

UNIVERSITÉ DE LIMOGES
ÉCOLE DOCTORALE SI-MMEA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Année : 2015

Thèse N°

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux céramiques et traitements de surface

présentée et soutenue par

Marc SINGLARD

le 11 décembre 2015

**Optimisation de la formulation de
matériaux diélectriques en vue de la
fabrication de modules LTCC par
impression jet d'encre**

Thèse dirigée par **Martine LEJEUNE**

et **Anne AIMABLE**

JURY :

Fabrice ROSSIGNOL	Directeur de recherche, Université de Limoges	Président
Anne LERICHE	Professeure, Université de Valenciennes	Rapporteuse
Philippe TAILHADES	Professeur, Université Paul Sabatier	Rapporteur
Martine LEJEUNE	Professeure, Université de Limoges	Examinatrice
Anne AIMABLE	Maître de Conférences, Université de Limoges	Examinatrice
Francis CAMBIER	Directeur général, BCRC	Examineur
Chrystelle DOSSOU-YOVO	Ingénieure, Ceradrop	Invitée

Remerciements

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté de jeter un oeil critique sur mon travail : s'en est suivi des discussions fortes intéressantes et riches d'enseignements pour moi.

Ce travail, bien que renseigné sous mon nom propre, est le fruit du travail de nombreuses personnes. Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directrices de thèse, Martine et Anne, qui m'ont fourni beaucoup de conseils (et beaucoup de temps!). Ce fut pour moi des directrices exceptionnelles et ce manuscrit ne serait pas ce qu'il est sans elles. Je voudrais aussi remercier particulièrement les membres de Ceradrop qui m'ont accompagné, de la formulation de l'encre jusqu'à la caractérisation des dépôts : Chrystelle DOSSOU-YOVO, Marion MOUGENOT, Eloi BEAUDROUET ainsi que Marc BESSAUDOU qui m'a préparé les additifs dont j'ai eu besoin.

Je dis un grand merci à François LEQUEUX, directeur scientifique de l'ESPCI, avec lequel j'ai pu avoir une discussion à propos du séchage de gouttes de suspension au moment où je m'apprêtais à démarrer l'étude. Je remercie aussi Corinne DEJOURS et Jean-Luc LACHAUD, de l'IMS de Bordeaux, qui m'ont invité dans leur laboratoire pour deux journées d'expérimentation sur les ondes acoustiques de surface : sans eux, les dernières pages de ce manuscrit n'existeraient pas.

Je remercie mes collègues de bureau, Olivia DE-LOS-COBOS, Julien GRAFFION, Achraf NOUREDDINE, Romain TRIHAN, Hervé GOURE DOUBI, Mickaël CHAMBON et Aurélien VIVET, avec lesquels j'ai successivement passé de très agréables moments, studieux, d'entre-aide et de rigolade.

Je remercie aussi les membres du laboratoire qui m'ont formé sur les différentes expérimentations : Marguerite BIENA pour la rhéologie, Julie CORNETTE pour la spectroscopie infrarouge, Yann LAUNAY pour la microscopie électronique, Mickaël CHAMBON pour le broyeur, la sédimentation et la tension de surface, Aurélien VIVET pour le protocole de mesure du taux de dispersant adsorbé, Nicolas TESSIER-DOYEN pour l'interférométrie, Sandra BLANCHET pour la spectrométrie d'émission optique, Bertrand LARODIE pour l'utilisation des fours.

Je n'oublie pas que j'ai eu le plaisir d'encadrer des étudiants de l'École Normale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges au cours de leurs projets portant sur ce sujet

de thèse. Pour les projets 241 (maintenant 441) je nomme Katia SERRET, Hélène PABLO, Benjamin COTILLARD, Marion SCHIMDT, Lamyaa LAOU, Yohann PARISSE, Cyril DUBRAY, Pierre-Yves GOURSSIES, Maxime FICHEUX, Aurélie DARD, Audrey GARANGER, Vincent CHEVALIER, Valentine GLATTARD, Yoan BERTRAND, Florent GAUTIER, Agathe BRODU, Dervis ANAHTAR, Maddly FAURIE, Nabil BRADY, Anthony NARAT, Hélène POIRON et Yuan YI. Maëlle JARDOT et Marine VALON ont réalisé leur projet de fin d'étude sur mon sujet ce qui m'a permis de clarifier à moi même certains points, car il a bien fallu sortir la tête du guidon! Ces étudiants ont abattu un travail considérable et m'ont permis de naviguer agréablement entre expérimentation et encadrement.

Le travail de thèse a été un peu plus léger grâce aux pauses déjeuner en compagnie de Nadia HOUTA, Céline MARTIAS, Laureline KILMAN, Fabien MARTENOT (avec qui j'ai pas mal pédalé dans les collines limousines et effectué de nombreuses parties de billard!), Quitterie MONEGIER DU SORBIER et Caroline MATRINGE. Je ne compte plus le nombre de mots croisés que nous avons pu faire, ni le nombre de chiens abandonnés qu'elles ont voulu me faire adopter.

Je souhaite également remercier ma famille qui s'est toujours intéressée par mes travaux, en dépit de leur relative complexité.

Je réserve enfin une place tout particulière pour Morgane, avec qui je partage ma vie depuis un an avant le début de cette thèse, est qui fut pour moi une source de plaisir et de réconfort permanente.

Cette thèse ainsi accompagnée fut un réel plaisir à façonner. Encore merci à tous!

Table des matières

Introduction générale	6
Chapitre 1 : L'impression jet d'encre : une technologie de rupture pour la fabrication de modules LTCC	10
1.1 Les modules céramiques cofrittés à basse température	11
1.1.1 Présentation générale	11
1.1.2 Nature des matériaux	13
1.1.2.1 Matériaux conducteurs	13
1.1.2.2 Matériaux diélectriques	14
1.1.3 Procédés de mise en forme	16
1.1.4 Traitements thermiques : déliantage et cofrittage	18
1.2 L'impression jet d'encre appliquée à la fabrication des modules LTCC	21
1.2.1 L'impression jet d'encre en tant que technique de fabrication numérique de pièces céramiques 3D	21
1.2.1.1 Le procédé en jet continu (CIJ)	21
1.2.1.2 Le procédé de goutte à la demande (DOD)	22
1.2.2 Atouts de l'impression jet d'encre pour la fabrication de modules LTCC	23
1.3 Spécificités des encres céramiques requises pour la mise en œuvre de couches diélectriques par impression jet d'encre	24
1.3.1 Contraintes imposées aux encres en terme d'éjectabilité	24
1.3.2 Spécifications des encres requises pour le procédé d'impression jet d'encre	27
1.3.2.1 État de l'art sur les encres céramiques développées pour l'impression jet d'encre 3D	29
1.4 Conclusion	38
Chapitre 2 : Étude du comportement de la poudre diélectrique en suspension en milieu aqueux et tests préliminaires de dispersion	39
2.1 Introduction	40
2.2 Propriétés physico-chimiques de la poudre diélectrique	40
2.2.1 Détermination de la composition chimique de la poudre diélectrique	40
2.2.2 Caractérisation de la morphologie et de la granulométrie de la poudre diélectrique	43
2.3 Comportement de la poudre diélectrique en milieu aqueux	45
2.3.1 Interface solide-liquide dans une suspension colloïdale aqueuse	45

2.3.2	Effet du pH du milieu sur l'hydrolyse des particules	48
2.4	Broyage à faible taux de charge	49
2.4.1	Efficacité du broyage à faible taux de charge et analyse des mécanismes d'hydrolyse de la poudre en milieu aqueux au cours du broyage	50
2.4.2	Évolution de la taille des particules au cours du broyage	53
2.5	Étude de la dispersion d'une suspension broyée, chargée à 3 % volumique	53
2.5.1	Caractéristiques des différents dispersants testés	54
2.5.2	Titration de dispersants de type polyélectrolytes	54
2.5.3	Titration des dispersants contenant des sulfates	57
2.5.4	Influence du poids moléculaire et de la neutralisation des dispersants polyélectrolytiques sur la charge de surface	59
2.5.5	Influence de la surface spécifique sur la charge de surface	61
2.6	Conclusion	62

Chapitre 3 : Étude des mécanismes physico-chimiques au cours de l'étape de fragmentation des poudres et incidence sur la stabilité des suspensions 64

3.1	Introduction	65
3.2	Les mécanismes de fragmentation	65
3.2.1	Théories générales de la fragmentation	65
3.2.2	Broyeur à attrition	66
3.2.2.1	Présentation	66
3.2.2.2	Théorie énergétique du broyeur à attrition	67
3.3	Étude de l'influence des conditions de broyage sur la broyabilité et la stabilité de la suspension	70
3.3.1	Paramètres de broyage	70
3.3.2	Incidence du dispersant sur la broyabilité de la suspension	71
3.3.3	Usure des corps broyants	73
3.3.4	Modification de la viscosité au cours du broyage	75
3.3.5	Obtention d'une suspension respectant les spécifications	76
3.4	Relargage d'espèce et adsorption/désorption du polycarboxylate de potassium au cours du broyage	78
3.5	Étude des mécanismes d'adsorption du polycarboxylate de potassium à la surface de la poudre	81
3.6	Stabilité temporelle des suspensions	87
3.7	Incidence du broyage sur les caractéristiques diélectriques du matériau	88

3.7.1	Incidence du broyage sur les mécanismes de densification de la poudre	88
3.7.2	Incidence de l'étape de broyage sur la rigidité diélectrique de la poudre	90
3.8	Conclusion	91

Chapitre 4 : Formulation de l'encre et dépôt de plans diélectriques

4.1	Introduction	95
4.2	Formulation de l'encre	96
4.2.1	Natures des additifs organiques	96
4.2.2	Protocole de préparation d'une encre et caractérisations physico-chimiques	98
4.2.3	Impact sur la viscosité des teneurs individuelles et globales en additifs organiques	99
4.2.3.1	Construction d'un domaine expérimental d'étude de la viscosité	100
4.2.3.2	Adéquation du modèle synergique avec les données expérimentales	103
4.2.3.3	Variation de la viscosité selon la composition du mélange d'additifs	105
4.2.4	Formulation de l'encre retenue	108
4.2.5	Problématique de la présence de mousse dans l'encre : origine et alternatives	109
4.2.5.1	Présence de mousse dans la suspension et dans l'encre	109
4.2.5.2	Formation de mousse et stabilité	109
4.2.5.3	Rôle des agents moussants	110
4.2.5.4	Rôle des agents anti-moussants	110
4.2.6	Introduction d'un agent anti-moussant dans la formulation d'une encre	112
4.2.6.1	Étude de l'interaction entre l'anti-moussant et le liant ou l'humectant par RMN liquide	113
4.2.6.2	Alternatives retenues pour s'affranchir de la présence de mousse dans la suspension et dans l'encre	114
4.3	Ajustement des conditions d'éjection de l'encre et de dépôt des plans diélectriques	115
4.3.1	Éjection de l'encre	115
4.3.1.1	Stabilité de l'éjection	115
4.3.1.2	Taille et vitesse de la goutte	117
4.3.1.3	Validation de l'éjection de l'encre	118

4.3.2	Incidence respective des différents additifs organiques sur le séchage de l'encre	118
4.3.2.1	Séchage d'une goutte sur un substrat : état de l'art	118
4.3.2.2	Impact des additifs organiques sur le séchage de l'encre	122
4.3.2.3	Impression de gouttes sur un substrat et effet tache de café	126
4.3.3	Incidence de la stratégie de dépôt des plans diélectriques sur l'état de surface des plans	128
4.3.3.1	Les différents paramètres d'impression	128
4.3.3.2	Incidence de la stratégie de remplissage sur l'état de surface des plans	133
4.3.3.3	Incidence de la nature de la maille et de l'interpénétration des gouttes sur l'état de surface des plans	138
4.4	Conclusion	140
	Conclusion Générale	143
	Bibliographie	164
	Annexes	165
	Annexe 1 : description du broyeur par attrition Minicer	166
	Annexe 2 : mesure du potentiel zêta	169
	Annexe 3 : mesures rhéologiques	172
	Annexe 4 : taux de dispersant adsorbé et lavage de la poudre	175
	Annexe 5 : mesure de la tension de claquage d'une pastille de poudre	178
	Annexe 6 : mesure de la tension de surface et du taux de sédimentation d'une suspension	179
	Annexe 7 : construction d'un plan de mélanges à quatre constituants et analyses mathématique et statistique	181
	Annexe 8 : présentation de la machine d'impression jet d'encre X-series et possibilités	186
	Annexe 9 : mesure de l'angle de contact d'une goutte au cours du temps à l'aide d'un goniomètre	192
	Annexe 10 : caractérisation géométrique d'une surface par microscopie interférométrique	194
	Annexe 11 : utilisation d'un dispositif SAW pour le suivi du séchage d'encres	197
4.5	Résultats	199
4.5.1	Séchage de l'eau	199
4.5.2	Séchage de la suspension	202
4.6	Observations et conclusions	204

Introduction générale

La miniaturisation des composants électroniques est un des enjeux majeurs de cette filière, notamment à cause de l'ouverture à un usage grand public de l'électronique avec l'arrivée des premiers ordinateurs personnels dans les années 1970 d'une part, et le développement croissant des équipements portables (téléphone, ordinateur, tablette, ...) à partir des années 1990 d'autre part.

