d'être délavée pendant le surmoulage.

Les colles conductrices et structurales

Concernant la colle *conductrice*, à partir de [198], on remarque que la charge peut-être composée de particules d'argent en microflocons, microsphères ou nanosphères, mais à la différence des encres, avec un taux de charge très élevé de 85 % (contre 50 à 60 % pour les encres conductrices), on observe également ces particules dans [199] et [200].

Le taux de charge des colles conductrices est élevé pour assurer une très bonne conductivité électrique et une viscosité élevée, ce qui permet à la colle de ne pas couler après le dépôt sur le substrat. Typiquement, dans les travaux de [198], la colle conductrice propose une résistivité de 50 µΩ.cm, avec un liant polymérique époxy. Ce liant polymérique peut réagir avec des isocyanates pour durcir l'encre après séchage et améliorer le maintien du CMS.

Malgré l'utilisation de composants chimiques favorisant l'adhésion, les colles conductrices ne sont pas très résistantes mécaniquement au cisaillement causé par le flux de matière lors du surmoulage, elles assurent principalement une connexion électrique.

Ainsi, des colles dites *structurales* sont nécessaires pour la tenue mécanique du composant sur le substrat.

Une telle colle se place entre les bornes des CMS, sous celui-ci (Figure 118) et doit assurer une fixation mécanique (flexible) sans mettre en cause les connexions électriques qui sont assurées par la colle conductrice.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 4 : La sérigraphie

La première étape pour réaliser un écran de sérigraphie en tissu est le clichage (Figure 123). Cette étape comprend l'enduction, qui consiste à enrober les fils d'une émulsion photosensible, et l'insolation, qui est l'exposition aux UV pour durcir l'émulsion.

Il existe trois types de produits d'enduction : les émulsions, les films directs (capillaires ou diazo) et les films indirects.

Les émulsions sont des liquides épais photosensibles ; elles sont appliquées sur l'écran avec une racle spéciale et sont insolées. L'insolation fonctionne sur le principe du pochoir : l'émulsion exposée aux UV durcit et bouche le tissu, empêchant le passage de l'encre. L'émulsion non insolée ne durcit pas et est éliminée avec de l'eau, laissant le tissu libre pour le passage de l'encre.

Comme pour l'émulsion, les films capillaires sont appliqués sur un écran mouillé et insolés. Les capillaires ont l'avantage d'être d'une épaisseur contrôlée au contraire de l'émulsion, qui est déposé manuellement, mais ils sont aussi plus fragiles.

Plus rarement, des films indirects sont utilisés, ils sont insolés et dépouillés puis collés sur l'écran dans un deuxième temps.

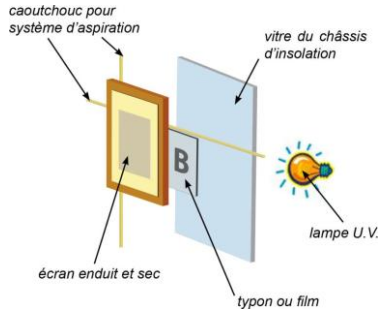


Figure 123 Schéma de principe du clichage [201].

Après ces étapes, l'écran est protégé au niveau de la toile privée d'émulsion et au bord du cadre avec du ruban adhésif. On obtient alors un écran prêt à l'impression.

L'impression par sérigraphie se fait en déposant de l'encre sur l'écran, puis en raclant sur l'objet à imprimer. L'encre passe uniquement à travers la maille non bouchée et se dépose sur l'objet, réalisant ainsi l'impression.

L'écran doit être nettoyé après chaque campagne d'impression (plusieurs tirages), avec un solvant dédié qui diluera l'encre et qui n'attaquera pas ni le tissu ni l'émulsion. Si l'encre sèche trop vite, elle risque de boucher la maille, alors il est nécessaire de nettoyer l'écran pour le réutiliser.

La résolution

La résolution en sérigraphie[34] est directement liée à plusieurs facteurs du processus : la dureté de la raclette, l'épaisseur de l'émulsion, le maillage (le nombre de fils par centimètre), également appelé mesh (en anglo-saxon, le nombre de fils par pouce), et le diamètre des fils. Ces éléments permettent de définir l'ouverture de la maille et le pourcentage de vide.

Le paramètre de maille correspond au nombre de fils par unité de longueur. L'ouverture de la maille est l'espace non obstrué qui permet à l'encre de traverser le tissu (comme illustré dans la Figure 124). Avant toute application, il est essentiel de déterminer les paramètres de maille et de diamètre des fils afin de calculer ultérieurement l'ouverture en pourcentage (1).

[34] La résolution est ici définie comme la distance minimum atteignable entre 2 pistes d'encre, tout en respectant la géométrie du motif initiale.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

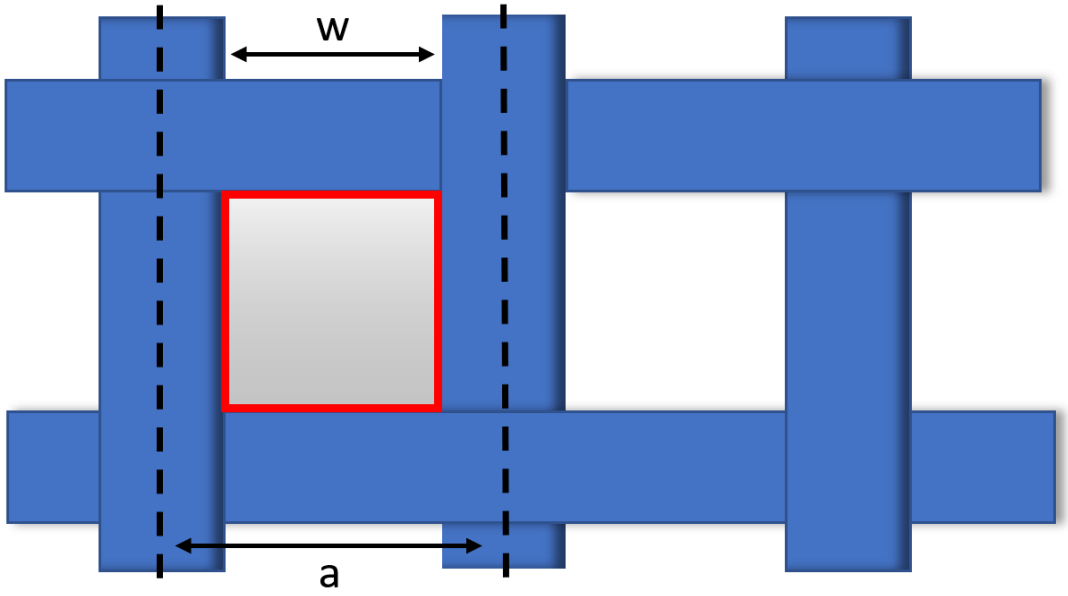


Figure 124 zone d'ouverture

L'ouverture est définie par :

(1) $$Ouverture\ (\%) = \frac{w^2}{a^2} \times 100\%$$

Où w correspond à l'espace entre les fils (µm), a l'espace entre les fils depuis l'axe central des fils (µm).

À mesure que le nombre de fils par unité de surface s'accroît, l'ouverture se réduit. Cette ouverture joue un rôle crucial dans la quantité d'encre passant à travers la maille. En effet, une augmentation de l'ouverture facilite l'écoulement de l'encre, facilitant ainsi l'impression, mais au prix d'une diminution de la résolution. Ces informations sont généralement indiquées sur les fiches produit des encres (cf. annexe 9 qui rassemble à titre d'exemple, les données fournies par l'entreprise Saati, leader européen dans la fabrication de tissus pour la sérigraphie).

La résolution maximum de la sérigraphie, c'est-à-dire la limite en dessous de laquelle on ne peut pas aller, est définie par (2).

(2) $$R\ (\mu\text{m}) = 2 * diamètre\ de\ fils\ (\mu m) + ouverture\ de\ maille\ (\mu\text{m})$$

Une fois la maille d'écran sélectionnée, il existe plusieurs façons de tisser un écran, que l'on appelle communément en anglais *weave type*, littéralement type de tissage [196]. On retrouve 2 principaux types, *PW* pour *plain weave* (Figure 125) et *TW* pour *twill weave* (Figure 126).

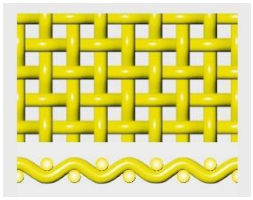


Figure 125 Tissage de type Plain Weave

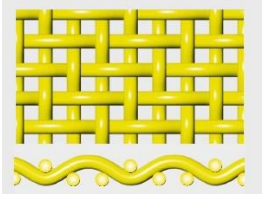


Figure 126 Tissage de type Twill Weave

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Les différents tissages correspondent au motif formé par l'entrecroisement des fibres de trame et de chaîne, représenté par un numéro de tissage (PW ou TW). Le tissage PW, le plus courant, génère une ouverture de maille carrée et produit une image imprimée de qualité prévisible. Le tissage TW, en revanche, présente une structure moins complexe, idéale pour la production d'une maille à nombre de fils élevé grâce à sa résistance accrue. Cependant, le motif du tissage TW peut conduire à des dépôts d'encre imprévisibles et à un effet de moiré (flou graphique), ce qui rend ce type de tissage moins courant.

Après le tissage du maillage, celui-ci subit un processus de calandrage. Le tissu est alors passé à travers une série de rouleaux pour aplatir un ou les deux côtés du tissu. Ce processus réduit simultanément la taille de l'ouverture de la maille et l'épaisseur globale du tissu tissé. Le maillage calandré est privilégié dans des applications spécialisées nécessitant un dépôt d'encre très fin.

