



HAL
open science

Contrôle de la formation de motifs conducteurs par jet d'encre : Maîtrise multi-échelle des transferts de matière dans des suspensions nanométriques

Vincent Faure

► To cite this version:

Vincent Faure. Contrôle de la formation de motifs conducteurs par jet d'encre : Maîtrise multi-échelle des transferts de matière dans des suspensions nanométriques. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI117 . tel-01777740v1

HAL Id: tel-01777740

<https://theses.hal.science/tel-01777740v1>

Submitted on 25 Apr 2018 (v1), last revised 30 Apr 2018 (v2)

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, Énergétique, Procédés**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Vincent FAURE

Thèse dirigée par **Anne Blayo** et
codirigée par **Yahya Rharbi** et **Aurore Denneulin**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés
Papetiers de l'École Internationale du Papier, de la
Communication Imprimée et des Biomatériaux, UMR CNRS
5518**

et au sein du **Laboratoire de Rhéologie et Procédés, UMR
CNRS 5520**

dans l'**École Doctorale Mécanique des fluides, Énergétique,
Procédés**

Contrôle de la formation de motifs conducteurs par jet d'encre : maîtrise multi-échelle des transferts de matière dans des suspensions nanométriques

Thèse soutenue publiquement le **5 décembre 2017**
devant le jury composé de :

M Laurent Limat

Directeur de recherche, CNRS, MSC Paris 7, Président du Jury

M Fritz Bircher

Professeur à l'iPrint Institute, Fribourg, Rapporteur

M Marc Prat

Directeur de recherche, CNRS, INP Toulouse, Rapporteur

Mme Anne Blayo

Enseignant-chercheur, Grenoble INP, Directrice de thèse

M Yahya Rharbi

Chargé de recherche, CNRS, LRP, Co-directeur de thèse

Mme Aurore Denneulin

Maitre de conférences, Grenoble INP, Co-encadrante de thèse

M Albert Magnin

Directeur de recherche, CNRS, LRP, Invité



Table des matières générale

Introduction générale.....	7
Chapitre I : État de l'art.....	19
Introduction	23
I.1- L'électronique imprimée.....	24
I.2- Le procédé jet d'encre.....	50
I.3- Modélisation du séchage de goutte de suspension colloïdale	64
Conclusion.....	73
Bibliographie.....	74
Chapitre II : Matériels et méthodes.....	85
II.1- Mesure des propriétés de l'encre conductrice jet d'encre	89
II.2- Impression et caractérisation de l'imprimé	92
II.3- Cinétique de séchage des gouttes jet d'encre	101
Bibliographie.....	107
Chapitre III : Éjection et séchage d'une goutte d'encre par procédé jet d'encre piezoélectrique	109
Introduction	113
III.1- Composition de l'encre Sicrys TM I30EG-1.....	115
III.2- Éjection d'une goutte d'encre	117
III.3- Influence de la température sur le profil de gouttes	124
Conclusion.....	130
Bibliographie.....	131
Chapitre IV : Modélisation des flux à l'intérieur d'une goutte picovolumétrique pendant la phase de séchage	133
Introduction	137
IV.1- Caractérisation de l'état initial de la goutte picovolumétrique	138
IV.2- Caractérisation des deux forces en présence.....	145
IV.3- Modélisation du séchage de la goutte	158
Conclusion.....	178

Bibliographie	180
Chapitre V : Étude des propriétés morphologiques et électriques de lignes imprimées en jet d'encre à l'aide d'une encre à base de nanoparticules d'argent	183
Introduction	187
I.1- Influence des paramètres d'impression sur les caractéristiques de la ligne	189
I.2- Effet de la longueur de la ligne et du recuit	206
I.3- Préconisation pour augmenter la conductivité des lignes imprimées	210
Conclusion.....	213
Bibliographie	215
Conclusion générale	217

Introduction

générale

L'utilisation d'objets électroniques est aujourd'hui inscrite dans notre quotidien. Alors que le marché de l'électronique grandit d'année en année en proposant des produits toujours plus miniaturisés et performants, l'électronique imprimée se développe et s'impose comme une solution prometteuse pour intégrer de l'électronique flexible à faible coût dans les objets du quotidien: capteurs, antennes, électrodes, batteries, écrans souples, cellules solaires flexibles, composants passifs, diagnostic médical jetable, etc. L'électronique imprimée se définit comme l'impression directe de composants électroniques sur des supports variés (rigides ou flexibles) grâce à l'utilisation combinée des procédés d'impression conventionnels (sérigraphie, jet d'encre, flexographie, etc.) et d'une ou plusieurs encres fonctionnelles (conductrice, di-électrique, etc.). Cette approche se développe grâce à ses principaux avantages : (i) la possibilité d'imprimer sur des supports flexibles, (ii) la promesse d'atteindre de hauts niveaux de productivité grâce aux grandes surfaces de production adressées par les procédés d'impression, (iii) une approche additive qui limite les étapes de fabrication et les coûts de production, (iv) l'intégration de nouveaux matériaux innovants grâce à la formulation d'encres fonctionnelles. L'électronique imprimée se retrouve dans de nombreux domaines tels que le biomédical (Hughes et al. 2016), l'énergie (El Baradai 2014; Thibert 2014), l'affichage (Verma et al. 2016; Hermerschmidt et al. 2016; Ye et al. 2017), la métrologie (Qin et al. 2017, Paragua Macuri 2016, Lu et al. 2016) etc. Imprimer des capteurs (Paragua Macuri 2016; Qin et al. 2017), des afficheurs OLED (Prudenziati et Hormadaly 2012) des batteries (El Baradai 2014), des transistors (Sowade et al. 2016; Kim et al. 2017) et bien d'autre composants ayant des performances suffisantes est désormais possible. Pour connecter ces différents composants ou simplement pour les alimenter, il est indispensable d'acheminer un courant électrique via la production de pistes conductrices performantes. Cette problématique majeure est à l'origine de ce projet de thèse qui vise à comprendre et à optimiser les différentes phases nécessaires à la fabrication de pistes conductrices fines (largeur inférieure à 100 μ m), performantes et présentant des propriétés homogènes.

Plusieurs procédés d'impression permettent d'imprimer des pistes conductrices (Prudenziati et Hormadaly 2012; Khan et al. 2015). La sérigraphie, le jet d'encre et la flexographie sont aujourd'hui les procédés les plus employés pour développer des systèmes électroniques imprimés. Le jet d'encre présente plusieurs avantages pertinents. En effet, l'impression jet d'encre est directe et ne nécessite pas de contact entre le support et le système d'impression. De nombreux supports sont donc compatibles avec ce procédé. En outre, il permet de reproduire des formes fines avec une résolution pouvant atteindre 15 μ m (Khan et al. 2015), ce qui constitue un atout majeur pour la production de pistes conductrices. L'avantage des procédés d'impression, et spécifiquement du procédé jet d'encre, par rapport aux procédés conventionnels de la microélectronique comme la photolithographie, est le faible nombre d'étapes nécessaires à la fabrication d'un composant. En photolithographie, au moins six étapes, dont certaines sont énergivores, sont nécessaires pour fabriquer des pistes conductrices (cf. Figure 0.1). De plus, la photolithographie est un procédé soustractif, c'est-à-dire qu'il enlève de la

matière pour aboutir à la formation de pistes conductrices. Au contraire, le procédé jet d'encre est un procédé additif qui ne nécessite qu'une étape de fabrication. La Figure 0.1 propose un schéma comparatif décrivant les étapes de fabrication de pistes conductrices par le procédé photolithographie et jet d'encre.

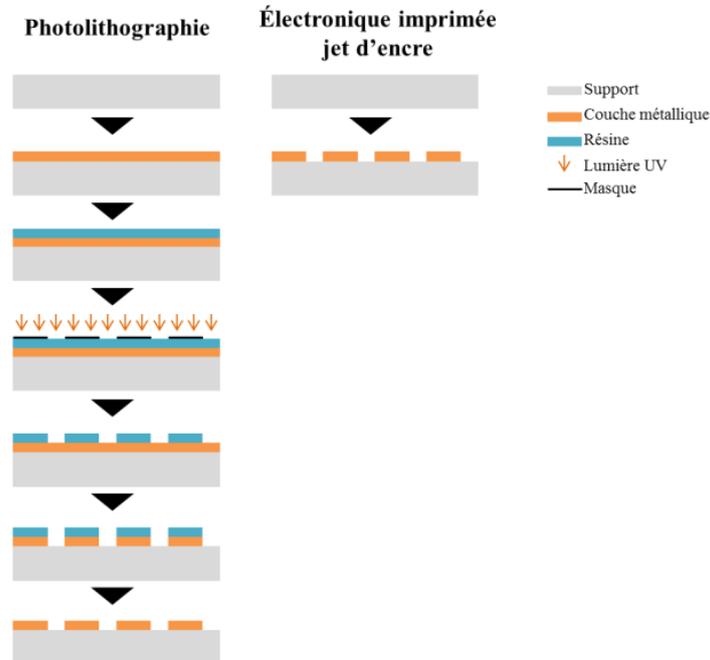


Figure 0.1 : Comparaison entre les étapes de fabrication de pistes conductrices par le procédé de photolithographie et par le procédé jet d'encre

Différentes encres fonctionnelles sont disponibles pour imprimer des pistes conductrices en jet d'encre. Les encres à base de nanoparticules d'argent sont les plus utilisées (Kamyshny et Magdassi 2014) et les mieux adaptées à l'application recherchée. En effet, elles présentent un haut niveau de conductivité (Kim et Moon 2005) grâce à leur teneur élevée en particules d'argent (20 à 30% massique). Pour utiliser ces encres, il est nécessaire de les stabiliser pour éviter l'agrégation des nanoparticules métalliques (Kamyshny et Magdassi 2014). Ainsi, la combinaison du procédé jet d'encre et d'une encre à base de nanoparticules d'argent apparaît comme une solution adéquate pour produire de fines pistes conductrices. En jet d'encre, plusieurs phases sont nécessaires pour aboutir à la production de motifs imprimés (Derby 2010) : La première étape consiste à générer de fines gouttelettes d'encre. L'encre doit répondre à des critères physico-chimiques stricts pour être éjectable sous forme de gouttelettes. L'éjection peut être optimisée pour former des gouttes stables sans satellite et permettre un impact sur le support sans rebond ni éclaboussure. L'impact de la goutte constitue la deuxième étape du procédé. La troisième étape est l'étalement sur le support : la goutte s'étale sur le support tant que l'énergie cinétique emmagasinée pendant son éjection est supérieure à l'énergie de cohésion. La goutte se rétracte ensuite pour atteindre son diamètre et son angle de contact d'équilibre. La quatrième et dernière phase est le séchage. Le solvant s'évapore jusqu'au séchage complet de la goutte. Elle est alors constituée de nanoparticules d'argent et de résidu sec. Un recuit pourra être effectué pour accroître la

conductivité de la piste imprimée. Cependant, comme toutes les suspensions colloïdales, les encres à base de nanoparticules d'argent sont sujettes pendant la phase de séchage à l'effet *coffee ring* (ou effet *halo*). La Figure 0.2 illustre cet effet en comparant la morphologie après séchage d'une goutte n'étant pas sujette à l'effet *coffee ring* et d'une goutte présentant un effet *coffee ring* prononcé.

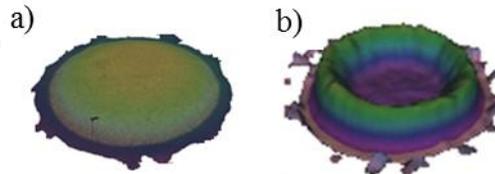


Figure 0.2 : Morphologie après séchage d'une goutte déposée par procédé jet d'encre (a) ne présentant pas d'effet *coffee ring* et (b) présentant un fort effet *coffee ring*

L'effet *coffee ring* est le résultat des flux s'exerçant à l'intérieur de la goutte pendant la phase de séchage. Les particules se déplacent selon un mouvement allant du centre de la goutte vers ses bords. Il en résulte une accumulation de matière en périphérie du motif imprimé, conduisant à un profil hétérogène et donc une diminution de la conductivité électrique de la piste imprimée : conduction électrique non homogène, risque de discontinuités, risque d'échauffements sur les bords de la piste, etc. De nombreuses publications décrivent le phénomène de *coffee ring* en se concentrant sur l'étude des phénomènes à l'échelle microvolumétrique (Hu et Larson 2002; Bhardwaj et al. 2010; Sefiane 2013; Hendarto et Gianchandani 2013; Larson 2014). A ce jour, peu de données sont disponibles sur ce phénomène à l'échelle d'une goutte jet d'encre, c'est-à-dire à une échelle picovolumétrique (quelques dizaines de picolitre) (Soltman et Subramanian 2008) (cf. Figure 0.3).

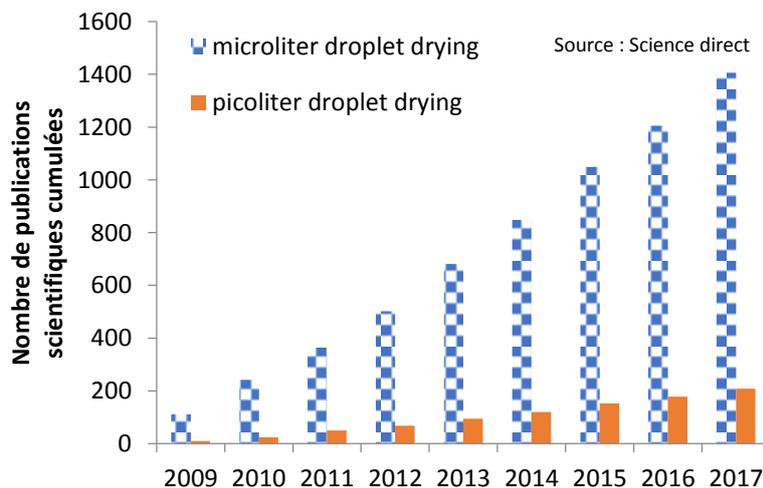


Figure 0.3 : Nombre de publications et d'articles de synthèse cumulés par années. Les mots clefs recherchés sont donnés dans la légende

La littérature sur les gouttes microvolumétriques suggère une augmentation de la température du support pour réduire l'effet *coffee ring* grâce aux flux de Marangoni (Hu et Larson 2006; Hendarto et

Gianchandani 2013; Larson 2014). Une première étude sur des gouttes picovolumétriques montre l'absence de flux de Marangoni et l'augmentation de l'effet *coffee ring* avec l'augmentation de la température du support (Soltman et Subramanian, 2008). Ces observations ne s'accordent pas avec les phénomènes observés classiquement au sein des gouttes microvolumétriques.

Ainsi, pour poursuivre l'objectif initial de produire de fines pistes conductrices en jet d'encre, il est essentiel d'appréhender les différents phénomènes physiques dirigeant la réalisation d'un motif imprimé. Trois axes de travail ont été définis :

(1) Etude des phénomènes à l'échelle de gouttelettes individuelles

Un premier axe de travail s'est concentré sur l'identification, la compréhension et l'optimisation des paramètres impactant les différentes étapes de la vie d'une goutte picovolumétrique de sa génération jusqu'à son séchage complet.

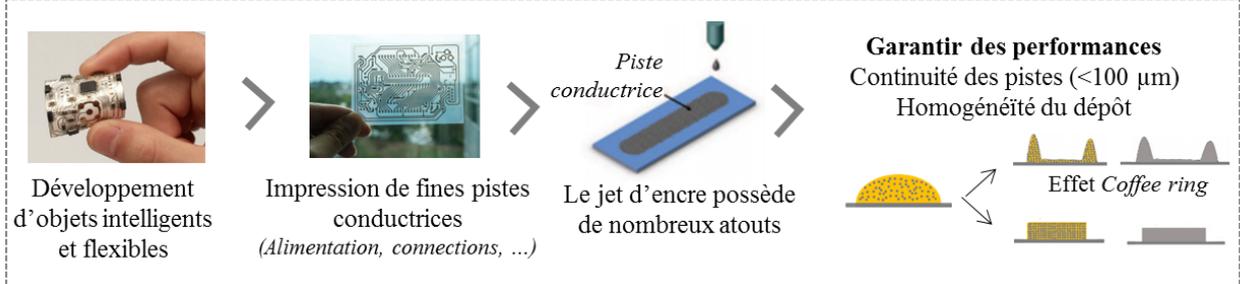
(2) Modélisation de la phase de séchage d'une goutte pico-volumétrique

Un focus particulier a été porté sur la phase de séchage qui est une phase critique pour la morphologie des motifs en jet d'encre. Dans cette partie, une approche par modélisation sera proposée et une confrontation aux essais expérimentaux permettra d'apprécier la qualité du modèle proposé

(3) Etude des phénomènes dans le cas de gouttelettes pico-volumétrique juxtaposées

Pour poursuivre l'objectif de former de fines pistes conductrices, l'étude se concentrera sur l'impression de gouttelettes juxtaposées pour étudier la formation, la morphologie et les performances de fines lignes conductrices imprimées en jet d'encre. Des corrélations entre les profils de lignes obtenus et les profils de gouttelettes individuelles seront établis.

Problématique



Stratégie

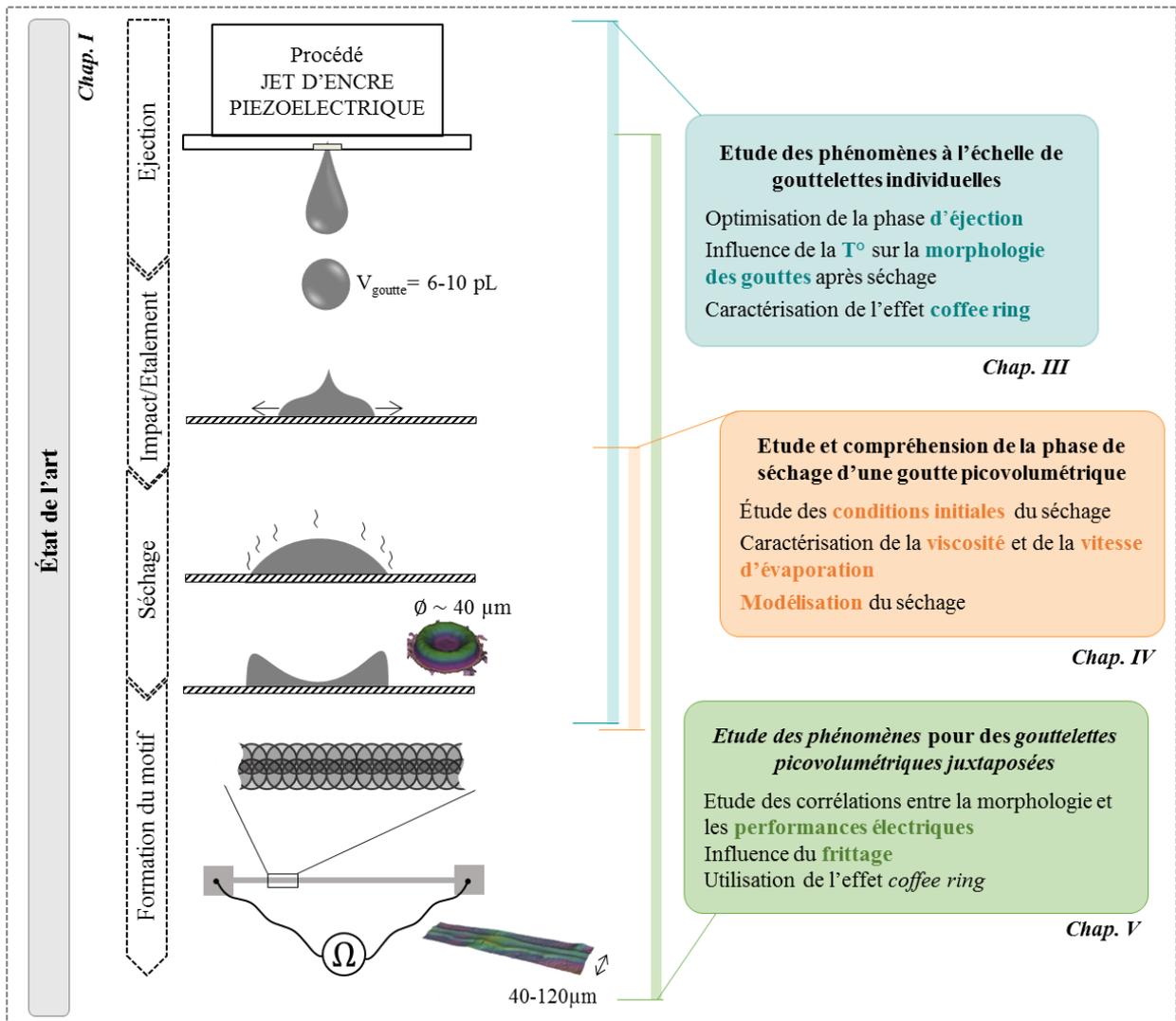


Figure 0.4 : Représentation schématique de l'organisation du manuscrit

La Figure 0.4 résume schématiquement la stratégie suivie au cours de ce projet. La structure proposée dans ce schéma est également celle qui sera déployée au sein de ce manuscrit qui se composera de 5 parties principales :

Le **chapitre I** détaillera le contexte du projet et dressera un état de l'art complet de l'impression de motifs conducteurs en jet d'encre et des phénomènes associés.

Le **chapitre II** détaillera les matériels et les méthodes mis en œuvre au cours de ce projet.

Le **chapitre III** se concentrera sur les différentes phases contrôlant la génération des gouttelettes picovolumétriques en s'intéressant plus particulièrement à la phase d'éjection et à la phase de séchage. Une première étude visera l'optimisation des paramètres du procédé pour garantir la formation stable de gouttelettes « sphériques ». L'optimisation de l'éjection visera également le contrôle de l'impact de la goutte sur le support. Un impact sans rebond ni éclaboussure est essentiel pour l'obtention de motifs nets et réguliers. La seconde étude caractérisera l'influence de la température du support sur la morphologie des gouttes jet d'encre après séchage. Quatre indices géométriques seront définis pour quantifier l'homogénéité du profil des gouttes obtenues.

Le **chapitre IV** reviendra en détail sur la phase de séchage des gouttes jet d'encre. Ce chapitre s'attachera à comprendre les flux présents à l'intérieur de la goutte pendant la phase de séchage. Une approche par modélisation sera proposée. Deux modélisations de cas extrêmes (flux inexistant et flux maximal à l'intérieur de la goutte) seront traitées pour cadrer une modélisation plus complexe des flux à l'intérieur de la goutte. Une analyse critique confrontant les éléments de la modélisation aux observations expérimentales sera proposée.

Le **chapitre V** se focalisera sur l'impression de gouttelettes juxtaposées pour étudier la formation et la morphologie de fines lignes conductrices imprimées en jet d'encre. Une comparaison entre les morphologies de gouttes individuelles et de lignes sera proposée. L'influence de différents paramètres d'impression sera détaillée et la corrélation entre les performances électriques obtenues et la morphologie des pistes sera déterminée. Finalement, une stratégie exploitant l'effet *coffee ring* pour générer une piste avec une géométrie de gouttière permettant de contraindre l'impression ultérieure sera présentée.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives issues de ce travail seront proposées

Bibliographie

- Bhardwaj R, Fang X, Somasundaran P, Attinger D (2010) Self-Assembly of Colloidal Particles from Evaporating Droplets: Role of DLVO Interactions and Proposition of a Phase Diagram. *Langmuir* 26:7833–7842. doi: 10.1021/la9047227
- Derby B (2010) Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu Rev Mater Res* 40:395–414. doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104502
- El Baradai O (2014) Réalisation d'électrodes souples pour batteries lithium-ion par procédé d'impression. Université de Grenoble
- Hendarto E, Gianchandani YB (2013) Size sorting of floating spheres based on Marangoni forces in evaporating droplets. *J Micromechanics Microengineering* 23:075016. doi: 10.1088/0960-1317/23/7/075016
- Hermerschmidt F, Burgués-Ceballos I, Savva A, et al (2016) High performance indium tin oxide-free solution-processed organic light emitting diodes based on inkjet-printed fine silver grid lines. *Flex Print Electron* 1:035004. doi: 10.1088/2058-8585/1/3/035004
- Hu H, Larson RG (2002) Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *J Phys Chem B* 106:1334–1344. doi: 10.1021/jp0118322
- Hu H, Larson RG (2006) Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *J Phys Chem B* 110:7090–7094. doi: 10.1021/jp0609232
- Hughes G, Westmacott K, Honeychurch K, et al (2016) Recent Advances in the Fabrication and Application of Screen-Printed Electrochemical (Bio)Sensors Based on Carbon Materials for Biomedical, Agri-Food and Environmental Analyses. *Biosensors* 6:50. doi: 10.3390/bios6040050
- Kamyshny A, Magdassi S (2014) Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. *Small* 10:3515–3535. doi: 10.1002/sml.201303000
- Khan S, Lorenzelli L, Dahiya RS (2015) Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sens J* 15:3164–3185. doi: 10.1109/JSEN.2014.2375203
- Kim D, Moon J (2005) Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics. *Electrochem Solid-State Lett*. doi: 10.1149/1.2073670
- Kim J, Hassinen T, Lee WH, Ko S (2017) Fully solution-processed organic thin-film transistors by consecutive roll-to-roll gravure printing. *Org Electron* 42:361–366. doi: 10.1016/j.orgel.2016.12.061
- Larson RG (2014) Transport and deposition patterns in drying sessile droplets. *AIChE J* 60:1538–1571. doi: 10.1002/aic.14338
- Paragua Macuri CA (2016) Conception de capteurs de gaz radiofréquences à base de nanotubes de carbone et imprimés par jet d'encre. Université de Limoges
- Prudenziati M, Hormadaly J (2012) Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics. Elsevier

- Qin H, Cai Y, Dong J, Lee Y-S (2017) Direct Printing of Capacitive Touch Sensors on Flexible Substrates by Additive E-Jet Printing With Silver Nanoinks. *J Manuf Sci Eng* 139:031011.
- Sefiane K (2013) Patterns from drying drops. *Adv Colloid Interface Sci* 372–381. doi: 10.1016/j.cis.2013.05.002
- Soltman D, Subramanian V (2008) Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect. *Langmuir* 24:2224–2231. doi: 10.1021/la7026847
- Sowade E, Mitra KY, Ramon E, et al (2016) Up-scaling of the manufacturing of all-inkjet-printed organic thin-film transistors: Device performance and manufacturing yield of transistor arrays. *Org Electron* 30:237–246. doi: 10.1016/j.orgel.2015.12.018
- Thibert S (2014) Étude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium. Université de Grenoble
- Verma A, Zink DM, Fléchon C, et al (2016) Efficient, inkjet-printed TADF-OLEDs with an ultra-soluble NHetPHOS complex. *Appl Phys A*. doi: 10.1007/s00339-016-9726-2
- Ye T, Jun L, Kun L, et al (2017) Inkjet-printed Ag grid combined with Ag nanowires to form a transparent hybrid electrode for organic electronics. *Org Electron* 41:179–185. doi: 10.1016/j.orgel.2016.10.046

Chapitre I

État de l'art

Table des matières

Introduction	23
I.1- L'électronique imprimée	24
I.1.1- Fabrication conventionnelle d'un dispositif électronique	24
I.1.2- Electronique imprimée : opportunités et défis.....	25
I.1.3- Comparatif des différents procédés d'impression pour l'électronique imprimée	29
I.1.4- Les encres conductrices pour le jet d'encre.....	35
I.1.4.1- Les différents types d'encres.....	35
I.1.4.2- Stabilisation d'une encre nanoparticulaire	41
I.1.4.3- Les encres à base de nanoparticules d'argent.....	44
I.1.5- Les supports utilisés en électronique imprimée.....	46
I.1.5- Les différents recuits possibles en électronique imprimée	48
I.2- Le procédé jet d'encre	50
I.2.1- Les différentes technologies du jet d'encre	50
I.2.2- Éjectabilité d'une goutte d'encre.....	52
I.2.3- Impact.....	55
I.2.4- Étalement des gouttes sur des supports non poreux	56
I.2.4.1- Les différentes phases d'étalement	56
I.2.4.2- Modélisation du diamètre maximal d'étalement.....	60
I.2.5- Séchage.....	61
I.2.5.1- Évolution du profil durant l'évaporation du solvant	61
I.2.5.2- Flux de convection au sein de la goutte	62
I.3- Modélisation du séchage de goutte de suspension colloïdale	64
I.3.1- Séchage d'une goutte de solvant pur	65
I.3.2- Séchage d'une goutte de suspension colloïdale.....	71
Conclusion	73
Bibliographie	74

Introduction

L'électronique imprimée est en développement depuis une quinzaine d'années. Elle apporte des solutions nouvelles et complémentaires à l'électronique conventionnelle dans le domaine de l'éclairage, du photovoltaïque et des dispositifs électroniques. Afin de fabriquer des composants électroniques, les procédés d'impression utilisés dans l'industrie graphique ont été détournés pour imprimer des encres fonctionnelles (conductrices, semi-conductrices, résistives, thermochromes...). Le procédé jet d'encre est bien adapté à l'impression de prototypes électroniques ou de pistes conductrices.

L'objectif de ce chapitre est de comprendre de manière approfondie l'ensemble des mécanismes gouvernant le fluide depuis l'éjection de la goutte jusqu'à son séchage sur le support à partir de la littérature publiée sur ce sujet. Dans une **première partie**, le domaine applicatif que constitue le secteur de l'électronique imprimée sera décrit et la sélection du procédé jet d'encre vis-à-vis des autres procédés d'impression sera justifiée. La **deuxième partie** traite plus spécifiquement du procédé jet d'encre et notamment des étapes du transfert d'encre : génération, éjection, impact, étalement, séchage. La **troisième partie** décrira et analysera les modèles qui décrivent et prédisent les différentes phases liées à l'impression jet d'encre.

I.1- L'électronique imprimée

I.1.1- Fabrication conventionnelle d'un dispositif électronique

L'électronique est devenue aujourd'hui incontournable dans notre vie quotidienne. Cela a débuté en 1947 par la fabrication du premier transistor, suivie en 1958 de la création du premier circuit intégré. Ces deux inventions ont révolutionné nos vies. Le besoin de puissance de calcul a poussé à la miniaturisation des composants électroniques et au développement du procédé de photolithographie. Aujourd'hui, l'industrie de la micro-électronique est une industrie performante et bien installée. Une loi empirique nommée « loi de Moore » a d'ailleurs prédit avec justesse que la densité des composants à la surface d'un circuit intégré double tous les deux ans (Rio 2010). Le procédé de photolithographie nécessite de nombreuses étapes représentées sur la Figure I.1 : (i) le wafer, support de silicium employé en microélectronique, est tout d'abord nettoyé chimiquement pour éliminer toutes les impuretés. (ii) une couche de dioxyde de silicium est ensuite déposée sur le wafer puis recouverte par spin-coating d'une couche composée d'un matériau photosensible. L'ensemble est exposé à la lumière UV à travers un masque représentant le motif à réaliser (dans le cas d'un système photo-soluble) ou son négatif (dans le cas d'un système photo-durcissant). Un solvant solubilise ensuite uniquement la couche photosensible qui a été exposée. Un flux de plasma arrache le dioxyde de silicium qui n'est plus protégé. La couche photosensible restante est enlevée et le wafer est recouvert d'un diélectrique. Ce procédé permet une grande précision de dépôt, avec des résolutions allant jusqu'à 15 nm (Dong et al. 2014). Néanmoins, les débits de production sont faibles : 100 plaquettes de 300 mm par heure (Rio 2010), c'est-à-dire environ 7 m²/h.

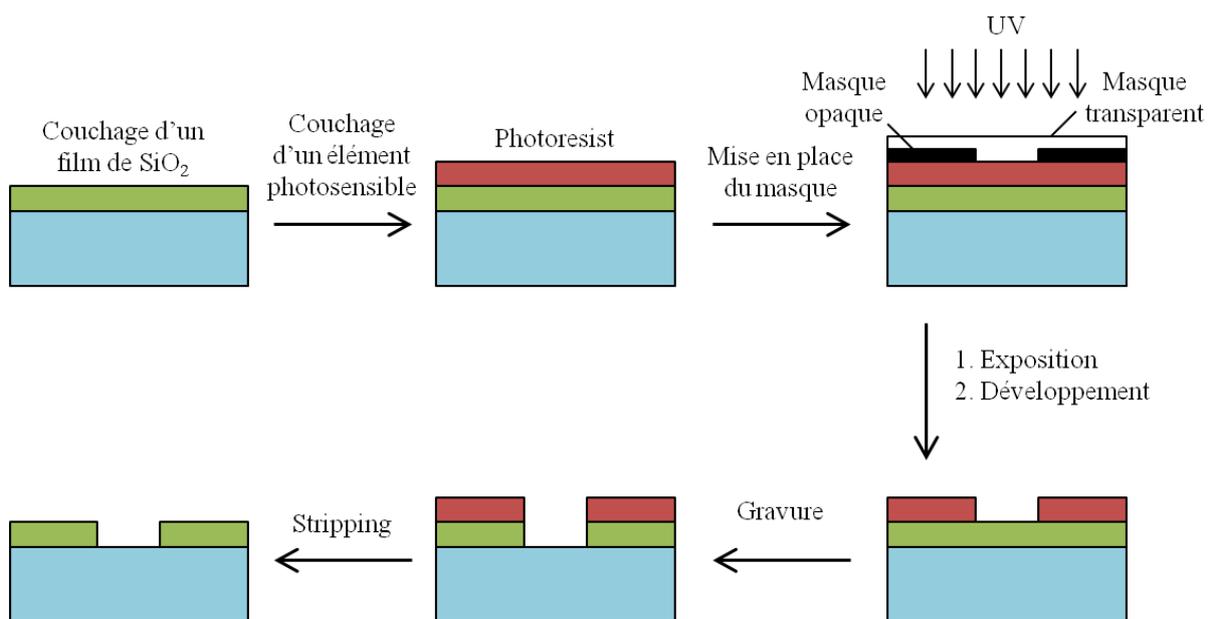


Figure I.1 : Représentation schématique du procédé de photolithographie (d'après (Sarter 2014))

I.1.2- Electronique imprimée : opportunités et défis

Le concept de l'électronique imprimée repose sur l'utilisation des procédés d'impression pour fabriquer des dispositifs électroniques constitués de structures multicouches. L'électronique imprimée est donc une approche additive qui permet de fonctionnaliser de grandes surfaces à un faible coût grâce à la haute productivité des procédés d'impression. L'électronique imprimée n'a toutefois à ce jour pas vocation à remplacer l'électronique conventionnelle. En effet, l'électronique imprimée, qui ne compte qu'environ une quinzaine d'année de développement derrière elle, propose des performances moindres en comparaison à la microélectronique qui utilise de très petites surfaces incluant une haute densité de composants. L'intérêt porté à l'électronique imprimée s'explique également par les nouvelles possibilités d'intégration qu'elle offre notamment grâce à l'utilisation de supports flexibles. La Figure I.2 illustre de manière quantitative l'évolution de l'intérêt porté à ce secteur depuis les années 2000. En 2016, ce sont plus de 3000 articles ou articles de synthèse qui ont été publiés sur la thématique de l'électronique imprimée et plus de 27 000 articles ou articles de synthèse ont vu le jour durant ces 16 dernières années. L'intérêt pour l'électronique imprimée utilisant des encres à base d'argent est moindre (~ 1500 articles ces 16 dernières années) mais croît chaque année.

Le Tableau I.1 synthétise les grands axes de développement de l'électronique imprimée ainsi que les tendances prospectives pour les prochaines années à venir. Les principaux domaines prometteurs pour l'électronique imprimée sont le photovoltaïque organique, les afficheurs souples, l'éclairage OLED, les composants électroniques et les circuits intégrés intelligents. L'électronique imprimée a un fort potentiel de développement dans ces domaines grâce à sa cadence de production plus élevée que celle de la photolithographie. Les supports imprimables sont variés et peuvent notamment être flexibles. Dans ce cas, on parle d'électronique flexible. De plus, les procédés d'impression sont additifs : on ne dépose l'encre fonctionnelle que là où elle est nécessaire alors que la photolithographie est ablative, ce qui implique une consommation importante de matière première et par conséquent un traitement spécifique des déchets

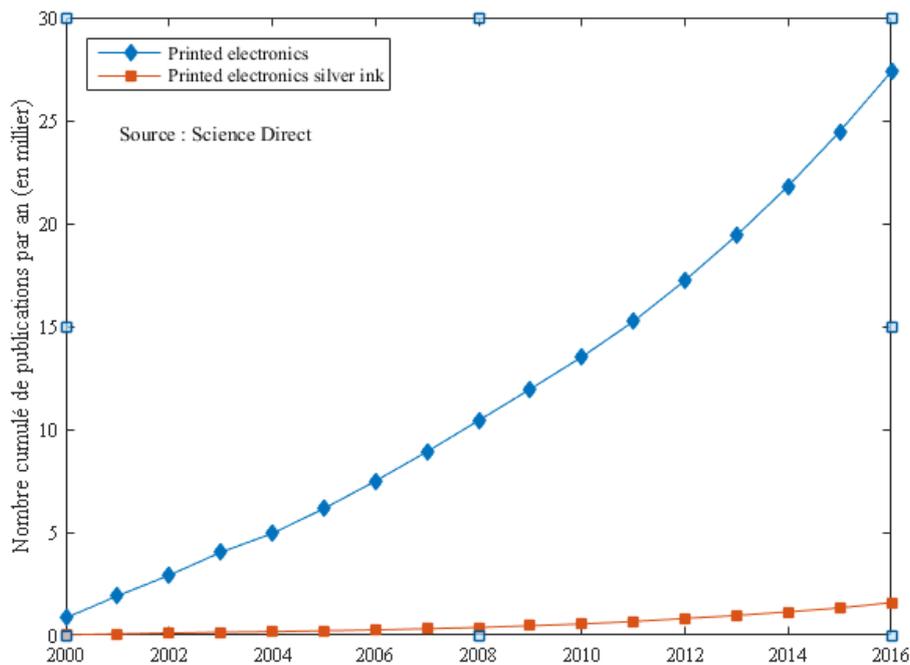


Figure I.2 : Évolution du nombre d'articles et d'article de synthèse concernant l'électronique imprimée entre 2000 et 2016

Tableau I.2 compare les avantages et les inconvénients de ces deux procédés.

L'impression de composants électroniques est en plein essor : IDTechEx prévoit que le marché de l'électronique flexible, organique et imprimée devrait grandir de 26.54 milliard à 69.03 milliard de dollars entre 2016 et 2026 (Das et Harrop 2016). La plupart des composants fabriqués en électronique imprimée seront flexibles en 2019 et une intégration généralisée après 2023 est prédite. De nombreux défis sont à relever, comme les problèmes liés à la flexibilité, au vieillissement des matériaux dans les systèmes et l'augmentation des performances. Relever ces défis permettra à l'électronique imprimée de s'inscrire dans la tendance du « tout connecté »

Tableau I.1 : Feuille de route des principaux domaines de l'électronique imprimée depuis 2015 (OE-A, 2015)

	Avant 2015	2016-2018	2019-2022	Après 2023	Illustrations
OLED	Modules rigides B2B et B2C	Module flexible	Production de masse de module flexible	Intégration généralisée	 → 
Photo Voltaire	Chargeur, lampe solaire, installation architectural	Charge mobile, économie d'énergie, spécialisation dans le BIPV et le BAPV	Charge mobile, contrôle de l'économie d'énergie pour l'« internet of everything » intégration aux bâtiments, panneau hors réseau moyen	BIPV bien intégré, panneau hors réseau grand et industriel, connexion au réseau	 → 
Appareil flexible	Télé OLED courbé, appareil (mobile ou non) OLED flexible, liseuse, intégration aux vêtements	Appareil modelé, appareil souple (semi-) transparent, Télé OLED	Appareil OLED pliable et portable, Appareil roulant (semi-) transparent	Appareil extensible, TV OLED roulant, électronique électronique roulant	 → 
Composants Électronique	Batterie primaire, mémoire pour protéger les marques, films conducteur transparent en ITO, et capteur de pression	Batterie rechargeable, capteur de pression transparent, capteur de pression sans ITO flexible et couvrant une large zone	Batterie multi-cellule, mémoire lisible sans fil, puce logique imprimée, capteur de pression et de mouvement souple et sans ITO	Batterie directement imprimée, appareil intelligent passif ou actif intégré, capteur de pression et de mouvement entièrement intégré	 → 
Circuit intégré Intelligent	Vêtement avec capteur intégré, antivol, capteur de température intelligent pour étiquette, système imprimé	Capteur NFC pour étiquette, packaging intelligent, système intégré aux vêtements	Système intelligent pour l'« internet of everything », étiquette intelligente NFC/RFID, Service de santé bas coût à la maison	Vêtement OLED, système de santé jetable, capteur sans fil pour bâtiment intelligent	 → 

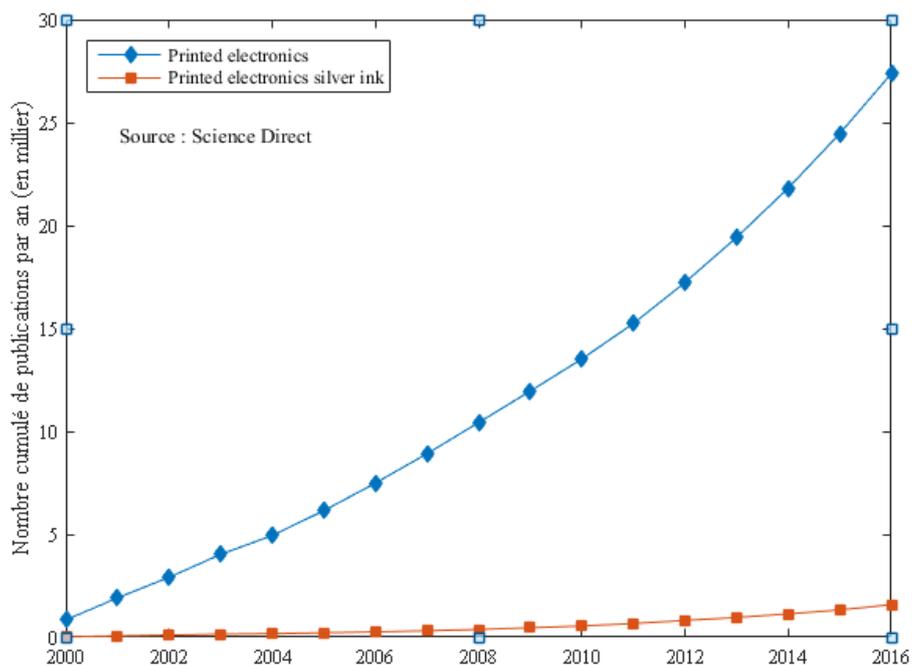


Figure I.2 : Évolution du nombre d'articles et d'article de synthèse concernant l'électronique imprimée entre 2000 et 2016

Tableau I.2 : Comparaison des avantages et des inconvénients de l'électronique imprimée et de l'électronique conventionnelle

	Électronique imprimée	Électronique conventionnelle
Surface couverte	+	--
Coûts	-	++
Performance	-	++
Consommation de matière	-	++
Consommation d'énergie	-	++
Cadence de production	+	-
Support flexible	oui	non

I.1.3- Comparatif des différents procédés d'impression pour l'électronique imprimée

Les procédés d'impression sont largement employés dans le domaine de l'édition et des emballages. Ils permettent aussi d'imprimer des encres actives pour fabriquer un imprimé fonctionnel, comme par exemple des composants électroniques. L'électronique imprimée a détourné les procédés d'impression traditionnels pour les adapter à ses exigences et à ses besoins. Une vue d'ensemble et un comparatif de ces procédés sont proposés dans les paragraphes suivants. Des descriptions détaillées des fonctionnements de chaque procédé d'impression se trouvent dans les ouvrages de Kipphan (2001) et de Prudenziati et Hormadaly (2012) ainsi que dans l'article de synthèse de Khan et al. (2015). Les descriptions de ces deux dernières références sont orientées vers l'impression de composants électroniques. Le Tableau I.3 résume les principales caractéristiques des procédés d'impression et le Tableau I.4 compare les avantages et les inconvénients de chaque procédé.

Jet d'encre

Le procédé jet d'encre étant le procédé utilisé dans notre étude, une étude plus approfondie des différentes technologies associées sera proposée dans le paragraphe I.2.

Le procédé jet d'encre est un procédé numérique, c'est-à-dire que la forme imprimante utilisée est virtuelle. Les données sont directement interprétées pour générer un imprimé sans passer par la fabrication d'une forme imprimante physique. Cela permet de changer de motif à chaque impression sans manutention ni temps de calage. De plus, le procédé jet d'encre peut utiliser une grande variété d'encres (voir paragraphe I.1.4) et de supports (voir paragraphe I.1.5)

Grâce à l'absence de forme imprimante physique, le prototypage de composants électroniques est simple et peu coûteux. L'impression d'étiquettes RFID (Khan et al. 2016) ainsi que d'antennes radio-fréquence (McKerricher et al. 2016) sont réalisables en jet d'encre. L'électronique imprimée permet de remplacer l'ITO en imprimant des électrodes transparentes par jet d'encre (Hermerschmidt et al. 2016; Ye et al. 2017) pour fabriquer des OLED par exemple (Verma et al. 2016). L'impression de capteurs est également possible : capteur de gaz (Paragua Macuri 2016), capteur tactile (Qin et al. 2017) etc.

Sérigraphie

En sérigraphie, la forme imprimante, appelée écran, est une toile synthétique tendue sur un cadre. Une partie des mailles est obstruée à l'aide d'une émulsion. L'écran est encré, une racle cisaille l'encre et force son passage à travers les mailles. Les encres sérigraphiques sont rhéofluidifiantes. Leur viscosité doit être élevée (environ 50 Pa.s) au repos pour ne pas traverser les mailles de l'écran sous la seule action de la gravité. Sous l'effet du cisaillement et de la pression appliquée par la racle, la viscosité de l'encre diminue pour pouvoir s'écouler au travers de l'écran. La Figure I.3 schématise le fonctionnement d'une presse sérigraphique.

La sérigraphie est actuellement le procédé le plus employé en électronique imprimée. La couche d'encre déposée en sérigraphie peut atteindre 100 μm , ce qui permet, par exemple, d'obtenir des lignes conductrices à conductivité élevée ($3,3 \cdot 10^7$ S/m (Shin et al. 2009)). La possibilité d'imprimer des transistors entièrement en sérigraphie a été démontrée par de nombreux auteurs (Noguchi et al. 2007; Young-Jin et Woon-Seop 2011). Des encres sérigraphiques sont formulées pour imprimer des électrodes transparentes dans le but de remplacer l'ITO. Hoeng et al. (2017) ont formulé une encre à base de nanofibrilles de cellulose et de nanofils d'argent et ont obtenu une transparence de 74.8% (500 nm) après impression sérigraphique. Zhang et al. (2017) ont imprimé un capteur de contrainte mécanique par sérigraphie en utilisant une encre à base de carbone. Cette méthode de fabrication du capteur fournit une solution à l'industrie aéronautique permettant une mesure de déformation sur toute la surface d'un avion. D'autres types de capteurs sont imprimables comme des capteurs d'humidité (Debéda et al. 2015), des capteurs de méthane (Lu et al. 2016), de phosphate (Cinti et al. 2016) et des capteurs biomédicaux détectant le glucose, le galactose, certaines protéines ou vitamines (Hughes et al. 2016), etc. L'industrie photovoltaïque utilise la sérigraphie depuis 40 ans pour métalliser avec une pâte d'argent la face avant des cellules permettant l'extraction du courant (Thibert 2014). La sérigraphie permet aussi la réalisation de batteries Li-ion : El Baradai (2014) montre le potentiel de ce procédé en utilisant la cellulose comme substrat.

La sérigraphie est un procédé simple à mettre en œuvre, flexible et peu coûteux (Prudenziati et Hormadaly 2012). Néanmoins, la nécessité de fabriquer un écran et la faible résolution des imprimés ($> 100 \mu\text{m}$) sont les inconvénients majeurs de la sérigraphie vis-à-vis du procédé jet d'encre.

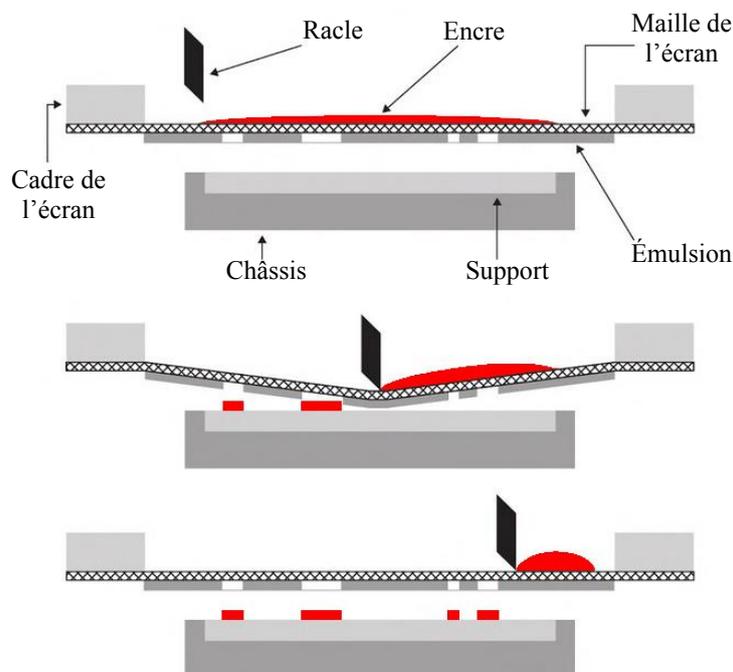


Figure I.3 : Schéma représentant le principe de dépôt d'une presse sérigraphique

Flexographie

En flexographie, le motif à imprimer est constitué par les reliefs d'un cliché en polymère souple. L'encre est déposée sur le cliché par l'intermédiaire d'un cylindre alvéolé appelé anilox situé contre le réservoir d'encre. Les alvéoles de l'anilox sont de tailles identiques et disposées de manière régulière sur la surface en respectant une linéature donnée. Leur taille et leur répartition doivent être en accord avec l'épaisseur d'encre et la résolution souhaitées. L'encre est ensuite transférée sur le support par l'intermédiaire d'un cliché représentant la forme à imprimer. La Figure I.4 représente le fonctionnement d'une unité d'impression flexographique.

La flexographie permet d'imprimer une grande variété de supports : la faible pression entre le cylindre porte cliché et le cylindre de contre pression ne le détériore pas. Il est donc possible d'imprimer des supports rigides ou souples et des supports de rugosité variable, d'où l'intérêt de la flexographie pour l'électronique imprimée. Des études portent sur la possibilité d'imprimer à haut rendement des cellules photovoltaïques par flexographie (Thibert et al. 2016; Lorenz et al. 2016). La faible viscosité (10-500mPa.s) nécessaire au procédé ne permet pas toujours d'avoir des encres à fortes concentrations en matériaux actifs. De plus, les impressions flexographiques présentent une épaisseur hétérogène, qui peut nuire à l'obtention de hauts niveaux de conductivité électrique.

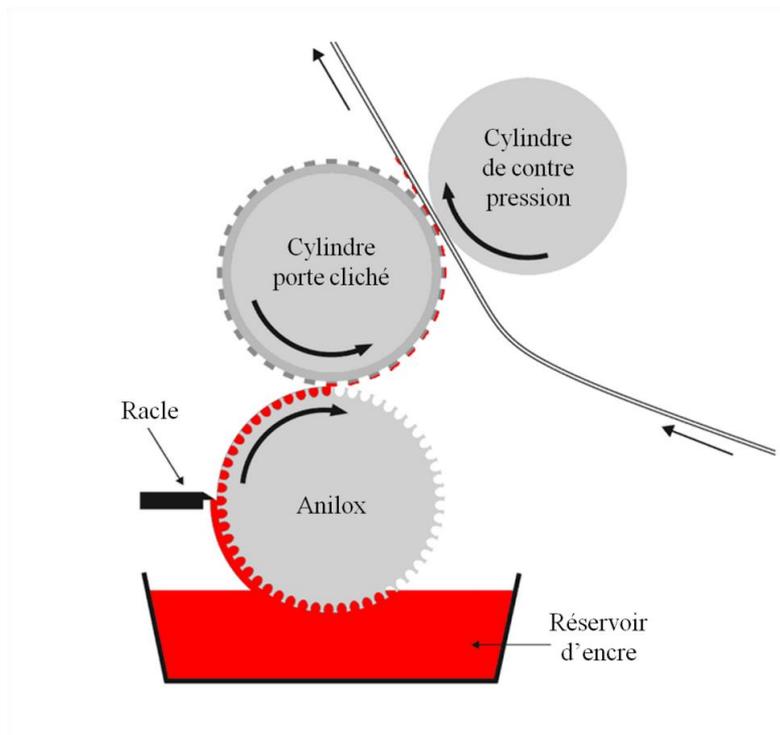


Figure I.4 : Schéma représentant le fonctionnement du procédé flexographie

Héliogravure

L'héliogravure est un procédé d'impression directe. La première étape est d'encre le cylindre sur lequel est gravée la forme imprimante. Une racle élimine le surplus d'encre pour que seules les alvéoles gravées soient remplies. La deuxième étape consiste à transférer l'encre sur le support au moyen d'un cylindre de contre-pression qui le maintient contre le cylindre gravé. La fabrication de la forme imprimante est une étape cruciale : le cylindre en acier est recouvert d'une couche de cuivre par électrodéposition puis poli pour obtenir un diamètre déterminé. Une gravure électromécanique ou laser est ensuite appliquée pour obtenir des alvéoles microscopiques représentant le motif à imprimer. Par la suite, une fine couche de chrome est déposée pour donner au cylindre une surface résistante aux rayures et à l'abrasion que provoque la racle durant l'impression. L'héliogravure est communément employée dans l'industrie graphique pour les longs tirages (> 500 000 exemplaires). La Figure I.5 représente le fonctionnement d'une unité d'impression d'héliogravure.

L'héliogravure a un potentiel économique très intéressant pour l'électronique imprimée. Ce procédé est capable d'imprimer de grandes surfaces à très grande vitesse (jusqu'à 100 m/min). Dans le domaine de l'électronique imprimée, l'héliogravure a été identifiée pour imprimer des semi-conducteurs organiques pour OLED, des cellule photovoltaïques, des transistors à couche mince et des batteries (Hamsch et al. 2010; Prudenziati et Hormadaly 2012). Néanmoins, tous les supports ne sont pas compatibles avec l'impression en héliogravure, ils doivent résister à la pression exercée lors du transfert d'encre. De plus, les lignes imprimées en héliogravure ont des bords dentelés et une épaisseur irrégulière, ce qui peut nuire aux propriétés fonctionnelles des encres.

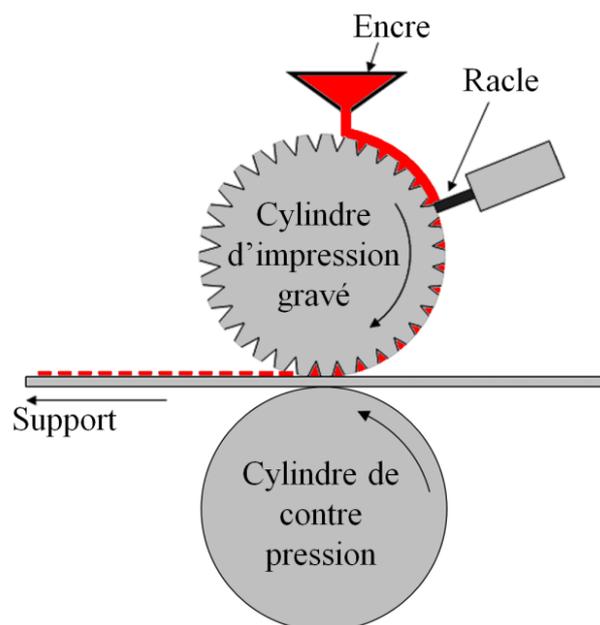


Figure I.5 : Schéma représentant le procédé héliogravure (d'après (Sung et al. 2010))

Offset

Le procédé offset repose sur l'antagonisme eau/encre. La forme imprimante est une plaque, constituée de zones hydrophiles et de zones hydrophobes, maintenue sur un cylindre nommé cylindre porte-plaque. La plaque est d'abord mouillée par une solution aqueuse qui se dépose sur les zones hydrophiles. La plaque est ensuite encrée : l'encre à base d'huile se dépose uniquement sur les zones hydrophobes car elle est repoussée par la solution de mouillage située sur les zones hydrophiles. L'encre est reportée sur le blanchet puis sur le support. La Figure I.6 représente le mécanisme d'encrage de la plaque offset ainsi que le fonctionnement du procédé.

Les atouts majeurs de ce procédé pour l'électronique imprimée sont des résolutions élevées (jusqu'à 10 μm) ainsi que de hautes vitesses (jusqu'à 15m/min). Néanmoins, une faible épaisseur (1 à 2 μm) est déposée en un seul passage. Pour les lignes conductrices, il est donc nécessaire de faire plusieurs passages pour obtenir des épaisseurs permettant d'atteindre des conductivités suffisantes. De plus, les encres organiques sont peu employées car elles doivent avoir des propriétés rhéologiques complexes difficiles à maîtriser (viscosité élevée (5 à 50 Pa.s) et caractère viscoélastique). Pour avoir de telles propriétés, l'ajout de résines est généralement requis et ces dernières peuvent réduire les performances électriques visées. Une autre problématique vient de la présence d'eau dans le procédé qui peut détériorer le matériau fonctionnel présent dans l'encre. Cet inconvénient pourrait être évité en utilisant l'offset sans mouillage qui repose sur le mouillage compétitif de zones de la plaque offset ayant chacune une énergie de surface différente. Des résolutions de 2.5 μm sont atteintes grâce à ce procédé.

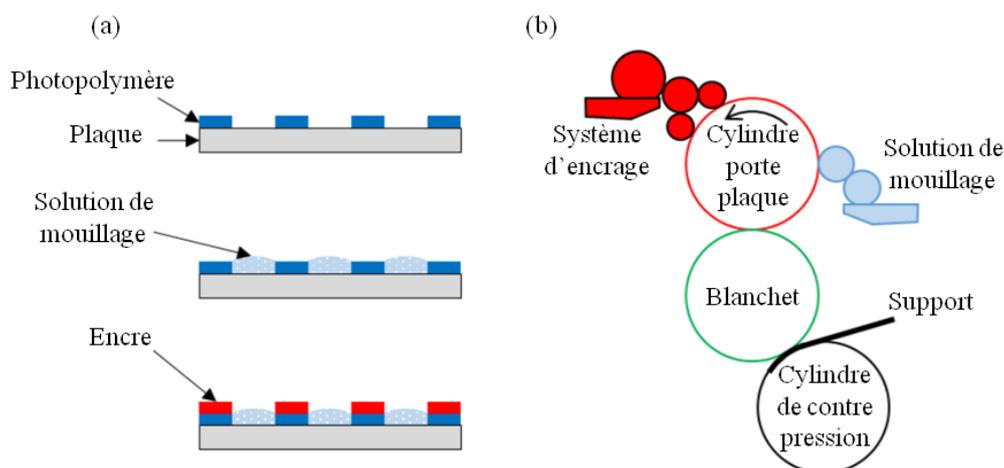


Figure I.6 : (a) Mécanisme d'encrage de la plaque offset et (b) schéma représentant le procédé offset (d'après (Sette 2014))

Tableau I.3 : Principales caractéristiques des différents procédés d'impression

Paramètres	Héliogravure	Offset	Flexographie	Sérigraphie	Jet d'encre
Résolution (μm)	50-200	20-50	30-80	30-100	15-100
Épaisseur (μm)	0.02-12	0.6-2	0.17-8	3-30	0.01-0.5
Vitesse d'impression (m/min)	8-100	0.6-15	5-180	0.6-100	0.02-5
Viscosité de l'encre (Pa.s)	0.01-1.1	5-2	0.01-0.5	0.5-5	0.001-0.1
Tension superficielle de l'encre (mN/m)	41-44	n.a.	13.9-23	38-47	15-25
Nature de l'encre	Aqueuse, solvant	Huile, photopolymérisable	Aqueuse, solvant, photopolymérisable	Aqueuse, solvant, photopolymérisable	Aqueuse, solvant, photopolymérisable
Contact entre la forme imprimante et le support	Avec	Avec	Avec	Avec	Sans
Forme imprimante physique	Oui	Oui	Oui	Oui	Non

Tableau I.4 : Avantages et inconvénients des différents des procédés d'impression vis-à-vis de l'électronique imprimée

Procédé	Avantages	Inconvénients
Jet d'encre	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Impression sans contact ▪ Grande variété de supports ▪ Grande variété d'encres ▪ Résolution satisfaisante ($20\mu\text{m}$) ▪ Forme imprimante numérique 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Épaisseur déposée faible ▪ Gouttes satellites pouvant détériorer le motif
Sérigraphie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Simplicité du procédé ▪ Dépôt d'épaisseur élevée (jusqu'à $100\mu\text{m}$) ▪ Bon rendement ▪ Grande variété d'encres ▪ Automatisation aisée 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Faible résolution ($100\mu\text{m}$)
Flexographie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Grande variété de supports (rigide/flexible, plan/rugueux) ▪ Épaisseur déposée ($6\text{ à }8\mu\text{m}$) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Halo sur les bords (hétérogénéité de l'épaisseur déposée)
Héliogravure	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Très bon rendement 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Peu de supports adaptés ▪ Bords des lignes dentelés ▪ Épaisseur de lignes hétérogène
Offset	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Excellente résolution ($10\mu\text{m}$) ▪ Bon rendement 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Épaisseur déposée faible ($1\text{ à }2\mu\text{m}$) en un seul passage ▪ Propriétés viscoélastiques des encres ▪ Présence d'eau qui peut détériorer le matériau fonctionnel (inconvénient inexistant en offset sans mouillage)

Chaque procédé d'impression possède des atouts et des freins vis-à-vis de leur utilisation pour l'impression de composants électroniques. Le Tableau I.5 dresse un comparatif des performances atteintes dans le cas de la fabrication de transistors à couche mince (TFT) imprimés par ces différents procédés. Un focus a été réalisé spécifiquement sur les TFTs car parmi l'ensemble des composants électroniques imprimables, ce sont des composants de base nécessitant des étapes de superpositions et de repérage précis des couches. Chang et al. (2017) ont écrit un article de synthèse comprenant de nombreux comparatifs de performances de composants électroniques imprimés.

Tableau I.5 : Comparatif des transistors à couche mince (TFT) imprimés. Acronymes : SNCNT (nanotube de carbone à simple paroi), AgNW (nanofil d'argent), PFDD (poly(9,9-di-n-dodecylfluorene))

Procédé d'impression	Matériau semi-conducteur	Support	Mobilité (cm ² /(V.s))	Ratio on/off (log10)	Tension de seuil (V)	Référence
Sériographie	SWCNT	PET	3.9	4	-	(Cao et al. 2016)
Sériographie	AgNW	PET	33.8	3	-2	(Liang et al. 2016)
Jet d'encre / Héliogravure	PFDD-SWCNT	PET	6	4	-2.5	(Homenick et al. 2016)
Jet d'encre	CYTOP TM	AlO _x :Nd	4.9	9	-8.4	(Li et al. 2016)
Jet d'encre	FS0096 (Flexink)	PEN	0.01	-	-14	(Sowade et al. 2016)
Flexographie	In ₂ O ₃	PI	8	-	-	(Leppäniemi et al. 2015)
Héliogravure	SWCNT	PET	-	3	4	(Kim et al. 2016)
Héliogravure	TEC-IJ-010 (InkTec Co. Ltd.)	PET	0.2	6	-12.7	(Kim et al. 2017)

I.1.4- Les encres conductrices pour le jet d'encre

I.1.4.1- Les différents types d'encres

Le jet d'encre est un procédé basé sur l'éjection d'une encre à travers des buses. Cela nécessite des encres avec des propriétés rhéologiques et physico-chimiques spécifiques. La viscosité, la tension superficielle, la taille des particules et la stabilité colloïdale sont quatre propriétés cruciales. Comme démontré dans l'étude adimensionnelle de l'éjectabilité (paragraphe I.2.2), ces propriétés entrent directement en jeu dans le processus d'éjection de la goutte d'encre. Deux principaux types d'encre peuvent être différenciés dans le contexte de l'électronique imprimée :

- Les encres métalliques, qui se divisent en quatre sous-types : les encres à base de nanoparticules, les encres à base de sels métalliques (ou MOD : Metallo-organic decomposition), les encres catalytiques et les encres basées sur une réaction d'oxydo-réduction.
- Les encres organiques, qui se divisent en deux sous-types : les encres à base de polymères conducteurs et les encres à base de carbone.

Les mécanismes de conduction de ces deux types d'encre sont différents. En effet, la bande de valence des métaux se superpose en partie avec la bande de conduction. Ainsi, les électrons se déplacent d'atome en atome et ainsi conduisent l'électricité. Le mécanisme de conduction pour les encres organiques est différent : un électron de la bande de valence d'une molécule organique devra absorber de l'énergie pour atteindre la bande de conduction et se déplacer. L'écart entre la bande de valence et la bande de conduction est appelé *gap*. Les électrons d'une molécule organique peuvent s'y déplacer si cette dernière est conjuguée. Une molécule conjuguée présente des liaisons π délocalisées entre ses atomes. La Figure I.7 représente la molécule de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) utilisé comme conducteur en électronique imprimée. Cette molécule est conjuguée car la présence des doubles liaisons (c'est-à-dire une liaison σ et une liaison π) permet aux électrons de se déplacer sur les liaisons représentées en rouge. Le *gap* est plus ou moins important selon la conjugaison de la molécule. En effet, plus une molécule est conjuguée, plus le *gap* est faible. C'est pourquoi certains polymères sont isolants (pas de liaisons π délocalisées) et d'autres peuvent conduire l'électricité (nombreuses liaisons π délocalisées). Le déplacement des électrons peut être facilité par le dopage : des ions sont ajoutés et donnent des niveaux d'énergie intermédiaires entre la bande de valence et celle de conduction, facilitant ainsi le passage de l'électron d'une bande à l'autre. La différence entre métaux, polymères conjugués et polymères conjugués dopés est représentée sur la Figure I.8.

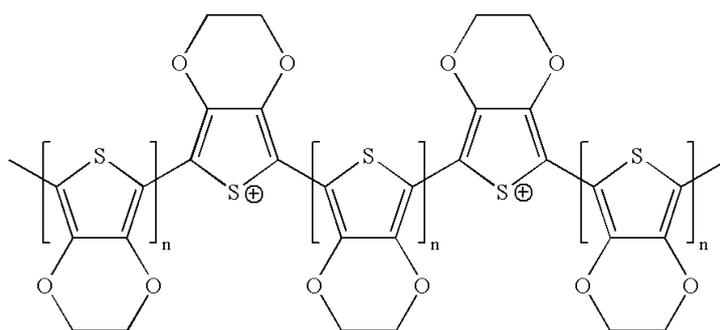


Figure I.7 : Représentation de la molécule de PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)). Les électrons de cette molécule sont capables de se déplacer sur les liaisons conjuguées.

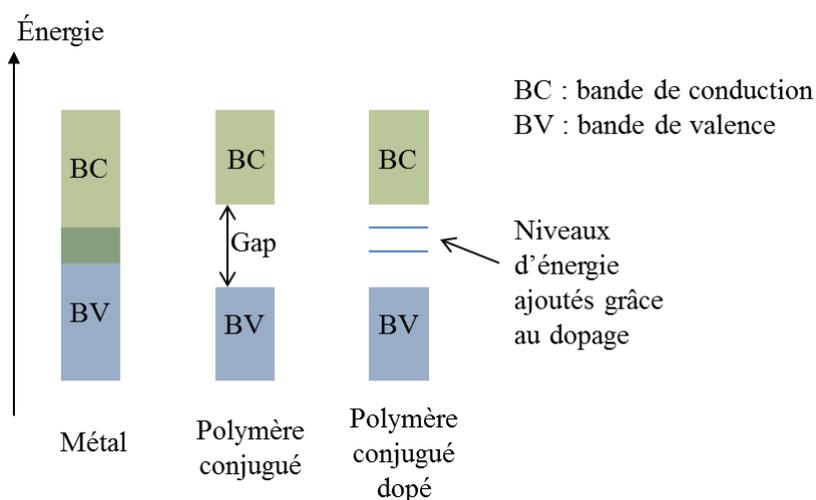


Figure I.8 : Diagramme de bandes représentant la différence entre métaux et polymères conducteurs (d'après Attias (2002))

I.1.4.1.1- Les encres métalliques

Les encres métalliques sont majoritairement employées pour fabriquer des pistes conductrices. Le Tableau I.6 résume les caractéristiques majeures des différents types d'encres métalliques développées à ce jour. Un paragraphe dédié par type d'encre décrira ensuite plus précisément les spécificités de chacune d'entre elle.

Tableau I.6 : Résumé des caractéristiques des différentes encres métalliques trouvées dans la littérature (Chen et al. 2015)

	Température de frittage	Stabilité de l'encre (bouchage des buses)	Conductivité
Encre à base de nanoparticules	$150^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$	Faible	31.10^6 S.m^{-1} (Kamyshny et al. 2005)
Encre à base de sels métalliques	$70^{\circ}\text{C} < T < 130^{\circ}\text{C}$	Bonne	$6.3.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ (Valeton et al. 2009)
Encre catalytiques	$25^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$	Excellente	$12.7.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ (Byeon et Roberts 2012)
Encre redox	Température ambiante	Excellente	$8.33.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ (Kao et al. 2011)

Les encres à base de nanoparticules

Les encres à base de nanoparticules sont le plus souvent employées pour fabriquer des lignes conductrices et des électrodes. Dans ce type d'application, un niveau élevé de conductivité électrique du motif imprimé est souvent recherché. Grâce à la haute conductivité des métaux (cuivre, argent, or, etc.), l'utilisation de nanoparticules métalliques est très répandue (Kim et Moon 2005; Kamyshny et

al. 2005; Lee et al. 2005; Perelaer et al. 2006, 2008; van Osch et al. 2008; Balantrapu et al. 2010; Jung 2011; Polavarapu et al. 2011; Zhang et al. 2011; Shankar 2012; Woo et al. 2013; Petukhov et al. 2014). Des particules de dimensions nanométriques sont utilisées pour que l'encre puisse être éjectée à travers les buses jet d'encre, qui ont un diamètre de l'ordre de la dizaine de micromètres (20-100 μm). Pour éviter l'obstruction de ces buses, la taille des particules contenues dans l'encre ne doit pas excéder le cinquième du diamètre des buses (Prudenziati et Hormadaly 2012). Par ailleurs, l'utilisation de nanoparticules permet de réduire la température de fusion des métaux utilisés. En effet, en dessous d'une certaine taille, la température de fusion chute drastiquement (*Figure I.9*) (Xiong et al. 2011; Cauchois et al. 2014). Une température de recuit plus faible pourra donc être employée (entre 150 et 400 $^{\circ}\text{C}$), ce qui permettra l'utilisation de supports qui ne tolèrent pas de hautes températures, comme par exemple le PEN ($T_g = 122^{\circ}\text{C}$) ou le PET ($T_g = 77^{\circ}\text{C}$). Néanmoins, l'utilisation des nanoparticules présente plusieurs désavantages :

- la surface spécifique d'une particule est élevée ce qui la rend plus sensible à l'oxydation qu'une particule de grande taille. Cela n'est pas contraignant pour l'argent ou l'or qui ont un degré d'oxydation faible contrairement au cuivre qui s'oxyde facilement.
- les nanoparticules s'agrègent facilement entre elles. Cela peut perturber l'impression des lignes en détériorant l'éjection des gouttes d'encre. De plus, l'homogénéité de la répartition des particules est réduite par leur agrégation. Cela impacte les propriétés de conduction des motifs imprimés. Pour ces deux raisons, les suspensions de nanoparticules doivent être stabilisées.