Les composants électroniques sont regroupés sur un même substrat isolant (matériau diélectrique) et reliés entre eux électriquement par des pistes métalliques, formant ainsi des cartes électroniques, appelées circuits imprimés. Les besoins de miniaturisation des cartes ont naturellement entraîné un rapprochement des composants à la surface de la carte. Afin d'augmenter le degré de miniaturisation, ou degré d'intégration des circuits, des modules multicouches ont été développés de telle sorte que les pistes métalliques soient enterrées au sein du matériau diélectrique, libérant ainsi de la place en surface. Il existe aujourd'hui **trois technologies multicouches** :

Couche épaisse . La technologie couches épaisses consiste à sérigraphier alternativement une couche diélectrique puis une piste métallique. Une étape de cuisson a lieu entre chaque couche.

HTCC (High Temperature Co-fired Ceramic) . La technologie de co-cuisson à haute température consiste à réaliser un empilement de couches diélectriques et de pistes métalliques puis de réaliser une étape de co-frittage de l'ensemble à haute température (> 1000 °C) afin de densifier la céramique diélectrique.

LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) . En ce qui concerne la technologie de co-cuisson à basse température, elle diffère de celle utilisée pour les HTCC par la température moins élevée de co-frittage (850–900 °C), grâce à l'utilisation d'un matériau diélectrique contenant une phase vitreuse fondant à basse température.

Les modules HTCC, historiquement apparus les premiers, ont très largement été remplacés par les modules LTCC du fait d'une température de cuisson, et donc d'un coût de production, plus faible associée à l'utilisation de métaux moins onéreux. Ainsi, les équipements électroniques grand public utilisent la technologie LTCC. Cependant, dans le cas de dispositifs générant une grande quantité de chaleur (électronique de puissance par exemple), les HTCC sont préférés car ils possèdent une meilleure conductivité thermique pour évacuer la chaleur.

Actuellement, la réalisation d'un module LTCC découle d'un enchaînement de différentes étapes de fabrication, à savoir, le coulage en bande du matériau diélectrique, la découpe des bandes en feuilles aux dimensions choisies, leur perforation pour la réalisation des vias permettant la connexion des pistes métalliques entre les différents niveaux, l'impression des pistes métalliques sur les différentes feuilles diélectriques et le remplissage des vias par sérigraphie, l'empilement et la thermo-compression des différentes feuilles

imprimées et enfin le déliantage et la co-cuisson de l'ensemble.

Ainsi, les modules LTCC se prêtent difficilement à des petites séries pour lesquelles il faudrait recouler des bandes diélectriques et changer les écrans de sérigraphie.

L'impression jet d'encre est un procédé initialement conçu pour la réalisation d'impressions graphiques dans les années 1970. Elle consiste à réaliser un motif en deux dimensions en éjectant un matériau fluide, appelé encre, à travers des buses d'éjection regroupées sur une tête d'impression. L'utilisation de plusieurs têtes d'impression contenant différentes encres graphiques permet la réalisation d'impression couleur. À la fin des années 1990, des recherches ont été effectuées sur l'impression jet d'encre afin d'en détourner le principe pour la réalisation d'objets de petite taille en trois dimensions. En effet, en superposant à la verticale le motif d'une impression deux dimensions, il est possible de former une épaisseur et donc un objet en 3D. Ce principe de fabrication couche par couche est commun à toutes les techniques de fabrication additive. Le laboratoire SPCTS a mené à partir de 2001 des recherches sur l'impression jet d'encre de matériaux céramiques, qui ont mené à un dépôt de brevet et à la création de la société Ceradrop, spécialisée dans la fabrication de machines d'impression jet d'encre 3D et dans la formulation d'encres. L'objectif affiché est de réaliser des composants pour la micro-électronique en utilisant uniquement l'impression jet d'encre, que ce soit pour les matériaux diélectriques comme pour les matériaux métalliques.

Ainsi, après plusieurs projets menés avec succès (Capajet, Ceramjet, Cermjet, ...), la société Ceradrop et le laboratoire SPCTS ont initié en 2012 le projet européen SPrinTronics ayant pour objectif de réaliser des modules LTCC par jet d'encre uniquement. Ce projet réunit différents partenaires, à savoir la société Heraeus, fabricant de matériaux pour la microélectronique, qui fournit la poudre diélectrique et conçoit l'encre métallique, et la société C-MAC, fabricant de circuits couches épaisses et de modules LTCC, qui imprime les encres pour réaliser les véhicules de tests. Ceradrop apporte son expertise sur la réalisation des encres ainsi que son soutien technique lors des étapes d'impression. Le laboratoire SPCTS est en charge de mettre au point une formulation d'encre diélectrique à partir de la poudre fournie par Heraeus et de fournir à C-MAC les caractéristiques des tests préliminaires d'impression.

Cette thèse s'inscrit donc dans le projet SPrinTronics et a pour objectif de réaliser des dépôts de plans diélectriques à partir d'une poudre préalablement mise en suspension pour former une encre. Ce manuscrit s'articule en quatre parties :

- Tout d'abord, un rappel bibliographique est présenté sur les modules LTCC ainsi que sur la technique d'impression jet d'encre, et plus particulièrement sur l'impression jet d'encre dédiée à la réalisation d'objets céramiques tridimensionnels.
- Ensuite, la poudre utilisée est décrite par des analyses physico-chimiques. La réalisation d'encre passant nécessairement par une mise en suspension, les phénomènes

d'hydrolyse de la poudre sont étudiés. Enfin, une étude de dispersion est réalisée afin d'identifier les dispersants les plus adaptés à la poudre.

- Dans une troisième partie, le broyage par attrition de la poudre est étudié afin d'ajuster la granulométrie à celle imposée par le procédé jet d'encre. Ce broyage entraînera un compromis entre taille des particules et stabilité de la suspension. Les modifications physico-chimiques de la suspension inhérentes au broyage seront analysées.
- Finalement, des additifs organiques seront ajoutés à la suspension afin d'ajuster les propriétés de l'encre. Cette encre sera ensuite utilisée pour des tests d'impression afin de déterminer les stratégies de dépôts les plus adaptées pour la réalisation de modules LTCC.

Chapitre 1 :

L'impression jet d'encre : une technologie de rupture pour la fabrication de modules LTCC

1.1 Les modules céramiques cofrittés à basse température

1.1.1 Présentation générale

Les modules *LTCC* (*Low Temperature Co-fired Ceramic*) sont des composants bi-matériaux dont l'un est une céramique (diélectrique) et l'autre un métal (conducteur). Ils présentent la spécificité d'être cofrittés à basse température (750–900 °C), en opposition avec les modules *HTCC* (*High Temperature Co-fired Ceramic*) qui sont cuits à 1600 °C. La technologie *LTCC* est utilisée depuis une vingtaine d'années pour la fabrication des composants *MCM* (*Multichip Ceramic Modules*), c'est-à-dire des modules hybrides 3D comportant des composants électroniques montés sur la surface. Les couches diélectriques et les couches conductrices sont déposées successivement afin de former un réseau de pistes conductrices en trois dimensions, destiné à relier électriquement les composants en surface. Les réseaux conducteurs situés à différents niveaux au sein du module sont connectés par des vias, correspondant à des perforations des couches diélectriques remplies par le matériau conducteur (figure 1.1). Les composants passifs de type résistance, inductance et condensateur peuvent éventuellement être intégrés à l'intérieur du module [1–6], libérant ainsi de la place en surface pour les composants actifs.

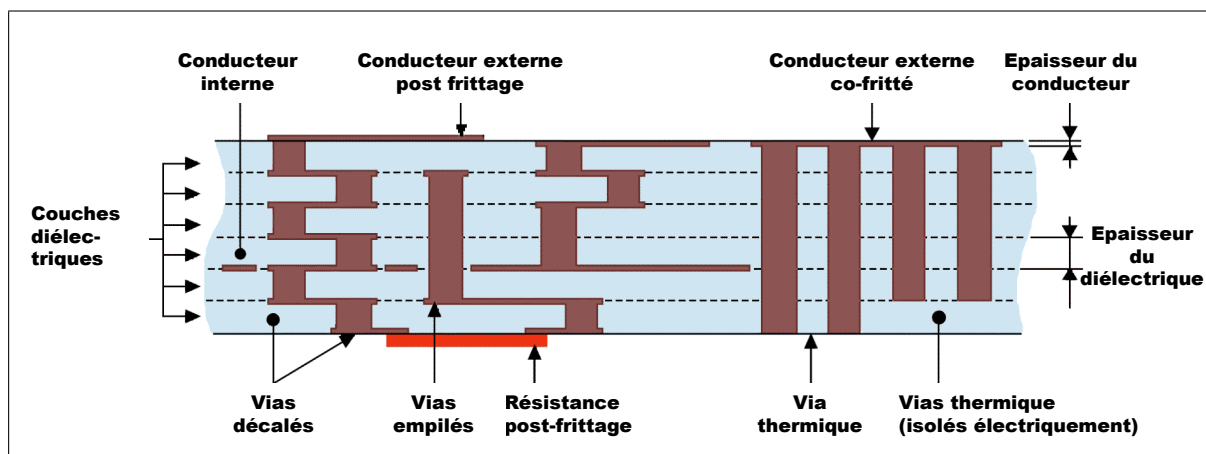


FIGURE 1.1 – Représentation schématique en coupe d'un composant LTCC (d'après [7]).

Des limitations dimensionnelles sont imposées pour la conception de ces modules *LTCC*, afin d'éviter toute interférence entre les pistes conductrices présentes sur un même niveau ou sur des niveaux voisins, et donc éviter les risques de courts-circuits (tableau 1.1 et figure 1.2).

Les modules *LTCC* allient à la fois les avantages des modules *HTCC* (*High Temperature Co-fired Ceramic*) et des circuits couches épaisses [9], comme le montre la figure 1.3.

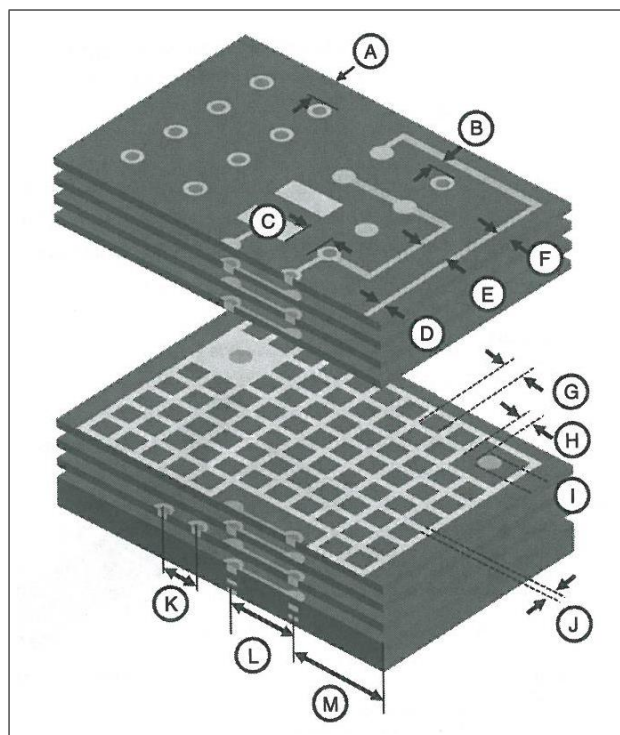


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'un composant LTCC et de ses grandeurs caractéristiques [8].

Code	Signification	D min (μm)
A	Distance soudure – bord du module	125
B	Distance piste conductrice – via	175
C	Distance piste conductrice – composant monté en surface	200
D	Largeur piste conductrice	150
E	Distance entre deux pistes conductrices	150
F	Distance piste conductrice – bord du module	300
G	Distance entre les pistes conductrices dans le plan de masse	550
H	Distance entre le plan de masse et un via	300
I	Diamètre via	200
J	Diamètre pistes conductrices du plan de masse	250
K	Distance entre deux vias sur un même plan	$2,5 \cdot \Phi_{via}$
L	Distance entre des vias décalés sur des plans successifs	$2 \cdot \Phi_{via}$
M	Distance via – bord du module	$3 \cdot \Phi_{via}$

TABLEAU 1.1 – Grandeurs caractéristiques du module LTCC [8]. Les valeurs numériques de dimensions minimales sont basées sur la technologie en cours.

Les LTCC ont très largement remplacé les HTCC car ils développent des performances suffisantes pour des applications grand public, principalement grâce à l'utilisation de métaux à la fois moins onéreux et meilleurs conducteurs et à des températures de frittage plus faibles permettant de diminuer le coût de fabrication. Cependant, les modules HTCC, de par leur plus grande conductivité thermique, s'avèrent incontournables pour les com-

posants de puissance [10] et les applications de haute valeur ajoutée.