Jusqu'à maintenant, nous avons analysé le procédé de sérigraphie avec une toile en polyester. Il est possible aussi de mettre en œuvre des écrans métalliques : avec des fils métalliques ou avec une feuille ajourée.

Le fil métallique est, comparativement au fil polyester, plus résistant mécaniquement, ce qui permet de réduire le diamètre des films pour une tension et une maille donnée. Cela va permettre d'obtenir une maille plus ouverte, est donc une quantité d'encre déposée plus importante.

De nos jours, des fabricants de tissus techniques comme Sefar proposent des écrans ultrafins avec des diamètres de fils de l'ordre d'une dizaine de microns et des mailles allant jusqu'à 900 fils/cm^2. Avec des mailles aussi élevées, il est possible d'atteindre des résolutions de l'ordre de la dizaine de microns. L'inconvénient de ces écrans est leur rigidité, alors lors du passage de la racle, le tissu métallique se déforme peu et nécessite une distance de hors contact assez faible. La réalisation de ces écrans est également beaucoup plus chère que les écrans en tissu polyester.

Également, il existe des écrans métalliques, des stencils, qui sont des films ou plaques métalliques de faible épaisseur, et qui sont ajourés pour définir le motif. On retrouve principalement ces écrans dans l'électronique pour l'application des pâtes à braser. La découpe s'effectue généralement avec un laser, ce qui permet d'atteindre une résolution, en théorie, très élevée (mais qui sera en réalité limitée par la viscosité des pâtes). Ces écrans sont également coûteux à produire et ne conviennent pas aux grands aplats.

Annexe 5 : Influence du thermoformage sur les pistes conductrices

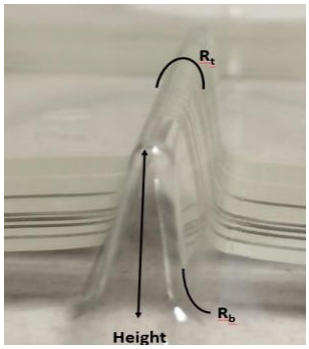


Figure 127 Paramètres de design commun en IME

Richstein et Al [52] présente l'évolution de la résistance électrique d'une piste d'encre conductrice en argent, thermoformée sur du polycarbonate, ainsi que sa relation avec les dimensions géométriques du moule.

L'étude s'appuie sur un plan d'expérience (Design of Experiments, DOE pour analyser la performance électrique d'un système de pistes d'encre conductrice d'argent sur un substrat en polycarbonate.

Différentes largeurs de pistes, de 150 µm à 5700 µm, sont testées, des mesures de résistance électrique sont effectuées avant et après thermoformage. Les 3 variables (hauteur, rayon de courbure concave et convexe) sont étudiées sur 2 niveaux (inconnus, mais de valeur différente) et la largeur des

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

pistes sur 5 niveaux. Les résultats électriques sont normalisés en fonction des largeurs et hauteurs de pistes, en considérant que la résistivité initiale est la même pour toutes les impressions.

Les résultats sont présentés en Figure 128 avec les 4 variables (hauteur, rayon de courbure concave et convexe, et la largeur). Les auteurs effectuent une analyse de la variance avec toutes les largeurs de pistes afin de vérifier si les tendances présentées dans la Figure 128 sont les mêmes pour toutes les largeurs de piste.

Ainsi les valeurs pour la piste d'une largeur X+4 (largeur 5,7 mm) sont présentées en Figure 129.

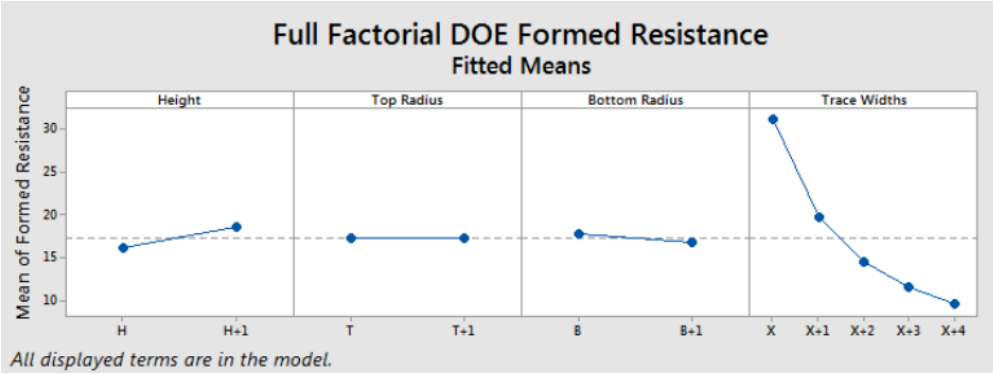


Figure 128 Tracé factoriel de la résistance moyenne post-formée (Ω) [52].

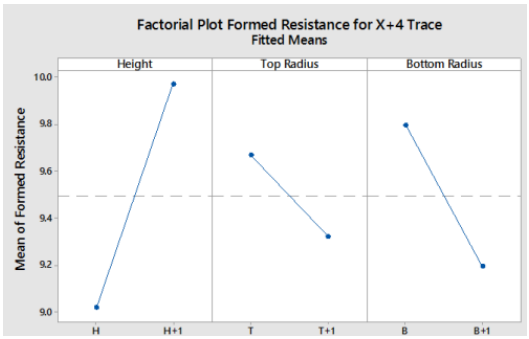


Figure 129 Tracé factoriel de la résistance moyenne post-formée (Ω) pour une largeur de trace de 5,7 mm [52].

À partir de la Figure 128, on observe que :

- La hauteur d'outillage a un effet sur la dégradation des performances électriques.
- Le rayon convexe (top radius) n'a pas eu d'impact sur les changements de résistance après le formage
- Un rayon concave (bottom radius) plus faible peut induire une contrainte susceptible de causer des discontinuités dans la piste.
- Plus les traces sont larges, moins la hauteur de l'outillage a un impact sur les performances électriques.

À partir de la Figure 129, pour une largeur de piste fixe de 5700 µm, on remarque les mêmes comportements que pour toutes les valeurs de largeurs de piste normalisées (de X à X+3).

La résistance moyenne des traces avec une hauteur de thermoformage plus élevée (height) est de 2 Ω, le rayon de formation de courbure convexe (top radius) a eu un impact négligeable avec moins de 0,5 Ω et le rayon de formation concave (bottom radius) a eu un fort impact en diminuant la résistance moyenne des traces de 1,5 Ω.

En conclusion, lors du thermoformage, la hauteur de l'outillage aura le plus grand effet sur les pistes conductrices, une forte hauteur risquera de dégrader davantage les performances électriques. Le rayon de courbure convexe de l'outillage n'a pas d'effet significatif sur les pistes conductrices. Le rayon de courbure concave peut améliorer la conductivité des pistes après thermoformage, quand sa valeur

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

augmente. Enfin, on remarque que les plus les pistes sont larges, moins elles subissent de perte de performances électriques après thermoformage, pour toutes les variables confondues.

Cependant, on regrette que les auteurs ne donnent pas les valeurs exactes de l'outillage pour les rayons et hauteur de déformation. Cependant, nous pouvons estimer la hauteur de tirage, d'après la Figure 127, à environ 5 cm.

Annexe 6 : Le principe de l'injection

Le procédé d'injection se déroule en cinq étapes illustrées en Figure 130 [203] et détaillées ci-dessous :

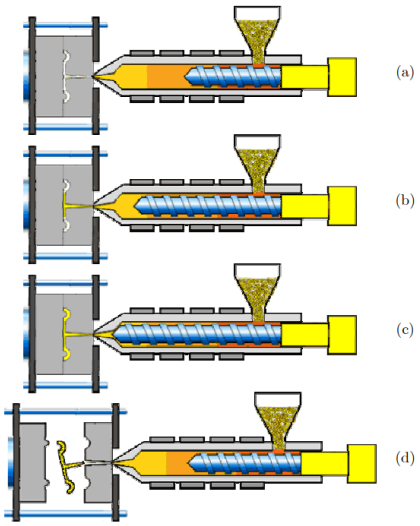


Figure 130 Étapes schématisées du procédé d'injection-moulage des thermoplastiques [203]

1. Étape 1 (Figure 130a) : *Le dosage.*

Les granulés de polymère, préalablement versés dans une trémie, vont tomber dans l'ensemble vis-fourreau. Ensuite, ils vont être fondus progressivement par l'effet des colliers chauffants du fourreau et par le cisaillement engendré par la rotation de la vis avec l'outillage et les granulés entre eux.

La matière fondue est alors convoyée en avant de la vis, via un clapet antiretour, dans l'espace créé par le recul progressif de cette dernière lors de sa rotation.

2. Étape 2 (Figure 130b) : *L'injection.*

Un mouvement de translation de la vis, activé par un vérin, et le clapet anti-retour, qui empêche la matière de revenir en arrière pendant cette phase, permettent le transfert du polymère fondu du réservoir vers un moule à travers des canaux.

3. Étape 3 (Figure 130, Figure 130c) : *Le compactage/maintien.*

Le moule, composé au minimum de deux parties, une fixe et une mobile, est maintenu sous pression pour rester fermé, pendant que la matière est compactée par la vis, jusqu'à atteindre une pression donnée dans la cavité du moule, dans laquelle du polymère fondu continu d'être injecté pour compenser le retrait volumique du matériau lorsqu'il refroidit.