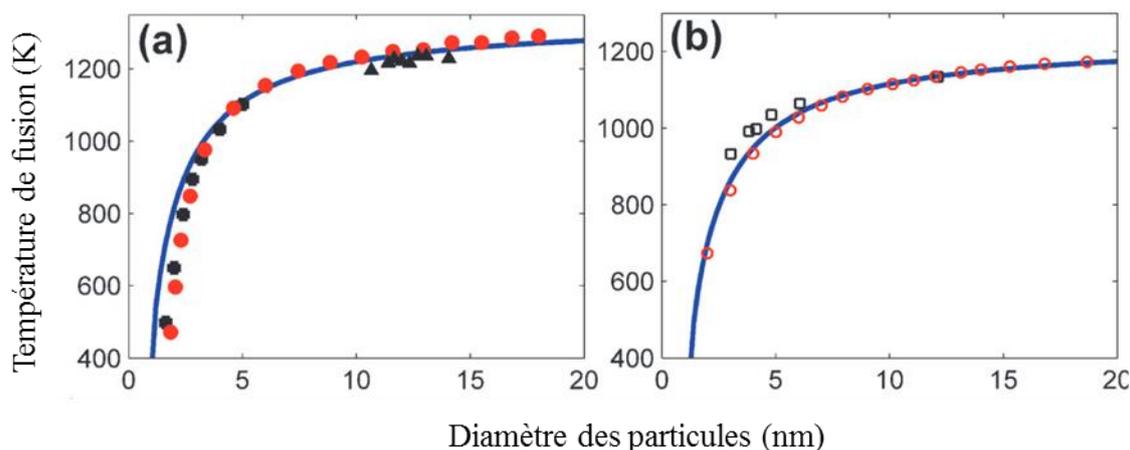


Figure I.9 : Dépendance de la température de fusion en fonction la taille des particules utilisées. (a) Or (b) Argent. Les points sont des résultats expérimentaux et les courbes représentent les résultats d'une simulation. (d'après de (Xiong et al. 2011))

Les encres à base de sels métalliques ou MOD (Metallo-Organic Decomposition)

Les encres MOD possèdent une forte concentration de sels métalliques dissous dans un solvant organique ou aqueux. Après impression, un recuit provoque la décomposition des sels et leur

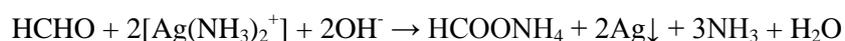
transformation en métaux conducteurs. Le sel le plus employé est un complexe d'argent. Wu et al. (2011) ont réussi à formuler une encre qui, après impression et traitement thermique à basse température (100°C), a une conductivité de l'ordre de $7.3.10^6 \text{ S.m}^{-1}$. De même, Valetton et al. (2009) ont recuit une encre composée de sel d'argent avec un traitement UV et obtiennent une conductivité de $6.3.10^6 \text{ S.m}^{-1}$. Des sels de cuivre peuvent être également employés : Araki et al. (2013) en utilisent dans leur encre et après recuit photonique, ils obtiennent une conductivité de $1.8.10^6 \text{ S.m}^{-1}$.

Les encres catalytiques

Les encres catalytiques utilisent la réduction d'un agent chimique pour transformer des ions métalliques en métaux. Ce procédé implique (i) de préparer la surface, (ii) de l'activer en déposant des catalyseurs métalliques par le procédé jet d'encre et (iii) de tremper la surface dans un bain d'électrolyte. Lors du trempage, une réaction d'autocatalyse a lieu entre les ions métalliques contenus dans l'électrolyte et le catalyseur fixé sur la surface, créant un film métallique (Garcia et al. 2010; Kränzlin et al. 2012). Le palladium est souvent employé comme catalyseur pour créer des pistes conductrices en cuivre (Garcia et al. 2010; Zabetakis et Dressick 2012). À cause du prix élevé du palladium, Byeon et Roberts (2012) l'ont remplacé avec succès par de l'argent et obtiennent une conductivité de $12.7.10^6 \text{ S.m}^{-1}$. L'épaisseur du motif imprimé est contrôlée par le temps de la réaction d'autocatalyse.

Les encres utilisant une réaction d'oxydo-réduction

Pour créer un film métallique à température ambiante, il est possible d'éjecter séparément par le procédé jet d'encre une solution d'ions métalliques et une solution d'agent réducteur. Quand les deux solutions entrent en contact, une réaction d'oxydoréduction a lieu et transforme les ions métalliques en métal pour former un film. Kao et al. (2011) ont imprimé une solution contenant un complexe de diamine argent $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ sur une solution de formaldéhyde pour créer une électrode en argent. La réaction d'oxydoréduction est :



De même, Bidoki et al. (2007) ont imprimé des antennes et des motifs capacitifs en associant de l'acide ascorbique et une solution de nitrate d'argent. L'épaisseur du motif imprimé est contrôlée par la concentration en ions métalliques.

1.1.4.1.2- Les encres organiques

Les encres à base de polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont largement employés pour certains dispositifs électroniques tels que les batteries et les afficheurs OLED (Organic Light-Emitting Diode). De tous les polymères conducteurs, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) est le plus prometteur car sa conductivité

est élevée par rapport aux autres (jusqu'à 1418 S/cm). Il est facile à mettre en œuvre et stable en solution aqueuse avec le polystyrène sulfonate (PSS). D'autres polymères comme la polyaniline (PAni) et le polypyrrole (PPy) sont aussi largement utilisés. Le Tableau I.7 résume les résultats obtenus dans la littérature avec les différentes encres à base de polymères conducteurs. La Figure I.10 représente les formules chimiques des polymères conducteurs présentés dans ce paragraphe.

Tableau I.7 : Composition et performance électrique des encres à base de polymères

Référence	Polymère conducteur	Additif	Conductivité (S/cm)
(Fan et al. 2014)	PEDOT	Triéthylène glycol	~ 900
(Feng et al. 2014)	PPy	Oxide de graphite	12.50 - 22.22
(Xu et al. 2014)	PAni	Graphène	0.29 – 3.67
(Kim et al. 2011)	PEDOT:PSS	DMSO, Ethylène glycol	389 - 1418
(Weng et al. 2011)	PPy	Surfactants	0.69 – 4.95
(Rozlosnik 2009)	PEDOT	PSS	400 - 600
(Ngamna et al. 2007)	PAni	APS/DBSA	0.004 – 0.03

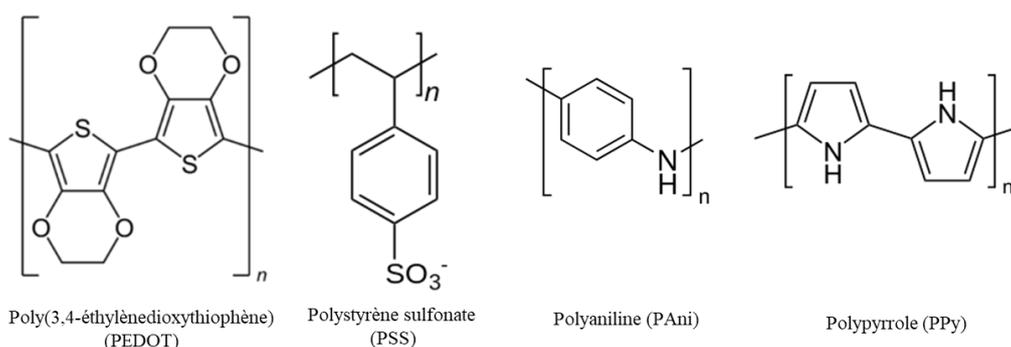


Figure I.10 : Formules chimiques des principaux polymères conducteurs

Les encres à base de carbone

Les encres à base de carbone utilisent plusieurs formes de particules de carbone comme matériaux conducteurs : le graphite, le graphène, les nanotubes de carbone, le noir de carbone et les fullerènes (Figure I.11a). Le graphite est employé comme conducteur dans des anodes de batteries (Beneventi et al. 2014). Le graphène et les nanotubes de carbone permettent d'imprimer des électrodes transparentes ou des électrodes pour des transistors et des capteurs. Les nanotubes de carbone sont constitués de couches de graphène enroulées de manière à former un cylindre. Ils peuvent être synthétisés sous différentes formes : monofeuillets (SWCNT) ou multifeuillets (MWCNT). Pour formuler une encre à base de graphènes ou de nanotubes de carbone éjectable, il faut augmenter sa stabilité colloïdale par l'ajout d'un surfactant ou en modifiant chimiquement la surface de la particule. L'utilisation de nanocellulose pour stabiliser les nanotubes de carbone est de plus en plus reportée dans la littérature

(Hoeng et al. 2016). Le Tableau I.8 résume les résultats obtenus avec les différentes encres à base de carbone.



Figure I.11 : Structures moléculaires des différentes formes de carbone

Tableau I.8 : Composition et performance électrique des encres à base de carbone

Référence	Matériaux utilisés	Solvant	Additif	Résistivité
(Alshammari et al. 2014)	MWCNT (0.06 wt%)	Eau	PEDOT:PSS	2000 Ω/\square
(Kim et al. 2014)	SWCNT	Eau	Sodium dodecylbenzenesulfonate	170 Ω/\square
(Shimoni et al. 2014)	SWCNT (0.1 wt%)	Eau	SOLSPERS 46000/Byk 348	156 Ω/\square
(Tortorich et al. 2014)	SWCNT (0.08 wt%)	Eau	Sodium n-dodecyl sulphate	132 Ω/\square
(Kwon et al. 2013)	MWCNT (0.015 wt%)	Eau	Synthétisé	760 Ω/\square
(Lee et al. 2013a)	Graphène	Eau	Sodium n-dodecyl sulphate/ NH_4OH	$1,62 \cdot 10^3 \Omega\text{m}$
(Lee et al. 2013b)	SWCNT (0.2 wt%)	Eau/MeOH	Prétraitement UV	870 Ω/\square
(Mionić et al. 2012)	MWCNT (1.6 wt%)	gamma-butyrolactone	SU-8	10 000 Ω/\square
(Torrìsi et al. 2012)	Graphène	N-methyl pyrrolidone	-	30 000 Ω/\square
(Denneulin et al. 2011)	SWCNT-PEG	Eau	PEDOT:PSS	225 Ω/\square
(Ma et al. 2011)	SWCNT	N-methyl pyrrolidone	Éthyle de cellulose/nanoparticule d'argent	$8,93 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$

I.1.4.2- Stabilisation d'une encre nanoparticulaire

L'encre utilisée dans ces travaux est une suspension de nanoparticules. Les encres de ce type doivent être stables pour prévenir l'agglomération et la sédimentation afin d'accroître leur processabilité et leur temps de conservation. En effet, une suspension colloïdale n'est jamais en équilibre : à cause du mouvement Brownien et des forces attractives, son état évolue lentement vers une agrégation des particules voire vers une sédimentation. Il est donc essentiel que ce type d'encre soit correctement stabilisé pour être utilisable industriellement. Dans la suite de ce paragraphe, les principes fondamentaux de la stabilisation sont examinés.

La stabilisation des nanoparticules dépend des interactions entre les particules elles-mêmes et entre les particules et le solvant. Il existe trois types de stabilisations : électrostatique, stérique et électrostérique (Russel 1980; Tourbin 2006; Kamyshny et Magdassi 2014).

1.1.4.2.1- La stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique est basée sur la répulsion électrostatique de deux particules qui portent la même charge. Pour des particules métalliques, des ions tels que les halogénures, les carboxylates ou les polyoxoanions sont adsorbés sur la surface métallique (Sanhes 2008). Ces ions accompagnés de leurs contre-ions forment une double couche électronique (Figure I.12). Les doubles couches des particules métalliques se repoussent entre elles et stabilisent ainsi la suspension. Cette stabilisation est dépendante de la force ionique du solvant : plus il y a de charges libres, plus la double couche électronique est importante, conférant ainsi une meilleure stabilisation. La double couche électronique peut être décomposée en plusieurs couches (Figure I.13) :

- la charge de surface constituée des ions adsorbés à la surface de la particule ;
- la couche de Stern, constituée des contre-ions attirés par la charge de surface. Ils sont fortement attachés à la surface grâce aux forces électrostatiques ;
- la couche de diffusion, constituée d'un film de solvant à forte concentration en ions attirés par la particule chargée. Quand la particule entre en mouvement, une partie de la couche de diffusion reste attachée à la particule. Cela délimite un plan appelé plan de glissement ou plan de cisaillement. C'est à cet endroit précis que la mesure du potentiel Zeta est faite. Elle permet de quantifier la stabilité électrostatique. Par exemple, Kamyshny et Magdassi (2014) ont montré qu'une suspension colloïdale dans l'eau est stable quand $|\zeta| > 35 - 40 \text{ mV}$.

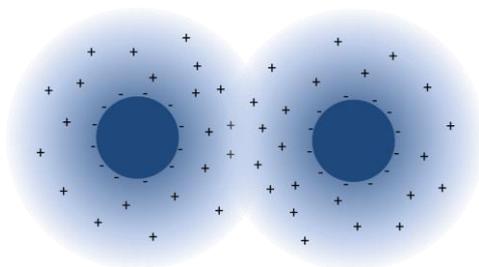


Figure I.12 : Représentation schématique de la stabilisation électrostatique dans le cas d'une particule chargée négativement

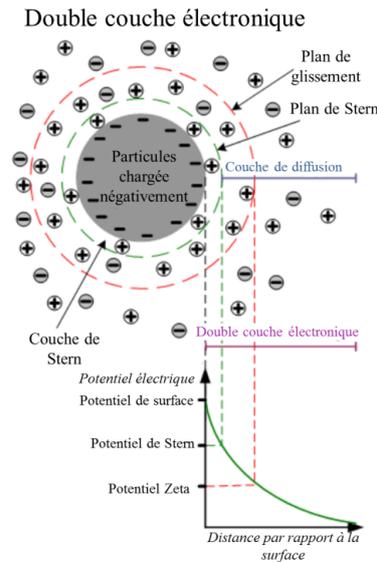


Figure I.13 : Représentation schématique de la double couche électronique qui entoure une particule métallique (Kopeliovich 2013)

La théorie DLVO (nommée par ses auteurs (Derjaguin et Landau 1941; Verwey et Overbeek 1948)) décrit la stabilité colloïdale. Cette théorie est basée sur la stabilisation électrostatique. La stabilité dépend de l'énergie totale des particules notée v_T . Cette énergie se décompose en deux parties : une contribution répulsive et une contribution attractive. L'énergie répulsive (v_R) est associée aux forces répulsives de la double couche électronique tandis que l'énergie attractive (v_A) résulte des forces d'attraction de Van-der-Waals.

$$v_T = v_A + v_R$$

Les variations de l'énergie totale en fonction de la distance entre deux particules sont données Figure I.14. Quand les particules sont éloignées (> 100 nm), les forces de Van-der-Waals et les forces répulsives de la double couche électronique n'impactent pas les particules. Aux alentours de 60 nm, un minimum d'énergie apparaît. Les particules sont stables, proches les unes des autres mais très facilement redispersables. Par contre, si les particules franchissent la barrière d'énergie qui est située vers 20 nm, les forces de Van-der-Waals deviennent prédominantes par rapport aux forces répulsives de la double couche électronique. Cela implique une irréversibilité de l'agrégation de deux particules. Le but de la stabilisation est de créer une barrière d'énergie suffisante pour qu'elle soit difficilement franchissable par les particules. Ainsi, pour avoir une suspension la plus stable possible, la barrière d'énergie doit être la plus grande possible. Quand une particule rencontre une autre particule, leurs énergies cinétiques ne doivent pas dépasser l'énergie nécessaire pour franchir cette barrière. Si tel est le cas, les particules se repoussent et la suspension reste stable.

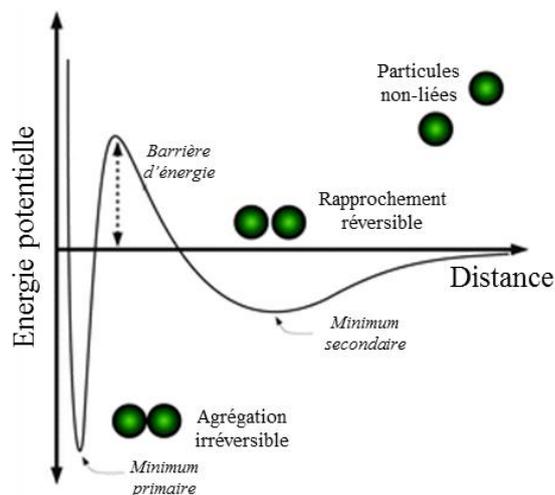


Figure 1.14 : Représentation de l'énergie potentielle dans la théorie DLVO (d'après Faraudo et al. (2013))

1.1.4.2.2- La stabilisation stérique

La stabilisation stérique est souvent employée avec des suspensions dont le solvant a une faible force ionique. En effet, la stabilisation électrostatique ne peut avoir lieu dans de tels solvants. La stabilisation stérique est basée sur l'encombrement stérique de grosses molécules (la plupart du temps, des polymères) qui entourent chaque particule (Figure I.15). Ainsi, les particules ne peuvent s'agréger car elles ne peuvent pas se rapprocher suffisamment pour être à portée des forces de Van-der-Waals.

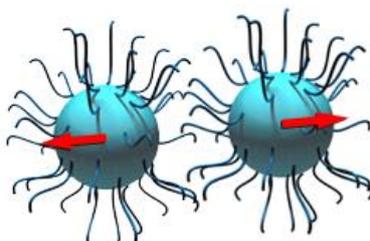


Figure 1.15 : Représentation schématique de la stabilisation stérique (David 2008)

1.1.4.2.3- La stabilisation électrostérique

La stabilisation électrostérique est une combinaison des deux stabilisations décrites plus haut. Généralement, les molécules encombrantes entourant les particules sont elles-mêmes chargées, formant ainsi une double couche électronique autour de l'ensemble {particules + molécules encombrantes}. La stabilisation est donc assurée de deux manières différentes.

1.1.4.3- Les encres à base de nanoparticules d'argent

1.1.4.3.1- La formulation d'encre à base de nanoparticules d'argent

Le Tableau I.9 synthétise des données issues de la littérature concernant la formulation d'encres à base de nanoparticules d'argent ainsi que leurs caractéristiques et leurs performances électriques. Toutes les encres à base de nanoparticules d'argent sont formulées selon le même principe : (i) le ou les solvants, (ii) le ou les matériaux actifs, et (iii) le ou les additifs. Le solvant est un élément important qui influe

sur la viscosité et la tension de surface de l'encre. Dans notre cas, les composants actifs sont des nanoparticules d'argent qui donnent le caractère conducteur aux motifs imprimés. Elles sont présentes entre 10 et 30% en masse. Les additifs permettent de corriger les propriétés de l'encre qui ne correspondent pas au cahier des charges du procédé jet d'encre. En effet, pour que l'encre soit éjectable, il faut que ses propriétés se situent dans des intervalles précis de viscosité et de tension superficielle (cf paragraphe 2.2). L'ajout d'additifs a aussi pour but de stabiliser la dispersion des nanoparticules. Un additif souvent employé est le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) (Tableau I.9). Ce polymère enveloppe chaque nanoparticule d'argent et permet de stabiliser la dispersion stériquement.

Tableau I.9 : Résumé des différentes encres à base de nanoparticules d'argent de la littérature

Référence	Solvant(s)	Additifs	Tailles des NPs (nm)	Concentration en Ag (wt%)	Viscosité (mPa.s ⁻¹)	Tension de surface (mN.m ⁻¹)	Substrat	Recuit	Propriétés électriques
(Woo et al. 2013)	éthylène glycol + eau désionisée	Hypermer KD-3 (copolymère d'ester de polyimide)	74	10	2 (50 s ⁻¹)	-	-	400 °C (30min)	6% de l'Ag pur (25 μΩ.cm)
(Shankar 2012)	70% éthylène glycol + 30% 2-butoxy éthanol	PVP	30-80	20	12	33-35	Wafer de silicium	400 °C (4h)	Lignes imprimée 75 μm Stable sur 30 jours
(Jung et al. 2012)	Hexadécane	n.a	5,1-12,2	30	10,47	29,02	Wafer de silicium	250°C	28% de l'Ag pur (5,63 μΩ.cm)
(Polavarapu et al. 2011)	Éthanol	PVP	15-30	30	-	-	PET	Chemical drying	11% de l'Ag pur (~0.7E5 S/cm)
(Zhang et al. 2011)	Éthylène glycol (70 wt%) Éthanol (20 wt%) Eau (10 wt%)	PVP	~ 20	10-15	-	-	Papier chromé	160 °C (30 min)	18% de l'Ag pur (8,76 μΩ.cm)
(Balantrapu et al. 2010)	Eau	Éthylène glycol Solsperse 2000 sodium alginate	12 (15 wt%) 80 (75 wt%)	-	10-12	38-42	-	-	24% de l'Ag pur (6,7 μΩ.cm)
(van Osch et al. 2008)	Éthylène glycol + éthanol	-	30-50	20	14,4	31	Poly acrylate	200°C (1h)	13-23% de l'Ag pur (1,59.10 ⁻⁸ Ω.m)
(Perelaer et al. 2006)	Tétradécane	-	5-10	60	-	-	PI	μonde 300W (240s)	5% de l'Ag pur
(Kamyshny et al. 2005)	Eau	Stabilisateur : Polypyrrole Dispersant : Disperbyk 190	< 50	10	1-3	-	-	320°C (10 min)	50% de l'Ag pur
(Kim et Moon 2005)	Éthylène glycol + Éthanol	PVP	21 + 47	20	10 (50 s ⁻¹)	-	PET PEN PI	PET et PEN : 120°C PI: 200°C (30 min)	50 % de l'Ag pur (3,2 μΩ.cm)
(Lee et al. 2005)	Diéthylène glycol et eau (50wt% - 50wt%)	PVP	10-50	25	7,4	33,5	Verre	260°C (3 min) 150°C (45 min)	10 % de l'Ag pur (1,6E-5 Ω.cm)

I.1.4.3.2- Les encres à base de nanoparticules d'argent sur le marché

Il existe sur le marché différentes encres conductrices à base de nanoparticules d'argent (Tableau I.10). Notons que la température de frittage et la résistivité sont données par les fabricants à titre indicatif. Toutes les encres ont besoin d'un recuit thermique sauf les encres de Novacentrix qui doivent subir un recuit photonique (Cf. Paragraphe I.1.5).

Tableau I.10 : Encres conductrices jet d'encre à base de nanoparticules d'argent disponibles sur le marché (non-exhaustif)

	Nom	Viscosité (mPa.s)	Concentration en Ag (wt%)	T° de recuit	Résistivité	Tension de surface (mN/m)	Taille des particules (nm)	Solvant
InkTec	TEC-IJ-010	9-15	15	130-150 °C (5-10 min)	< 160 mΩ/sq	-	-	-
	TEC-IJ-030	3-15	40	300-350°C (5-30 min)	< 20mΩ/sq	-	-	-
	TEC-IJ-060	5-15	12	130-150°C (5-10 min)	< 235 mΩ-sq	-	-	-
Applied Nanotech	AG-IJ10	4-5 (100 rpm, 25°C)	45 (disponible entre 10- et 70 wt%)	100-200°C	10-50 μΩ-cm	28-35	3-10	Organique
NanoMass	NTS05	1-10	10-30	70-150°C	2.4.10 ⁻⁸ Ω-m	-	2-10	-
Cabot	CCI-300	11-15 (22°C)	19-21	100-350 °C (1-30 min)	4-80 μΩ.cm	30-33 (25°C)	-	-
PVnanocell	Sicrys I30EG-1	28	30	130-180°C (30 min)	10-32 μΩ.cm	48	70 (d50) 115 (d90)	Éthylène glycol
Advanced Nano Products	DGP 40LT-15C	30-35	-	120-150 °C	11-12μΩ*cm	35-38	-	TGEM (Triéthylène glycol monoéthyl éther)
	DGP 40TE-20C		-	180-200°C	5-9μΩ*cm		-	
	DGP 45HTG		-	400-550 °C	2-3μΩ*cm		-	
	DGH 55LT-25C	50-60	-	250 °C	2,4-3μΩ*cm	27-30	-	Tétradécane
	DGH 55-HTG		-	400-550 °C	2-2,5μΩ*cm		-	
Sigma Aldrich	719048 Aldrich	10-13	20	150-300°C	5-30 μΩ-cm	28-31	>150	Ethanol, Éthylène glycol
Nanograde				Encre conductrice sur demande				
Harima Chemical	NPS-J	5-10	57-62	-	-	-	3-7	n-tétradécane
Nippon paint Co. Ltd	SVW102 silver	-	-	-	-	-	10.8 ± 6,7	Eau
Novacentrix	JS-B15P	4	15	PulseForge®	4,5 Ω.cm	30	70	-
	JS-B25P	5	25		5 Ω.cm	31	75	-
	JS-B35P	6	35		6,4 Ω.cm	31	55	-

I.1.5- Les supports utilisés en électronique imprimée

Le support est un élément central de l'impression. Les propriétés du support ont une forte influence sur la qualité d'impression :

- la **rugosité du support** impacte la définition du point. Plus la rugosité du support est faible, plus l'impression est précise ;
- l'**énergie de surface** du support doit être en adéquation avec la tension superficielle de l'encre. En effet, pour une mouillabilité et une adhésion au support correctes, la tension superficielle de l'encre doit être inférieure à l'énergie de surface du support ;
- la résistance à la température est un critère important. Suite à l'impression d'une encre conductrice métallique, un recuit est nécessaire pour garantir l'obtention d'une conductivité maximale. Il est plus facile d'envisager une étape de recuit rapide et efficace lorsque le support possède une grande **stabilité thermique** ;
- pour l'électronique flexible, la **flexibilité du support** est une propriété capitale ;
- de nombreuses applications nécessitent d'imprimer sur un **support transparent**. Cela est particulièrement vrai pour l'impression d'électrodes dans le but de fabriquer des cellules photovoltaïques ou des écrans.

Le Tableau I.11 résume les propriétés des supports les plus couramment employés en électronique imprimée.

Tableau I.11 : Comparaison des propriétés des différents supports utilisés en électronique imprimée

	Rugosité (nm)	Énergie de surface (mJ.m ⁻²)	Température de frittage maximale	Stabilité thermique (CTE) (ppm.°C ⁻¹)	Flexible	Transparence	Références
Verre	1	55-70	600 °C	4.10 ⁻⁶	Non	Oui (> 90%)	(Chou et al.; Wong et Salleo 2009; Vicente et al. 2012)
Céramique	220-270	31-61	> 1500 °C	~10 ⁻⁶	Non	Non	(Faddoul 2012)
PET ⁽¹⁾	3	44	T _g = 70°C	20-25	Oui	Oui (> 85%)	(Zhang et al. 1996; MacDonald 2004; Cho et al. 2011; Khan et al. 2016; Diversified Entreprises 2017)
PEN ⁽²⁾	5 ⁽⁵⁾	40 ⁽⁵⁾	T _g = 120°C	18-20	Oui	Oui (85%)	
PI ⁽³⁾	1.5	47	T _g = 270°C	30-60	Oui	Oui (mais jaune)	
Papier ⁽⁴⁾	10-2000	36	200-220°C	-	Oui	Non	(Tricot 2016; ArjoWiggins 2017)

(1) PET : Poly(téréphtalate d'éthylène)

(2) PEN : Poly(naphtalate d'éthylène)

(3) PI : Polyimides

(4) Papier spécialement conçu pour le domaine de l'électronique imprimée

(5) Valeur mesurée pour les travaux de cette thèse sur du PEN Teonex[®] Q81

I.1.5- Les différents recuits possibles en électronique imprimée

Le recuit d'une encre est une étape clef pour l'obtention d'une haute conductivité pour un motif imprimé. Cela est particulièrement vrai dans le cas d'encre à base de nanoparticules métalliques : plus le recuit est intense, plus la conductivité électrique du motif sera proche de la conductivité apparente du métal. Le recuit permet aux nanoparticules métalliques de se rapprocher et de fusionner pour se lier entre elles et ainsi former un continuum métallique (Figure I.16). Cela permet de s'affranchir des résistances de contact présentes entre chaque particule qui peuvent fortement affecter la conductivité électrique du système. Un autre objectif du frittage est d'éliminer les molécules organiques résiduelles contenues dans l'encre nécessaires pour garantir les propriétés physico-chimiques et rhéologiques nécessaires à l'impression. Pour cela, il faut que les molécules organiques soient soumises à une température supérieure à 300°C pour être carbonisées. Six méthodes pour effectuer la phase de recuit nécessaire aux encres à base de nanoparticules métalliques peuvent être répertoriées :

- **le recuit thermique** consiste à placer le motif imprimé dans un environnement conditionné à une température donnée. La température maximale de frittage dépend de la résistance thermique du support employé (voir paragraphe I.1.5.1) ;
- **le recuit photonique** : Des lampes, des lasers ou autres sources de lumière illuminent l'imprimé en utilisant des longueurs d'ondes spécifiques. L'énergie délivrée est absorbée par les particules métalliques qui la transforment en chaleur. Cette chaleur localisée permet d'évaporer le solvant et de recuire les nanoparticules. Cette méthode est particulièrement adaptée quand l'impression se fait sur un support ne tolérant pas de hautes températures, comme le PET. En effet, dans cette configuration, l'énergie fournie par le rayonnement est principalement captée par les particules métalliques, ce qui permet d'effectuer un recuit sélectif et donc de préserver le support de la dégradation due à la température ;
- **le recuit micro-onde** consiste à soumettre l'imprimé à des ondes de longueurs d'onde comprises entre 1 mm et 1 cm. Les particules métalliques peuvent recuire rapidement mais la pénétration des micro-ondes n'excède pas 1 à 2 μm pour les principaux métaux utilisés (argent, or et cuivre à 2.54 GHz (Kamyshny et Magdassi 2014)). L'épaisseur d'encre déposée ne doit pas excéder l'épaisseur de pénétration des micro-ondes au risque de produire un recuit très hétérogène dans l'épaisseur ;
- **le recuit plasma** consiste à exposer l'imprimé à un plasma d'argon à faible pression. Le plasma décompose les molécules organiques entourant les nanoparticules métalliques et, après un temps suffisant, les nanoparticules ;
- **le recuit électrique** : une intensité électrique est appliquée sur le motif imprimé. Un courant électrique traverse le motif et la résistance rencontrée transforme l'énergie électrique en chaleur par effet Joule. La chaleur ainsi dégagée recuit les particules métalliques ;
- **le recuit chimique** : un agent chimique déclenche la coalescence des nanoparticules.

Kamyshny et Magdassi (2014) ont écrit un article de synthèse sur les nanomatériaux conducteurs pour l'électronique imprimée dans lequel ils effectuent un focus davantage détaillé sur les différentes méthodes de recuit cités. Wünscher et al. (2014) ont également écrit un article de synthèse qui porte sur les méthodes de recuit alternatives.

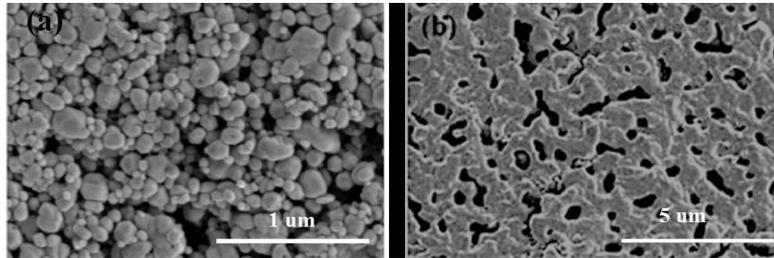


Figure I.16 : Film de nanoparticules d'argent (a) avant recuit et (b) après recuit thermique à 250°C pendant 15 minutes

Tableau I.12 : Tableau récapitulant les avantages et les inconvénients des différents mode de recuit (d'après Kamyshny et Magdassi (2014))

	Avantages	Inconvénients
Thermique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Simple à mettre en œuvre ▪ Recuit homogène 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Non-compatible avec les supports plastiques ne supportant pas de haute température ▪ Recuit long (10-60 min)
Photonique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Recuit sélectif (compatible avec tous les supports) ▪ Recuit très rapide (quelques millièmes de seconde) ▪ Facilement intégrable en R2R 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hétérogénéité du recuit(Plus avancé à la surface du motif) (Yung et al. 2010)
Micro-onde	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Recuit sélectif (compatible avec tous les supports) ▪ Recuit rapide (quelques minutes) ▪ Facilement intégrable en R2R 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Faible épaisseur de recuit (1-2 µm pouvant aller à 4µm avec des particules de bonne conductivité thermique)
Plasma	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Compatible avec les supports plastiques ▪ Recuit rapide (quelques secondes) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Difficilement intégrable en R2R
Électrique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Compatible avec les supports plastiques ▪ Recuit très rapide (< 100 ms) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nécessite d'avoir un imprimé faiblement conducteur ▪ Très difficilement intégrable en R2R
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Compatible avec les supports plastiques 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nouvelle méthode où les phénomènes ne sont pas encore bien compris

I.2- Le procédé jet d'encre

Cette partie présente une vue d'ensemble des différentes technologies jet d'encre et détaille les étapes du procédé : génération et éjection d'une goutte, impact, mécanismes d'étalement et séchage.

I.2.1- Les différentes technologies du jet d'encre

Le jet d'encre ne nécessite pas la fabrication d'une forme imprimante. C'est un procédé à écriture directe qui interprète les données d'impression pour générer de fines gouttelettes d'encre. Il existe deux technologies majeures : la technologie de la goutte à la demande (DOD : Drop On Demand) et celle du jet continu dévié (CIJ : Continuous Ink Jet).

Le procédé CIJ consiste en l'éjection d'un flux continu de gouttes (Figure I.17). La création de gouttes en continu repose sur les instabilités de Rayleigh : le flux d'encre passant à travers la buse se scinde en gouttelettes afin de minimiser sa surface et donc son énergie. La taille de la buse, la pression et les vibrations appliquées au fluide contrôlent la fréquence et la taille des gouttelettes. À la sortie des buses, les gouttelettes sont chargées par une électrode. Le CIJ à flux simple est basé sur la déviation des gouttes indésirables grâce à un champ électrique. Celles-ci sont ensuite recyclées dans le réservoir. Avec le CIJ à flux multiple, les gouttes indésirables tombent directement dans la gouttière de recyclage et les autres gouttes sont déviées avec différentes intensités de champ. Cette technologie permet d'augmenter la vitesse d'impression et limite les risques de bouchage (fonctionnement permanent des buses). Toutefois, les résolutions adressables par ce type de technologie restent limitées.

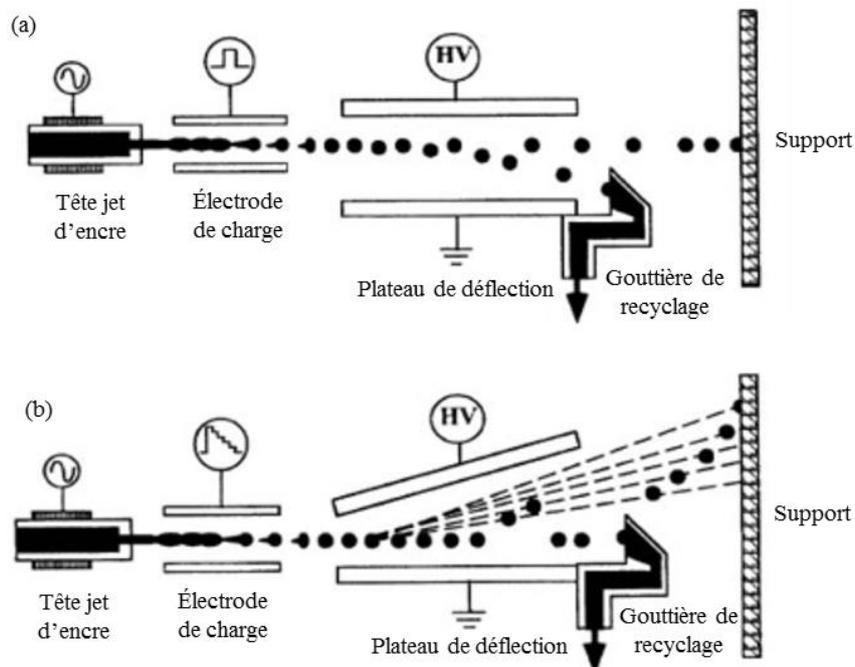


Figure I.17 : Représentation schématique de la technologie de jet continu dévié à flux simple (a) et à flux multiple (b) (d'après (Le 1998))

Dans la technologie goutte à la demande (DOD), seules les gouttes nécessaires à l'impression sont générées. L'éjection de la goutte se fait par une surpression locale dans la tête jet d'encre, forçant ainsi l'encre à sortir par la buse sous forme de goutte. Cette surpression peut être déclenchée de deux manières différentes : soit par vaporisation du solvant (jet d'encre thermique), soit par déformation des parois de la chambre du réservoir (jet d'encre piezoélectrique).

Jet d'encre thermique

Un élément chauffant est situé dans le réservoir d'encre. Une brève impulsion ($\sim 3 \mu\text{s}$) est envoyée à l'élément chauffant qui vaporise localement le solvant de l'encre. Ainsi, une bulle de gaz se forme dans un laps de temps court ($15 \mu\text{s}$) et crée une surpression à l'intérieur du réservoir d'encre. Cette surpression entraîne l'éjection d'une goutte par les buses (Pond 2000). La Figure I.18 représente le mécanisme d'éjection du procédé jet d'encre thermique.

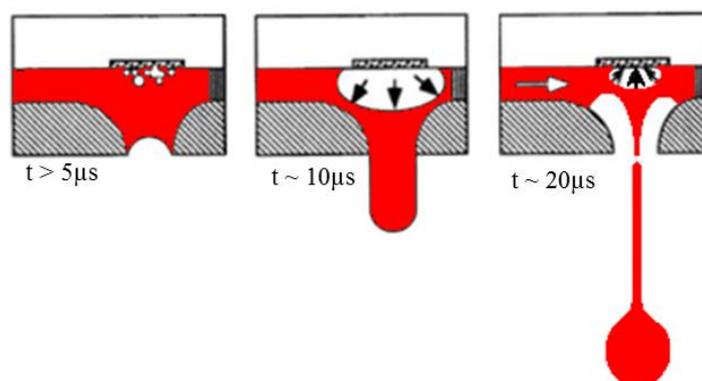


Figure I.18 : Représentation schématique de la technologie goutte à la demande thermique (d'après (Le 1998))

Jet d'encre piezoélectrique

Un élément piezoélectrique est situé sur une paroi de la chambre du réservoir d'encre. Sous l'action d'une impulsion électrique pilotée par les données d'impression, l'élément piezoélectrique se déforme, réduisant ainsi momentanément le volume de la chambre. Cette variation de volume force le fluide à sortir de la chambre d'éjection par la buse. L'élément piezoélectrique reprend ensuite sa forme initiale, créant un appel d'encre du réservoir. La Figure I.19 représente le mécanisme d'éjection du procédé jet d'encre piezoélectrique.

La génération de l'impulsion électrique appelé forme d'onde est cruciale car elle est directement lié aux propriétés de la goutte (volume, vitesse, morphologie). La forme d'onde conventionnelle utilisée pour le procédé jet d'encre se décompose en quatre phases (Figure I.20) : (i) une tension faible est appliquée pour déformer légèrement l'élément piezoélectrique, il est dans sa position neutre ; (ii) la tension devient nulle pour que l'élément piezoélectrique se rétracte, créant ainsi une dépression qui

attire l'encre dans la chambre ; (iii) une tension est ensuite appliquée brutalement créant une forte déformation de l'élément piezoélectrique forçant l'encre à sortir de la chambre par la buse et (iv) l'élément piezoélectrique revient à sa position de départ pour préparer une nouvelle éjection. La durée moyenne d'un cycle est 6-20 μ s (Liu et al. 2012). Les gouttes sont éjectées à une fréquence variant de 1 à 80 kHz.

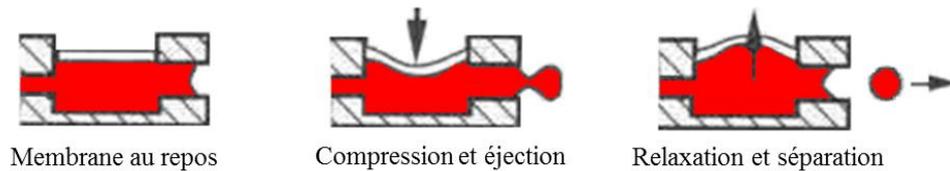


Figure I.19 : Représentation schématique de la technologie goutte à la demande piezoélectrique (d'après (Eltgen 1992))

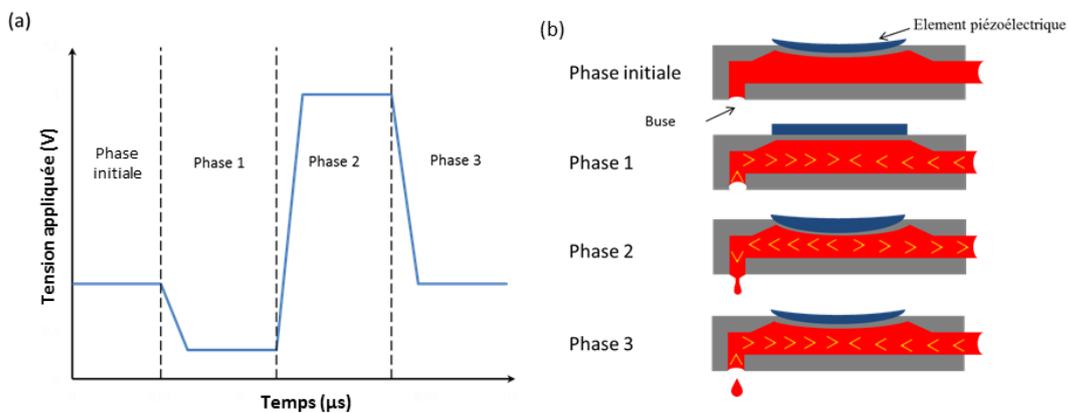


Figure I.20 : (a) Diagramme d'une forme d'onde classique et (b) représentation schématique de la tête jet d'encre durant les différentes phases de la forme d'onde

I.2.2- Éjectabilité d'une goutte d'encre

L'éjection d'une goutte d'encre au travers de la buse est une étape complexe. Suivant les paramètres d'éjection et les propriétés physico-chimiques de l'encre, la morphologie de la goutte en vol diffère. L'éjection d'une goutte se produit selon trois phases :

- (1) **Élongation du filament** : une quantité d'encre est éjectée à travers les buses de la tête jet d'encre et forme un long filament avec un bulbe à son extrémité. Le filament ne rompt pas et reste attaché à l'encre contenue dans la tête jet d'encre. C'est pourquoi le filament s'allonge. (Figure I.21a)
- (2) **Rupture du filament** : une fois que l'encre s'est étirée à son maximum, le filament rompt au niveau de la tête jet d'encre. Il peut aussi arriver que le filament rompe à plusieurs endroits, créant ainsi plusieurs gouttelettes satellites. (Figure I.21b)
- (3) **Rétractation du filament** : une fois le filament rompu, il se rétracte pour revenir vers le bulbe et former une goutte sphérique. (Figure I.21a et b)

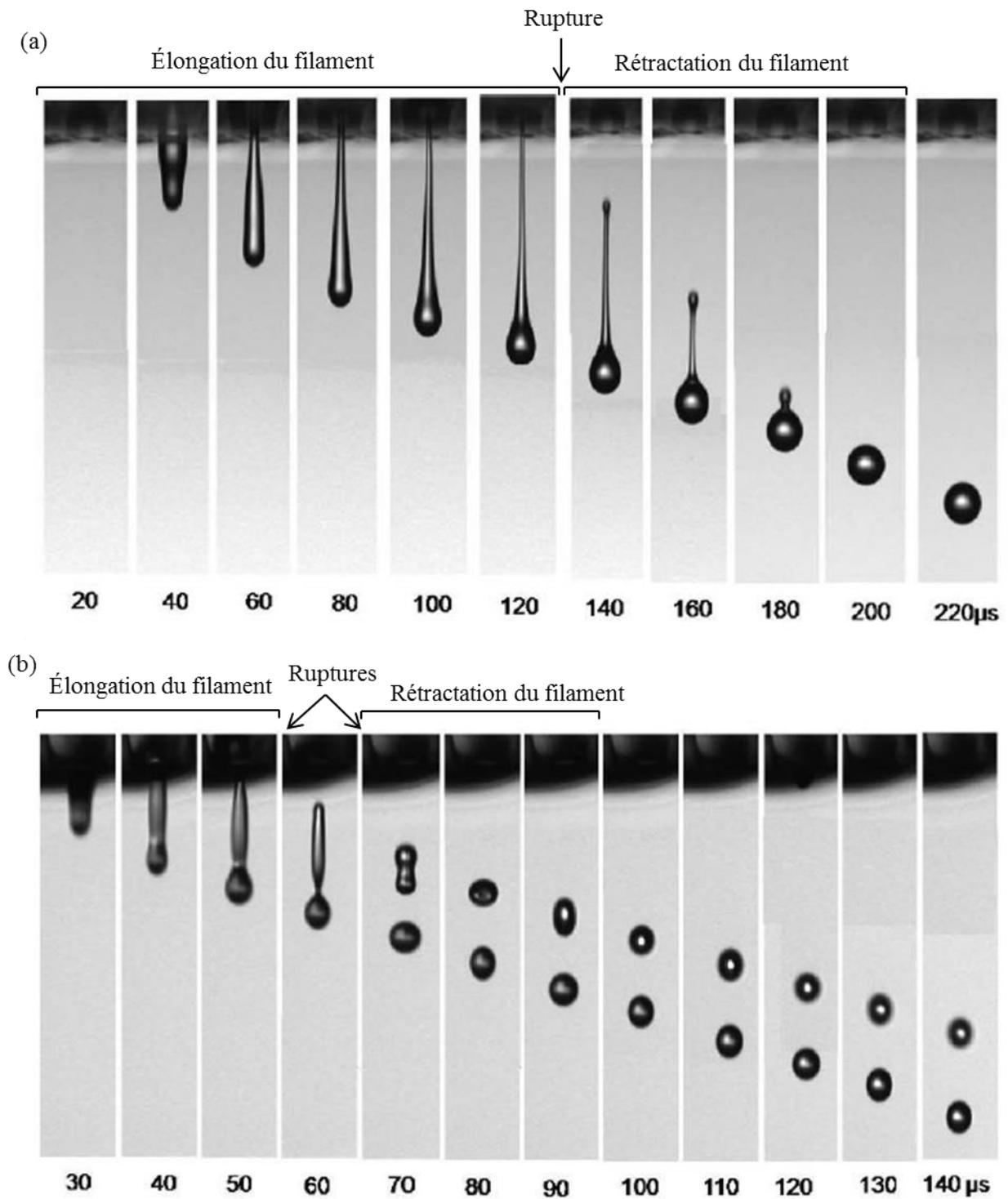


Figure I.21 : Photographies de l'éjection d'une goutte jet d'encre à plusieurs temps. (a) Éjection stable d'une goutte d'encre. (b) Éjection avec formation d'une goutte satellite. (d'après Jang et al. (2009))

Plusieurs auteurs ont développé des méthodes pour prédire l'éjectabilité d'un fluide en jet d'encre. Ces méthodes se basent sur l'utilisation de nombres caractéristiques adimensionnels gouvernant l'éjection. Ces nombres comparent les différentes forces (visqueuse, capillaire, inertielle) mises en jeu durant l'éjection. L'énergie cinétique fournie par le système au fluide doit surpasser les forces visqueuses et de surface. Les nombres adimensionnels utilisés conventionnellement en jet d'encre sont :

$$\text{Reynolds} : Re = \frac{\rho v d}{\eta} = \frac{\text{force d'inertie}}{\text{force visqueuse}} \quad [I. 1]$$

$$\text{Weber} : We = \frac{\rho v^2 d}{\gamma} = \frac{\text{force d'inertie}}{\text{force capillaire}} \quad [I. 2]$$

$$\text{Ohnesorge} : Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \gamma d}} = \frac{1}{Z} = \frac{\text{force visqueuse}}{\sqrt{\text{force d'inertie}} \sqrt{\text{force capillaire}}} \quad [I. 3]$$

$$\text{Capillaire} : Ca = \frac{\eta v_e}{\gamma} = \frac{\text{force visqueuse}}{\text{force capillaire}} \quad [I. 4]$$

Avec : ρ la masse volumique (kg.m^3)

v_e la vitesse d'éjection (m.s^{-1})

d le diamètre de la goutte (m)

η la viscosité dynamique (Pa.s)

γ la tension superficielle (N.m^{-1})

Dans la mise en œuvre de ces méthodes, l'encre est généralement considérée comme un fluide newtonien (ce qui est généralement vérifié dans le cas du jet d'encre). Une approche combinant les nombres de Reynolds et de Weber a été proposée par Fromm (1984) qui a introduit le nombre Z ($= 1/Oh$). Selon ses résultats, une éjection stable est garantie pour une valeur de Z supérieure à 2. Plus récemment, plusieurs auteurs ont proposé d'autres règles plus affinées pour définir la fenêtre d'éjection : Jang et al. (2009) ainsi que Tai et al. (2008) proposent respectivement une fenêtre d'éjection définie par $4 < Z < 14$ et $0.67 < Z < 50$. Ces valeurs empiriques ont été trouvées en observant l'éjection de solvants purs (glycérol, éthylène glycol, eau) et de mélanges de ces solvants. Reis et al. (2005) se sont intéressés à une suspension contenant une forte concentration de particules d'aluminium (20-40 %vol) et trouvent une fenêtre d'éjection avec un nombre Z compris entre 1 et 10. Si Z est inférieur à 1, l'encre est trop visqueuse pour être éjectée tandis que si Z est supérieur à 10, la formation de la goutte après éjection est improbable ou sujette à la formation de gouttes satellites.

Le nombre Z ne peut pas définir seul l'éjectabilité d'une encre car deux systèmes 'encre-procédé' peuvent présenter un même nombre Z tout en ayant des propriétés physico-chimiques (viscosité, tension superficielle) et des propriétés d'éjection (forme d'onde, tension appliquée) différentes aboutissant à une non-éjectabilité ou à une éjectabilité dégradée. D'autres limites plus restrictives

existent : Derby (2010) utilise la vitesse minimale d'éjection donnée par Duineveld et al. (2001) : si le nombre de Weber est inférieur à 4, l'énergie transférée à l'encre n'est pas suffisante pour que le fluide se fractionne et permette la formation d'une goutte. Derby utilise aussi la théorie de Stow et Hadfield (1980) sur les éclaboussures des gouttes lors de l'impact sur le substrat et l'étude de la rugosité de surface faite par Bhole et Chandra (1999) pour définir une autre limite à la fenêtre d'éjection dans le but d'éviter des éclaboussures : $We^{1/2}Re^{1/4} < 50$ (Figure I.22).

Nallan et al. (2014) définissent une autre fenêtre d'éjectabilité en testant plusieurs types de solvants utilisés dans les encres : $1 < Z < 60$. Ils restreignent néanmoins la plage de valeurs de Z entre 1 et 10 pour des fluides contenant des nanoparticules. Ils sont ainsi en accord avec Derby.

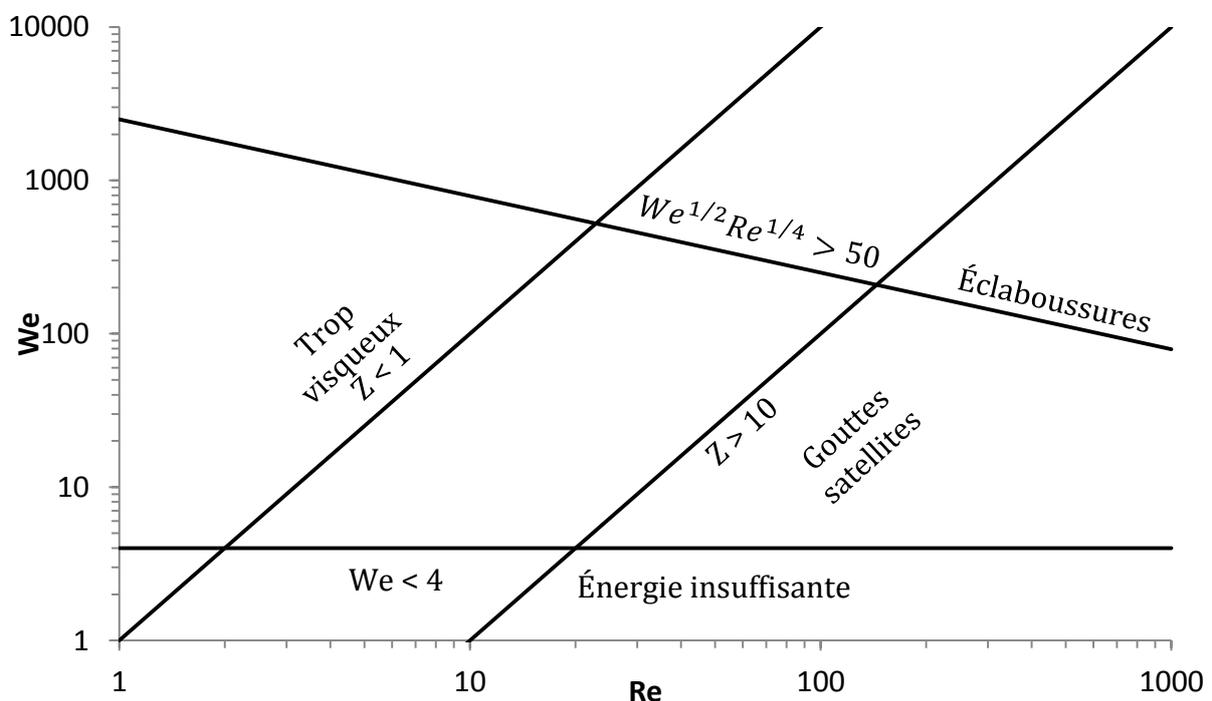


Figure I.22 : Fenêtre d'éjection définie par (d'après Derby (2010))

I.2.3- Impact

L'impact d'une goutte liquide sur une surface crée divers motifs selon les propriétés du liquide et de la surface. La masse volumique, la viscosité, l'élasticité, la tension superficielle du fluide mais aussi la vitesse et la taille de la goutte ainsi que l'énergie de surface et la rugosité du support d'impact influencent le comportement du fluide lors de sa rencontre avec la surface. L'impact d'une goutte sur un support non-poreux a été étudié par plusieurs auteurs (Chandra et Avedisian 1991; Aziz et Chandra 2000; Rioboo et al. 2001; Pasandideh-Fard et al. 2002; Shakeri et Chandra 2002; Yarin 2006). Selon Rioboo et al. (2001), six scénarios d'impacts, représentés sur la Figure I.23, peuvent se réaliser : le dépôt, l'éclaboussure immédiate, l'éclaboussure corona, la rupture, le rebond partiel et le rebond complet. Le dépôt est le seul scénario d'impact permettant une impression sans éclaboussure ni rebond

de la goutte. Les encres pour le jet d'encre sont formulées de manière à avoir une cohésion suffisante pour résister à l'impact, évitant ainsi les scénarios avec des éclaboussures. La tension superficielle des encres et les énergies de surface des supports généralement employés en jet d'encre permettent une bonne mouillabilité, évitant les scénarios avec rebond et le scénario de rupture ayant lieu dans le cas d'une mouillabilité extrême. Le jet d'encre privilégie donc le dépôt permettant une meilleure définition du point et une meilleure précision.

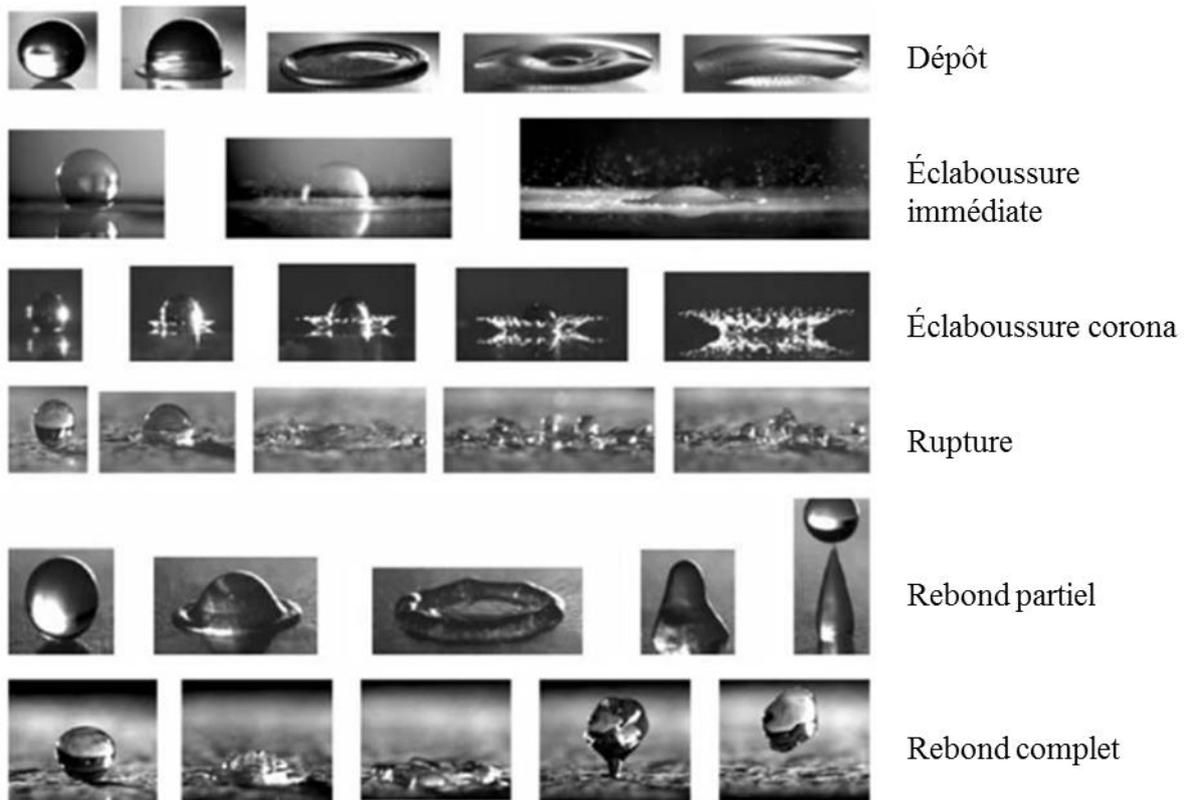


Figure 1.23 : Différents scénarios d'impact d'une gouttelette sur une surface (Jung 2011)

1.2.4- Étalement des gouttes sur des supports non poreux

1.2.4.1- Les différentes phases d'étalement

Le comportement d'un fluide impactant une surface solide est contrôlé par les forces d'inertie, les forces capillaires, les forces visqueuses et les forces gravitationnelles. Avec des gouttes picovolumétriques, le nombre de Bond, qui décrit le rapport entre les forces gravitationnelles et les forces capillaires, est très inférieur à 1. Cela montre que les forces gravitationnelles sont négligeables devant les forces capillaires.

$$Bo = \frac{\rho g R^2}{\gamma} = \frac{\text{Forces gravitationnelles}}{\text{Forces capillaires}} \quad [1.5]$$

avec ρ la masse volumique (kg/m^3)

g l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)

R le rayon de la goutte (m)

γ la tension superficielle ($N.m^{-1}$)

Les nombres adimensionnels de Weber et d'Ohnesorge permettent de prédire le comportement du fluide juste après le dépôt. Schiaffino et Sonin (1997) distinguent quatre régimes d'impact (Figure I.24) qui ont été adoptés par plusieurs auteurs (van Dam et Le Clerc 2004; Lim et al. 2009; Derby 2010) :

- Non-visqueux, gouverné par l'impact : la viscosité du fluide est faible et l'étalement est gouverné par l'inertie ;
- Non-visqueux, gouverné par les forces capillaires : la viscosité est faible et l'étalement est gouverné par les forces interfaciales ;
- Visqueux, gouverné par l'impact : la viscosité est élevée et l'étalement est gouverné par l'inertie ;
- Visqueux, gouverné par les forces capillaires : la viscosité est élevée et l'étalement est gouverné par les forces interfaciales.

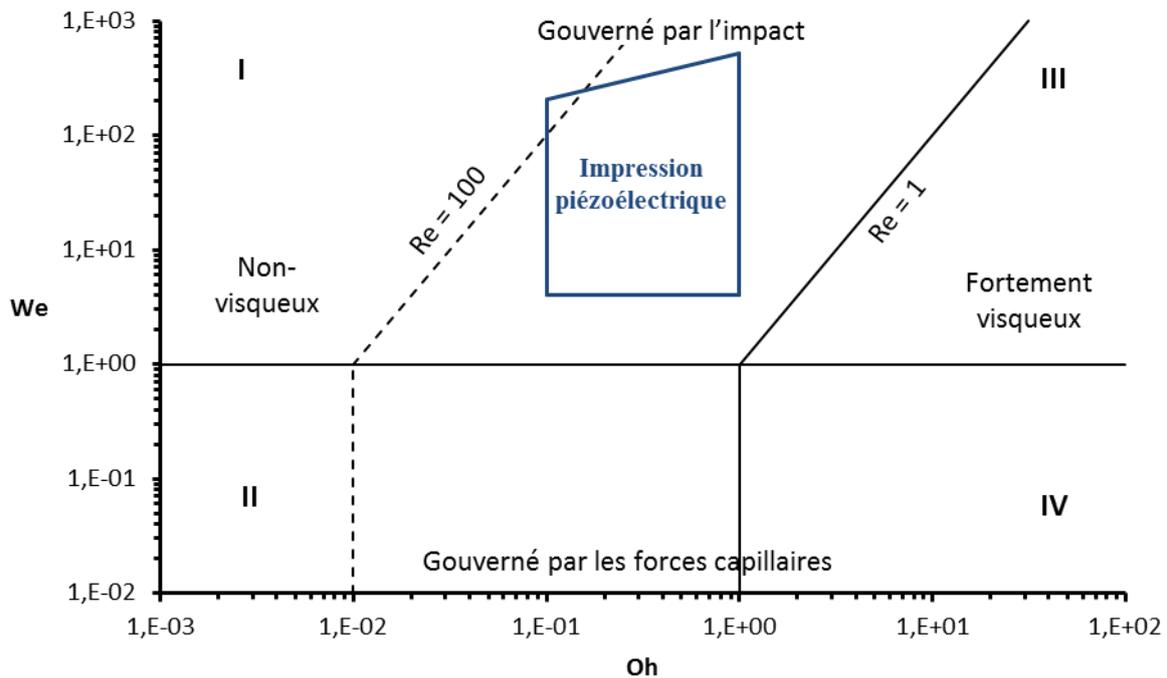


Figure I.24 : Carte des différents régimes d'impact de l'étalement d'une goutte

La majorité des études sont consacrées au premier régime (peu visqueux, gouverné par l'inertie) qui est le régime d'étalement des fluides avec des propriétés rhéologiques proches de celle de l'eau. Dans ce régime, l'étalement d'une goutte microvolumétrique peut se décomposer en quatre phases décrites

ci-dessous (Rioboo et al. 2002) (Figure I.25). Le temps adimensionnel t^* est égal à $t \cdot \frac{v_0}{d_0}$ avec t le temps (s), v_0 la vitesse de la goutte juste avant l'impact et d_0 le diamètre de la goutte juste avant l'impact. Pour évaluer le temps caractéristique de chaque phase, il est possible de considérer le dépôt par seringue d'une goutte microvolumétrique (diamètre avant impact de 2.5 mm, une vitesse d'impact de 2.5 mm/s). Dans ce cas, la durée de chaque phase est égale à la valeur de t^* en milliseconde.

- La phase cinétique : la goutte impacte le support et prend la forme d'une sphère tronquée ($t^* = t \cdot \frac{v_0}{d_0}$; v_0 : vitesse de la goutte juste avant l'impact, d_0 : diamètre de la goutte juste avant l'impact) ($t^* < 0,1$)
- La phase d'étalement : le diamètre de la goutte augmente et une couronne apparaît sur les bords de la goutte. À la fin de cette phase, le diamètre a atteint son maximum ($0,1 < t^* < 2-5$).
- La phase de relaxation : la goutte se rétracte en créant des ondulations sur sa surface ($2-5 < t^* < 10-100$).
- La phase d'équilibre : la goutte trouve enfin son équilibre soit en mouillant totalement la surface soit en se stabilisant avec un angle de contact stable ($t^* > 10-100$).

Durant les deux premières phases, l'énergie cinétique gouverne le processus tandis que ce sont les énergies de surface qui contrôlent l'équilibre final de la goutte. En effet, l'énergie cinétique accumulée durant le vol de la goutte se dissipe dans l'étalement jusqu'à l'obtention du diamètre maximal de la goutte. Les forces de surface prennent ensuite le pas sur les forces cinétiques jusqu'à l'annulation complète de ces dernières et l'obtention d'un équilibre.

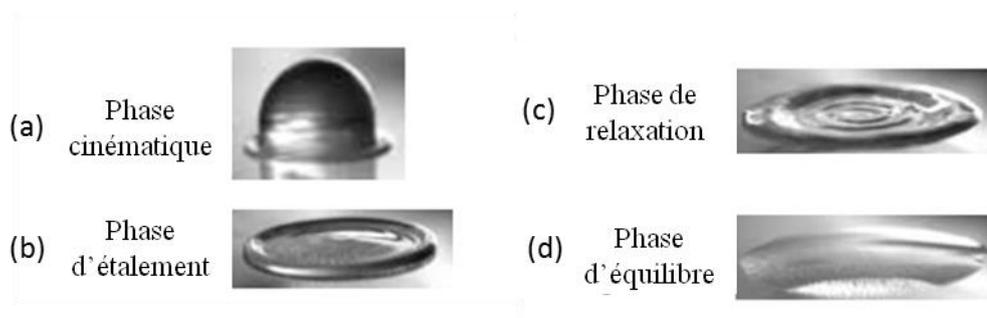


Figure I.25 : Les différentes phases ayant lieu pendant l'étalement d'une goutte microvolumétrique (Rioboo et al. 2002)

Grâce au procédé piezoélectrique, il est possible d'éjecter des gouttes picovolumétriques. Ces dernières ne correspondent pas à un régime bien identifié. La fenêtre d'éjection décrite par Derby (2010) dans le paragraphe I.2.2 est représentée sur la Figure I.24 par un quadrilatère bleu. La région désignée se superpose avec les régions visqueuses et non-visqueuses sur un niveau où l'étalement est gouverné par l'impact. Pour le cas des gouttes picovolumétriques, plusieurs auteurs (Desie et al. 2004;

van Dam et Le Clerc 2004; Dong et al. 2007; Derby 2010) ont décomposé l'étalement en trois phases en se basant sur l'observation de ces gouttes (Figure I.26) :

- L'étalement inertiel : la goutte impacte le substrat et forme une sphère tronquée. Ensuite, le diamètre de la goutte augmente rapidement et atteint son maximum. Durant cette phase, l'apparition d'une couronne sur les bords de la goutte est possible. Cette phase dure quelques microsecondes et dépend grandement des caractéristiques de la goutte avant l'impact ($t^* = t \cdot \frac{v_0}{d_0}$; v_0 : vitesse de la goutte juste avant l'impact, d_0 : diamètre de la goutte juste avant l'impact) ($t^* < 0.1$ (Derby 2010)) ;
- Relaxation/Oscillation : après que la goutte a atteint son diamètre maximum, les forces de surface deviennent prédominantes par rapport à la force inertielle, la goutte commence à se rétracter et sa surface oscille ($t^* \approx 10-100$) ;
- L'étalement capillaire : après les oscillations, la goutte s'étale de nouveau pour atteindre son équilibre ($t^* > 1000$ (Derby 2010)).

La durée de chaque phase peut être calculée pour une goutte jet d'encre classique (diamètre avant impact = 50 μm , vitesse d'impact = 10 m/s). Dans ce cas, l'étalement inertiel dure moins de 0.5 μs , la relaxation/oscillation dure entre 50 et 500 μs et l'étalement capillaire dure plus de 5 ms.

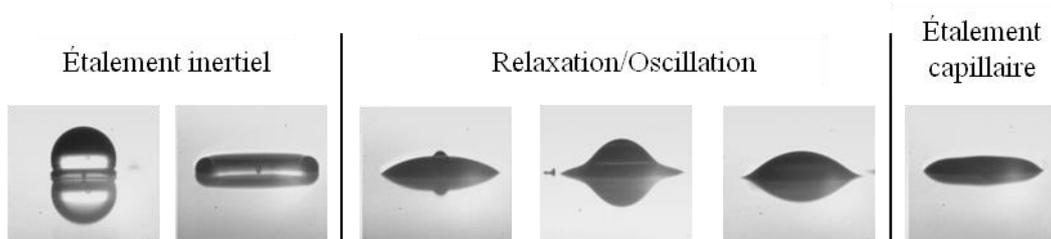


Figure I.26 : Les différentes phases ayant lieu pendant l'étalement d'une goutte picovolumétrique (van Dam et Le Clerc 2004)

Dans le cas des gouttes picovolumétriques les deux premières phases d'étalement sont agrégées en une seule phase : l'étalement inertiel. La différence d'échelle entre ces deux types de gouttes modifie les temps caractéristiques des différentes phases d'étalement. Lim et al. (2009) mesurent la durée de la phase cinétique et de la phase d'étalement de gouttes picovolumétriques d'eau et d'éthylène glycol. Le Tableau I.13 résume leurs résultats. L'éthylène glycol ayant une viscosité plus importante que celle de l'eau ($\eta_{\text{éthylène glycol}} = 16,06 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25 °C, $\eta_{\text{eau}} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C), il dissipe plus rapidement l'énergie cinétique accumulée pendant le vol de la goutte. Cependant, une goutte d'éthylène glycol met plus de temps à trouver l'équilibre durant la phase de mouillage qu'une goutte d'eau.