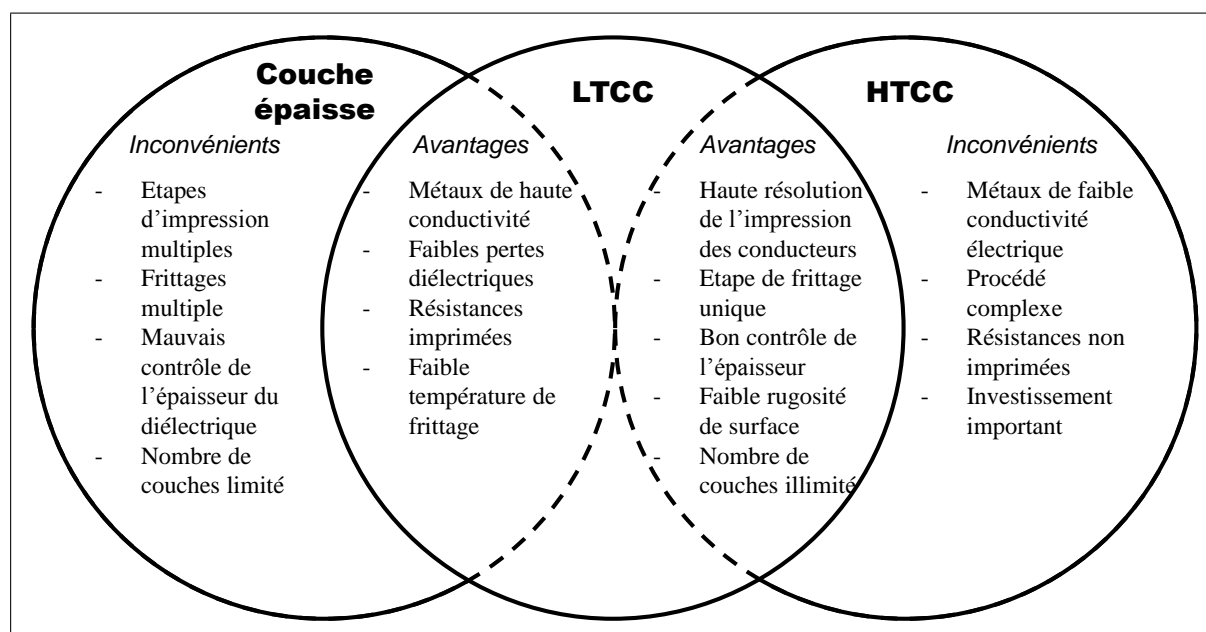


FIGURE 1.3 – Représentation des technologies couche épaisse, LTCC et HTCC [11].

Les modules LTCC sont utilisés dans de nombreux domaines comme, entre autres, l'industrie automobile, les technologies sans fil, l'électronique grand public, les télécommunications, les applications militaire, l'avionique, le spatial, le médical... [12, 13].

1.1.2 Nature des matériaux

1.1.2.1 Matériaux conducteurs

Par définition, les modules LTCC subissent un traitement thermique à basse température, aux alentours de 750 °C à 900 °C, inférieures aux températures usuelles de cuisson des matériaux céramiques (> 1000 °C). L'utilisation de températures de cuisson plus basses présente deux avantages : elle permet d'une part, des économies d'énergie et d'autre part, d'introduire des matériaux métalliques à plus haute conductivité que ceux utilisés dans les modules HTCC, tels que l'argent, l'or, ou le cuivre, qui présentent des températures de fusion relativement basses (tableau 1.2).

Par l'utilisation d'alliages, il est possible de relever la température de frittage des modules LTCC, facilitant ainsi leur mise en œuvre, notamment dans le choix du matériau diélectrique. Par exemple, un alliage Ag-Pt (ou Ag-Pd, voire Ag-Pt-Pd) peut augmenter la température de fusion de l'argent jusqu'à 1500 °C en fonction de la teneur en métaux dopants. Cependant, le coût de ces alliages étant nettement supérieur à celui du métal pur, ils sont peu utilisés ou pour des teneurs très faibles en Pt ou Pd (par exemple Ag-Pd :

Technologie	Matériau	Température de fusion (°C)	Conductivité électrique (10^6 S/m)
LTCC	Cu	1083	60
	Au	1063	45
	Ag	960	63
HTCC	Mo	2610	19
	W	3410	9

TABLEAU 1.2 – Point de fusion et conductivité électrique de différents métaux purs utilisés pour des applications LTCC ou HTCC.

95–5) autorisant des températures de cuisson de 1100 °C.

1.1.2.2 Matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques utilisés dans les modules LTCC doivent impérativement présenter trois propriétés [14] :

Faible température de frittage. La température de frittage du matériau diélectrique doit être inférieure à 900 °C afin de pouvoir être cofritté avec un métal à bas point de fusion comme l'argent, l'or ou le cuivre [15]. Cependant, un compromis doit être trouvé afin que la densification du matériau n'intervienne pas à trop basse température. En effet, si la densification intervient trop tôt dans le cycle thermique, les organiques volatils ajoutés pour la mise en forme se retrouvent piégés dans la structure et conduisent à du carbone résiduel après frittage réduisant les performances du matériau [16].

Faible pertes diélectriques. Les applications hautes fréquences dans lesquelles sont utilisés les LTCC imposent au matériau diélectrique de faibles pertes diélectriques (10^{-3} – 10^{-4}) afin de conserver une bonne qualité de signal [17–20].

Faible dilatation thermique et bonne résistance mécanique. Les étapes successives de la fabrication des modules LTCC (frittage, thermo-compression, soudure de composants en surface...) entraînent de nombreuses contraintes thermiques et mécaniques [15], auxquelles doivent pouvoir résister ces matériaux. Aussi, on utilisera préférentiellement des matériaux diélectriques présentant des faibles coefficients de dilatation. Néanmoins, il faut être conscient que les conductivités thermiques des matériaux diélectriques pour LTCC, de par leur nature chimique présentées ci-après, sont faibles (tableau 1.3), donc pénalisent leur tenue au choc thermique. Par ailleurs, on privilégiera un faible coefficient de dilatation pour les matériaux diélectriques car il permettra d'assurer leur bonne compatibilité dilatométrique avec les puces en silicium montées en surface et caractérisées elles-mêmes par un coefficient de dilatation de 3.10^{-6} K⁻¹.

Il peut aussi être intéressant pour des applications informatiques d'utiliser des matériaux diélectriques présentant de faibles constantes diélectriques ($\ll 10$) afin d'assurer des vitesses de propagation du signal élevées, celles-ci étant inversement proportionnelles à la constante diélectrique du matériau dans lequel se propage le signal [2].

Le tableau 1.3 donne quelques exemples de feuilles diélectriques pour LTCC, obtenues par coulage en bande, et leurs principales propriétés. Les principaux fournisseurs de matériaux diélectriques pour LTCC sont DuPont (États-Unis), Heraeus (Allemagne) et Ferro (États-Unis).

Propriétés	DuPont 951	DuPont 9k7	HeraLock 2000	Heraeus CT2000	ESL 41010	Ferro A6-M	Kyocera GL330
ϵ @ 2–3 GHz	7,8	7,1	7,3	9,1	7,3	5,9	7,8
δ @ 2–3 GHz	0,006	0,0010	0,0026	0,002	0,0057	0,002	0,0004
Retrait x-y (%)	12,7	9,1	0,2	10,6	13	15	-
Retrait z (%)	15	11,8	32–44	16	17	24	-
λ (W/mK)	3	4,6	-	-	3	2	4,3
α (10^{-6} K $^{-1}$)	5,8	4,4	6,1	5,6	7	7	8,2

TABLEAU 1.3 – Caractéristiques de bandes diélectriques commerciales. Constante diélectrique (ϵ), angle de perte (δ), conductivité thermique (λ) et coefficient de dilatation thermique (α).

Les matériaux diélectriques utilisés dans les modules LTCC sont en général des mélanges de différentes phases céramiques afin de pouvoir remplir l'ensemble des critères précédemment cités. Les faibles températures de frittage des modules LTCC sont obtenues par l'introduction d'un verre dans la composition du matériau diélectrique [19, 21]. **Aussi, les matériaux diélectriques pour modules LTCC peuvent être subdivisés en trois groupes en fonction de la teneur en verre introduite [15] :**

Céramique liée par une phase vitreuse GBC (Glass Bonded Ceramics) Le verre, en faible teneur (environ 10 % volumique), permet d'assurer la densification des phases cristallisées. La constante diélectrique de ce groupe est variable compte tenu des différents systèmes cristallisés disponibles ($\epsilon > 20$).

Composite céramique-verre GCC (Glass Ceramic Composites) La phase vitreuse constitue 20 à 50 % du volume du matériau. Outre la diminution de la température de frittage, la phase vitreuse réagit avec les phases cristallisées pour former une ou plusieurs autres phases [20]. La constante diélectrique est comprise entre 5 et 30.

Vitrocéramique GC (Glass Ceramics) La teneur en verre est très élevée (50 à 80 % du volume). La phase vitreuse induit une faible température de frittage et contrôle les propriétés diélectriques du matériau. Quant aux phases cristallisées, elles servent

d'une part à augmenter les propriétés mécaniques et d'autre part à amorcer la dévitrification du verre en jouant le rôle de site de nucléation. La constante diélectrique est inférieure à 10.

Les différentes réactions physico-chimiques observées au cours du frittage seront détaillées dans la section 1.1.4 pour chacune de ces catégories de matériau.

Les matériaux diélectriques sont donc constitués d'une **association d'une phase vitreuse à des phases cristallisées**, ces dernières pouvant résulter d'une dévitrification d'un verre (cas des vitrocéramiques).

La nature des phases cristallisées présentes dans la composition des matériaux diélectriques est très variée. Parmi celles-ci, on rencontre : l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), TiO_2 [8], BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , MgCaTiO_3 et CaZrO_3 [22], MgTiO_3 [23], le spinelle (MgAl_2O_4), la forstérite (Mg_2SiO_4) la willémitte (Zn_2SiO_4) [24,25], la cordiérite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) [26,27]. Afin d'abaisser la température de frittage, des fondants peuvent être introduits parmi lesquels LiF , CuO , V_2O_5 et Bi_2O_3 [28–30] et les oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux comme Na_2O , K_2O , CaO , MgO , SrO . Par exemple, une addition de 5 % molaire de Bi_2O_3 et de 7 % molaire de V_2O_5 à $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ permet de diminuer la température de frittage de 1400 à 875 °C tout en conservant les propriétés diélectriques [31]. Les oxydes fondants s'insèrent dans les chaînes du réseau du verre en transformant les oxygènes pontants en oxygènes non pontants, ce qui a pour effet d'abaisser le point de fusion du verre.

La phase vitreuse est constituée principalement d'un verre silicaté tel que $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [23], $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [32], $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [33], $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [34], $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [35], ou encore $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ [36]. La plupart des verres rencontrés dans la littérature sont des verres de silice contenant de l'oxyde de bore, de l'alumine et/ou de l'oxyde de baryum. Dans son article, Sebastian [20] donne plus de 400 exemples de composition de verres utilisés dans les LTCC.

Les vitrocéramiques rencontrées dans les modules LTCC et obtenues par dévitrification d'un verre sont répertoriées dans le tableau 1.4.

Les agents de nucléation introduits dans le verre sont du type TiO_2 [38], ZrO_2 , P_2O_5 et SnO_2 [39], Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 et NiO [14].

1.1.3 Procédés de mise en forme

Actuellement, la mise en forme des modules LTCC nécessite de nombreuses étapes successives, impliquant deux procédés : le coulage en bande du matériau diélectrique, et la sérigraphie du matériau conducteur. Les étapes de fabrication (figure 1.4) sont détaillées ci-dessous :

Composition	Phase cristallisée
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Bêta eucryptite
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Bêta spodumène
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Disiliciure de lithium
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	Titanate d'aluminium
$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	Cordiérite
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Célsian
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Anorthite
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Clinoenstatite
$\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$	Titanate de magnésium
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Forstérite
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Wollastonite
SiO_2	Quartz

TABLEAU 1.4 – Vitrocéramiques et phases cristallisées correspondantes [37].

1. **Fabrication des bandes** de matériau diélectrique par coulage en bande. L'épaisseur des bandes varie entre 50 et 400 μm [40].
2. **Découpe des bandes** en feuilles aux dimensions voulues du module. La découpe peut se faire à l'aide d'une lame ou d'un laser. La direction de coulage est notée pour chaque feuille car le retrait des bandes varie selon la direction. Les feuilles devront alors être empilées en respectant une rotation de 90° entre chaque niveau [8]. Après la découpe, les feuilles peuvent subir un pré-conditionnement à une température comprise entre 80 et 120 $^\circ\text{C}$ pour une durée de 15 à 30 minutes afin de relaxer les contraintes mécaniques résiduelles [40].
3. **Perforation des feuilles diélectriques** pour la réalisation des vias. La taille standard des vias est de 150 μm de diamètre [41] et peuvent être réalisés à l'aide d'un poinçon ou d'un laser. L'avantage du laser est la possibilité d'obtenir des formes plus complexes et il évite le changement de poinçon lors de la réalisation de différents diamètres de vias ou lors de son usure. De plus, l'utilisation d'un poinçon peut endommager la matière environnante et créer des bavures [42]. Cependant, la perforation avec un laser entraîne un diamètre de trou sur la face supérieure différent du diamètre sur la face inférieure dû à la focalisation du laser. En outre, le laser va chauffer la bande et peut causer des problèmes de ramollissement ou de fusion de la phase vitreuse qui peut alors remplir le via [8]. La taille des vias peut descendre jusqu'à 30–50 μm (on parle alors de microvias) avec un poinçon [43] ou un laser [41].
4. **Remplissage des vias** avec le matériau conducteur par sérigraphie. Pendant la sérigraphie, la feuille est placée sur un support poreux soumis à une aspiration afin que l'encre de sérigraphie remplisse complètement les vias. La feuille et le support sont séparés par un papier absorbant afin d'éviter l'écoulement de l'encre à travers le support poreux [40]. Cette étape est particulièrement critique lorsque les vias

possèdent un fort facteur de forme (hauteur/diamètre) car ils sont alors plus difficiles à remplir complètement sans laisser de vides. Les vias sont ensuite séchés de 5 à 15 minutes à une température comprise entre 80 et 120 °C en fonction du matériau [40].