4. Étape 4 (Figure 130c) : *Le refroidissement.*

Avec le moule toujours fermé, le polymère se solidifie complètement au niveau des points d'injection. La pression de maintien n'est plus transmise au matériau, et la pièce continue de se refroidir jusqu'à sa solidification complète. Pendant cette étape, le polymère subit encore un retrait, entraînant une diminution de volume et la création de contraintes internes dans la pièce. À la fin du refroidissement, la vis peut reprendre son cycle de rotation à l'étape 1 pour réintroduire de la matière dans le fourreau.

5. Étape 5 (Figure 130.d) : *L'éjection.*

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Le moule s'ouvre, et la pièce formée est éjectée du moule, souvent à l'aide d'un dispositif mécanique constitué de doigts éjecteurs.

Annexe 7 : Étude de cas

Araujo et al [204] ont présenté des travaux, sous forme d'un poster, sur l'incidence des paramètres d'injection sur le délavage des encres conductrices, en faisant varier les vitesses d'injection et la géométrie de la nappe d'injection.

Deux types de motifs électroniques sont imprimés avec une encre conductrice spécifique à l'IME, l'encre DuPont ME602. Cette encre a été appliquée par sérigraphie sur un film de polycarbonate (PC) Mackrolon DE-1-40000 d'une épaisseur de 250µm. Le matériau injecté était un PC Lexan Resin HF1130.

Dans les premiers essais, le point d'injection était une nappe d'injection triangulaire, de la même épaisseur que l'objet (Figure 131).

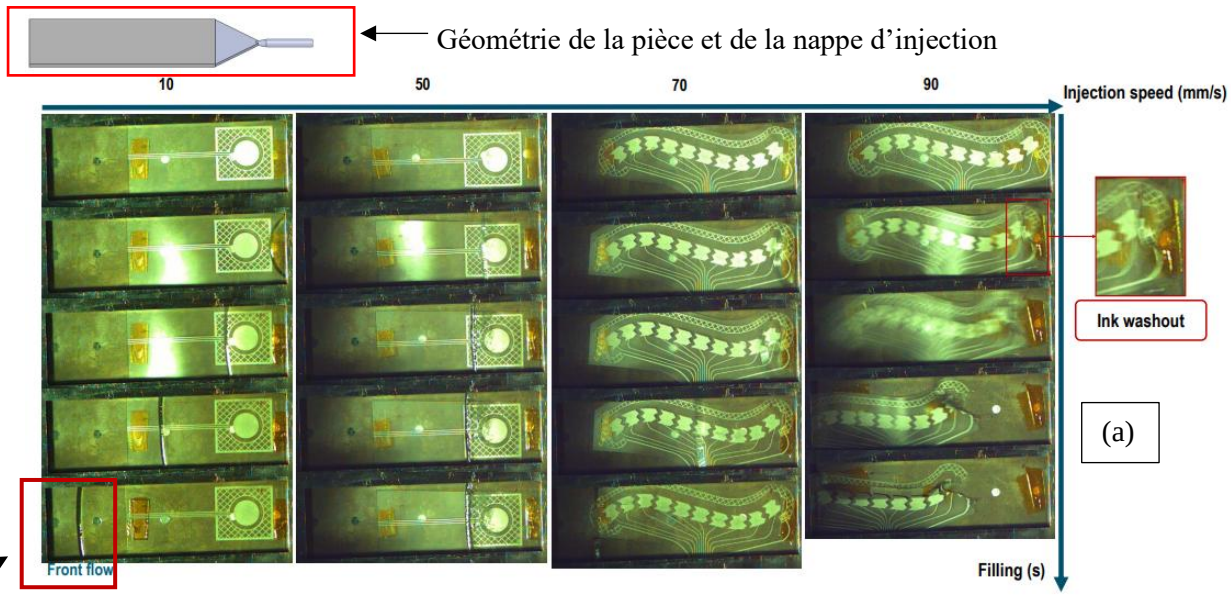
Enfin, le moule a été spécialement équipé d'une fenêtre en saphir. Cela permet d'observer l'évolution de l'entrée de la matière dans le moule en fonction du temps, comme illustré à la Figure 132. Cette observation a été cruciale pour comprendre le délavage des encres conductrices et optimiser le processus de surmoulage.

À partir de la Figure 131, des images sont capturées au cours du temps, elles se développent en ordonnée, du haut vers le bas pendant la phase de remplissage. En abscisse, les vitesses d'injection sont modifiées, de 10 mm/s à 90 mm/s, de la gauche vers la droite. Nous n'avons pas d'informations complémentaires sur les paramètres machine et matière (pressions, températures, etc.)

À 10, 50 et 70 mm/s, aucun signe de délavage n'apparait. Le front d'écoulement de la matière, pendant l'injection, est facilement visible à 10 et 50 mm/s. À 90 mm/s, un délavage de l'encre conductrice est remarqué à proximité du point d'injection.

À partir, de ces résultats, nous pouvons remarquer que la vitesse d'injection est un paramètre pouvant influer sur le risque de surmoulage. Cependant, nous avons remarqué lors de nos essais qu'une vitesse trop lente pouvait nous mener à la solidification précoce de la matière, et empêcher un remplissage total de l'empreinte.

Il faut donc tenir compte de la géométrie de l'empreinte du moule, pour trouver un équilibre, entre une vitesse trop lente causant la solidification et trop rapide engendrant un délavage de l'encre.



Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

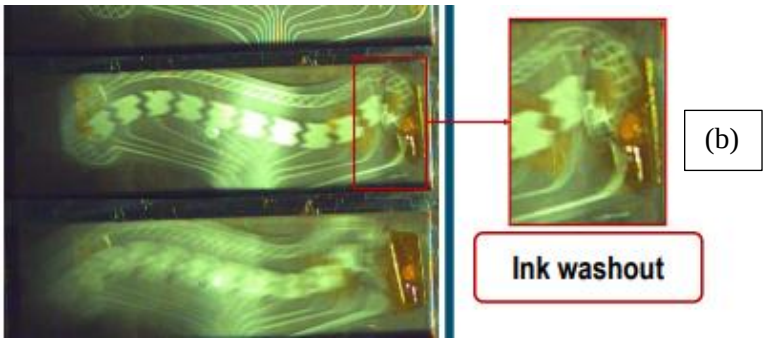


Figure 131 Surmoulage d'un motif électronique avec différentes valeurs de vitesse d'injection (a) et zoom sur le délavage (b) [204]

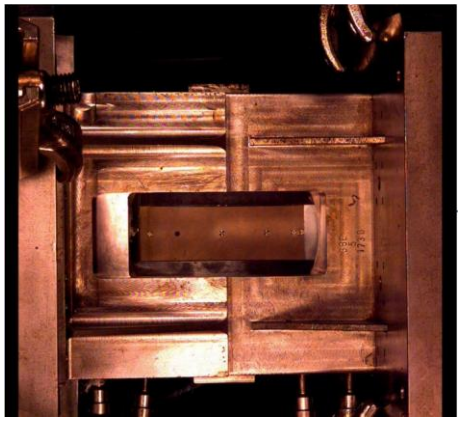


Figure 132 Fenêtre en saphir pour l'observation de l'injection pendant le procédé [204].

Un deuxième essai d'injection, illustré en Figure 133 reprend le même polymère injecté et encre que précédemment, mais la géométrie du point d'injection diffère avec une forme cylindrique de diamètre beaucoup plus réduit, illustrée sur la partie supérieure gauche de la figure.

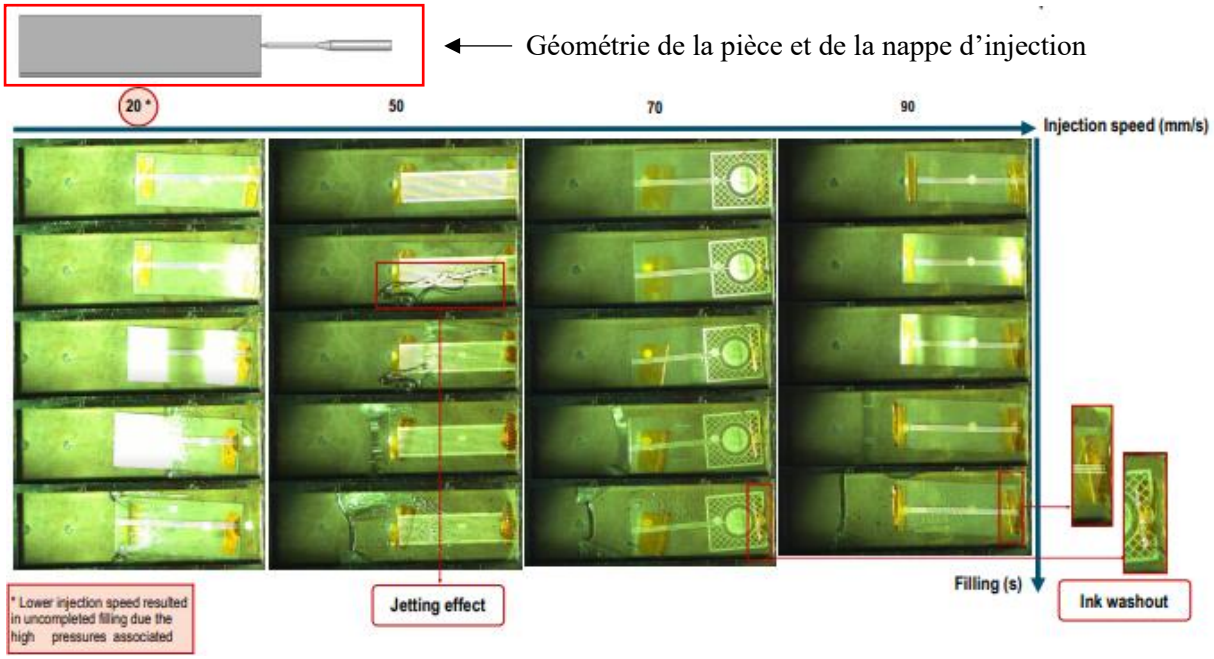


Figure 133 Surmoulage avec différentes valeurs de vitesse d'injection [204]

La géométrie cylindrique crée un effet de « jet » (jetting effect) avec un remplissage moins uniforme de l'éprouvette. Cette géométrie induit un flux de matière plus focalisé dans l'entrée dans le moule et

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

donc sur le substrat imprimé, l'encre subira comparativement au cas précédent, un gradient de cisaillement plus élevé qui mènera à un délavage de l'encre dès une vitesse d'injection de 70 mm/s.