Tableau I.13 : Temps caractéristiques d'une goutte d'eau (température de substrat = 25°C, $v_0 = 2$ m/s et $d_0 = 48$ μm) et d'une goutte d'éthylène glycol (température de substrat = 25°C, $v_0 = 2$ m/s et $d_0 = 39$ μm) (Lim et al. 2009)

	Eau	Éthylène glycol
Phase cinétique	≈ 3 μs	≈ 2 μs
Phase d'étalement	≈ 25 μs	≈ 20 μs
Phase d'oscillation	≈ 40 μs	≈ 40 μs
Phase de relaxation	≈ 40 μs	≈ 2 μs
Phase de mouillage	≈ 40 μs	≈ 1 ms

I.2.4.2- Modélisation du diamètre maximal d'étalement

Pour connaître la distance nécessaire entre deux gouttes en impression jet d'encre afin de former une ligne continue, il est nécessaire de prédire le diamètre maximum d'une goutte après étalement sur un support donné. Pour modéliser le diamètre, la majorité des équations utilisées dans la littérature définissent une grandeur adimensionnelle appelée le facteur d'étalement (ξ) qui correspond au diamètre de la goutte après impact, rapporté au diamètre de la goutte avant l'impact. Les modélisations du facteur d'étalement en fonction du temps sont peu nombreuses. Kim et al. (2000) proposent une expression empirique qui a été validée ultérieurement par van Dam et Le Clerc (2004) pour $t^* < 0.3$ (les premiers instants après l'impact) :

$$\xi(t) = \frac{d(t)}{d_0} = \sqrt{1 - \frac{1}{16} \left(1 - 3t^* + 3 \sqrt{t^{*2} - \frac{10}{3}t^* + 1} \right)^2} \quad \text{pour } t^* < 0,3 \quad [\text{I. 6}]$$

Pour connaître l'écartement optimal des gouttes sur le motif à imprimer, il est plus pertinent de prédire le diamètre maximum que peut atteindre la goutte que de connaître le diamètre dans les premiers instants de l'étalement. Dans la littérature, de nombreuses équations permettent de prédire ce diamètre. La plupart sont basées sur l'équilibre des énergies : quand la goutte atteint son diamètre maximal, l'énergie cinétique est égale aux énergies de cohésion. Cependant, le domaine de validité de ces équations est relativement réduit et s'avère plus pertinent dans le cadre de gouttes microvolumétriques que pour des gouttes picovolumétriques. Asai et al. (1993) proposent une expression empirique pour calculer le facteur d'étalement pour les gouttes picovolumétriques. Desie et al. (2004) ont montré la validité de cette formule.

$$\xi_{max} = \frac{d_{max}}{d_0} = 1 + 0,48We^{0.5} * \exp[-1,48We^{0.22}Re^{-0.21}] \quad [\text{I. 7}]$$

Le facteur d'étalement maximal est compris entre 2 et 3.5 pour une goutte d'eau de quelques millimètres de diamètre et entre 1 et 1.5 pour une goutte d'eau d'une dizaine de micromètre (Desie et al. 2004).

I.2.5- Séchage

Le séchage d'une goutte d'encre est une étape cruciale pour la répartition finale des particules. Pendant le séchage, des flux prennent naissance à l'intérieur de la goutte et déplacent les particules. Ces flux peuvent être intenses et toutes les particules contenues dans la goutte se déplacent sur ses bords ou en son centre. Dans une encre conductrice, une répartition hétérogène des particules impacte de manière négative la conductivité du motif imprimé.

I.2.5.1- Évolution du profil durant l'évaporation du solvant

Picknett et Bexon (1977) décrivent deux modes concernant l'évolution du profil de la goutte pendant l'évaporation du solvant : soit le rayon de la goutte reste constant et l'angle de contact diminue pour compenser la perte du solvant (CRR : *constant radius regime*), soit l'angle de contact est constant et le rayon de la goutte régresse (CCAR : *constant contact angle regime*) (Figure I.27).

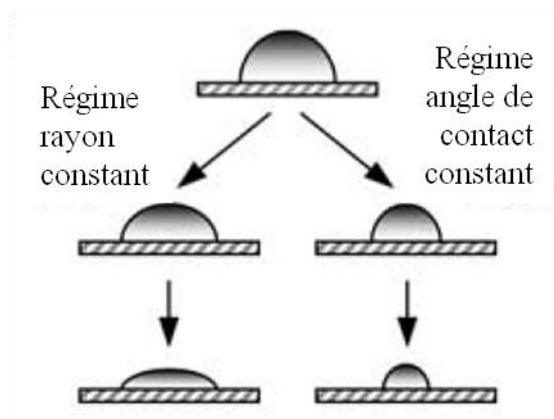


Figure I.27 : Représentation schématique du régime du rayon constant et du régime de l'angle de contact constant (d'après(Yu et al. 2004))

Yu et al. (2004) montrent que les deux régimes ont lieu l'un après l'autre pendant le séchage de la goutte : l'évaporation commence avec le régime du rayon constant pour laisser place au cours du séchage au régime de l'angle de contact constant. Ils prouvent que la transition entre les deux modes a pour origine l'hystérésis de l'angle de contact qui est dépendant de la rugosité de surface du support. Kim et al. (2007) reprennent cette théorie et montrent qu'il existe un mode supplémentaire combinant les deux autres modes dans lequel le rayon et l'angle de contact décroissent simultanément. Selon Kim *et al*, le procédé du séchage débute avec le régime du rayon constant, suivi du régime de l'angle de contact constant puis, dans les derniers instants du séchage, le rayon et l'angle de contact diminuent.

I.2.5.2- Flux de convection au sein de la goutte

Durant le séchage d'une goutte, les particules contenues dans l'encre se mettent en mouvement sous l'action des flux de convection à l'intérieur de la goutte. Il en existe trois : le flux capillaire, le flux de Marangoni et le flux DLVO (Figure I.28).

Le flux capillaire provoque un effet connu sous le nom *coffee ring*, interprété pour la première fois par Deegan et al. (1997) : l'évaporation du solvant n'est pas homogène sur la surface de la goutte. En effet, le flux d'évaporation est beaucoup plus intense sur les bords de la goutte qu'en son centre. La perte de solvant est donc plus importante sur les bords de la goutte. Il en résulte la création d'un flux, allant du centre vers les bords de la goutte, qui tend à compenser la perte de solvant pour maintenir le rayon de la goutte constant.

Le flux de Marangoni est dû à un gradient de tension superficielle qui résulte d'une différence de température ou de concentration. Ce flux de liquide nommé flux de Marangoni va des zones de forte tension superficielle vers les zones de faible tension superficielle. Un effet dû au flux de Marangoni est bien connu sous le nom *larmes de vin* : sur les parois d'un verre de vin qui vient d'être agité avant dégustation, des gouttes d'eau glissent le long de la paroi pour retomber dans le vin. La vitesse des *larmes* est une indication sur la teneur en alcool du vin. Les flux de Marangoni sont généralement caractérisés par le nombre de Marangoni, défini par le ratio entre les forces de surface et les forces visqueuses. Il existe deux nombres de Marangoni : le nombre de Marangoni thermique (Ma_T) dû à un gradient de température, et le nombre de Marangoni solutal (Ma_S) dû à un gradient de concentration.

$$Ma_T = - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\Delta T \cdot t_f \cdot h}{\eta \cdot R^2} \quad [1.8]$$

$$Ma_S = - \frac{\partial \gamma}{\partial c} \frac{\Delta c \cdot h_0}{\eta \cdot D_s} \quad [1.9]$$

Avec : γ	la tension superficielle (N/m)
T	la température (K)
ΔT	la différence de température entre le centre et le bord de la goutte (K)
t_f	le temps de séchage (s) $t_f = t_e(1 - \phi_0/\phi_f)$
t_e	le temps nécessaire à l'évaporation d'une goutte de solvant pure dans les mêmes conditions (s)
ϕ_0	le fraction volumique initiale (-)
ϕ_f	la fraction volumique finale (-)
h_0	la hauteur de la goutte au tout début du séchage (m)
η	la viscosité dynamique (Pa.s)

R	le rayon de la goutte au tout début du séchage (m)
c	la concentration en particules (g-mol/m ³)
Δc	la différence de concentration entre le centre et le bord de la goutte (g-mol/m ³)
D_s	le coefficient de diffusivité de vapeur (m ² /s)

Le flux DLVO existe quand les particules contenues dans le fluide ont de fortes interactions avec la surface du substrat. Le support attire les particules grâce aux forces de Van-der-Waals et les fixe sur lui-même.

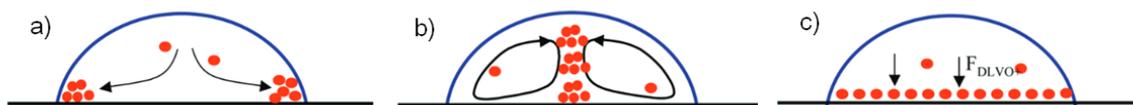


Figure I.28 : Les trois flux convectifs présent dans une goutte : (a) flux capillaire, (b) flux de Marangoni, (c) flux DLVO (Bhardwaj et al. 2010)

La morphologie des gouttes après le séchage dépend de l'intensité des trois différents flux. Plusieurs auteurs montrent que les flux de Marangoni peuvent limiter voire annuler l'effet *coffee ring*. Par exemple, Hu et Larson (2006) démontrent qu'il faut deux conditions pour avoir un profil de goutte très hétérogène dû à l'effet *coffee ring* : une ligne de contact fixe entre la goutte et le substrat et aucun flux de Marangoni. En d'autres mots, les flux de Marangoni peuvent compenser l'effet *coffee ring*. Hendarto et Gianchandani (2013) démontrent que chauffer le substrat avant le dépôt de la goutte amplifie les flux de Marangoni qui, à partir d'une certaine température, égalisent voir surpassent le flux capillaire. Bodiguel et Leng (2010) ont travaillé sur la cinétique de séchage de goutte contenant des nanoparticules de silice en observant le mouvement des particules via l'utilisation de traceurs fluorescents. Ils concluent que les flux de Marangoni s'opposent au flux capillaire, permettant un dépôt au profil homogène.

Bhardwaj et al. (2010) ont étudié numériquement les trois flux de convection en détail et tracé un diagramme de phase pour prédire la forme finale d'une goutte (Figure I.29). Ce diagramme est vérifié expérimentalement avec des dépôts de quelques nanolitres de différents fluides sur des lamelles de verre. La méthode de dépôt n'est pas le jet d'encre : la goutte est formée grâce à une seringue et une aiguille de 375 μ m de diamètre. La goutte impacte le substrat avec une très faible vitesse : les résultats obtenus ne sont donc pas transposables pour un dépôt par jet d'encre. Bien que Lim et al. (2009) montrent que l'évaporation pendant la phase de relaxation est négligeable car le temps d'évaporation total (de l'ordre de 10⁻¹s) est plus long que le temps de relaxation (de l'ordre de 10⁻³s), Soltman et Subramanian (2008) montrent que les gouttes picovolumétriques en jet d'encre n'ont pas le même comportement que des gouttes nano ou microvolumétriques. En effet, Hu et Larson (2006) décrivent l'effet de la température sur les flux de Marangoni et prouvent qu'au-dessus d'une certaine température, les flux de Marangoni annulent totalement les flux capillaires. Or, dans les gouttes

picovolumétriques, l'accroissement de la température accroît les flux capillaires et accentue l'effet *coffee ring* d'une goutte jet d'encre (Soltman et Subramanian 2008). Il n'y a donc pas de flux de Marangoni dans des gouttes déposées en jet d'encre. Ainsi, le diagramme de phase n'est pas valide pour des gouttes déposées en jet d'encre.

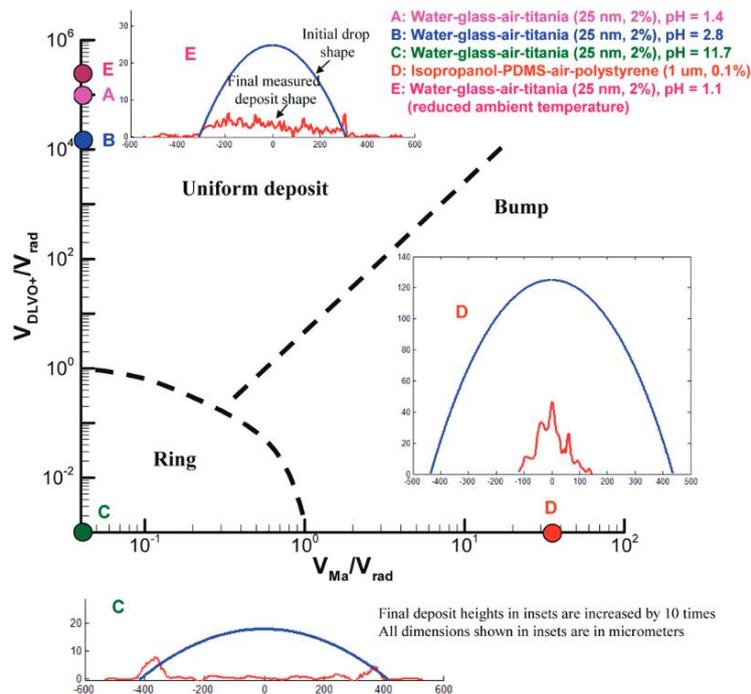


Figure 1.29 : Diagramme de phase représentant le dépôt obtenu après séchage d'une goutte contenant des particules (Bhardwaj et al. 2010). Le V_{Ma} , V_{rad} et V_{DLVO+} représentent respectivement la vitesse du flux de Marangoni, du flux capillaire et du flux attracteur DLVO.

I.3- Modélisation du séchage de goutte de suspension colloïdale

Le séchage d'une goutte est un phénomène assez complexe à analyser. Une goutte de suspension colloïdale imprimée par jet d'encre peut avoir un profil hétérogène une fois sèche. Le profil final est dû à différents flux ayant lieu pendant le séchage : flux capillaire, flux de Marangoni, flux DLVO (cf. paragraphe I.2.5.2). Dans la présente étude, une encre à base de nanoparticules d'argent est imprimée sur du PEN. L'argent n'a pas d'interaction avec le PEN, le flux DLVO est donc inexistant. Soltman et Subramanian (2008) montrent que les flux de Marangoni n'ont pas lieu dans les gouttes picovolumétriques car l'augmentation de la température du support augmente l'effet *coffee ring*, ce qui est contraire à l'action des flux de Marangoni. Le profil final de ces dernières est donc dû aux flux capillaires lors du séchage.

Les flux capillaires trouvent leur source dans l'hétérogénéité de l'évaporation du solvant de la goutte à sa surface ainsi que dans l'immobilité de la ligne de contact. En effet, Deegan et al. (2000) montrent que le profil d'évaporation sur la surface de la goutte suit l'équation suivante :

$$\vec{E}(r) = E_0 \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{-\lambda} \vec{n} \text{ avec } \lambda = \frac{\pi - 2\theta}{2\pi - 2\theta} \quad [I. 10]$$

- Avec \vec{E} le flux massique d'évaporation ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
 E_0 le flux massique d'évaporation au centre de la goutte ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
 R le rayon de la goutte juste après impact (m)
 θ l'angle de contact de la goutte avec le support (rad)
 \vec{n} le vecteur unitaire perpendiculaire à la surface de la goutte (\hat{o})

Une représentation du flux d'évaporation est donnée Figure I.30.

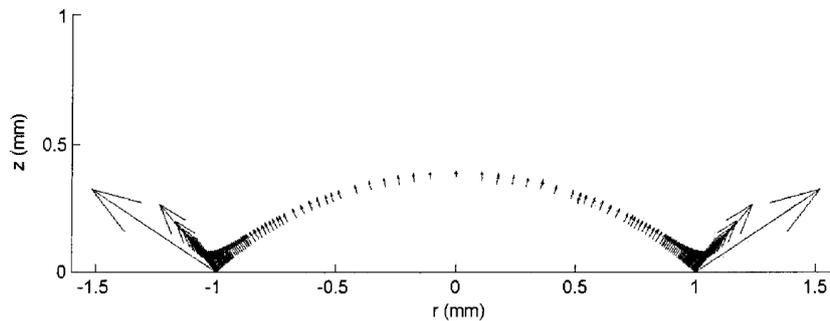


Figure I.30 : Représentation du flux d'évaporation à la surface d'une goutte (d'après (Hu et Larson 2002)). La longueur des flèches représente l'intensité du flux d'évaporation

Modéliser le séchage d'une goutte permet de comprendre et d'analyser les mécanismes mis en jeu. Cela permet également de prédire la forme finale de la goutte et ainsi de choisir avec pertinence les propriétés de l'encre.

I.3.1- Séchage d'une goutte de solvant pur

La plupart des études sont basées sur l'observation du séchage d'une goutte microvolumétrique de solvant pur (Hu et Larson 2002, 2005; Girard et al. 2006; Hu et Larson 2006; Guéna et al. 2006; Semenov et al. 2011). Les modélisations décrites dans ces études sont des cas approchant de notre cas d'étude, à savoir une goutte picovolumétrique issue d'une suspension colloïdale. L'étude de Hu et Larson (2002) est détaillée ici car elle montre l'analyse de l'évaporation d'une goutte d'eau dans laquelle les flux de Marangoni sont négligeables.

La goutte modélisée est une calotte sphérique faisant un angle θ avec le support. Elle a une hauteur h_0 et un rayon R (Figure I.31). La hauteur locale et le volume de la goutte sont calculés avec les formules suivantes :

$$h(r, t) = \sqrt{\frac{R^2}{\sin^2 \theta(t)} - r^2} - \frac{R}{\tan \theta(t)} \quad [I. 11]$$

$$V = \frac{\pi h(0,t) (3R^2 + h^2(0,t))}{6} \quad [I.12]$$

$$\text{avec } h(0,t) = R \tan \frac{\theta(t)}{2} \quad [I.13]$$

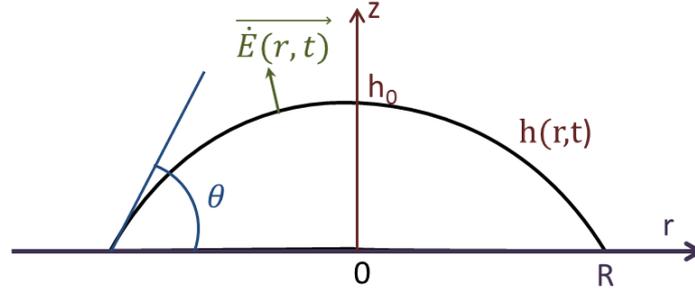


Figure I.31 : Goutte en forme de sphère tronquée sur une surface plate. L'angle de contact θ , la hauteur au centre h_0 , la hauteur locale $h(r,t)$ et le flux d'évaporation local $\vec{J}(r,t)$ sont représentés.

Hu et Larson (2002) utilisent l'équation de diffusion pour calculer, grâce à la méthode des éléments finis, la concentration de vapeur d'eau autour de la goutte.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \Delta c \quad [I.14]$$

Avec c la concentration massique locale en vapeur d'eau (kg.m^{-3})

D_s la diffusivité du solvant dans l'air ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Les conditions aux limites qu'ils imposent pour cette modélisation sont les suivantes : (1) à l'interface liquide/vapeur, l'atmosphère est considérée comme saturée (c'est-à-dire que la concentration est la concentration de vapeur saturante (c_{sat})) ; (2) de même, la concentration de vapeur loin de la goutte est égale à la concentration de vapeur de l'air ambiant. (3) Le support ne dégageant pas de vapeur, le flux d'évaporation est nul sur sa surface. Les conditions aux limites s'écrivent :

1. $r < R, z = h(r) : c = c_{sat}$
2. $r \rightarrow \infty, z \rightarrow \infty : c = c_\infty = H_v c_{sat}$
3. $r > R, z = 0 : \dot{E} = 0$

Avec c_{sat} la concentration de vapeur saturante de l'eau (kg.m^{-3})

c_∞ la concentration de vapeur de l'air ambiant (kg.m^{-3})

H_v l'humidité relative dans l'air ambiant (\emptyset)

∞ l'infini considéré dans la modélisation comme étant égal à $20R$

Le temps d'adaptation de la concentration en vapeur d'eau aux changements de la forme de la goutte est de l'ordre de R^2/D . Dans l'étude de Hu et Larson (2002), $R^2/D \ll t_f$ où t_f est le temps d'évaporation total (s). Dans ce cas, l'évaporation peut être considérée comme étant dans un état

quasi-statique. Le premier terme de l'équation I.14 peut ainsi être négligé. L'équation de diffusion se transforme donc en équation de Laplace :

$$\Delta c = 0 \quad [\text{I.15}]$$

Une fois la concentration calculée par la méthode des éléments finis, Hu et Larson (2002) calculent le flux d'évaporation local (équation I.16) et total (équation I.17).

$$\overrightarrow{\dot{E}(r, t)} = D_s \overrightarrow{\nabla} c \quad [\text{I.16}]$$

$$\dot{E}_t = \int_{\Gamma_g} (\vec{J} \cdot \vec{n}) \cdot d\Gamma_g \quad [\text{I.17}]$$

Avec \dot{E}_t le flux d'évaporation total ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

Γ_g la surface de la goutte entre $-R$ et $+R$ (m^2)

Ils calculent ensuite la perte de masse due à l'évaporation pendant le temps Δt (équation I.18) avant de calculer le volume de la goutte après évaporation au temps $t + \Delta t$ (équation I.19). Ils peuvent reconstruire la forme de la goutte grâce aux équations I.12 et I.13 et à ce nouveau volume, en supposant que la goutte reste sous la forme d'une sphère tronquée.

$$\text{Perte de masse} = \dot{E}_t * \Delta t * \Gamma_g \quad [\text{I.18}]$$

$$V(t + \Delta t) = V(t) - \text{Perte de masse} * \rho \quad [\text{I.19}]$$

Avec ρ la masse volumique du solvant (kg/m^3)

Les mêmes calculs sont reproduits sur cette nouvelle forme de goutte. La Figure I.32 représente sous forme d'un schéma la méthode de modélisation du séchage.

En comparant les résultats expérimentaux à leur modélisation, Hu et Larson (2002) trouvent que le facteur λ de l'équation I.10 donnée par Deegan et al. (1997) varie linéairement avec l'angle de contact : $\lambda = 0.5 + \frac{\theta}{\pi}$. Ils calculent également de manière analytique le préfacteur J_0 de l'équation de I.10 :

$$E_0(\theta) = \frac{D_s (c_{sat} - c_\infty)}{R} (0.27 \theta^2 + 1.30) * \left(0.6381 - 0.2239 \left(\theta - \frac{\pi}{4} \right)^2 \right) \quad [\text{I.20}]$$

En utilisant la variation linéaire du facteur λ avec l'angle de contact θ , ils résolvent une équation permettant de calculer la variation de la masse en fonction du temps (équation I.21). Cette équation est confirmée par les résultats de Picknett et Bexon (1977).

$$\dot{m} = \pi R D_s (c_{sat} - c_\infty) (0.27 \theta^2 + 1.30) \quad [\text{I.21}]$$

Dans une autre étude, Hu et Larson (2005) démontrent les équations de la vitesse radiale et verticale du fluide entraîné par le flux capillaire. Pour cela, ils sont partis de l'équation de continuité et de l'équation de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}_f) = 0 \quad [\text{I. 22}]$$

$$\rho \frac{\partial \vec{v}_f}{\partial t} + \rho(\vec{v}_f \cdot \overrightarrow{\text{grad}})\vec{v}_f = -\overrightarrow{\text{grad}}P + \eta \Delta \vec{v}_f \quad [\text{I. 23}]$$

Avec η la viscosité dynamique du fluide (Pa.s)
 ρ la masse volumique du fluide (kg.m^{-3})
 \vec{v}_f la vitesse du fluide (m.s^{-1})

La masse volumique du fluide est constante pendant l'évaporation ($\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$). Le terme d'inertie est négligé ($\frac{\partial \vec{v}_f}{\partial t} = \vec{0}$) car le nombre de Reynolds est très faible quand l'évaporation est lente ($\text{Re} = 0.003$ dans le cas de Hu et Larson (2005)). L'approximation de lubrification est aussi appliquée pour simplifier le problème ($\rho(\vec{v}_f \cdot \overrightarrow{\text{grad}})\vec{v}_f = \vec{0}$). En exprimant en coordonnées cylindriques les équations I.13 et I.14 et en appliquant les simplifications, elles deviennent :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial r v_{f,r}}{\partial r} + \frac{\partial v_{f,z}}{\partial z} = 0 \quad [\text{I. 24}]$$

$$\eta \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial r v_{f,r}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_{f,r}}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial r} \quad [\text{I. 25}]$$

$$\eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_{f,z}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_{f,z}}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} \quad [\text{I. 26}]$$

Les conditions aux limites pour résoudre ces équations sont :

1. la contrainte sur la surface libre de la goutte est nulle. Cela se traduit par :

$$\frac{\partial v_{f,r}}{\partial z} \Big|_{z=h(r,t)} = -\frac{\partial v_{f,z}}{\partial r} \Big|_{z=h(r,t)} \quad [\text{I. 27}]$$

2. la vitesse selon z du fluide à la surface de la goutte est la somme du mouvement dû à l'évaporation de cette surface et la vitesse induite par le flux d'évaporation. Cela se traduit par :

$$v_{f,z} \Big|_{z=h(r,t)} = \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\dot{E}(r,t)}{\rho} \quad [\text{I. 28}]$$

3. le fluide ne glisse pas sur le support. Cela se traduit par :

$$v_{f,r} \Big|_{z=0} = 0 \quad [\text{I. 29}]$$

(Hu et Larson 2005) résolvent les équations I.24, I.25 et I.26 en prenant en compte les conditions aux limites et démontrent que la vitesse radiale et la vitesse verticale du fluide peuvent s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} \widetilde{v}_{f,r} = & \frac{3}{8} * \frac{1}{1-\tilde{t}} * \frac{1}{\tilde{r}} * \left((1-\tilde{r}^2) - (1-\tilde{r}^2)^{-\lambda(\theta)} \right) * \left(\frac{\tilde{z}^2}{\tilde{h}^2} - 2 * \frac{\tilde{z}}{\tilde{h}} \right) \\ & + \frac{\tilde{r} * h_0^2 * \tilde{h}}{R^2} * \left(\tilde{J} * \lambda(\theta) * (1-\tilde{r}^2)^{-\lambda(\theta)-1} + 1 \right) * \left(\frac{\tilde{z}}{\tilde{h}} - \frac{3}{2} * \frac{\tilde{z}^2}{\tilde{h}^2} \right) \quad [I.30] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \widetilde{v}_{f,z} = & \frac{3}{4} * \frac{1}{1-\tilde{t}} * \left(1 + \lambda(\theta) * (1-\tilde{r}^2)^{-\lambda(\theta)-1} \right) * \left(\frac{\tilde{z}^3}{3 * \tilde{h}^2} - \frac{\tilde{z}^2}{\tilde{h}} \right) \\ & + \frac{3}{2} * \frac{1}{1-\tilde{t}} * \left((1-\tilde{r}^2) - (1-\tilde{r}^2)^{-\lambda(\theta)} \right) * \left(\frac{\tilde{z}^2}{2 * \tilde{h}^2} - \frac{\tilde{z}^3}{3 * \tilde{h}^2} \right) * \tilde{h}(0, \tilde{t}) \\ & - \frac{h_0^2}{R^2} * \left(\tilde{J} * \lambda(\theta) * (1-\tilde{r}^2)^{-\lambda(\theta)-1} + 1 \right) * \left(\tilde{z}^2 - \frac{\tilde{z}^3}{\tilde{h}} \right) \\ & - \frac{\tilde{r}^2 * h_0^2}{R^2} * \tilde{J} * \lambda(\theta) * (\lambda(\theta) + 1) * (1-\tilde{r}^2)^{-\lambda(\theta)-2} * \left(\tilde{z}^2 - \frac{\tilde{z}^3}{\tilde{h}} \right) \\ & + \frac{\tilde{r}^2 * h_0^2}{R^2} * \left(\tilde{J} * \lambda(\theta) * (1-\tilde{r}^2)^{-\lambda(\theta)-1} + 1 \right) * \left(\frac{\tilde{z}^3}{\tilde{h}^2} \right) * \tilde{h}(0, \tilde{t}) \quad [I.31] \end{aligned}$$

Avec $\widetilde{v}_{f,r} = \frac{v_{f,r} * t_f}{R}$, $\widetilde{v}_{f,z} = \frac{v_{f,z} * t_f}{R}$, $\tilde{r} = \frac{r}{R}$, $\tilde{z} = \frac{z}{h_0}$, $\tilde{t} = \frac{t}{t_f}$, $\tilde{h} = \frac{h}{h_0}$ et $\tilde{J} = -\frac{\dot{E}(0,t)}{\frac{\partial h(0,t)}{\partial t} * \rho}$

Grâce à la méthode des éléments finis, Hu et Larson (2005) modélisent le flux capillaire qui a lieu à l'intérieur d'une goutte d'eau pendant son séchage (Figure I.32). Le flux capillaire met en mouvement le fluide sous l'action de l'évaporation : s'il y avait des particules dans la goutte, elles aussi auraient été mises en mouvement. Ce cas de figure est étudié dans la partie suivante.

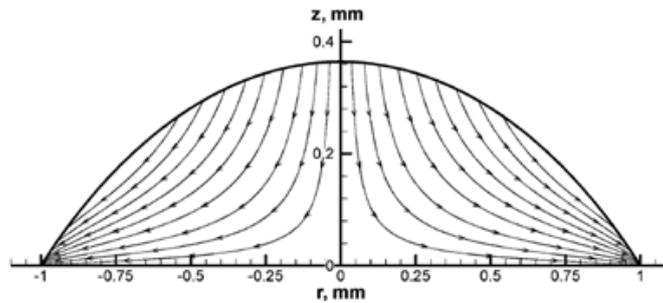


Figure I.32 : Modélisation du flux réalisé par (Hu et Larson 2005) pour une goutte d'eau avec un angle de contact de 40° et un nombre de Marangoni nul

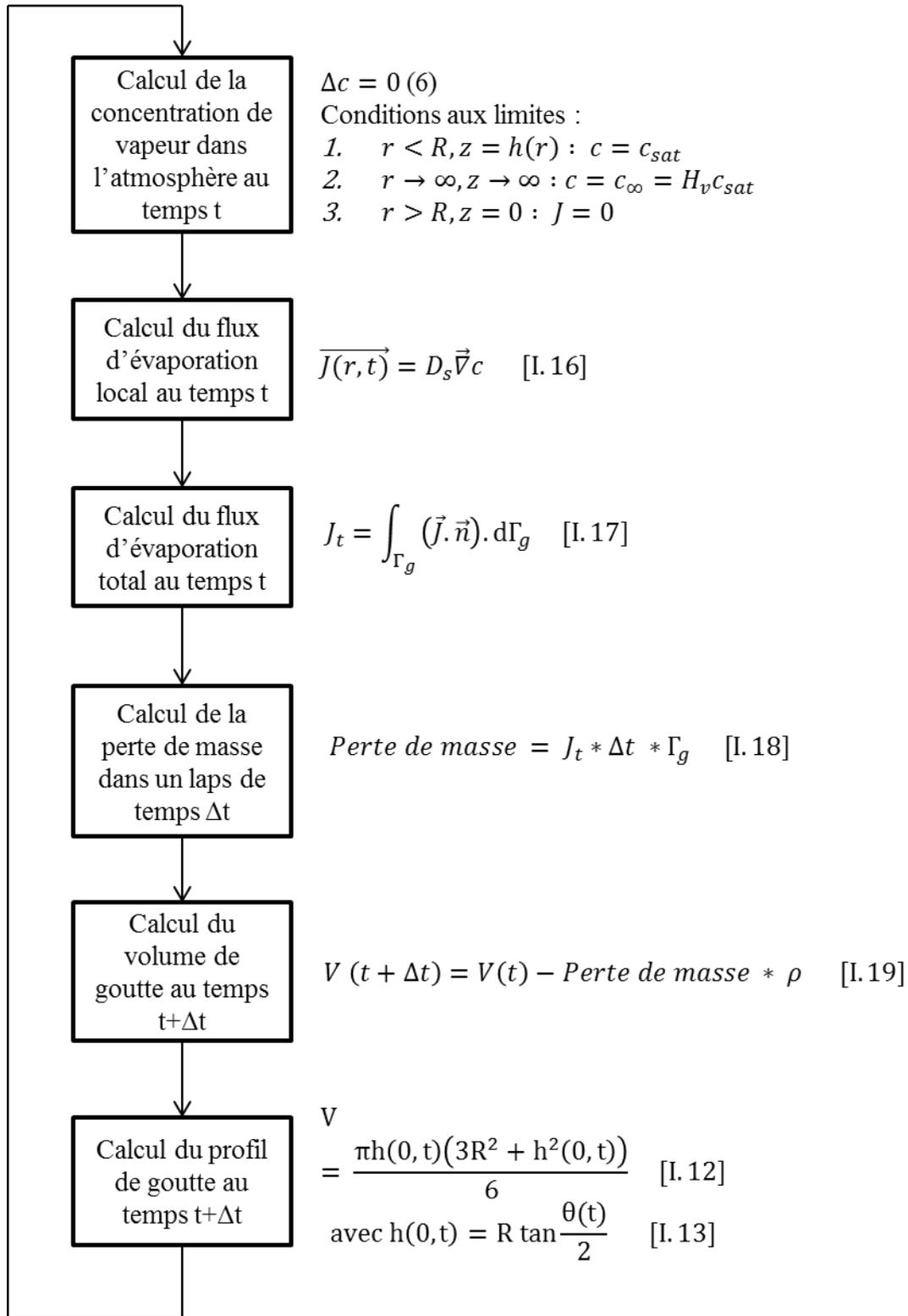


Figure I.33 : Représentation de la méthode de modélisation de la modification de la forme de la goutte pendant le séchage, utilisée par Hu et Larson (2002)

I.3.2- Séchage d'une goutte de suspension colloïdale

L'évaporation du solvant d'une goutte d'une suspension colloïdale induit un flux de solvant. Ce flux peut entraîner les particules contenues dans la suspension et ainsi créer un profil de type *coffee ring* à la fin du séchage. Plusieurs études (Deegan et al. 2000; Popov 2005; Craster et al. 2009; Kobayashi et al. 2010; Kaplan et Mahadevan 2015) ont modélisé le séchage de gouttes d'un système colloïdal. L'étude de Kaplan et Mahadevan (2015) est décrite ici car c'est une étude adimensionnelle qui ne prend pas en compte les flux de Marangoni. Cette étude est donc transférable à notre cas d'étude.

Pour modéliser les flux de solvant et de particules, Kaplan et Mahadevan (2015) distinguent deux cas de figure :

- (1) La concentration en solide est faible $\Phi \ll 1$: les équations de Navier-Stokes décrivent le flux à l'intérieur de la goutte (cas du paragraphe I.3.1).
- (2) La concentration en solide est proche de la saturation $\Phi \simeq \Phi_c$: l'équation de Darcy appliquée à un milieu poreux décrit les phénomènes.

Lorsque la goutte sèche, le solvant s'évapore plus rapidement sur les bords qu'en son centre (Deegan et al. 1997). Cela signifie qu'on atteint plus rapidement la concentration critique en solide près du bord qu'au centre de la goutte. Le flux ne peut donc pas être décrit entièrement par les équations de Navier-Stokes ou Darcy. C'est pourquoi Kaplan et Mahadevan (2015) utilisent l'équation de Darcy corrigée par Brinkman (1949) pour interpoler le comportement du fluide entre les deux régimes (Figure I.34).

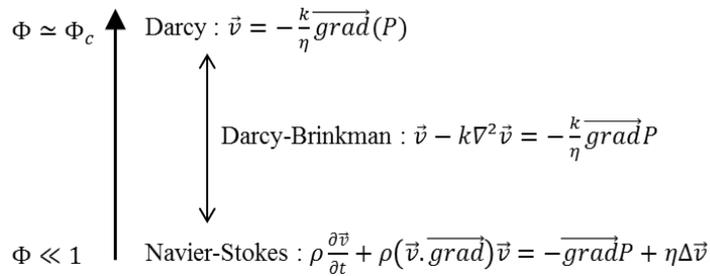


Figure I.34 : Champ d'application des équations de Navier-Stokes, Darcy et Darcy-Brinkman en fonction de la concentration en matière solide

La ligne de contact de la goutte est fixe et le rapport hauteur/rayon est très inférieur à 1 ($h_0/R \ll 1$). Dans ce cas, l'approximation de lubrification peut être appliquée, la vitesse moyenne du fluide et du solide sont données par $V_f(r, t) \equiv \frac{1}{h} \int_0^h v_f(r, z, t) dz$ et $V_s(r, t) \equiv \frac{1}{h} \int_0^h v_s(r, z, t) dz$ avec v_f la vitesse locale du fluide (m.s^{-1}) et v_s la vitesse locale du solide (m.s^{-1}). L'équation de Darcy-Brinkman dans les limites de l'approximation de lubrification utilisée par Kaplan et Mahadevan (2015) est :

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 v_f}{\partial z^2} - \frac{\eta}{k} (v_f - v_s) \quad [\text{I. 32}]$$

Avec k la perméabilité du milieu poreux (m^2)

Kaplan et Mahadevan (2015) résolvent l'équation I.32 pour trouver les expressions des vitesses moyennes (équation I.33 et I.34) en utilisant les conditions aux limites suivantes :

1. La contrainte sur la surface de la goutte est nulle : $\frac{\partial v}{\partial z} \Big|_{z=h(r,t)} = 0$
2. Le glissement entre le fluide/solide et le support est nul : $v(z = 0, t) = 0$

$$V_f = \frac{1}{a^3 \eta h(r,t)} \frac{\partial P}{\partial r} (\tanh ah(r,t) - ah(r,t)) \quad [\text{I.33}]$$

$$V_s = (1 - a^3 \eta k) V_f \quad [\text{I.34}]$$

Avec $a \equiv \frac{1}{\eta k} \left(\frac{\Phi}{\Phi_c} \right)^\Gamma$ et Γ un exposant qui détermine la rapidité de rencontre des deux régimes (Stokes et Darcy) (Cohen et Mahadevan 2013).

La loi de conservation de la matière dans le cas de Kaplan et Mahadevan (2015) en coordonnées cylindriques s'écrit :

$$\frac{\partial(1 - \Phi)h(r,t)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial r Q_f}{\partial r} = -E(r) \sqrt{1 + \left(\frac{h_0}{R} \frac{\partial h(r,t)}{\partial r} \right)^2} \quad [\text{I.35}]$$

$$\frac{\partial \Phi h(r,t)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial r Q_s}{\partial r} = 0 \quad [\text{I.36}]$$

Avec Q_f le flux de solvant local ($= (1 - \Phi)h(r,t)V_f$) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Q_s le flux de solide local ($= \Phi h(r,t)V_s - D_s \frac{\partial \Phi}{\partial r}$) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

En combinant les équations I.32, I.33 et I.34, et en prenant comme flux d'évaporation celui défini par Deegan (équation I.10), Kaplan et Mahadevan (2015) simulent l'évaporation du solvant et le dépôt des particules solides sur le bord de la goutte (Figure I.35)

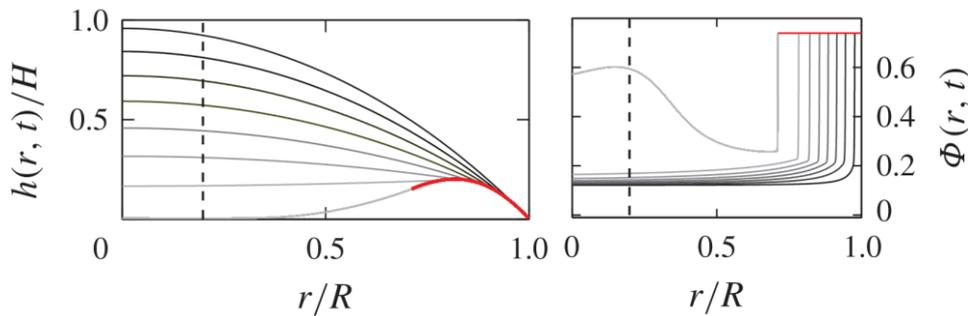


Figure I.35 : Simulations de l'évolution de la forme de la goutte (droite) et de la concentration en particule solide (gauche) pendant l'évaporation faites par (Kaplan et Mahadevan 2015)

Conclusion

L'électronique imprimée est en plein développement. D'ici 10 ans, une multitude de composants seront imprimés en masse sur des supports flexibles. Un enjeu majeur pour ce secteur est l'impression de pistes conductrices homogènes pour connecter et alimenter les différents composants. Différents procédés d'impression permettent d'imprimer des pistes conductrices. Le jet d'encre possède un fort potentiel grâce à sa compatibilité avec une grande variété de supports et d'encres. La possibilité d'imprimer sur des supports courbés (cylindre, semi-sphère, etc.) ainsi que la possibilité de changer de motifs d'impression pour chaque imprimé sont des atouts qui mettent le procédé jet d'encre en exergue. Les encres à base de nanoparticules d'argent sont les encres les plus employées à ce jour grâce à leur haute conductivité (jusqu'à $3,2 \mu\Omega.cm$).

Le profil de la ligne d'argent imprimée en jet d'encre est dépendant des flux de matière qui ont lieu pendant la phase de séchage de la goutte. Trois flux sont recensés pour des gouttes microvolumétriques : flux capillaire, flux de Marangoni et flux DLVO. Chaque flux est explicité dans la littérature par de nombreux auteurs (Hu et Larson 2006; Lim et al. 2009; Bhardwaj et al. 2010; Larson 2014). Le flux capillaire est un des flux prédominants et donne naissance à l'effet *coffee ring*. Le séchage des gouttes picovolumétriques est peu étudié. Du fait de leur taille, l'observation de ces gouttes est malaisée et la mise en place d'un système d'observation est longue et contraignante.

Dans la suite de ce manuscrit, nous définissons une méthode quantitative pour caractériser l'effet *coffee ring* afin d'étudier l'influence de paramètres rhéologiques et de paramètres du procédé jet d'encre. Nous interprétons les flux à l'intérieur de la goutte selon les observations expérimentales et nous proposons une modélisation des flux à l'intérieur de la goutte.

Bibliographie

- Alshammari AS, Shkunov M, Silva SRP (2014) Correlation between wetting properties and electrical performance of solution processed PEDOT:PSS/CNT nano-composite thin films. *Colloid Polym Sci* 292:661–668. doi: 10.1007/s00396-013-3088-5
- Araki T, Sugahara T, Jiu J, et al (2013) Cu Salt Ink Formulation for Printed Electronics using Photonic Sintering. *Langmuir* 29:11192–11197. doi: 10.1021/la402026r
- ArjoWiggins (2017) Technical Data Sheet HD & XD Ranges.
- Asai A, Shioya M, Hirasawa S, Okazaki T (1993) Impact of an Ink Drop on Paper. *J Imaging Sci Technol* 37:205–207.
- Attias A-J (2002) Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques.
- Aziz SD, Chandra S (2000) Impact, recoil and splashing of molten metal droplets. *Int J Heat Mass Transf* 43:2841–2857.
- Balantrapu K, McMurrin M, Goia DV (2010) Inkjet printable silver dispersions: Effect of bimodal particle-size distribution on film formation and electrical conductivity. *J Mater Res* 25:821–827. doi: 10.1557/JMR.2010.0124
- Beneventi D, Chaussy D, Curtil D, et al (2014) Pilot-scale elaboration of graphite/microfibrillated cellulose anodes for Li-ion batteries by spray deposition on a forming paper sheet. *Chem Eng J* 243:372–379. doi: 10.1016/j.cej.2013.12.034
- Bhardwaj R, Fang X, Somasundaran P, Attinger D (2010) Self-Assembly of Colloidal Particles from Evaporating Droplets: Role of DLVO Interactions and Proposition of a Phase Diagram. *Langmuir* 26:7833–7842. doi: 10.1021/la9047227
- Bhola R, Chandra S (1999) Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface. *J Mater Sci* 34:4883–4894.
- Bidoki SM, Lewis DM, Clark M, et al (2007) Ink-jet fabrication of electronic components. *J Micromechanics Microengineering* 17:967–974. doi: 10.1088/0960-1317/17/5/017
- Bodiguel H, Leng J (2010) Imaging the drying of a colloidal suspension. *Soft Matter* 6:5451. doi: 10.1039/c0sm00323a
- Brinkman HC (1949) Calculations on the flow of heterogeneous mixtures through porous media. *Flow Turbul Combust* 1:333.
- Byeon JH, Roberts JT (2012) Silver Deposition on a Polymer Substrate Catalyzed by Singly Charged Monodisperse Copper Nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces* 4:2515–2520. doi: 10.1021/am300217n
- Cao X, Lau C, Liu Y, et al (2016) Fully Screen-Printed, Large-Area, and Flexible Active-Matrix Electrochromic Displays Using Carbon Nanotube Thin-Film Transistors. *ACS Nano* 10:9816–9822. doi: 10.1021/acsnano.6b05368
- Cauchois R, Saadaoui M, Inal K (2014) Impression et recuit de nanoparticules métalliques pour l'électronique imprimée.
- Chandra S, Avedisian CT (1991) On the collision of a droplet with a solid surface. *Proc R Soc Lond A* 432:13–41.

- Chang JS, Facchetti AF, Reuss R (2017) A Circuits and Systems Perspective of Organic/Printed Electronics: Review, Challenges, and Contemporary and Emerging Design Approaches. *IEEE J Emerg Sel Top Circuits Syst* 7:7–26. doi: 10.1109/JETCAS.2017.2673863
- Chen S-P, Chiu H-L, Wang P-H, Liao Y-C (2015) Inkjet Printed Conductive Tracks for Printed Electronics. *ECS J Solid State Sci Technol* 4:P3026–P3033.
- Cho S-J, Choi J-W, Bae I-S, et al (2011) Surface Plasma Treatment of Polyimide Film for Cu Metallization. *Jpn J Appl Phys* 50:01AK02. doi: 10.1143/JJAP.50.01AK02
- Chou J, Mcallister M, Schottland P Aerosol jet printable metal conductive inks, glass coated metal conductive inks and uv-curable dielectric inks and methods of preparing and printing the same.
- Cinti S, Talarico D, Palleschi G, et al (2016) Novel reagentless paper-based screen-printed electrochemical sensor to detect phosphate. *Anal Chim Acta* 919:78–84. doi: 10.1016/j.aca.2016.03.011
- Cohen SIA, Mahadevan L (2013) Hydrodynamics of Hemostasis in Sickle-Cell Disease. *Phys Rev Lett*. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.138104
- Craster RV, Matar OK, Sefiane K (2009) Pinning, Retraction, and Terracing of Evaporating Droplets Containing Nanoparticles. *Langmuir* 25:3601–3609. doi: 10.1021/la8037704
- David D (2008) Nanofluides, l'efficacité à la hausse. <http://www.cooling-masters.com/articles-46-2.html>. Accessed 2 Dec 2014
- Debéda H, Fadel L, Favre I, et al (2015) Vers l'électronique imprimée à l'IMS Bordeaux - plateforme technologique TAMIS (Technologies Alternatives aux MICrosystèmes Silicium). *J3eA* 14:2002. doi: 10.1051/j3ea/2015014
- Deegan, Bakajin, Dupont, et al (1997) Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* 389:827–829. doi: 10.1038/39827
- Deegan R, Bakajin O, Dupont T, et al (2000) Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys Rev E* 62:756–765. doi: 10.1103/PhysRevE.62.756
- Denneulin A, Bras J, Carcone F, et al (2011) Impact of ink formulation on carbon nanotube network organization within inkjet printed conductive films. *Carbon* 49:2603–2614. doi: 10.1016/j.carbon.2011.02.012
- Derby B (2010) Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu Rev Mater Res* 40:395–414. doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104502
- Derjaguin B, Landau L (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Prog Surf Sci* 43:30–59.
- Desie G, Kerdraon P, Vadillo D, Soucemarianadin A (2004) Multi-Color Printing. *NIP Digit Fabr Conf* 2004:820–827.
- Diversified Entreprises (2017) Surface Free Energy Components by Polar/Dispersion and Acid—Base Analyses; and Hansen Solubility Parameters for Various Polymers. https://www.accudynetest.com/polytable_02.html. Accessed 19 Apr 2017

- Dong H, Carr WW, Bucknall DG, Morris JF (2007) Temporally-resolved inkjet drop impaction on surfaces. *AIChE J* 53:2606–2617. doi: 10.1002/aic.11283
- Dong J, Liu J, Kang G, et al (2014) Pushing the resolution of photolithography down to 15nm by surface plasmon interference. *Sci Rep*. doi: 10.1038/srep05618
- Duineveld, Kok, Buechel, et al (2001) Ink-jet printing of polymer light-emitting devices. *Organic Light-Emitting Materials and Devices*
- El Baradai O (2014) Réalisation d'électrodes souples pour batteries lithium-ion par procédé d'impression. Université de Grenoble
- Eltgen JJ (1992) Technique d'impression d'images numérisées. *Techniques de l'Ingénieur*
- Faddoul R (2012) Optimisation des procédés d'impression dédiés à la production de masse de composants microélectroniques. Université Grenoble Alpes
- Fan L, Zhang N, Sun K (2014) Flexible patterned micro-electrochemical capacitors based on PEDOT. *Chem Commun* 50:6789. doi: 10.1039/c4cc02280g
- Faraudo J, Andreu JS, Camacho J (2013) Understanding diluted dispersions of superparamagnetic particles under strong magnetic fields: a review of concepts, theory and simulations. *Soft Matter* 9:6654. doi: 10.1039/c3sm00132f
- Feng H, Wang B, Tan L, et al (2014) Polypyrrole/hexadecylpyridinium chloride-modified graphite oxide composites: Fabrication, characterization, and application in supercapacitors. *J Power Sources* 246:621–628. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.002
- Fromm JE (1984) Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets. *IBM J Res Dev* 28:322–333.
- Garcia A, Berthelot T, Viel P, et al (2010) ABS Polymer Electroless Plating through a One-Step Poly(acrylic acid) Covalent Grafting. *ACS Appl Mater Interfaces* 2:1177–1183. doi: 10.1021/am1000163
- Girard F, Antoni M, Steinchen A, Faure S (2006) Numerical study of the evaporating dynamics of a sessile water droplet. *Microgravity Sci Technol* 18:42–46.
- Guéna G, Poulard C, Voué M, et al (2006) Evaporation of sessile liquid droplets. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 291:191–196. doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.07.021
- Hamsch M, Reuter K, Stanel M, et al (2010) Uniformity of fully gravure printed organic field-effect transistors. *Mater Sci Eng B* 170:93–98. doi: 10.1016/j.mseb.2010.02.035
- Hendarto E, Gianchandani YB (2013) Size sorting of floating spheres based on Marangoni forces in evaporating droplets. *J Micromechanics Microengineering* 23:075016. doi: 10.1088/0960-1317/23/7/075016
- Hermerschmidt F, Burgués-Ceballos I, Savva A, et al (2016) High performance indium tin oxide-free solution-processed organic light emitting diodes based on inkjet-printed fine silver grid lines. *Flex Print Electron* 1:035004. doi: 10.1088/2058-8585/1/3/035004
- Hoeng F, Denneulin A, Bras J (2016) Use of nanocellulose in printed electronics: a review. *Nanoscale* 8:13131–13154. doi: 10.1039/C6NR03054H

- Hoeng F, Denneulin A, Reverdy-Bruas N, et al (2017) Rheology of cellulose nanofibrils/silver nanowires suspension for the production of transparent and conductive electrodes by screen printing. *Appl Surf Sci* 394:160–168. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.10.073
- Homenick CM, James R, Lopinski GP, et al (2016) Fully Printed and Encapsulated SWCNT-Based Thin Film Transistors via a Combination of R2R Gravure and Inkjet Printing. *ACS Appl Mater Interfaces* 8:27900–27910. doi: 10.1021/acsami.6b06838
- Hu H, Larson RG (2006) Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *J Phys Chem B* 110:7090–7094. doi: 10.1021/jp0609232
- Hu H, Larson RG (2002) Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *J Phys Chem B* 106:1334–1344. doi: 10.1021/jp0118322
- Hu H, Larson RG (2005) Analysis of the Microfluid Flow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir* 21:3963–3971. doi: 10.1021/la047528s
- Hughes G, Westmacott K, Honeychurch K, et al (2016) Recent Advances in the Fabrication and Application of Screen-Printed Electrochemical (Bio)Sensors Based on Carbon Materials for Biomedical, Agri-Food and Environmental Analyses. *Biosensors* 6:50. doi: 10.3390/bios6040050
- Jang D, Kim D, Moon J (2009) Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir* 25:2629–2635. doi: 10.1021/la900059m
- Jung I, Jo YH, Kim I, Lee HM (2012) A Simple Process for Synthesis of Ag Nanoparticles and Sintering of Conductive Ink for Use in Printed Electronics. *J Electron Mater* 41:115–121. doi: 10.1007/s11664-011-1761-3
- Jung S (2011) Fluid characterisation and drop impact in inkjet printing for organic semiconductor devices. University of Cambridge
- Kamyshny A, Ben-Moshe M, Aviezer S, Magdassi S (2005) Ink-Jet Printing of Metallic Nanoparticles and Microemulsions. *Macromol Rapid Commun* 26:281–288. doi: 10.1002/marc.200400522
- Kamyshny A, Magdassi S (2014) Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. *Small* 10:3515–3535. doi: 10.1002/smll.201303000
- Kao Z-K, Hung Y-H, Liao Y-C (2011) Formation of conductive silver films via inkjet reaction system. *J Mater Chem* 21:18799. doi: 10.1039/c1jm13506f
- Kaplan CN, Mahadevan L (2015) Evaporation-driven ring and film deposition from colloidal droplets. *J Fluid Mech*. doi: 10.1017/jfm.2015.496
- Khan MM, Tahir FA, Farooqui MF, et al (2016) 3.56-bits/cm Compact Inkjet Printed and Application Specific Chipless RFID Tag. *IEEE Antennas Wirel Propag Lett* 15:1109–1112. doi: 10.1109/LAWP.2015.2494864
- Khan S, Lorenzelli L, Dahiya RS (2015) Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates : A Review. *IEEE Sensors Journal*. 15. 6. 3164-3185
- Kim D, Jung Y, Sun J, et al (2016) Fully gravure printed complementary carbon nanotube TFTs for a clock signal generator using an epoxy-imine based cross-linker as an n-dopant and encapsulant. *Nanoscale* 8:19876–19881. doi: 10.1039/C6NR07762E

- Kim D, Moon J (2005) Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics. *Electrochem Solid-State Lett.* doi: 10.1149/1.2073670
- Kim H-Y, Feng ZC, Chun J-H (2000) Instability of a liquid jet emerging from a droplet upon collision with a solid surface. *Phys Fluids* 12:531. doi: 10.1063/1.870259
- Kim J, Hassinen T, Lee WH, Ko S (2017) Fully solution-processed organic thin-film transistors by consecutive roll-to-roll gravure printing. *Org Electron* 42:361–366. doi: 10.1016/j.orgel.2016.12.061
- Kim J-H, Ahn SI, Kim JH, Zin W-C (2007) Evaporation of water droplets on polymer surfaces. *Langmuir* 23:6163–6169.
- Kim T, Song H, Ha J, et al (2014) Inkjet-printed stretchable single-walled carbon nanotube electrodes with excellent mechanical properties. *Appl Phys Lett* 104:113103. doi: 10.1063/1.4868633
- Kim YH, Sachse C, Machala ML, et al (2011) Photovoltaic Devices: Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv Funct Mater* 21:1076.
- Kipphan H (2001) *Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods*. Springer Science & Business Media
- Kobayashi M, Makino M, Okuzono T, Doi M (2010) Interference Effects in the Drying of Polymer Droplets on Substrate. *J Phys Soc Jpn* 79:044802. doi: 10.1143/JPSJ.79.044802
- Kopeliovich D (2013) Stabilization of colloids [SubsTech]. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=stabilization_of_colloids. Accessed 2 Dec 2014
- Kränzlin N, Ellenbroek S, Durán-Martín D, Niederberger M (2012) Liquid-Phase Deposition of Freestanding Copper Foils and Supported Copper Thin Films and Their Structuring into Conducting Line Patterns. *Angew Chem Int Ed* 51:4743–4746. doi: 10.1002/anie.201200428
- Kwon O-S, Kim H, Ko H, et al (2013) Fabrication and characterization of inkjet-printed carbon nanotube electrode patterns on paper. *Carbon* 58:116–127. doi: 10.1016/j.carbon.2013.02.039
- Larson RG (2014) Transport and deposition patterns in drying sessile droplets. *AIChE J* 60:1538–1571. doi: 10.1002/aic.14338
- Le HP (1998) Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology. *J Imaging Sci Technol* 42:49–62.
- Lee C-L, Chen C-H, Chen C-W (2013a) Graphene nanosheets as ink particles for inkjet printing on flexible board. *Chem Eng J* 230:296–302. doi: 10.1016/j.cej.2013.06.093
- Lee H-H, Chou K-S, Huang K-C (2005) Inkjet printing of nanosized silver colloids. *Nanotechnology* 16:2436–2441. doi: 10.1088/0957-4484/16/10/074
- Lee Y-I, Kim S, Lee K-J, et al (2013b) Inkjet printed transparent conductive films using water-dispersible single-walled carbon nanotubes treated by UV/ozone irradiation. *Thin Solid Films* 536:160–165. doi: 10.1016/j.tsf.2013.02.109
- Leppäniemi J, Huttunen O-H, Majumdar H, Alastalo A (2015) Flexography-Printed In_2O_3 Semiconductor Layers for High-Mobility Thin-Film Transistors on Flexible Plastic Substrate. *Adv Mater* 27:7168–7175. doi: 10.1002/adma.201502569

- Li Y, Lan L, Xiao P, et al (2016) Coffee-Ring Defined Short Channels for Inkjet-Printed Metal Oxide Thin-Film Transistors. *ACS Appl Mater Interfaces* 8:19643–19648. doi: 10.1021/acsami.6b07204
- Liang J, Tong K, Pei Q (2016) A Water-Based Silver-Nanowire Screen-Print Ink for the Fabrication of Stretchable Conductors and Wearable Thin-Film Transistors. *Adv Mater* 28:5986–5996. doi: 10.1002/adma.201600772
- Lim T, Han S, Chung J, et al (2009) Experimental study on spreading and evaporation of inkjet printed pico-liter droplet on a heated substrate. *Int J Heat Mass Transf* 52:431–441. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.05.028
- Liu Y-F, Pai Y-F, Tsai M-H, Hwang W-S (2012) Investigation of driving waveform and resonance pressure in piezoelectric inkjet printing. *Appl Phys A* 109:323–329. doi: 10.1007/s00339-012-7099-8
- Lorenz A, Gredy C, Senne A, et al (2016) Flexo-printed Busbarless Solar Cells for Multi-wire Interconnection. *Energy Procedia* 98:46–60. doi: 10.1016/j.egypro.2016.10.080
- Lu W, Jing G, Bian X, et al (2016) A quartz-based micro catalytic methane sensor by high resolution screen printing. *J Micromechanics Microengineering* 26:025021. doi: 10.1088/0960-1317/26/2/025021
- Ma R, Suh D, Kim J, et al (2011) A drastic reduction in silver concentration of metallic ink by the use of single-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. *J Mater Chem* 21:7070. doi: 10.1039/c1jm10850f
- MacDonald WA (2004) Engineered films for display technologies. *J Mater Chem* 14:4. doi: 10.1039/b310846p
- McKerricher G, Titterington D, Shamim A (2016) A Fully Inkjet-Printed 3-D Honeycomb-Inspired Patch Antenna. *IEEE Antennas Wirel Propag Lett* 15:544–547. doi: 10.1109/LAWP.2015.2457492
- Mionić M, Pataky K, Gaal R, et al (2012) Carbon nanotubes–SU8 composite for flexible conductive inkjet printable applications. *J Mater Chem* 22:14030. doi: 10.1039/c2jm16547c
- Nallan HC, Sadie JA, Kitsomboonloha R, et al (2014) Systematic Design of Jettable Nanoparticle-Based Inkjet Inks: Rheology, Acoustics, and Jettability. *Langmuir* 30:13470–13477. doi: 10.1021/la502903y
- Ngamna O, Morrin A, Killard AJ, et al (2007) Inkjet printable polyaniline nanoformulations. *Langmuir* 23:8569–8574.
- Noguchi Y, Sekitani T, Someya T (2007) Printed shadow masks for organic transistors. *Appl Phys Lett* 91:133502. doi: 10.1063/1.2790495
- Paragua Macuri CA (2016) Conception de capteurs de gaz radiofréquences à base de nanotubes de carbone et imprimés par jet d'encre. Université de Limoges
- Pasandideh-Fard M, Chandra S, Mostaghimi J (2002) A three-dimensional model of droplet impact and solidification. *Int J Heat Mass Transf* 45:2229–2242.
- Perelaer BJ, de Laat AWM, Hendriks CE, Schubert US (2008) Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation. *J Mater Chem* 18:3209. doi: 10.1039/b720032c

- Perelaer J, de Gans B-J, Schubert US (2006) Ink-jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks. *Adv Mater* 18:2101–2104. doi: 10.1002/adma.200502422
- Petukhov DI, Kirikova MN, Bessonov AA, Bailey MJA (2014) Nickel and copper conductive patterns fabricated by reactive inkjet printing combined with electroless plating. *Mater Lett* 132:302–306. doi: 10.1016/j.matlet.2014.06.109
- Picknett RG, Bexon R (1977) The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *J Colloid Interface Sci* 61:336–350.
- Polavarapu L, Manga KK, Cao HD, et al (2011) Preparation of Conductive Silver Films at Mild Temperatures for Printable Organic Electronics. *Chem Mater* 23:3273–3276. doi: 10.1021/cm200471s
- Pond F (2000) *Inkjet Technology and Product Development Strategies*, Torrey Pines Research.
- Popov YO (2005) Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit. *Phys Rev E*. doi: 10.1103/PhysRevE.71.036313
- Prudenziati M, Hormadaly J (2012a) *Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics*. Elsevier
- Prudenziati M, Hormadaly J (2012b) *Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics*. Elsevier
- Qin H, Cai Y, Dong J, Lee Y-S (2017) Direct Printing of Capacitive Touch Sensors on Flexible Substrates by Additive E-Jet Printing With Silver Nanoinks. *J Manuf Sci Eng* 139:031011.
- Reis N, Ainsley C, Derby B (2005) Ink-jet delivery of particle suspensions by piezoelectric droplet ejectors. *J Appl Phys* 97:094903. doi: 10.1063/1.1888026
- Rio D (2010) *Lithographie électronique basse énergie : application au multifaisceaux*. Université de Grenoble, Institut Polytechnique de Grenoble
- Rioboo R, Marengo M, Tropea C (2002) Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces. *Exp Fluids* 33:112–124. doi: 10.1007/s00348-002-0431-x
- Rioboo R, Tropea C, Marengo M (2001) Outcomes from a drop impact on solid surfaces. *At Sprays* 11:12. doi: 10.1615/AtomizSpr.v11.i2.40
- Rozlosnik N (2009) New directions in medical biosensors employing poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) derivative-based electrodes. *Anal Bioanal Chem* 395:637–645. doi: 10.1007/s00216-009-2981-8
- Russel WB (1980) Review of the Role of Colloidal Forces in the Rheology of Suspensions. *J Rheol* 24:287. doi: 10.1122/1.549564
- Sanhes D (2008) Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux. Université de Toulouse III
- Sarter M (2014) La Question Technique : c'est fabriqué comment, un processeur ? In: LaRuche.com. <http://laruche.com/2014/06/07/lqt-fabrication-cpu-processeur-549393>. Accessed 18 Feb 2015
- Schiaffino S, Sonin AA (1997) Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers. *Phys Fluids* 9:3172. doi: 10.1063/1.869434

- Semenov S, Starov VM, Rubio RG, et al (2011) Evaporation of sessile water droplets: Universal behaviour in presence of contact angle hysteresis. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 391:135–144. doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.07.013
- Sette D (2014) Functional printing: from the study of printed layers to the prototyping of flexible devices. Université de Grenoble
- Shakeri S, Chandra S (2002) Splashing of molten tin droplets on a rough steel surface. *Int J Heat Mass Transf* 45:4561–4575.
- Shankar R (2012) Rheological optimization and stability study of silver nano-ink for inkjet printing of solar electrodes using industrial printheads.
- Shimoni A, Azoubel S, Magdassi S (2014) Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by “coffee ring effect.” *Nanoscale* 6:11084–11089. doi: 10.1039/C4NR02133A
- Shin D-Y, Lee Y, Kim CH (2009) Performance characterization of screen printed radio frequency identification antennas with silver nanopaste. *Thin Solid Films* 517:6112–6118. doi: 10.1016/j.tsf.2009.05.019
- Soltman D, Subramanian V (2008) Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect. *Langmuir* 24:2224–2231. doi: 10.1021/la7026847
- Sowade E, Mitra KY, Ramon E, et al (2016) Up-scaling of the manufacturing of all-inkjet-printed organic thin-film transistors: Device performance and manufacturing yield of transistor arrays. *Org Electron* 30:237–246. doi: 10.1016/j.orgel.2015.12.018
- Stow, Hadfield (1980) An experimental investigation of fluid flow resulting from the impact of a water drop with an unyielding dry surface. *Proceedings of the Royal Society of London*
- Sung D, Vornbrock A, Subramanian V (2010) Scaling and Optimization of Gravure-Printed Silver Nanoparticle Lines for Printed Electronics. *IEEE Trans Compon Packag Technol* 33:105.
- Tai J, Gan HY, Liang YN, Lok BK (2008) Control of droplet formation in inkjet printing using ohnesorge number category: materials and processes. *Electronics Packaging Technology Conference*
- Thibert S (2014) Étude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium. Université de Grenoble
- Thibert S, Jourdan J, Bechevet B, et al (2016) Study of the high throughput flexographic process for silicon solar cell metallisation: Study of the high throughput flexographic process for silicon solar cell metallisation. *Prog Photovolt Res Appl* 24:240–252. doi: 10.1002/pip.2659
- Torrise F, Hasan T, Wu W, et al (2012) Inkjet-Printed Graphene Electronics. *ACS Nano* 6:2992–3006. doi: 10.1021/nn2044609
- Tortorich RP, Song E, Choi J-W (2014) Inkjet-printed carbon nanotube electrodes with low sheet resistance for electrochemical sensor applications. *J Electrochem Soc* 161:B3044–B3048.
- Tourbin M (2006) Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement: Application aux processus d'agrégation et de rupture. Institut national polytechnique de Toulouse
- Tricot F (2016) Films réinscriptibles sur supports souples. Université Jean Monet

- Valeton JJP, Hermans K, Bastiaansen CWM, et al (2009) Room temperature preparation of conductive silver features using spin-coating and inkjet printing. *J Mater Chem* 20:543–546. doi: 10.1039/B917266A
- van Dam DB, Le Clerc C (2004) Experimental study of the impact of an ink-jet printed droplet on a solid substrate. *Phys Fluids* 16:3403–3414. doi: 10.1063/1.1773551
- van Osch THJ, Perelaer J, de Laat AWM, Schubert US (2008) Inkjet Printing of Narrow Conductive Tracks on Untreated Polymeric Substrates. *Adv Mater* 20:343–345. doi: 10.1002/adma.200701876
- Verma A, Zink DM, Fléchon C, et al (2016) Efficient, inkjet-printed TADF-OLEDs with an ultra-soluble NHetPHOS complex. *Appl Phys A*. doi: 10.1007/s00339-016-9726-2
- Verwey EJW, Overbeek JTG (1948) *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Courier Corporation
- Vicente CMS, André PS, Ferreira RAS (2012) Simple measurement of surface free energy using a web cam. *Rev Bras Ensino Física* 34:1–5.
- Weng B, Shepherd R, Chen J, Wallace GG (2011) Gemini surfactant doped polypyrrole nanodispersions: an inkjet printable formulation. *J Mater Chem* 21:1918–1924. doi: 10.1039/C0JM02595J
- Wong WS, Salleo A (2009) *Flexible Electronics: Materials and Applications*. Springer Science & Business Media
- Woo K, Jang D, Kim Y, Moon J (2013) Relationship between printability and rheological behavior of ink-jet conductive inks. *Ceram Int* 39:7015–7021. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.02.039
- Wu J-T, Hsu SL-C, Tsai M-H, Hwang W-S (2011) Inkjet Printing of Low-Temperature Cured Silver Patterns by Using AgNO₃/1-Dimethylamino-2-propanol Inks on Polymer Substrates. *J Phys Chem C* 115:10940–10945. doi: 10.1021/jp200972y
- Wünscher S, Abbel R, Perelaer J, Schubert US (2014) Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices. *J Mater Chem C* 2:10232–10261. doi: 10.1039/C4TC01820F
- Xiong S, Qi W, Cheng Y, et al (2011) Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys* 13:10652. doi: 10.1039/c0cp90161j
- Xu Y, Hennig I, Freyberg D, et al (2014) Inkjet-printed energy storage device using graphene/polyaniline inks. *J Power Sources* 248:483–488. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.096
- Yarin AL (2006) Drop impact dynamics: splashing, spreading, receding, bouncing.... *Annu Rev Fluid Mech* 38:159–192.
- Ye T, Jun L, Kun L, et al (2017) Inkjet-printed Ag grid combined with Ag nanowires to form a transparent hybrid electrode for organic electronics. *Org Electron* 41:179–185. doi: 10.1016/j.orgel.2016.10.046
- Young-Jin K, Woon-Seop C (2011) Screen-printed Source-drain Electrodes for a Solution-processed Zinc-tin-oxide Thin-film Transistor. *J Korean Phys Soc* 59:3410. doi: 10.3938/jkps.59.3410

- Yu H-Z, Soolaman DM, Rowe AW, Banks JT (2004) Evaporation of Water Microdroplets on Self-Assembled Monolayers: From Pinning to Shrinking. *ChemPhysChem* 5:1035–1038. doi: 10.1002/cphc.200301042
- Yung KC, Gu X, Lee CP, Choy HS (2010) Ink-jet printing and camera flash sintering of silver tracks on different substrates. *J Mater Process Technol* 210:2268–2272. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.08.014
- Zabetakis D, Dressick WJ (2012) Statistical Analysis of Plating Variable Effects on the Electrical Conductivity of Electroless Copper Patterns on Paper. *ACS Appl Mater Interfaces* 4:2358–2368. doi: 10.1021/am3006934
- Zhang J-Y, Boyd IW, Esrom H (1996) Surface modification of polyethylene terephthalate with excimer UV radiation. *Surf Interface Anal* 24:718–722.
- Zhang Y, Anderson N, Bland S, et al (2017) All-printed strain sensors: Building blocks of the aircraft structural health monitoring system. *Sens Actuators Phys* 253:165–172. doi: 10.1016/j.sna.2016.10.007
- Zhang Z, Zhang X, Xin Z, et al (2011) Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics. *Nanotechnology* 22:425601. doi: 10.1088/0957-4484/22/42/425601

Chapitre II

Matériels et méthodes

Table des matières

II.1- Mesure des propriétés de l'encre conductrice jet d'encre	89
Taille des nanoparticules d'argent contenues dans l'encre	89
Composition de l'encre	89
Masse volumique de l'encre.....	89
Tension superficielle de l'encre.....	90
Viscosité de l'encre en fonction de la température.....	90
Viscosité de l'encre en fonction de la concentration en argent	91
Taux d'évaporation d'une grande surface plane d'éthylène glycol.....	91
Vitesse d'évaporation de goutte microvolumétrique d'éthylène glycol.....	92
II.2 – Impression et caractérisation de l'imprimé	92
II.2.1- Impression de gouttes et de lignes.....	92
Equipement d'impression jet d'encre de laboratoire.....	92
Vitesse d'éjection de goutte.....	94
Volume d'éjection de goutte	95
Formes-tests.....	95
II.2.2- Support d'impression	96
PEN Teonex® Q83.....	96
Conditionnement du support	97
II.2.3- Caractérisation des motifs imprimés	98
Caractérisation géométrique des profils des gouttes et des lignes.....	98
Largeur des lignes	100
Caractérisation électrique des lignes imprimées	100
Caractérisation des grains d'argent au sein des motifs imprimées	101
II.3- Cinétique de séchage des gouttes jet d'encre	101
II.3.1- Système d'observation des gouttes picovolumétriques	101
Système d'éjection des gouttes picovolumétriques.....	102
Système de translation du support.....	102
Système d'acquisition.....	103
Système d'éclairage.....	103
Protocole d'utilisation du système d'observation.....	104
II.3.2- Mesure du temps d'évaporation du solvant.....	105
II.3.2- Mesure de la position du front de séchage	105
Bibliographie	107

II.1- Mesure des propriétés de l'encre conductrice jet d'encre

L'encre Sicrys™ I30EG-1 commercialisée par PvNanoCell Ltd. a été utilisée pour l'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit. Elle est composée de nanoparticules d'argent et d'éthylène glycol.