5. **Sérigraphie des pistes conductrices.** Typiquement, la largeur des pistes conductrices est de 100 à 150 μm , voir 50 μm pour les plus fines [44]. Dans ce cas, le diamètre des vias doit être adapté à cette finesse. La qualité de la sérigraphie dépend principalement des propriétés de la pâte (viscosité, taille de particules), des paramètres de l'écran (taille de la maille), des caractéristiques de la feuille diélectrique (nature, rugosité) ainsi que des paramètres de sérigraphie (vitesse et pression de la raclette, ...) [8].
6. **Assemblage des feuilles sérigraphiées.** L'assemblage des feuilles sérigraphiées doit être extrêmement rigoureux afin d'assurer la connexion entre les vias et les pistes conductrices d'un niveau à l'autre. L'alignement peut s'effectuer soit à l'aide de pointes (alignement mécanique), soit à l'aide d'une caméra (alignement optique).
7. **Thermo-compression de l'assemblage.** Une fois assemblées, les feuilles sérigraphiées sont thermo-compressées. Les valeurs de pression, de température et de durée varie en fonction des propriétés des matériaux mais il est possible de donner les ordres des grandeurs suivants : 200–300 bars, 70–80 °C, 10–20 minutes [8, 40]. Deux types de presses peuvent être utilisées : les presses uniaxiales pour lesquelles la pression est appliquée dans une seule direction et qui nécessitent de retourner les feuilles afin d'exercer la pression sur les deux côtés ; et les presses isostatiques qui exercent la pression sur toutes les faces simultanément.
8. **Ajustement des dimensions par pré-découpage.**
9. **Cofrittage.** Le cofrittage est l'étape de cuisson du module qui doit être parfaitement ajustée compte tenu de son incidence sur ses propriétés finales. Elle fait l'objet de la section suivante.

1.1.4 Traitements thermiques : déliantage et cofrittage

L'étape finale de fabrication des modules LTCC est le traitement thermique ou cofrittage. Il a pour but la consolidation et la densification des feuilles diélectriques, afin de leur conférer leurs propriétés diélectriques et leur résistance mécanique.

Au début de la montée en température, les composés organiques (liants, plastifiants, ...) introduits dans la composition initiale afin d'assurer l'étape de coulage vont être éliminés. Cette étape est appelée *déliantage* et risque d'introduire des défauts au sein du module LTCC si les conditions ne sont pas parfaitement ajustées.

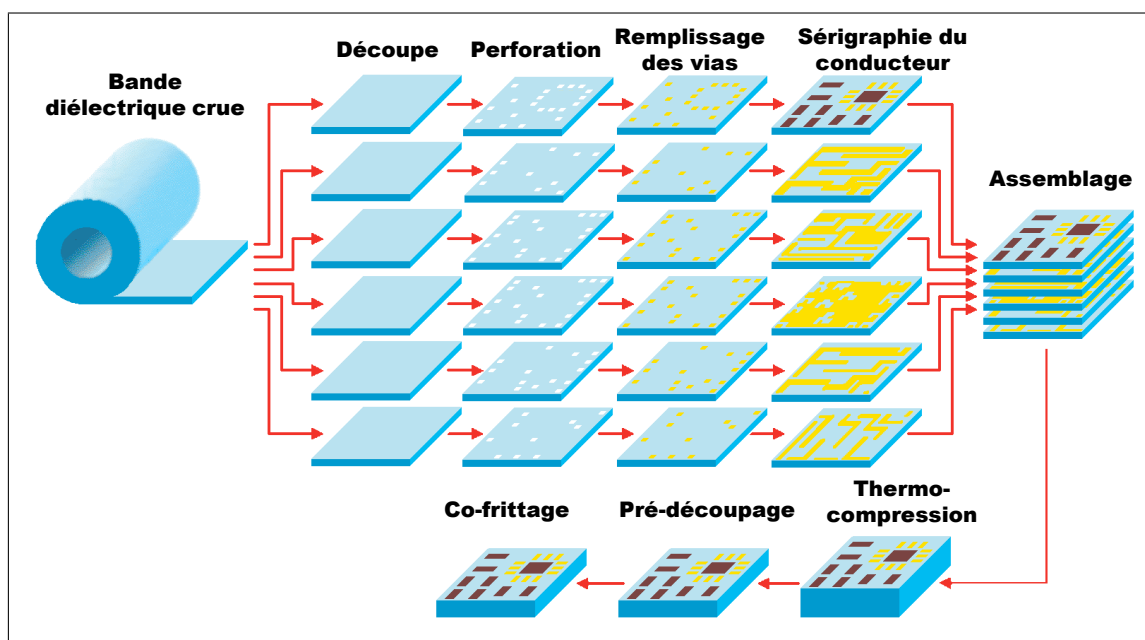


FIGURE 1.4 – Étapes de fabrication des modules LTCC dans un procédé classique coulage en bande/sérigraphie.

Lors de la montée en température, les organiques vont progressivement se décomposer et passer en phase gazeuse en fonction de leur température d'ébullition. Plus la température est élevée, plus le passage à l'état gazeux est rapide. Ce mécanisme entraîne une augmentation de volume qui doit être résorbée pour éviter les déformations de la pièce. Il faut donc assurer la diffusion des gaz issus de la combustion des composés organiques à travers le réseau de pores, jusqu'à la surface [45]. Par conséquent, il faut à la fois veiller à ce que la vitesse de dégradation des composés organiques soit inférieure à la vitesse de diffusion des gaz, issus de leur dégradation, à travers les pores, et éviter par ailleurs la densification prématurée de la céramique sous peine de fermer la porosité et donc de bloquer la diffusion des organiques [16]. Pour réguler la vitesse de dégradation, le levier principal est le cycle thermique de déliantage. Ainsi, l'étape de déliantage se concrétise par une montée lente en température (1–5 °C/min) jusqu'à un palier à 450–500 °C [7]. Le temps de palier est généralement long (2 heures environ) car les cinétiques de diffusion dans les pores sont lentes.

Après le palier de déliantage, la température est augmentée jusqu'à atteindre la température de densification de la céramique qui est ici de l'ordre de 800–900 °C. Cette température est atteinte par une rampe de l'ordre de 5 °C/min et le palier est d'une durée de 15–30 minutes. Le mécanisme de frittage de la céramique dépend alors de la teneur en phase vitreuse :

- Pour les céramiques GBC (*Glass Bonded Ceramics*) dont la teneur volumique en verre est inférieure à 20 %, le mécanisme de frittage est un frittage en flux visqueux

(figure 1.5a).

- Pour les céramiques GCC (*Glass Ceramic Composites*) dont la teneur volumique en verre est de 20 à 50 %, le frittage est un frittage en flux visqueux comportant des étapes de réarrangement, de dissolution et de précipitation (figure 1.5b). La phase vitreuse et la phase cristallisée réagissent ensemble pour former une nouvelle phase cristallisée.
- Pour les vitrocéramiques GC (*Glass Ceramic*) dont la teneur volumique en verre est de 50 à 80 %, il y a d'abord dévitrification du verre, puis cristallisation grâce à une nucléation hétérogène, c'est-à-dire due à la présence d'impuretés ou d'agents de nucléation (figure 1.5c).

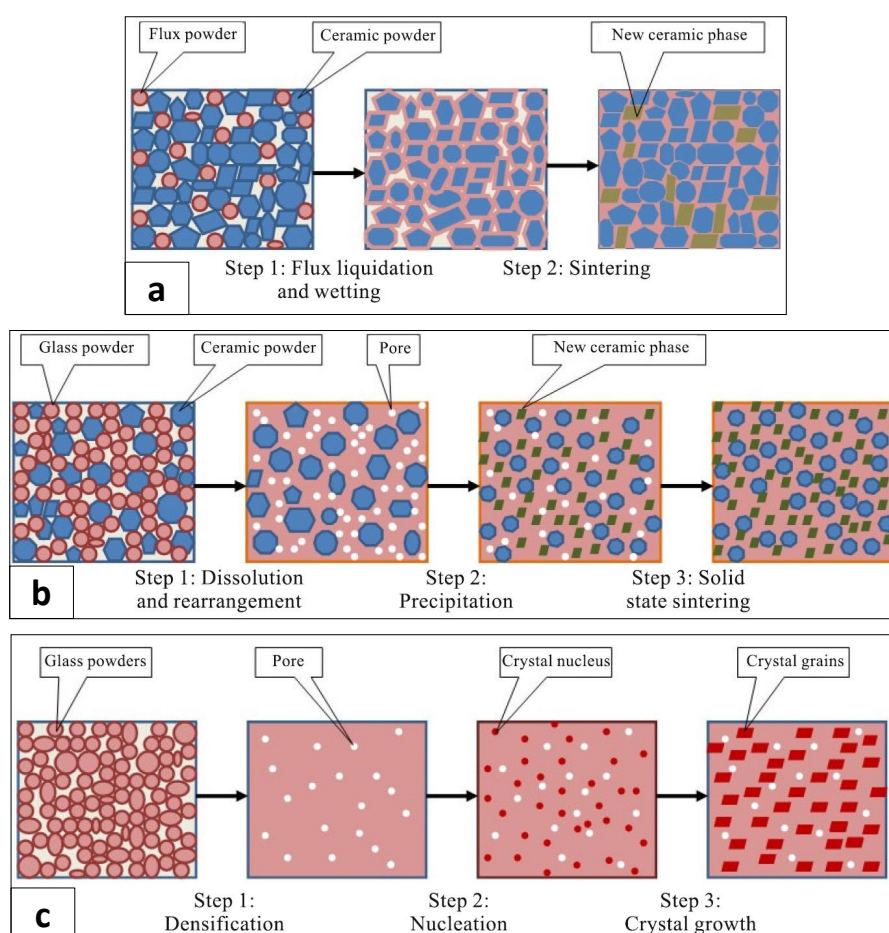


FIGURE 1.5 – Étape du frittage des LTCC : (a) GBC, (b) GCC et (c) GC (d'après [14]).

L'étape de déliantage et l'étape de frittage peuvent être réalisées en un seul traitement thermique ou bien en deux étapes, en dissociant le déliantage du frittage. En effet, la durée du déliantage étant beaucoup plus longue que celle du cycle de frittage, il peut être intéressant de séparer les deux étapes.

1.2 L'impression jet d'encre appliquée à la fabrication des modules LTCC

1.2.1 L'impression jet d'encre en tant que technique de fabrication numérique de pièces céramiques 3D

L'impression jet d'encre (IJP) est un procédé additif de mise en forme permettant de réaliser un objet couche par couche, par dépôts successifs de gouttelettes de matériau. Le matériau doit être formulé sous forme d'une *encre* présentant des caractéristiques adaptées à son éjection à travers des buses sur un substrat (ou sur une couche précédemment imprimée) à des positions régies par des fichiers numériques (CAO) préalablement créés. Ces fichiers numériques sont obtenus par tranchage en différentes couches de l'objet 3D à réaliser. La tête d'impression est ensuite asservie afin de déposer les gouttes à des endroits précis afin de générer la forme de l'objet, couche après couche.

Il existe deux grands types de procédé d'impression jet d'encre, qui se distinguent par la méthode de génération des gouttes [46–48] :

- Le procédé en jet continu (CIJ - *Continuous Ink Jet*).
- Le procédé de type goutte à la demande (DOD - *Drop On Demand*).

1.2.1.1 Le procédé en jet continu (CIJ)

Dans le procédé en jet continu, les gouttes sont formées par la contraction régulière d'un actionneur piézoélectrique, dont la fréquence peut être contrôlée. Les gouttes, éjectées les unes à la suite des autres, passent entre deux déflecteurs produisant un champ électrique permettant de dévier sélectivement certaines d'entre elles. Ainsi, seules certaines gouttes vont être déposées sur la surface à imprimer tandis que les autres sont récupérées. Il existe deux types de déflexion : la déflexion binaire, dans laquelle toutes les gouttes chargées sont déviées du même angle et la déflexion multiple, dans laquelle les gouttes chargées sont déviées à différents niveaux [46] (figure 1.6).