Nous pouvons conclure de ces travaux que la vitesse d'injection est un paramètre important dans le risque de délavage de l'encre, une nappe d'injection de plus grande taille permet de diminuer le cisaillement exercé par la matière injectée.

Liu &Al [20]

On retrouve en Figure 134 les différents degrés de délavage d'une encre qui peuvent apparaitre pendant l'injection.

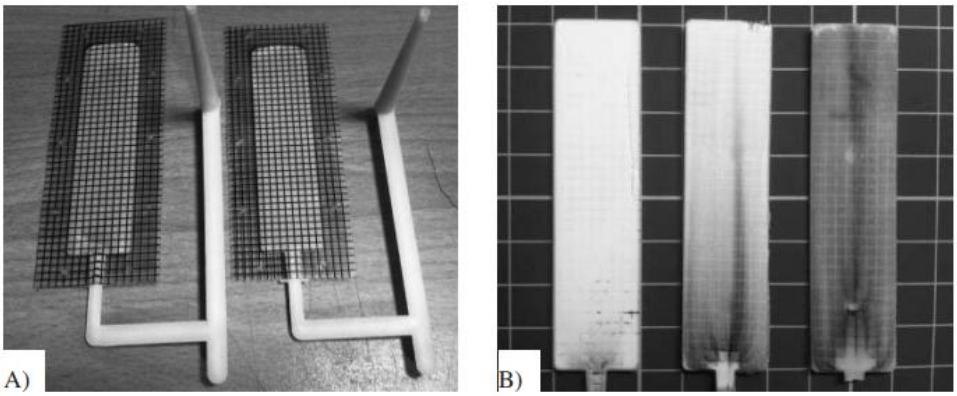


Figure 134 Photographies montrant (A) des objets faits par IMD, film et matière injectée, et (B) plusieurs degrés de sévérité de délavage de l'encre (du moins sévère ou plus sévère de gauche à droite)en fonction de l'épaisseur du moule [20]

Les travaux [20] sont basés sur le lien entre les réglages de température de matière, de pression d'injection, de vitesse d'injection, de température de moule et d'épaisseur de l'objet ; et leurs influences sur le délavage. L'encre de décoration noire se présente sous forme d'une grille préalablement imprimée sur un film de PET transparent de 250 µm d'épaisseur.

Les auteurs identifient l'épaisseur de l'objet, la température de matière et du moule comme les causes principales du délavage dans leur expérience. On observe les films surmoulés en Figure 134-A) et en Figure 134-B), des cas de délavage des encres, en fonction de l'épaisseur de l'objet, soit 0,5, 1 et 2 mm. À partir des résultats, on retrouve un délavage plus sévère lors de la réduction de l'épaisseur, qui peut se traduire par une hausse du cisaillement de la matière sur l'encre.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 8 : Type de liaison interatomique et intermoléculaire [87]

Type de liaison	Nom des liaisons	Descriptif de la liaison	Énergie (kJ.mol−1)	Distance d'interaction
Interatomiques	Métallique	Cette liaison résulte d'une mise en commun de tous les électrons de valence occupant des niveaux d'énergie délocalisés sur tout le volume de métal.	110 à 350	0.1 à 0.3nm
	Covalente	La liaison est assurée par 2 électrons qui attirent à la fois les 2 noyaux et les maintiennent unis. Cette liaison est très directionnelle.	200 à 800	0.1 à 0.2nm
	Ionique	Cette liaison est due à des forces électrostatiques entre ions positifs et négatifs ; elle est non directionnelle. La liaison ionique pure n'existe pas, car il y a toujours une composante covalente.	355 à 1050	0.1 à 0.2nm
Intermoléculaires (ou de Van der Walls)	Liaison hydrogène	Cette liaison a lieu entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène ayant par ailleurs une liaison avec un autre atome. Cette liaison a lieu la plupart du temps entre deux molécules différentes, mais aussi parfois entre deux atomes d'une même molécule : elle peut être classée entre les liaisons interatomiques et les liaisons intermoléculaires.	10 à 40	0.25 à 0.5nm
	Debye	Ces interactions se produisent entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires. Le champ électrique produit par le dipôle permanent déforme le nuage électronique de la molécule non polaire et provoque chez celle-ci l'apparition d'un dipôle induit.	Env. 2	0.4 à 0.5nm
	Keesom	Ces interactions se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire permanent. Elles sont électrostatiques et importantes en raison de la présence de charges électriques localisées. Les molécules présentant ce type d'interactions auront tendance à s'orienter les unes par rapport aux autres pour que leurs pôles respectifs s'attirent les uns avec les autres.	4 à 21	Env. 0.3nm

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

	London	Ces interactions se produisent entre molécules ne disposant pas de dipôle permanent. Des dipôles instantanés (déséquilibres momentanés de la distribution électronique) peuvent alors apparaître. Dans le modèle quantique de l'atome, on ne peut attribuer une position déterminée aux électrons, ceux-ci se déplaçant en permanence. Il y a apparition de dipôles si les barycentres des charges positives et négatives sont différents. Pour les molécules non polaires, ces barycentres sont confondus en moyenne et le moment dipolaire permanent est nul. Mais à un instant donné, à cause du caractère aléatoire du mouvement électronique, ces barycentres ne sont pas confondus et il existe donc un dipôle instantané pour chaque molécule. Ce dipôle instantané va d'ailleurs induire d'autres dipôles instantanés sur les molécules proches. Il existera donc des interactions électrostatiques instantanées qui vont donner une cohésion au liquide ou au solide.	4 à 42	0.3 à 0.4nm

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 9 : Référence des tissus de sérigraphie par le fabricant Saati.

SAATI

Printing technical data

ARTICLE	MESH COUNT		NOMINAL THREAD DIAMETER	MESH OPENING	OPEN AREA	FABRIC THICKNESS	THEORETICAL INK VOLUME	SPECIFIC CROSS-SECTION	MAXIMUM RECOMMENDED TENSION FROM-TO
	cm	*in.*	*µ*	*µ*	%	*µ*	*cm³ / m²*	*mm² / cm*	*N / cm*
PE AM 34.100 PW	34	86	100	185	41	173	68	0.267	35-40
PE AM 36.90 PW	36	91	90	190	45	150	70	0.229	35-40
PE AM 36.100 PW	36	91	100	175	38	170	67	0.282	35-40
PE AM 38.90 PW	38	96	90	170	42	161	67	0.242	35-40
PE AM 40.80 PW	40	102	80	170	44	135	62	0.201	35-40
PE AM 40.90 PW	40	102	90	160	40	153	63	0.254	35-40
PE AM 43.80 PW	43	110	80	150	43	123	51	0.216	35-37
PE AM 45.70 PW	45	114	70	148	47	115	51	0.173	30-34
PE AM 48.55 PW	48	122	55	153	55	90	49	0.144	24-26
PE AM 49.70 PW	49	125	70	130	40	113	46	0.188	30-34
PE AM 49.80 PW	28	125	80	120	35	132	15	0.246	34-50
PE AM 51.70 PW	51	129	70	120	38	113	42	0.196	30-35
PE AM 55.64 PW	55	140	64	120	41	98	42	0.176	26-31
PE AM 55.70 PW	55	140	70	105	33	114	38	0.211	30-34
PE AM 62.64 PW	62	158	64	90	32	94	29	0.199	30-34
PE AM 68.55 PW	68	173	55	89	36	79	29	0.161	25-30
PE AM 71.55 PW	71	180	55	80	33	86	28	0.168	25-30
PE AM 77.48 PW	77	196	48	73	36	88	28	0.139	24-26
PE AM 77.55 PW	77	196	55	63	28	92	22	0.182	27-32
PE AM 90.40 PW	90	230	40	68	38	63	24	0.113	20-24
PE AM 90.48 PW	90	230	48	55	27	74	18	0.162	27-29
PE AM 100.40 PW	100	255	40	55	32	68	21	0.125	26-28
PE AM 100.48 PW	100	255	48	40	16	81	13	0.181	30-34
PE AM 110.34 PW	110	280	34	50	35	57	17	0.099	22-24
PE AM 110.40 PW	110	280	40	47	26	69	18	0.183	25-30
PE AM 120.31 PW	120	305	31	47	40	46	15	0.090	21-24
PE AM 120.34 PW	120	305	34	45	29	55	16	0.108	24-26
PE AM 120.40 PW	120	305	40	38	20	65	14	0.150	27-32
PE AM 130.34 PW	130	330	34	39	26	55	14	0.118	24-27
PE AM 140.31 PW	140	355	31	38	28	44	13	0.105	20-22
PE AM 140.34 PW	140	355	34	29	16	56	9	0.127	23-26
PE AM 150.31 PW	150	380	31	30	20	49	10	0.113	22-24
PE AM 150.34 PW	150	380	34	21	13	58	6	0.136	25-27
PE AM 165.31 PW	165	420	31	25	17	41	7	0.125	24-26
PE AM 165.34 TW	165	420	34	25	16	65	11	0.149	24-28
PE AM 180.31 TW	180	450	31	23	17	56	10	0.136	23-27
PE AM 200.31 TW	180	460	27	24	18	43	8,024832	0.103	18-22
PE AM 180.27 PW	200	508	31	18	13	60	7,776	0.150	23-27