Taille des nanoparticules d'argent contenues dans l'encre

La taille des nanoparticules contenues dans l'encre a été mesurée par DLS (Dynamic Light Scattering). L'appareil utilisé était un Zetasizer de Malvern Instruments. Pour permettre la mesure, l'encre a été diluée 125 000 fois dans l'éthylène glycol. L'indice de réfraction de l'éthylène glycol utilisé est de 1.4318 (Lide, 2003).

Composition de l'encre

Pour vérifier la composition de l'encre Sicrys™ I30EG-1, une analyse thermogravimétrique (TGA) a été effectuée grâce à l'appareil STA6000 de PerkinElmer. 30 g d'encre ont été pesés et déposés dans un creuset taré. Une rampe de température de 10°C/min a été appliquée et la masse a été mesurée toutes les 125 millisecondes.

Une analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un spectrophotomètre Spectrum 65 de PerkinElmer pour compléter l'analyse thermogravimétrique. Un échantillon d'encre de 50 mg a été séché à l'air libre pendant 72 heures. L'encre séchée a été réduite en poudre et mélangée à 200mg de KBr. Le mélange a ensuite été pressé pour former une pastille compatible avec la cellule d'analyse du spectrophotomètre. Le spectre de la mesure spectroscopique réalisée s'étend de 4000 cm⁻¹ à 400cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹ et 32 accumulations.

Masse volumique de l'encre

La masse volumique de l'encre a été mesurée à trois températures différentes : 25°C, 35°C et 45°C. Pour mesurer la masse volumique, l'encre a été stabilisée en température dans une étuve dans un récipient fermé afin d'éviter l'évaporation du solvant. Dix pesées de 10 mL d'encre ont été effectuées sur une balance de précision grâce à une fiole jaugée également stabilisée en température. La masse volumique a été déterminée selon l'équation II.1

$$\rho = 1000 * \frac{m_{mesurée}}{V_{encre}} \quad [II. 1]$$

Avec ρ	la masse volumique (kg.m ⁻³)
$m_{mesurée}$	la masse d'encre (kg)
V_{encre}	le volume d'encre pesé (mL)

Tension superficielle de l'encre

La tension superficielle de l'encre a été mesurée à l'aide d'un tensiomètre Kruss (modèle K10ST) en utilisant l'anneau de Du Noüy. Elle a été mesurée à trois températures différentes : 25°C, 35°C et 45°C. Un bécher de 50 mL a été rempli de 30 mL d'encre afin d'éviter l'influence des effets de bords. L'ensemble a été stabilisé au préalable en température dans une étuve pendant 20 minutes. À la sortie de l'étuve, une mesure de tension superficielle est effectuée le plus rapidement possible. Un écart maximal de température de 4% a été observé entre le début et la fin de la mesure. 10 mesures ont été effectuées pour chaque température testée, à savoir 25°C, 35°C et 45°C.

Viscosité de l'encre en fonction de la température

La viscosité dynamique de l'encre en fonction de la température a été mesurée grâce au rhéomètre à couple imposé Ares G2, TA Instruments. Une géométrie de mesure à cylindres coaxiaux de Couette a été utilisée. Elle est équipée d'un contrôleur de température à effet Peltier. La Figure II.1 représente la géométrie couette avec son Peltier ainsi que ses différentes dimensions. L'entrefer entre les cylindres coaxiaux était de 1 mm. La distance entre le bout du cylindre intérieur et le fond du cylindre extérieur était de 0,5mm. Cinq millilitres d'encre ont été disposés dans l'entrefer. Ils ont été recouverts par 0,1 mL d'huile non miscible dans l'éthylène glycol pour éviter l'évaporation de l'encre pendant la mesure. La hauteur d'encre est de 25 mm tandis que la hauteur d'huile est de 1 mm. L'erreur de mesure induite par l'huile a été estimée en fonction du rapport de sa hauteur par rapport à la hauteur totale, c'est à dire $1/26 = 4\%$. La mesure de viscosité a été faite avec un cisaillement de 1 s^{-1} et 10 s^{-1} à des températures de 20°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C et 120°C. Un temps de 20 minutes sépare la mise en température du début de la mesure pour obtenir un équilibre thermique.

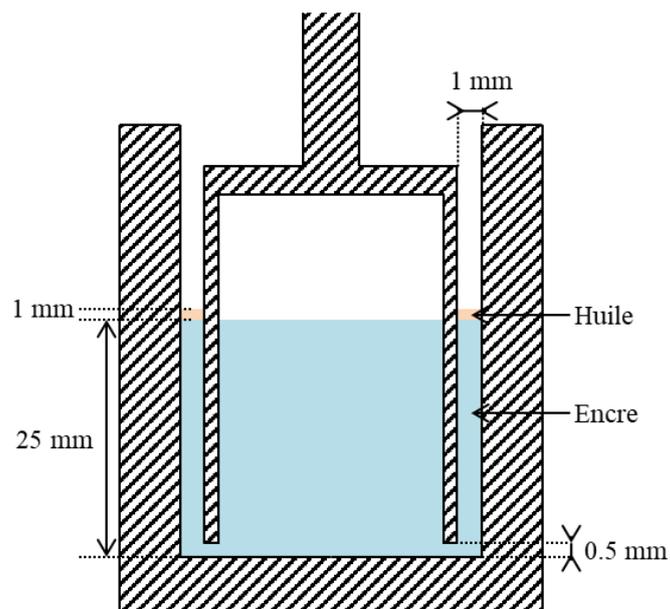


Figure II.1 : Schéma représentant la géométrie couette utilisé pour la mesure de la viscosité de l'encre en fonction de la température

Viscosité de l'encre en fonction de la concentration en argent

La viscosité de l'encre en fonction de la concentration en particules d'argent a été mesurée grâce à un rhéomètre à couple imposé DHR3, TA Instruments équipé d'une géométrie cône/plan de 25 mm de diamètre avec un angle de 1° a été utilisé. L'encre est disposée dans une coupelle sous faible agitation. L'évaporation naturelle du solvant permet d'accroître la concentration en argent de l'encre. Le protocole suivant a été appliqué :

- 100 mL d'encre sont positionnés dans une coupelle placée sur du sable chauffé à 35°C. L'encre est mise sous une faible agitation. Cela permet d'évaporer le solvant de l'encre sans modifier la stabilité des particules d'argent.
- Prélèvement d'un échantillon de 11 mL.
 - 1 mL de cet échantillon est pesé puis stocké à température ambiante pendant 1 semaine pour permettre l'évaporation de tout le solvant. Une autre pesée est alors effectuée. La concentration de l'encre en argent est calculée avec l'équation suivante [II.2] :

$$\Phi = \frac{m_{s\grave{e}che} / \rho_{Ag}}{m_{s\grave{e}che} / \rho_{Ag} + (m_{hum} - m_{s\grave{e}che}) / \rho_{EG}} \quad [II.2]$$

- Avec :
- Φ la concentration volumique de l'encre (%vol)
 - $m_{s\grave{e}che}$ la masse mesurée après le séchage de l'encre (kg)
 - m_{hum} la masse mesurée avant le séchage de l'encre (kg)
 - ρ_{Ag} la masse volumique de l'argent (kg/m³)
 - ρ_{EG} la masse volumique de l'éthylène glycol (kg/m³)

- 10 mL de l'échantillon permettent de mesurer la viscosité de l'encre. Elle est mesurée aux cisaillements suivants : 0.1s⁻¹, 0.3s⁻¹, 1s⁻¹, 3s⁻¹, 10s⁻¹ et 30s⁻¹. Chaque mesure à un cisaillement donné dure 180 secondes. Ce temps a été déterminé comme suffisant pour obtenir une mesure stable.

Taux d'évaporation d'une grande surface plane d'éthylène glycol

Une coupelle de 50 mm de diamètre a été disposée sur une balance chauffante LP620P, Satorius réglée à 30°C, 50°C, 70°C, 90°C ou 110°C. Un volume de 10 mL d'éthylène glycol a été disposé dans la coupelle. Un relevé régulier de la masse d'éthylène glycol contenue dans la coupelle a été effectué. Une régression linéaire est ensuite effectuée sur les courbes obtenues (indice de corrélation R² > 0.997 pour toutes les températures). Le coefficient directeur de la droite obtenue par régression linéaire représente la vitesse d'évaporation de l'éthylène glycol. Le taux d'évaporation a été calculé grâce à la formule II.3 :

$$\text{Taux d'évaporation (kg.s}^{-1}\text{.m}^{-2}) = \frac{\text{Vitesse d'évaporation (kg.s}^{-1})}{\text{Surface de la coupelle (m}^2\text{)}} \quad [\text{II. 3}]$$

Vitesse d'évaporation de goutte microvolumétrique d'éthylène glycol

Une quinzaine de gouttes d'éthylène glycol de volume de 5 μL sont déposées sur une coupelle tarée disposée sur une balance LP620P, Satorius réglée à 30°C. Un relevé régulier de la masse d'éthylène glycol contenue dans la coupelle a été effectué. Une régression linéaire est ensuite effectuée sur les courbes obtenues (indice de corrélation $R^2 > 0.965$). Le coefficient directeur de la droite obtenue par régression linéaire représente la vitesse d'évaporation de l'éthylène glycol. Le même protocole est appliqué pour des gouttes de 10 μL , 15 μL , 20 μL et 40 μL .

II.2 – Impression et caractérisation de l'imprimé

II.2.1- Impression de gouttes et de lignes

Equipement d'impression jet d'encre de laboratoire

Une machine jet d'encre de laboratoire mettant en œuvre la technologie de la goutte à la demande piezoélectrique a été utilisée. Il s'agit de la presse Dimatix CMP2831, Fujifilm. Des têtes jet d'encre jetables DMC-11610 délivrant des gouttes de volume approximant 10 pL ont été utilisées pour réaliser l'ensemble des impressions de l'étude. Ces têtes jet d'encre se composent de 16 buses carrées alignées espacées de 254 μm et mesurant chacune 21.5 μm de côté.



Figure 1: Photographies de (a) l'imprimante Dimatix CMP2831 de Fujifilm, (b) la cartouche et la tête jet d'encre et (c) quatre buses

Grâce au logiciel *Dimatix Drop Manager*, l'imprimante Dimatix CMP2831 a permis le contrôle de différents paramètres pour optimiser l'éjection de la goutte et l'impression du motif. Au cours de cette étude, les paramètres suivants liés à la génération de gouttes ont été étudiés :

- La forme d'onde : elle est constituée de quatre phases (dont les effets sont détaillés dans le paragraphe III.2.1). Il est possible de modifier la durée et les pentes de chaque segment du signal. La Figure II.2 décrit chaque phase de la forme d'onde.

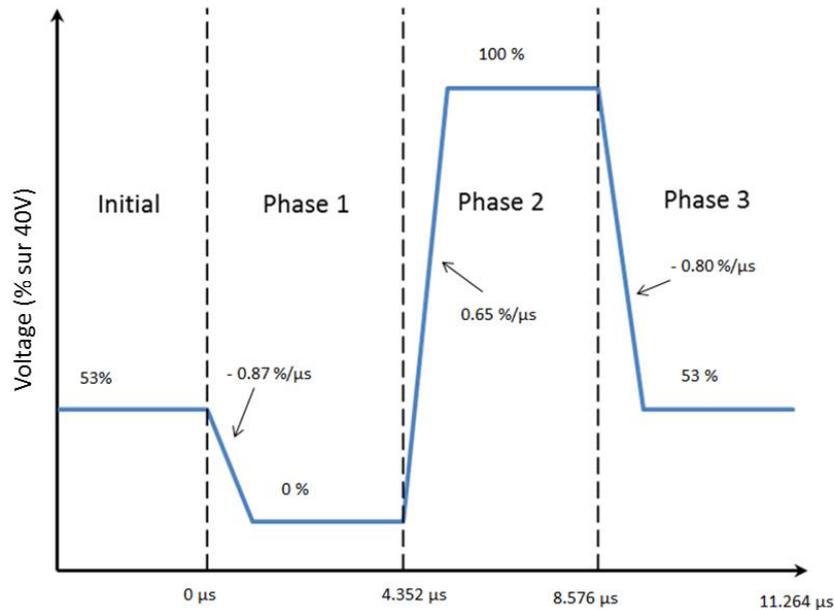


Figure II.2 : Forme d'onde utilisée pour les impressions

- La tension appliquée aux éléments piezoélectriques de chaque buse : la tension peut varier de 10V à 40V. Plus cette tension est élevée et plus l'amplitude de déformation de l'élément piézoélectrique sera importante. Ce paramètre permet d'optimiser l'éjectabilité des gouttes car il a une action sur la vitesse d'éjection des gouttes ainsi que leur volume. Une étude est réalisée dans le paragraphe III.1.3 pour déterminer la tension optimale permettant une éjection stable des gouttes générées. Le résultat de cette étude montre qu'une tension de 20V est optimale. C'est pourquoi, pour les impressions où la tension ne varie pas, cette dernière est fixée à 20V.
- La dépression à l'intérieur de la chambre jet d'encre : cette dépression permet à l'encre de rester dans la tête jet d'encre et de ne pas s'écouler par gravité. La dépression est maintenue à 4.5 mm d'eau pour toutes les impressions réalisées.
- La température au niveau des canaux d'éjection de la tête jet d'encre : ce paramètre influence les propriétés physico-chimiques de l'encre et donc l'éjectabilité. Une étude est réalisée dans le paragraphe III.1.3 pour déterminer la température optimale permettant une éjection stable de goutte. La température de 35°C a été identifiée comme optimale. C'est pourquoi la température au niveau des canaux d'éjection de la tête jet d'encre est fixée à 35°C pour les études qui ne nécessitent pas sa variation.

Les paramètres d'impression suivants ont été étudiés :

- L'écartement des gouttes dans le motif : l'optimisation de ce paramètre a été étudiée dans le paragraphe V.1. Pour les impressions réalisées, ce paramètre a été fixé à $20\mu\text{m}$. Sachant que le diamètre d'une goutte sèche a été estimé à $40\mu\text{m}$, cela signifie que les gouttes jet d'encre se superposent sur la longueur d'un rayon comme illustré sur la Figure II.3.

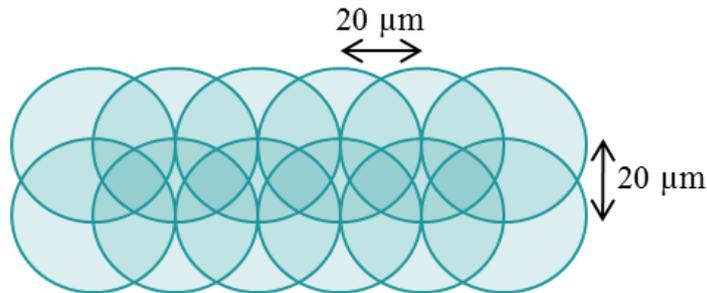


Figure II.3 : Schéma représentatif d'une ligne jet d'encre imprimée avec un écartement de goutte de $20\mu\text{m}$

- La fréquence maximale d'éjection. L'imprimante Dimatix CMP2831 ne permet pas de contrôler précisément la fréquence d'éjection. Elle permet seulement de la limiter à une valeur appelée fréquence maximale d'éjection. Cette fréquence a été fixée à 10 kHz pour toutes les impressions.
- La distance entre la buse et le support. Cette distance a été fixée à 1 mm pour toutes les impressions.

Vitesse d'éjection de goutte

La vitesse d'éjection des gouttes a été mesurée grâce au module *DropWatcher* du logiciel *Dimatix Drop Manager*. Ce module permet d'observer l'éjection des gouttes grâce à une lumière stroboscopique et une caméra. Cela permet de suivre l'éjection et le vol de la goutte sur une distance d'approximativement 1.2 mm et de mesurer la vitesse d'éjection de la goutte. La Figure II.4 représente deux photographies de la même goutte à deux instants différents. Cette goutte a parcouru 1 mm en $83\mu\text{s}$. Sa vitesse est donc égale à 12 m/s .

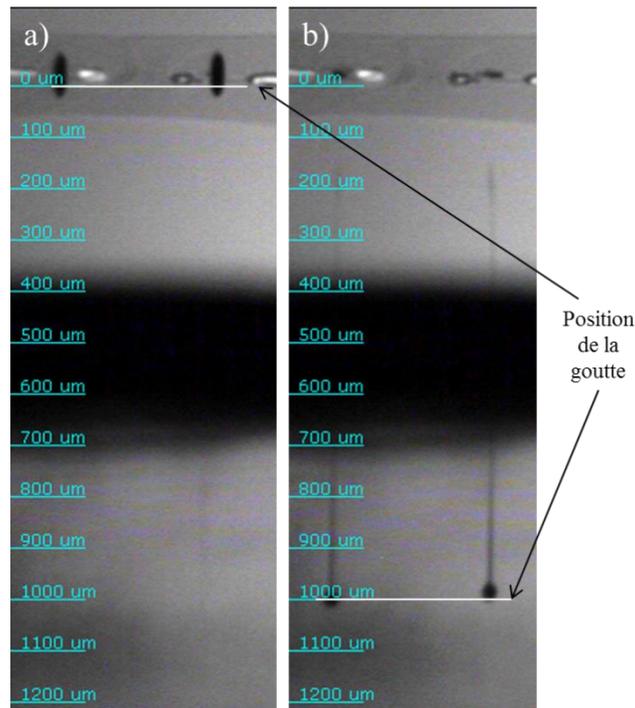


Figure II.4 : Deux photographies de l'éjection d'une goutte prises grâce au module Drop Watcher.
Les deux photographies sont espacées de 83 μ s.

Volume d'éjection de goutte

Le volume d'encre éjecté a été mesuré grâce au module *Drop Volume Measurement* du logiciel *Dimatix Drop Manager*. Un nombre connu de gouttes ($> 3.10^6$) est éjecté dans une coupelle tarée. La mesure de la masse de cet ensemble de gouttes permet de calculer le volume moyen d'une goutte grâce à l'équation :

$$V_{goutte} = \frac{m_{gouttes}}{\rho_{encre} * N_{gouttes}}$$

- Avec :
- V_{goutte} le volume d'une goutte (m^3)
 - $m_{gouttes}$ la masse des $N_{gouttes}$ éjectées (kg)
 - ρ_{encre} la masse volumique de l'encre (kg/m^3)
 - $N_{gouttes}$ le nombre de gouttes éjectées et pesées (\emptyset).

Formes-tests

Les formes-tests employées dans les différents travaux sont représentées sur la Figure II.5. Des gouttes individuelles ont tout d'abord été imprimées sur une surface d'un centimètre de côté. Chaque goutte a été espacée de 254 μ m La deuxième partie de la forme test est composée de lignes. Elle a été imprimée en deux fois : une première impression permet d'imprimer les six carrés situés aux extrémités des lignes d'une et deux gouttes de large. Ces carrés facilitent la mesure de conductivité. Ensuite, les lignes d'une, deux et cinq gouttes de large sont imprimées avec cinq buses activées. Cela permet d'imprimer chaque ligne en un seul passage.

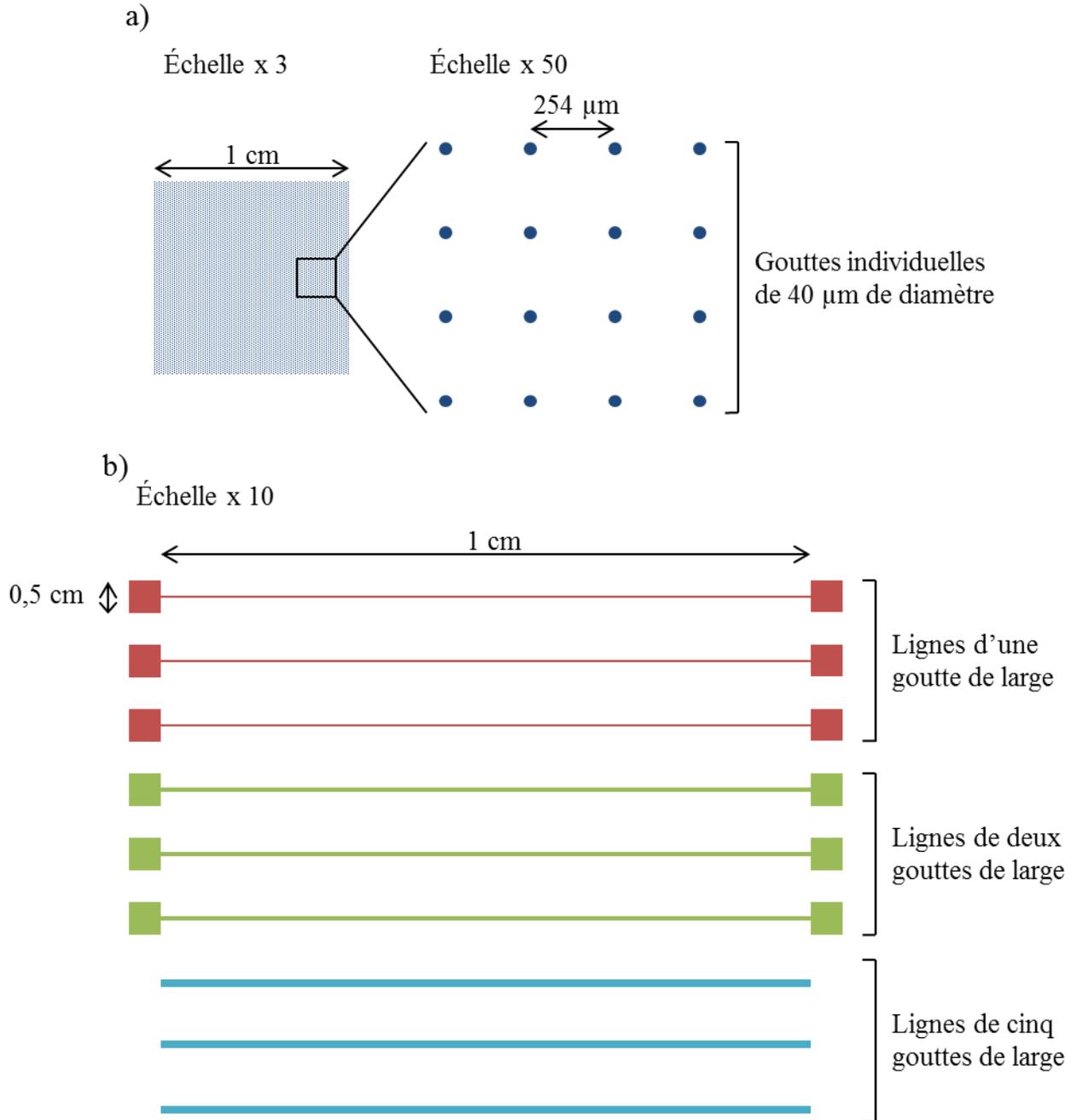


Figure II.5 : Formes tests imprimées : a) gouttes individuelles et b) ligne d'une, deux et cinq gouttes de large

II.2.2- Support d'impression

PEN Teonex® Q83

Un support compatible avec les exigences de l'électronique imprimée, c'est-à-dire présentant une surface lisse et fermée avec une stabilité thermique dimensionnelle élevée, a été sélectionné. Un film de polyéthylène naphthalate (PEN Teonex® Q83) a été acheté chez Dupont Teijin FilmsTM. Ce support possède une épaisseur de 125 μm , une énergie de surface de 40.2 mJ/m² \pm 1.8 mJ/m², une rugosité moyenne (Ra) de 4.3 nm \pm 0.8 nm et un coefficient de stabilité thermique de 0.09% à 150°C.

L'énergie de surface a été mesurée grâce à un goniomètre de mouillabilité OCA d'Apollo Instrument. Les liquides sondes utilisés sont présentés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Énergie de surface des liquides sondes utilisé pour caractériser le support

Liquide sonde	Énergie de surface totale (mN/m)	Énergie de surface polaire (mN/m)	Énergie de surface dispersive (mN/m)
Eau	72.1	52.2	19.9
Éthylène glycol à 40%	60.3	40.0	20.3
Diodométhane	50.8	0.4	50.4
Héxadécane	27.5	0.0	27.5

Dix gouttes de chaque fluide ont été déposées sur le support pour mesurer l'angle de contact moyen. Grâce aux équations de Young-Dupré (équation II.1) et d'Owens-Wendt (équation II.2), le travail d'adhésion du liquide sur le support (W_{SL}) peut être calculé.

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad [\text{III. 1}]$$

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad [\text{III. 2}]$$

- Avec :
- γ_L la tension superficielle totale du liquide (N/m)
 - θ l'angle de contact (rad)
 - γ_L^d la partie dispersive de la tension superficielle du liquide (N/m)
 - γ_S^d la partie dispersive de l'énergie de surface du solide (J/m²)
 - γ_L^p la partie polaire de la tension superficielle du liquide (N/m)
 - γ_S^p la partie polaire de l'énergie de surface du solide (J/m²)

L'énergie de surface dispersive et polaire du support ont été déterminée à partir d'une régression linéaire effectuée sur les points obtenus grâce aux trois fluides testés (équation II.3).

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} * \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad [\text{II. 3}]$$

La rugosité du support a été mesurée par microscopie à force atomique (AFM) (Dimension icon®) de Bruker. Le support a été caractérisé en mode « tapping » (à chocs) grâce à une pointe OTESPA® de Bruker à 300kHz. L'analyse de dix échantillons de 10x10µm² permet d'obtenir une moyenne représentative du support.

Conditionnement du support

Il est nécessaire de conditionner le support en température pour certaines études. L'impression sur le support conditionner en température suit le protocole suivant :

- (1) Le plateau Peltier est mis en température ;
- (2) Le support est positionné sur le plateau Peltier
- (3) Une attente de 20 minutes permet au support de se stabiliser en température
- (4) L'impression de la forme test souhaitée (gouttes individuelles ou lignes) est réalisée
- (5) La forme test sèche pendant 20 minutes sur le plateau Peltier
- (6) Les lignes imprimées sont recuites à 150°C pendant 1 heure dans une étuve.

II.2.3-Caractérisation des motifs imprimés

Caractérisation géométrique des profils des gouttes et des lignes

Pour caractériser les impressions, le microscope Alicona Infinite Focus (Figure II.6) a été utilisé. Cet équipement permet d'acquérir le profil 3D des échantillons imprimés grâce à une technologie de variation focale. Un grossissement x100 est utilisé avec les paramètres suivants : luminosité (correspondant à un temps d'exposition) = 600 μ s, contraste = 1, résolution verticale = 20 nm, résolution horizontale = 1 μ m. Les profils 2D ont été extraits grâce au module *Profil Form Measurement*.



Figure II.6 : Photographie du microscope Alicona Infinite Focus

Pour caractériser géométriquement les profils des gouttes et des lignes, quatre indices permettant de quantifier certains aspects géométriques ont été définis :

- $R_{c/e}$ (Ratio entre le centre et les bords de la goutte (*edges*)): cet indice définit l'amplitude verticale de l'effet *coffee ring*. Il est calculé par le ratio entre la hauteur du centre de la goutte ou de la ligne (h_c) et la hauteur des bords (h_e) (équation II.4). La Figure II.7 situe ces deux hauteurs sur un profil de goutte ou de ligne. Pour chaque indice calculé, l'indice $R_{c/e}$ est moyenné sur 20 profils pour les gouttes individuelles (cinq gouttes différentes avec quatre profils extraits par gouttes) et 15 profils pour les lignes (trois lignes différentes avec cinq profils extraits par ligne). La valeur cible de l'indice $R_{c/e}$ est de 100%. En effet, le profil est homogène et l'effet *coffee ring* est inexistant quand la hauteur des bords est égale à la hauteur du centre.

$$R_{c/e} = 100 * \frac{h_c}{h_e} \quad [\text{II. 4}]$$

L'indice $R_{c/e}$ prend en compte uniquement la répartition verticale et pas la répartition radiale de la matière. Il n'est donc pas suffisant pour décrire le profil dans sa globalité.

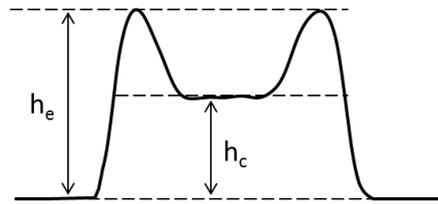


Figure II.7 : Schéma représentant les différentes hauteurs d'un profil de goutte ou de ligne

- $R_{0.5}$** : cet indice représente la répartition radiale de la matière. $R_{0.5}$ représente la position radiale (pour les gouttes individuelles) ou transversale (pour les lignes) où la quantité de matière est identique de part et d'autre (Figure II.8). La valeur optimale de cet indice est obtenue quand les gouttes ont une forme de cylindre (Figure II.9). Du fait de cette géométrie, la valeur optimum, c'est-à-dire la valeur du profil ne présentant pas de *coffee ring* est de 63.8%. Pour les lignes, le profil homogène est obtenu quand elles ont une forme parallélépipédique. La valeur optimum est, dans ce cas, 50%. Pour un profil hétérogène en forme d'anneau, $R_{0.5}$ est proche de 100% tandis qu'un profil avec toute la matière au centre de la goutte est caractérisé par un indice $R_{0.5}$ proche de 0% (Figure II.8). Les indices $R_{0.5}$ des gouttes individuelles sont calculés grâce à un l'algorithme codé sous Matlab qui traite 36 demi-profil 2D d'une goutte (1 profil tous les 10°). L'indice $R_{0.5}$ est ensuite moyenné sur cinq gouttes. Dans le cas des lignes, l'indice $R_{0.5}$ est calculé grâce à un autre algorithme qui traite 60 profils 2D d'une ligne. L'indice est ensuite moyenné sur 3 lignes.

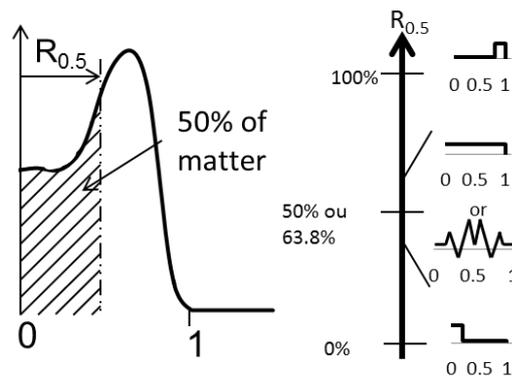


Figure II.8 : Schéma représentant l'indice $R_{0.5}$

- h_c/h_{opt}** : cet indice est complémentaire de l'indice $R_{c/e}$. Il est calculé en divisant la hauteur des bords de la goutte (h_c) par la hauteur de la goutte ou de la ligne optimale. La hauteur optimale

d'une goutte est la hauteur d'une goutte théorique en forme de cylindre avec un rayon et un volume identique à celui de la goutte réelle (Figure II.9 a). Dans le cas d'une ligne, la hauteur optimale est la hauteur d'un parallélépipède rectangle avec une longueur, une largeur et un volume identique à celui de la ligne réelle (Figure II.9 b).

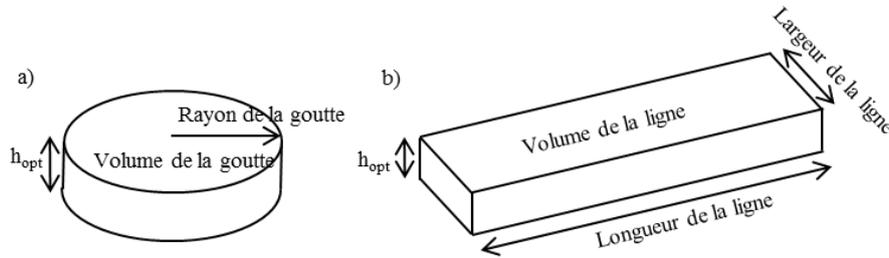


Figure II.9 : Schéma d'une goutte (a) et d'une ligne (b) permettant d'obtenir la valeur optimale des indices $R_{c/e}$ et $R_{0.5}$. Ces schémas représentent aussi la manière dont est calculé la hauteur optimale pour a) la goutte et b) la ligne

- S_a/h_{opt} : cet indice est complémentaire de l'indice $R_{0.5}$. Il est calculé grâce au module *Surface Texture Measurement* du logiciel de contrôle de l'Alicona Infinite Focus. S_a est la rugosité arithmétique mesurée sur la zone comprise entre les pics des bords de la goutte ou de la ligne (Figure II.10).

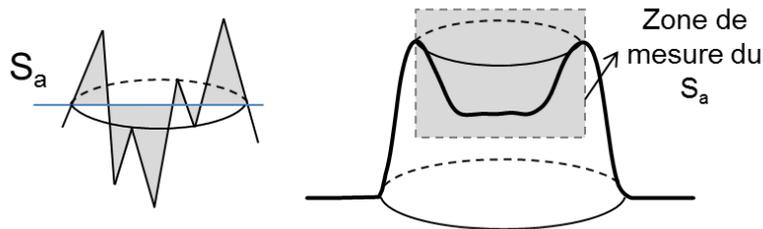


Figure II.10 : Schéma représentant la zone de mesure de la rugosité arithmétique S_a

Largeur des lignes

La largeur des lignes a été mesurée grâce à des photographies acquises sur le microscope Alicona Infinite Focus au grossissement x50. Le module *2D Image Measurement* permet de mesurer la distance entre deux points. La largeur des lignes a été moyennée sur 150 mesures (10 mesures par photographies, 5 photographies par lignes, 3 lignes pour un même jeu de paramètre).

Caractérisation électrique des lignes imprimées

La résistance électrique des lignes a été mesurée grâce à un multimètre 34401A, Hewlett Packard. Le contact entre les lignes et le multimètre est effectué par des pointes fiche-banane de 2mm. La conductivité est calculée grâce à l'équation II.5.

$$\sigma = \frac{l}{R * S} \quad [\text{II.5}]$$

Avec σ la conductivité de la ligne (S/m)
 l la longueur de la ligne (m)
 R la résistance mesurée (Ω)
 S la surface du profil de la ligne (m²). Cette surface est obtenue en divisant le volume sec de la ligne par sa largeur.

Caractérisation des grains d'argent au sein des motifs imprimés

Pour caractériser l'état et la taille des nanoparticules d'argent au sein des films imprimés, un microscope électronique à balayage FEG ZEISS Ultra 55 a été utilisé. Le microscope est équipé d'un canon à effet de champ (FEG) de type Schottky.

L'influence de l'étape de recuit sur les nanoparticules d'argent a été caractérisé en utilisant les grossissements x50 000 et x150 000. Trois conditionnements d'échantillons ont été étudiés : (i) un séchage à température ambiante pendant une semaine, (ii) un recuit standard (150°C pendant 1 heure) et (iii) un recuit avec des conditions plus sévères (180°C pendant 5 heures).

Pour caractériser la taille des nanoparticules en fonction de leur positionnement au sein de la largeur de la ligne imprimée, un grossissement de x150 000 a été utilisé. La largeur de la ligne imprimée a été scannée avec une prise d'image espacée d'un micromètre. Les images acquises ont ensuite été traitées grâce au logiciel *ImageJ* pour extraire le diamètre moyen des nanoparticules. Une vingtaine de nanoparticules, sélectionnées aléatoirement, ont été mesurées par image. Quatre types d'échantillons ont été caractérisés :

- une ligne d'une goutte de large imprimée sur un support à 30°C et n'ayant subi aucun recuit.
- une ligne d'une goutte de large imprimée sur un support à 30°C et ayant subi un recuit d'une heure à 150°C.
- une ligne d'une goutte de large imprimée sur un support à 120°C et n'ayant subi aucun recuit.
- une ligne d'une goutte de large imprimée sur un support à 120°C et ayant subi un recuit d'une heure à 150°C.

II.3- Cinétique de séchage des gouttes jet d'encre

II.3.1- Système d'observation des gouttes picovolumétriques

Un système d'observation des gouttes jet d'encre a été développé pour ces travaux. Il est constitué de quatre parties : le système d'éjection des gouttes picovolumétriques, le système de translation du support, le système d'éclairage, et le système d'acquisition d'images (Figure II.11).

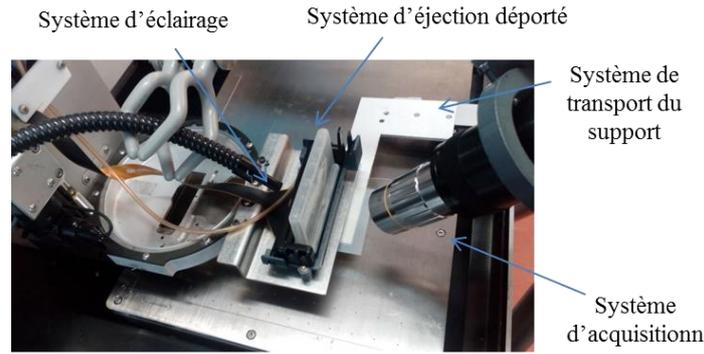


Figure II.11 : Photographie montrant les quatre parties du système d'observation

Système d'éjection des gouttes picovolumétriques

Pour générer des gouttes picovolumétriques, des têtes jet d'encre jetables Dimatix DMC-11610, FujiFilm ont été utilisées. La configuration de la presse Dimatix DMC-11610 n'est pas adaptée pour permettre l'intégration facile d'un système de visualisation. Des essais de contrôle des têtes jet d'encre ont donc été réalisés en recréant les signaux électriques nécessaires à l'activation des buses. Cette première stratégie n'a pas permis d'aboutir à un contrôle fiable et répétable des têtes jet d'encre utilisées. Finalement, c'est le système de pilotage de la tête jet d'encre présent sur la presse Dimatix qui a été utilisé avec une configuration modifiée de la presse. Un support métallique supplémentaire a été fabriqué pour déporter d'environ 10 cm la position de la tête jet d'encre et libérer ainsi un champ de visualisation. Le montage réalisé a pour avantage de libérer l'accès visuel à la zone d'éjection tout en permettant un contrôle précis de l'ensemble des paramètres d'éjection (voltage, température, dépression dans la chambre jet d'encre, etc.) (cf. paragraphe II.2.1).

Système de translation du support

Le système de translation du support a pour objectif de déplacer le support juste après l'éjection des gouttes dans le champ d'observation du système optique. Cette action est réalisée grâce à une platine de translation. Ce système est également équipé d'un plateau Peltier permettant le conditionnement en température du support. La Figure II.12 représente les systèmes d'éjection et de translation.

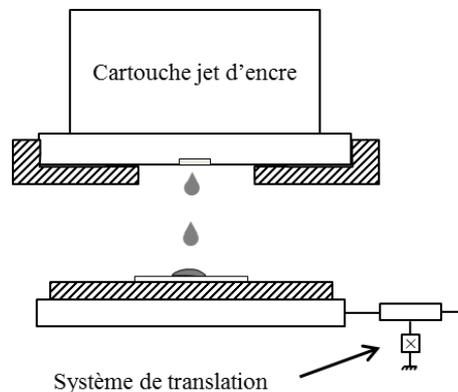


Figure II.12 : Représentation schématique des systèmes d'éjection et de transport

Système d'acquisition

Le système d'acquisition est constitué d'une caméra couplée à un instrument grossissant. La caméra utilisée (Alpha6000, Sony) permet de capturer une vidéo en MP4 à 25 images par seconde avec une résolution de 1440x1080 ppp. Le système de grossissement est constitué d'une optique ayant une valeur de grossissement x2 couplé à un zoom Navitar x12 et à un objectif de microscope x10 à grande distance de travail (Figure II.13). Le grossissement du zoom Navitar est ajustable par une simple molette et permet de grossir entre 3 et 12 fois. Ce système est fixé sur un trépied G312 de GITZO permettant le réglage de la hauteur et de l'angle d'inclinaison de l'observation. L'angle d'observation des gouttes d'encre éjectées est de 40°.

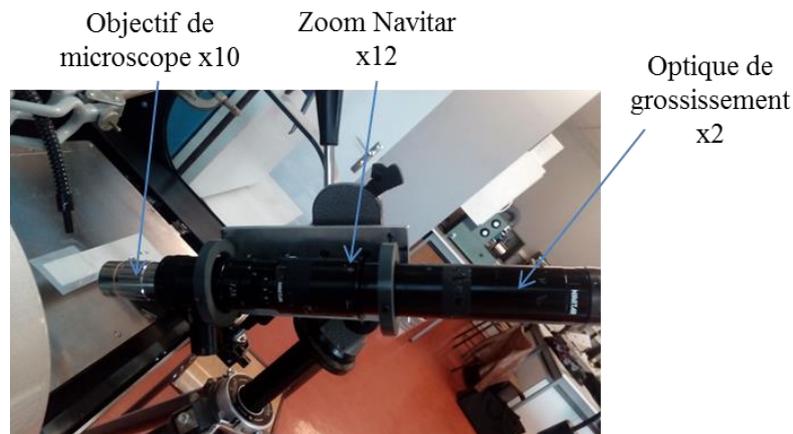


Figure II.13 : Photographie du système de grossissement permettant l'observation des gouttes picovolumétriques

Système d'éclairage

Le système d'éclairage est constitué d'un générateur de lumière Lumina, Chu Technical Corporation ainsi que d'une fibre optique. La fibre optique éclaire la goutte d'encre avec un angle de 40°. La Figure II.14 représente schématiquement les systèmes d'observation, d'éclairage et de transport.

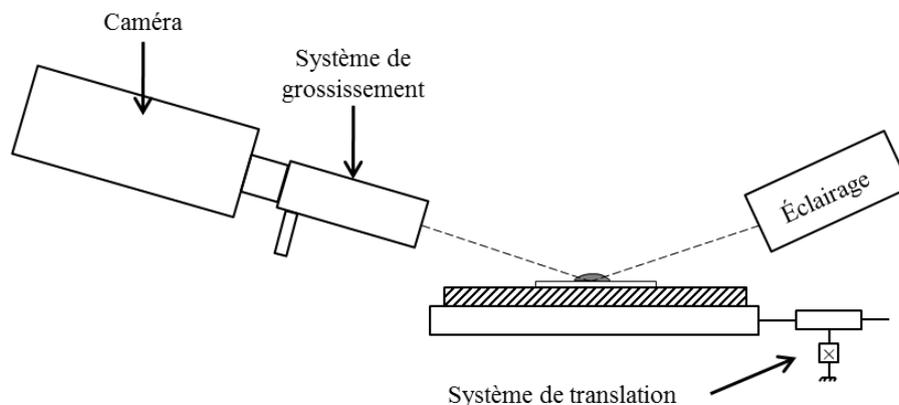


Figure II.14 : Représentation schématique des systèmes d'observation, d'éclairage et de transport du support

La Figure II.15 montre le système d'observation en fonctionnement.



Figure II.15 : Photographie du système d'observation des gouttes après impression

Protocole d'utilisation du système d'observation

Pour visualiser le séchage des gouttes picovolumétriques, un protocole précis a été établi :

- (1) *Calibration du système d'observation.* Cette première phase de calibration a pour but d'aligner le système de visualisation avec la zone où la goutte est imprimée. Il est important d'avoir une seule translation à effectuer pour positionner la goutte dans le champ de vision de la caméra. Cette étape permet également de régler le zoom et le focus de l'optique pour avoir une visualisation nette de la goutte. Un réglage de l'intensité lumineuse du système d'éclairage est également effectué.
- (2) *Conditionnement en température du support Peltier et du support.* Un temps d'attente de 20 minutes est respecté pour permettre au support d'atteindre une température homogène.
- (3) *Impression de gouttes individuelles.* Pour l'impression des gouttes individuelles, l'écartement entre les gouttes est fixé à 254 μm . Lors du passage de la tête jet d'encre au-dessus du support d'impression, l'acquisition de la vidéo démarre. L'incertitude sur la caractérisation du temps initial marquant le démarrage de la phase de séchage de la goutte est estimée à 1s.
- (4) Positionnement de la goutte dans le champ de vision de la camera

- (5) Acquisition d'images jusqu'à un temps supérieur à celui du séchage de la goutte
- (6) Arrêt de l'acquisition de la vidéo

II.3.2- Mesure du temps d'évaporation du solvant

Le temps d'évaporation du solvant est mesuré grâce aux vidéos effectuées par le système d'observation. La vidéo commençant lors de l'impression des gouttes ($\pm 1s$), il est facile d'obtenir le temps d'évaporation du solvant. Visuellement, la partie humide se distingue facilement de la partie sèche (Figure II.16).

La mesure du temps de séchage a été effectuée pour trois températures de substrat : 20°C, 30°C et 40°C. Six gouttes ont été observées dans chaque cas pour obtenir un temps de séchage représentatif.

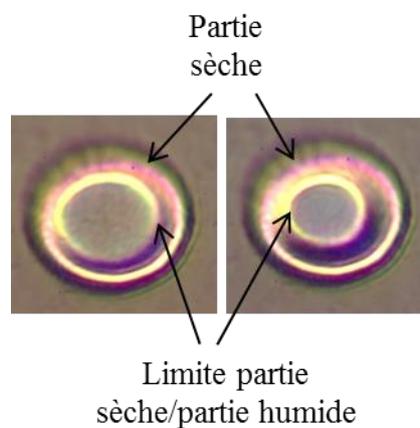


Figure II.16 : Photographie d'une goutte jet d'encre prise pendant le séchage permettant de voir la distinction entre la partie humide et la partie sèche

II.3.2- Mesure de la position du front de séchage

La mesure de la position du front de séchage est effectuée grâce à l'analyse des vidéos obtenues avec le système d'observation. L'objectif de cette analyse est de tracer la position relative du front en fonction du temps et du temps relatif. Les vidéos sont décomposées en images : 25 images pour 1 seconde de vidéo. Un logiciel permettant d'exporter les coordonnées de points spécifiquement identifiés sur une image est utilisé pour suivre la position du front de séchage.

Pour chaque mesure, les coordonnées du front ainsi que les coordonnées du bord de la goutte sont exportées. Les points de mesures de la position du front de séchage sont situés sur l'axe horizontal au milieu de la goutte afin de s'affranchir de la perspective due à l'angle d'observation (Figure II.17). La différence des coordonnées en x permet d'obtenir la position du front. La position relative du front est obtenue en divisant la position du front par le rayon de la goutte.

Le temps est suivi grâce au temps indiqué sur l'acquisition vidéo. Le temps relatif est calculé en divisant le temps par le temps total d'évaporation du solvant mesuré précédemment.

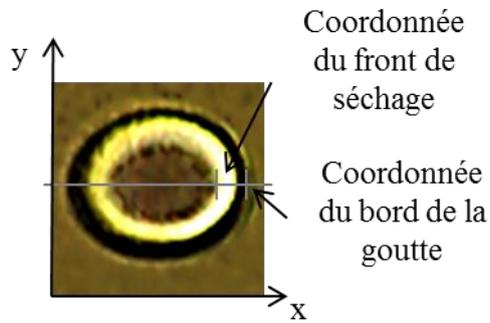


Figure II.17 : Photographie d'une goutte jet d'encre en cours de séchage, permettant d'obtenir les coordonnées du front de séchage ainsi que les coordonnées du bord de la goutte

Bibliographie

Lide, D., 2003. Handbook of Chemistry and Physics.

Chapitre III

Éjection et séchage d'une goutte d'encre par procédé jet d'encre piézoélectrique

Table des matières

Introduction	113
III.1- Composition de l'encre Sicrys™ I30EG-1	115
III.2- Éjection d'une goutte d'encre	117
III.2.1- Design de la forme d'onde	117
III.2.2- Mesure des paramètres physico-chimiques de l'encre	118
III.2.3- Optimisation des paramètres d'impression liés à l'éjection.....	120
III.3- Influence de la température sur le profil des gouttes après séchage	124
III.3.1- Étude qualitative	124
III.3.2- Étude quantitative	125
III.3.3- Effet de la température du support sur les profils de gouttes	129
Conclusion	130
Bibliographie	131

Introduction

L'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit est d'imprimer par jet d'encre de fines pistes conductrices (largeur de pistes $< 100 \mu\text{m}$) présentant une conductivité électrique maximale. La largeur des pistes détermine la densité de lignes pouvant être imprimée sur une même surface. Des pistes fines permettent un gain de place sur l'imprimé qui peut être utilisé pour miniaturiser les systèmes ou pour ajouter une fonctionnalité. La finesse des pistes imprimées en jet d'encre est directement liée à la quantité d'encre déposée (nombre de gouttes déposées dans la largeur des pistes, volume des gouttes) et à la nature des interactions entre l'encre et le support. Pour produire des pistes possédant des largeurs inférieures à $100 \mu\text{m}$, le nombre de gouttes pouvant être juxtaposées dans la largeur de la piste ne doit pas excéder une certaine valeur (4 gouttes de $40 \mu\text{m}$ de diamètre au maximum dans la largeur si l'écartement entre deux gouttes est de $20 \mu\text{m}$). De plus, pour garantir une conductivité électrique élevée, l'obtention d'un continuum au sein du motif imprimé est essentielle. En effet, la présence de défauts ou de discontinuités dans le motif imprimé aboutirait à une dégradation franche de la conduction électrique voire à une conduction nulle. Il est donc primordial de maîtriser précisément l'impression des gouttes pour fabriquer une piste conductrice continue aussi fine que possible. Ce chapitre se concentrera donc sur l'impression et l'étude de la morphologie de gouttes individuelles.

L'impression jet d'encre est composée de quatre phases : l'éjection, l'impact, l'étalement et le séchage. La phase d'éjection est une phase critique imposant des propriétés strictes à l'encre et possédant une incidence importante sur la phase suivante : l'impact. En effet, l'éjection d'une goutte d'encre n'est possible que si les propriétés de l'encre (viscosité, tension superficielle, etc.) sont comprises dans des intervalles stricts (cf. paragraphe I.2.2). Une fois éjectée, la goutte d'encre peut impacter le support selon différents régimes (cf. paragraphe I.2.3). Seul le régime nommé « dépôt » est intéressant pour l'impression jet d'encre. La vitesse d'éjection de la goutte est principalement responsable du type d'impact sur le support. Une impression jet d'encre de qualité n'est possible que si les propriétés de l'encre permettent de paramétrer une éjection stable et si l'énergie cinétique transmise aux gouttes éjectées autorise un impact adéquat. La phase d'étalement de la goutte est contrôlée par le rapport entre les forces superficielles et l'énergie cinétique de la goutte. Une fois la goutte impactée sur le support, son énergie cinétique se dissipe au cours de la phase d'étalement. Quand les forces de surface égalisent l'énergie cinétique, l'étalement cesse et la goutte se rétracte pour atteindre sa position d'équilibre. Ces phénomènes sont observables pour des gouttes de solvant pur. Dans le cas de gouttes composées d'un système colloïdal, la ligne de contact entre la goutte et le support est fixée. La goutte ne se rétracte donc pas avec la dissipation de son énergie cinétique. La phase d'étalement peut durer entre 1 et 10 ms dans le cas d'impression classique. La phase de séchage dure plus longtemps : jusqu'à plusieurs dizaines de secondes selon la température à laquelle est soumise la goutte déposée. Dans le cadre des travaux décrits dans ce manuscrit, l'impression est

effectuée sur un support non-poreux et non-perméable. Le solvant ne peut donc pas pénétrer dans le support. La phase de séchage est cruciale pour la définition de la morphologie finale de la goutte. De nombreux phénomènes ont lieu pendant cette phase et chacun peut impacter significativement la répartition finale obtenue après séchage des particules d'argent en suspension au sein de la goutte imprimée.

Ce chapitre traitera spécifiquement de l'étude de deux de ces phases essentielles du problème : l'éjection et le séchage de la goutte. Une caractérisation de l'encre commerciale à base de nanoparticules d'argent sélectionnée sera effectuée dans une **première partie** afin de comprendre au mieux son comportement. Les propriétés caractérisées seront comparées aux données fabricants. Ensuite, la **deuxième partie** s'intéressera à l'éjection de l'encre dans le but d'optimiser les paramètres d'éjectabilité. La **troisième partie** abordera les problématiques liées au séchage des gouttes imprimées en proposant une étude approfondie de l'influence de la température du support sur le séchage des gouttes.

III.1- Composition de l'encre Sicrys™ I30EG-1

Le procédé jet d'encre piézoélectrique est basé sur la déformation d'un élément piézoélectrique par un signal électrique. Cette déformation crée une surpression dans la chambre du réservoir d'encre, induisant un flux d'encre permettant l'éjection. Pour pouvoir s'écouler à travers les fins capillaires constituant les buses d'éjection et se fractionner en gouttelettes, l'encre doit répondre à des critères extrêmement stricts : (i) les propriétés physico-chimiques de l'encre (viscosité, tension superficielle, etc.) doivent être contenues dans une fenêtre d'éjectabilité relativement étroite (cf. paragraphe I.2.2) ; (ii) la taille des particules contenues dans l'encre ne doit pas excéder un dixième du diamètre des buses pour ne pas induire de colmatages. (iii) De plus, l'encre doit posséder une stabilité colloïdale suffisante afin d'éviter l'agrégation de particules qui pourraient obstruer les buses.

L'encre utilisée est l'encre Sicrys™ I30EG-1 de PvNanoCell Ltd. C'est une encre à base de nanoparticule d'argent spécialement conçue pour l'impression jet d'encre piézoélectrique. Le fabricant de l'encre annonce une taille de particules de $D_{50}=70$ nm. Après analyse de l'encre par diffusion dynamique de la lumière (Figure III.1), les nanoparticules ont un diamètre D_{50} de $74 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$. Cette valeur est en accord avec celle donnée par le fabricant de l'encre. La répartition en tailles des nanoparticules n'est pas très étendue : les nanoparticules ont une taille comprise entre 55 nm et 95 nm. Ainsi, la taille des particules est en adéquation avec les recommandations pour le jet d'encre car le diamètre des buses utilisées mesure $21.5 \text{ }\mu\text{m}$.

L'encre est composée en masse de 30% de nanoparticules d'argent et de 70% d'éthylène glycol selon le fabricant. Sachant que les masses volumiques de l'argent et de l'éthylène glycol sont respectivement, à 20°C , de $10500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et de $1112 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, le pourcentage volumique d'argent dans l'encre est de 4,31%. Une analyse thermogravimétrique confirme cette composition (Figure III.2). La perte de masse entre 0°C et 200°C est due à l'évaporation de l'éthylène glycol ($T_{\text{ébullition}} = 197.3^\circ\text{C}$). Une fois l'éthylène glycol évaporé, il ne reste que les particules d'argent. Cette analyse permet de déterminer les composants majoritaires de l'encre. Une analyse par spectroscopie infrarouge sur un échantillon d'encre sec permet d'identifier la présence d'autres composants (Figure III.3). En effet, les bandes d'absorption à 1664 cm^{-1} , 1282 cm^{-1} et 1267 cm^{-1} démontrent la présence de polyvinylpyrrolidone (PVP). Une faible quantité de ce composé permet d'assurer la stabilité stérique des nanoparticules et ainsi éviter leur agrégation.

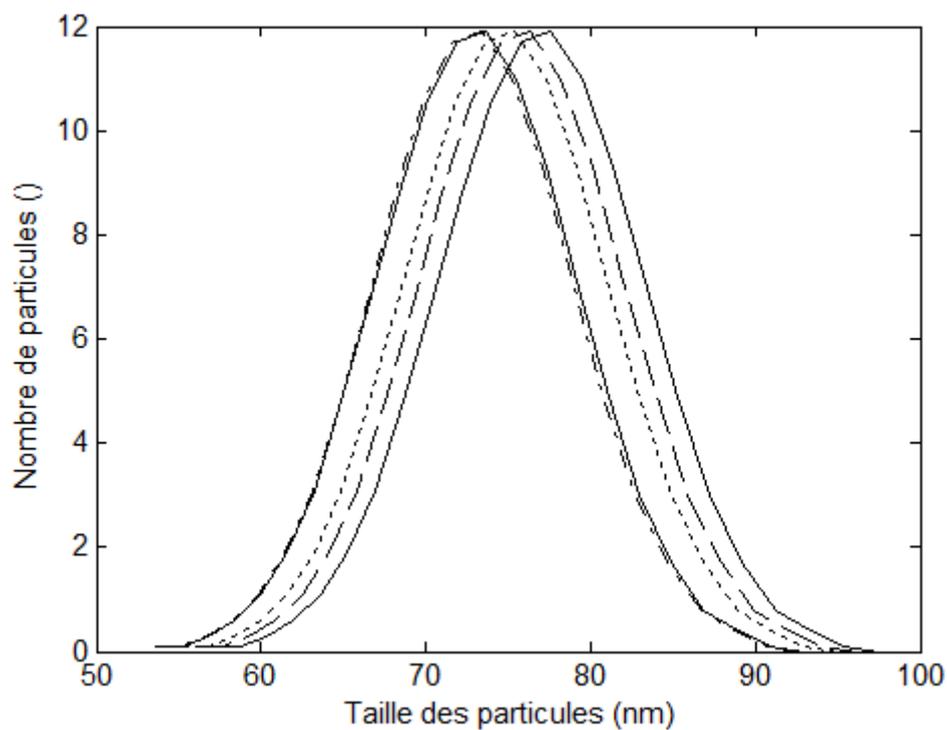


Figure III.1 : Taille des particules obtenue par diffusion dynamique de la lumière. Chaque courbe correspond à une mesure.

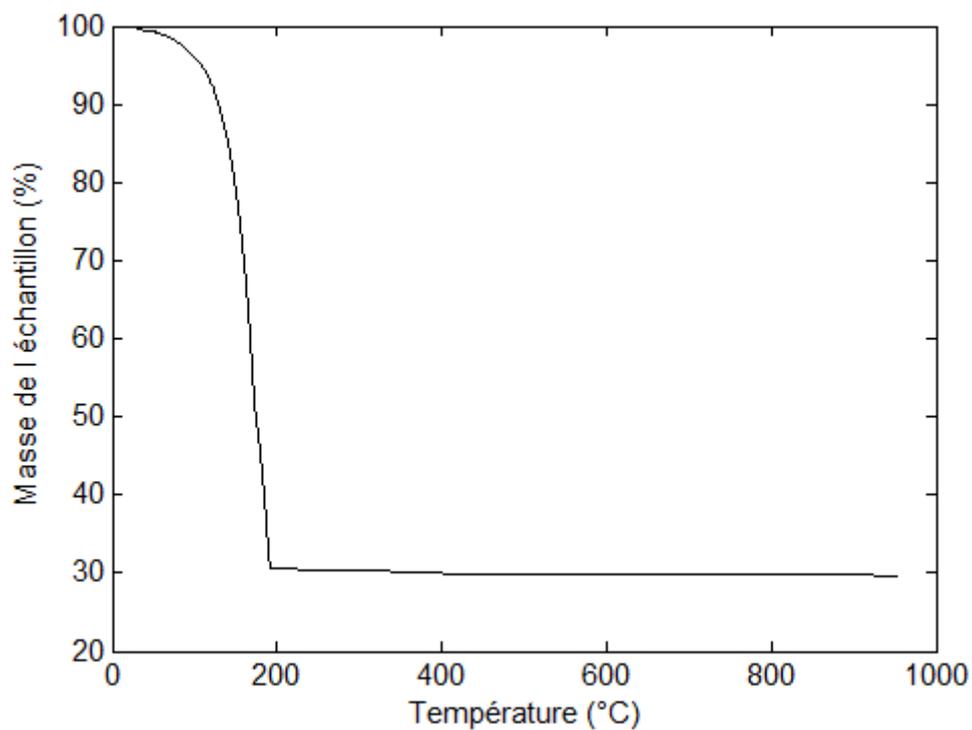


Figure III.2 : Masse de l'échantillon en fonction de la température obtenue grâce à une analyse thermogravimétrique

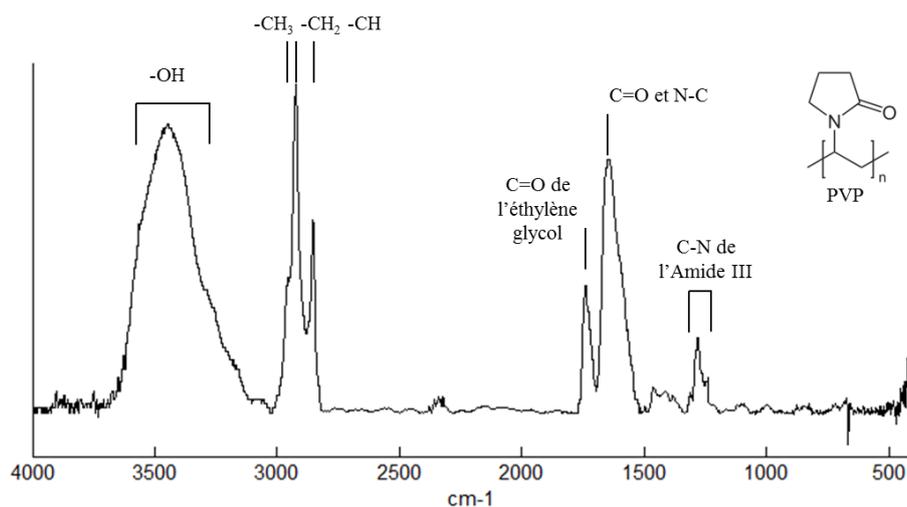


Figure III.3 : Spectre Infrarouge de l'encre sèche

III.2- Éjection d'une goutte d'encre

L'objectif de cette partie est d'optimiser les paramètres d'éjectabilité dans le but de garantir une éjection stable et optimisée. Les paramètres d'éjectabilité influençant l'étape d'éjection sont aux nombres de trois : (i) le design de la forme d'onde, (ii) l'amplitude de déformation de l'élément piézo-électrique (tension appliquée) et (iii) la température de l'encre à l'intérieur de la tête d'éjection. Dans cette étude, un modèle de forme d'onde optimisée par le fabricant de l'encre sera utilisé (Cf paragraphe II.2.1). L'influence des deux autres paramètres sur l'éjection de l'encre sera d'abord étudiée de manière théorique par l'utilisation de nombres adimensionnels. Une validation pratique sera ensuite effectuée à travers la visualisation des gouttes éjectées.

III.2.1- Design de la forme d'onde

Une forme d'onde est un signal électrique reçu par l'élément piézoélectrique de la tête jet d'encre qui permet la déformation de ce dernier. La forme d'onde peut avoir un impact très significatif sur la qualité d'éjection. Un modèle de forme d'onde spécifiquement conçu pour l'encre utilisée a été proposé par le fournisseur d'encre PVNanoCell. Une phase d'optimisation de la forme d'onde a été réalisée en faisant varier les durées et les pentes des différents segments constituant la forme d'onde dans le but de garantir une impression stable et affranchie au maximum des phénomènes de gouttes satellites. Les résultats de cette phase d'optimisation apparaissent en accord avec la forme d'onde proposée par le fournisseur. C'est donc une forme d'onde identique à celle du fabricant qui a été utilisée lors des essais d'impressions (Figure III.4). Elle se compose de quatre phases :

- (1) Phase initiale : l'élément piézoélectrique est en position neutre. Il est déformé par une tension à ses bornes égale à 53% de la tension de consigne. Le volume dans la chambre jet d'encre est égale à V_{neutre} .

- (2) Phase 1 : la tension diminue de 53% à 0% en $0.61\mu\text{s}$ perdant $87\%/ \mu\text{s}$. L'élément piézoélectrique se rétracte, le volume de la chambre jet d'encre augmente ($V > V_{neutre}$) et se remplit d'encre.
- (3) Phase 2 : la tension augmente brusquement passant de 0% à 100% en $1.5\mu\text{s}$ gagnant $65\%/ \mu\text{s}$. L'élément piézoélectrique se déforme avec une grande amplitude, diminuant brusquement le volume de la chambre jet d'encre ($V < V_{neutre}$). Cette diminution brutale a pour conséquence de forcer l'encre à s'extraire hors de la buse.
- (4) Phase 3 : la tension revient à 53% en $0.6\mu\text{s}$ perdant $80\%/ \mu\text{s}$. L'élément piézoélectrique revient à sa position neutre pour préparer une nouvelle éjection.

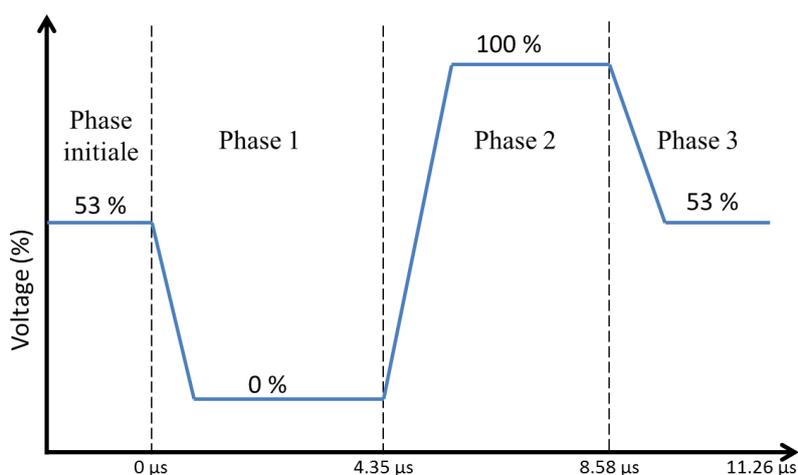


Figure III.4 : Forme d'onde utilisée pour l'éjection des gouttes

III.2.2- Mesure des paramètres physico-chimiques de l'encre

Pour optimiser l'éjectabilité de l'encre, les nombres adimensionnels de Reynolds et de Weber vont être utilisés. Ces deux nombres dépendent des propriétés physico-chimiques de l'encre et des paramètres d'éjection qui forment un ensemble pouvant être représenté dans le graphe d'éjectabilité (cf. paragraphe I.2.2). Grâce aux limites définies par Derby (2010), il est possible de savoir si une encre est éjectable ou non. Cette partie étudie l'influence de deux paramètres sur la qualité d'éjection :

- (1) la tension appliquée à l'élément piézoélectrique, qui varie entre 15 et 40 volts,
- (2) la température de l'encre à l'intérieur de la tête jet d'encre, qui varie entre 25 et 45 °C.

La tension superficielle et la masse volumique de l'encre ont été mesurées pour 3 températures différentes. La caractérisation de la viscosité en fonction de la température (de 20°C à 120°C) est une connaissance nécessaire dans la suite des travaux. Sa caractérisation complète est détaillée dans le paragraphe IV.2.1. Les valeurs de ces trois propriétés sont résumées dans le Tableau III.1. La masse volumique varie faiblement en fonction de la température (0.9% de variation entre 25 et 45°C). Elle est donc considérée égale à $1507 \text{ kg.m}^{-3} \pm 20 \text{ kg.m}^{-3}$ dans la plage de températures considérée. La

tension superficielle de l'encre évolue de 6.7% entre 25 et 45°C. Cette variation est prise en compte et les valeurs de tension superficielle sont données dans le Tableau III.1. La viscosité de l'encre dépend fortement de la température. En effet, la viscosité diminue d'environ 40% entre 25°C et 45°C (Tableau III.1). L'influence de la température sur l'éjection de la goutte est donc principalement due à la variation de la viscosité avec la température.

Tableau III.1 : Variation de la tension superficielle, de la viscosité et de la masse volumique en fonction de la température de l'encre

Température (°C)	25	35	45
Tension superficielle (mN/m)	48.1 ± 0.1	46.9 ± 0.2	46.4 ± 0.3
Viscosité (mPa.s)	35.2 ± 0.5	28.1 ± 0.6	20.9 ± 1.2
Masse volumique (kg/m ³)	1514 ± 15	1508 ± 21	1501 ± 18

La vitesse d'éjection dépend de la température et de la tension appliquées à l'élément piézoélectrique (Figure III.5). L'énergie transmise à la goutte lors du processus d'éjection doit surpasser les forces de cohésion de l'encre, c'est-à-dire les forces visqueuses et les forces de surface. Pour une déformation de l'élément piézoélectrique donnée, la température, qui influe sur la viscosité et sur la tension superficielle, va donc impacter fortement la vitesse d'éjection. Cette dernière évolue de manière linéaire en fonction de la tension appliquée. Par contre, elle n'évolue pas de manière linéaire avec la température. L'écart de vitesse entre 25°C et 35°C est de 77% tandis qu'entre 35°C et 45°C, il n'est que de 16%.

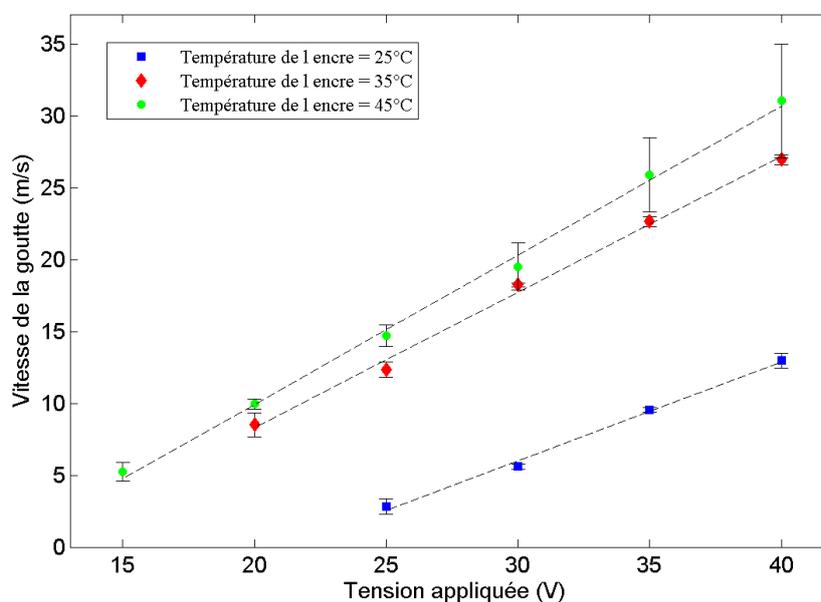


Figure III.5 : Vitesse d'éjection de la goutte en fonction de la tension appliquée et de la température de l'encre

III.2.3- Optimisation des paramètres d'impression liés à l'éjection

Le calcul des nombres de Reynolds, de Weber et de $Z (= 1/Oh)$ permet d'optimiser l'éjection de la goutte (cf. paragraphe I.2.2). Le Tableau III.2 regroupe les valeurs de Reynolds et de Weber en fonction de la température de l'encre et de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique, ainsi que les valeurs de Z en fonction de la température de l'encre. Les nombres de Reynolds et de Weber ne sont pas définis pour les faibles tensions à 25°C et à 35°C car l'éjection de la goutte ne se produit pas.

Tableau III.2 : Variations des nombres de Reynolds et de Weber en fonction de la température de l'encre dans la tête jet d'encre et du voltage appliqué à l'élément piézoélectrique et variation du nombre Z en fonction de la température de l'encre.