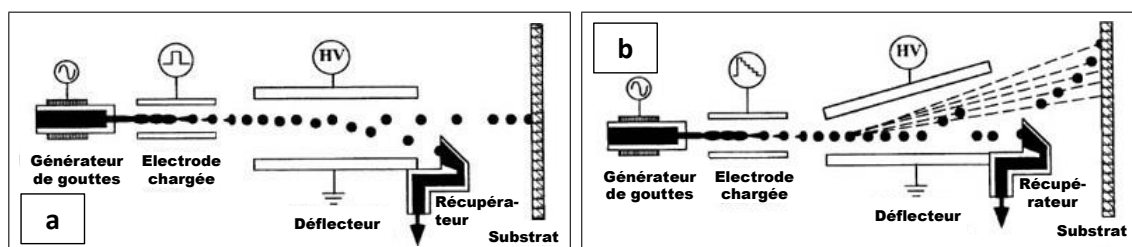


FIGURE 1.6 – Impression jet continu : (a) déflexion binaire et (b) déflexion multiple [46].

Cette technique, qui fut historiquement la première à être développée, est largement

dépassée aujourd'hui par la technique de la goutte à la demande [49] sauf pour les applications demandant de très hautes fréquences d'éjection.

1.2.1.2 Le procédé de goutte à la demande (DOD)

La technique de la goutte à la demande consiste à générer des gouttes uniquement à des instants précis afin de les déposer aux positions désirées. On distingue plusieurs types de techniques suivant le mode de génération des gouttes, à savoir :

- thermique,
- piézoélectrique,
- électrostatique,
- acoustique,
- électromagnétique.

Les deux modes les plus largement utilisées sont la génération thermique et la génération piézoélectrique [46].

Lorsque l'imprimante utilise la génération thermique, une résistance chauffante est placée à proximité de l'orifice la buse (figure 1.7a). La résistance, traversée par un courant, s'échauffe, ce qui vaporise localement l'encre et crée ainsi une surpression dans la chambre ayant pour effet d'éjecter une goutte.

Dans le cas de la génération piézoélectrique, la surpression est obtenue directement par l'expansion d'un transducteur piézoélectrique (figure 1.7b).

La plupart des imprimantes de bureau utilise à la technologie thermique alors que les imprimantes industrielles utilisent préférentiellement la technologie piézoélectrique car (i) la nécessité de produire une bulle dans la méthode thermique limite les fluides à ceux qui ont une forte valeur de pression de vapeur [50] et (ii) le contrôle du pulse électrique envoyé au piézoélectrique permet d'améliorer la stabilité de l'éjection [48].

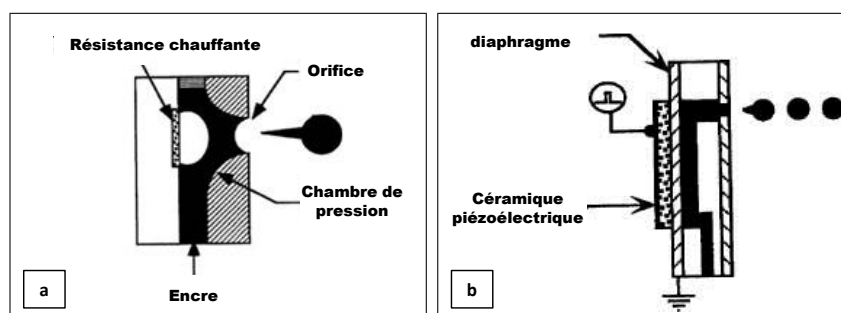


FIGURE 1.7 – Procédé de goutte à la demande : (a) génération thermique et (b) génération piézoélectrique [46].

De par la façon de générer des gouttes, les procédés de jet continu (CIJ) et de la goutte à la demande (DOD) possèdent des caractéristiques qui leur sont propres, mises en

évidence dans le tableau 1.5. Les fréquences utilisées dans le CIJ sont bien plus élevées que le DOD, ce qui permet de fabriquer plus rapidement les composants. En revanche, la taille des gouttes est plus importante, ce qui peut constituer une limite lors de l'élaboration de composants de plus haute définition. De plus, la recirculation des gouttes non déviées en CIJ peut entraîner des phénomènes de pollution de l'encre inexistant en DOD.

	Øgoutte (μm)	U (m/s)	f (kHz)	Recirculation
CIJ	100	> 10	20–60	OUI
DOD	20–50	1–4	1–20	NON

TABLEAU 1.5 – Comparatif des méthodes jet continu (CIJ) et goutte à la demande (DOD) [50].

1.2.2 Atouts de l'impression jet d'encre pour la fabrication de modules LTCC

Les modules LTCC sont par définition des composants multicouches céramique/métal cofrittés à basse température dont la fabrication nécessite de nombreuses étapes détaillées dans la section 1.1.3.

L'impression jet d'encre semble aujourd'hui une alternative intéressante, qui permettrait la mise en forme de modules LTCC en une seule étape. En effet, en faisant appel à deux têtes d'impression, il serait possible d'imprimer successivement l'encre diélectrique et l'encre conductrice en 3D à la manière d'une imprimante couleur qui imprime plusieurs couleurs en 2D. Aussi, ce procédé permet de simplifier notablement la réalisation des modules LTCC comparativement au procédé standard :

- Les couches diélectriques seront directement déposées à la dimension et à l'épaisseur choisies, permettant ainsi une économie de matière.
- Les vias seront directement intégrés dans le design des fichiers numériques de fabrication. Le diamètre du via peut alors être aussi fin qu'une goutte (soit inférieur à 100 μm).
- Le remplissage des vias sera réalisé par impression jet d'encre en éjectant des gouttelettes d'encre conductrice dans les vides aménagés dans la couche diélectrique.
- La finesse des pistes réalisées par impression jet d'encre pourra descendre jusqu'à la largeur d'une gouttelette après impact sur la couche diélectrique.
- Les étapes d'assemblage et de thermo-compression des couches seront éliminées.

Par ailleurs, l'impression jet d'encre permet d'envisager, grâce à un même équipement, le dépôt successif des couches diélectriques et des pistes conductrices avec une très grande flexibilité du fait du caractère numérique du procédé, permettant ainsi la réalisation de modules présentant des configurations très complexes et de modifier la configuration des

modules à la demande, d'où l'intérêt pour la réalisation de prototypes.

En effet, dans le procédé standard, toute modification du design des pièces impose de recouler les bandes diélectriques (si l'épaisseur varie), les écrans de sérigraphie doivent être changés pour réaliser les nouveaux motifs de pistes ainsi que les poinçons afin de correspondre au nouveau diamètre des vias. Avec l'impression jet d'encre, seul un fichier CAO doit être créé pour modifier totalement un design, ce qui constitue un très grand gain de temps, de matière et d'argent. De plus, hormis le passage d'un design à un autre, il est possible de modifier rapidement un design déjà existant et possédant un défaut de conception par exemple, ce qui n'est pas envisageable avec les techniques classiques de fabrication.

Enfin, le dernier avantage de l'impression jet d'encre est son caractère additif, limitant les pertes de matière, ce qui permet d'économiser les ressources nécessaires à la fabrication des matériaux. Ceci est particulièrement important lors de l'utilisation d'encre de métaux précieux tels que l'argent ou l'or compte tenu de leur coût.

1.3 Spécificités des encres céramiques requises pour la mise en œuvre de couches diélectriques par impression jet d'encre

1.3.1 Contraintes imposées aux encres en terme d'éjectabilité

Les contraintes décrites ici concernent les encres utilisées dans le procédé d'impression de la goutte à la demande.

Il est primordial d'examiner dans un premier temps les critères permettant de garantir une éjection fiable des gouttes.

L'étude de la dynamique d'une goutte passe par la caractérisation de nombres adimensionnels. Les plus utilisés sont le nombre de Reynolds (Re), le nombre de Weber (We) auxquels se rajoute le nombre de Froude (Fr) si la gravité doit être prise en compte. Ils sont définis comme suit :

$$Re = \frac{\rho U a}{\eta} = \frac{\text{force d'inertie}}{\text{force visqueuse}} \quad (1.1)$$

$$We = \frac{\rho U^2 a}{\gamma} = \frac{\text{force d'inertie}}{\text{force de tension de surface}} \quad (1.2)$$

$$Fr = \frac{U^2}{ga} = \frac{\text{force d'inertie}}{\text{force de gravitation}} \quad (1.3)$$

Avec a une longueur caractéristique¹ (m), U la vitesse d'éjection ou d'impact de la goutte (m/s), ρ la masse volumique de la goutte (kg/m³), η la viscosité dynamique de la goutte (Pa.s), γ la tension de surface (N/m), g l'accélération de la pesanteur (m/s²). À partir de ces grandeurs, il est possible de déterminer le nombre de Capillarité (Ca), le nombre d'Ohnesorge (Oh) et le nombre de Bond (Bo) :

$$Ca = \frac{We}{Re} = \frac{\eta U}{\gamma} = \frac{\text{force visqueuse}}{\text{force de tension de surface}} \quad (1.4)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho a \gamma}} = \frac{\text{force visqueuse}}{\text{force de tension de surface}} \quad (1.5)$$

$$Bo = \frac{We}{Fr} = \frac{\rho g a^2}{\gamma} = \frac{\text{force de gravitation}}{\text{force de tension de surface}} \quad (1.6)$$

Les gouttes étant de très faible volume (quelque dizaines de picolitres) dans le cas de l'impression jet d'encre, la masse des gouttes est donc très faible et par conséquent la force gravitationnelle est négligeable devant les autres. Aussi, le nombre de Froude est toujours très grand devant l'unité et le nombre de Bond très petit devant l'unité.

L'étude théorique de l'éjection d'une goutte par rupture d'un jet de liquide à l'extrémité d'une buse a été étudié tout d'abord en 1936 par Ohnesorge [51] qui, le premier, a introduit le nombre adimensionnel Z (appelé maintenant nombre d'Ohnesorge).

Le nombre d'Ohnesorge peut être exprimé comme le rapport de la racine carrée du nombre de Weber par le nombre de Reynolds (équation 1.5) mais aussi selon le rapport de deux temps, le temps de visco-capillarité (t_{cap}) et le temps de rupture de Rayleigh (t_R) :

$$Oh = \frac{t_{cap}}{t_R} = \frac{\eta R_g / \gamma}{\sqrt{\rho R_g^3 / \gamma}} \quad (1.7)$$

Avec R_g le rayon de la goutte (m), qui constitue la longueur caractéristique du système.

Ohnesorge détermina alors trois régimes, notés de I à III, qui se distinguent selon leur coordonnées dans un plan (Re,Z) :

- I – Rupture d'un jet cylindrique causée par des perturbations axisymétriques [54,55],
- II – Rupture d'un jet par des perturbations en hélice [56,57],
- III – Atomisation du jet.

En 1984, Fromm publia l'un des premiers articles sur l'étude de la formation d'une goutte par la technique de la goutte à la demande [52]. Dans cet article, il détermina la

1. Il convient d'être prudent lors de l'utilisation des nombres adimensionnels cités dans cette section. En effet, leur définition fait le plus souvent appel à une longueur caractéristique. Suivant les auteurs et les systèmes étudiés, cette longueur peut être le diamètre de la goutte, voir le rayon ou le diamètre de l'ouverture de la buse. Par exemple, Ohnesorge utilisa le diamètre [51] de la goutte, Fromm son rayon [52] et Seerden le rayon de la buse [53]. Les valeurs numériques peuvent alors être différentes d'un article à l'autre, suivant la longueur caractéristique utilisée par les auteurs.

condition suivante pour assurer l'éjection d'une goutte :

$$\frac{\gamma}{\eta U_{ref}} > 2 \quad (1.8)$$

Avec U_{ref} , une vitesse de référence, définie comme le rapport du rayon de la goutte sur le temps de Rayleigh :

$$U_{ref} = \frac{R_g}{t_R} = R_g \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R_g^3}} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R_g}} \quad (1.9)$$

Soit :

$$\frac{\gamma}{\eta U_{ref}} = \frac{\gamma}{\eta} \cdot \sqrt{\frac{\rho R_g}{\gamma}} = \frac{\sqrt{R_g \rho \gamma}}{\eta} = \frac{1}{Oh} \quad (1.10)$$

Fromm utilisa alors, sans le nommer, l'inverse du nombre d'Ohnesorge pour caractériser l'éjectabilité d'une encre. Il y a dès lors une certaine confusion dans la littérature sur la dénomination de ce ratio. Certains le nommeront uniquement comme étant l'inverse du nombre d'Ohnesorge [53], ou bien le désigneront comme le rapport d'éjection R [58] soit :

$$R = \frac{1}{Oh} = \frac{\sqrt{a \rho \gamma}}{\eta} \quad (1.11)$$

ou encore lui donneront une lettre : N [59], voir même Z^2 [50, 60].

La condition d'éjectabilité $R > 2$ donnée par Fromm a été revue par Reis [61] qui donne les conditions :

$$1 < R < 10 \quad (1.12)$$

Si $R < 1$, alors les forces visqueuses l'emportent et l'éjection n'est pas possible. Si $R > 10$, alors les forces de tension superficielle l'emportent et l'éjection conduit à une colonne de fluide qui se fragmente en plusieurs gouttes, appelées gouttes satellites.