SAATILENE HI-R SAATILENE HI-R SAATILENE HI-R SAATILENE HI-R SAATILENE HI-R SAATI

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 10 : Évolution de la microstructure avec le taux de charge

Lors de l'étude de la montée en charge des encres avec les particules de 0,7 µm dans le CHAPITRE III, des images microscopiques ont été effectuées.
Avec une formulation fixe de la matrice organique, composé de liant Vinnol L6868 et de solvant TMC-ON, on monte progressivement le taux de charge de l'encre de 10 à 80 %. Après mélange des encres, une impression sur PC et séchage à 130 °C pendant 30 min est effectuée, puis des images au microscope optique Hirox RH-2000 sont capturées afin d'étudier la microstructure des encres (Figure 135).

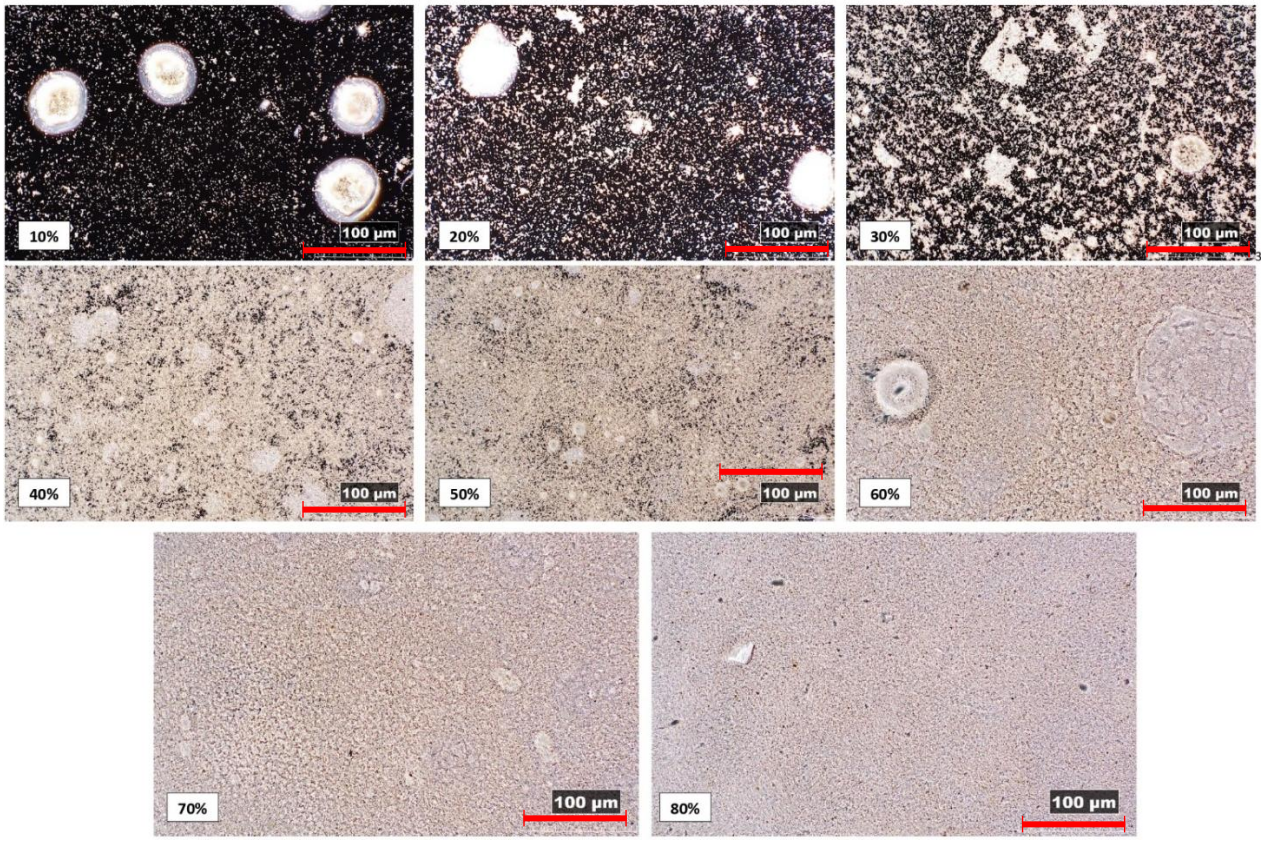


Figure 135 Évolution de la microstructure en fonction du taux de charge (% massique) avec les particules 0.7 µm (Hirox RH-2000). Taux de charge de 10 % à 80%

- Pour les faibles taux de charge, on retrouve les sphéroïdes constitués par agglomération de particules de 10 % à 30 %.
- De 40 % à 60 % on distingue moins de sphéroïdes, possiblement noyés dans les particules dispersées.
- A 70 % et 80 %, on ne distingue plus d'agglomérats de particules.

Qualification de la montée en charge et épaisseur

Lors de la montée en charge de nos échantillons, nous avons effectué une étude qualitative de la mesure d'épaisseur à l'aide d'un outil de fluorescence X.

La mesure par fluorescence X est une méthode qui est liée à l'interaction photoélectrique. Lorsqu'un rayonnement X est focalisé sur un matériau, une interaction photoélectrique se produit, un électron dans une bande d'énergie donnée peut être éjecté de son orbite, créant un vide.

Les électrons d'orbites d'énergie plus élevée peuvent se déplacer pour combler ce vide. La différence d'énergie entre les deux orbites est libérée sous forme de rayons X de fluorescence, c'est-à-dire de rayons X secondaires. Les rayons X de fluorescence de chaque élément ont une énergie de signature, et sont appelés rayons X caractéristiques. La précision de détection permet, après étalonnage, de qualifier et quantifier un échantillon, notamment son épaisseur, avec une très grande précision.

Cependant les valeurs données par la méthode de fluorescence X ne sont pas représentatives de la réalité, car cette méthode est basée sur l'émission de rayons X réémis par les atomes d'argent seulement,

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

cela ne prend donc pas en compte la composante organique de l'encre et la porosité fermée. Également, cette méthode donne une valeur moyenne pour une taille de spot fixée de 100 µm de diamètre, l'épaisseur est donc facteur de l'endroit mesuré sur l'échantillon.

Nous avons eu l'idée d'utiliser la fluorescence X et la sonde confocale pour caractériser la quantité d'argent et l'épaisseur, nous nous attendons à une hausse de l'épaisseur d'argent traduit par la fluorescence X tandis que l'épaisseur devrait être constante entre 0 et 60 %, en lien avec les viscosités statiques étudiées : stable entre 0 et 60 %, plus épaisses pour les valeurs de 70 % et 80 %.

La sonde confocale donne une épaisseur par tranche : le faisceau lumineux est déplacé perpendiculairement à la piste et donc va donner une épaisseur locale avec une précision à 0.15 µm par rapport au substrat. Il est nécessaire de mesurer à différents endroits pour avoir une valeur représentative de l'épaisseur moyenne d'une piste. Les valeurs affichées dans le graphique sont la moyenne de 4 tranches à différents endroits de la piste. Les valeurs mesurées à la sonde confocale sont variables avec une légère tendance à l'épaississement de la couche lors de la montée en charge.

L'épaisseur de la couche est généralement facteur de la viscosité de l'encre. Pour une même taille de maille, une encre fluide aura tendance à faire un dépôt inférieur tandis qu'une encre épaisse fera l'inverse.

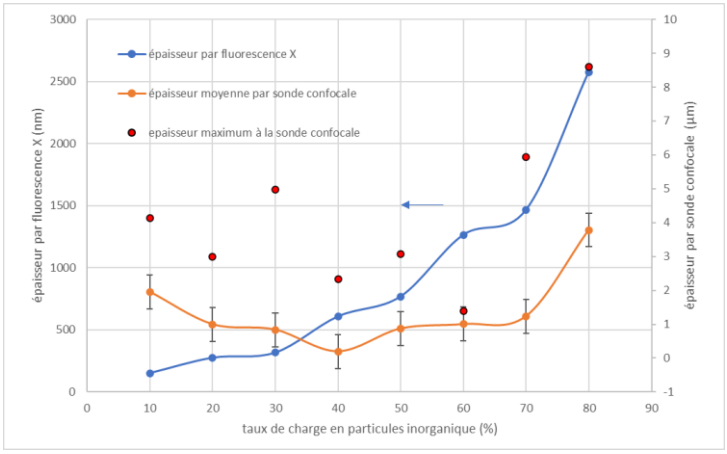
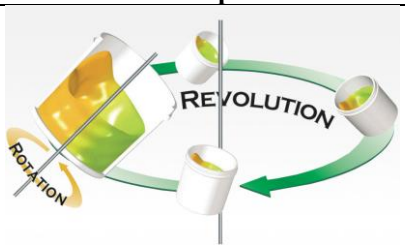


Figure 136 Valeurs d'épaisseur mesurées en fonction de la méthode et du taux de charge en particules.