	25 °C		35 °C		45 °C	
	Z = 1.1 ± 0.1		Z = 1.4 ± 0.0		Z = 1.9 ± 0.2	
	Re	We	Re	We	Re	We
15 V					8.1 ± 0.6	18.9 ± 4.5
20 V			9.8 ± 0.8	50 ± 9.9	15.5 ± 0.2	70 ± 4.7
25 V	2.6 ± 0.5	5.3 ± 1.9	14.2 ± 0.5	104.7 ± 9.5	22.8 ± 0.1	151.2 ± 15.4
30 V	5.2 ± 0.2	21.2 ± 1.7	21.1 ± 0.1	231.8 ± 4.6	30.3 ± 1.1	266.1 ± 45.5
35 V	8.9 ± 0.2	62.2 ± 3.3	26.2 ± 0.1	353.6 ± 12.6	40.2 ± 2.3	469.4 ± 97.4
40 V	12.0 ± 0.4	114.1 ± 10.0	31.2 ± 0.1	504.6 ± 15.7	48.2 ± 4.1	672.4 ± 178.1

Le nombre Z est compris entre 1 et 10 quelle que soit la température de l'encre. Les deux premières conditions données par Derby (2010) sont donc réalisées. Or, l'éjection n'est possible que pour certaines valeurs de tension : quand la tension est trop faible, la force d'inertie générée par la déformation de l'élément piézoélectrique est trop faible pour dépasser les forces de cohésion. La goutte n'est donc pas éjectée pour les faibles tensions à 25°C et 35°C. À 45°C, les forces capillaires sont plus faibles et permettent l'éjection même à la valeur de 15V. Connaître le nombre de Reynolds et le nombre de Weber en plus du nombre Z est essentiel pour optimiser le couple encre – paramètres d'éjection. La Figure III.6 positionne les différents couples encre – paramètres d'éjection dans la fenêtre d'éjectabilité définie par Derby (2010) (cf. paragraphe I.2.2).

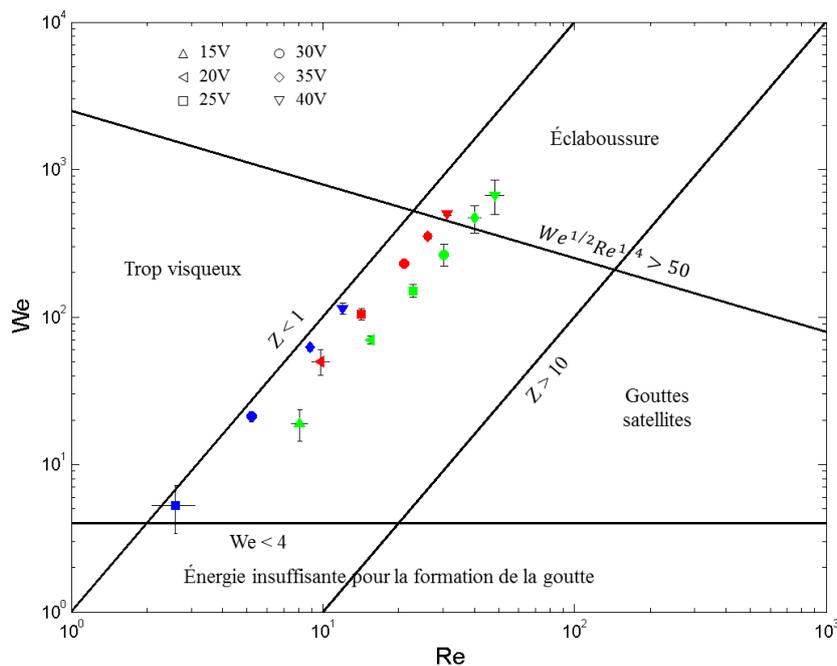


Figure III.6 : Représentation du couple encre – paramètre d'éjection en fonction de la température de l'encre et de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique. La température de l'encre est représentée par la couleur des points (bleu : 25°C, rouge : 35°C, vert : 45°C).

La plupart des couples (température, tension) sont inclus dans la fenêtre d'éjectabilité, sauf les couples {35°C, 40V}, {45°C, 35V} et {45°C, 40V}. Les trois températures étudiées permettent une éjection de qualité. Or expérimentalement, l'éjection à 45°C n'est pas stable dans le temps. La Figure III.7a-b correspond à une photographie prise pendant l'éjection de gouttes d'encre issues de 5 buses consécutives. La photographie (a) représente l'éjection avec une cartouche neuve à 45°C tandis que la photographie (b) représente la même éjection 10 minutes après. À cette température, l'éjection est correcte dans un premier temps mais après quelques minutes, l'éjection n'est plus stable du fait du séchage partiel de l'encre à l'intérieur des buses. De la matière sèche obstrue progressivement les buses, ce qui dégrade fortement l'éjection. Il n'est donc pas envisageable d'imprimer en utilisant la température de 45°C.

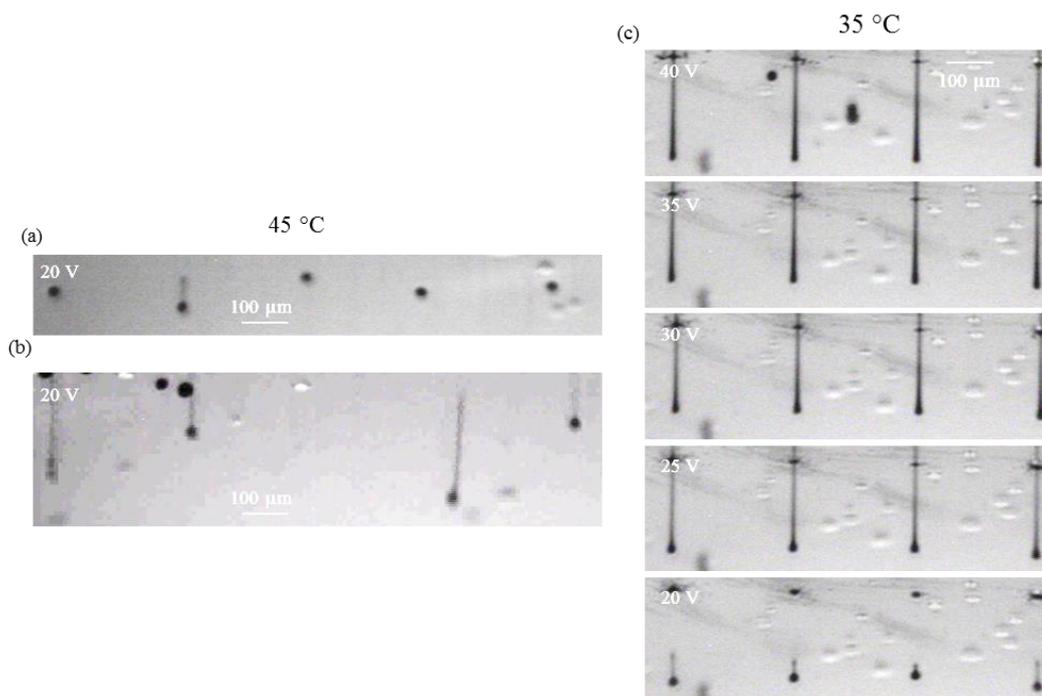


Figure III.7 : Photographies d'éjection de goutte d'encre. Éjection à {45°C, 20V} avec (a) une cartouche neuve et (b) 10 minutes. (c) Éjection à 35°C avec une tension variable (de 20V à 40V)

La qualité de l'éjection des gouttes est très sensible à la température. Or, la presse jet d'encre utilisée ne permet pas de réguler la température de la tête en dessous de 28°C. L'impression à 25°C est donc sujette aux conditions extérieures. Par conséquent, la température retenue pour les travaux présentés ici sera de 35°C.

La tension appliquée à l'élément piézoélectrique est un paramètre important car elle modifie l'énergie transmise à l'encre permettant l'éjection d'une goutte. Afin de l'optimiser, une série de photographies a été prise à différentes tensions (Figure III.7c). Une impression de 2 minutes puis un temps de repos de 5 minutes ont précédé l'éjection photographiée. L'éjection est stable pour la plage de tension appliquée. L'éjection à 40V est hors du domaine d'éjectabilité mais la limite $We^{0.5}Re^{0.25} < 50$ est une condition sur l'impact de la goutte sur le support et non sur l'éjection elle-même. Quand cette condition n'est pas respectée, l'énergie cinétique de la goutte est supérieure aux énergies de cohésion. Lors de l'impact, la goutte se sépare en plusieurs gouttelettes pouvant dégrader l'impression. Ce phénomène est appelé éclaboussure. L'éjection de la goutte se produit en trois phases : élongation du filament, rupture du filament et rétractation du filament (cf. paragraphe I.2.2). Pour déterminer la tension qui sera utilisée dans le reste des essais, il faut étudier la longueur nécessaire à la goutte pour que son filament se rétracte totalement. Cette distance est donnée en fonction de la tension sur la Figure III.8. Durant l'impression, les buses jet d'encre sont distantes de 1 millimètre du support. La goutte doit être sphérique avant d'arriver sur le support pour éviter la formation de gouttes satellites. Les tensions 40V et 35V ne sont donc pas compatibles avec l'impression souhaitée. À 30V, la goutte

devient sphérique à 700 μm de la buse mais le filament se rompt et des gouttes satellites se forment. Les tensions 20V et 25V sont compatibles avec l'impression souhaitée. Cependant, la tension, en plus d'influer sur la vitesse d'éjection, influe sur le volume de goutte éjecté (Figure III.9). Le volume le plus faible est éjecté pour 20V à 35°C. L'éjection permettant d'imprimer les plus petites gouttes de manière stable est associée au couple de paramètres {35°C, 20V}.

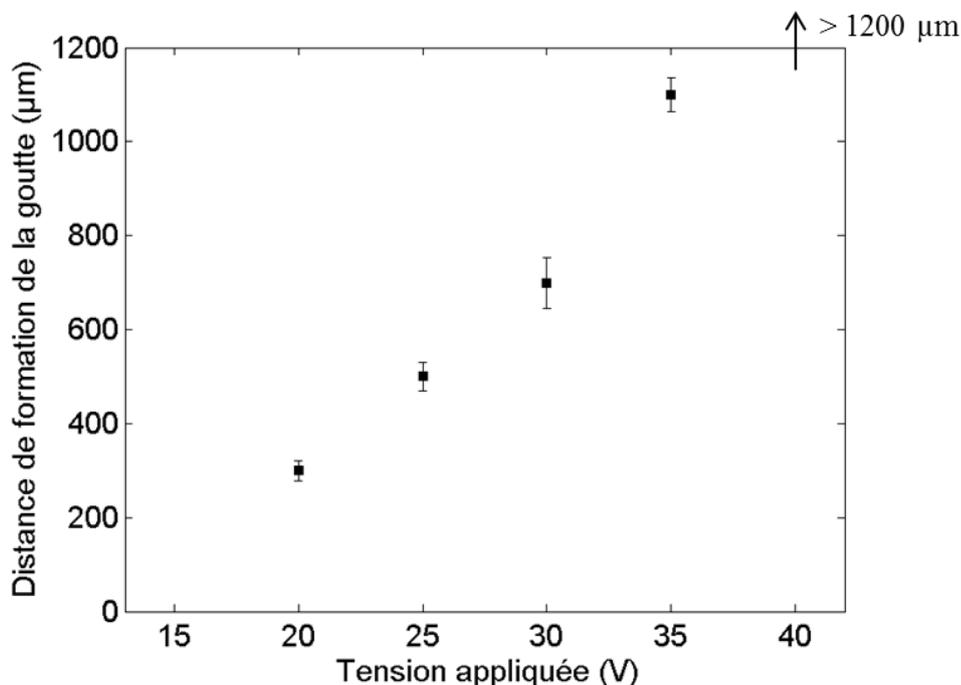


Figure III.8 : Distance nécessaire à la goutte pour être entièrement formée en fonction de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique

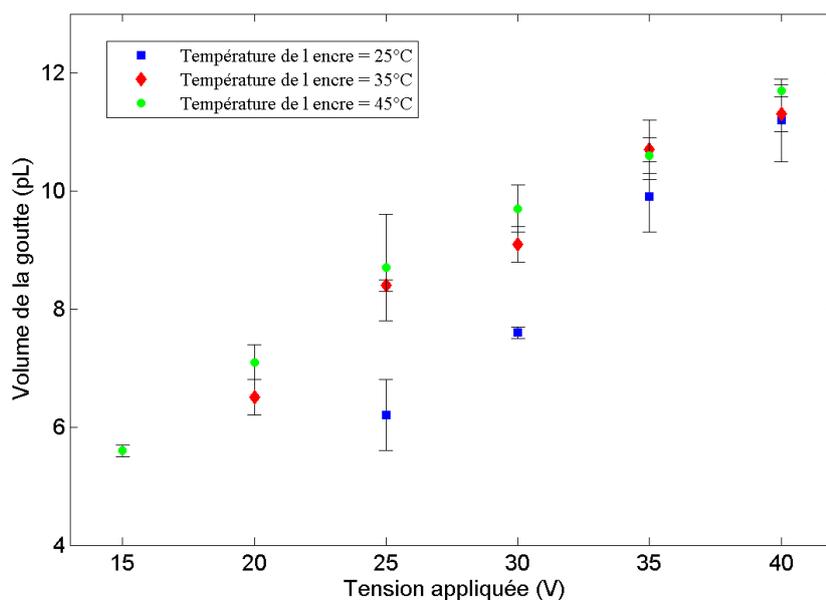


Figure III.9 : Volume des gouttes éjectés en fonction de la température de l'encre à l'intérieur de la tête jet d'encre et de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique

La phase d'éjection est maintenant optimisée : la goutte devient sphérique à une distance de 300µm des buses avec un volume de 6,5 pL. Elle atteint ensuite le support et s'étale avant de sécher. L'impact et l'étalement des gouttes picovolumétriques sont très rapides (<0.5s) et dépendent des caractéristiques de l'éjection et des propriétés du support. La phase de séchage ne dépend que de la géométrie de la goutte à la fin de l'étalement et des conditions extérieures (température, taux de solvant dans l'atmosphère ...).

Dans la partie suivante de ce chapitre, le séchage de la goutte est étudié expérimentalement en fonction du paramètre le plus influant : la température du support.

III.3- Influence de la température sur le profil des gouttes après séchage

Le profil définitif d'une goutte jet d'encre se construit pendant son séchage. En effet, plusieurs flux peuvent intervenir pendant la phase de séchage de la goutte (cf. paragraphe I.2.5). L'évaporation du solvant n'étant pas homogène sur la surface de la goutte, un flux capillaire se forme du centre vers la périphérie de la goutte favorisant l'effet *coffee ring* (Deegan et al., 1997; Hu et Larson, 2002). Lorsque la goutte est déposée sur un support qui n'est pas à la même température que l'atmosphère environnante, un gradient de température prend naissance dans la goutte. Cela peut créer un gradient de tension superficielle favorisant l'apparition de flux de Marangoni et donc une recirculation à l'intérieur de la goutte qui peut influencer fortement le profil final obtenu après séchage de cette dernière. Enfin, un flux DLVO est présent seulement si les particules contenues dans l'encre ont de fortes interactions avec la surface du support. Ce flux est considéré comme négligeable dans cette étude car les nanoparticules d'argent contenues dans l'encre utilisée n'ont pas d'interaction chimique avec le support.

Les flux à l'intérieur des gouttes sont dépendants des paramètres physico-chimiques de l'encre. De nombreux auteurs montrent que déposer des gouttes sur un support préalablement chauffé permet de compenser voire d'annuler l'effet *coffee ring* (Hendarto et Gianchandani, 2013; Hu et Larson, 2006). Dans cette partie, nous étudierons l'influence de la température du support sur le profil final obtenu après séchage de gouttes picovolumétriques générées par jet d'encre de l'encre SicrysTM I30EG-1 .

III.3.1- Étude qualitative

Pour visualiser l'influence de la température du support sur les profils des gouttes d'encre, plusieurs gouttes ont été imprimées par jet d'encre sur un film polymère PEN à différentes températures. Le Tableau III.3 montre les différents profils de gouttes en fonction de la température du support (entre 20°C et 120°C). Chaque profil 2D représenté sur ce tableau est un profil moyen représentatif des profils obtenus à cette température par visualisation microscopique. La comparaison des profils aux

différentes températures de support est possible car la déviation du volume des gouttes déposées et de leurs diamètres sur la plage de température étudiée est faible : 10% et 20% respectivement. Ces déviations sont acceptables dans le cadre de notre étude (échelle picovolumétrique).

Les profils des gouttes diffèrent selon la température du support sur lequel elles ont été imprimées. Quatre comportements sont distingués :

- 20°C : le profil est en forme de sphère tronquée. L'effet *coffee ring* n'est pas observé lors du séchage de la goutte à cette température.
- 30°C - 60°C : une géométrie de couronne caractéristique de l'effet *coffee ring* est observée. La couronne observée devient de plus en plus accentuée avec l'augmentation de la température. La majorité des particules ont migré vers la périphérie de la goutte tandis qu'une faible épaisseur de matière reste au centre de la goutte.
- 60°C - 90°C : la hauteur au niveau des bords de la goutte diminue d'approximativement 40% (de 830 nm à 540 nm) et la hauteur au niveau du centre de la goutte augmente légèrement (de 100 nm à 130 nm).
- 100°C - 120°C : la couronne périphérique de la goutte s'élargie et la surface en son centre apparaît très irrégulière.

L'évolution des profils avec la température observée n'est pas en adéquation avec les tendances décrites par Hendaro et Gianchandani (2013) et Hu et Larson (2006). En effet, ils concluaient, dans leurs publications, que l'augmentation de la température favorisait les flux de Marangoni. Ces flux annulaient les flux capillaires responsables du profil en forme d'anneau de la goutte sèche. Cependant, les travaux de ces auteurs se concentraient sur des gouttes de plusieurs microlitres composées d'octane (Hu et Larson, 2006) et d'alcool isopropylique (Hendaro et Gianchandani, 2013). L'influence de la température sur des gouttes d'eau de quelques picolitres est tout autre : Soltman et Subramanian (2008) démontrent, en étudiant des gouttes d'eau déposées par jet d'encre, que les flux capillaires sont favorisés par l'augmentation de la température, ce qui induit une augmentation de l'effet *coffee ring*. Hu et Larson (2006) rencontrent le même effet dans des gouttes d'eau mais ils estiment que la faiblesse des flux de Marangoni est due à la contamination de l'eau par des surfactants.

III.3.2- Étude quantitative

Pour comparer de manière quantitative les profils de gouttes obtenus, quatre indices ont été mis en place : $R_{c/e}$, $R_{0,5}$, h_c/h_{opt} et S_a/h_{opt} . Le calcul de ces indices est détaillé dans le paragraphe II.2.3. La Figure III.10 montre l'évolution de ces quatre indices en fonction de la température du support.

L'indice $R_{c/e}$ représente la répartition verticale de la matière. Il évolue entre 0% et 100%. Une valeur de $R_{c/e}$ de 100% traduit une absence de *coffee ring*. Au contraire, une goutte avec un profil en forme d'anneau a un indice $R_{c/e}$ proche de 0%. Cependant il est possible d'avoir deux profils différents avec

la même valeur de $R_{c/e}$. En effet, $R_{c/e}$ est le ratio entre la hauteur du centre de la goutte et la hauteur de ses bords. Un même ratio peut être obtenu pour des profils qui ont des hauteurs différentes mais proportionnelles. L'indice h_c/h_{opt} permet de discriminer ces profils et connaître celui qui se rapproche le plus de la forme optimale. L'indice $R_{0,5}$ représente la répartition radiale des particules. En effet, la quantité de matière est identique de part et d'autre de la position représentée par $R_{0,5}$. Un profil ne présentant pas de *coffee ring* a un $R_{0,5}$ de 63.8%. Un profil hétérogène en forme d'anneau présentera un $R_{0,5}$ proche de 100% tandis qu'un profil avec toutes les particules au centre de la goutte présentera un $R_{0,5}$ proche de 0%. Cependant, cet indice peut être biaisé par l'irrégularité du profil. En effet, cet indice ne tient pas compte de l'homogénéité de la surface de la goutte : un profil hétérogène mais ayant la bonne proportion de particules située sur les bords et au centre de la goutte possèdera un $R_{0,5}$ optimum. Dans ce cas, la discrimination des profils homogènes des profils hétérogènes est obtenue par l'indice S_a/h_{opt} . Plus S_a/h_{opt} est faible, plus la surface de goutte est homogène.

Les quatre comportements se retrouvent dans l'étude des indices :

- Le profil d'une goutte imprimée sur un support à 20°C est en forme de sphère tronquée. Les valeurs cibles des indices $R_{c/e}$ et $R_{0,5}$ sont obtenues. En effet, l'indice $R_{c/e}$ est égal à 96% prouvant l'absence de *coffee ring* et l'indice $R_{0,5}$ est égal à 68%, proche de la valeur idéale de 63.8%. De plus, l'indice S_a/h_{opt} vaut 0.06% signifiant que le profil est homogène.
- Entre 30°C et 50°C, l'indice $R_{0,5}$ augmente de 80% à 94% et l'indice $R_{c/e}$ diminue passant de 18% à 5%. Cela démontre une accentuation de l'effet *coffee ring* avec l'accroissement de la température. L'hétérogénéité de la répartition radiale des particules est encore accentuée à 60°C où l'indice $R_{0,5}$ est de 96%. Cependant, l'écart entre les hauteurs du bord et du centre de la goutte est plus faible à 60°C qu'à 50°C car l'indice $R_{c/e}$ augmente légèrement (de 5% à 50°C, il passe à 14% à 60°C).
- Entre 60°C et 90°C, il y a une diminution de l'hétérogénéité du profil, traduit par l'augmentation de l'indice $R_{c/e}$ (de 14% à 60°C jusqu'à 20% à 90°C) et par la diminution de l'indice $R_{0,5}$ (de 96% à 60°C jusqu'à 79% à 90°C). La forme en anneau est toujours présente mais plus la température du support augmente, plus le nombre de particules au centre de la goutte est élevé.
- Entre 100°C et 120°C, la hauteur des bords décroît et leur largeur s'épaissie. L'indice $R_{c/e}$ diminue de 15% à 9%. Cela est contraire aux observations car le profil est plus homogène dans cette plage de température qu'à 90°C. Cela est dû au fait que l'indice $R_{c/e}$ ne prend pas en compte l'épaisseur des bords de la goutte. Cependant, l'indice $R_{0,5}$, qui prend en compte la répartition radiale des particules, est compris entre 72% et 74% traduisant l'épaississement des bords de la goutte.

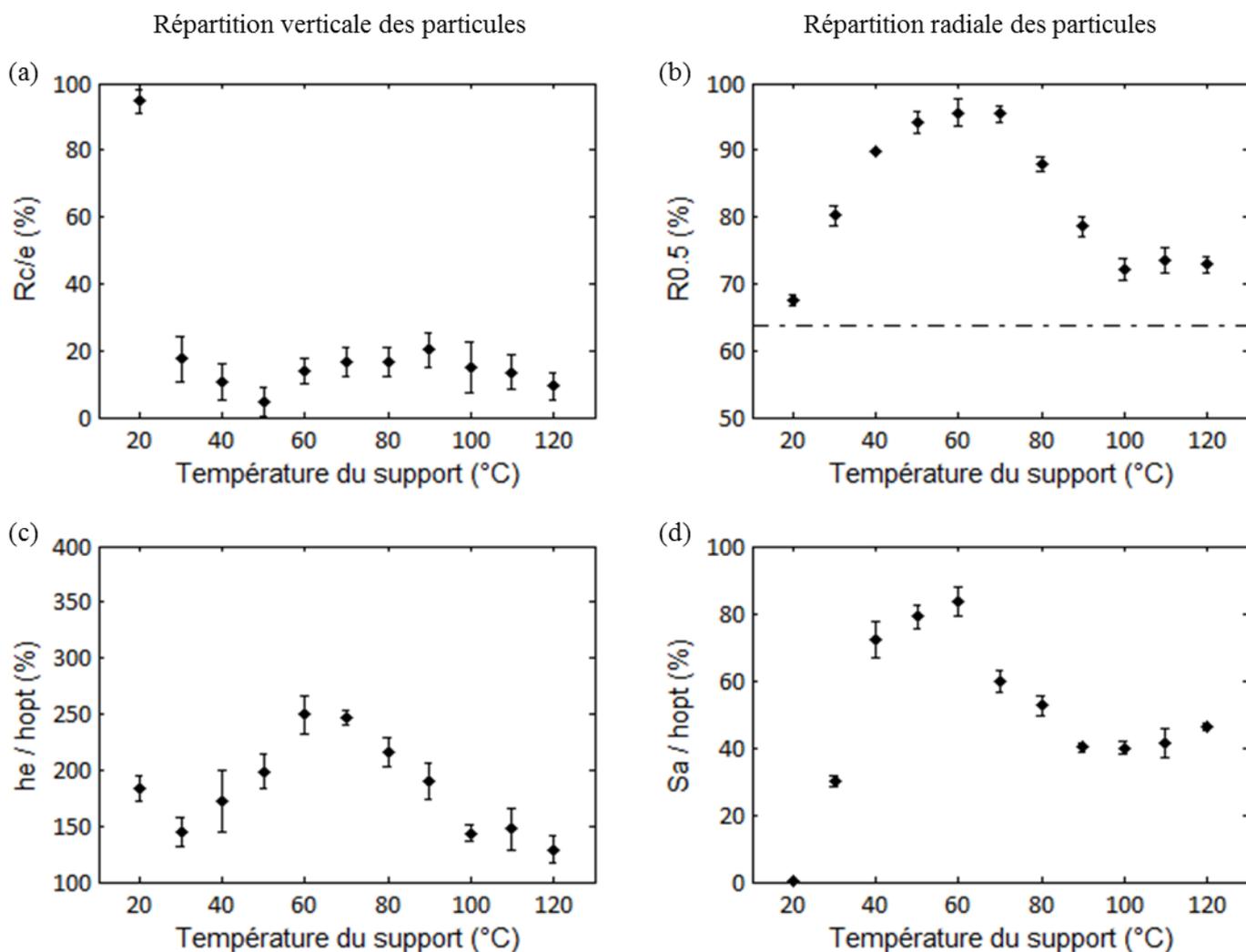
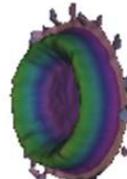
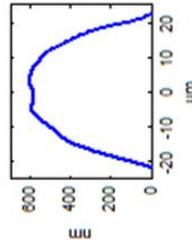
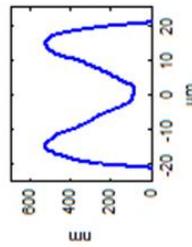
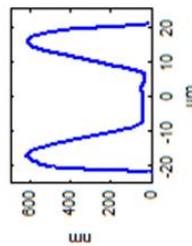
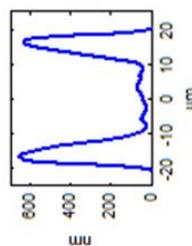
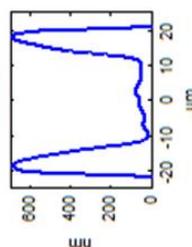
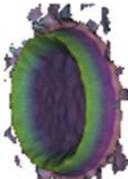
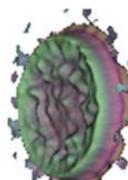
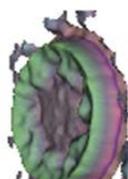
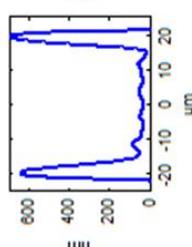
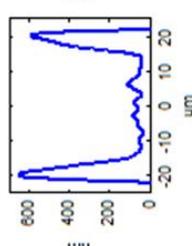
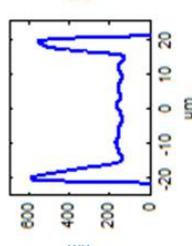
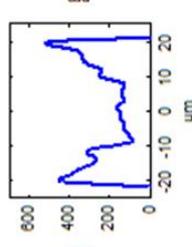
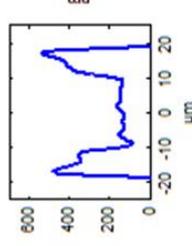


Figure III.10: Évolution de l'indice (a) $R_{c/le}$, (b) $R_{0.5}$, (c) h_e/h_{opt} et (d) S_a/h_{opt} en fonction de la température du support

Tableau III.3 : Profil 3D et 2D de gouttes imprimées sur du PEN à différentes températures de support. Le diamètre et le volume sec des gouttes sont donnés sous les profils

Température du support (T_{support})		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Profil 3D						
	Profil 2D					
Diamètre de la goutte (d_0)		$43.8 \pm 0.6 \mu\text{m}$	$43.7 \pm 0.7 \mu\text{m}$	$43.6 \pm 0.7 \mu\text{m}$	$41.4 \pm 0.7 \mu\text{m}$	$42.9 \pm 0.4 \mu\text{m}$
Volume sec de la goutte (V_{sec})		$0.52 \pm 0.09 \text{ pL}$	$0.50 \pm 0.02 \text{ pL}$	$0.52 \pm 0.06 \text{ pL}$	$0.48 \pm 0.01 \text{ pL}$	$0.48 \pm 0.03 \text{ pL}$
T_{support}		70 °C	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C
Profil 3D						
	Profil 2D					
d_0		$42.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$	$43.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$	$43.0 \pm 0.4 \mu\text{m}$	$42.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$	$41.3 \pm 0.5 \mu\text{m}$
V_{sec}		$0.48 \pm 0.01 \text{ pL}$	$0.46 \pm 0.02 \text{ pL}$	$0.45 \pm 0.01 \text{ pL}$	$0.42 \pm 0.01 \text{ pL}$	$0.39 \pm 0.03 \text{ pL}$
						$0.41 \pm 0.01 \text{ pL}$

III.3.3- Effet de la température du support sur les profils de gouttes

Imprimer une goutte d'encre sur un support à 20°C permet d'avoir un profil après séchage homogène non impacté par la présence de *coffee ring*. Imprimer la même goutte sur un support à 30°C change considérablement la forme du profil après séchage à cause de l'apparition de l'effet *coffee ring*. Une telle différence n'est pas observée entre deux autres températures successives.

L'encre est à une température de 35°C juste avant d'être éjectée. Elle impacte ensuite le support qui est à une température comprise entre 20°C et 120°C. L'absence d'effet *coffee ring* à 20°C peut être due au fait que la goutte impacte un support à une température 15°C en dessous de sa température (gradient inversé). Une vérification de cette hypothèse est donnée sur la Figure III.11. Une goutte à 45°C impactant une surface à 30°C présente aussi un effet *coffee ring* : cela signifie que l'hypothèse précédente n'est pas vérifiée.

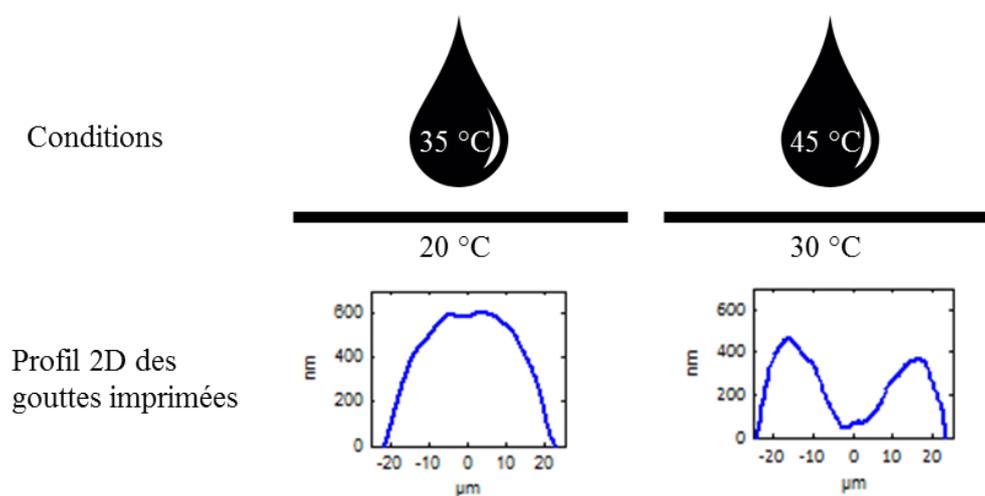


Figure III.11: Profil 2D de gouttes d'encre imprimées avec un écart de température encre/support identique

La température influence fortement le profil final obtenu après séchage de la goutte. Pour expliquer cette influence, une hypothèse serait que l'accroissement de la température permet aux particules de se déplacer plus vite à l'intérieur de la goutte grâce à un double effet : la baisse du frottement visqueux dû à la diminution de la viscosité et l'augmentation de l'intensité du flux capillaire. Cela pourrait expliquer pourquoi, entre 20°C et 60°C, la hauteur du bord des gouttes augmente avec la température. Cependant, à partir d'une certaine température, le temps de séchage n'est plus assez long pour permettre aux particules d'atteindre les bords. Cela expliquerait la décroissance des hauteurs des bords et l'augmentation du nombre de particules au centre de la goutte entre 60°C et 90°C. Expliquer les profils entre 100°C et 120°C est plus difficile avec cette hypothèse mais il est possible que l'évaporation du solvant soit si rapide que le flux capillaire n'ait pas le temps de se stabiliser et que cela se traduirait par des profils plus accidentés.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier et d'optimiser deux des phases essentielles de l'impression de gouttes : l'éjection et le séchage. Le bon déroulement de ces deux phases est crucial pour la génération de gouttes bien définies.

L'éjection de la goutte d'encre a été étudiée dans le but de l'optimiser. Pour ce faire, la composition de l'encre à base de nanoparticules d'argent a été vérifiée pour s'assurer de la bonne correspondance avec les données du fabriquant. L'optimisation de l'éjection de l'encre a été faite sur deux paramètres : la température de l'encre lors de l'éjection et la tension appliquée à l'élément piézoélectrique. Le couple de paramètres optimisés correspond à une température d'encre de 35°C avec une tension de 20 volts.

Le séchage de la goutte jet d'encre a été étudié à travers l'influence de la température du support sur le profil final de la goutte obtenu après séchage. Une première étude qualitative est effectuée pour décrire l'influence de la température sur le profil. L'augmentation de la température du support favorise l'apparition de l'effet *coffee ring* au sein des gouttes imprimées. Cela permet de conclure que les flux de Marangoni sont inexistantes ou extrêmement faibles dans nos gouttes. Une deuxième étude, quantitative, est ensuite menée par l'intermédiaire de quatre indices caractéristiques du profil de goutte.

Imprimer sur un support conditionné à des températures élevées ne permet pas de réduire l'effet *coffee ring* des gouttes jet d'encre composées d'éthylène glycol. Au contraire, une température plus élevée tend à favoriser l'hétérogénéité du profil. Entre 30°C et 120°C, le *coffee ring* est présent et marqué. Seule la température de 20°C permet d'avoir un profil homogène sans *coffee ring*. Dans le prochain chapitre, nous allons nous intéresser à la compréhension des phénomènes fondamentaux et à leur modélisation pour comprendre pourquoi la température du support a une telle influence sur le profil de la goutte.

Bibliographie

- Deegan, Bakajin, Dupont, Huber, Nagel, Witten, 1997. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* 389, 827–829. doi:10.1038/39827
- Derby, B., 2010. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* 40, 395–414. doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104502
- Hendarto, E., Gianchandani, Y.B., 2013. Size sorting of floating spheres based on Marangoni forces in evaporating droplets. *J. Micromechanics Microengineering* 23, 075016. doi:10.1088/0960-1317/23/7/075016
- Hu, H., Larson, R.G., 2006. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *J. Phys. Chem. B* 110, 7090–7094. doi:10.1021/jp0609232
- Hu, H., Larson, R.G., 2002. Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *J. Phys. Chem. B* 106, 1334–1344. doi:10.1021/jp0118322
- Soltman, D., Subramanian, V., 2008. Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect. *Langmuir* 24, 2224–2231. doi:10.1021/la7026847

Chapitre IV

Modélisation des flux à l'intérieur d'une goutte picovolumétrique pendant la phase de séchage

Table des matières

Introduction	137
IV.1 – Caractérisation de l'état initial de la goutte picovolumétrique	138
IV.1.1- Équilibre thermique de la goutte.....	138
IV.1.2- Forme de la goutte au début du séchage	140
IV.1.2.1- Forme initiale de la goutte jet d'encre	140
IV.1.2.2- Comparaison de l'angle de contact des gouttes picovolumétriques avec celui des gouttes microvolumétriques.....	142
IV.2- Caractérisation des deux forces en présence	145
IV.2.1- Force de frottement - Caractérisation de la viscosité.....	145
IV.2.2- Force motrice – Caractérisation de la vitesse d'évaporation d'une goutte picovolumétrique	149
IV.2.1.1- Visualisation de la dynamique de séchage d'une goutte picovolumétrique.....	149
IV.2.1.2- Comparaison des vitesses d'évaporation entre les gouttes micro et picovolumétriques	152
IV.3- Modélisation du séchage de la goutte	158
IV.3.1- Présentation de la modélisation	159
IV.3.2 - Évaporation sans aucun flux – les forces visqueuses bloquent tout mouvement de fluide	166
IV.3.3- Évaporation avec flux maximal – les forces visqueuses ne freinent pas le mouvement du fluide.....	167
IV.3.4- Confrontation des modélisations aux essais expérimentaux réalisés à 30°C : intégration de la viscosité de l'encre	168
IV.3.4.1- Comparaison entre les vitesses d'évaporation modélisées et mesurées.....	168
IV.3.4.2- Confrontation de la modélisation du séchage de la goutte aux essais expérimentaux .	170
IV.3.5- Modélisation du séchage en fonction de la température	174
Conclusion	178
Bibliographie	180

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de modéliser le séchage d'une goutte pour prédire la morphologie de la goutte sèche. La phase de séchage a une forte influence sur la morphologie finale de la goutte. Ce sont notamment les phénomènes mis en jeu au cours de cette phase qui sont à l'origine de l'apparition de l'effet *coffee ring*. Dans le chapitre précédent, nous avons observé une accentuation significative de cet effet avec l'augmentation de la température du support d'impression. La température de 20°C a été identifiée comme optimale pour obtenir un profil de goutte homogène (profil type *créneau*). Pour expliquer les phénomènes observés, une théorie basée sur l'intensité du flux capillaire a été proposée. L'intensité de ce flux se traduit par la résultante de deux forces : (i) une force motrice qui dépend de la vitesse d'évaporation du solvant et (ii) une force de frottement qui dépend de la viscosité de l'encre. Ainsi, en combinant spécifiquement ces deux forces, il serait théoriquement possible de limiter voir d'annuler l'effet *coffee ring* en compensant le déplacement des particules en suspensions par les forces visqueuses.

Pour répondre à cet objectif de modélisation, nous avons procédé en trois étapes qui composent les parties de ce chapitre. La **première partie** se concentrera sur la caractérisation de l'état initial de la goutte au tout début de la phase de séchage en prenant en compte son historique (éjection, impact et étalement de l'encre). La **deuxième partie** caractérisera précisément les deux forces présentes: la force de frottement (liée à la viscosité) et la force motrice (liée à la vitesse d'évaporation). Enfin, une **troisième partie** présentera une modélisation du séchage de la goutte dans le but de prédire le temps d'évaporation et le profil obtenu après séchage à partir des données physico-chimiques de l'encre.

IV.1 – Caractérisation de l'état initial de la goutte picovolumétrique

IV.1.1- Équilibre thermique de la goutte

On s'intéresse ici au transfert de chaleur entre la goutte et le support sur lequel elle est projetée. Dans notre cas, le support peut être considéré comme isotherme du fait de ses dimensions bien supérieures à celles des gouttes picovolumétriques (épaisseur du support = 125 μm \gg hauteur de la goutte humide \approx 10 μm). Le support va donc chauffer ou refroidir la goutte selon leur différence de températures. L'équilibre de température de la goutte n'est pas immédiat et comme les flux à l'intérieur de la goutte dépendent de la température, l'équilibre thermique peut perturber la phase de séchage. Le paragraphe suivant a pour objectif de répondre à cette question : la goutte jet d'encre est-elle à l'équilibre thermique au moment du séchage ? Pour répondre à cette question, le temps d'équilibre thermique calculé sera maximisé en ne considérant que la conduction thermique. La convection à l'intérieur de la goutte est négligée.

Il est possible de calculer l'ordre de grandeur du temps nécessaire à l'obtention d'un équilibre thermique par conduction grâce à l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \text{ avec } \alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad [\text{IV. 1}]$$

Avec : T	la température (K)
α	la diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
λ	la conductivité thermique ($\text{J}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
ρ	la masse volumique ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
c_p	la chaleur spécifique ou capacité thermique massique ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

La source de chaleur étant le support, la chaleur se propagera de bas en haut. La température sera donc considérée constante sur une même hauteur. Il est donc possible d'exprimer l'équation de la chaleur en une dimension selon l'axe z. Dans ce cas, la relation entre l'équilibre thermique spatial et l'équilibre thermique temporel est :

$$\delta \sim \sqrt{\alpha \tau} \quad [\text{IV. 2}]$$

Avec : δ	la hauteur caractéristique d'équilibre thermique du système (m)
τ	le temps caractéristique d'équilibre thermique du système (s)

La goutte pour laquelle le temps d'équilibre thermique est calculé est une goutte d'éthylène glycol. Cette goutte est représentée sur la Figure IV.1. Dans notre système d'étude, les dimensions caractéristiques expérimentales de la goutte avant séchage sont : rayon \approx 20 μm , angle de contact \approx 53° et hauteur \approx 10 μm . Pour calculer le temps d'équilibre thermique de la goutte, la hauteur humide

de cette dernière (h) sera considérée. En effet, si l'équilibre atteint le sommet de la goutte, toutes les hauteurs intermédiaires seront elles-aussi à l'équilibre. Ainsi, la dimension caractéristique de l'équilibre thermique dans notre cas est de $10\ \mu\text{m}$.

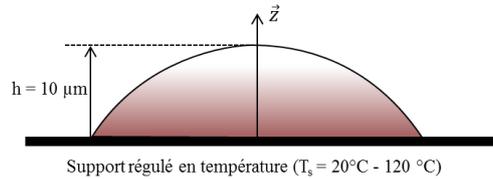


Figure IV.1 : Représentation schématique du système sur lequel le calcul du temps d'équilibre thermique est effectué

Le temps caractéristique d'équilibre du système est donc proportionnel à $\frac{h^2}{\alpha}$. La Figure IV.2 représente l'évolution de ce temps en fonction de la température du support pour une goutte d'éthylène glycol pur. L'équilibre thermique est atteint en moins de 0.5 ms, quelle que soit la température du support considérée pour notre étude. Cette valeur déterminée pour une goutte de solvant pur sera forcément supérieure au temps d'équilibrage thermique d'une goutte d'encre Sicrys™ I30EG-1 de même hauteur. En effet, cette encre est composée à 70% d'éthylène glycol et de 30% de nanoparticules d'argent (cf. paragraphe III.1). Or, la capacité calorifique de l'argent est de $0.236\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Daubert et Danner, 1989) alors que celle de l'éthylène glycol est 10 fois supérieure ($2.21\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (MEGlobal, 2008)). Cela signifie que l'équilibre thermique sera plus rapide à s'instaurer dans la goutte d'encre que dans une goutte d'éthylène glycol pur. Une goutte d'encre Sicrys™ I30EG-1 imprimée par jet d'encre est sèche en moins de 150 secondes quelle que soit la température étudiée (Cf le paragraphe IV.4). Le temps de séchage est donc au minimum 200 fois supérieur au temps d'équilibre thermique.

Face à ce ratio élevé, la température de la goutte jet d'encre sera considérée pour la suite de l'étude comme homogène et à la température du support pendant l'ensemble de la phase de séchage.

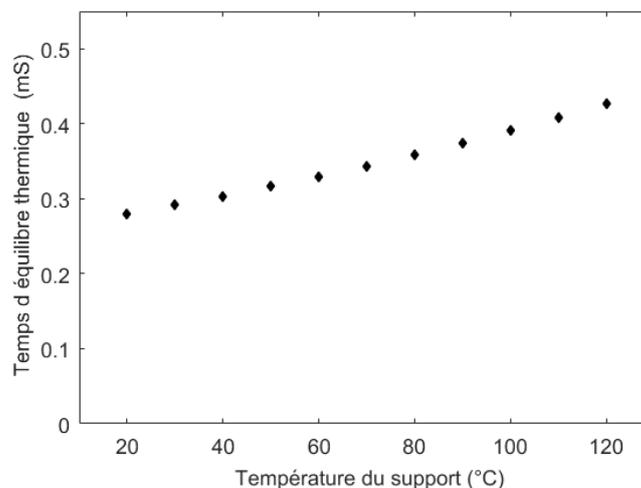


Figure IV.2 : Évolution du temps d'équilibre thermique en fonction de la température du support pour une goutte d'éthylène glycol pur de $10\ \mu\text{m}$ de hauteur.

IV.1.2- Forme de la goutte au début du séchage

IV.1.2.1- Forme initiale de la goutte jet d'encre

Les discussions présentées dans les différents paragraphes de ce chapitre s'appuient sur le fait que la forme de la goutte juste avant le séchage s'assimile à une sphère tronquée parfaite. Est-ce vraiment le cas ? Ce paragraphe vise à vérifier cette hypothèse.

Les gouttes peuvent avoir deux formes selon le rapport des forces gravitationnelles et capillaires (Kaplan et Mahadevan, 2015). Le nombre de Bond représente le rapport de ces deux forces et est défini par l'équation IV.3 (Massey, 1986).

$$Bo = \frac{\text{Forces gravitationnelles}}{\text{Forces capillaires}} = \frac{\rho g R^2}{\gamma} \quad [IV.3]$$

Avec : ρ la masse volumique du solvant de l'encre (kg.m^{-3})
 g l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2})
 R le rayon de la goutte (m)
 γ la tension superficielle (N.m^{-1})

Si les forces gravitationnelles sont plus importantes que les forces de cohésion interne, le sommet de la goutte aura tendance à s'aplatir sous l'effet de la gravité. Au contraire, si le nombre de Bond est très inférieur à 1, la goutte aura une forme de sphère tronquée (Figure IV.3).

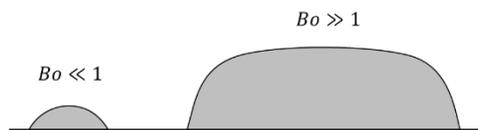


Figure IV.3 : Forme de la goutte en fonction du nombre de Bond

Dans le cas des gouttes imprimées en jet d'encre présenté dans cette étude, le nombre de Bond n'excède pas 10^{-4} quelle que soit la température de la goutte. Le sommet de la goutte n'est donc pas aplati et les forces gravitationnelles seront négligées dans la suite de l'étude.

Avant de considérer la goutte comme une sphère tronquée, il faut prendre en compte le vécu de la goutte. En effet, une goutte impacte le support avec une vitesse élevée ($\sim 10 \text{ m.s}^{-1}$). Son diamètre augmente alors rapidement jusqu'à atteindre son diamètre maximum. Ensuite, une phase de relaxation et d'oscillations a lieu pendant laquelle la goutte se rétracte avant de s'étaler de nouveau sous l'action des forces de surface (cf. paragraphe I.2.4.1). Il est important de vérifier que, pour les gouttes jet d'encre, le temps de séchage n'avoisine pas le temps d'étalement. Si tel est le cas, les effets de l'étalement et du séchage ont lieu simultanément et l'étude du séchage s'en trouverait compliquée. Dans notre système, l'étalement se déroule dans un laps de temps très court ($\sim 2 \text{ ms}$ pour les gouttes dans cette étude calculé grâce aux équations de Derby (2010)) qui est très inférieur au temps de

séchage de la goutte quelle que soit la température de séchage (de l'ordre de la seconde). Ainsi, la phase de séchage n'est pas considérée comme perturbée par la phase d'étalement. Cependant, même si le temps de séchage des gouttes est de plusieurs décades supérieur à celui du temps d'étalement, il est possible que les bords de la goutte sèchent pendant la dernière étape de la phase d'étalement, l'étape de rétraction. En effet, le séchage des gouttes est particulièrement rapide sur les bords. Deegan et al. (1997) ont démontré que le flux d'évaporation à la surface d'une goutte est calculable par l'équation IV.4.

$$\dot{E}(r, t) = J_0(R^2 - r^2)^{-\lambda(\theta)} \quad [\text{IV. 4}]$$

Avec : \dot{E} le flux d'évaporation ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
 J_0 un préfacteur ($= f(\lambda)D_s C_{sat}$)
 R le rayon de la goutte (m)
 $\lambda(\theta)$ un facteur dépendant de l'angle de contact (>0) (θ)
 D_s la diffusivité de l'éthylène glycol dans l'air ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
 C_{sat} la concentration de vapeur saturante (kg.m^{-3})
 $f(\lambda)$ un facteur dépendant de λ

La Figure IV.4 montre la prédominance de l'évaporation au niveau des bords de la goutte par rapport à la zone centrale. Cette différence de flux d'évaporation se traduit par un séchage nettement plus rapide en périphérie de la goutte. De ce fait, il est possible d'envisager selon les échelles temporelles mises en jeu que la périphérie de la goutte soit déjà sèche lors de la phase de rétraction prenant place à la fin du cycle d'étalement, créant ainsi une couronne d'encre sèche. Cette couronne peut piéger la ligne triple de la goutte. Cette dernière ne peut donc plus se rétracter pour atteindre son équilibre. Aucun moyen de vérification direct de cette hypothèse n'était à notre disposition. Une méthode indirecte a donc été mise au point à partir de l'analyse de l'angle de contact des gouttes avec la surface du support d'impression. En effet, dans le cas où la ligne triple est piégée par la formation d'une couronne sèche, le rayon de la goutte devrait être supérieur au rayon après rétraction complète. L'angle de contact de la goutte avec le support devrait ainsi être plus faible que l'angle de contact d'équilibre. Un calcul de l'angle de contact des gouttes imprimées est effectué dans le paragraphe suivant pour le comparer avec l'angle de contact d'équilibre.

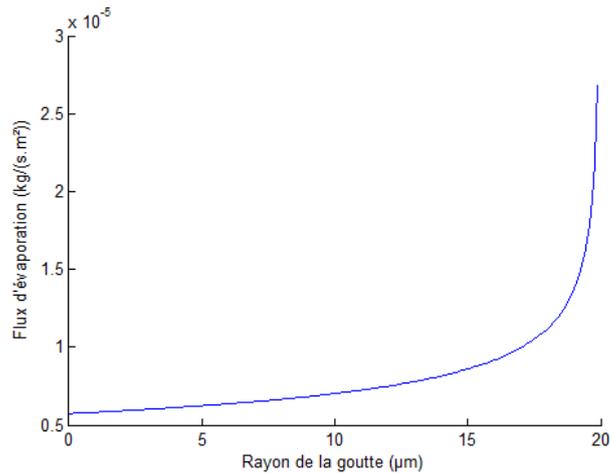


Figure IV.4 : Flux d'évaporation en fonction du rayon de la goutte

IV.1.2.2- Comparaison de l'angle de contact des gouttes picovolumétriques avec celui des gouttes microvolumétriques

La valeur de l'angle de contact des gouttes jet d'encre avec le support est estimée par le calcul, qui dépend de deux paramètres : le volume humide (V_{humide}) après l'impact de la goutte et le rayon (R) de la goutte. Le volume humide correspond au volume de la goutte après éjection ; il est mesuré grâce à une pesée de plusieurs millions de gouttes (cf. paragraphe II.2.1). Le rayon de la goutte est mesuré par observation microscopique une fois la phase de séchage terminée.

L'équation IV.5 montre comment sont reliés ces deux paramètres et l'angle de contact (θ) :

$$V_{humide} = \frac{\pi R^3}{6} \tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad [IV.5]$$

En utilisant un solveur, il est facile de calculer l'angle de contact résultant des gouttes jet d'encre correspondantes. Cependant, la précision de cette méthode dépend de la précision des mesures effectuées pour le volume humide et le rayon. L'équation IV.6 exprime l'erreur faite lors du calcul de l'angle de contact en fonction des erreurs des mesures.

$$\Delta\theta = \frac{\Delta V - \frac{\pi R^2}{2} \tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right) \Delta R}{\frac{\pi R^3}{4} \left(1 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right)^2} \quad [IV.6]$$

- Avec : $\Delta\theta$ l'erreur de calcul sur l'angle de contact (rad)
 ΔV l'erreur de mesure du volume de la goutte humide (m³)
 ΔR l'erreur de mesure du rayon de la goutte (m)

Le résultat du calcul de l'angle de contact d'une goutte jet d'encre sur le support est représenté sur la Figure IV.5 par des carrés bleus. Ces angles de contact sont comparés aux angles de contact des gouttes microvolumétriques mesurés expérimentalement grâce à un goniomètre de mouillabilité OCA.

Une photographie permettant de mesurer l'angle de contact de ces gouttes est donnée en Figure IV.6. Compte tenu des écarts-types obtenus, aucune variation significative de l'angle de contact n'est observable selon la température du support et une valeur moyenne de 53° peut-être retenue. De plus, il apparaît que les valeurs calculées des angles de contact des gouttes picovolumétriques (jet d'encre) correspondent aux valeurs mesurées des angles de contact des gouttes microvolumétriques. Cela signifie que le rayon de la goutte au début du séchage est identique au rayon d'équilibre. La ligne triple de la goutte jet d'encre n'a donc pas été piégée pendant la phase d'étalement, quelle que soit la température du support mise en œuvre lors de l'impression. La forme des gouttes après impact sur le support peut donc être effectivement considérée comme une calotte sphérique parfaite pour la suite de l'étude. Les différents paramètres géométriques de la goutte sont donnés sur la Figure IV.7 et le calcul de certaines grandeurs géométriques est explicité par les équations IV.7, IV.8 et IV.9.

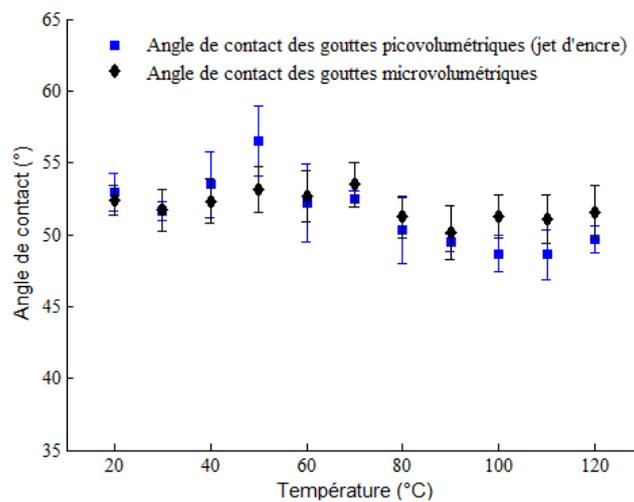


Figure IV.5 : Évolution de l'angle de contact de goutte microvolumétriques et picovolumétriques en fonction de la température du support.



Figure IV.6 : Photographie d'une goutte microvolumétrique d'encre Sicrys™ I30EG-1 présentant un angle de contact de 53° avec le support à l'équilibre

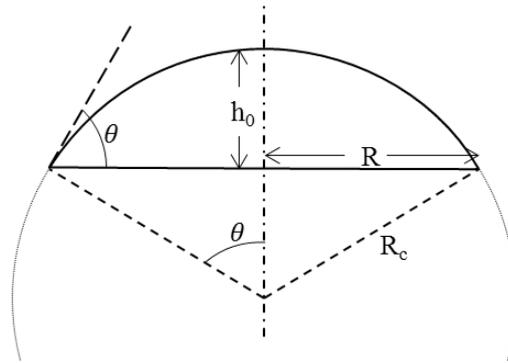


Figure IV.7 : Représentation schématique de la goutte juste avant le séchage ainsi que ses principales caractéristiques géométriques

$$R = R_c \sin\theta \quad [\text{IV. 7}]$$

$$h_0 = R \tan \frac{\theta}{2} \quad [\text{IV. 8}]$$

$$V = \frac{\pi R^3}{6} \tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad [\text{IV. 9}]$$

En définitive, cette analyse permet de conclure que la phase de séchage des gouttes jet d'encre considérées n'est pas perturbée par la phase d'étalement, les deux phénomènes ayant lieu sur des échelles temporelles distinctes. Le solvant de l'encre étudiée (SicrysTM I30EG-1) est l'éthylène glycol. Ce solvant s'évapore très lentement par rapport à d'autres solvants usuellement utilisés dans les encres à base d'argent pour l'électronique imprimée, comme l'eau ou l'éthanol. Le Tableau IV.1 compare la pression de vapeur saturante de trois solvants : l'éthylène glycol, l'eau et l'éthanol. La pression de vapeur saturante est une indication sur la vitesse d'évaporation du solvant. Plus la pression de vapeur saturante est élevée, plus le solvant s'évapore vite. La pression de vapeur saturante de l'éthylène glycol est très inférieure aux pressions de vapeur saturante des autres solvants. Cela signifie que l'eau et l'éthanol s'évaporeront bien plus vite que l'éthylène glycol. Les gouttes d'encre composées d'eau ou d'éthanol pourront voir leur ligne triple piégée pendant la phase de séchage. Il est donc important de vérifier que l'étalement de la goutte jet d'encre n'influence pas son séchage si le solvant de l'encre est volatil. Un solvant peu volatil permettrait d'améliorer le contrôle thermique et morphologique de la goutte.

Tableau IV.1 : Valeur de la pression de vapeur saturante de différents solvants.

Solvant	Pression de vapeur saturante à 20 °C	Référence
Éthylène glycol	7 Pa	(MEGlobal, 2008)
Eau	2.3 kPa	(Bridgeman et Aldrich, 1964)
Éthanol	5.8 kPa	(Kretschmer et Wiebe, 1949)

IV.2-Caractérisation des deux forces en présence

Dans le chapitre III, l'influence de la température du support sur l'effet *coffee ring* a été décrite et caractérisée. Une hypothèse expliquant l'impact de la température sur les profils obtenus après séchage des gouttes a été énoncée : la température du support influence les propriétés physico-chimiques de l'encre et les caractéristiques de séchage de la goutte. Les deux paramètres fortement impactés sont la viscosité de l'encre et la vitesse d'évaporation du solvant. Le flux capillaire, responsable de l'effet *coffee ring*, est directement lié à la vitesse d'évaporation du solvant : plus cette dernière est grande, plus le flux capillaire sera important. La vitesse d'évaporation du solvant augmente avec la température (Figure IV.16). La température influe également sur les propriétés physico-chimiques du solvant. La propriété la plus impactée est la viscosité : elle décroît avec l'augmentation de la température (Figure IV.8). Or, une viscosité de solvant plus élevée peut ralentir le mouvement des particules et les empêcher de se déplacer. L'augmentation de la température de la goutte a donc un double effet : (i) la viscosité diminue et l'intensité du flux capillaire augmente, permettant aux particules de se déplacer plus vite, et (ii), la vitesse d'évaporation augmente, accélérant le séchage. Ainsi, avec l'augmentation de la température, les particules peuvent se déplacer plus vite mais dans un laps de temps plus court. À cela s'ajoute l'effet de l'évaporation du solvant sur la viscosité. En effet, la concentration en particules d'argent augmente au cours du séchage. Cela a pour effet d'accroître la viscosité de l'encre (Figure IV.9), ce qui signifie que les particules se déplaceront de moins en moins vite au cours du séchage.

Cette partie s'articulera donc autour de deux axes de développement :

- la caractérisation de la viscosité de l'encre qui est liée à la force de frottement ;
- la caractérisation de la vitesse d'évaporation qui est liée à la force motrice.

IV.2.1- Force de frottement - Caractérisation de la viscosité

La Figure IV.8 représente l'évolution de la viscosité de l'encre et de l'éthylène glycol en fonction de la température. L'évolution de la viscosité peut être modélisée par une loi d'Arrhenius exprimée par l'équation IV.10 (Giap, 2010) :

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{E_a}{R_{GP}T}} \quad [\text{IV. 10}]$$

Avec	η	la viscosité de l'encre (Pa.s)
	η_0	le facteur de fréquence (Pa.s)
	E_a	l'énergie d'activation d'écoulement (J.mol ⁻¹)
	R_{GP}	la constante des gaz parfait (=8.314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
	T	la température (K)

En appliquant ce modèle aux points expérimentaux, le coefficient de corrélation est de 0.9928. Le modèle représente donc bien les mesures effectuées. Ainsi, l'influence de la température sur la

viscosité peut être exprimée par l'équation IV.11. L'énergie d'activation d'écoulement de l'encre est égale à 19.2 kJ.mol⁻¹.

$$\eta = 1.53.10^{-5} e^{\frac{1.92.10^4}{R_{GP}.T}} \quad [IV.11]$$

Concernant l'éthylène glycol pur, la viscosité peut s'exprimer par l'équation IV.12. L'énergie d'activation d'écoulement de l'éthylène glycol est égale à 2.34 kJ.mol⁻¹. Cette énergie est presque 10 fois plus faible que celle de l'encre. La présence de nanoparticules d'argent dans le solvant rend la suspension plus sensible aux fluctuations de température.

$$\eta = 1.15.10^{-6} e^{\frac{2.34.10^3}{R_{GP}.T}} \quad [IV.12]$$

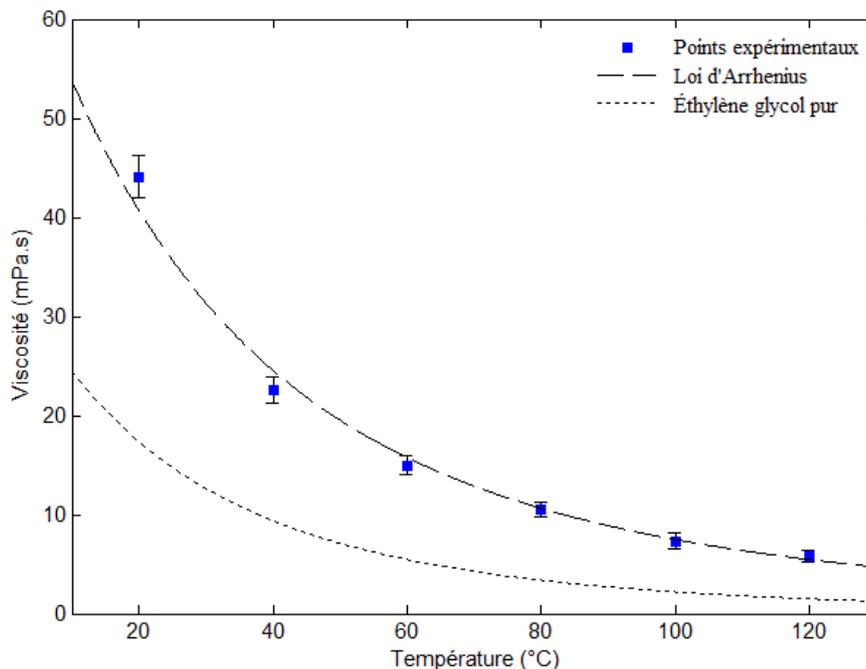


Figure IV.8 : Évolution de la viscosité de l'encre et de l'éthylène glycol en fonction de la température.

La Figure IV.9 représente l'évolution de la viscosité de l'encre en fonction de sa concentration en particules d'argent à une température de 30°C. L'obtention de cette courbe n'est pas aisée car deux étapes sont nécessaires. Il faut d'abord pré-concentrer l'encre avant de mesurer la viscosité. L'accroissement de la concentration de l'encre s'effectue en évaporant une partie du solvant. Cette étape doit se faire lentement pour éviter la formation d'agrégats de particules d'argent. De plus, il faut empêcher l'évaporation du solvant pendant la mesure de viscosité pour que la concentration soit constante. À cause de ces contraintes, la mesure de viscosité n'a été faite qu'à 30°C.

L'évolution de la viscosité peut s'exprimer par une loi de Krieger-Dougherty (équation IV.13) :

$$\eta = \eta_s(1 - \phi/\phi_m)^{-[\eta]\phi_m} \quad [IV.13]$$

Avec	η	la viscosité de l'encre (Pa.s)
	η_s	la viscosité du solvant à la température de mesure (Pa.s) ($=1,26.10^{-2}$ Pa.s à 30°C)
	ϕ	la concentration volumique (% v)
	ϕ_m	la concentration critique (% v)
	$[\eta]$	la viscosité intrinsèque (ϕ)

Cette loi décrit le mieux les données expérimentales de viscosité à $1s^{-1}$ avec une concentration volumique maximale de 61% et une viscosité intrinsèque de 7 ($R^2= 0.993$). La concentration volumique critique est proche de celle que l'on peut obtenir avec des sphères monodisperses en arrangement aléatoire ($=0.64$ (Qin et Zaman, 2003; Servais et al., 2002)). Cette valeur paraît raisonnable. La concentration critique est d'un côté diminuée par l'épaisseur de la couche de répulsion stérique et de l'autre côté augmentée par la légère polydispersité (Genovese, 2012) La viscosité intrinsèque est proche de celle calculée par García de la Torre et al. (2010) pour des sphères en réseau dendritique. Bien que l'encre ait un comportement newtonien à faible concentration, elle devient de plus en plus rhéofluifiante avec l'augmentation de la concentration (Figure IV.10). Cela est en accord avec la littérature : Iwashita et al. (2010) simulent le comportement rhéologique de suspensions de sphères dures en fonction de la concentration et du nombre de Peclet. Notre suspension présente un nombre de Peclet (calculé grâce à l'équation IV.14) compris entre 0.02 (à $1s^{-1}$) et 2 (à $100s^{-1}$). Dans cette gamme, Iwashita et al. (2010) prédisent un comportement newtonien tant que la concentration est inférieure à 40% et un comportement rhéofluidifiant au-delà. Cela correspond aux mesures effectuées sur l'encre SicrysTM I30EG-1.

$$Pe = \frac{6\pi r^3 \eta_s \dot{\gamma}}{k_b T} \quad [IV. 14]$$

Avec	r	le rayon des particules (m)
	$\dot{\gamma}$	le taux de cisaillement (s^{-1})
	k_b	la constante de Boltzmann ($=1.38.10^{-23}$ J/K)
	T	la température (K)

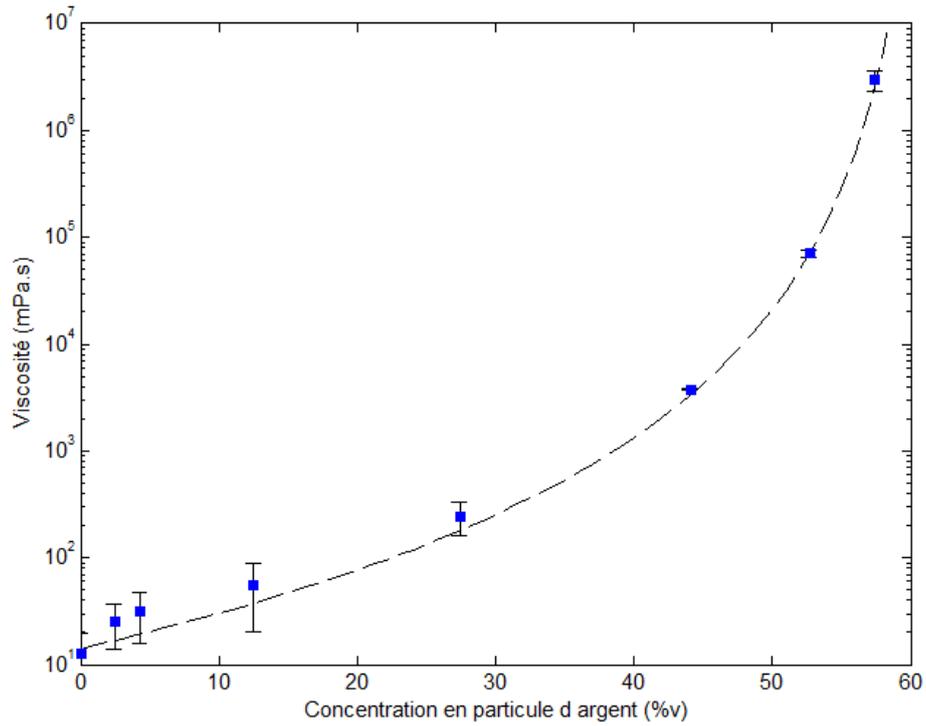


Figure IV.9 : Évolution de la viscosité de l'encre en fonction de sa concentration en particules d'argent à 30°C pour un taux de cisaillement de $1s^{-1}$. La courbe en pointillés représente la loi de Krieger-Dougherty appliquée aux données expérimentales (points carrés bleus)

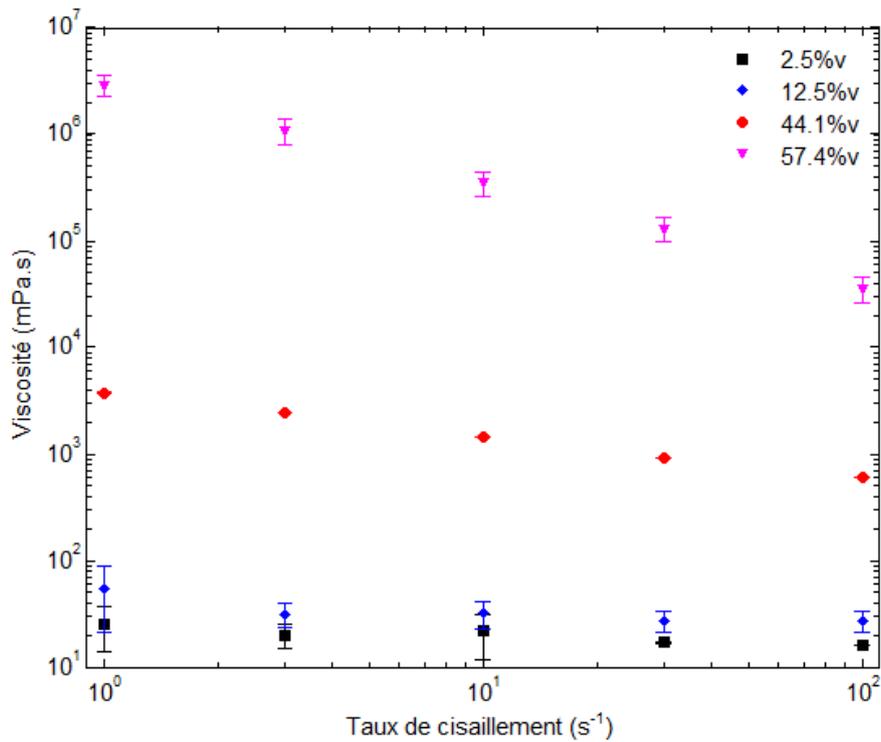


Figure IV.10 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en particules d'argent.

IV.2.2- Force motrice – Caractérisation de la vitesse d'évaporation d'une goutte picovolumétrique

Dans la littérature, des modèles permettent de décrire la vitesse d'évaporation d'un solvant pour des gouttes microvolumétriques (Carrier et al., 2016; Deegan, 2000; Hu et Larson, 2002). Aucun modèle n'a été conçu à partir d'observations faites sur des gouttes picovolumétriques. C'est pourquoi cette partie répondra à la question : est-il possible de décrire de la même manière l'évaporation du solvant dans des gouttes picovolumétriques que dans des gouttes microvolumétriques ?