Outre le rapport d'éjection qui représente la compétition entre les forces visqueuses et les forces de tension de surface, il faut que la goutte possède suffisamment d'énergie cinétique pour être éjectée, imposant une condition sur le nombre de Weber [50] :

$$We_{min} = 4 \quad (1.13)$$

Ainsi, en combinant les restrictions des équations 1.12 et 1.13, il est possible de construire un plan (Re, We) délimitant les zones d'éjectabilité (figure 1.8).

2. Ce qui signifie que le paramètre Z est l'inverse de la définition originale d'Ohnesorge. Derby annonça dans son article [50] que cette notation a été introduite par Fromm, mais Fromm n'utilisa jamais de

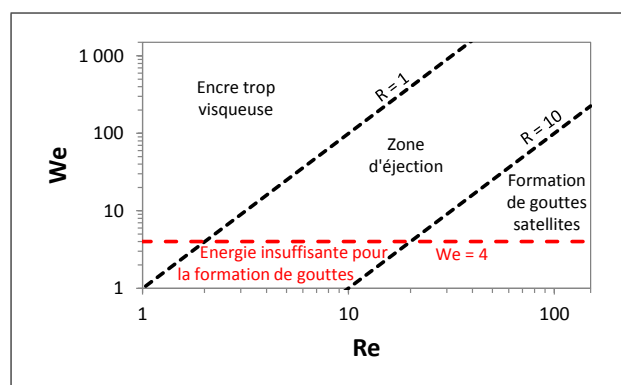


FIGURE 1.8 – Détermination de la zone d'éjection dans le plan (Re, We) à l'aide des contraintes sur le rapport d'éjection et sur le nombre de Weber.

Les équations 1.12 et 1.13 et le plan défini par la figure 1.8 établissent les propriétés que l'encre doit respecter pour assurer une éjection à travers les buses.

1.3.2 Spécifications des encres requises pour le procédé d'impression jet d'encre

En plus des contraintes d'éjectabilité décrites précédemment, l'encre doit respecter d'autres spécifications afin de garantir :

(i) une éjection stable dans le temps :

- $D_{90} < D_{\text{buse}}/50$. La taille des particules en suspension dans l'encre doit être inférieure au cinquantième du diamètre des buses afin d'éviter leur obstruction pendant l'éjection [62].
- **Taux de sédimentation sur 10 heures < 10 % massique**. La formation d'un sédiment dans le réservoir des têtes d'impression au cours de la fabrication perturbe l'alimentation des buses et donc l'éjection.
- $5 < \eta \text{ (mPa.s)} < 10$ et $30 < \gamma \text{ (mN/m)} < 35$. Ces plages de viscosité et de tension de surface sont propres à la tête d'impression utilisée et données par le fournisseur (Dimatix).

(ii) un dépôt final de qualité :

- **Charge en poudre de l'encre de 10 à 15 % volumique**. Cette contrainte permet d'avoir un dépôt d'épaisseur significative et donc de diminuer les temps de fabrication tout en garantissant que les buses ne se boucheront pas prématurément du fait du séchage de l'encre à l'orifice de sortie de la buse. Au vu des études antérieures réalisées au laboratoire, ces taux de charge conduisent à des épaisseurs

paramètre adimensionnel Z et présenta directement ses résultats sous la forme de l'équation 1.10 [52].

de couches comprises entre 3 et 6 μm . Sachant que l'épaisseur globale des couches diélectriques visées est de l'ordre de 25 à 50 μm , ceci impose l'impression d'une dizaine de couches.

- **Taux d'organique < 50 % massique/poudre.** Une teneur trop élevée d'organiques dans l'encre comparativement à la poudre entraînerait après déliantage une porosité très importante dans le dépôt, difficile à éliminer lors de la co-cuisson et nuirait par conséquent à la qualité du composant.

Par ailleurs la réalisation d'encres compatibles avec le procédé d'impression jet d'encre nécessite deux étapes :

1. **la formulation de la suspension**, permettant de garantir la dispersion de la poudre et correspondant donc à un système solvant – dispersant – poudre,
2. **la formulation de l'encre** : une fois les particules de la poudre dispersées, des additifs organiques (humectant, liant, plastifiant, tensioactif, ...) sont ensuite incorporés afin d'ajuster les propriétés aux spécifications.

Les caractéristiques de la suspension découlent des spécifications de l'encre précisées précédemment. Le tableau 1.6 récapitule l'ensemble de ces contraintes.

	Caractéristiques	Encre	Suspension
Bouchage des buses	D_{90} (μm)	< 1	< 1
	Sédimentation @ 10h (%m)	< 10 %	< 10 %
	Taux de charge (%vol.)	12 – 15 %	20 %
Compatibilité avec l'étape d'éjection	Rapport d'éjection R (-)	1–10	-
	Viscosité (mPa.s)	5 – 20	5
	Tension de surface (mN/m)	30 – 35	-
	pH	2 – 12	-

TABLEAU 1.6 – Contraintes imposées à l'encre et à la suspension. Les trois premières contraintes réduisent le risque de bouchage des buses et les trois dernières assurent une éjection stable. Les valeurs de viscosité, tension de surface et pH sont données par rapport à la tête d'impression utilisée au cours de ces travaux.

La spécification sur la taille des particules est identique pour la suspension comme pour l'encre car les additifs ne modifient pas ce paramètre. L'introduction des additifs organiques dans la suspension (humectant, liant, plastifiant, tensioactif, ...) peut avoir des effets divers sur la sédimentation suivant les interactions entre les composés. Par conséquent, la spécification sur la sédimentation est identique dans les deux cas. Le rapport d'éjection n'intervient que lors de l'étape d'éjection de l'encre, il n'y a donc pas de contrainte sur la suspension par rapport à ce critère. L'encre étant nécessairement plus diluée que la suspension à cause de l'incorporation des additifs, le taux de charge en poudre de la suspension doit être supérieur au taux de charge visé pour l'encre. Parmi

les additifs ajoutés pour la formulation de l'encre, certains sont de longues chaînes polymériques (notamment le liant) qui vont de par leur présence augmenter la viscosité de la formulation. Ainsi, la viscosité de la suspension doit être plus faible que celle visée pour l'encre. Dans le cas de la tension de surface, celle-ci est très largement déterminée par la nature et la teneur en tensioactif. Il n'y a donc pas de condition sur la valeur de tension de surface de la suspension. La dernière caractéristique, le pH, est donnée afin d'éviter l'endommagement de la plaque à buse par une encre trop agressive. Cette spécification n'existe pas pour la suspension car des agents de contrôle du pH pourront être introduits lors de la formulation de l'encre. Cependant l'utilisation de tels additifs peut perturber l'efficacité du dispersant et donc la stabilité finale de l'encre.

1.3.2.1 État de l'art sur les encres céramiques développées pour l'impression jet d'encre 3D

De nombreux travaux ont été menés sur la réalisation par impression jet d'encre de composants céramiques. Cette technique permet la fabrication d'objets variés en terme de forme, de taille, de nature et de fonction dont quelques exemples sont donnés figure 1.9.

En terme de **matériaux testés**, l'ensemble de ces travaux sont basés sur l'utilisation de poudres monophasées présentant des tailles de particules ne dépassant pas quelques centaines de nanomètres, ce qui permet, d'une part, de s'affranchir de la contrainte sur la taille des particules ($D_{90} < D_{buse}/50$) et, d'autre part, facilite l'étape de dispersion. Il faut néanmoins s'assurer de l'absence d'agglomérats dont la taille peut excéder la limite fixée par le procédé jet d'encre. Ceci impose une étape de dispersion de la poudre dans un mélange solvant–dispersant au sein d'un broyeur à billes ainsi qu'une étape de filtration ou d'ultrasons avant introduction dans le réservoir de la tête d'impression.

Parmi les matériaux testés figurent les zircons tétraogonales stabilisées par insertion d'yttrium dans la maille (Y-TZP) [64, 66–74] destinées à la fabrication de composants exigeant de bonnes caractéristiques mécaniques, comme les prothèses dentaires [64, 73], les titano-zirconates de plomb (PZT) [58, 75–79] pour leurs caractéristiques piézoélectriques, le titanate de baryum (BaTiO_3) [80, 81] en tant que matériau de référence pour la fabrication de condensateurs céramiques multicouches (MLCC).

En termes d'équipement, les travaux issus de la littérature s'appuient essentiellement sur l'utilisation d'imprimantes de bureau ou de prototypes ne comportant qu'une buse. Ces imprimantes sont essentiellement de type goutte à la demande (DOD), compte tenu des atouts de ce mode d'éjection vis-à-vis du type jet continu (CIJ) (cf. section 1.2.1). La taille des buses est généralement de l'ordre de 50 μm de diamètre, avec un minimum à 9 μm [92]. La finesse des buses permet d'accroître la définition des structures imprimées mais aussi corrélativement leur risque de bouchage.

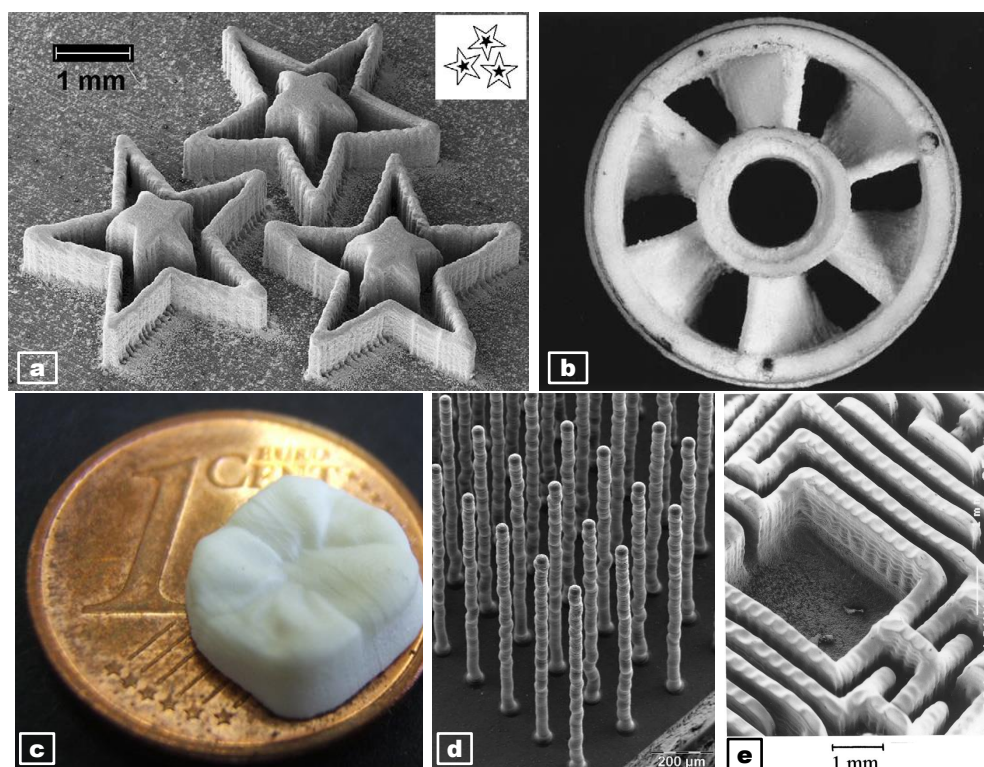


FIGURE 1.9 – Exemple d’objets céramiques imprimés par jet d’encre. (a) Démonstrateur de forme, Y-TZP [63] (b) Turbine en alumine (28 mm de diamètre) [59] ; (c) Molaire en Y-TZP [64] ; (d) Réseau de micro-piliers pour applications photocatalytiques en TiO_2 [58] ; (e) Démonstrateur de forme, ZrO_2 [65].

Les formulations d’encres céramiques pour l’impression jet d’encre présentent le plus souvent, conformément aux spécifications mentionnées à la section 1.3.2, de faibles teneurs volumiques en poudre comparées à d’autres procédés de mise en forme (coulage en bande, extrusion, ...) d’une part afin d’obtenir des viscosités très faibles permettant une éjection au travers de buses de quelques dizaines de micromètres et d’autre part pour éviter le bouchage des buses par un excès de poudre. La teneur en poudre introduite est donc généralement inférieure à 10 % en volume [58,66,68–71,74–76,79,82–85]. Quelques travaux font appel à des encres plus chargées en poudre. On peut notamment citer les travaux menés à l’université de Brunel [53,59,77] sur l’utilisation d’encres sous forme de cires de paraffine avec un taux de charge supérieur à 30 % volumique. Afin d’obtenir les viscosités adéquates pour pouvoir être éjectées, les cires chargées sont chauffées à 100 °C.

Les travaux d’Özkol et al. [64,73] sont aussi remarquables par la teneur en poudre des encres atteinte, à savoir supérieure à 20 % volumique. Les viscosités obtenues sont plus élevées mais demeurent dans une gamme acceptable (10-15 mPa.s). Les problèmes de bouchage des buses n’ont pas été mis en évidence lors de l’éjection de telles encres.