À partir de la Figure 136, on remarque un comportement cohérent à nos attentes avec une hausse de la quantité d'argent détectée par fluorescence X, tandis que la sonde confocale détecte une épaisseur constante à environ 0,5 µm, avec des valeurs comprises entre 0,5 et 1 µm pour les taux de 10 % à 70 %.

Annexe 11 : Présentation des méthodes physiques & images microscopiques des encres après mélange.

Méthodes	Conditions	Description
Mélangeur planétaire : le mélange s'effectue à l'aide de la force centrifuge : les forces de cisaillement générées vont homogénéiser l'encre. Cette méthode s'adapte bien aux viscosités élevées, comme notre encre d'argent. Aucune incorporation d'air n'est faite et aucune perte de matière pendant le mélange. Pas de quantité minimum pour cette méthode.	2 cycles de : 30 secs à 800 tr.min ensuite 1 min à 1200 tr.min et enfin 1 min à 1500 tr.min	 Figure 137 Principe de rotation d'un mélangeur planétaire

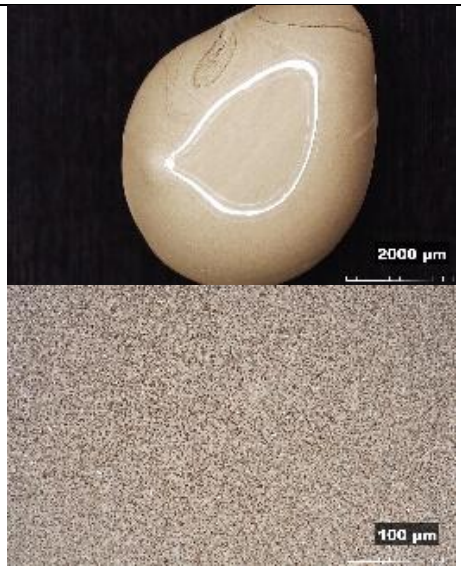
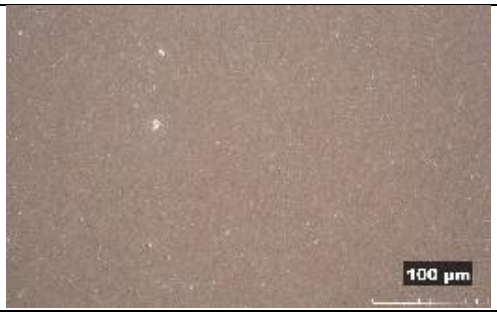
Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Mélangeur à pales : À l'aide d'un mélangeur, une tige à pale est mise en rotation dans le mélange, la poudre est dispersée par l'action mécanique de la rotation des pales. Cette méthode nécessite une quantité suffisante d'encre, au minimum de 50 grammes.	Mélange durant 15 min à 100 tr.min	Figure 138 Mélangeur à pales
Broyeur tricylindre : Après un prémélange à la spatule, l'encre est déposée entre 2 rouleaux en rotation concentrique, l'écart entre ces rouleaux est faible et va venir cisailler l'encre. En fonction de la machine, il est possible de broyer les particules pour réduire leur taille. Cette méthode aura également l'effet d'homogénéiser le mélange. Après broyage, le mélange est récupéré avec un 3e rouleau par contact avec l'un des 2 premiers, le mélange se redépose et peut être raclé pour être récupéré. Le problème majeur de cette méthode est la grande perte de matière, et la quantité minimum nécessaire pour son utilisation.	Mélange pendant 15 min avec une vitesse de 100 % (pas de valeur normée)	Figure 139 Machine tricylindre Exakt 50.
Sonde à ultrason : Une sonde va pulser des ultrasons dans le milieu. Ces ondes sonores vont induire un cisaillement dans l'encre et casser les agglomérats/ agrégats. Il est nécessaire d'avoir un minimum d'encre pour utiliser cette méthode. L'encre est à l'air libre, ce qui induit à une perte de solvant. Les bons réglages sont difficiles à trouver, une puissance élevée va induire un échauffement de la sonde et faire sécher l'encre sur la sonde pour ensuite créer des « grumeaux ». La méthode par ultrasons n'est pas idéale pour les fortes viscosités.	Réglage du cycle à 25 % du temps, réglage de l'amplitude à 50 %. Sonde placée au centre de l'échantillon dans les ¾ de sa profondeur. La dispersion se fait en 2x 15 min avec un mélange à la spatule entre les 2 sessions.	Figure 140 Sonde à ultrason UP400S de Hielscher (400 W, 24 kHz).
Mélange et dispersion dans le solvant : La poudre d'argent est dispersée dans le solvant de l'encre, une homogénéisation est faite à l'*ultraturax*, un mélangeur double pâle qui tourne à haute vitesse. Ensuite, la poudre ou les granulés de résine sont ajoutés pour créer le vernis tout en mélangeant avec un mélangeur à pales. Généralement, le bénéfice de dispersion dans le solvant est perdu par précipitation de la poudre en quelques instants. Lors de l'ajout de la résine, une agglutination de la poudre d'argent et de celle-ci est souvent constatée, ce qui risque de créer un mélange hétérogène.	Dispersion de la poudre de particules 0,7 µm dans le solvant TMC-ON, homogénéisation avec le mélangeur pendant 1 min à 100 tr.min. Ensuite, ajout de la poudre de résine Vinnol L6868 pour une teneur finale à 40 % dans le TMC-ON. Homogénéisation avec le mélangeur pendant la réalisation du vernis ; chauffage à 110 °C pendant 1 h, mélange à 300 tr.min.	

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Méthode	Images microscopiques à 2 grossissements.	Commentaires
Mélange à la spatule		La poudre semble homogène dans le vernis.
Mélangeur à pales	 	Cette méthode homogénéise bien l'encre à l'échelle macroscopique. Cependant, à une échelle réduite, on remarque la présence d'hétérogénéités, des agglomérations de particules d'argent.
Mélangeur planétaire	 	Parmi toutes les méthodes de mélange, l'encre semble la plus homogène, sans présence d'agglomération/ agrégation ou de particule plus grosse.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Tricylindre		On remarque un mélange homogène à toutes les échelles.
Sonde à ultrasons		Le mélange est homogène, on distingue des particules d'argent de quelques microns issus de la poudre.
Voie solvant		Présence de quelques agglomérats de particules d'argent.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 12 : Analyses rhéologiques d'encres

D'autres encres ont été testées rhéologiquement au cours de la thèse avec le protocole 1. On retrouve dans le Tableau 56, les formulations testées. Ces formulations présentent des comportements différents à taux de charge équivalent ou proche, dus à des matrices organiques différentes.

Nom de l'encre	Charge (%tage massique)	Liant (%massique par rapport au vernis)	Solvant (%massique par rapport au vernis)
S44817	1,9 µm (50%)	Vernis 1 + vernis 2 Vernis 1 = 20 % résine polyuréthane Desmocoll 540/1 + 80 % RPDE Vernis 2 = 27 % résine phénoxy PKHH + 73% de RPDE	Diacétone alcool 5%
TPU 5778 NT1	1,9 µm (60%)	TPU pearlstick 5778 NT1 (25 %)	TMC-ON (75%)
AgVi68-40-60	1,9 µm (60%)	Vinnol L6868 (40 %)	TMC-ON (60%)
TPU 5715	1,9 µm (50%)	TPU pearlstick 5715 (25 %)	TMC-ON (75%)

Tableau 56 Formulations retenues pour les tests rhéologiques.

En plus de nos formulations, nous comparons avec une encre DuPont ME603 avec le même protocole.

Le protocole 1 comporte une rampe de cisaillement de 0 à 1s^{-1}, de 0 à 100 s puis un cisaillement statique de 1 s^{-1}, de 100 s à 200 s.

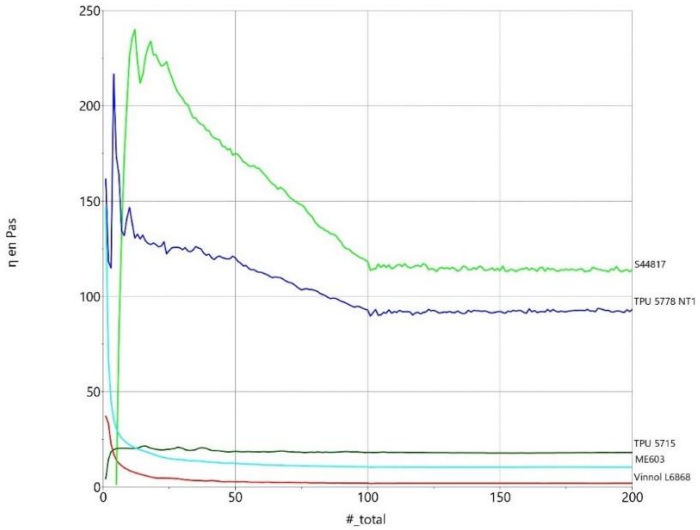


Figure 141 Courbes rhéologiques des encres S44817, TPU 5778 NT1, TPU 5715, ME603 et AgVi68-40-60.

On mesure les viscosités stabilisées de chaque encre, avec les incertitudes en Tableau 57.