Pour répondre à cette question, une mesure de la vitesse d'évaporation du solvant de gouttes picovolumétriques est nécessaire. Pour ce faire, un système d'observation permettant la visualisation de gouttes picovolumétriques au cours de la phase de séchage a été développé. Ce système permet d'estimer la vitesse d'évaporation de l'éthylène glycol au sein des gouttes picovolumétriques pour pouvoir ensuite se confronter à un système microvolumétriques.

IV.2.1.1-Visualisation de la dynamique de séchage d'une goutte picovolumétrique

Observer de si petites gouttes n'est pas aisé : les gouttes étudiées ont un diamètre de l'ordre de 40 μm . Pour cela, un système d'observation des gouttes picovolumétriques a été mis en place. Les différents composants de ce système ont été détaillés dans le paragraphe II.3.1. Ce système d'observation est couplé avec le système d'éjection de l'imprimante jet d'encre. Grâce à cela, les gouttes observées sont identiques aux gouttes imprimées. Des observations ont été faites sur plusieurs gouttes imprimées avec trois températures de support différentes : 20°C, 30°C et 40°C. Observer des gouttes avec une température supérieure à 40°C n'est pas faisable avec ce système car l'observation nécessite une étape de déplacement de la goutte sous l'objectif du système de visualisation, et le temps d'effectuer ce déplacement, la goutte est sèche. La fibre optique utilisée dans le système d'observation dégage très peu de chaleur. Ainsi, les données présentées dans cette partie ne sont pas biaisées par l'éclairage nécessaire à l'observation.

La Figure IV.11 est composée de différentes photographies extraites des vidéos acquises pendant les phases de séchage des gouttes picovolumétriques à différentes températures de support. Les images présentées permettent d'observer deux régimes distincts : (i) le régime où le rayon de la goutte humide est constant ou décroît très lentement et (ii) le régime où le rayon de la goutte humide décroît rapidement. Le dernier régime est appelé régime d'angle de contact constant. Ces deux régimes ont déjà été observés par plusieurs auteurs (Kim et al., 2007; Picknett et Bexon, 1977; Yu et al., 2004). Les travaux de ces différents auteurs ont été comparés au paragraphe I.2.5.1.

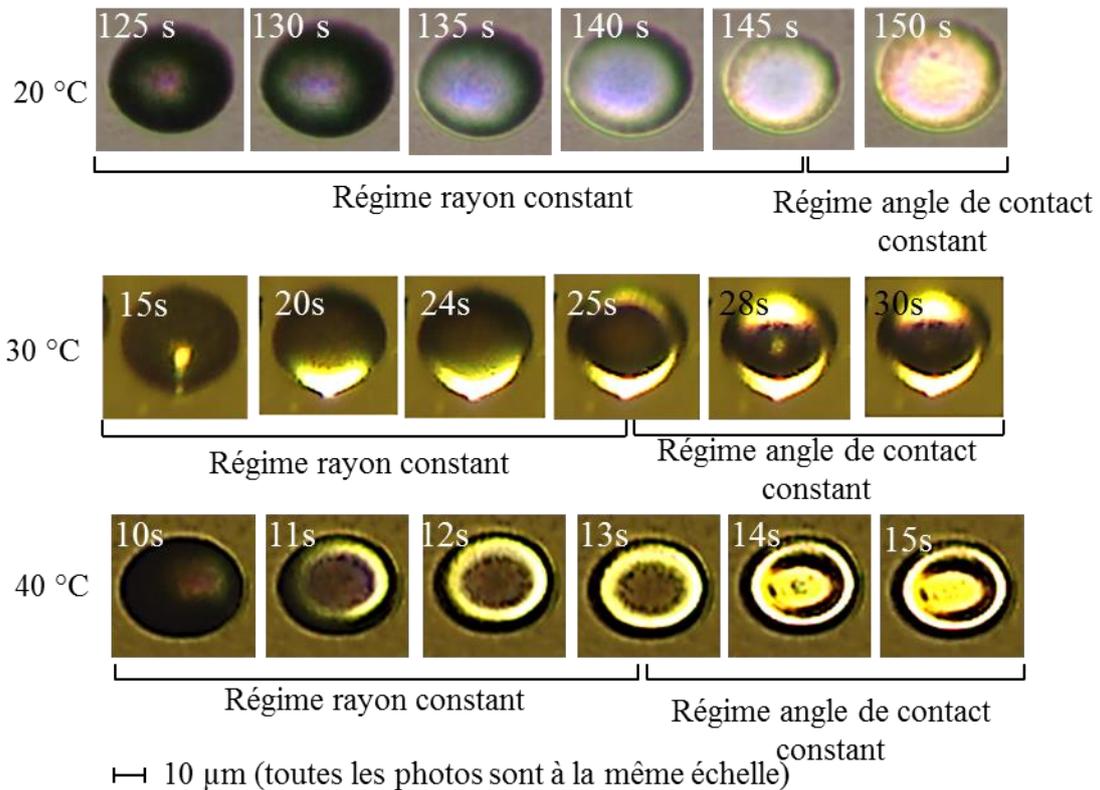


Figure IV.11 : Photos de gouttes picovolumétriques d'encre Sicrys™ I30EG-1 prises pendant la phase de séchage à différents moments. Ces gouttes ont été imprimées sur un support aux températures de 20°C, 30°C et 40°C.

Les vidéos permettent d'estimer visuellement le temps de séchage des gouttes. En effet, il est aisé de différencier les parties humides de la goutte des parties sèches : les parties humides sont sombres tandis que les parties sèches apparaissent dorées et brillantes à cause de l'argent. Quand la partie humide de la goutte disparaît, la goutte est considérée comme sèche. Le temps d'évaporation du solvant de la goutte est alors celui indiqué par la vidéo. La Figure IV.12 représente les résultats obtenus pour les mesures des temps d'évaporation pour des gouttes d'encre Sicrys™ I30EG-1.

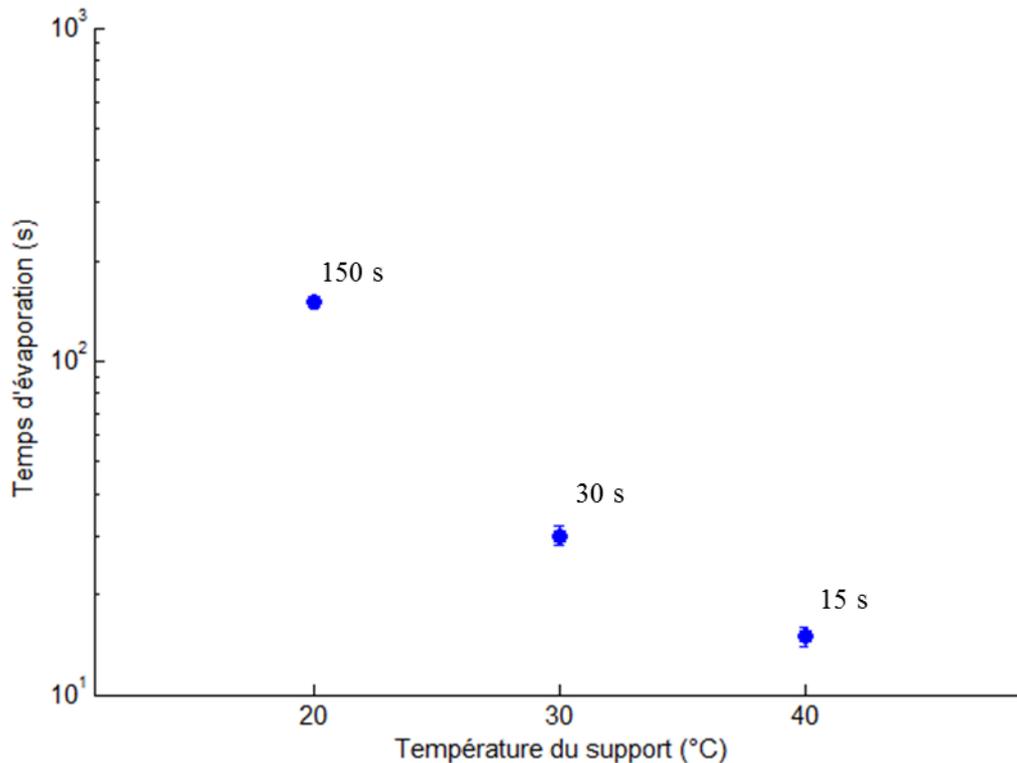


Figure IV.12 : Temps d'évaporation d'une goutte d'encre en fonction de la température du support mesurés grâce au système d'observation des gouttes micrométrique

Les vidéos permettent en outre de repérer la position du front de séchage. Le paragraphe II.3.2 décrit en détail la mesure effectuée. La Figure IV.13 représente la position relative du front de séchage en fonction du temps et du temps relatif. Le rayon de la goutte ne variant pas pendant le séchage, la position relative du front de séchage est égale à la distance séparant le front du bord sec de la goutte rapportée à son rayon. Le temps relatif est égal au temps divisé par le temps d'évaporation estimé dans le paragraphe précédent. Il est intéressant de noter que l'évolution de la position du front de séchage en fonction du temps relatif diffère légèrement en fonction de la température : plus la température est élevée, plus le front se déplace tôt pendant le séchage. Ce phénomène est répétable : les courbes présentées sont représentatives des mesures effectuées sur six gouttes différentes.

Le front de séchage visualisé se déplace plus tardivement à 20°C qu'aux autres températures. Or, comme le profil de la goutte imprimée sur un support à 20°C est homogène, le flux capillaire est inexistant dans ces gouttes, le front devrait alors bouger au cours du temps dès le début du séchage. Ceci est dû à une erreur faite lors de la mesure de la position du front de séchage qui impacte également la mesure du temps d'évaporation. La position est repérée par l'interface entre la partie dorée et la partie opaque de la goutte. Or, la partie sèche de la goutte devient d'abord turbide avant de devenir dorée (Goehring et al., 2010). Ainsi, on sous-estime la position du front de séchage car on la visualise avec du retard. Le temps d'évaporation est donc visualisé avec du retard. La surestimation du

temps d'évaporation sera explicitée dans le paragraphe IV.3.2 grâce à un modèle simplifié. L'erreur est au maximum de 50% quand les flux à l'intérieur de la goutte ne sont pas considérés.

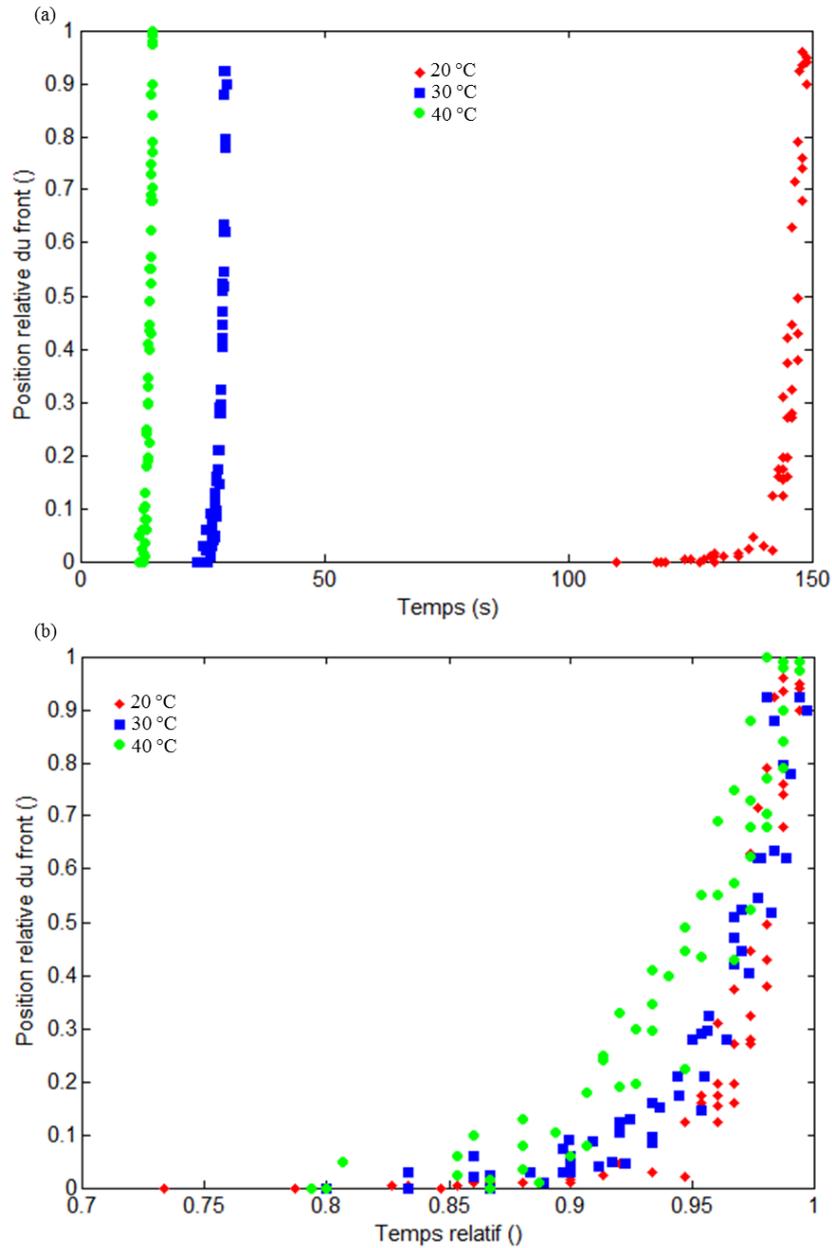


Figure IV.13 : Position relative du front en fonction (a) du temps et (b) du temps relatif ($t_{relatif} = t/t_{séchage}$)

IV.2.1.2- Comparaison des vitesses d'évaporation entre les gouttes micro et picovolumétriques

La vitesse d'évaporation ou la perte de masse de la goutte en fonction du temps est un paramètre clef du séchage de la goutte. En effet, la vitesse d'évaporation peut, à elle seule, modifier drastiquement le profil final de la goutte (Kim et al., 2006). D'après la littérature, le taux d'évaporation dépend principalement de la diffusivité du solvant dans l'atmosphère (D_s), de la concentration en vapeur saturante du solvant (C_{sat}), de la concentration en solvant présent naturellement dans l'atmosphère

(C_∞) et de la géométrie de la goutte (R, θ) : $\dot{E} = fct(D_s, C_{sat}, C_\infty, R, \theta)$. La température est un paramètre influençant à la fois la diffusivité du solvant dans l'atmosphère mais aussi la concentration de vapeur saturante du solvant. Avec la géométrie de la goutte, ce sont deux paramètres qui influent sur le contrôle de la perte de masse.

La géométrie de la goutte impacte de manière importante la vitesse d'évaporation du solvant. Dans le cas d'un film de solvant de grande taille comme une flaque, la quantité de solvant qui s'évapore par unité de temps est proportionnelle à la surface de la flaque. Si la flaque est circulaire, la vitesse d'évaporation sera proportionnelle au carré du rayon. Or, si on diminue la surface de la flaque jusqu'à obtenir de petites gouttes, la vitesse d'évaporation ne sera plus gouvernée par la surface mais par les bords des gouttes. Carrier et al. (2016) mettent en évidence ce phénomène dans le cas de gouttes d'eau. En effet, ils ont mesuré la vitesse d'évaporation de l'eau contenue dans des béciers de différentes tailles en régulant la température et l'hygrométrie ($T=21^\circ\text{C}$, $RH=50\%$). Ils ont également mesuré cette vitesse d'évaporation dans le cas de gouttes de différentes tailles. Leurs résultats sont représentés sur la Figure IV.14. L'observation de la vitesse d'évaporation de l'eau contenue dans un bécier sans ventilation en fonction du rayon du bécier révèle que pour des rayons importants ($>30\text{mm}$), la surface de l'eau contrôle la vitesse. Au contraire, pour des petits rayons, la vitesse dépend du rayon. L'évaporation sur les bords contrôle donc le séchage de la goutte. Carrier et al. (2016) montrent également que dans les cas de gouttes d'eau dont le rayon varie entre 0.6 mm et 60 mm, la vitesse d'évaporation est fonction du rayon.

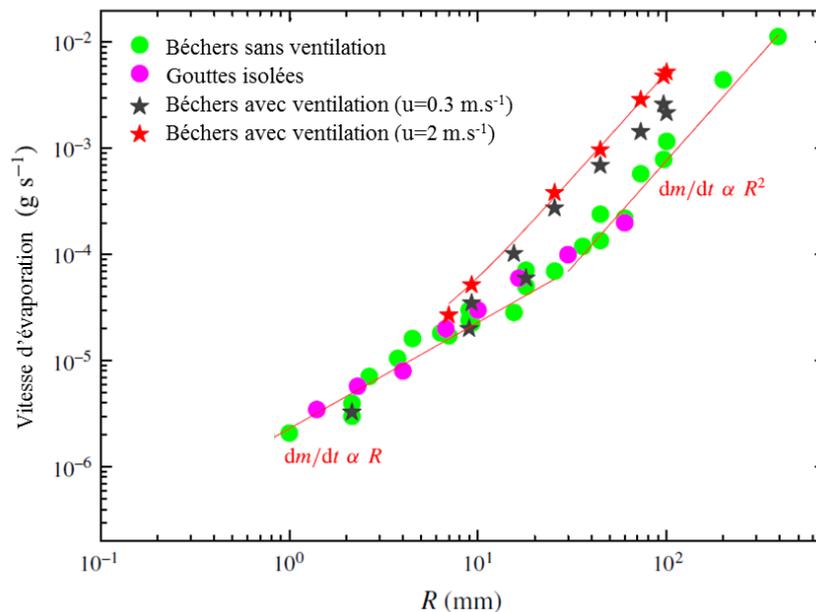


Figure IV.14 : Vitesse d'évaporation de gouttes d'eau individuelles et de béciers remplis d'eau avec et sans flux d'air (u étant la vitesse du flux d'air). (D'après (Carrier et al., 2016))

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous intéresserons au taux et à la vitesse d'évaporation de l'éthylène glycol à une échelle microvolumétrique. Nous estimerons ensuite le taux et la vitesse d'évaporation d'une goutte picovolumétrique d'éthylène glycol dans le but de les comparer aux taux et vitesse d'évaporation de gouttes microvolumétriques. L'objectif est de savoir s'il est possible de traiter de la même manière les gouttes micro et picovolumétriques.

Vitesse d'évaporation d'une goutte microvolumétrique

L'encre avec laquelle les impressions sont réalisées est composée à 4.31%v de nanoparticules d'argent et d'éthylène glycol. Pour simplifier l'étude des gouttes, nous allons considérer des gouttes d'éthylène glycol pur. L'hypothèse sous-jacente est que la présence de nanoparticules d'argent n'influence pas la vitesse d'évaporation des gouttes.

La température influence la vitesse d'évaporation de l'éthylène glycol. Pour caractériser cette influence, l'évaporation d'une coupelle d'éthylène glycol à différentes températures a été réalisée. La géométrie d'évaporation sera considérée comme une surface plane sans effet de bords du fait des grandes dimensions de la coupelle ($d=50\text{mm}$). La température influence deux paramètres dont dépend le taux d'évaporation : la diffusivité du solvant dans l'atmosphère (D_s) et la concentration de vapeur saturante du solvant (C_{sat}). Le solvant étant de l'éthylène glycol, la concentration de solvant naturellement présente dans l'atmosphère (C_∞) est nulle. Pour une surface plane de grande taille sans effet de bords, le gradient de concentration d'éthylène glycol est constant le long de la surface. Ce gradient est représenté sur la Figure IV.15. De plus, l'interface liquide/vapeur garde la même forme tout le temps de l'évaporation. Ainsi, la perte de masse est constante au cours du temps. Le taux d'évaporation de l'éthylène glycol en fonction de la température est tracé sur la Figure IV.16. Il évolue exponentiellement avec la température. La vitesse d'évaporation du solvant est donc fortement impactée par la température de la goutte.

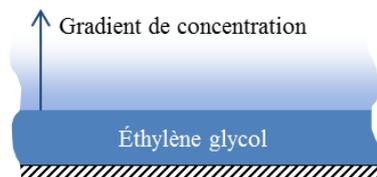


Figure IV.15 : Représentation du gradient de concentration d'éthylène glycol dans le cas d'une surface plane sans effet de bords

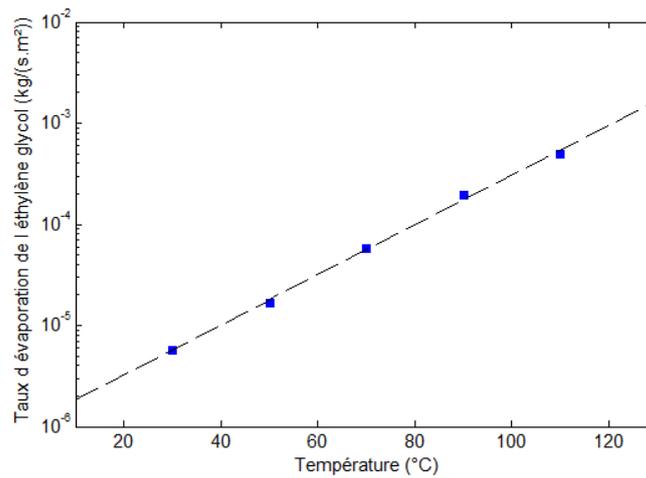


Figure IV.16 : Évolution du taux d'évaporation de l'éthylène glycol en fonction de la température. Les carrés bleus représentent les données expérimentales. La ligne hachurée représente la régression linéaire ($R^2 = 0.998$). Les écarts-types des points expérimentaux sont compris dans la surface du carré.

Le rayon des gouttes influence également la vitesse d'évaporation. Pour caractériser l'influence du rayon d'une goutte d'éthylène glycol, des mesures de vitesse d'évaporation ont été effectuées avec différents rayons de goutte. Ces mesures sont reportées sur la Figure IV.17. Les rayons représentés correspondent à des volumes de gouttes compris entre 5 et 40 μL . Par comparaison, sur la Figure IV.17 sont également représentées les mesures de vitesse d'évaporation d'eau dans des bécards de différentes tailles sans ventilation effectuées par Carrier et al. (2016). Les vitesses d'évaporation des gouttes microvolumétriques ont tendance à évoluer de manière proportionnelle au rayon. La ligne rouge représente cette proportionnalité.

Les gouttes d'éthylène glycol avec un rayon inférieur à 5 mm voient leur évaporation contrôlée par leurs bords. Ce résultat reste-t-il valable pour des gouttes d'une dizaine de micromètres de rayon ?

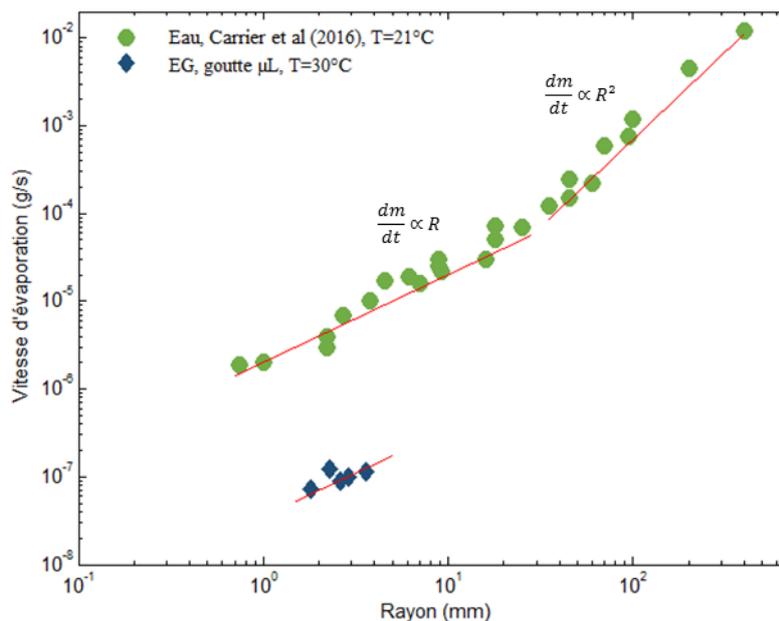


Figure IV.17 : Comparaison de la vitesse d'évaporation de l'eau (Carrier et al, 2016) et de l'éthylène glycol en fonction du rayon du bécard ou de la goutte.

Estimation du taux d'évaporation pour une goutte picovolumétrique

La perte de masse des gouttes jet d'encre est délicate à mesurer car elle est en-deçà de la sensibilité des balances de précision. Le système d'observation (cf. paragraphe II.3.1) permet d'obtenir le temps d'évaporation des gouttes picovolumétriques. Connaissant le volume de la goutte juste après l'éjection, il est possible de remonter à la vitesse d'évaporation moyenne grâce à l'équation IV.14.

$$\text{vitesse d'évaporation} = \frac{\text{volume d'une goutte} * \text{masse volumique}}{\text{temps d'évaporation}} \quad \text{[IV.14]}$$

Les résultats sont présentés en fonction de la température sur la Figure IV.18. Il est intéressant de comparer le taux d'évaporation des gouttes picovolumétriques avec celui mesuré sur une surface plane sans effet de bords. Pour ce faire, la vitesse d'évaporation sera divisée par πR^2 pour être homogène à un taux d'évaporation. La comparaison se trouve sur la Figure IV.19. Le taux d'évaporation pour des gouttes picovolumétriques est estimé supérieur à celui de l'éthylène glycol sur une surface plane sans effet de bords. L'éthylène glycol s'évapore donc plus vite quand il est sous la forme de petites gouttes que sous la forme de film. Ceci est la preuve que le taux d'évaporation d'un solvant dépend fortement de la géométrie dans laquelle il se trouve. De plus, le taux d'évaporation de l'éthylène glycol sous la forme de gouttes picovolumétriques semble évoluer de la même manière en fonction de la température que celui sous la forme de film. Cette observation pourrait être validée avec des estimations supplémentaires du taux d'évaporation dans des gouttes picovolumétriques à des températures supérieures. Cependant, le système d'observation tel qu'il a été conçu ne permet pas d'observer le séchage des gouttes à une température supérieure à 40°C.

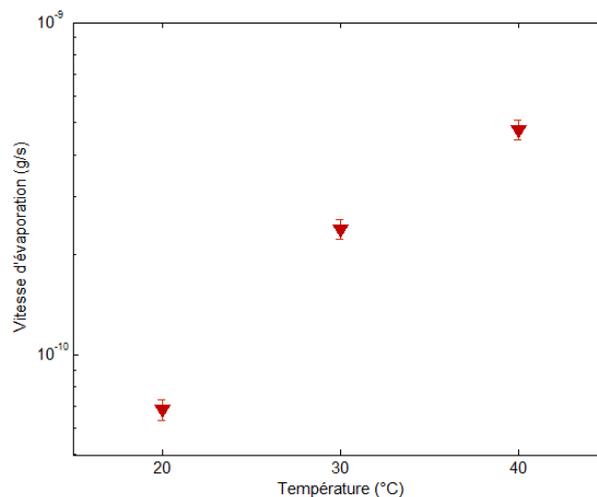


Figure IV.18 : Vitesse d'évaporation estimée de l'éthylène glycol en fonction de la température dans des gouttes picovolumétriques.

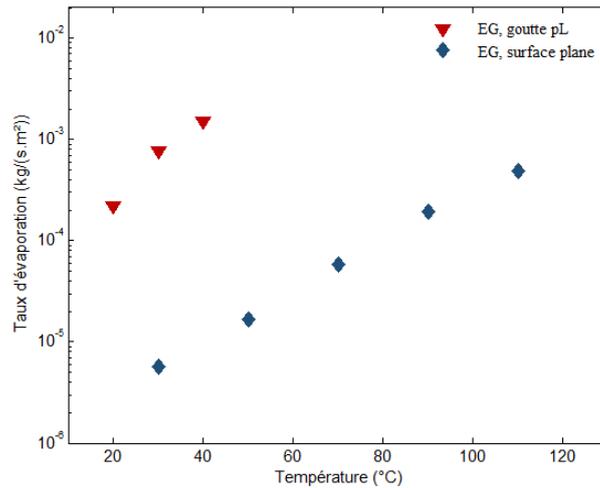


Figure IV.19 : Estimation du taux d'évaporation de gouttes picovolumétriques d'éthylène glycol en fonction de la température et comparaison avec le taux d'évaporation de l'éthylène glycol mesuré sur une surface plane sans effet de bords.

À cause de l'échelle des gouttes picovolumétriques, la mesure et l'observation de ses gouttes est délicate. Cependant, grâce au système d'observation mis en place dans cette thèse, il a été possible de mesurer le temps de séchage et d'estimer la vitesse d'évaporation de ces gouttes. Est-il possible de décrire de la même manière la vitesse d'évaporation des gouttes picovolumétriques et des gouttes microvolumétriques ? Un élément de réponse se trouve dans la Figure IV.20. En effet, cette figure reprend la Figure IV.17 en rajoutant le point correspondant à l'estimation de la vitesse d'évaporation d'une goutte picovolumétrique à 30°C. La méthode utilisée pour mesurer la vitesse d'évaporation du solvant dans des gouttes picovolumétriques d'une suspension colloïdale n'est pas la même que celle utilisée pour les gouttes microvolumétriques de solvant pur. En effet, l'évaporation d'une goutte composée d'une suspension colloïdale est plus longue que celle composée de solvant pur. La goutte composée de suspension colloïdale présente deux régimes d'évaporation : un premier régime contrôlé par l'évaporation où la perte de masse évolue linéairement, et un deuxième régime contrôlé par la diffusion du solvant où la perte de masse est de moins en moins importante au cours du temps (Abusaksaka, 2015). L'évaporation d'une goutte de solvant pur ne présente que le premier régime. Ainsi, pour pouvoir comparer les vitesses d'évaporation entre elles, il faut corriger la vitesse d'évaporation des gouttes picovolumétriques. Cette correction, permettant d'estimer l'erreur, sera détaillée au paragraphe IV.3.2. En tenant compte de cette erreur, le point correspondant à la goutte picovolumétrique se rapproche de l'alignement des points des gouttes microvolumétriques.

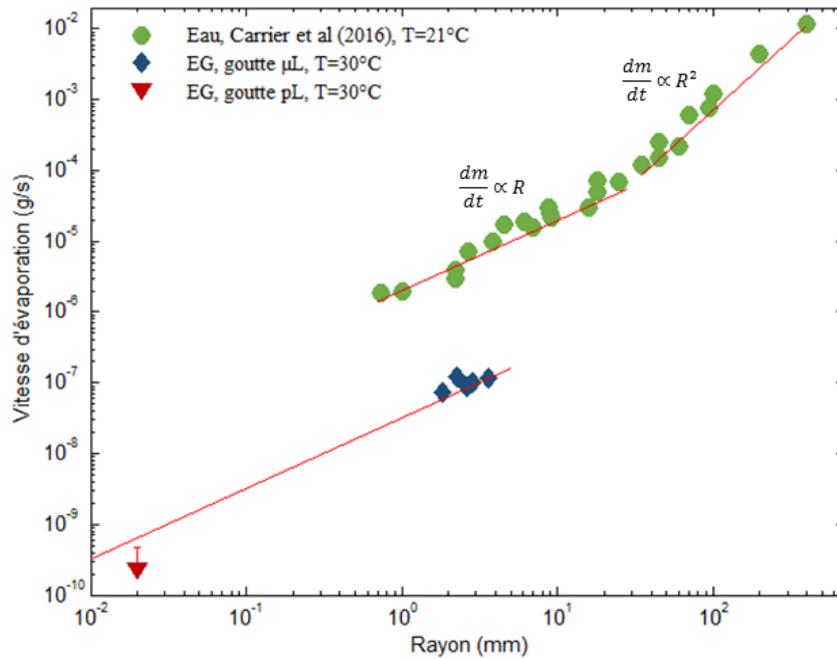


Figure IV.20 : Vitesse d'évaporation en fonction du rayon de la goutte ou du béccher.

La vitesse d'évaporation de gouttes d'éthylène glycol est proportionnelle au rayon de la goutte quand elle est constituée de quelques microlitres de solvant. Quand elle est constituée de quelques picolitres de solvant, l'estimation faite de la vitesse d'évaporation de solvant est proportionnelle au rayon avec un facteur de proportionnalité seulement 20% plus faible que celui des vitesses des gouttes microvolumétriques. Cette valeur est raisonnable compte tenu de l'échelle de l'étude. Ce résultat permet d'affirmer que l'évaporation de l'éthylène glycol dans les gouttes micro et picovolumétriques peut être traitée de la même manière. Ce résultat complète ceux de Talbot et al. (2012) en montrant que le modèle d'évaporation limitée par la diffusion du solvant dans l'air est valable pour des gouttes picovolumétriques constituées d'eau et d'éthanol pur. Cependant, même si l'évaporation du solvant dans les gouttes micro et picovolumétriques se passe de manière similaire (avec un facteur d'échelle), il ne faut pas oublier que les morphologies des gouttes imprimées en jet d'encre présentées au paragraphe III.2.1 ne correspondent pas avec ce que la littérature des gouttes microvolumétriques prévoyait. Il est nécessaire de mieux comprendre les phénomènes se produisant dans les gouttes picovolumétriques pendant le séchage. Une modélisation du séchage des gouttes picovolumétrique a donc été mise en place.

IV.3- Modélisation du séchage de la goutte

L'objectif de cette partie est de prédire la morphologie d'une goutte sèche à partir de conditions initiales et d'un modèle de viscosité et d'évaporation de solvant. Plusieurs étapes préliminaires sont nécessaires pour atteindre cet objectif :

- 1- Description de l'algorithme de modélisation du séchage
- 2- Modélisation du séchage dans le cas où le flux capillaire est nul
- 3- Modélisation du séchage dans le cas où le flux capillaire est maximal
- 4- Comparaison de la modélisation à 30°C avec la réalité
- 5- Discussion pour étendre la modélisation à d'autres températures

IV.3.1- Présentation de la modélisation

L'algorithme utilisé est capable de modéliser les flux pendant le séchage et la forme de la goutte après séchage.

Choix d'un modèle d'évaporation

Une étape importante est la sélection d'un modèle d'évaporation. Trois méthodes de calcul vont être testées :

Méthode n°1 : cas où l'évaporation de la goutte est considérée comme identique à celle d'un film plan de petite taille. Ce cas se traduit par l'équation IV.13. J_0 est un pré-facteur défini ultérieurement. Cette équation est identique à l'équation IV.15 avec un angle de contact de 0° .

$$\dot{E}(r, t) = \frac{J_0}{\sqrt{R^2 - r^2}} \quad [\text{IV. 15}]$$

Méthode n°2 : cas où l'évaporation de la goutte est calculée par les équations démontrées par Hu et Larson (2002). Ce cas est également adapté à l'évaporation de petites gouttes et se traduit par l'équation IV.16. Le facteur $\lambda(\theta)$ égale à $0.5 - \frac{\theta}{\pi}$ (θ : *angle de contact*).

Méthode n°3 : cas où l'évaporation de la goutte est calculée par les équations démontrées par Deegan (2000). Ce cas est théoriquement adapté à l'évaporation de petites gouttes et se traduit par l'équation IV.16. Le facteur $\lambda(\theta)$ est égal à $\frac{\pi-2\theta}{2\pi-2\theta}$ (θ : *angle de contact*).

$$\dot{E}(r, t) = J_0(R^2 - r^2)^{-\lambda(\theta)} \quad [\text{IV. 16}]$$

Ces trois méthodes peuvent être résumées comme suit. Toutes sont de la forme de l'équation IV.16 avec une valeur du coefficient λ différente. Le coefficient λ prend les valeurs de 0.5 , $\frac{\pi-2\theta}{2\pi-2\theta}$ et $0.5 - \frac{\theta}{\pi}$ pour les méthodes n°1, 2 et 3, respectivement.

Les méthodes n°2 et 3 sont similaires sauf pour l'évolution du facteur λ en fonction de l'angle de contact. Les deux expressions sont équivalentes pour les angles de contact de 0 et 90°C . Par contre, les valeurs diffèrent pour les angles de contact compris entre ces deux valeurs comme le montre la Figure IV.21.

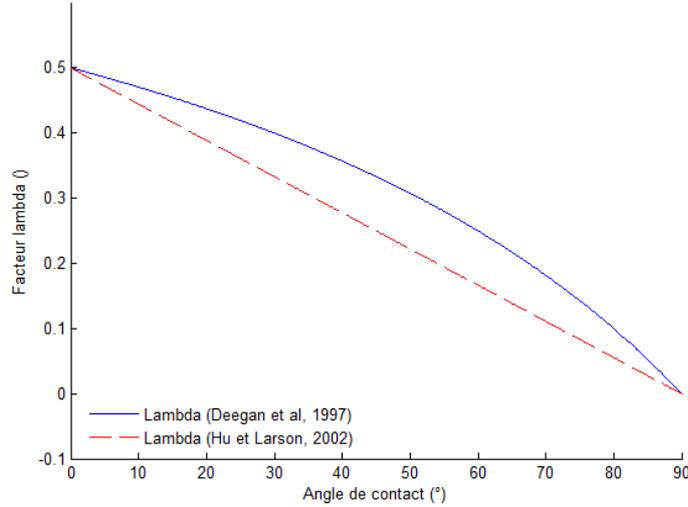


Figure IV.21 : Évolution du facteur lambda en fonction de l'angle de contact de la goutte

Carrier et al. (2016) ont cherché à déterminer le préfacteur J_0 dans l'expression de Deegan (2000). Ils sont repartis de l'expression de la concentration de vapeur à la surface de la goutte démontrée grâce à l'analogie avec le champ électrostatique d'une demi-sphère chargée (Jackson, 1975). Ils associent cette expression avec celle de Deegan (2000) pour démontrer l'équation IV.17.

$$J_0 = 4\pi D_s C_{sat} R \int_0^\infty \frac{\cosh \theta \tau}{\cosh \pi \tau \cosh(\pi - \theta)\tau} d\tau \quad [\text{IV.17}]$$

- Avec J_0 le préfacteur recherché
 D_s la diffusivité du solvant dans l'air (m^2/s)
 C_{sat} la concentration en vapeur saturante (kg/m^3)
 R le rayon de la goutte (m)
 θ l'angle de contact (rad)

Pour résoudre cette intégrale, Carrier et al. (2016) utilisent une solution connue dans le cas où l'angle de contact est de 0° . Dans ce cas, le fluide forme une surface plane sur la surface en $z=0$ (Jackson, 1975).

$$j_z = \begin{cases} \frac{2D_s C_{sat}}{\pi \sqrt{R^2 - r^2}}, & r < R, \\ 0, & r \geq R, \end{cases} \quad C = C_{sat} \begin{cases} 1, & r < R \\ \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{R}{r}\right), & r \geq R \end{cases} \quad [\text{IV.18}]$$

Avec j_z le flux volumique de solvant sur l'axe \vec{z}

Ainsi, le facteur J_0 peut s'exprimer par l'équation IV.19.

$$J_0 = 2\pi D_s \int_0^R j_z r dr = f(\lambda) D_s C_{sat} R \quad \text{avec ici } f(\lambda) = 4 \quad [\text{IV.19}]$$

Le facteur, noté $f(\lambda)$ par Deegan (2000), dépend du facteur λ qui dépend lui-même de l'angle de contact. Il est égal à 4 pour une surface plane. Il est possible de calculer ce facteur en fonction de l'angle de contact en traçant $J_0/D_s C_{sat} R$ (Figure IV.22). Pour l'angle de contact de nos gouttes (53°), le facteur $f(\lambda)$ utilisé est égal à 4.9.

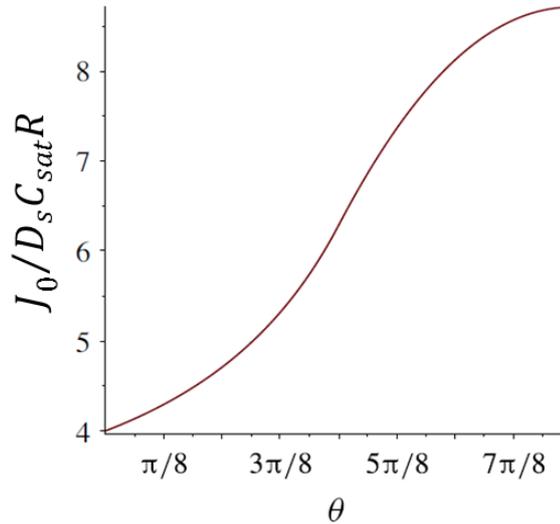


Figure IV.22 : Taux d'évaporation normalisé pour l'eau en fonction de l'angle de contact (Carrier et al., 2016)

Description de l'algorithme de modélisation

La première étape de cette modélisation consiste à générer la géométrie de la goutte. La goutte est en forme de sphère tronquée de diamètre $20 \mu\text{m}$ et présente un angle de contact de 53° au début du séchage. L'algorithme présenté est largement inspiré de celui de Kaplan et Mahadevan (2015) : calculer la hauteur au temps $t+dt$ en soustrayant à la hauteur du temps précédent la perte de hauteur due au flux d'évaporation. Ensuite, calculer le rayon de courbure local. La déformation de la courbure de la goutte entraîne une surpression locale qui induit un flux. Dans l'algorithme, cela se traduit par :

(1) Calcul du taux d'évaporation grâce aux équations IV.15 et IV.16.

(2) Calcul de la hauteur locale :

$$h(r, t) = h(r, t - dt) - \dot{E}(r)dt \quad [\text{IV.20}]$$

(3) Calcul du rayon de courbure local :

$$R_c(r, t) = \frac{r \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h(r, t)}{\partial r}\right)^2}}{\frac{\partial h(r, t)}{\partial r}} \quad [\text{IV.21}]$$

(4) Calcul de la pression induite par la déformation de la goutte :

$$P(r, t) = -\frac{2\gamma}{R_c(r, t)} \quad [\text{IV.22}]$$

(5) Calcul de la vitesse induite par la pression :

$$V_f = \frac{1}{a^3 \eta h} \frac{\partial P}{\partial r} (\tanh(ah) - ah) \quad [\text{IV. 23}]$$

$$V_s = \left(1 - \left(\frac{\phi}{\phi_c}\right)^\Gamma\right) V_f \quad [\text{IV. 24}]$$

avec

$$a^2 \equiv \frac{1}{\eta k} \left(\frac{\phi}{\phi_c}\right)^\Gamma \quad [\text{IV. 25}]$$

(6) Calcul du flux de fluide et de particules :

$$Q_f(r, t) = (1 - \phi)h(r, t)V_f \quad [\text{IV. 26}]$$

$$Q_s(r, t) = \phi h(r, t)V_s - D_s \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad [\text{IV. 27}]$$

Avec : E_0	le taux d'évaporation du solvant au centre de la goutte ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
R	le rayon sec de la goutte (m)
γ	la tension superficielle de la goutte (N/m)
V_s	la vitesse des particules (m/s)
V_f	la vitesse du solvant (m/s)
η	la viscosité dynamique de l'encre (Pa.s)
k	la perméabilité de la solution (m^2)
Γ	un facteur valant 4 dans les travaux de (Kaplan et Mahadevan, 2015) (ϕ)
ϕ	la concentration volumique en particules (% vol)
ϕ_c	la concentration volumique en particules critique (% vol)
D_s	la diffusivité du solvant dans l'atmosphère (m^2/s)

La modélisation de Kaplan et Mahadevan (2015) permet d'estimer le flux de particules à l'intérieur de la goutte. Cependant, certains points seront discutés dans les paragraphes suivants pour être adaptés à notre cas.

Calcul de la vitesse du fluide et des particules

Kaplan et Mahadevan (2015) calculent la vitesse du fluide et des particules grâce aux équations IV.21, IV.22 et IV.23. Ces équations ont été conçues avec l'idée qu'à faible concentration en particules, la vitesse du fluide est donnée par les équations de Navier-Stokes. Au contraire, à forte concentration, la vitesse du fluide est donnée par les équations de Darcy valables pour un milieu poreux. La liaison de ces deux régimes pouvant se faire par les équations de Darcy-Brinkman (Figure IV.23). Kaplan et Mahadevan (2015) gèrent le passage d'un régime à faible concentration à un régime à forte concentration grâce au facteur Γ . Ils lui donnent la valeur de 4. Or, avec notre système, un facteur Γ égal à 4 signifie un écoulement dans le régime de Darcy même à faible concentration en particules. Il faudrait modifier la valeur du facteur Γ pour rééquilibrer la transition entre régime de Stokes et régime de Darcy. Cependant, ce facteur n'a pas de sens physique, et choisir une valeur opportune ne permettra

pas de décrire correctement le phénomène physique. C'est pourquoi, dans la modélisation mise en place dans ce paragraphe, la manière de calculer la vitesse sera modifiée.

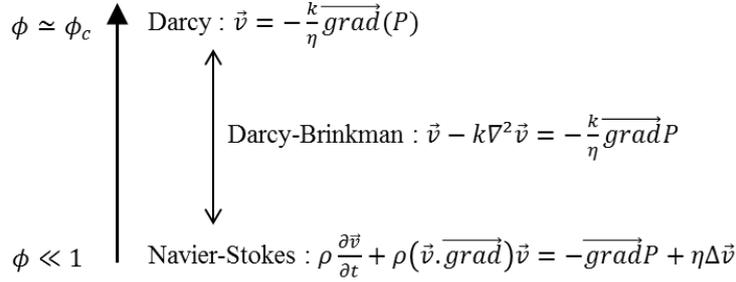


Figure IV.23 : Représentation des différents régimes d'écoulement selon la concentration en particules

Pour mieux d'écrire la réalité, le calcul de la vitesse du fluide et des particules sera fait comme suit :

- $v_s = v_f = \frac{h^2}{\eta} \frac{\partial P}{\partial r}$ quand $\phi < \phi_c$ [IV.28]
- $v_s = 0$ et $v_f = -\frac{k}{\eta} \frac{\partial P}{\partial r}$ quand $\phi = \phi_c$, [IV.29]

Ainsi, les particules et le fluide ont la même vitesse quand la concentration est inférieure à la concentration critique, et dès que la concentration critique est atteinte, la vitesse des particules est nulle et la vitesse du fluide est calculée grâce aux lois de Darcy.

Calcul de la hauteur locale de la goutte

Avec ce calcul de vitesse, la modélisation a été mise en place et fonctionne comme indiqué sur le schéma de principe présenté sur la Figure IV.24. La première étape consiste à générer la géométrie de la goutte. Le calcul de la hauteur locale grâce au flux d'évaporation du solvant permet de déterminer le rayon de courbure local qui induit une pression locale qui elle-même induit une vitesse liée aux particules et au solvant. À partir de la vitesse, les flux de solvant et de particules sont calculés grâce aux équations IV.28 et IV.29.

$$Q_f(r, t) = (1 - \phi(r, t))h(r, t)v_f \quad [IV.30]$$

$$Q_s(r, t) = \phi(r, t)h(r, t)v_s - D_s \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad [IV.31]$$

Avec : Q_f le flux de solvant à l'intérieur de la goutte ($m^2.s^{-1}$)

Q_s le flux de particules à l'intérieur de la goutte ($m^2.s^{-1}$)

Les flux de solvant et de particules connus, il est possible de calculer la forme de la goutte après l'évaporation du solvant pendant le laps de temps dt . La nouvelle hauteur locale est calculée grâce à l'équation IV.32.

$$h(r, t) = h(r, t - dt) - \dot{E}(r)dt - \frac{\partial Q_f}{\partial r} dt - \frac{\partial Q_s}{\partial r} dt \quad [IV.32]$$

Une vérification est effectuée sur la hauteur calculée : est-elle supérieure à la hauteur du temps précédent ?

Condition $h(r, t) > h(r, t - dt)$

Dans cette modélisation, les flux à l'intérieur de la goutte sont pris en compte. Ainsi, la hauteur calculée après la prise en compte des flux peut être supérieure à la hauteur de l'instant précédent. Si tel est le cas, cela signifie que les flux compensent totalement la perte de volume sur les bords de la goutte. Dans ce cas, la goutte est à l'équilibre et présente la forme d'une sphère tronquée. La forme de la goutte est donc recalculée à partir du volume de la goutte et de son rayon.

Si la hauteur après la prise en compte des flux ne dépasse pas la hauteur de l'instant précédent, la perte de hauteur sur les bords de la goutte n'est pas totalement compensée. Dans ce cas, la valeur de la hauteur calculée est gardée.

Dans les deux cas, après avoir défini la hauteur de la goutte, la concentration est calculée (équation IV.20). Une vérification est alors faite sur la concentration : est-elle supérieure à 0.61 ?

Condition $\phi(r, t) > 0,61$

Une concentration égale à 0.61 signifie que les particules d'argent sont à leur compacité maximale. Dès que la concentration atteint cette valeur, la hauteur locale ne peut plus diminuer. La hauteur locale est alors redéfinie comme la valeur à l'instant précédent. Si la concentration est inférieure à 0.61, les particules peuvent encore se compacter. L'algorithme recommence la boucle à partir du calcul du taux d'évaporation.

Dans la suite de ces travaux, deux modélisations simplifiées sont mises en place : (i) une modélisation où le flux est nul, les forces visqueuses bloquent tout mouvement du fluide comme des particules et (ii) une modélisation où le flux est maximal, les forces visqueuses ne freinent pas le mouvement du fluide et des particules. Après analyse de ces deux modélisations, la viscosité de l'encre est intégrée à une troisième pour confronter les résultats obtenus aux essais expérimentaux.

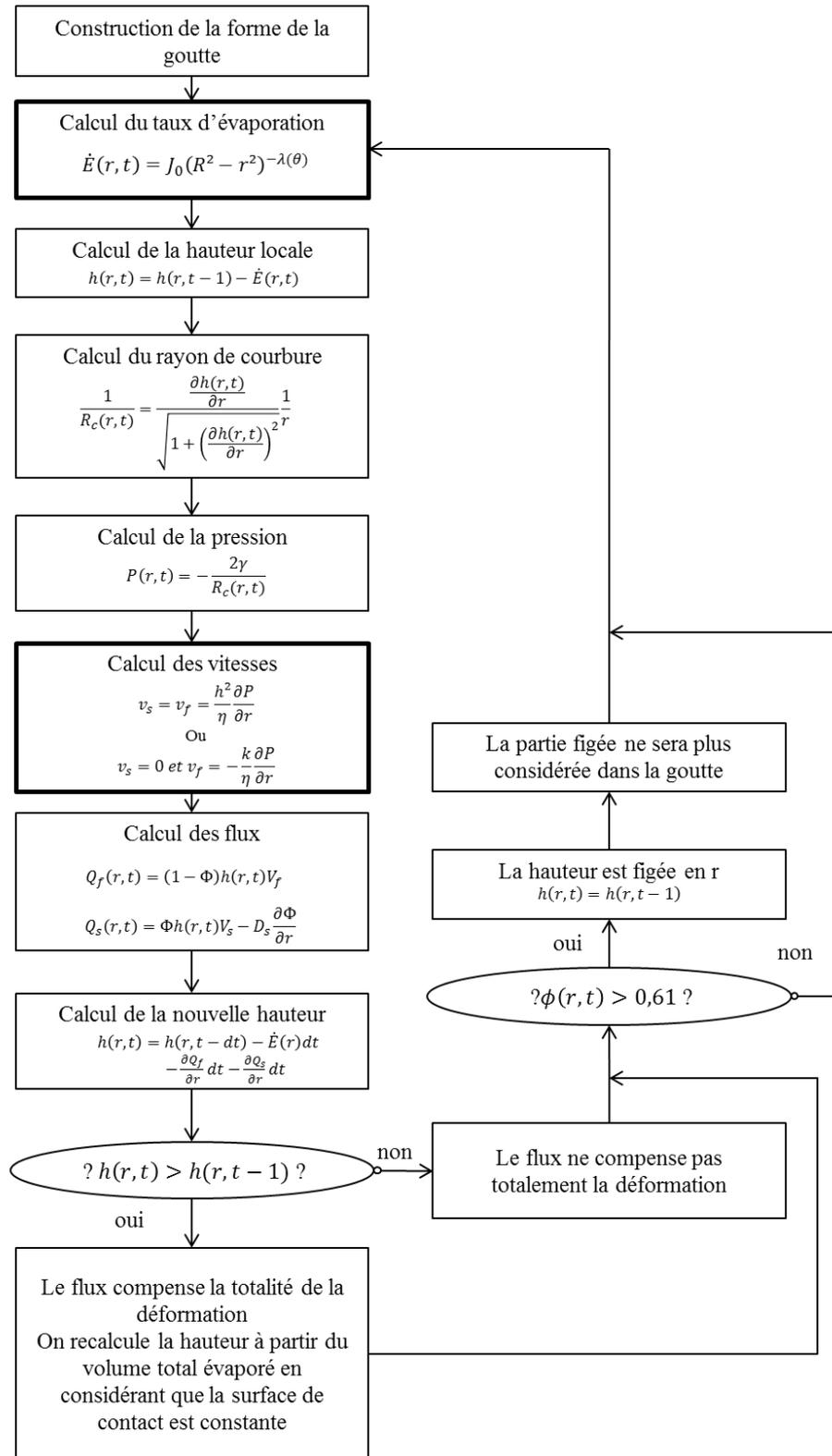


Figure IV.24 : Schéma représentant le fonctionnement de la modélisation du séchage en prenant en compte les flux à l'intérieur de la goutte

IV.3.2 - Évaporation sans aucun flux – les forces visqueuses bloquent tout mouvement de fluide

Pour modéliser le séchage d'une goutte sans aucun flux, la vitesse calculée par l'algorithme présenté dans le paragraphe IV.6.1 est multipliée par zéro. Cela revient à modéliser le séchage d'une goutte où la viscosité de l'encre est tellement importante qu'elle n'autorise pas le déplacement du solvant et des particules. L'évolution modélisée du volume en fonction du temps est donnée Figure IV.25. Le volume évolue différemment selon la méthode. La diminution du volume modélisée par les équations valables pour les petites gouttes (méthode n°2 et 3) est plus lente que celle modélisée par l'équation valable pour des films plans (méthode n°1). Le temps d'évaporation final calculé par les modèles est identique quelle que soit la méthode. L'explication est simple : dans cette modélisation, les flux de particules à l'intérieur de la goutte sont nuls. Le flux d'évaporation au centre de la goutte est identique quelle que soit la méthode employée, il n'y a donc pas de différence d'évolution de la hauteur au centre de la goutte.

Par l'intermédiaire de la Figure IV.20, les vitesses d'évaporation de l'éthylène glycol dans des gouttes pico et microvolumétriques sont comparées. La vitesse d'évaporation de la gouttes picovolumétrique présente une barre d'erreur. L'estimation de cette barre d'erreur est détaillée ici. L'évolution du volume des gouttes de solvant pur est linéaire en fonction du temps (Abusaksaka, 2015). Celle des gouttes de suspensions colloïdales est linéaire au tout début du séchage avant de tendre vers une constante. Ainsi, une régression linéaire sur les courbes d'évolution du volume en fonction du temps sur le premier tiers du séchage est effectuée. La vitesse d'évaporation de la goutte de solvant pur sera la pente de cette régression. Le

Tableau IV.2 donne les vitesses d'évaporation ainsi que les temps d'évaporation calculés de cette manière. Dans le paragraphe IV.3.4.1, la méthode n°2 sera identifiée comme la plus cohérente avec les résultats expérimentaux. Le temps calculé par cette méthode correspond à 50% de la valeur du temps d'évaporation modélisé (= 39 s). En considérant un temps d'évaporation pouvant varier entre 50% de sa valeur expérimentale et cette dernière, la vitesse d'évaporation est comprise entre sa valeur expérimentale et 100% de cette valeur.

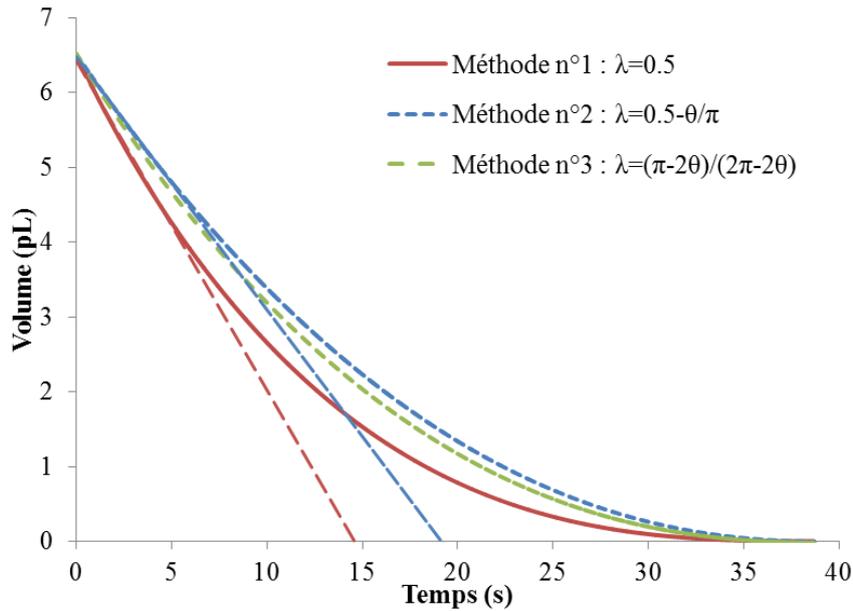


Figure IV.25 : Évolution du volume de la goutte pendant son séchage modélisé par différentes méthodes pour une goutte à 30°C dans le cas où le flux à l'intérieur de la goutte est nul.

Tableau IV.2 : Vitesse d'évaporation et temps d'évaporation calculée par la modélisation dans le cas où le flux à l'intérieur de la goutte est maximal

	Méthode n°1	Méthode n°2	Méthode n°3
Vitesse d'évaporation	0.44 pL/s	0.34 pL/s	0.36 pL/s
Temps d'évaporation	14.4 s	19.1 s	17.8 s

IV.3.3- Évaporation avec flux maximal – les forces visqueuses ne freinent pas le mouvement du fluide

Pour modéliser le séchage d'une goutte avec un flux capillaire maximal, une valeur de viscosité très faible (10^{-6} Pa.s) est appliquée à l'algorithme présenté dans le paragraphe IV.3.1. Grâce à cela, la viscosité est suffisamment faible pour permettre au fluide de se déplacer sans contrainte. Dans ce paragraphe, la vitesse d'évaporation sera calculée à partir du temps d'évaporation modélisé. C'est pourquoi la Figure IV.26 représente l'évolution du volume de la goutte pendant les 10 premières secondes de la phase de séchage.

Le volume évolue différemment selon la méthode. Les méthodes n°2 et 3 évoluent avec peu de différence. La méthode n°1 se traduit par une évaporation du solvant plus rapide que pour les autres méthodes. Les vitesses d'évaporation calculées selon les modèles sont données dans le Tableau IV.3.

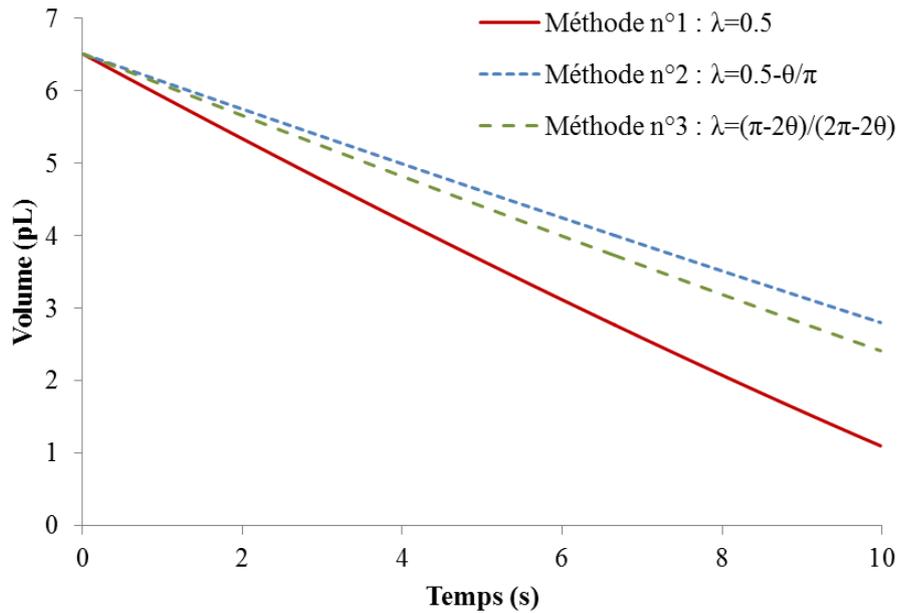


Figure IV.26 : Évolution du volume de la goutte pendant son séchage modélisé par différentes méthodes pour une goutte à 30°C dans le cas où le flux à l'intérieur de la goutte est maximal.

Tableau IV.3 : Vitesse d'évaporation et temps d'évaporation calculée par la modélisation dans le cas où le flux à l'intérieur de la goutte est maximal

	Méthode n°1	Méthode n°2	Méthode n°3
Vitesse d'évaporation	0.53 pL/s	0.37 pL/s	0.41 pL/s
Temps d'évaporation	12.1 s	17.5 s	15.8 s

IV.3.4- Confrontation des modélisations aux essais expérimentaux réalisés à 30°C : intégration de la viscosité de l'encre

IV.3.4.1- Comparaison entre les vitesses d'évaporation modélisées et mesurées

Les modélisations simplifiées ont permis de calculer une vitesse d'évaporation pour des gouttes avec les mêmes paramètres géométriques que les gouttes imprimées ($R=20\mu\text{m}$, $\theta = 53^\circ$) (chapitre III). Pour évaluer la modélisation, il serait intéressant de calculer la vitesse d'évaporation pour des gouttes avec un diamètre plus important. La Figure IV.27 compare les vitesses d'évaporation calculées par le biais des modélisations simplifiées avec les vitesses mesurées expérimentalement :

- Les vitesses d'évaporation calculées par les différentes méthodes sont proches les unes des autres et évoluent de la même manière en fonction du rayon de la goutte. L'écart maximal entre deux vitesses pour un rayon donné est de 23%.
- Les vitesses d'évaporation en fonction du rayon suivent une loi puissance avec une puissance de 1. Cela signifie que, dans la modélisation, les bords contrôlent l'évaporation.
- Les valeurs des vitesses d'évaporation sont alignées avec les valeurs expérimentales.

Ces trois observations permettent d'affirmer que l'algorithme modélise bien la vitesse d'évaporation. Il est possible de connaître le temps de séchage d'une goutte à condition de connaître son rayon avec une incertitude inférieure à 33%. Cela est utile pour dimensionner des systèmes de séchage de gouttes.

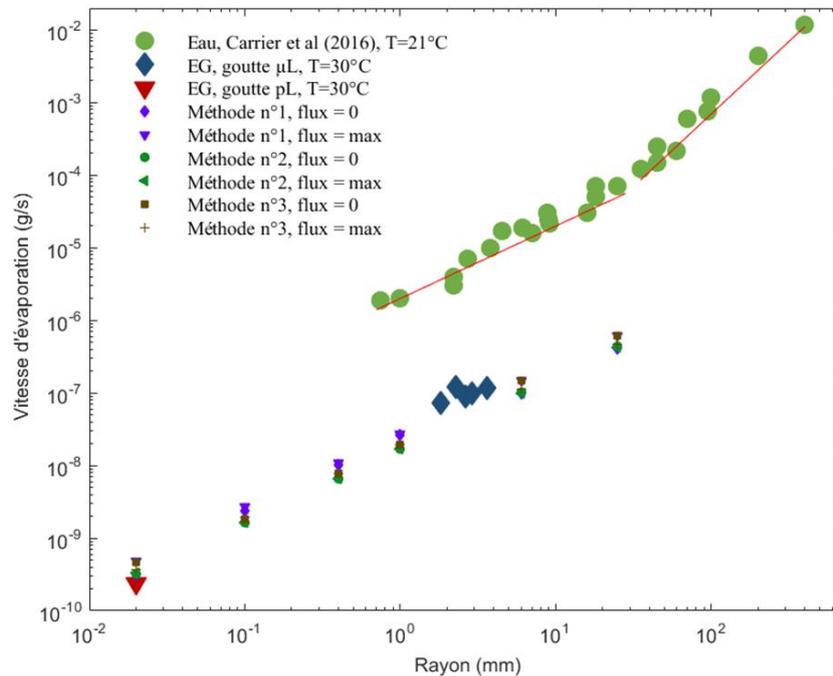


Figure IV.27 : Comparaison des vitesses d'évaporation modélisées et expérimentales.

Dans la suite des travaux, une seule méthode de calcul du flux d'évaporation sera employée pour confronter la position du front de séchage ainsi que le profil final obtenue après le séchage de la goutte aux essais expérimentaux. Quelle est la méthode qui permet d'avoir la modélisation du séchage de la goutte picovolumétrique la plus cohérente avec les résultats expérimentaux ? Pour répondre à cette question, une modélisation du volume de la goutte a été réalisée en prenant en compte les flux à l'intérieur de la goutte. Le modèle de viscosité présenté au paragraphe IV.2.1 est intégré à l'algorithme ainsi que la valeur du coefficient de diffusivité de l'éthylène glycol dans l'air (D_s) (Jakubczyk et al., 2010) et celle de la concentration en vapeur saturante (C_{sat}) (MEGlobal, 2008) donnée dans la littérature. La méthode donnant un temps nécessaire à la disparition total du solvant dans la goutte le plus proche du temps observé expérimentalement ($\approx 30s$) sera la méthode employée dans la suite de ces travaux. La Figure IV.28 présente l'évolution du volume du solvant contenu dans la goutte en fonction du temps. Le Tableau IV. 4 présente le temps de séchage selon la méthode employée ainsi que l'écart du temps calculé. Au vu des résultats, la méthode n°2 est la plus proche des résultats expérimentaux et sera donc employé dans la suite des travaux.

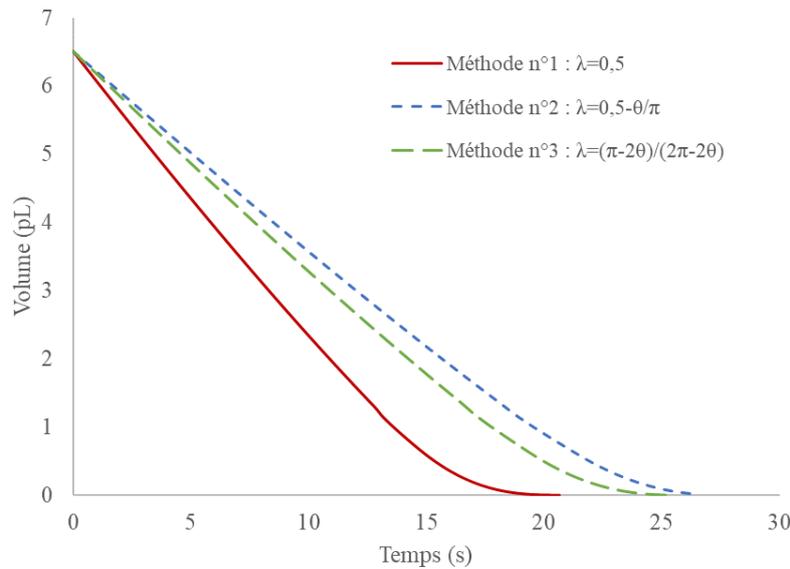


Figure IV.28 : Évolution du volume modélisé pendant son séchage avec les différentes méthodes

Tableau IV. 4 : Temps nécessaire à l'évaporation total du solvant en fonction des méthodes de calcul du flux d'évaporation

	Méthode n°1	Méthode n°2	Méthode n°3
Temps nécessaire à la disparition total du solvant	20.6 s	27.3 s	25.4 s
Écart avec la valeur expérimentale	31.2 %	9.0 %	15.3 %

IV.3.4.2- Confrontation de la modélisation du séchage de la goutte aux essais expérimentaux

Position du front d'évaporation

L'algorithme a permis de modéliser la position du front de séchage de la goutte. La Figure IV.29 représente la position relative du front expérimentale et modélisée en fonction du temps. Un encadrement de la position modélisée est effectué grâce à l'estimation de l'erreur faite sur la vitesse. En effet, le temps d'évaporation d'une goutte picovolumétrique d'encre à 30°C est compris entre la valeur expérimentale (=30s) et 2 fois cette valeur (cf. paragraphe IV.3.2).

L'évolution de la position du front d'évaporation modélisée est en deux étapes :

- Une croissance lente qui est due à l'agrégation des particules d'argent sur les bords de la goutte
- Une croissance abrupte qui est due au changement de régime entre le régime du rayon constant et le régime de l'angle de contact constant (cf. paragraphe I.2.5.1).

Expérimentalement, seule la deuxième étape est visualisée car l'observation du front de séchage est biaisée comme expliqué au paragraphe IV.2.1.1. Le front visualisé ne correspond pas à la position où la concentration en particules est de 61%v et celle d'éthylène glycol de 39%v. Il correspond à la position où suffisamment de solvant s'est évaporé entre les particules pour permettre l'observation de la brillance de l'argent. De ce fait, la position du front modélisée correspond plutôt bien à la réalité.

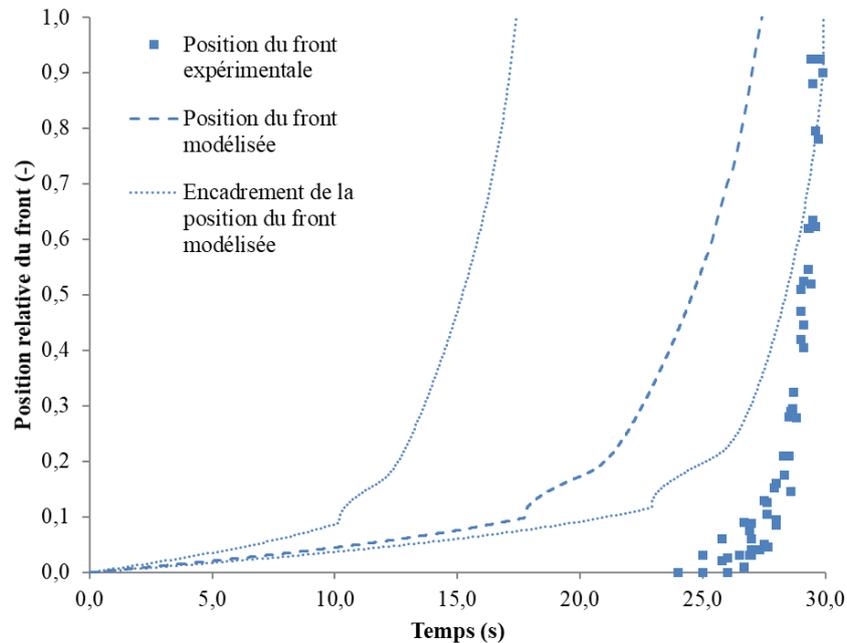


Figure IV.29 : Position du front relative expérimentale et modélisée

Profil de la goutte

Cette modélisation a été initialement construite pour prédire le profil final après séchage complet d'une goutte. Ainsi, nous allons comparer le profil modélisé d'une goutte à 30°C et le profil réel (Figure IV.30). Un encadrement du profil modélisé est réalisé en prenant en compte l'erreur faite sur la vitesse.