Le solvant est généralement de nature organique. En effet, les solvants organiques

comme l'éthanol présentent l'avantage par rapport à l'eau d'être moins visqueux et de permettre un séchage plus rapide. Cependant, pour des considérations économiques et environnementales, on lui préférera un véhicule aqueux. Certaines études utilisent des solvants mixtes eau/organique. Ce type de solvant peut être utilisé pour palier à l'effet tache de café³ [84].

La formulation d'encres céramiques pour l'impression jet d'encre nécessite l'ajout de nombreux additifs afin d'adapter leurs propriétés au cahier des charges imposé (tableau 1.6). La plupart des dispersants répertoriés dans la littérature sont des molécules contenant des groupements carboxyles comme les acrylates ou carboxylates (sous forme polymérique ou non). Différents organiques sont ensuite introduits afin de conférer des propriétés spécifiques à l'encre puis au dépôt après impression, à savoir :

- Un **liant** permettant d'ajuster la viscosité de l'encre, compte tenu de la longueur de ses chaînes fonction de son poids moléculaire, et conférant une cohésion au dépôt en cru.
- Un **plastifiant** pour donner une certaine flexibilité au dépôt en cru et limitant la fissuration lors du séchage du dépôt.
- Un **tensioactif** afin d'ajuster la tension de surface pour la rendre compatible avec le procédé d'impression jet d'encre.
- Un **humectant** pour réguler le séchage de l'encre, notamment en sortie des buses afin éviter leur bouchage mais aussi lors de la fabrication d'une couche afin d'ajuster le phénomène de coalescence de gouttes voisines pour optimiser l'homogénéité d'épaisseur du dépôt.
- Un **agent de correction de pH** pour d'une part améliorer la stabilité de l'encre et d'autre part respecter la gamme de pH imposée par la nature des matériaux de la tête d'impression.
- Un **anti-moussant** pour éviter la présence d'air dans l'encre entraînant des perturbations lors de l'étape d'éjection des gouttes du fait d'un dysfonctionnement des têtes piézoélectriques.

Le tableau 1.7 répertorie dans l'ordre chronologique les principaux travaux antérieurs sur l'impression jet d'encre de céramiques de type oxyde pour la réalisation de composants tridimensionnels.

La nature des poudres est précisée ainsi que celle du solvant (pur ou mélange). La nature des différents additifs organiques est aussi renseignée, leur rôle étant indiqué lorsque les auteurs le précisent spécifiquement par les abréviations suivantes : disper (dispersant), Li (liant), Hu (humectant), Pl (plastifiant), Ta (tensioactif), Am (anti-moussant). Les additifs organiques sont désignés par des dénominations commerciales qui ont été remplacées par la nature de la molécule si celle-ci figure dans la fiche technique du-dit

3. L'effet tache de café sera abordé plus en détail dans le chapitre 4.

produit. Lorsque les auteurs font référence à l'introduction d'additifs organiques (liant, plastifiant, . . .) sans en donner la nature, figure alors la mention *inconnu*. Le pourcentage volumique en poudre est indiqué lorsqu'il est disponible. Certains auteurs ne donnent que le pourcentage massique en poudre, ce dernier est alors indiqué par défaut par la mention *%m*. Le pourcentage volumique en poudre sur matière sèche, c'est-à-dire une fois que le solvant s'est évaporé est également donné. Comme pour le pourcentage volumique total en poudre, ce pourcentage est donné en massique lorsque seul celui-ci est disponible. Les viscosités mesurées par les auteurs sont fournies. Cependant, notons qu'il n'existe pas de protocole de mesure commun à toutes les études et les viscosités ne sont pas données pour le même taux de cisaillement. La tension de surface est, elle aussi, fournie. Le rapport d'éjection indiqué est soit fourni par les auteurs soit calculé en considérant la longueur de référence comme le rayon de la buse si toutes les données nécessaires sont disponibles. Le type d'imprimante est indiqué, avec la mention *piézo* pour un actionneur piézoélectrique, *therm* pour une résistance chauffante et *E-M* pour un actionneur électromagnétique. Le diamètre d'ouverture des buses est également indiqué.

TABLEAU 1.7: Nature et caractéristiques des encres céramiques répertoriées dans la littérature.

Poudre	Solvant	Additifs organiques	%vol. poudre		η (mPa.s)	γ (mN/m)	Rapport d'éj.	Type	ϕ_{base} (μm)	Source
			total	mat. sèche						
Y-TZP	Éthanol	PVB + polymère acrylique	5,3 %	60 %	10	-	-	CIJ	70	[66]
TiO ₂	Éthanol + IPA	PVB + polymère acrylique	5,3 %	50 %	9,51	21,2	2,7	DOD piézo	65	[82]
			1,8 %	50 %	-	-	-			
Y-TZP	Acétate de butyle	polyester/polyamine	-	-	-	-	-	CIJ	65	[67]
Y-TZP	Acétate de butyle	polyester/polyamine	5 %	-	1	23	-	CIJ	65	[68]
Y-TZP	Éthanol + IPA	PVB + polymère acrylique	2,5 %	50 %	6,2	22	-	DOD piézo	65	[69]
Y-TZP	Éthanol + IPA	PVB + polymère acrylique	2,5 %	50 %	6,2	22	4,1			
Al ₂ O ₃	IPA	polymère acrylique	2,5 %	50 %	4,9	22	5,1	DOD piézo	65	[70]
PZT	Eau	Acrylate (disper) + PVA (Li)	2,2 %	63 %	3,6	7,3	3,5	CIJ	37,5	[75]
Y-TZP	Éthanol + IPA	Zephrym PD3315 (disper) + PVB (Li) + sébacate de dibutyle (PI)	4,4 %	50 %	3,8	-	-	CIJ	60	[71]
Y-TZP	Éthanol	ATSURF3315 (disper) + PEG (Li)	15 %	60 %	-	-	-	DOD E-M	100	[72]
Al ₂ O ₃	Paraffine	Polymère (inconnu) + acide stéarique + octadécylamine	30 %	-	15	25	1,9			
			40 %	-	38	25	0,9	DOD piézo	45	[53]
ZrO ₂	Octane + IPA	dispersant aminé	14 %	63 %	-	-	-	DOD piézo	50	[86]

TABLEAU 1.7 – Suite

Poudre	Solvant	Additifs organiques	%vol. poudre total	mat. sèche	η (mPa.s)	γ (mN/m)	Rapport d'ég.	Type	ϕ_{buse} (μm)	Source
Al_2O_3	Paraffine	stearylamine + Hypermer LP1 (disper)	40 %	-	-	-	-	DOD piézo	70	[59]
ZrO_2	Octane + IPA	Solsperse 13940 (disper) + cire	14,2 %	63 %	-	-	-	DOD piézo	50	[65]
PZT	-	-	10 %	50 %	10	-	5,98	DOD piézo	60	[76]
PZT	Paraffine	Acide carboxylique + stearylamine (disper)	35 %	-	30,1	23	1,7	DOD piézo	70	[77]
SiO_2	Eau	Octan-1-ol (Ta)	4 %	-	2	-	-	-	-	-
SiO_2	Eau + diétylène glycol	Octan-1-ol (Ta)	4 %	-	2	-	-	DOD piézo	30	[83]
SiO_2	Eau + formamide	Octan-1-ol (Ta)	4 %	-	2	-	-	-	-	-
BaTiO_3	Eau	Polycarboxylate (disper) + PEG	20 %m	-	10	44	-	DOD piézo	65	[80]
BaTiO_3	Eau	Acide de polypropylène (disper) + PVB (Li)	4-16 %	-	3-10	-	-	CIJ	65	[81]
Y-TZP	Eau	Acide carboxylique + polyélectrolyte + divers (Hu)	24,2 %	87 %	5 à 10	-	-	DOD therm	30	[73]
ZrO_2	Eau	Polymère acrylique + éthanol	12,3 %	-	-	-	-	DOD therm	30	[73]

TABLEAU 1.7 – Suite

Poudre	Solvant	Additifs organiques	%vol. poudre total	mat. sèche	η (mPa.s)	γ (mN/m)	Rapport d'ég.	Type	ϕ_{buse} (μm)	Source
PZT	Eau	Dispersant (inconnu)	15 %	67 %	10	59	7,4	DOD piézo	60	[58]
		+	15 %	75 %	10	59	6,1			
		liant (inconnu)	10 %	60 %	10	59	5,6			
TiO ₂	Eau	Dispersant (inconnu) +	10 %	60 %	10	30	3,9	DOD piézo	50	[58]
		liant (inconnu) + tensioactif (inconnu)	10 %	75 %	10	30	3,44			
Y-TZP	α -terpinéol	Méthanol ($\nearrow \eta$) +	5 %m	-	2,1	-	-	DOD E-M	90	[74]
		DEHP (PI) +	15 %m	-	4,1	-	-			
		éthyle cellulose (Li)	-	-	-	-	-			
ITO	Éthanol	Dispersant (inconnu)	15 %m	-	-	-	-	DOD piézo	19	[87]
Al ₂ O ₃	Eau + DMF	Aucun	4 %	100 %	-	-	-	DOD piézo	50	[84]
		Polyacrylate +	10 %	-	2,46	-	-	-	-	-
ZrO ₂	Eau + Éthanol	polycarboxylate	10 %	-	-	-	-	DOD piézo	60	[88]
		Eau + PEG (disper)	10 %	-	4,51	-	-			
TiO ₂	Eau + cyclohexane	Docosate de Na (Ta) +	-	67 %m	5	31	-	DOD piézo	65	[89]
		propanol (co-Ta)	-	-	-	-	-			
YBCO	Méthanol	Aucun	-	100 %	-	-	-	DOD E-M	-	[90]
IZTO	Éthanol	Aucun	30 %m	100 %	-	-	-	DOD piézo	19	[91]
		Acide carboxylique +	22 %	-	10,1	35	3,3			
Y-TZP	Eau	humectant (inconnu)	27 %	-	15,4	42	2,5	DOD therm	30	[64]
		-	-	-	-	-	-			

TABLEAU 1.7 – Suite

Poudre	Solvant	Additifs organiques	%vol. poudre total	η (mPa.s)	γ (mN/m)	Rapport d'ég.	Type	ϕ_{base} (μm)	Source
PZT	1-butanol + méthyl cellosolve + propane-1,2-ol	Aucun	-	2	-	-	DOD therm	17	[78]
		Aucun	-	2	-	-		17	
PZT	Eau	Acide polyacrylique (disper) + TritonX-100 (Ta) + glycérol	8%	3,2	33	7,4	DOD piézo	21	[79]
YBCO	Eau + NTA	triéthanolamine	-	6,8	67,9	3 à 7	DOD piézo	9 à 60	[92]
SnO ₂	Eau	éthylène glycol	-	-	-	-	DOD	50	[93]
ITO	Eau + éthanol	CTAB (disper) + acide acrylique + acide itaconique	8 %m	2	37,2	-	DOD piézo	65	[85]
			8 %m	2	37,2	-			
NiO			32 %m	-	-	-			
Y-TZP	α -terpinéol	Solsperse 13940 (disper)	29 %m	-	-	-	DOD piézo	-	[94]
SLT			27 %m	-	-	-			
Fe ₃ O ₄	2-éthoxyéthanol + octane	Aucun	4 %	-	-	-	DOD piézo	50	[95]
Y-TZP	Éthanol + eau	PVP (disper)	3,7 %	4,28	36,4	6,73	DOD therm	24	[96]
			0,9 %	2,63	36,2	10,28			
Al ₂ O ₃	Eau + éthanol	EG + PEG400 (Li) + constrapum (Am)	21 %	4,5	47,9	-	DOD therm	19	[97]

TABLEAU 1.7 – Suite

Poudre	Solvant	Additifs organiques	%vol. poudre total	η (mPa.s)	γ (mN/m)	Rapport d'ég.	Type	ϕ_{buse} (μm)	Source
Y-TZP	Eau + éthanol	Dolapix CE64 (disper) + EG + PEG400 (Li) + constrapum (Am)	21 % 61 %	4,8	50,3	-	DOD therm	19	[97]
ITiO	Éthanol	Aucun	30 %m 100 %	-	-	-	DOD piézo	19	[98]
Ferrite de NiZn	DMF	BYK111 (disper)	30 %m	-	-	-	DOD piézo	21	[99]
TiO ₂	Eau + DMF	Zetasperse 1200 (disper) + PEG400 (Hu)	3 %m 10 %m	2,6	26,34	-	DOD piézo	21,5	[100]

1.4 Conclusion

Ce chapitre a présenté les modules LTCC, qui sont des composants céramique/métal tridimensionnels formés de différents niveaux de matériaux diélectriques sur lesquels sont déposés des réseaux de pistes conductrices reliées entre elles par des vias afin d'alimenter des composants montés à leur surface. L'étape de co-frittage à basse température (750–900 °C) en fait une technologie peu onéreuse avec des performances suffisantes pour des applications grand public. Les pistes conductrices sont généralement en argent mais d'autres métaux peuvent être utilisés comme le cuivre ou l'or. Le matériau diélectrique céramique est composé d'une ou plusieurs phases cristallisées associées à une fritte de verre. La teneur en verre peut varier de quelques pourcents à 80 pourcents. La tenue mécanique et les propriétés diélectriques sont essentiellement apportées par les phases cristallisées lorsque la teneur en verre est faible. Actuellement, la réalisation des modules LTCC comprend de nombreuses étapes successives : coulage en bande du matériau diélectrique, sérigraphie des pistes conductrices, thermo-compression des feuilles imprimées et co-cuisson. Ce procédé multi-étapes devrait pouvoir être remplacé par un procédé unique : l'impression jet d'encre.