Encre	**Viscosité à 1 s^{-1} (Pa.s)**
S44817	114,5 ± 0,8
TPU 5778NT1	92,0 ± 0,6
TPU 5715	18 ± 0,9
ME603	10,9 ± 0,9
AgVi68-40-60	1,9 ± 0,01

Tableau 57 Viscosités stabilisées des encres conductrices.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

À partir de la Figure 141 et du Tableau 57, on observe plusieurs comportements rhéologiques lors de la rampe de la montée en cisaillement, de 0 à 100 (30 s en base 100) en abscisse, avec une diminution importante de la viscosité pour les encres S44817 et TPU 5778 NT1, avec des viscosités initiales élevées, et de même pour les encres ME603 et AgVi68-40-60, avec des viscosités initiales plus basses. L'encre TPU5715 illustre un comportement plutôt linéaire avec peu de variation de viscosité au cours de la rampe.

Au cours de la stabilisation de la contrainte de cisaillement, toutes les encres illustrent un comportement linéaire dans le temps, sans fluidification thixotropique notable. Pour connaitre leur compatibilité avec la sérigraphie, un test à 200 s-1 est nécessaire, mais n'a pas été réalisé.

Annexe 13 : Norme 13432

Selon cette norme, un matériau peut être qualifié de "compostable", s'il possède les caractéristiques suivantes :

- Être en mesure d'atteindre 90% de biodégradation en moins de 6 mois s'il est soumis à un environnement riche en gaz carbonique ; ces valeurs sont testées avec la méthode standard EN14046 (également nommée ISO14855) ;
- Lorsqu'il est mis en contact avec des déchets organiques pendant 3 mois, la masse de matériau doit être constituée au moins de 90% de résidus inférieurs à 2 mm de diamètre ; ces valeurs sont testées avec la méthode standard EN14045 ;
- Le matériau ne doit pas avoir d'effet négatif sur le processus de compostage ;
- Une faible concentration en métal : le seuil se définit par un essai normé OCDE 208 pour vérifier qu'aucun impact négatif sur la qualité du compost, pour la croissance des plantes. ;
- Les valeurs suivantes ne doivent pas changer après le compostage : pH, sels minéraux, matières solides volatiles, azote, phosphore, magnésium et potassium.

Annexe 14 : Les 12 principes des solvants verts

1	Disponibilité	Un solvant vert doit être disponible à grande échelle. La capacité de production ne devrait pas beaucoup fluctuer afin d'assurer une disponibilité constante du solvant sur le marché.
2	Prix	Les solvants verts doivent être non seulement compétitifs en termes de prix, mais aussi leur prix ne doit pas être fluctuant dans le temps pour assurer la pérennité du procédé chimique.
3	Recyclabilité	Dans tous les procédés chimiques, un solvant vert doit être entièrement recyclé, bien entendu selon des procédés éco-efficaces.
4	Qualité	Les solvants de grade standard sont préférés afin d'éviter des procédés de purification énergivores, nécessaires pour obtenir des solvants purs.
5	Synthèse	Les solvants verts doivent être préparés par un procédé peu énergivore et les réactions de synthèse doivent avoir une économie d'atomes élevée.
6	Toxicité	Les solvants verts doivent présenter une toxicité négligeable afin de réduire tous les risques lorsqu'ils sont manipulés par l'homme ou libérés dans la nature.
7	Biodégradabilité	Les solvants verts doivent être biodégradables et ne produisant pas de métabolites toxiques.
8	Performance	Pour être éligible, un solvant vert doit présenter des performances similaires ou supérieures (viscosité, polarité, densité, etc.) par rapport aux solvants actuellement utilisés.
9	Stabilité	Pour une utilisation dans un procédé chimique, un solvant vert doit être thermiquement et (électro)chimiquement stable.
10	Inflammabilité	Pour des raisons de sécurité lors de la manipulation, un solvant vert ne doit pas être inflammable.
11	Stockage	Un solvant vert doit être facile à stocker et doit remplir toutes législations pour être transporté en toute sécurité par route, train, bateau ou avion.
12	Renouvelabilité	L'utilisation de matières premières renouvelables pour la production de solvants verts doit être privilégiée au regard de l'empreinte carbone.

Tableau 58 Les 12 principes des solvants verts.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 15 : Les solvants Cyrène, gamma-valérolactone et RPDE

Solvant Cyrène

Le Cyrène, ou dihydrolévoglucosénone, est un solvant aprotique polaire biosourcé qui présente des propriétés proches de solvants très utilisés dans les encres et peintures telles que la NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) et le DMF (N,N-diméthylformamide). Ce solvant apparait en 2014 lors de sa découverte par des chercheurs, de l'université de York [205].

Une première publication financée par Circa Group présente le solvant Cyrène [206] comme une alternative biosourcée à ces solvants.

Comme le montre la Figure 142 ci-dessous, le Cyrène est obtenu à partir de la cellulose, issue de la biomasse. La conversion de la cellulose en levoglucosénone utilise un procédé déposé appelé Furacell. Pour la conversion, cela requiert du sulfolane comme solvant et de l'acide phosphorique à 2-3 % en masse par rapport à ce dernier, le réacteur est chauffé à 430 °C pour mener à la déshydratation [207]. Ensuite, par hydrogénation, on obtient le dihydrolévoglucosénone, soit le Cyrène.

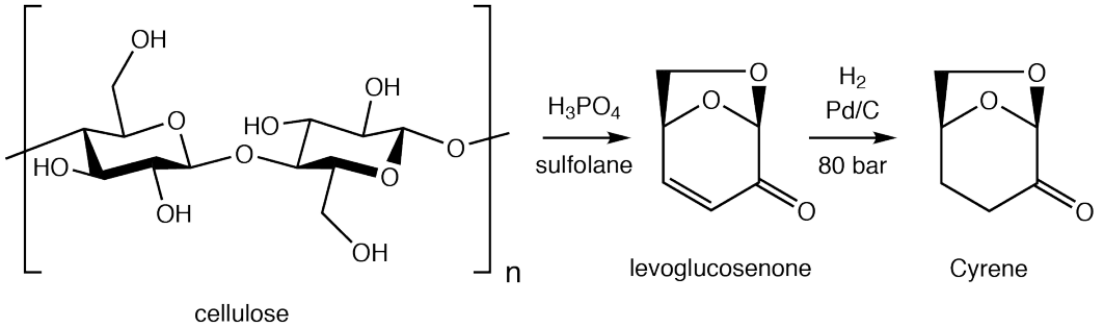


Figure 142 Synthèse du Cyrène en 2 étapes [205]

Le Cyrène se présente comme un solvant peu dangereux pour l'homme et l'environnement, avec seulement une classification H319, donc un risque d'une irritation des yeux. Ce solvant n'est pas CMR.

Il possède un point d'ébullition à 227 °C et un point éclair à 108 °C.

Des travaux de thèse de Zhenova [205] sur les solvants verts permettent d'étudier le Cyrène comme solvant de dissolution de résines synthétiques ou naturelles, et de le comparer aux solvants conventionnels, comme la NMP, ou des solvants verts, comme le DMSO (diméthylsulfoxide), le GVL (ɣ-valéolactone) ou le CP (cyclopentanone). Le cas de la dissolution de la résine PVDF (polyvinylidène difluoride) [205], connu comme un polymère thermoplastique inerte chimiquement, a aussi été étudié avec le Cyrène.

Pour la fabrication de nos encres, nous utilisons ce solvant pour la dissolution de résine polymérique PLA.

ɣ-Valérolactone (GVL)

Ce solvant vert biosourcé peut être obtenu par des ressources renouvelables comme le fructose (le sucre des fruits, légumes, etc.) ou des sucres issus de résidus lignocellulosiques (Figure 143).

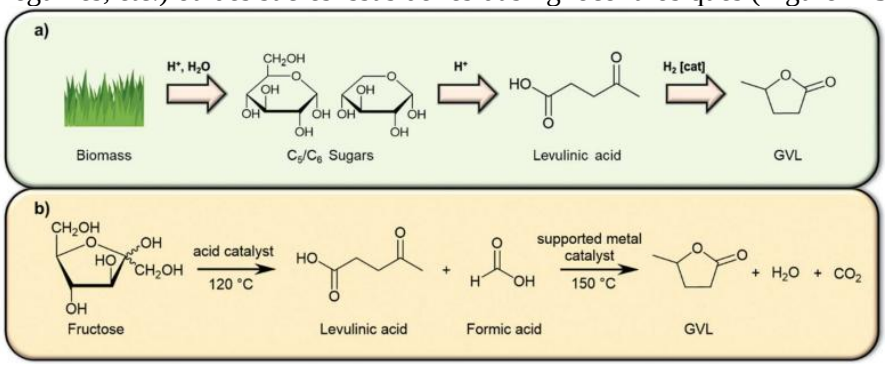


Figure 143 a)/b) synthèse de GVL à partir de ressources renouvelables. (a) à partir de biomasse, (b) à partir de fructose [208].

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

La production du GVL se fait à partir d'acide lévulinique issu de la biomasse. L'hydrogénation sélective de cet acide permet la synthèse du GVL ou par l'utilisation de catalyseur métallique.

Ce solvant est également biodégradable avec un test dans l'eau atteignant 60% de dégradation minimum après 14 jours. Le GVL a une faible toxicité pour le milieu aquatique, d'après les organismes testés. Cependant, le manque de données ne permet pas encore de confirmer ces premières estimations du point de vue toxicologique.

Le GVL a un point éclair à 96 °C, une température d'ébullition de 208 °C, une pression de vapeur saturante de 0.44 hPa et une densité de 1.05.

En conclusion, ce solvant est une proposition biosourcée intéressante, avec une toxicité qui semble modérée pour l'Homme et l'environnement.