La modélisation du séchage permet d'obtenir un bord dû au flux capillaire. Ce bord est plus accentué que celui du profil expérimental. Pour caractériser l'écart entre les deux profils, le Tableau IV.5 présente les valeurs des indices $R_{c/e}$ et $R_{0,5}$ de ces profils (cf. paragraphe II.2.3). Compte tenu des écarts-types, les indices $R_{c/e}$ sont semblables : le ratio entre la hauteur du centre et la hauteur des bords de la goutte est similaire. Cependant, la répartition radiale de la matière entre le profil expérimental et le profil modélisé n'est pas similaire comme le montre l'indice $R_{0,5}$. Cette différence peut être due à la manière dont est traitée la vitesse des particules dans l'algorithme de modélisation. Dans l'algorithme, la vitesse des particules (v_s) peut avoir deux valeurs selon la concentration (ϕ) :

- $\phi < 0.61$: v_s = la valeur de la vitesse du fluide qui dépend de la modification de la courbure de la goutte ;
- $\phi = 0.61$: $v_s = 0$.

Dans la réalité, la vitesse des particules ne s'arrête pas brusquement quand la concentration atteint un seuil critique. Un flux dépendant de la diffusivité des particules dans le solvant est présent. Le flux de matière est dû à la différence de concentration et peut être calculé grâce à une loi de Fick (équation IV.33).

$$\Phi = -\rho D_p \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad [\text{IV.33}]$$

Avec Φ le flux dû à la diffusion des particules ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
 ρ la masse volumique (kg.m^{-3})
 D_p le coefficient de diffusion des particules (m^2/s)

Dans le cas d'une solution diluée, la diffusivité des particules est due au mouvement Brownien et le coefficient de diffusivité est calculé à partir d'une loi de Stokes-Einstein (équation IV.34). Si on considère un écart de 40%v de concentration entre le bord et le centre de la goutte, le temps nécessaire aux particules situées aux bords pour atteindre le centre est de l'ordre de 2 heures 45 minutes. Ainsi, la diffusion des particules due au mouvement Brownien est négligeable dans notre système qui sèche en 30 secondes.

$$D_p = \frac{k_b T}{6\pi\eta r_p} \quad [\text{IV.34}]$$

Avec k_b la constante de Boltzmann ($=1.38.10^{-23}$ J/K)
 T la température (K)
 η la viscosité dynamique (Pa.s)
 r_p le rayon des particules

Notre cas est loin de la solution diluée dans la zone du bord de la goutte. Quand la concentration augmente, le coefficient de diffusion des particules diminue car elles se gênent entre elles. Le coefficient de diffusion diminue avec un coefficient hydrodynamique K dépendant de la concentration (Batchelor, 1976; Happel, 1958). Ce coefficient varie de 0.2 pour concentration de 20%v à 0.002 pour une concentration de 60%v. Les particules sont donc ralenties plus la concentration augmente. Il existe également un autre phénomène qui peut influencer sur le coefficient de diffusion des particules : la pression osmotique. L'équation de Stokes-Einstein généralisée permet de calculer un coefficient de diffusion apparent dépendant de la concentration (équation IV.35). La force induite par la pression osmotique dépend des interactions répulsives entre les particules. L'équation de Carnahan-Starling permettant de décrire simplement l'influence de la concentration sur la pression osmotique pour les gaz parfaits (Bonnet-Gonnet et al., 1994) (équation IV.37)

$$D_{p_{app}}(\phi) = D_p K(\phi) \frac{d\Pi^*}{d\phi} \quad [IV.35]$$

Où

$$\Pi^* = \frac{\Pi V_p}{k_b T} \quad [IV.36]$$

$$\Pi = \rho k_b T \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad [IV.35]$$

Avec $D_{p_{app}}$ le coefficient de diffusion apparent (m²/s)

Π la pression osmotique (Pa)

V_p le volume d'une particule (m³)

Les particules dans une solution colloïdale concentrée ne peuvent pas être considérées comme des gaz parfaits. Il faut prendre en compte les interactions entre particules. Si les interactions sont électrostatiques, la pression osmotique dépend de la force ionique de la solution. Plus la force ionique est élevée, plus les forces électrostatiques sont écrantées par des ions. Quand la force ionique est suffisamment grande, les particules ont un comportement proche de celui des sphères dures. Les particules d'argent contenues dans l'encre étudiée sont entourées de polyvinylpyrrolidone (PVP) pour assurer la stabilisation stérique (cf. paragraphe I.1.4.2). Pour estimer l'action de la pression osmotique sur les particules d'argent, il faudrait connaître parfaitement les paramètres du système particule/PVP tels que la longueur des chaînes de polymère, les interactions entre deux chaînes de polymères, l'influence de la température sur la brosse protectrice entourant la particule, etc. En prenant des particules étudiées par Bonnet-Gonnet et al. (1994) composées de copolymère de styrène et d'acrylate de butyle de diamètre 115 nm, le temps nécessaire aux particules pour parcourir 20 µm quand l'écart de concentration entre le centre et la périphérie est de 40%v est de 28s. Ainsi, l'effet de la pression osmotique ne peut pas être négligé. Implémenter dans l'algorithme de modélisation l'influence de la pression osmotique pourrait faire l'objet d'un futur travail pour augmenter la fidélité du modèle.

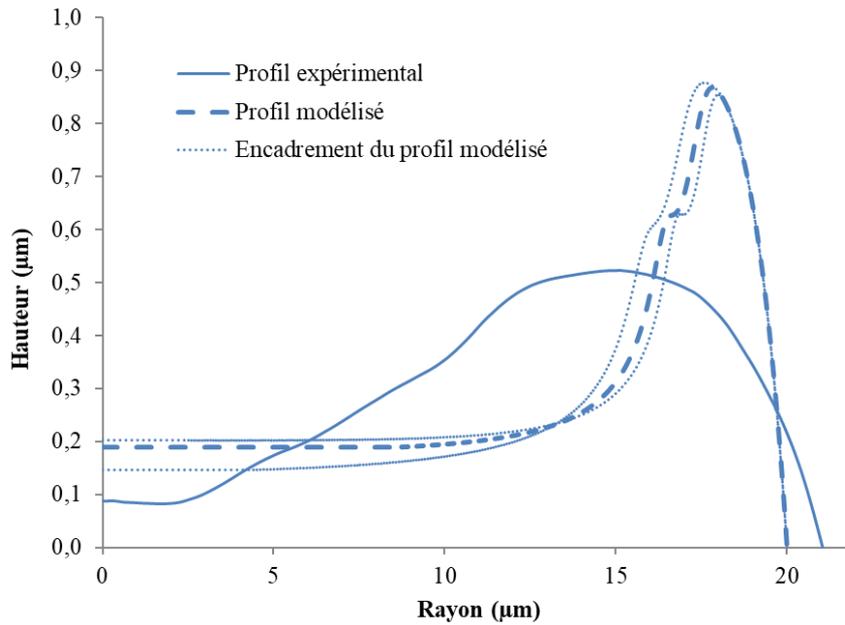


Figure IV.30 : Profil expérimental et modélisé de la goutte à 30°

Tableau IV.5 : Comparaison des indices géométriques entre le profil expérimental et le profil modélisé à 30°C

Indices géométriques	$R_{c/e}$	$R_{0.5}$
Profil expérimental	17.5 % ± 6.7 %	80.2 % ± 1.5 %
Profil modélisé	22.0 %	88.6 %

IV.3.5- Modélisation du séchage en fonction de la température

Il est possible de modéliser l'évolution de la position du front de séchage ainsi que le profil de la goutte en fonction de la température en appliquant les paramètres physico-chimiques adaptés. La Figure IV.31 compare avec les valeurs expérimentales, la position relative du front de séchage ainsi que le profil modélisé de la goutte à 20°C, 30°C et 40°C. La Figure IV.32 compare les profils modélisés à 60°C et 90°C avec ceux obtenus expérimentalement.

Les commentaires concernant la comparaison entre les résultats de la modélisation et les résultats expérimentaux à 40°C sont similaires à ceux énoncés pour 30°C. Les profils modélisés sont plus accentués que le profil expérimental. Le front de séchage modélisé croît plus tôt que l'expérimental mais l'écart n'est jamais supérieur à 3 secondes. Par contre, les résultats de la modélisation effectuée à 20°C s'éloignent nettement des travaux expérimentaux. Expérimentalement, le profil à 20°C est homogène et ne présente pas d'effet *coffee ring*. La modélisation ne prédit pas ce résultat. En effet, le profil modélisé à 20°C présente un bourrelet significatif en périphérie de la goutte. Cette différence de comportement peut être due à la différence de temps de séchage : le front de séchage modélisé atteint le centre de la goutte en 66 secondes alors que l'expérience donne un temps de 150 secondes. Toutefois, cette différence n'explique pas la présence d'un bourrelet significatif en périphérie du profil

modélisé car, si le temps d'évaporation est fixé à 150 secondes dans la modélisation, le bourrelet est toujours présent (Figure IV.31e – profil en pointillé fin). L'algorithme de modélisation ne prend pas en compte la pression osmotique. Sachant qu'elle dépend beaucoup de la température (Landau et al., 1970), il est possible qu'elle soit suffisante pour s'opposer au flux capillaire et permettre l'obtention d'un profil homogène à 20°C.

La prédiction issue de la modélisation pour les températures de 60°C et 90°C s'avère être plus proche des caractérisations expérimentales. La géométrie de la couronne modélisées apparaît plus étroite que la couronne obtenue expérimentalement mais les hauteurs associées sont proches (< 13%). Par contre, les hauteurs modélisées au centre de la gouttes ne correspondent pas aux hauteurs expérimentales (>130%).

La Figure IV.33 représente sur un même graphe les profils modélisés à des températures comprises entre 20°C et 90°C. L'effet *coffee ring* s'amointrit avec l'augmentation de la température. Cela est contraire aux observations faites dans le chapitre III. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de nos observations :

- Le temps d'évaporation diminue plus vite que la viscosité. La vitesse d'évaporation est proportionnelle à $D_s \cdot C_{sat}$ (D_s : diffusivité de l'éthylène glycol dans l'air ; C_{sat} : concentration de vapeur saturante) (équation IV.22). $D_s \cdot C_{sat}$ est multiplié par 71 entre 30°C et 90°C tandis que la viscosité initiale de l'encre est divisée seulement par 3.5. Cela signifie que la force de frottement diminue peu mais le temps de déplacement est bien plus court. Toutes les particules n'ont pas le temps d'atteindre le bord de la goutte à haute température.
- Le modèle de viscosité implémenté dans l'algorithme est celui présenté dans le paragraphe IV.3.1. L'évolution de la viscosité avec la concentration en particules d'argent suit une loi de Krieger-Dougherty avec des paramètres précis. Cette loi décrit le comportement de l'encre à 30°C. Or, pour les autres températures, seule la viscosité à la concentration initiale est connue. Il est probable que la viscosité n'évolue pas de la même manière en fonction de la concentration en particules. En effet, quand la température est plus élevée, les particules peuvent s'agréger entre elles et modifier significativement le comportement de la viscosité, modifiant la valeur de la concentration critique et de la viscosité intrinsèque. Il faudrait connaître l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration pour chaque température pour modéliser précisément l'influence de la température sur le profil de la goutte.

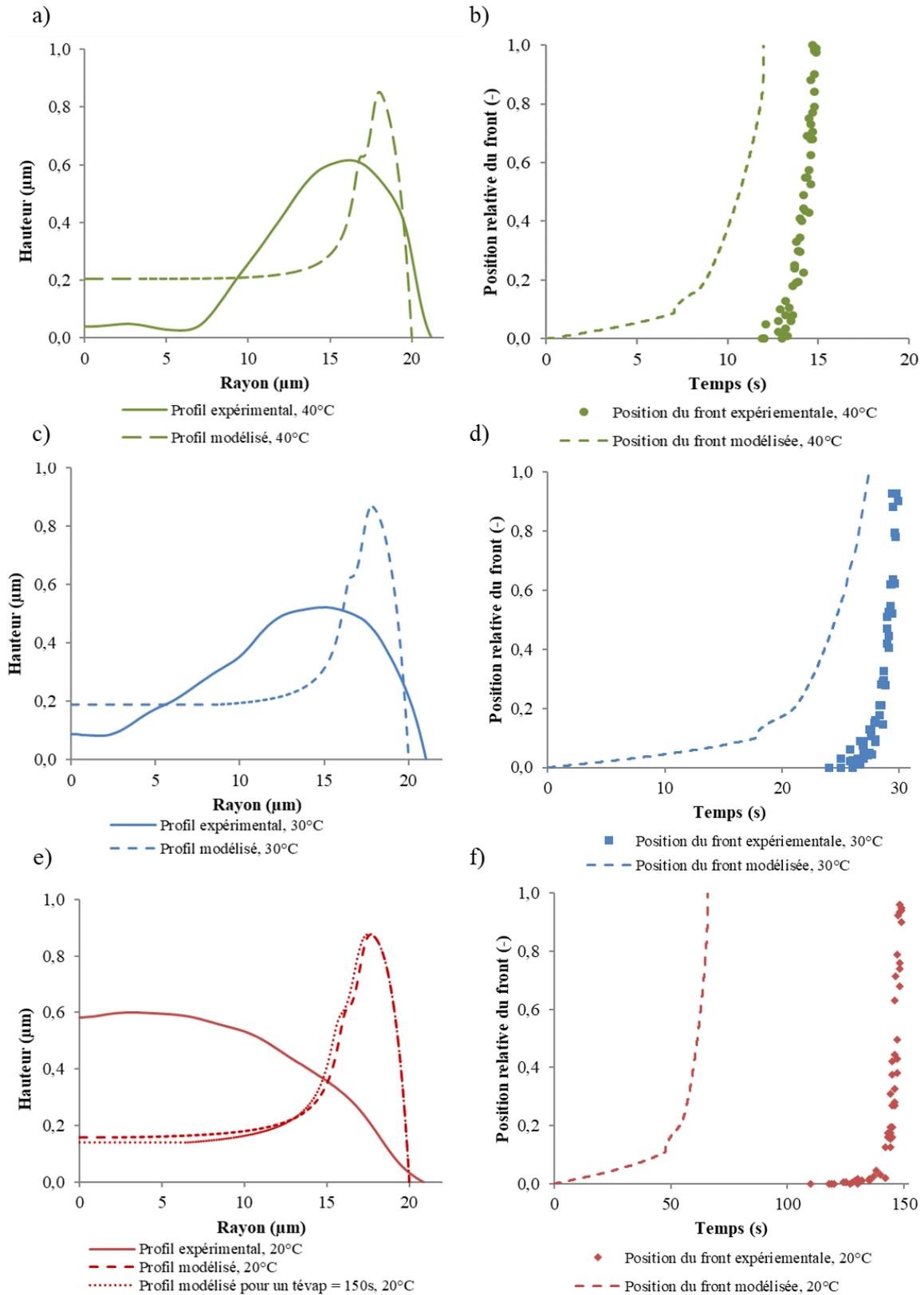


Figure IV.31 : Comparaison avec les valeurs expérimentales du profil modélisé de la goutte à (a) 40°C, (c) 30°C et (e) 20°C ainsi que de la position relative du front de séchage modélisée à (b) 40°C, (d) 30°C et (f) 20°C

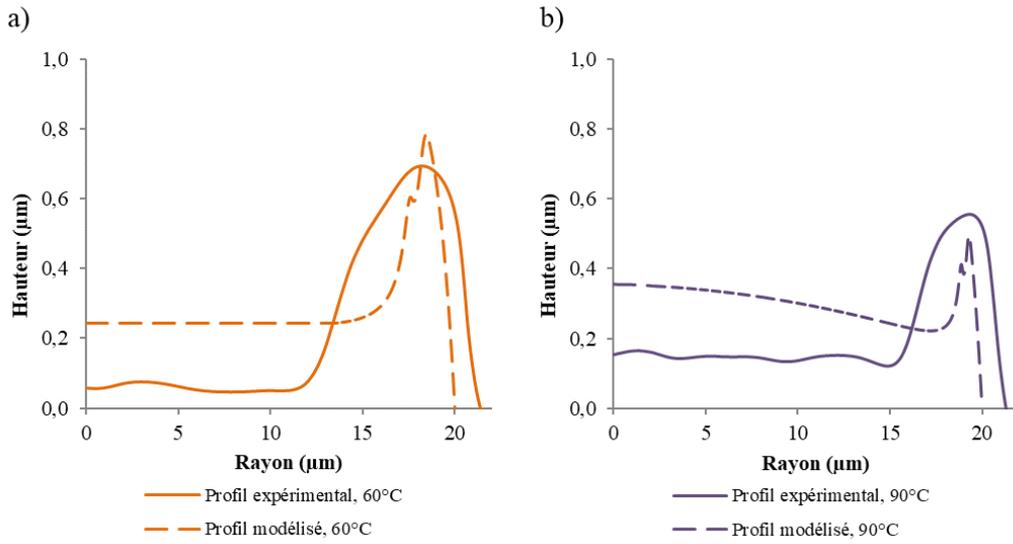


Figure IV.32 : Comparaison avec les profils expérimentaux des profils modélisés à (a) 60°C et (b) 90°C.

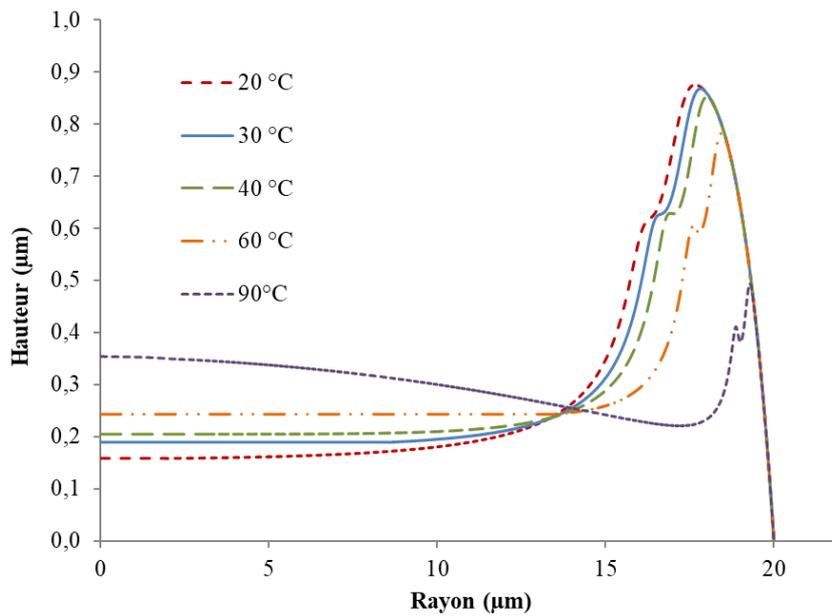


Figure IV.33 : Profil de la goutte modélisée à différentes températures

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'acquérir une compréhension accrue des flux opérant à l'intérieur de la goutte et de conforter la théorie énoncée à la fin du chapitre III qui se base sur la résultante d'une force motrice dépendante de la vitesse d'évaporation et d'une force de frottement dépendante de la viscosité.

Une caractérisation précise de l'état initial de la goutte avant le début du séchage a été effectuée. Cette étape s'est traduite par l'étude de l'influence de l'équilibre thermique entre la goutte et le support sur le séchage de la goutte et par l'étude de sa géométrie initiale. Cette phase d'étude préliminaire a démontré que l'équilibre thermique ne perturbe pas le séchage et que la forme initiale des gouttes étudiées au début du séchage pouvait être considérée comme une sphère tronquée, et ceci indépendamment de la phase d'étalement.

Pour modéliser le séchage de la goutte, une caractérisation de la force de frottement et de la force motrice a été effectuée. La viscosité, liée à la force de frottement, a été explicitée à travers deux lois théoriques : la loi d'Arrhenius concernant le comportement de la viscosité en fonction de la température et la loi de Kriger-Dougherty concernant le comportement de la viscosité en fonction de la concentration en particules d'argent. Pour analyser la vitesse d'évaporation, liée à la force motrice, une visualisation du séchage des gouttes picovolumétriques a d'abord été effectuée. Cela a permis d'estimer expérimentalement la vitesse d'évaporation du solvant dans une goutte picovolumétrique. La comparaison avec les vitesses d'évaporation de gouttes microvolumétriques permet de conclure que le comportement du flux d'évaporation des gouttes pico et microvolumétriques est identique : l'évaporation est limitée par la diffusion du solvant dans l'air.

Enfin, un algorithme permettant de modéliser le séchage a été écrit. Cet algorithme est cohérent car, après avoir testé plusieurs modèles d'évaporation et de flux, les valeurs de vitesses d'évaporation issues des modélisations correspondent aux valeurs expérimentales. Cela permet de prédire le temps d'évaporation des gouttes à partir des paramètres physico-chimiques de la suspension. Une application directe est le dimensionnement du système de séchage. La modélisation du profil final obtenu après séchage de la goutte a été testée pour une température de 30°C. Le profil modélisé présente un effet *coffee ring* plus important que celui observé expérimentalement. Cette différence de comportement entre notre modèle théorique et nos résultats expérimentaux peut sans doute s'expliquer par la non prise en compte de la pression osmotique dans l'algorithme. Pour construire une modélisation plus fidèle aux essais expérimentaux, il faudrait mesurer la pression osmotique de l'encre en fonction de la concentration et de la température en utilisant un osmomètre, par exemple. Les mesures de pression osmotique étant souvent faites en milieu aqueux, il faudrait identifier les membranes compatibles avec l'éthylène glycol. L'influence de la température sur les profils modélisés a elle aussi été testée. L'évolution des profils avec la température ne correspond pas aux observations faites expérimentalement dans le chapitre III. En effet, la modélisation prédit une diminution de l'effet *coffee*

ring avec l'augmentation de la température. Dans la modélisation, le temps d'évaporation diminue plus vite que la viscosité. Ainsi, plus la température augmente, moins les particules ont le temps d'atteindre les bords de la goutte. De plus, le modèle de viscosité implémenté dans l'algorithme n'est valable que pour une température de 30°C. Une amélioration de la modélisation serait d'implémenter un modèle de viscosité plus complet permettant de décrire correctement la viscosité à différentes températures.

Bibliographie

- Abusaksaka, A.A., 2015. Structuration et défauts de surface et de volume lors du séchage de suspensions colloïdales. Université Grenoble Alpes.
- Batchelor, G.K., 1976. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. *J. Fluid Mech.* 74, 1. doi:10.1017/S0022112076001663
- Bonnet-Gonnet, C., Belloni, L., Cabane, B., 1994. Osmotic pressure of latex dispersions. *Langmuir* 10, 4012–4021.
- Bridgeman, O.C., Aldrich, E.W., 1964. Vapor Pressure Tables for Water. *J. Heat Transf.* 86, 279–286. doi:10.1115/1.3687121
- Carrier, O., Shahidzadeh-Bonn, N., Zargar, R., Aytouna, M., Habibi, M., Eggers, J., Bonn, D., 2016. Evaporation of water: evaporation rate and collective effects. *J. Fluid Mech.* 798, 774–786. doi:10.1017/jfm.2016.356
- Daubert, T.E., Danner, R.P., 1989. Physical and thermodynamic properties of pure compounds: data compilation. Hemisphere N. Y. 2001.
- Deegan, Bakajin, Dupont, Huber, Nagel, Witten, 1997. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* 389, 827–829. doi:10.1038/39827
- Deegan, R., 2000. Pattern formation in drying drops. *Phys. Rev. E* 61, 475–485. doi:10.1103/PhysRevE.61.475
- Derby, B., 2010. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* 40, 395–414. doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104502
- García de la Torre, J., Amorós, D., Ortega, A., 2010. Intrinsic viscosity of bead models for macromolecules and nanoparticles. *Eur. Biophys. J.* 39, 381–388. doi:10.1007/s00249-009-0405-5
- Garcia de la Torre, J., del Rio Echenique, G., Ortega, A., 2007. Improved calculation of rotational diffusion and intrinsic viscosity of bead models for macromolecules and nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 111, 955.
- Genovese, D.B., 2012. Shear rheology of hard-sphere, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites. *Adv. Colloid Interface Sci.* 171–172, 1–16. doi:10.1016/j.cis.2011.12.005
- Giap, S.G.E., 2010. The hidden property of Arrhenius-type relationship: viscosity as a function of temperature. *J Phys Sci* 21, 29–39.
- Goehring, L., Clegg, W.J., Routh, A.F., 2010. Solidification and ordering during directional drying of a colloidal dispersion. *Langmuir* 26, 9269–9275.
- Happel, J., 1958. Viscous Flow in Multiparticle Systems: Slow Motion of Fluids Relative to Beds of Spherical Particles. *AIChE J.* 4, 197–201.
- Hu, H., Larson, R.G., 2002. Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *J. Phys. Chem. B* 106, 1334–1344. doi:10.1021/jp0118322

- Iwashita, T., Kumagai, T., Yamamoto, R., 2010. A direct numerical simulation method for complex modulus of particle dispersions. *Eur. Phys. J. E* 32, 357–363. doi:10.1140/epje/i2010-10638-7
- Jackson, J.D., 1975. *Class. Electrodyn.* Wiley.
- Jakubczyk, D., Derkachov, G., Duc, T.D., Kolwas, K., Kolwas, M., 2010. Coefficients of Evaporation and Gas Phase Diffusion of Low-Volatility Organic Solvents in Nitrogen from Interferometric Study of Evaporating Droplets. *J. Phys. Chem. A* 114, 3483–3488. doi:10.1021/jp911466e
- Kaplan, C.N., Mahadevan, L., 2015. Evaporation-driven ring and film deposition from colloidal droplets. *J. Fluid Mech.* 781. doi:10.1017/jfm.2015.496
- Kim, D., Jeong, S., Park, B.K., Moon, J., 2006. Direct writing of silver conductive patterns: Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions. *Appl. Phys. Lett.* 89, 264101. doi:10.1063/1.2424671
- Kim, J.-H., Ahn, S.I., Kim, J.H., Zin, W.-C., 2007. Evaporation of water droplets on polymer surfaces. *Langmuir* 23, 6163–6169.
- Kretschmer, C.B., Wiebe, R., 1949. Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol–Toluene Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1793–1797.
- Landau, J., Tough, J.T., Brubaker, N.R., Edwards, D.O., 1970. Temperature, Pressure, and Concentration Dependence of the Osmotic Pressure of Dilute He³-He⁴ Mixtures. *Phys. Rev. A* 2, 2472–2482.
- Massey, B.S., 1986. *Measures in science and engineering: their expression, relation and interpretation.* Ellis Horwood.
- MEGlobal, 2008. *Ethylene Glycol Product Guide.*
- Picknett, R.G., Bexon, R., 1977. The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *J. Colloid Interface Sci.* 61, 336–350.
- Qin, K., Zaman, A.A., 2003. Viscosity of concentrated colloidal suspensions: comparison of bidisperse models. *J. Colloid Interface Sci.* 266, 461–467. doi:10.1016/S0021-9797(03)00615-5
- Servais, C., Jones, R., Roberts, I., 2002. The influence of particle size distribution on the processing of food. *J. Food Eng.* 51, 201–208.
- Talbot, E.L., Berson, A., Brown, P.S., Bain, C.D., 2012. Evaporation of picoliter droplets on surfaces with a range of wettabilities and thermal conductivities. *Phys. Rev. E* 85, 061604.
- Yu, H.-Z., Soolaman, D.M., Rowe, A.W., Banks, J.T., 2004. Evaporation of Water Microdroplets on Self-Assembled Monolayers: From Pinning to Shrinking. *ChemPhysChem* 5, 1035–1038. doi:10.1002/cphc.200301042

Chapitre V

Étude des propriétés morphologiques et électriques de lignes imprimées en jet d'encre à l'aide d'une encre à base de nanoparticules d'argent

Table des matières

Introduction	187
V.1- Influence des paramètres d'impression sur les caractéristiques de la ligne	189
V.1.1- Influence de l'espacement de gouttes sur les caractéristiques de la ligne imprimée.....	189
V.1.1.1- Influence de l'espacement de gouttes sur la continuité de la ligne	189
V.1.1.2-Influence de l'espacement de gouttes sur le profil de la ligne	192
V.1.1.3- Influence de l'espacement de gouttes sur la conductivité de la ligne.....	193
V.1.2- Influence de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique de la tête jet d'encre sur les caractéristiques des lignes imprimées	196
V.1.2.1-Influence de la tension sur la morphologie des lignes.....	196
V.1.2.1-Influence de la tension sur la conductivité des lignes	197
V.1.3-Influence de la fréquence maximale d'éjection sur les caractéristiques de la ligne	198
V.1.4- Influence de la température du support sur les caractéristiques des lignes	200
V.1.4.1- Influence de la température du support sur la morphologie des lignes	200
V.1.4.2 –Influence de la température du support sur les conductivités des lignes	203
V.1.4.3- Corrélation entre gouttes individuelles et lignes imprimées	205
V.2- Effet de la longueur de la ligne et du recuit	206
V.2.1- Homogénéité de la conductivité des lignes sur leur longueur	206
V.2.2- Effet du recuit sur les lignes imprimées	208
V.3- Préconisation pour augmenter la conductivité des lignes imprimées	210
Conclusion	213
Bibliographie	215

Introduction

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de produire par impression jet d'encre de fines pistes conductrices (largeur des pistes < 100 μm) présentant une conductivité électrique élevée. La morphologie des pistes conductrices produites doit être parfaitement contrôlée pour garantir des motifs homogènes et continus. En effet, la présence de défauts, d'irrégularités ou de discontinuités dans le motif imprimé aboutirait à une nette dégradation de la conduction électrique voire à l'absence de conduction. Pour le procédé jet d'encre, la limite de finesse des pistes imprimées est directement liée à la taille des gouttes générées par le système. Le contrôle de la largeur des pistes s'effectuant par la juxtaposition d'un nombre variable de gouttes, la plus fine piste reproductible correspond donc à une largeur d'une goutte imprimée (cf. Figure V.1).

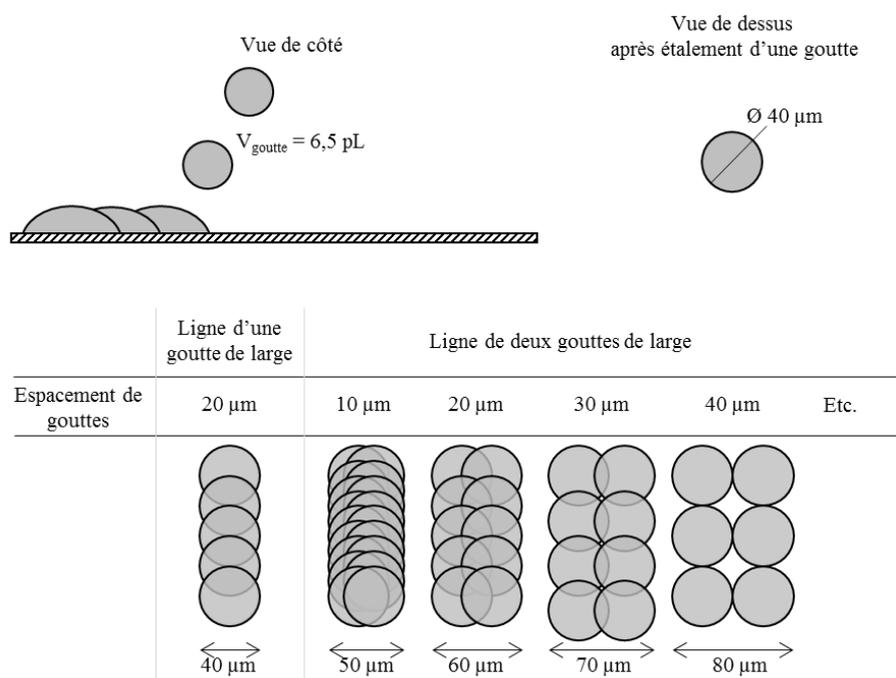


Figure V.1 : Représentation schématique de la juxtaposition des gouttes lors de l'impression de ligne selon l'espacement de gouttes souhaité

Dans ce chapitre, les paramètres d'éjection optimisés présentés au chapitre III seront utilisés pour imprimer des lignes constituées d'une, de deux et de cinq gouttes de large, ce qui correspond respectivement à des largeurs théoriques de 40, 60 et 100 μm dans le cas d'un espacement de gouttes de 20 μm . Les paramètres d'impression tels que l'espacement des gouttes, la tension appliquée à l'élément piézoélectrique de la tête jet d'encre, la fréquence d'éjection ainsi que la température du support sont des paramètres cruciaux à considérer puisqu'ils peuvent impacter de manière significative le profil définitif des pistes imprimées.

La **première partie** de ce chapitre se focalisera sur l'étude de l'influence des paramètres d'impression sur la morphologie et la conductivité des lignes. Grâce à ces études, des paramètres optimisés ont été identifiés. La **deuxième partie** traitera de l'effet de deux paramètres sur la conductivité électrique de la ligne imprimée : leur longueur et le recuit. Les mesures de conductivité faites dans la première partie sont effectuées sur des lignes d'un centimètre de longueur. L'étude de l'influence de la longueur de la ligne sur la conductivité a pour but d'étendre les résultats obtenus dans la première partie à des lignes de plusieurs centimètres de long. L'étude du recuit permettra de mieux comprendre l'impact de cette étape clef sur la conductivité des pistes produites. Enfin, la **troisième partie** présentera une stratégie utilisant l'effet *coffee ring* pour imprimer des lignes fines avec une quantité d'encre déposée par unité de surface augmentée.

V.1- Influence des paramètres d'impression sur les caractéristiques de la ligne

Les paramètres d'impression utilisés pour imprimer les pistes sont rappelés en début de chaque partie dans un tableau récapitulatif.

V.1.1- Influence de l'espacement de gouttes sur les caractéristiques de la ligne imprimée

Les paramètres d'impression appliqués dans cette étude sont résumés dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Paramètres d'impression utilisés dans l'étude de l'influence de l'espacement de gouttes sur les caractéristiques de la ligne imprimée

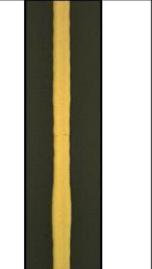
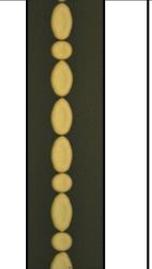
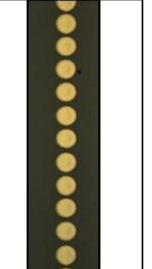
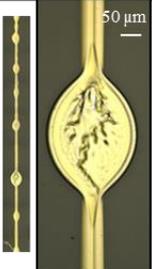
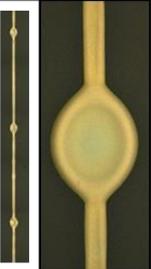
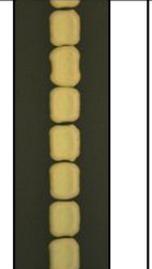
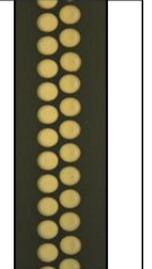
Température du support	30 °C
Tension appliquée	20 V
Espacement de goutte	10, 20, 30, 40, (50), (60) μm
Température à l'intérieur de la chambre	35 °C
Fréquence maximale d'éjection	10 kHz
Longueur de la ligne	1cm

V.1.1.1- Influence de l'espacement de gouttes sur la continuité de la ligne

L'espacement des gouttes est un paramètre primordial dès lors que l'on considère l'impression de lignes. Pour connaître l'influence de ce paramètre sur des lignes imprimées avec l'encre SicrysTM I30EG-1, une série d'essais a été réalisée pour des lignes composées d'une et de deux gouttes dans leur largeur. Les essais réalisés sont synthétisés dans le Tableau V.2 donnant également des indications sur les dimensions théoriques des motifs.

Le Tableau V.2 illustre les résultats obtenus pour des espacements de gouttes variant entre 20 et 60 μm grâce à des observations microscopiques au grossissement x20 des imprimés. La largeur mesurée des lignes imprimées est également donnée. Cette valeur est la moyenne de 150 mesures réparties sur trois lignes distinctes. Plus l'espacement entre les gouttes est faible, plus la ligne imprimée obtenue est large. Cette observation n'est pas prévisible car, dans le cas d'une ligne constituée de plusieurs gouttes de large, la variation de l'espacement des gouttes modifie la largeur théorique de la ligne, comme le confirme la Figure V.1. Cette observation se vérifie également pour les lignes constituées d'une unique goutte de large. L'augmentation de la largeur des pistes s'explique par la quantité d'encre déposée par unité de surface. Lorsque les gouttes sont rapprochées, une quantité d'encre plus importante est déposée par unité de surface, ce qui induit un étalement plus grand de l'encre et se traduit par une largeur supérieure. Les lignes de deux gouttes de large imprimées avec un espacement de 10 μm , 20 μm , 30 μm et 40 μm sont respectivement 31%, 24%, 10% et 2% plus larges que leurs largeurs théoriques.

Tableau V.2 : Influence de l'espacement des gouttes (de 10 μm à 60 μm par pas de 10 μm) pour des lignes d'une et deux gouttes de large

Écartement des gouttes	10 μm 	20 μm 	30 μm 	40 μm 	50 μm 	60 μm 
Photographie des lignes d'une goutte de large (vue de dessus)						
Largeur des lignes d'une goutte de large	Ligne sans renflement 52.3 $\mu\text{m} \pm 2.1 \mu\text{m}$ Largeur renflement 130.4 $\mu\text{m} \pm 53.2 \mu\text{m}$	Ligne sans renflement 49.6 $\mu\text{m} \pm 1.7 \mu\text{m}$ Largeur renflement 120.5 $\mu\text{m} \pm 4.6 \mu\text{m}$	44.1 $\mu\text{m} \pm 2.9 \mu\text{m}$	40.7 $\mu\text{m} \pm 2.2 \mu\text{m}$		
Écartement des gouttes	10 μm 	20 μm 	30 μm 	40 μm 	50 μm 	60 μm 
Photographie des lignes de deux gouttes de large (vue de dessus)						
Largeur des lignes de deux gouttes de large	Ligne sans renflement 59.1 $\mu\text{m} \pm 1.6 \mu\text{m}$ Largeur renflement 180.3 $\mu\text{m} \pm 102.2 \mu\text{m}$	Ligne sans renflement 58.4 $\mu\text{m} \pm 1.5 \mu\text{m}$ Largeur renflement 211.2 $\mu\text{m} \pm 5.8 \mu\text{m}$	64.7 $\mu\text{m} \pm 1.8 \mu\text{m}$	77.1 $\mu\text{m} \pm 1.7 \mu\text{m}$		

Les lignes imprimées avec un espacement de 60 μm sont constituées de gouttes distinctes les unes des autres. En effet, dans ce cas, les gouttes sont suffisamment espacées pour ne pas interagir ensemble lors de l'étalement. Le diamètre de ces gouttes est de 40 μm , ce qui correspond au diamètre mesuré des gouttes individuelles imprimées pour l'étude du chapitre III. Quand l'espacement est de 50 μm , certaines gouttes se regroupent. Ces regroupements sont réguliers : pour les lignes d'une goutte de large, les gouttes se regroupent deux par deux ; pour les lignes de deux gouttes de large, les gouttes se regroupent par quatre, formant des rectangles les uns à côté des autres (Tableau V.2). Le diamètre maximal d'étalement théorique des gouttes imprimées avec les paramètres du Tableau V.1 est de 55,7 μm . Cette valeur a été calculée grâce à l'équation I.7 (cf. paragraphe I.2.4.2). Les gouttes imprimées avec un espacement de 60 μm sont trop éloignées pour rentrer en contact au cours de leur phase d'étalement et ne peuvent donc pas se regrouper. Les gouttes imprimées avec espacement de 50 μm se regroupent selon un schéma répétable avec une fréquence d'une fois sur deux. Pour expliquer ce phénomène, il est possible d'imaginer le scénario suivant : la première goutte atteint le support et s'étale. La deuxième goutte s'étale et rentre en contact pendant sa phase d'étalement avec la première ce qui conduit au rassemblement des deux gouttes et à la génération d'une goutte unique présentant un diamètre plus faible que la somme de leurs deux diamètres. La troisième goutte atteint le support mais la distance avec le premier groupement de gouttes est alors trop grande pour permettre un

rassemblement durant sa phase d'étalement. La quatrième goutte s'étale et s'assemble avec la troisième goutte analogiquement au rassemblement des gouttes 1 et 2. Le phénomène se répercute successivement ensuite tout au long de la ligne imprimée (Figure V.2).

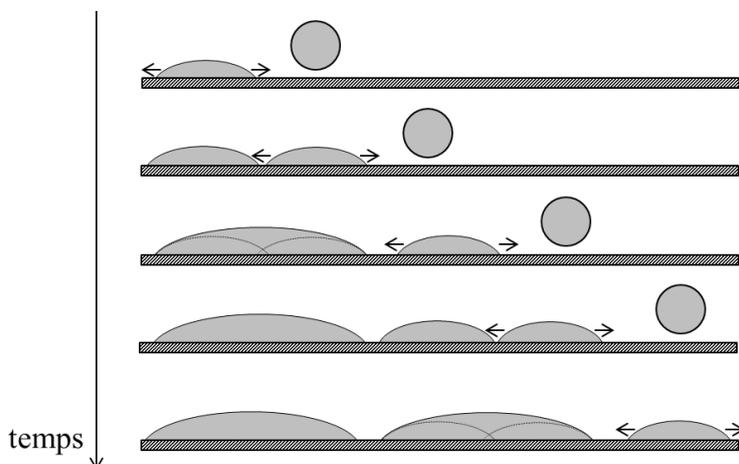


Figure V.2 : Représentation schématique de l'assemblage deux par deux des gouttes imprimées avec un espacement de 50µm.

Pour un espacement de 40 µm, les gouttes forment une ligne continue présentant des bords sinueux. Le diamètre des gouttes étant de 40 µm, elles se touchent théoriquement en un point. Les forces de cohésion interne leur permettent de s'assembler mais pas de former une ligne avec des bords rectilignes. Avec un espacement de 30 µm, les lignes imprimées apparaissent rectilignes et continues. Elles ne présentent pas d'irrégularité contrairement aux lignes imprimées avec un espacement de 20 µm et 10 µm. En effet, dans ces derniers cas, les lignes présentent des renflements à intervalle régulier. Soltman et Subramanian (2008) avaient déjà observé ce phénomène qui est dû à l'équilibrage des forces de surface. Pour le comprendre, il faut s'intéresser à l'hystérésis de l'angle de contact. Quand une goutte est déposée sur une surface solide, elle présente un angle de contact avec la surface. Cet angle de contact peut varier de plus de 20° par rapport à sa position d'équilibre selon les surfaces (Gao et McCarthy, 2006). Si la goutte s'évapore, son rayon est maintenu et l'angle de contact ainsi que le volume diminuent. L'angle de contact décroît jusqu'à la limite de l'équilibre qui est atteint quand l'angle de contact est inférieur à une certaine valeur. Cette valeur est appelée angle de contact de reculée (*receding contact angle*) et est notée θ_R . De même, si du fluide est ajouté à la goutte, le rayon restera constant et l'angle de contact augmentera jusqu'à l'angle de contact d'avancée (*advancing contact angle*) avant que l'équilibre ne se rompe. Cet angle est noté θ_A . L'intervalle compris entre θ_R et θ_A correspond à l'hystérésis de l'angle de contact. La présence des renflements sur les lignes imprimées avec un espacement de 20 µm et 10 µm est due à un équilibrage des forces de surface. L'angle de contact que forme la ligne est dans un premier temps supérieur à l'angle de contact d'avancée car le volume d'encre dans la ligne est trop important. Pour conserver l'équilibre, la ligne s'élargit pour évacuer le « trop-plein » d'encre. Ainsi, l'angle de contact de la ligne reste dans

l'intervalle correspondant à l'hystérésis de l'angle de contact. La ligne garde une largeur fixe excepté à l'endroit de l'élargissement qui forme un renflement (Figure V.3). L'espacement des renflements est dû à la vitesse relative du support avec la tête jet d'encre. Plus la vitesse relative est importante, plus les renflements sont espacés (Duineveld, 2003). Les renflements des lignes imprimées avec un espacement de 20µm sont positionnés régulièrement sur la ligne et sont de taille identique. Ce n'est pas le cas pour les renflements des lignes imprimées avec un espacement de 10 µm. Ils sont positionnés de manière irrégulière et ont des tailles variables.

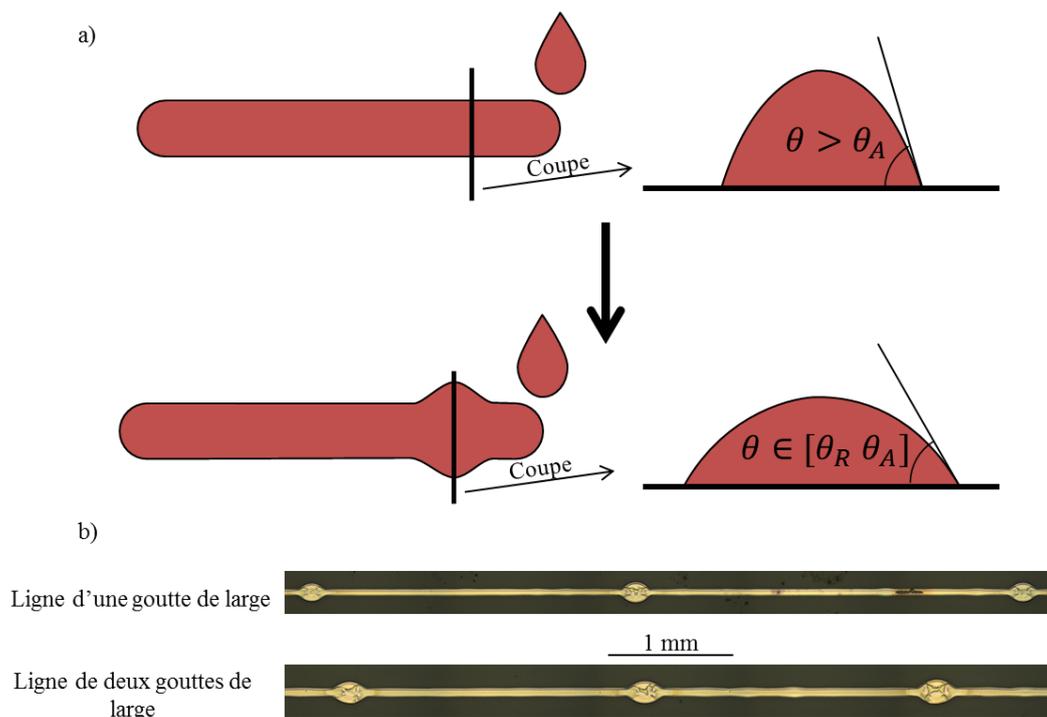


Figure V.3 : a) Schéma représentant l'élargissement local de la ligne dans le but de maintenir un angle de contact compris dans son hystérésis et b) photographies illustrant cet élargissement

À la suite de cette étude, la valeur de 30 µm pour l'espacement entre les gouttes a été considérée comme optimale pour garantir l'obtention de lignes continues de largeur régulière.

V.1.1.2-Influence de l'espacement de gouttes sur le profil de la ligne

La régularité de la largeur de la ligne n'est pas le seul critère important. La morphologie du profil de la ligne est également une caractéristique primordiale. Le Tableau V.3 représente les profils 2D des lignes d'une et deux gouttes de large en fonction de l'espacement des gouttes. Les profils des différentes lignes semblent visuellement identiques pour les espacements de gouttes de 20µm, 30µm et 40µm. Les profils des lignes imprimées avec un espacement de gouttes de 10µm ont des hauteurs plus élevées du fait de la quantité d'encre plus importante par unité de surface. Les indices $R_{c/e}$ et $R_{0,5}$ permettant de caractériser la répartition verticale et latérale des particules sont tracés sur la Figure V.4. Compte tenu des écarts-types, les indices $R_{c/e}$ et $R_{0,5}$ apparaissent semblables quelle que soit la largeur de la ligne de deux gouttes de large. Concernant la ligne d'une goutte de large, de faibles fluctuations

apparaissent en fonction de l'espacement de gouttes sur les valeurs des indices : l'espacement de gouttes de 30 μm et 40 μm ont les indices les plus proches des valeurs cibles.

L'espacement de gouttes n'influence donc pas de manière significative la morphologie du profil dans les conditions de l'étude. Cependant, il serait intéressant d'étudier l'influence de ce paramètre sur la conductivité des lignes imprimées (Cf paragraphe IV.1.3).

Tableau V.3 : Profils 2D des lignes d'une et deux gouttes de large en fonction de l'espacement de goutte

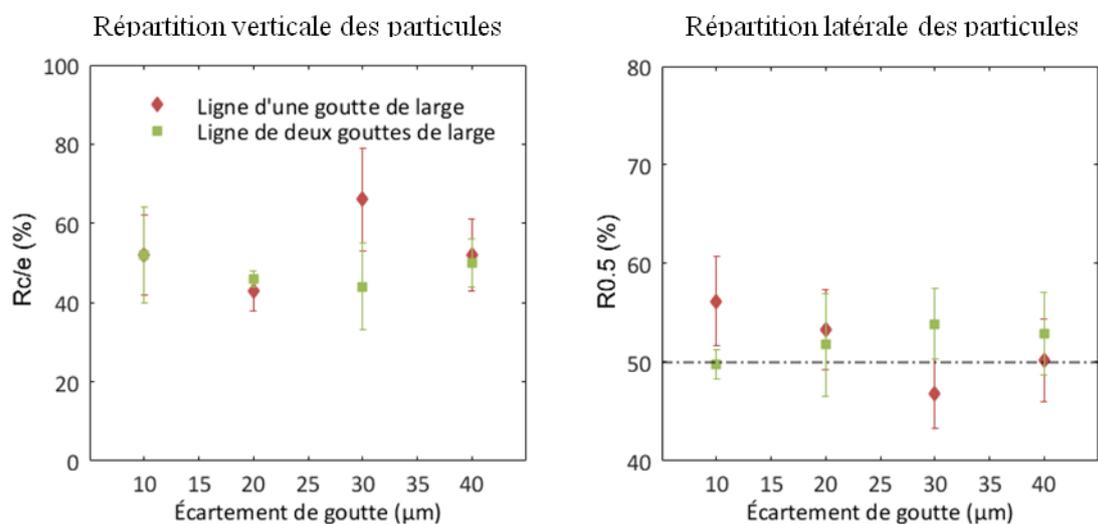
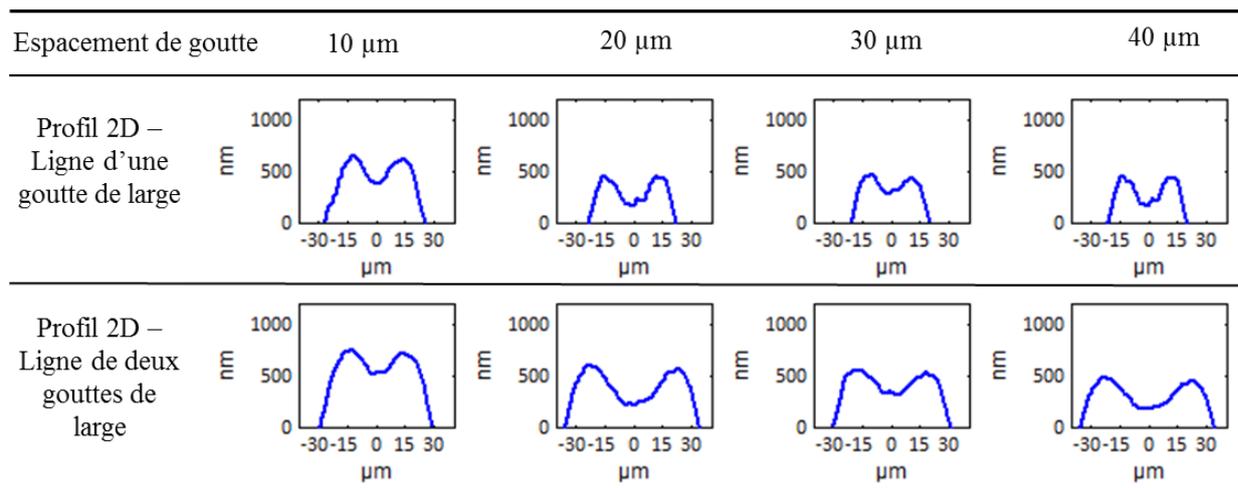


Figure V.4 : Indice $R_{c/e}$ et $R_{0,5}$ des gouttes d'une et deux gouttes de large

V.1.1.3- Influence de l'espacement de gouttes sur la conductivité de la ligne

L'étude précédente a permis de sélectionner l'espacement de gouttes de 30 μm pour obtenir des lignes homogènes régulières et continues. Pour confirmer ce résultat, des mesures de conductivité électrique des pistes imprimées ont été réalisées. Le graphe représenté sur la Figure V.5 montre l'évolution de la conductivité électrique de lignes de largeur variable (1, 2 et 5 gouttes de large) en fonction de l'espacement des gouttes. La conductivité électrique a été mesurée après l'application d'un recuit

thermique d'une durée d'une heure à 150 °C. Les conductivités obtenues pour les lignes imprimées d'une et deux gouttes de large peuvent être considérées comme similaires, compte tenu des écarts-types, et ce quel que soit l'espacement des gouttes. Les lignes de cinq gouttes de large ont en moyenne une conductivité de 40% supérieure aux conductivités des lignes de deux gouttes de large.

L'espacement de gouttes influe sur la conductivité. En effet, la conductivité augmente quand l'espacement diminue, quelle que soit la largeur de la ligne. La conductivité est calculée en fonction de la résistance, de la section et de la longueur de la ligne (équation V.1).

$$\sigma = \frac{l}{R.S} \quad [V.1]$$

Avec σ la conductivité de la ligne (S/m)
 l la longueur de la ligne (m)
 R la résistance de la ligne (Ω)
 S la section de la ligne (m²)

Plus l'espacement entre les gouttes est faible, plus la quantité d'encre déposée par unité de surface est grande. Ainsi, une diminution de l'espacement de gouttes signifie une diminution de la résistance électrique mais aussi une augmentation de la section de la ligne. La Figure V.6 représente la valeur du produit entre la résistance et la section de la ligne. Elle permet de déterminer lequel a le plus d'impact sur la conductivité. Ce produit décroît avec la diminution de l'espacement de gouttes. Il décroît également avec l'augmentation de la largeur de la ligne pour un espacement de gouttes constant. Ainsi, la conductivité est plus impactée par la diminution de la résistance électrique que par l'augmentation de la section de la ligne.

Les lignes d'une et deux gouttes de large ont une conductivité 30% supérieure avec un espacement de 10 μm comparé à un espacement de 30 μm . De même, elles ont une conductivité 70% supérieure avec un espacement de gouttes de 20 μm comparé à un espacement de 30 μm . Cette différence de conductivité remet en question le choix de l'espacement de 30 μm . En effet, même si la ligne est plus homogène que pour des espacements plus faibles, elle présente une moins bonne conductivité. Cet espacement est donc optimal quand il est nécessaire de réduire le risque de court-circuit et d'avoir des lignes peu distantes les unes des autres. Quand ces conditions ne sont pas obligatoires, les espacements de gouttes de 10 μm et de 20 μm permettent d'atteindre des conductivités plus élevées. L'espacement de 10 μm permet d'obtenir la conductivité la plus élevée mais les lignes présentent des renflements irréguliers de tailles différentes qui rendent l'impression imprécise. Cette valeur d'espacement de gouttes ne sera donc pas retenue. Par contre, un espacement de gouttes de 20 μm permet d'obtenir des lignes fines avec des renflements positionnés de manière régulière et de même taille (d'une largeur de 120 $\mu\text{m} \pm 4.6\mu\text{m}$ pour les lignes d'une goutte de large et de 211 $\mu\text{m} \pm 5.8\mu\text{m}$ pour celle de deux gouttes de large). Il est donc intéressant d'imprimer avec cet espacement de gouttes pour atteindre un niveau

de conductivité 70 % plus élevé qu'avec un espacement de gouttes de 30 μm . Dans les études suivantes, les impressions seront essentiellement réalisées avec un espacement de gouttes de 20 μm . Certaines caractérisations seront proposées à 30 μm .

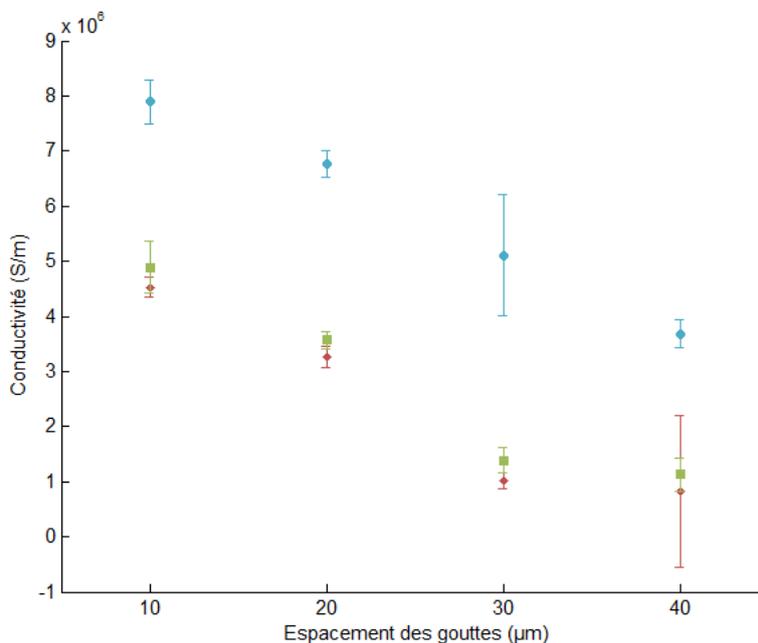


Figure V.5 : Conductivité des lignes en fonction de l'espacement des gouttes. La conductivité a été mesurée après un recuit thermique d'une heure à 150 °C.

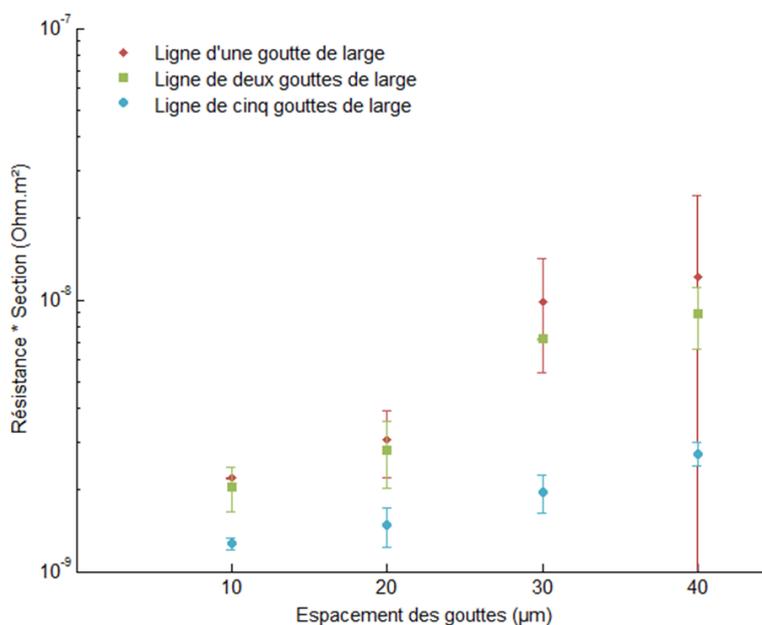


Figure V.6 : Valeur du produit de la résistance électrique par la section de la ligne en fonction de l'espacement de gouttes.

V.1.2- Influence de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique de la tête jet d'encre sur les caractéristiques des lignes imprimées

Les paramètres d'impression appliqués dans cette étude sont résumés dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 : Paramètres d'impression appliqués dans l'étude de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique de la tête jet d'encre sur les caractéristiques des lignes imprimées

Température du support	30 °C
Tension appliquée	20, 30, 40 V
Espacement de goutte	20 µm
Température à l'intérieur de la chambre	35 °C
Fréquence maximale d'éjection	10 kHz
Longueur de la ligne	1cm

V.1.2.1-Influence de la tension sur la morphologie des lignes

La tension appliquée à l'élément piézoélectrique permet de modifier à la fois le volume de la goutte et sa vitesse. Le Tableau V.5 présente les profils 2D des lignes d'une et deux gouttes de large imprimées avec différentes tensions. Le volume de la goutte ainsi que sa vitesse d'éjection sont indiqués pour chaque tension. La forme du profil change peu avec l'augmentation de la tension : les indices $R_{c/e}$ et $R_{0.5}$ des profils sont semblables quelle que soit la tension de l'élément piézoélectrique mise en œuvre (Figure V.7). Seules les hauteurs des lignes augmentent avec la tension. Cette observation était prévisible puisqu'une tension plus grande signifie un volume de goutte éjecté plus important et donc une plus grande quantité d'encre par unité de surface. La tension appliquée ne fait pas varier la largeur de la ligne bien qu'elle fasse varier le volume d'encre déposé. Contrairement au paragraphe V.1.1, l'augmentation de la quantité d'encre n'est pas suffisante ici pour modifier l'équilibre de la goutte : l'angle de contact reste dans sa plage d'équilibre.

Tableau V.5 : Profils 2D des lignes d'une et deux gouttes de large en fonction de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique

Tension appliquée	20 V	30 V	40 V
Profil 2D – Ligne d'une goutte de large			
Profil 2D – Ligne de deux gouttes de large			
Volume de goutte	8,4 pL ± 0,1 pL	9,1 pL ± 0,3 pL	11,3 pL ± 0,3 pL
Vitesse de goutte	12,3 m/s ± 0,5 m/s	18,3 m/s ± 0,1 m/s	27,0 m/s ± 0,3 m/s

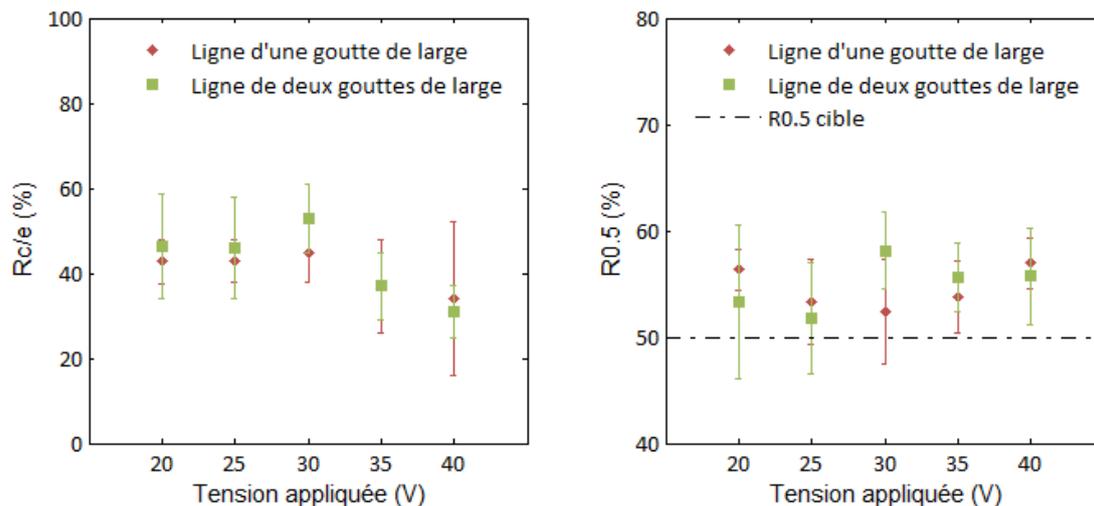


Figure V.7 : Indice Rc/e et $R0.5$ des lignes d'une et deux gouttes de large en fonction de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique

V.1.2.1-Influence de la tension sur la conductivité des lignes

La tension appliquée à l'élément piézoélectrique de la tête jet d'encre modifie le volume d'encre déposé. Plus la tension est élevée, plus le volume d'encre déposé par unité de surface sera grand. Or la conductivité est plus impactée par la diminution de la résistance électrique, due à l'augmentation de la quantité d'encre par unité de surface, que par l'augmentation de la section (cf. paragraphe V.1.1.3). Il serait donc logique que la conductivité des motifs imprimés augmente avec l'augmentation de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique. La Figure V.8 confirme cette analyse. Cependant, cette augmentation n'est pas significative : une tension de 40 V permet de déposer 35% de volume d'encre supplémentaire par rapport à une tension de 20V. L'augmentation de conductivité qui en découle est seulement de 13% pour une ligne d'une goutte de large, de 9% pour une ligne de deux gouttes de large et de 9% pour une ligne de 5 gouttes de large.

De même, la largeur de la ligne influe sur sa conductivité. En effet, les lignes de cinq gouttes de large ont une conductivité entre 45% et 50% supérieure aux lignes d'une et deux gouttes de larges.

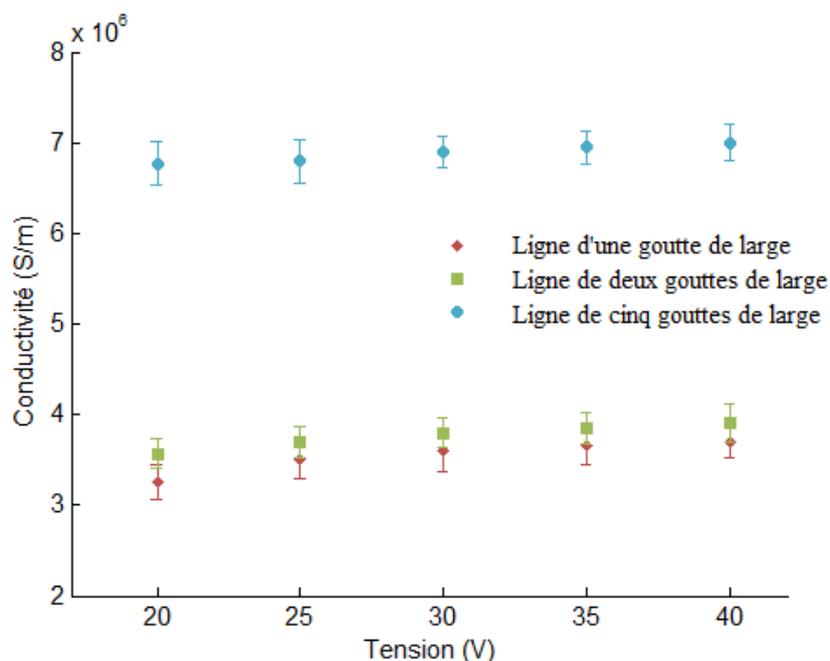


Figure V.8 : Évolution de la conductivité des lignes d'une et deux gouttes de large avec la tension appliquée à l'élément piézoélectrique.

La tension appliquée à l'élément piézoélectrique est un paramètre clef concernant l'éjection des gouttes jet d'encre. Cependant, son impact sur la morphologie des lignes ainsi que sur leur conductivité est relativement faible.

V.1.3-Influence de la fréquence maximale d'éjection sur les caractéristiques de la ligne

Les paramètres d'impressions appliqués à cette étude sont résumés dans le Tableau V.6.

Tableau V.6 : Paramètres d'impression appliqués dans l'étude de l'influence de la fréquence maximale d'éjection sur les caractéristiques de la ligne

Température du support	30 °C et 120 °C
Tension appliquée	20 V
Espacement de goutte	20 µm
Température à l'intérieur de la chambre	35 °C
Fréquence maximale d'éjection	1 et 10 kHz
Longueur de la ligne	1cm

Des lignes d'une, de deux et de cinq gouttes de large ont été imprimées à deux fréquences (1 et 10kHz) et à deux températures de support (30 et 120°C). La conductivité de ces lignes est représentée sur la Figure V.9. Plusieurs observations sont à noter :

- (1) Pour une même fréquence d'éjection, la conductivité augmente avec la température. Cela était prévisible car le protocole d'impression permet aux lignes imprimées sur un support à température élevée de commencer à recuire pendant un temps consacré au séchage (cf. paragraphe V.1.4.2).

- (2) Pour une température de support de 30°C, une augmentation de la fréquence d'éjection signifie une nette augmentation de la conductivité alors que pour une température de 120°C, une augmentation de la fréquence d'éjection signifie une faible diminution de la conductivité.
- (3) Les lignes d'une et deux gouttes de large sont très sensibles au changement de paramètre contrairement aux lignes de cinq gouttes de large.

La fréquence d'éjection peut influencer la superposition des gouttes entre elles lors de la formation de la ligne. En effet, si la fréquence d'éjection est trop faible, la goutte aura le temps de sécher avant que la goutte suivante l'impacte. Un tel phénomène pourrait affecter la conductivité des lignes imprimées à haute température et faible fréquence et n'influencerait pas les lignes imprimées à faible température. Or, la fréquence maximale d'éjection impacte significativement la conductivité des lignes imprimées sur un support à 30°C et influence très faiblement la conductivité des lignes imprimées sur un support à 120°C. De plus, l'observation microscopique des lignes imprimées sur un support à 120°C ne révèle aucun indice pouvant accréditer cette théorie. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le réel impact de la fréquence maximale d'éjection sur la conductivité des lignes.

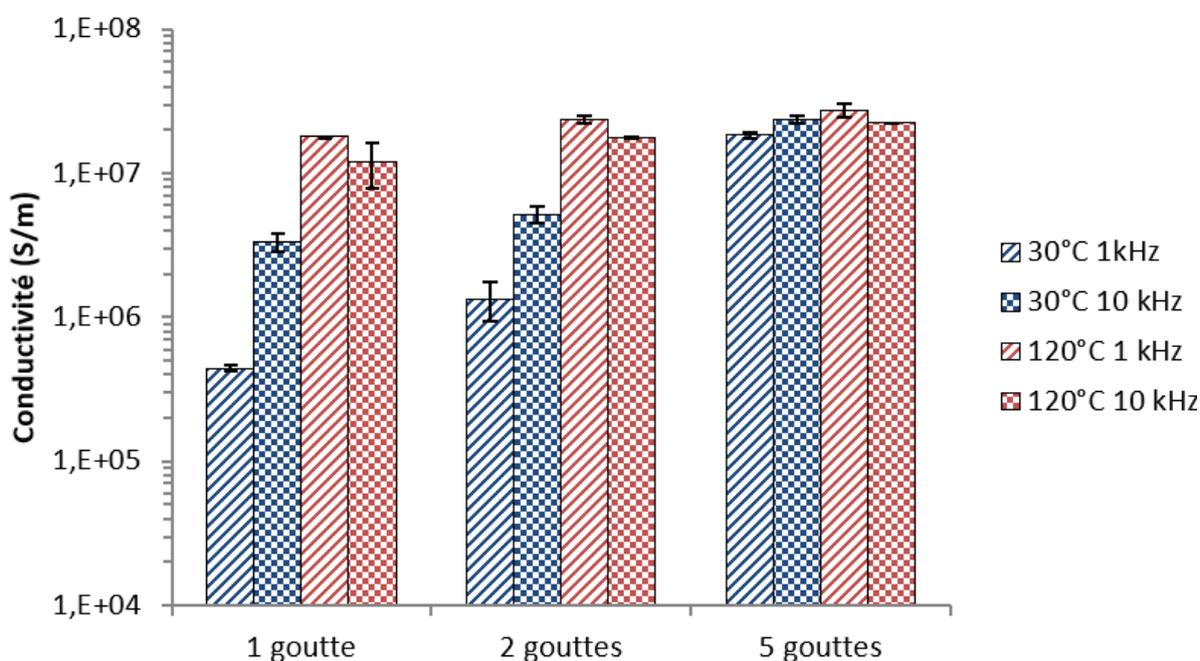


Figure V.9 : Conductivité des lignes à différentes fréquence et température de support

V.1.4- Influence de la température du support sur les caractéristiques des lignes

Dans ce paragraphe, les paramètres d'impressions sont résumés dans le Tableau V.7.