RPDE

Ce solvant d'une grande importance industrielle est distribué par Solvay est un mélange ternaire, en pourcentage massique de :

- Adipate de diméthyle 9 %-17 %
- Succinate de diméthyle 20 %-28 %,
- Glutarate de diméthyle 59 %–67 %,

Ces composés appartiennent à la famille des esters d'acides dicarboxyliques, que l'on désigne généralement par l'acronyme DBE (DiBasic Esters).

Pour la synthèse de ce solvant, premièrement, l'adipate de diméthyle est préparé par estérification de Fischer. L'acide adipique est mis à réagir avec un excès de méthanol en milieu acide. L'acide adipidique est un des produits intermédiaires dans la fabrication du nylon 6.6, mais aussi une des premières sources d'émission de protoxyde d'azote par l'industrie dans le monde [209].

Deuxièmement, le succinate de diméthyle est également obtenu par estérification de l'acide associé, l'acide succinique. Ce dernier peut être obtenu à partir de dérivés du pétrole (acétylène et formaldéhyde) ou produit à partir de biomasse fermentée avec la bactérie E.Coli dans une atmosphère carbonée [210].

Troisièmement, le glutarate de diméthyle, obtenue à partir de son acide associé l'acide glutarique, peut lui-même être obtenue par l'oxydation du cyclohexanone en présence de cyclohexanol et d'acide nitrique. Cela produit de l'acide glutarique, mais également les acides adipique et succinique.

Une 2^{e} méthode de synthèse existe en faisant réagir le méthanol sur le mélange de ces trois diacides, on obtient le mélange des trois esters méthyliques correspondants [211].

Les DBE sont des solvants stables, à point d'ébullition (autour de 200 °C) et point d'éclair (autour de 100 °C) élevés, possédant un excellent pouvoir de dissolution pour diverses résines et polymères. Ils sont solubles dans les alcools, les cétones, les éthers et la plupart des hydrocarbures, mais pratiquement insolubles dans l'eau et les hydrocarbures aliphatiques à haut poids moléculaire.

La toxicité du RPDE chez l'homme et l'animal n'est pas nulle avec des risques d'irritation oculaire et nasale. Plusieurs études chez le rat indiquent des effets génotoxiques. Chez l'homme, il y a une toxicité chronique par inhalation au-delà de 0.02mg/ L avec des lésions réversibles sur l'appareil olfactif. Aucun effet génotoxique chez l'homme n'a été décelé et enfin, par d'effet sur la reproduction. Le RPDE est biodégradable à hauteur de 97% après 18 jours dans un milieu naturel.

En conclusion, le RPDE n'est pas biosourcé, et se synthétise en partie avec des produits pétroliers fortement polluants. Il est cependant biodégradable et présente une toxicité modérée. Ce solvant est donc intéressant, mais à mettre en perspective avec nos autres produits.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 16 : La simulation pour injection plastique

La simulation

Nous avons utilisé des simulations numériques pour tester virtuellement les réglages de la presse à injecter avant de passer à nos premiers essais. Ces simulations ont été réalisées en tenant compte de nos conditions opératoires spécifiques, y compris le moule et la matière, pour un moule existant.

La simulation est un outil qui permet d'anticiper le processus d'injection. Il existe une variété de logiciels de simulation pour l'injection plastique, tels que Moldex 3D, Moldflow, etc...

Nous utiliserons la simulation avec Moldflow pour identifier les contraintes internes, telles que le taux de cisaillement, la pression, le flux de matière et les températures, pendant le processus, les résultats sont présentés au CHAPITRE 5.

Le taux de cisaillement représente la force de cisaillement mécanique générée par le flux de matière polymère en fusion, injectée sous pression, sur le dispositif. Cela nous permet d'identifier les zones de contraintes les plus élevées et d'éviter d'y placer l'électronique ou certains motifs d'encre, ou de modifier les réglages de la machine pour réduire ces contraintes.

La mise en œuvre de la simulation nécessite l'entrée des modèles de Conception Assistée par Ordinateur (CAO) du moule, y compris ses canaux d'alimentation et ses canaux de contrôle de température, ainsi que les paramètres de la matière et de la machine.

Les paramètres à renseigner pour effectuer une simulation d'injection sont :

- Le type de matière (polycarbonate, polyéthylène, etc.),
- La référence commerciale, si l'annuaire du logiciel le propose,
- Ou les propriétés intrinsèques du matériau qui interviennent dans le comportement à l'injection, à renseigner manuellement,
- Le matériau du moule,
- La marque et modèle de la machine,
- Ou les caractéristiques de la machine le cas échéant (pression de commutation, pression et temps de maintien, volume injecté, températures, etc.).

Par exemple, la Figure 144 montre le gradient thermique de la matière dans le moule, en dégradé de couleur. À partir de cette figure et de la simulation dynamique qui lui est liée, on peut observer le flux de matière entrant, sa direction, sa vitesse, le cisaillement créé et ainsi adapter notre réseau électronique pour éviter de la placer dans les espaces les plus contraints.

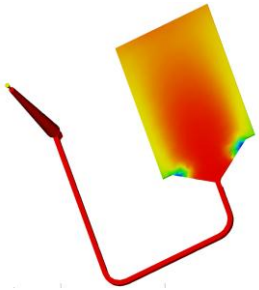


Figure 144 Image d'illustration : moule « plaque » avec gradient de température à la fin de l'injection via Moldflow®

La simulation peut nous aider à prévenir les problèmes de délavage, répandus dans le procédé de surmoulage en IMD et IME (Figure 131).

Pour éviter ce phénomène, et avec l'aide de la simulation, il faut placer, si possible, les points d'injection, pour les éloigner des zones sensibles (encres, colles, composants). Également, il est possible de multiplier les points d'injection : cela permet de diminuer la pression d'injection et donc le cisaillement. Si le cisaillement reste trop élevé, un grade de polymère plus fluide peut le diminuer également.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'INSA LYON, MEMBRE DE L'UNIVERSITE DE LYON

NOM : GUÉRIN DATE de SOUTENANCE : 13/11/2024
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Thomas Claude David

TITRE : Développement d'encres fonctionnelles pour l'In-Mold Electronics

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2024ISAL0089

Ecole doctorale : EEA Électronique Electrotechnique et Automatique

Spécialité : Génie Electrique

RESUME : Cette thèse explore le domaine émergent de la plastronique 3D, qui fusionne l'électronique et la plasturgie pour intégrer des circuits électroniques sur des substrats 3D en polymère.

Le travail se concentre sur le développement d'encres conductrices pour le procédé In-Mold Electronics (IME), une technique prometteuse pour la production en grand volume de dispositifs plastroniques, en particulier pour les interfaces homme-machine (IHM).

Le processus IME comprend plusieurs étapes : l'impression de pistes conductrices sur un film mince de polycarbonate à l'aide d'encre conductrice, le transfert des composants électroniques sur le film et leur connexion au circuit par collage, le thermoformage du film en 3D et le surmoulage 3D par injection de thermoplastique.

Après une revue de la littérature sur la plastronique et l'IME, la thèse propose l'étude de différentes formulations d'encres conductrices, en se concentrant sur celles composées d'une matrice polymérique organique contenant des charges d'argent micrométriques.

Une méthodologie a été mise en place pour caractériser les encres à chaque étape du processus, en termes de résistivité électrique, d'adhésion, d'étirement et de cisaillement sous contraintes lors des étapes d'impression, de thermoformage et de surmoulage. Le polycarbonate a été utilisé comme matériau de référence pour le film et la matière de surmoulage.

Plusieurs encres conductrices ont été élaborées à partir de matériaux organiques issus de la pétrochimie ou de matériaux biosourcés.

À partir de matériaux pétrosourcés, nous avons obtenu des encres peu résistives (26 μΩ.cm) et avec une grande capacité de déformation par thermoformage.

À partir de matériaux biosourcés, de nouvelles matrices organiques ont été formulées pour obtenir des encres plus responsables. Les encres -bio- se distinguent par leur respect de l'environnement grâce à un liant biodégradable, un solvant vert biosourcé et l'argent recyclable.

Les performances atteignent une faible résistivité de 20 μΩ.cm et avec une grande capacité de déformation par thermoformage. Une encre -bio- a été surmoulée avec du polycarbonate, et un démonstrateur IME a été réalisé.

Cependant, certaines difficultés persistent et limitent le potentiel d'application de ces formulations. Parmi elles, des cas critiques de délamination et de rupture des pistes conductrices lors du thermoformage. Également, de possible délavage des encres et le détachement des composants électroniques lors de l'étape d'injection peuvent survenir.

Ces limitations sont liées aux contraintes géométriques engendrées par le 3D et ont été étudiées. Cependant, par contrainte de temps, toutes les encres n'ont pas pu être testées jusqu'à la réalisation d'un démonstrateur.

MOTS-CLÉS : In-Mold Electronics, encre, sérigraphie, thermoformage, injection, plastronique

Laboratoire (s) de recherche : Ampère et IMP

Directeur de thèse: Bruno Allard

Président de jury :

Composition du jury : Rapporteur 1 : Nadège Reverdy-Bruas, Rapporteur 2 : Vincent Noël, Examinateur : Nadine Allanic, Co-direction : Michel Cabrera, Jean-Yves Charmeau ; Invitées : Guy Masse (Co-encadrant industriel), Vincent Semet, Philippe Lombard.

Thèse accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2024ISAL0089/these.pdf © [T. Guérin], [2024], INSA Lyon, tous droits réservés