Tableau V.7 : Paramètres d'impression appliqués dans l'étude de l'influence de la température du support sur les caractéristiques des lignes

Température du support	20°C à 120°C
Tension appliquée	20 V
Espacement de goutte	20 µm
Température à l'intérieur de la chambre	35 °C
Fréquence maximale d'éjection	10 kHz
Longueur de la ligne	1cm

V.1.4.1- Influence de la température du support sur la morphologie des lignes

La température du support influence fortement le profil des gouttes imprimées (cf. chapitre III). Dans ce paragraphe, les observations portent sur l'influence de la température sur le profil de lignes imprimées constituées d'une et de deux gouttes de large. Le Tableau V.8 représente les profils obtenus après séchage des lignes imprimées. Chaque profil 2D représenté correspond à une section de la ligne et est représentatif de la ligne dans son ensemble (cf. paragraphe II.2.3). La comparaison des profils aux différentes températures de support est possible car la déviation de la largeur pour les deux types de lignes n'excède pas 7% (cf. Figure V.10).

Les profils des lignes sont fortement impactés par la température du support. Les lignes imprimées constituées d'une goutte de large et de deux gouttes de large possèdent des évolutions de profils similaires en fonction de la température du support. Trois zones de température correspondant à des profils de piste imprimée distincts peuvent être identifiées :

- 20°C : le profil de la piste imprimée s'approche d'un cylindre tronqué. L'effet *coffee ring* n'a pas eu lieu lors du séchage de la ligne à cette température.
- 30°C – 90 °C : le profil de la piste imprimée révèle distinctement une géométrie de gouttière significative de l'effet *coffee ring*. Ce profil en gouttière s'accroît avec l'augmentation de la température. Après séchage, la majorité des particules se retrouvent situées sur les bords du motif imprimé tandis qu'une faible épaisseur de matière reste au centre de la ligne. Ce profil spécifique impactera nécessairement négativement la conductivité de la ligne imprimée (cf. paragraphe V.4.2)
- 100°C – 120°C : Le profil de la piste imprimée correspond toujours à une géométrie de gouttière, révélatrice de l'effet *coffee ring*. Toutefois, cet effet est atténué. En effet, la hauteur

au niveau des bords de la ligne imprimée diminue au profit d'une augmentation de la quantité de particules restante au centre du motif.

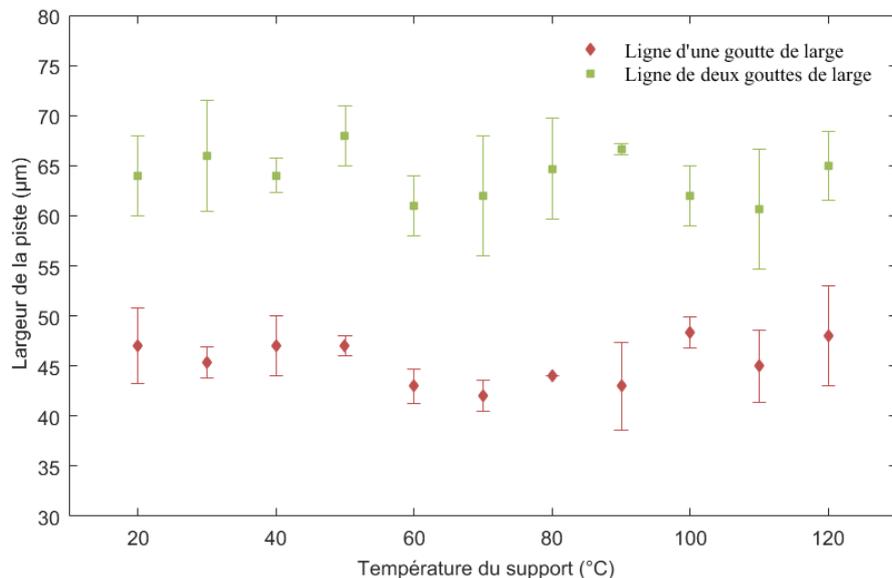
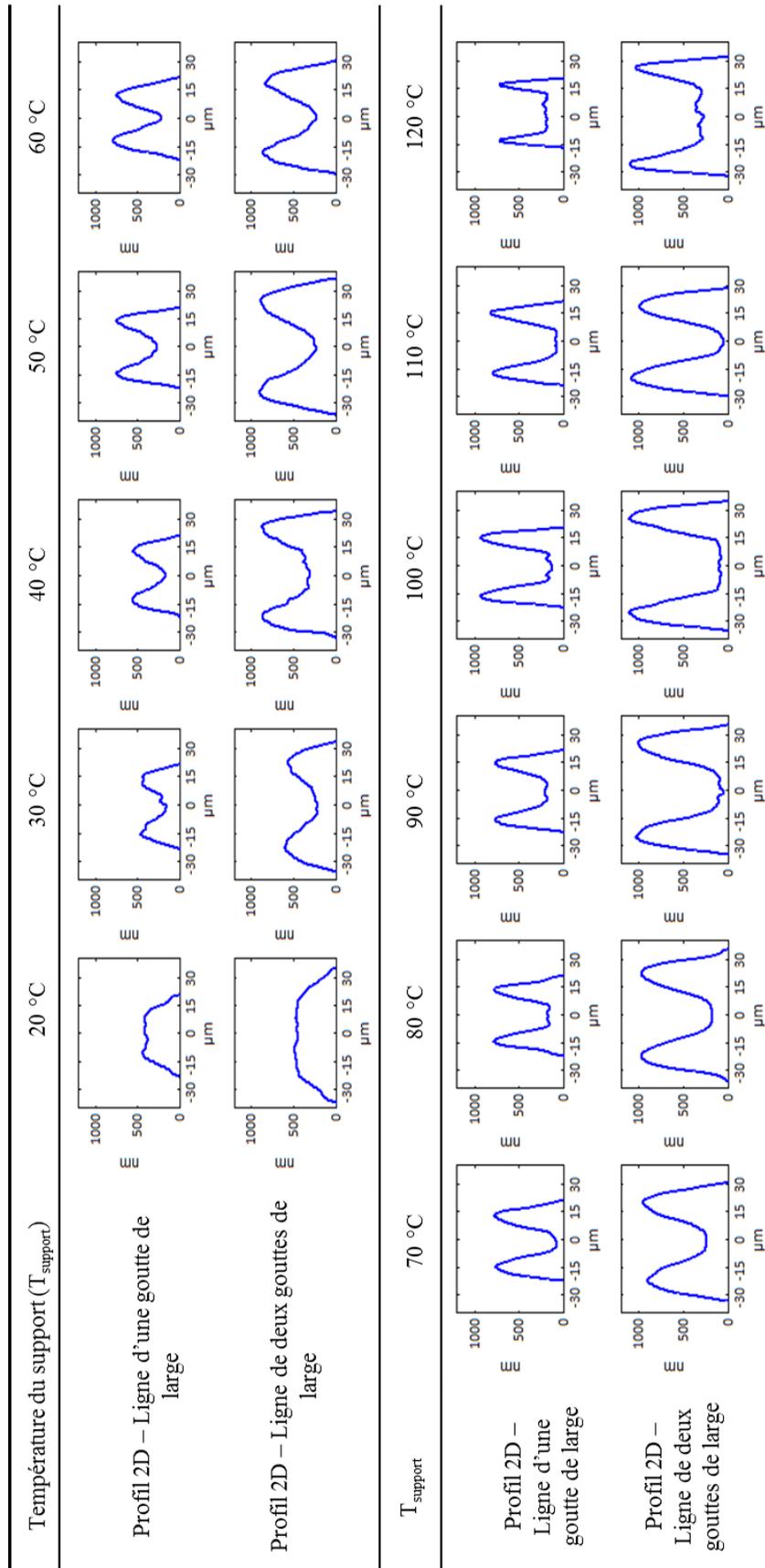


Figure V.10 : Évolution de la largeur de la ligne en fonction de la température du support

Pour comparer de manière quantitative les profils de lignes obtenus, deux des quatre indices ($R_{c/e}$ et $R_{0.5}$) mis en place pour l'étude consacrée à l'éjection de gouttes individuelle (cf. paragraphe III.2.1) ont été utilisés (Figure V.11). Contrairement à l'indice $R_{0.5}$ calculé pour les profils de goutte, la valeur cible de $R_{0.5}$ calculé pour les profils de ligne est 50%. Cette différence vient du fait de la géométrie en forme de cylindre tronqué de la ligne. Les valeurs des deux indices entre les lignes d'une et deux gouttes de large sont semblables, compte tenu des écart-types, pour les lignes d'une et deux gouttes de large quelle que soit la température. Les valeurs d'indice données dans la description suivante sont les valeurs des indices pour les lignes d'une goutte de large. Les mêmes commentaires peuvent être faits pour les lignes de deux gouttes de large avec des valeurs semblables. Les trois comportements vus précédemment se traduisent par les variations des indices :

- À 20°C, le profil de la ligne imprimée ne présente pas de *coffee ring*. Ceci est corroboré par les indices $R_{c/e}$ et $R_{0.5}$. En effet, l'indice $R_{c/e}$ est égal à 94% proche de 100%, valeur cible de l'indice. L'indice $R_{0.5}$ est égal à 53% proche de la valeur idéale de 50%. De plus, l'indice S_d/h_{opt} vaut 4%, ce qui signifie que le profil est homogène.
- Entre 30°C et 90°C, l'indice $R_{c/e}$ diminue de 43% à 19% lorsque la température du support augmente de 30°C à 90°C. L'indice $R_{0.5}$ augmente de 56% (à 30°C) à 72% (à 90°C). Cela démontre une accentuation de l'effet *coffee ring* avec la température du support.
- Entre 100°C et 120°C, de plus en plus de particules restent au centre de la goutte. Cela se traduit par l'augmentation de l'indice $R_{c/e}$ et la diminution de l'indice $R_{0.5}$.

Tableau V.8 : Profil 2D de lignes imprimées sur du PEN à différentes températures



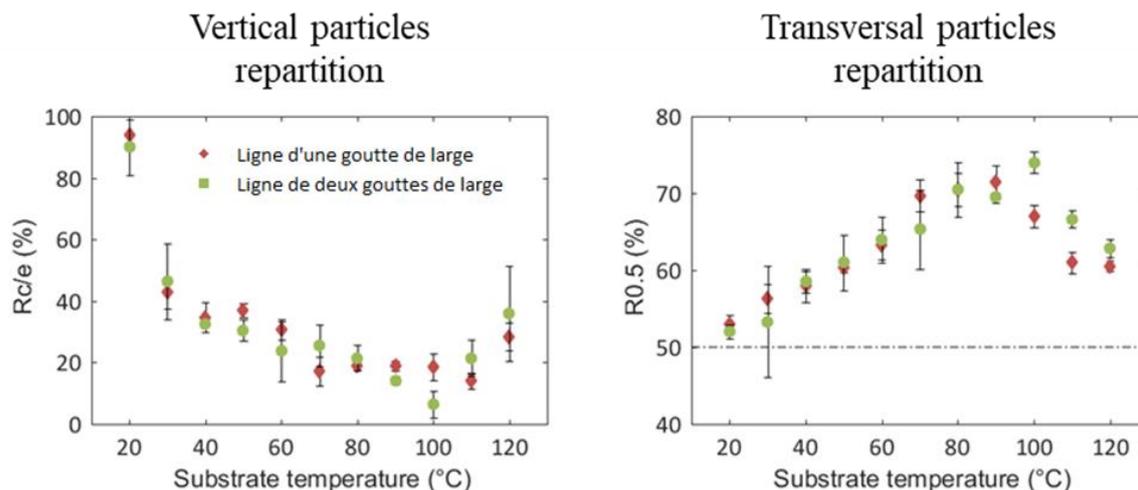
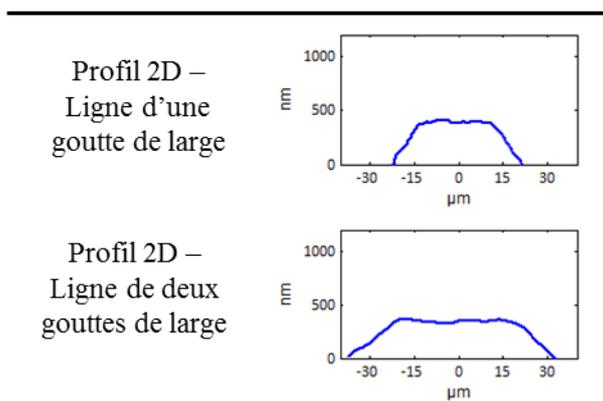


Figure V.11 : Évolution des indices $R_{cf/e}$ et $R_{0.5}$ en fonction de la température du support

En définitive, imprimer des lignes sur un support conditionné à une température de 20°C permet d'obtenir une ligne avec un profil homogène. Les impressions considérées ont été réalisées avec un espacement de gouttes de 20µm. Or, un espacement de gouttes de 30µm a également été identifié comme pertinent spécifiquement dans les cas où plusieurs lignes sont imprimées proches les unes des autres (risque de court-circuit). La Tableau V.9 représente les profils de lignes constituées d'une et de deux gouttes de large imprimées sur un support conditionné à une température de 20°C pour un espacement de gouttes de 30µm. Les profils obtenus sont homogènes et donc similaires à ceux observés avec un écartement de 20 µm. La température de support de 20°C est donc bien la température optimale pour obtenir un profil de ligne homogène.

Tableau V.9 : Profils des lignes imprimées sur du PEN régulé à 20°C. L'espacement de goutte est de 30µm.



V.1.4.2 –Influence de la température du support sur les conductivités des lignes

La morphologie des lignes est liée à la température du support qui peut influencer directement la conductivité. En effet, pour les températures les plus élevées, le phénomène de recuit peut débiter pendant la phase de séchage. Ce n'est pas le cas pour les températures les plus faibles. Ainsi, un protocole limitant cette différence a été mise en place (cf. paragraphe II.2.1). La Figure V.12

représente l'influence de la morphologie du profil des lignes sur la conductivité de ces dernières, lorsque la température du support est modifiée.

Tout d'abord, il est possible d'observer sur la Figure V.12 que plus la ligne est large, plus sa conductivité est importante, et ce même pour les lignes constituées d'une et de deux gouttes de large. Cela diffère des observations faites au paragraphe V.1.1.3 où les conductivités des lignes d'une et deux gouttes de large étaient semblables compte tenu des écart-types. Les mesures présentées au paragraphe V.1.1.3 ont été effectuées avec des lignes imprimées sur un support à 30°C. Effectivement, sur la Figure V.12, les conductivités des lignes d'une et deux gouttes de large sont semblables pour une température de support de 30°C mais c'est la seule température où le cas se présente. Ainsi, les observations faites au paragraphe V.1.1.3 sont un cas particulier. La largeur des lignes influence grandement sur la conductivité des lignes : les lignes de deux gouttes de large sont en moyenne 30% plus conductrices que les lignes d'une goutte de large et les lignes de cinq gouttes de large sont en moyenne 40% plus conductrices que les lignes de deux gouttes de large. Cela est logique car une ligne plus large signifie une quantité d'encre plus importante. La ligne a donc une section plus importante et une résistance plus faible. Or la diminution de la résistance impacte davantage la conductivité que l'augmentation de la section (cf. paragraphe V.1.1.3).

Ensuite, il apparaît que la conductivité augmente légèrement avec la température du support. Cela était prévisible car dans le protocole d'impression des lignes, il y a un temps de séchage de 20 minutes quelle que soit la température du support avant d'effectuer le recuit. Plus le support est à une température élevée, plus l'encre pourra commencer à recuire pendant le temps consacré au séchage.

Enfin, avec certaines températures, la conductivité électrique mesurée présente des valeurs non cohérentes avec l'évolution globale. Une ligne d'une goutte de large conduit mieux quand elle est imprimée sur un support à 20°C que sur un support à une température supérieure. En effet, la conductivité est supérieure en moyenne de 131% à 20°C qu'aux autres températures. Cela est dû à l'homogénéité du profil de la ligne imprimée sur un support à 20°C (cf. paragraphe V.1.4.1) : le profil des lignes à 20°C ne présente pas d'effet *coffee ring* contrairement aux autres températures. En ce qui concerne les autres largeurs, la conductivité des lignes imprimées sur un support à 20°C est inférieure à celle des lignes imprimées sur un support plus chaud. Cela signifie que l'homogénéité du profil n'est pas un paramètre crucial pour des lignes constituées de plus d'une goutte dans la largeur. Plusieurs gouttes dans la largeur des lignes permettent de compenser les irrégularités du profil : quand la section de la ligne est suffisamment importante, la forme du profil n'impacte pas la conductivité.

Les températures 70°C et 80°C sont remarquables car la conductivité de toutes les lignes est en moyenne 50% plus faible à ces températures qu'aux autres températures. Pourtant, les profils à 70°C et 80°C sont peu différents du profil à 90°C. Des investigations centrées sur cette observation sont nécessaires pour expliquer l'impact de ces températures sur la conductivité. Connaître l'échauffement

thermique dans les pistes pourrait être une première étape pour la compréhension globale de l'influence des profils sur la conductivité.

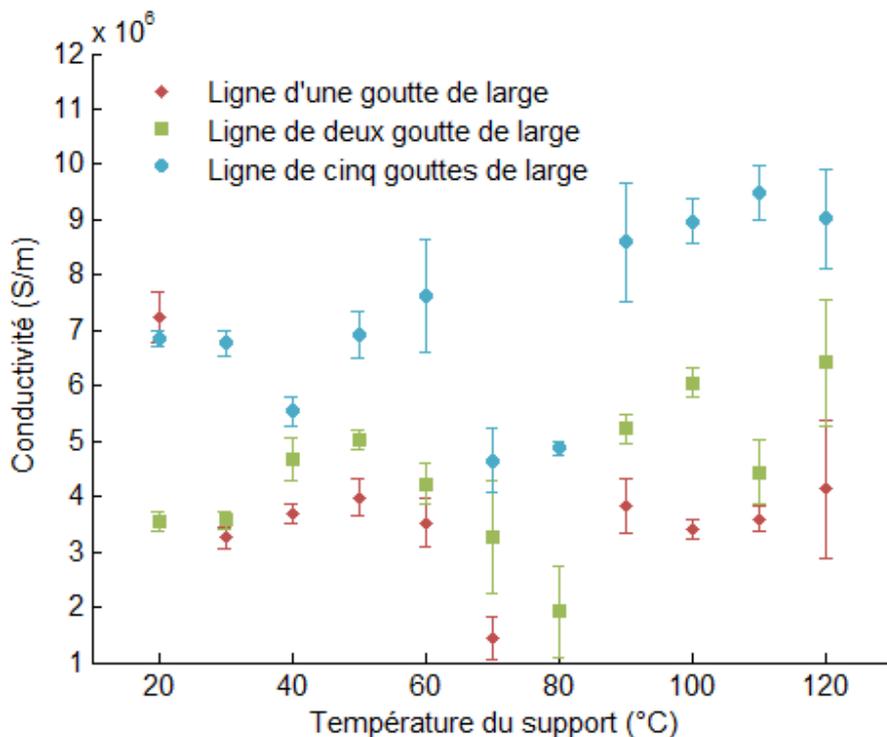


Figure V.12 : Conductivité des lignes imprimées en fonction de la température du support

V.1.4.3- Corrélation entre gouttes individuelles et lignes imprimées

Les lignes sont constituées de gouttes imprimées les unes à la suite des autres. Les gouttes se superposent et s'assemblent pour former les lignes. Il est intéressant d'étudier la différence entre les profils de gouttes individuelles et les profils des lignes imprimées d'une goutte de large. La Figure V.13 représente les indices $R_{c/e}$ et $R_{0,5}$ des gouttes individuelles et des lignes imprimées d'une goutte de large en fonction de la température du support. Ces deux indices ne suivent pas les mêmes tendances. En effet, les gouttes ont un profil plus accentué entre 30°C et 60°C : l'indice $R_{c/e}$ est plus faible pour les gouttes que pour les lignes d'au moins 15% et l'indice $R_{0,5}$ est plus proche de la valeur idéale dans le cas des lignes. De plus, trois comportements sont distingués pour les lignes en fonction de la température du support alors qu'il y en a quatre pour les gouttes individuelles. Ces différences peuvent être dues soit à la différence de géométrie (sphère tronquée pour les gouttes et cylindre tronqué pour les lignes), soit à la différence de quantité d'encre (les lignes sont formées de gouttes qui se superposent). Cependant, il n'y a pas de différence de comportement en fonction de la température du support entre les lignes d'une et deux gouttes de large (Figure V.13) alors qu'il y a une différence de quantité d'encre. Par conséquent, la différence de comportement entre les lignes d'une goutte de large et les gouttes individuelles vient probablement uniquement de la différence de géométrie. Les gouttes ont une forme de sphère tronquée alors que les lignes ont une forme de cylindre tronqué. Les bords de la goutte forment un cercle alors que les bords de la ligne forment deux droites. Le ratio entre le périmètre du cercle constitué des bords de la goutte et la surface de la goutte est plus important que le

ratio entre la longueur des deux droites constituées des bords de la ligne et la surface de la ligne. Ainsi, l'évaporation plus rapide se produisant en périphérie des motifs favorise le flux capillaire dans les gouttes par rapport aux lignes (Soltman et Subramanian, 2008).

Tableau V.10 : Profil 2D des gouttes individuelles et des lignes d'une goutte de large en fonction de la température

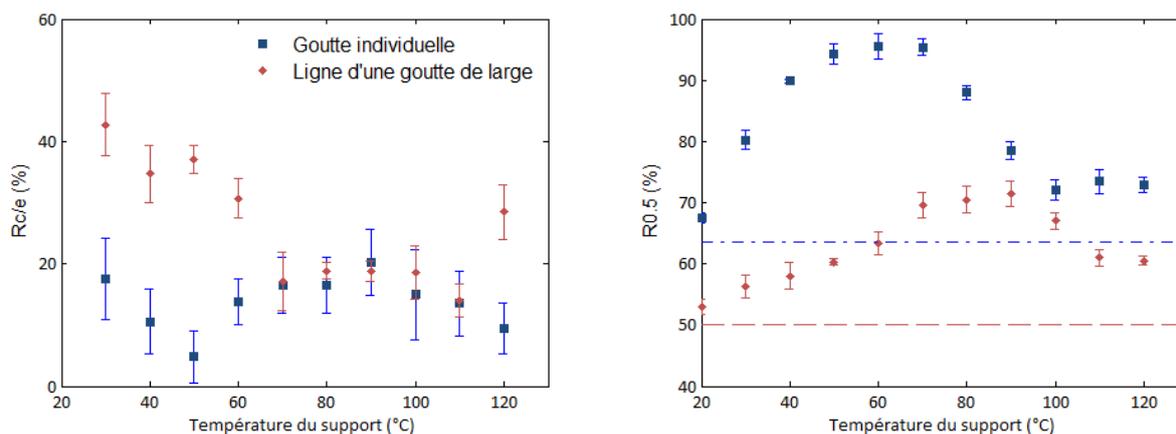
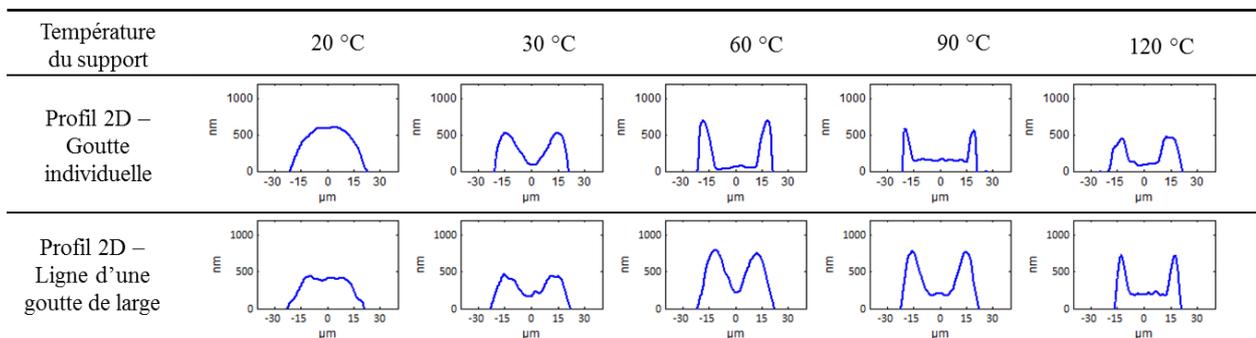


Figure V.13 : Évolution des indices $R_{c/e}$ et $R_{0,5}$ des gouttes individuelles et des lignes d'une goutte de large.

V.2- Effet de la longueur de la ligne et du recuit

V.2.1- Homogénéité de la conductivité des lignes sur leur longueur

Les paramètres d'impressions appliquées dans cette étude sont résumés dans le Tableau V.11.

Tableau V.11 : Paramètres d'impression appliqués dans l'étude de l'influence de la longueur de la ligne sur la conductivité des lignes

Température du support	30°C
Tension appliquée	20 V
Espacement de goutte	20 μm
Température à l'intérieur de la chambre	35 °C
Fréquence maximale d'éjection	10 kHz
Longueur de la ligne	1, 2, 3, 4, 5 cm

Dans un dispositif électronique, les lignes conductrices peuvent avoir différentes longueurs allant de quelques millimètres à plusieurs centimètres. Il est important que chaque ligne imprimée soit homogène sur toute sa longueur pour avoir une conductivité optimale. C'est pourquoi, l'homogénéité de la conduction des lignes d'une, deux et cinq gouttes de large a été testée. La Figure V.14 représente la résistance des lignes d'une, deux et cinq gouttes de larges en fonction de leur longueur tandis que la Figure V.15 représente leur conductivité en fonction de leur longueur.

La résistance des lignes augmente linéairement avec leur longueur. Plus la ligne est fine, plus la résistance augmente vite. Ceci est normal compte tenu du calcul de la conductivité (équation V.1 dans le paragraphe V.1.1.3).

Pour les lignes d'une goutte de large, les écart-types de la mesure de résistance augmentent avec la longueur de la ligne : plus la ligne est longue, plus la probabilité qu'une goutte s'éjecte mal est grande et donc la présence d'un défaut majeur dans la ligne est plus fréquente. Même si l'écart de résistance entre les lignes d'une et deux gouttes de large est important, les conductivités de ces lignes sont semblables compte tenu des écart-types : la section compense cet écart lors du calcul de la conductivité. Il est important de noter que les conductivités des trois différentes lignes sont constantes quelle que soit leur longueur. La conductivité des lignes est donc homogène dans leur longueur.

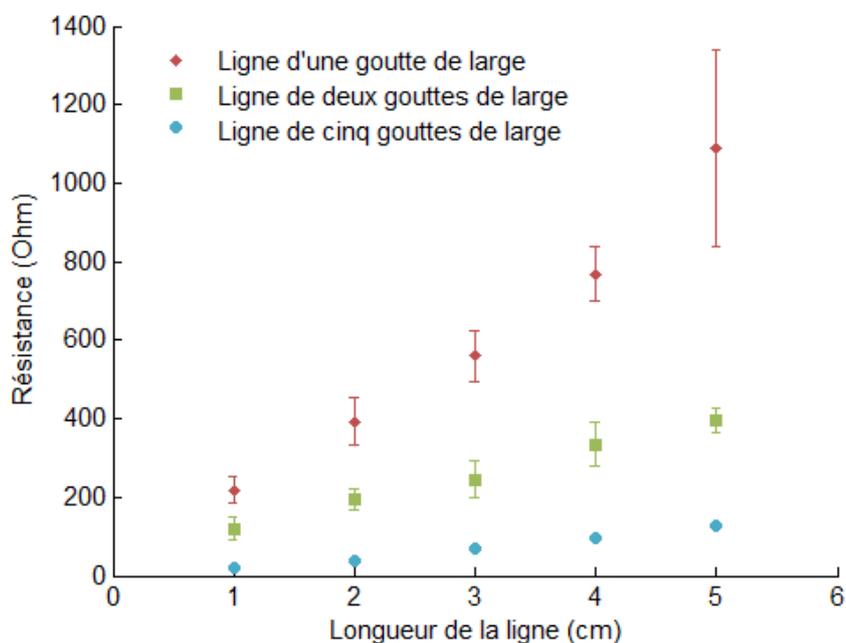


Figure V.14 : Résistance des lignes imprimées en fonction de leur largeur et de leur longueur (ligne imprimée sur un support à 30°C)

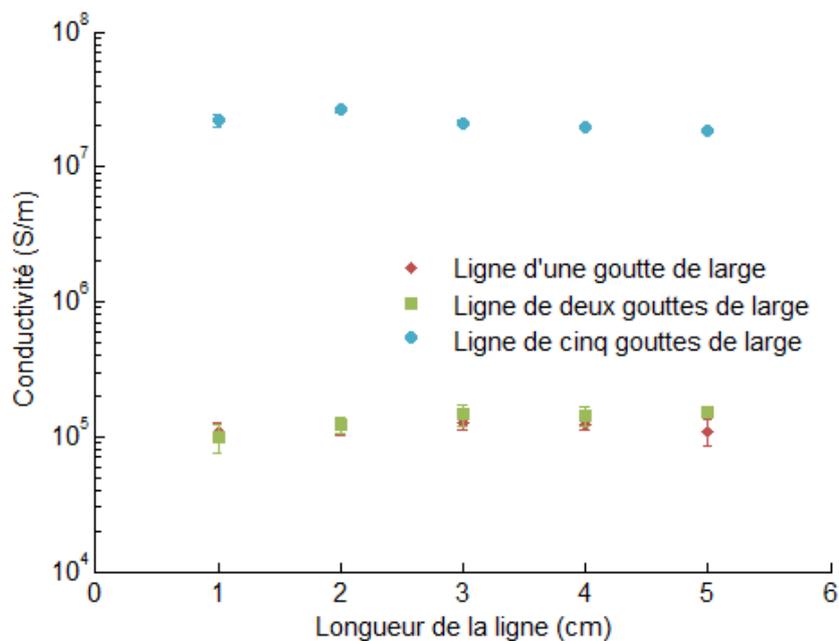


Figure V.15 : Conductivité des lignes imprimées en fonction de leur largeur et de leur longueur (ligne imprimée sur un support à 30°C)

V.2.2- Effet du recuit sur les lignes imprimées

Le recuit thermique a un impact important sur la répartition en taille des nanoparticules d'argent contenue dans l'encre. La Figure V.16 représente la taille des particules dans la largeur de différentes lignes : deux lignes imprimées à 30°C et à 120°C et deux lignes imprimées à 30°C et 120°C et ayant subi un recuit d'une heure à 150°C. Compte tenu des écart-types, la taille des particules est homogène dans la largeur de la ligne. La taille des particules a tendance à augmenter légèrement avec le recuit. Par contre, la température du support a un impact plus important sur la taille des particules.

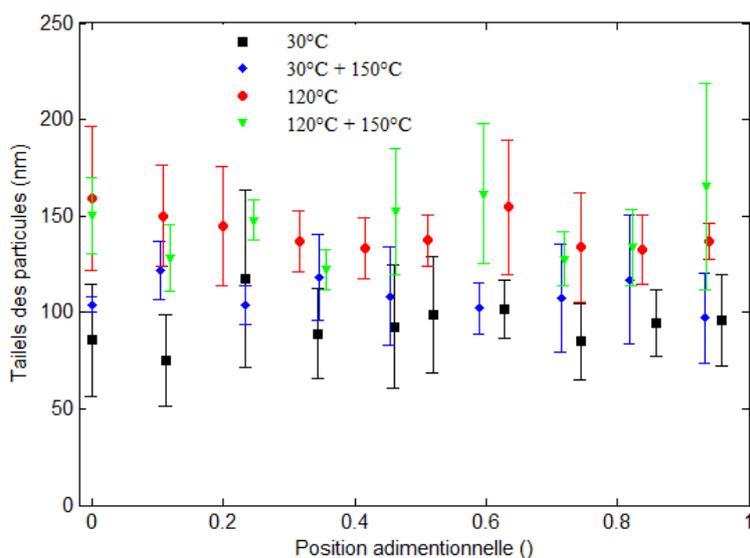


Figure V.16 : Répartition de la taille des particules sur la largeur des lignes imprimées à différentes températures. Les points à 30°C et 120°C correspondent à des lignes imprimées sur un support de 30°C ou 120°C et sécher à l'air libre. Les points à 30°C + 150°C et 120°C + 150°C correspondent à des lignes imprimées sur un support à 30°C ou 120°C et recuit pendant 1 heure à 150°C.

La conductivité des lignes est conditionnée par le recuit subi. Pour un souci de comparaison, toutes les lignes présentées dans ces travaux ont eu un recuit identique (recuit thermique 1h à 150°C). Il serait intéressant d'observer les nanoparticules d'argent à différents temps et températures de recuits pour déterminer l'effet du recuit sur ces dernières. La Figure V.17 est constituée de photographies prises par un canon à émission de champ (FEG) au centre de lignes ayant subi différents recuits.

À température ambiante, les nanoparticules d'argent sont bien distinctes les unes des autres contrairement aux nanoparticules ayant subi un recuit long de 5 heures à 180°C. En effet, dans ces conditions, toutes les nanoparticules ont fusionné avec une ou plusieurs particules voisines formant ainsi des continus métalliques. Les nanoparticules ayant subi le recuit d'une heure à 150°C, ont un aspect intermédiaire : quelques particules ont fusionné mais les contacts restent fins. Cela a une incidence directe sur la conductivité car, comme le montre la Figure V.18, plus le recuit est intense, plus les résistances de contact entre particule sont affaiblies et plus la conductivité est élevée. Les lignes d'une seule goutte de large sont extrêmement sensibles au recuit : trois décades séparent la conductivité des lignes sans recuit des lignes avec un recuit d'1 heure à 150°C.

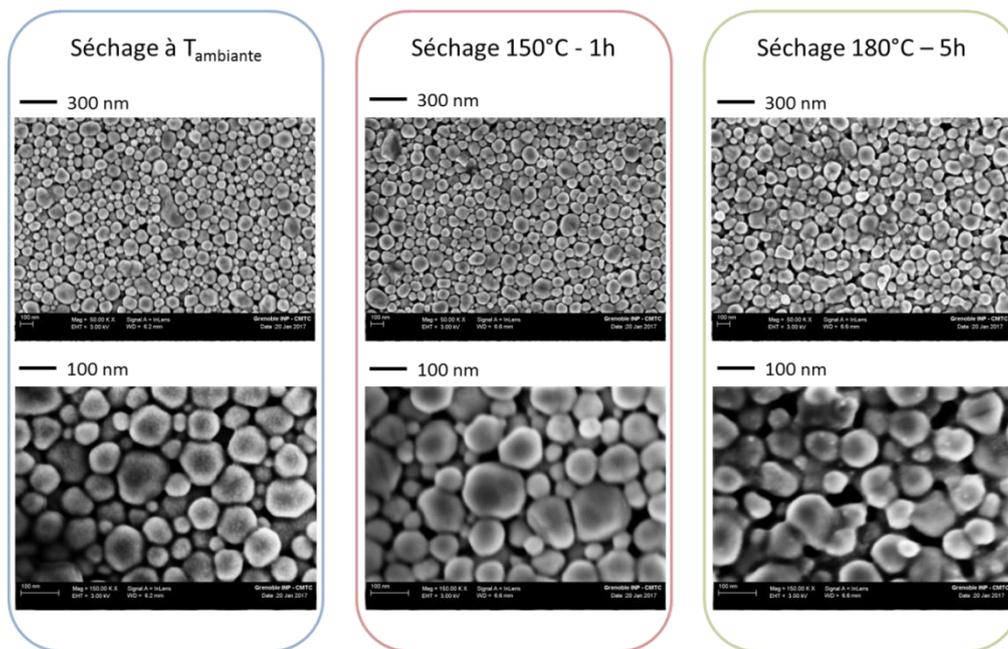


Figure V.17 : Photographie prise au FEG de carré d'encre imprimée ayant subi différents recuits thermiques

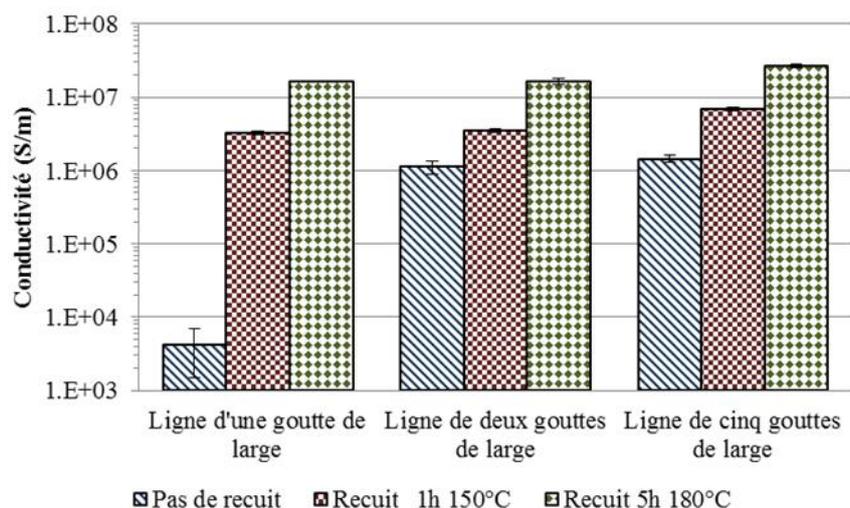


Figure V.18 : Influence du recuit sur la conductivité des lignes imprimées

V.3- Préconisation pour augmenter la conductivité des lignes imprimées

Augmenter l'intensité du recuit est une solution efficace pour augmenter la conductivité mais il peut exister des contraintes notamment lié au support ne permettant pas de modifier ce traitement. Pour obtenir la meilleure conductivité possible sans modifier le recuit, deux préconisations peuvent être formulées :

- Pour les lignes extrêmement fines d'une goutte de large, il est primordial d'imprimer sur un support conditionné en température. La température doit être identifiée comme celle limitant au maximum le déploiement de l'effet coffee-ring. Dans le cas de l'encre SicrysTM I30EG-1, la température de 20°C a été identifiée comme optimum pour permettre l'obtention d'un profil homogène ne présentant pas de *coffee ring* et pour ainsi maximiser les niveaux de conductivité électrique obtenus.
- Pour des lignes plus larges, l'impact du profil sur les niveaux de conductivités électriques obtenus s'est révélé nettement moins important. Si le dispositif final le permet, augmenter la largeur de la ligne permet d'accroître sa conductivité.

Dans le cas des lignes, la méthode la plus simple consiste à imprimer des lignes en plusieurs passages, c'est-à-dire imprimer plusieurs fois de suite la ligne sur elle-même. L'augmentation de la quantité de matériaux conducteurs par unité de surface impliquera une augmentation de la section et une diminution de la résistance. Au global, cela se traduira par une augmentation de conductivité (cf. paragraphe V.1.1.3). L'inconvénient de cette technique est la mauvaise définition de la ligne. En effet, imprimer plusieurs fois de suite une ligne sur elle-même favorise l'étalement de cette dernière. Néanmoins, il est possible d'augmenter la quantité d'argent dans une ligne sans modifier sa largeur

grâce à une méthode originale : imprimer une ligne avec un fort effet *coffee ring* pour la remplir ensuite avec de l'encre.

Cette méthode a été mise en œuvre au cours de ces travaux de thèse. Elle est divisée en quatre étapes :

- (i) Une ligne constituée de trois gouttes de large est imprimée sur un support à 120°C. Cette ligne présentera un profil très prononcé en forme de gouttière.
- (ii) Un temps d'attente de 20 minutes est respecté pour laisser la ligne sécher.
- (iii) Une autre ligne, constituée d'une seule goutte dans sa largeur, est imprimée à température ambiante au centre de la première ligne (Figure V.19). Cette étape peut être réalisée plusieurs fois.
- (iv) Un recuit d'une heure à 150°C est appliqué au motif imprimé.

Quatre lignes différentes sont imprimées en effectuant l'étape (iii) zéro fois (ligne témoin), une fois, deux fois et trois fois. Le Tableau V.12 représente les profils 2D de ces lignes et la Figure IV.1 donne les conductivités électriques correspondantes. Il apparaît que plus la ligne jouant le rôle de réservoir est remplie d'encre, plus la conductivité est importante. Une différence de 10%, 32% et 36% entre la conductivité de la ligne témoin et respectivement les lignes d'une, deux et trois couches est observée. Il est donc très intéressant de remplir la ligne réservoir avec deux impressions successives d'une ligne d'une goutte de large. Le gain de conductivité est moins important lorsque l'on imprime une troisième fois la ligne d'une goutte de large.

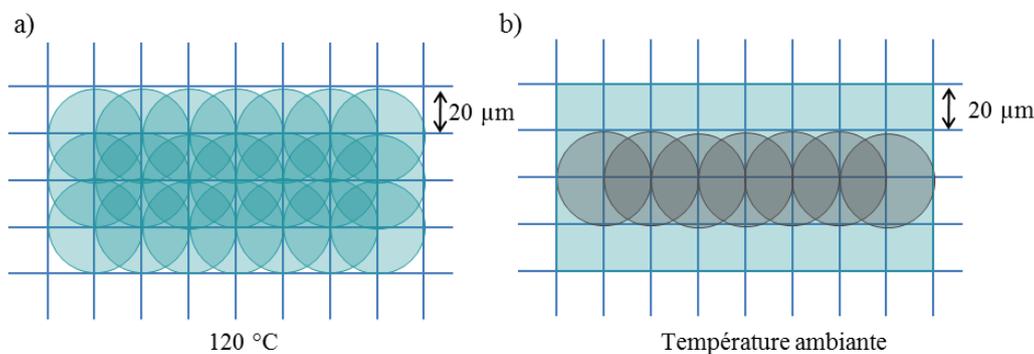


Figure V.19 : Représentation de (a) l'impression d'une ligne de trois gouttes de large sur un support à 120°C, et de (b) l'impression d'une ligne d'une goutte de large à température ambiante au centre de la première ligne sèche

Tableau V.12: Profil 2D des lignes de trois gouttes de large imprimées avec 0, 1, 2 et 3 lignes d'une goutte de large.

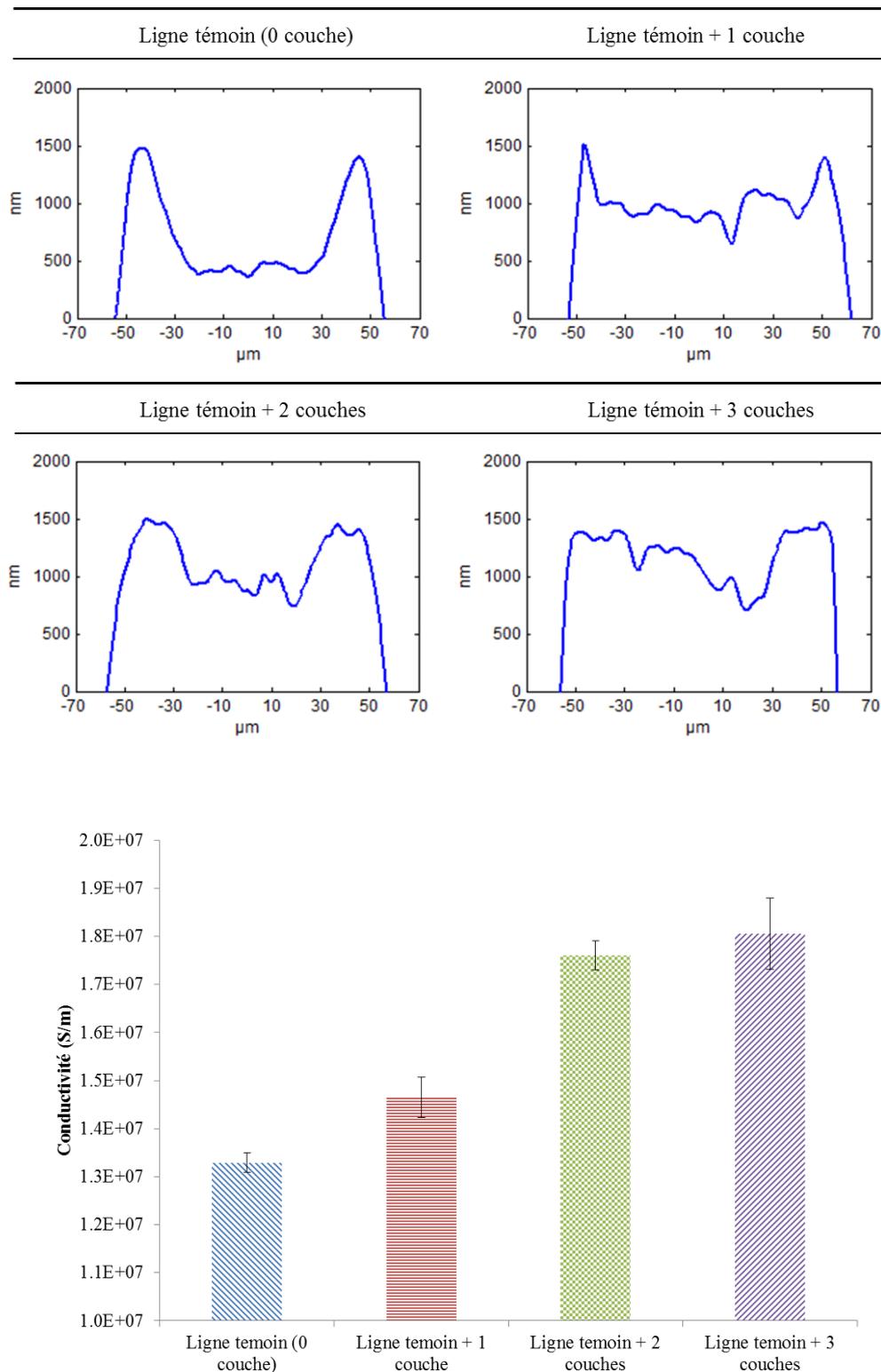


Figure IV.1 : Conductivité des lignes en fonction de leur remplissage

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'imprimer avec le procédé jet d'encre de fines pistes conductrices (largeur des pistes < 100 μm) présentant une conductivité électrique élevée. L'espacement de gouttes, la tension appliquée à l'élément piézoélectrique de la tête jet d'encre, la fréquence maximale d'éjection et la température du support ont été étudiés et leur influence sur le profil et la conductivité électrique des lignes produites identifiée.

L'influence de l'espacement entre les gouttes n'est pas significative sur le profil des lignes mais se révèle importante sur la régularité de la ligne et sa conductivité. Les gouttes imprimées ont un diamètre d'environ 40 μm une fois sèche. Deux espacements de gouttes ont été identifiés comme optimaux : 20 μm et 30 μm . L'espacement de gouttes de 30 μm permet d'obtenir des lignes continue avec une largeur régulière. Cependant, les lignes imprimées avec un espacement de gouttes de 20 μm présentent une conductivité 70% supérieure à celle imprimées avec un espacement de gouttes de 30 μm . Le défaut de ces lignes est la présence de renflement dans la largeur des lignes à intervalle régulier. Ainsi, l'espacement de gouttes de 20 μm est optimum pour obtenir la meilleure conductivité et a été choisi pour les impressions de ce chapitre mais l'espacement de goutte de 30 μm s'impose quand il est nécessaire de réduire le risque de court-circuit et d'avoir des lignes peu distantes les unes des autres.

L'optimisation de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique de la tête jet d'encre a été étudiée. Ce paramètre influence fortement la vitesse d'éjection et le volume de la goutte éjecté. Cependant, l'influence de cette tension n'est pas significative sur le profil et la conductivité de la ligne. Il est plus intéressant de choisir la tension appliquée à l'élément piézoélectrique en fonction de la qualité d'éjection plutôt qu'en fonction de la conductivité de la ligne.

L'influence de la fréquence maximale d'éjection sur la conductivité des lignes dépend de la température du support. En effet, à faible température (30°C), la conductivité augmente fortement quand la fréquence maximale augmente alors qu'à haute température (120°C), l'évolution est inverse : la conductivité diminue faiblement avec l'augmentation de la fréquence maximale d'éjection. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le réel impact de la fréquence maximal d'éjection.

La température du support est un paramètre influençant fortement le profil et la conductivité des lignes. Seule la température de support de 20°C permet d'obtenir un profil homogène. Les lignes imprimées sur des supports à température plus élevée présente toute un profil révélateur de l'effet *coffee ring*. La conductivité des lignes augmente légèrement avec la température du support car plus la température est élevée, plus l'encre commencera à recuire pendant son séchage. De plus, la conductivité de la ligne d'une goutte de large à 20°C est en moyenne 131% supérieure à celle des

mêmes lignes imprimées à des températures supérieures. Les lignes imprimées avec un support conditionné à 20°C présente un niveau de conductivité similaire aux lignes imprimées constituées de cinq gouttes de large. Cela montre l'importance de l'homogénéité du profil pour les lignes fines. La même conductivité est atteinte grâce à un profil homogène et ceci, avec cinq fois moins d'encre. Caractériser les échauffements de la piste lors du passage d'un courant pourrait permettre une meilleure compréhension de l'influence de la forme du profil sur la conductivité. Une caméra infra-rouge permettrait de visualiser les zones préférentielles du passage du courant. À cause d'une précision insuffisante des caméras infra-rouges disponibles pour les travaux de cette thèse, ces mesures n'ont pas pu être effectuées.

Enfin, une idée originale a été testée pour augmenter la conductivité des lignes tout en gardant la même largeur. L'effet *coffee ring* permet d'imprimer des lignes en forme de gouttière ayant la fonction de réservoir qui peuvent ensuite être remplies par de l'encre une fois sèche. Cette méthode permet d'obtenir une conductivité 32% supérieure à la ligne réservoir seule avec seulement 1.6 fois plus d'encre tout en gardant la finesse de la ligne.

Bibliographie

- Duineveld, P.C., 2003. The stability of ink-jet printed lines of liquid with zero receding contact angle on a homogeneous substrate. *J. Fluid Mech.* 477. doi:10.1017/S0022112002003117
- Gao, L., McCarthy, T.J., 2006. Contact Angle Hysteresis Explained. *Langmuir* 22, 6234–6237. doi:10.1021/la060254j
- Soltman, D., Subramanian, V., 2008. Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect. *Langmuir* 24, 2224–2231. doi:10.1021/la7026847

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail de thèse était d'appréhender et d'optimiser la production de fines pistes conductrices fabriquées grâce au procédé jet d'encre à partir d'encre conductrices contenant des nanoparticules d'argent. L'enjeu majeur de ce travail résidait dans l'obtention de morphologies homogènes pour les motifs imprimés, garantissant ainsi une homogénéité des propriétés électriques résultantes. En jet d'encre, les encres mises en œuvre étant très fluides, la phase de séchage est complexe et généralement sujette aux phénomènes de transfert de matière comme l'effet *coffee ring*. Ce phénomène est un obstacle considérable à l'obtention de profil homogène puisque qu'il conduit à une accumulation de matière, fonctionnelle dans notre cas, sur la périphérie des motifs imprimés. Cet effet trouve son origine dans l'hétérogénéité du flux d'évaporation présent sur la surface de la goutte. Pour produire de fines pistes conductrices performantes et présentant des propriétés de conduction homogène en jet d'encre, une stratégie en trois temps a été adoptée :

- (1) Étude de l'éjection et du séchage de gouttelettes individuelles (chapitre III) ;
- (2) Modélisation des flux à l'intérieur de la goutte picovolumétrique pendant la phase de séchage (chapitre IV) ;
- (3) Étude des propriétés morphologiques et électriques de lignes imprimées en jet d'encre (cas de gouttes juxtaposées) (chapitre V).

Les résultats principaux obtenus dans cette thèse sont résumés sur la Figure VI.1.

La première phase (**chapitre III**) du projet qui s'est concentrée particulièrement sur l'étude de la phase d'éjection et de séchage des gouttes jet d'encre a permis d'optimiser les paramètres d'impression pour garantir une éjection stable et affranchie de la formation de gouttes satellites. La température du support, identifiée comme paramètre clé dans la littérature pour contrôler l'effet *coffee ring*, a été modifiée pour pouvoir caractériser son influence sur le profil des gouttes picovolumétriques obtenu après séchage. Quatre indices spécifiquement élaborés pour décrire la distribution verticale et radiale des particules ont été définis. L'apparition des flux de Marangoni suite à l'augmentation de la température du support n'a pas été observée au sein des gouttes picovolumétriques considérées dans cette étude, comme le présumait de nombreuses études étudiant les phénomènes à l'échelle microvolumétrique. Ces flux, lorsqu'ils prennent place, peuvent contrer les flux capillaires à l'origine du *coffee-ring* et aboutir à des profils de goutte plus homogènes. Les essais expérimentaux menés dans cette étude ont au contraire révélé une intensification de l'effet *coffee-ring* avec l'augmentation de la température du support. Cette observation conduit à confirmer que les flux de Marangoni sont inexistantes au sein des systèmes de gouttes picovolumétriques étudiées. La proposition d'une théorie basée sur la résultante des forces à l'origine de la formation du flux capillaire (force motrice lié à la vitesse d'évaporation du solvant et force de frottement lié à la viscosité) est énoncée pour justifier l'évolution du profil des gouttes obtenue en fonction de la température.

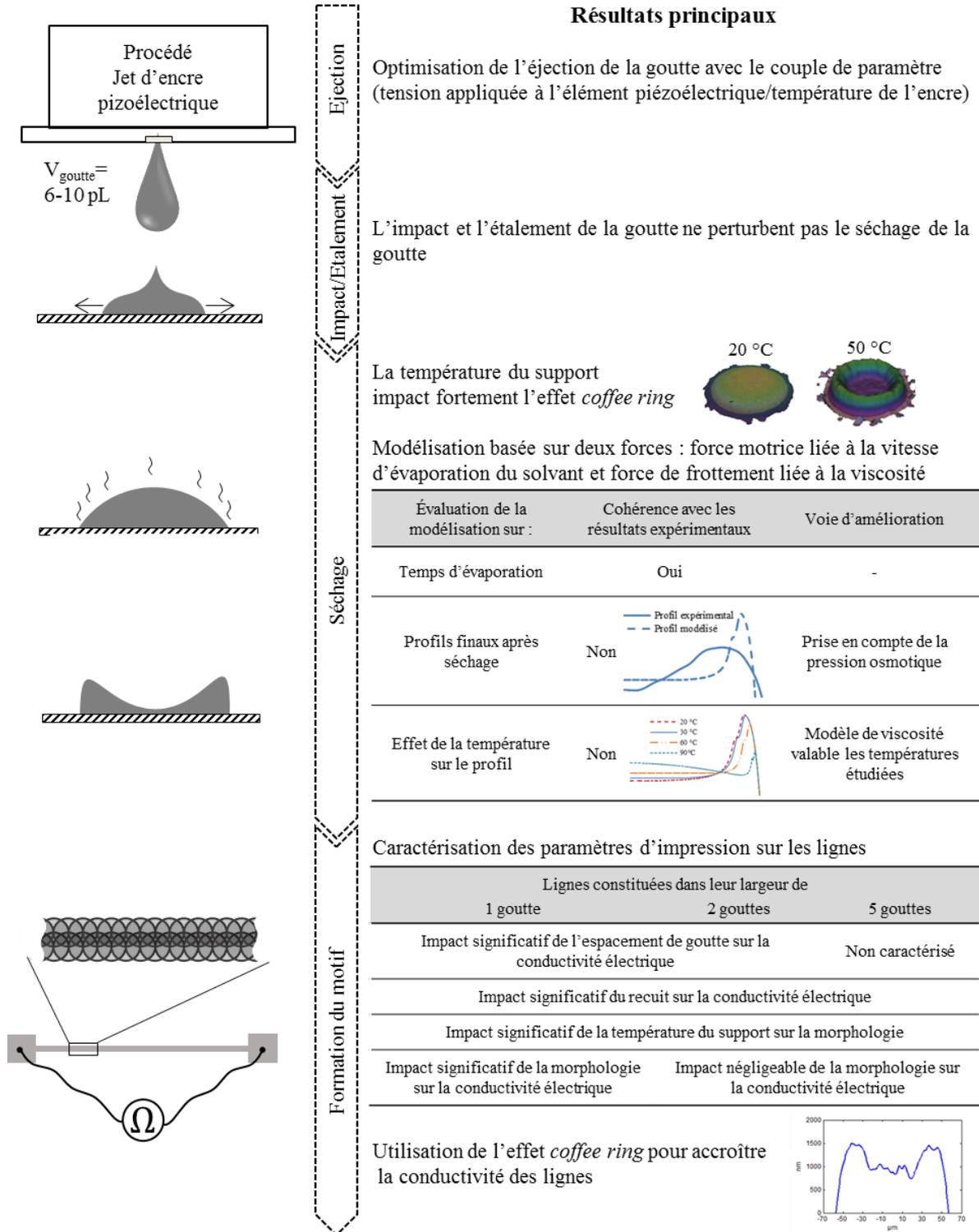


Figure VI.1 : Schéma récapitulant les résultats principaux

La deuxième phase de ce travail (**Chapitre IV**), qui s'est concentrée sur la modélisation de la phase de séchage, a permis de déterminer que l'historique de gouttes d'éthylène glycol éjectées par le procédé jet d'encre (température d'éjection, énergie cinétique transmise, phase d'étalement) n'impactait que de manière négligeable la phase de séchage. La théorie énoncée au chapitre III a été déployée pour modéliser le séchage des gouttes picovolumétriques. Ainsi, une caractérisation précise de la viscosité et de la vitesse d'évaporation du solvant a été réalisée. La viscosité suit une loi de Krieger-Dougherty en fonction de la concentration en argent et une loi d'Arrhenius en fonction de la température. L'étude, basée sur l'évolution de la vitesse d'évaporation du solvant en fonction du rayon de la goutte, permet d'affirmer que c'est l'évaporation sur les bords de la goutte qui gouverne l'évaporation dès que le rayon est inférieur à 5 mm. Le modèle d'évaporation implémenté dans l'algorithme permettant de modéliser le séchage utilise donc des équations issues de la littérature qui décrivent l'évaporation en fonction du rayon de la goutte. Pour évaluer le fonctionnement de l'algorithme, des modélisations simplifiées ont été mises en place (séchage sans aucun flux / séchage avec un flux maximal). Les vitesses d'évaporation issues de ces modélisations simplifiées sont cohérentes avec les vitesses expérimentales pour une plage de rayon allant de 20 μm à 5 mm. Ainsi, grâce à ce modèle, il est possible de prédire le temps d'évaporation d'une goutte d'encre à 30°C en utilisant ces modélisations simplifiées avec une erreur estimée inférieure à 33%, ce qui peut être utile pour dimensionner des systèmes de séchage.

La modélisation permettant de dimensionner les flux à l'intérieur de la goutte a été mise en place pour prédire le profil final obtenu après séchage des gouttes picovolumétriques à 30°C. Les profils modélisés présentent bien un bourrelet en périphérie, révélateur de l'effet *coffee-ring* dû au flux capillaire. Cependant, les profils obtenus par modélisation ne correspondent pas complètement aux profils observés expérimentalement ($\Delta R_{0,5} = 8.4\%$). Une hypothèse probable pouvant expliquer l'origine de ce décalage réside dans l'absence de prise en compte de la pression osmotique dans l'algorithme développé.

Pour élargir le champ d'action de la modélisation, l'influence de la température sur le profil final après séchage a été testée. Le profil modélisé en fonction de la température n'évolue pas de manière conforme aux essais expérimentaux. Par exemple, pour une température de 20°C, un profil homogène (type créneau) sans effet *coffee ring* a été enregistré expérimentalement alors que le profil modélisé présente un important bourrelet suggérant que les forces de viscosité ne sont pas suffisantes dans nos systèmes pour s'opposer au flux capillaire. Si l'étude est étendue à une plage de températures comprises entre 20°C et 90°C, une diminution de l'effet *coffee ring* est constatée avec l'augmentation de la température contrairement aux observations expérimentales. Outre l'absence de l'impact de la pression osmotique, une nouvelle limite de l'algorithme développé apparaît car ce dernier prend en compte uniquement le comportement de la viscosité à 30°C quelle que soit la température mise en jeu. Or, la viscosité n'évoluera pas de manière similaire pour toutes les températures considérées. Pour des

températures plus élevées, les particules d'argent vont s'agréger plus rapidement modifiant les paramètres de la loi de Kriger-Dougherty.

La dernière phase de cette étude (**Chapitre V**), qui s'est concentrée sur l'analyse et l'identification de corrélations entre les aspects morphologiques et de performances des pistes conductrices produites, a permis d'aboutir à davantage de contrôle de l'effet *coffee ring*. Le Tableau VI.1 synthétise les principaux résultats obtenus dans ce chapitre. L'influence des paramètres d'impression sur les caractéristiques des pistes conductrices a été testée sur des lignes d'une et deux gouttes de large sauf pour l'influence de la température du support qui a été testée sur des lignes d'une, deux et cinq gouttes de large. L'espacement entre deux gouttes consécutives est un paramètre important concernant la conductivité des lignes car il impacte directement la quantité de matériaux conducteurs déposés par unité de surface. Un espacement trop faible ($\leq 20\mu\text{m}$) induit la présence de renflements modifiant la largeur de la ligne. Un espacement plus élevé ($30\mu\text{m}$) permet d'éviter ces renflements mais implique une baisse de conductivité de 41%.

Pour un espacement de gouttes fixé, le paramètre prédominant permettant de contrôler la morphologie des lignes est la température du support. Comme pour les profils de goutte, la température de 20°C permet l'obtention d'un profil homogène sans effet *coffee ring*. La qualité de l'homogénéité du profil se répercute directement sur le niveau de conductivité électrique pour les lignes constituées d'une goutte de large : la conductivité des lignes imprimées sur un support à 20°C présentant un profil homogène présente une conductivité 130% en moyenne supérieure aux conductivités des lignes imprimées sur des supports aux températures comprises entre 30°C et 120°C . En revanche, dès que la ligne est constituée de plus de deux gouttes de large, la forme du profil a un impact nettement moins significatif sur la conductivité électrique.

Une utilisation originale de l'effet *coffee ring* a également été mise en évidence dans ce chapitre. L'effet *coffee-ring* observé à haute température du support a été utilisé pour générer une ligne de 3 gouttes de large ayant la forme d'une gouttière. Une ligne d'une goutte de large a ensuite été imprimée au centre de la gouttière ainsi formé pour obtenir un profil global homogène. Les résultats sont encourageants car la conductivité électrique de la ligne a pu être augmentée de 32% sans modifier la largeur de ligne. Avec cette stratégie, une quantité d'encre 1.6 fois plus élevée a été déposée. Il serait intéressant de tester cette méthode sur des lignes d'une goutte de large étant donné que l'homogénéité du profil impacte fortement la conductivité pour ces lignes. Il faudrait utiliser une tête jet d'encre capable de projeter des gouttelettes d'un picolitre pour imprimer la dernière ligne.

Tableau VI.1 : Résultats de l'influence des paramètres procédés sur le profil et la conductivité des lignes imprimées

Paramètres procédé	Impact sur la morphologie	Impact sur la conductivité électrique σ
Espacement de gouttes (E_G)	La largeur des lignes \nearrow avec E_G Présence de renflements quand E_G trop faible ($\leq 20\mu\text{m}$) Modification non significative du profil	$\sigma \nearrow \nearrow$ quand $E_G \searrow$ $\sigma_{20\mu\text{m}} = 1.7 \cdot \sigma_{30\mu\text{m}}$
Tension appliquée à l'élément piezoélectrique	Influence non- significative	Influence non- significative
Fréquence maximale d'éjection (F_{max})	Non caractérisé	Quand T_{Support} élevée (120 °C) : $\sigma \searrow$ faiblement quand $F_{\text{max}} \nearrow$ Quand T_{Support} faible (30°C) : $\sigma \nearrow \nearrow$ quand $F_{\text{max}} \nearrow$
Température du support (T_{Support})	Influence négligeable sur la largeur de la ligne Forte influence sur le profil : 20°C, profil homogène 30-90°C, l'effet <i>coffee ring</i> \nearrow quand $T_{\text{Support}} \nearrow$ 100-120°C, la hauteur des bords \searrow , la hauteur du centre \nearrow	$\sigma \nearrow$ quand $T_s \nearrow$ Pour les lignes d'une goutte de large, $\sigma_{20^\circ\text{C},1\text{gtte}} > \sigma_{T_s>20^\circ\text{C},1\text{gtte}}$ et $\sigma_{20^\circ\text{C},1\text{gtte}} = \sigma_{20^\circ\text{C},5\text{gttes}}$ → Le profil des lignes a un fort impact sur σ pour les lignes d'une goutte de large
Recuit thermique (R_{therm})	Non caractérisé	$\sigma \nearrow$ quand $R_{\text{therm}} \nearrow$

\nearrow : augmente ; \searrow : diminue ; $\nearrow \nearrow$ augmente fortement

En définitive, l'ensemble du travail effectué dans cette étude permet une compréhension accrue des mécanismes mis en jeu lors de l'impression d'encre à base de nanoparticules d'argent en jet d'encre. Les résultats présentés permettent de mieux appréhender et d'optimiser la production de fines pistes conductrices performantes et homogènes en jet d'encre. Cette problématique incontournable pour le développement en masse de dispositifs électroniques bas coût mettant en œuvre l'électronique imprimée est essentielle. En effet, la production de fines pistes pour connecter ou alimenter les différents dispositifs est cruciale et impacte l'ensemble des domaines d'application de l'électronique imprimée comme l'énergie, la métrologie, l'affichage ou encore le biomédical.

Pour compléter ce travail, il serait extrêmement pertinent d'approfondir davantage le développement du modèle proposé pour simuler le séchage des gouttes picovolumétriques. En effet, l'algorithme développé ne permet pas de prédire avec une parfaite adéquation le profil expérimental obtenu après séchage des gouttes et n'est valable que pour une température précise de travail. Pour améliorer la fidélité du modèle aux essais expérimentaux, la prise en compte de la pression osmotique est essentielle. Cette pression, dépendante des interactions entre les particules, peut ralentir leur

mouvement et donc l'apparition de l'effet *coffee ring*. Ainsi, les profils de gouttes modélisés après séchage qui intégreraient la notion de pression osmotique s'avèrerai forcément plus proche des profils expérimentaux. De même, les équations utilisées dans la modélisation du séchage ne sont pas cohérentes pour être utilisée à une température différente de 30°C puisque le modèle est déduit de mesures de viscosité effectuées à cette température. Pour des températures plus élevées, l'agrégation des particules se produira plus rapidement, modifiant la concentration critique et la viscosité intrinsèque dans la loi de Kriger-Dougherty. Pour remédier à ce problème, il faudrait implémenter un modèle plus complet prenant en compte le comportement de la viscosité à différentes températures. Un algorithme prenant en compte la pression osmotique et le comportement de la viscosité à plusieurs températures pourrait prédire plus justement le profil de la goutte pendant l'ensemble de la phase de séchage.

Cette modélisation pourrait également être adaptée, dans un premier temps, aux lignes constituées d'une goutte de large. Seule la géométrie du système serait modifiée ainsi que la quantité de matière initiale. Il faudrait préalablement vérifier que l'impact successif des gouttes pour former la ligne ne perturbe pas le séchage. Dans un deuxième temps, la modélisation pourrait s'étendre aux lignes constituées de plusieurs gouttes de large. Il faudrait néanmoins faire attention à l'état initial du profil de la ligne. En effet, à partir d'une certaine largeur, le profil initial ne pourrait plus être considéré comme un arc de cercle.

L'optimisation de l'homogénéité de la ligne et de sa conductivité a été réalisée sur un support peu rugueux ($R_a < 5\text{nm}$). Reproduire la même étude sur un support plus rugueux pourrait être intéressant pour par exemple envisager l'utilisation de supports papiers.

Récemment, certains développements visent à utiliser le procédé jet d'encre en combinaison avec un bras robotisé dans le but d'imprimer des objets en 3 dimensions. Pour s'inscrire dans cette démarche, il pourrait être pertinent de travailler sur l'impact de l'inclinaison entre la tête et le support. Une des problématiques serait une très bonne adéquation de l'énergie de surface du support avec la tension superficielle de l'encre pour éviter à la goutte de glisser.

Résumé français – French abstract

Ce travail de thèse est centré sur la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'impression d'encre à base de nanoparticules d'argent en jet d'encre dans le but d'optimiser la production de fines (<100 µm) pistes conductrices performantes et homogènes. L'impression jet d'encre se décompose en plusieurs étapes : l'éjection de gouttelettes picovolumétriques, l'impact sur le support, l'étalement et le séchage. La phase de séchage est une phase complexe sujette aux phénomènes de transfert de matière comme l'effet *coffee ring*. Cet effet, dû au flux capillaire qui induit un mouvement du centre vers les bords de la goutte, conduit la majorité des particules en suspension sur les bords du motif imprimé. L'objectif de ce travail est de décrire et de comprendre précisément les mécanismes qui opèrent et qui conduisent à ces effets de transfert de matière pour les limiter, voire les annuler et ainsi garantir la production de pistes conductrices fines et homogènes aux performances élevées. Pour atteindre cet objectif, trois axes de travail ont été développés: (i) Une première étude s'est concentrée sur l'analyse des différentes phases régissant la vie d'une goutte éjectée en jet d'encre. L'identification et l'optimisation des paramètres clés influençant la morphologie des gouttes jet d'encre après séchage ont été réalisées avec un focus particulier sur l'influence de la température du support. Quatre indices géométriques sont proposés pour caractériser quantitativement l'homogénéité du profil des gouttes produites. (ii) Une seconde partie du travail s'est spécifiquement concentrée sur la phase de séchage des gouttes picovolumétriques pour comprendre les phénomènes engagés. Une modélisation du séchage des gouttes est notamment proposée pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes de transfert de matière observés. (iii) Enfin, une dernière partie s'intéresse à la production par jet d'encre de fines lignes conductrices (cas de gouttelettes juxtaposées). Des corrélations entre la morphologie des lignes, celle des gouttes individuelles et les performances électriques seront établies afin de produire des systèmes optimisés.

Résumé anglais – English abstract

This thesis focuses on the understanding of the mechanisms involved in the inkjet printing of silver nanoparticles-based inks in order to optimize the manufacturing of thin (width <100 µm) conductive tracks with high and homogeneous performances. Inkjet printing can be divided into several phases: the ejection of picovolumetric droplets, the impact on the substrate, the spreading and the drying. The drying phase is a complex phase prone to particle migration phenomena such as *coffee ring* effect. This phenomenon, due to the capillary flow which implies a movement from the center to the edges of the drop, drives most of the suspended particles towards the edges of the printed patterns. The aim of this work is to describe precisely and understand the mechanisms which operate and lead to the transfer effects in order to limit or even eliminate them and guarantee the production of performing and homogenous fine conductive lines. To achieve this objective, three paths of investigation were developed: (i) a first axis deals with the study of the different phases of the droplet generation process. Parameters impacting the dried droplet morphology are identified and optimized with a focus on substrate temperature. Four geometrical indexes are designed to characterize quantitatively the dried droplet profile homogeneity. (ii) A second axis specifically studies the drying phase of picovolumetric droplet in order to understand the phenomena occurring during this phase. A modelling of droplet drying is set up in order to understand the forces influencing the matter transport. (iii) Finally, a last axis studies the print of thin conductive lines composed of several printed droplets partially superimposed. Correlations between line morphology, droplet morphology and electrical conductivity are established in order to produce optimized systems.