L'impression jet d'encre est un procédé de fabrication numérique consistant à réaliser un objet tridimensionnel couche après couche en déposant des micro-gouttelettes de quelques dizaines de picolitres éjectées à travers des buses. La position des gouttelettes est déterminée par un fichier numérique reconstituant la pièce couche par couche. Moyennant des contraintes sur la viscosité, la tension de surface, la taille des particules et la teneur en solide de l'encre principalement, la littérature a démontré la faisabilité de composants 3D céramiques par impression jet d'encre pour différents types de matériau.

Dans le cas de la réalisation des modules LTCC, la première étape consiste à ajuster la formulation de l'encre diélectrique. La formulation de l'encre fait appel en premier lieu à la réalisation d'une suspension stable par dispersion en voie aqueuse de la poudre. Cette phase de l'étude fait l'objet du chapitre 2.

Chapitre 2 :

Étude du comportement de la poudre diélectrique en suspension en milieu aqueux et tests préliminaires de dispersion

2.1 Introduction

Comme mentionné dans le chapitre 1, la préparation de l'encre diélectrique destinée à la fabrication de module LTCC par impression jet d'encre sera réalisée en deux étapes : (i) formulation d'une suspension stable puis (ii) introduction d'additifs organiques pour ajuster les propriétés de l'encre au procédé.

L'eau sera sélectionnée comme solvant pour des considérations économiques et écologiques. De plus, l'eau possède une forte polarité lui conférant un bon pouvoir solvatant ainsi qu'une constante diélectrique élevée abaissant les forces électrostatiques entre les cations et les anions entraînant ainsi une bonne dispersion.

L'étape de dispersion de la poudre diélectrique passera par l'ajout d'un additif organique, appelé dispersant, dont la nature et la teneur devront être déterminées. Le rôle du dispersant est de s'adsorber à la surface des particules pour lui conférer une charge électrique (répulsion électrostatique) ou pour lui permettre de déployer de longues chaînes carbonées (répulsion stérique), voire les deux simultanément (répulsion électrostérique).

La poudre diélectrique sélectionnée dans le cadre de ces travaux est une poudre industrielle servant d'ors et déjà à la fabrication de bandes diélectriques pour la réalisation de modules LTCC. Cette approche permet d'avoir directement une poudre dont la formulation, à savoir la nature et les proportions des différentes phases, est adaptée à la fabrication de modules LTCC, ce qui permet de s'affranchir de l'investissement nécessaire à la formulation d'une poudre diélectrique spécifique pour l'impression jet d'encre. Néanmoins, certains ajustements seront nécessaires pour la rendre parfaitement compatible avec ce procédé.

Ce chapitre est consacré à l'étude préliminaire de la dispersion de la poudre diélectrique retenue. Par conséquent, une première étape consistera à caractériser cette poudre en termes de nature chimique et de taille de particules. Dans un deuxième temps, les phénomènes d'hydrolyse de la poudre seront étudiés et, dans un dernier temps, différents dispersants en teneurs variables seront testés afin de trouver un optimum de dispersion.

2.2 Propriétés physico-chimiques de la poudre diélectrique

2.2.1 Détermination de la composition chimique de la poudre diélectrique

La poudre diélectrique utilisée est fournie par Heraeus sous la référence 51555W. Cette poudre est actuellement utilisée pour le coulage de bandes diélectriques pour modules LTCC. D'après les données du fournisseur, la poudre est composée principalement d'alu-

mine et d'un verre de type silico-aluminate de baryum. Afin de vérifier ces données, une analyse élémentaire qualitative d'un échantillon de poudre est réalisée par EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

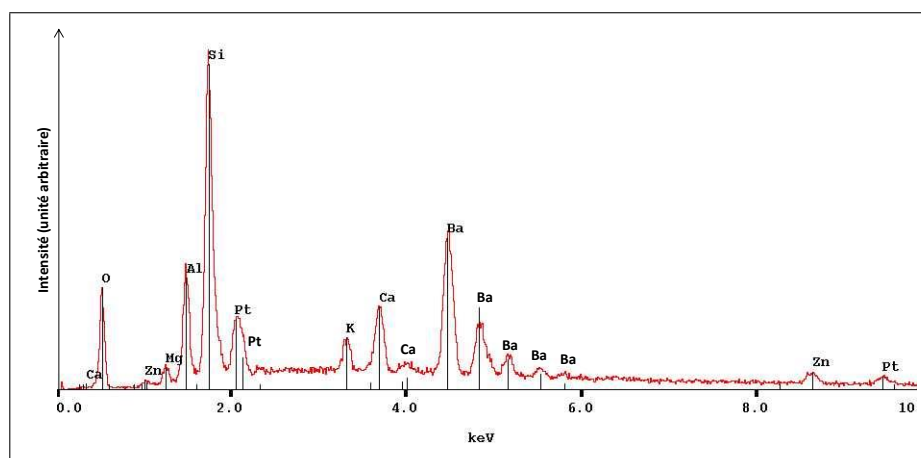


FIGURE 2.1 – Analyse EDS de la poudre diélectrique fournie par Heraeus.

Cette analyse (figure 2.1) révèle la présence de silicium (Si), de baryum (Ba), d'aluminium (Al), d'oxygène (O) majoritairement et de calcium (Ca), de potassium (K), de magnésium (Mg) et de zinc (Zn) minoritairement. Les pics du platine (Pt) sont dus à la métallisation nécessaire d'un échantillon diélectrique pour son observation par microscopie électronique afin d'éviter l'accumulation des charges à sa surface. À partir des éléments détectés par EDS, la présence d'un verre de type silico-aluminate de baryum et d'alumine est donc plausible.

Cependant l'analyse EDS ne garantit pas de manière précise la détection des éléments minoritaires, particulièrement lorsque l'échantillon est composé de nombreux éléments car il est possible que les pics des éléments minoritaires soient masqués par d'autres pics. Par conséquent, afin d'affiner l'analyse élémentaire de la poudre diélectrique, une analyse qualitative par spectroscopie d'émission optique (*Induced Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy – ICP-AES*) a été réalisée. Cette analyse révèle la présence, en plus des éléments cités ci-dessus, de bore (B), de strontium (Sr), de titane (Ti) et de sodium (Na).

La poudre a été caractérisée par diffraction des rayons X afin d'identifier la nature des phases présentes (figure 2.2). La connaissance des éléments chimiques présents dans la poudre a permis de référencer les pics obtenus et d'identifier quatre phases, à savoir :

- de la **willémite** Zn_2SiO_4 de forme rhomboédrique (fiche JCPDS 037-1485),
- du **corindon** Al_2O_3 de forme rhomboédrique (fiche JCPDS 004-2852),
- un **silicate mixte de zinc et d'aluminium** $\text{Zn}_{0,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_6$ de forme hexagonale (fiche JCPDS 032-1455),

- une **phase amorphe** signalée par deux pics larges, le premier aux petits angles ($< 10^\circ$) et le second entre 20 et 35°.

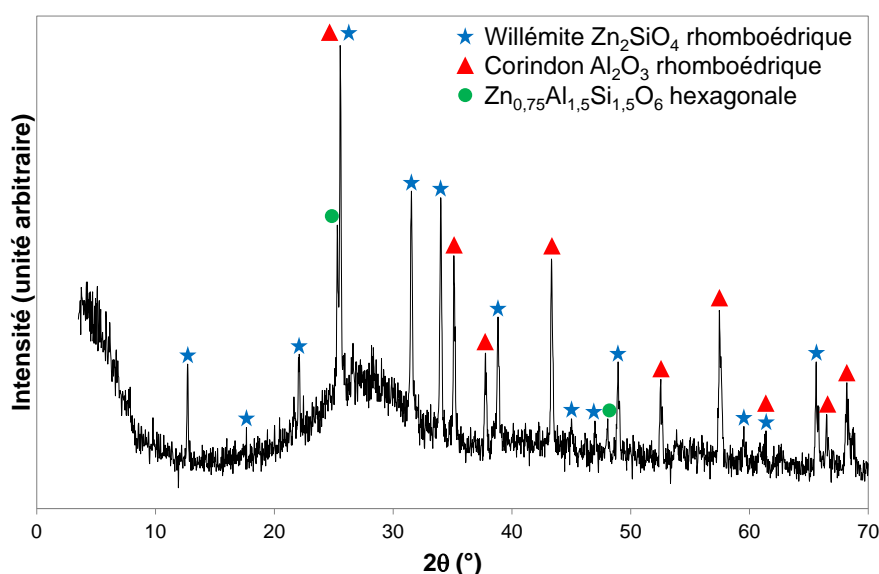


FIGURE 2.2 – Diffractogramme X de la poudre diélectrique. Les pics sont attribués à trois phases. La ligne de base est affectée par la présence d’une phase amorphe.

Les pics du silicate mixte sont légèrement décalés par rapport à la fiche JCPDS 032-1455. Ce phénomène peut être représentatif d’une phase intermédiaire entre la willémite et le corindon, qui sont toutes les deux de forme rhomboédrique : la proximité de ces phases déformerait l’arrangement hexagonal du silicate mixte, ce qui se traduirait par un décalage des pics de diffraction.

Le couplage de l’analyse élémentaire et de l’analyse des phases permet d’affirmer que la phase amorphe est au moins composée de baryum, d’oxygène, de calcium, de magnésium, de potassium, de strontium, de sodium, de bore et de titane. Par ailleurs, sachant que le fournisseur précise que la poudre diélectrique est composée d’un verre de type silico-aluminate de baryum, **la composition élémentaire du verre est donc : Si, Ba, Al, O principalement et Ca, Mg, K, Sr, B, Ti, Na minoritairement.**

La willémite est un minéral qui peut être présent dans les compositions de poudres diélectriques pour modules LTCC [24, 25] tout comme le verre de silico-aluminate de baryum. Les nombreux éléments présents dans ce verre sont des additifs diminuant la température de frittage et favorisant la nucléation (voir section 1.1.2.2) lors du traitement thermique.

2.2.2 Caractérisation de la morphologie et de la granulométrie de la poudre diélectrique

Le procédé d'impression jet d'encre impose à la poudre utilisée des contraintes spécifiques en terme de taille des particules. En effet, la taille maximale des particules doit être inférieure à un cinquantième de l'ouverture de la buse afin d'éviter son colmatage lors de l'étape d'impression [58]. Or, les buses utilisées lors de ces travaux ont un diamètre d'ouverture de 52 μm . Par conséquent, **le diamètre des particules doit être inférieur à 1 μm** . Il convient donc de s'assurer que cette contrainte est respectée avant de formuler une encre. La distribution granulométrique d'une poudre peut s'obtenir principalement par deux types de méthodes, à savoir le tamisage et la granulométrie laser.

Le tamisage consiste à former une colonne de tamis dont le tamis à la maille la plus large est en haut et celui à la maille la plus étroite en bas. L'échantillon de poudre est alors déposé au sommet de la colonne puis, par vibration de cette colonne, les grains de poudre traversent les différents tamis jusqu'à ce que la maille soit trop étroite. La distribution granulométrique en masse de la poudre est alors déterminée par pesée des résidus des tamis. Cependant, cette technique n'est pas applicable pour déterminer la distribution granulométrique de poudres microniques voire submicroniques car les tamis les plus fins ont des mailles de l'ordre de 10 μm .

La granulométrie laser utilise le phénomène de diffraction de la lumière. Deux théories complémentaires sont utilisées : la théorie de FRAUNHOFER et la théorie de MIE. Dans la diffraction de Fraunhofer, une onde plane est envoyée sur un objet diffractant. Cette onde peut être créée soit en plaçant la source ponctuelle à l'infini, soit en plaçant une lentille entre la source et l'objet diffractant. Cet objet (un grain dans le cas présent) diffracte alors l'onde incidente selon le principe de HUYGENS-FRESNEL. L'onde diffractée est une onde sphérique. Le plan d'observation est situé à grande distance de telle sorte que l'onde diffractée soit considérée comme plane. La théorie de Mie consiste à résoudre les équations de MAXWELL lors du phénomène de diffusion des particules.

Ces deux théories reposent sur l'hypothèse d'une forme sphérique des particules. Cependant, comme le montre la figure 2.3 présentant des observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre diélectrique, les grains ont une forme non sphérique et anguleuse. Cette forme empêche donc l'utilisation d'un granulomètre laser.

Le tamisage et la granulométrie laser n'étant pas adaptés à la mesure de la granulométrie de la poudre, la mesure de la taille des grains est réalisée par le couplage de la mesure de la surface spécifique et de l'observation au microscope électronique à balayage de la poudre. La surface spécifique d'une poudre représente la surface développée par la poudre par unité de masse. Par conséquent, la mesure de la surface spécifique permet un comparatif de la finesse de la poudre entre différents échantillons tandis que l'observation

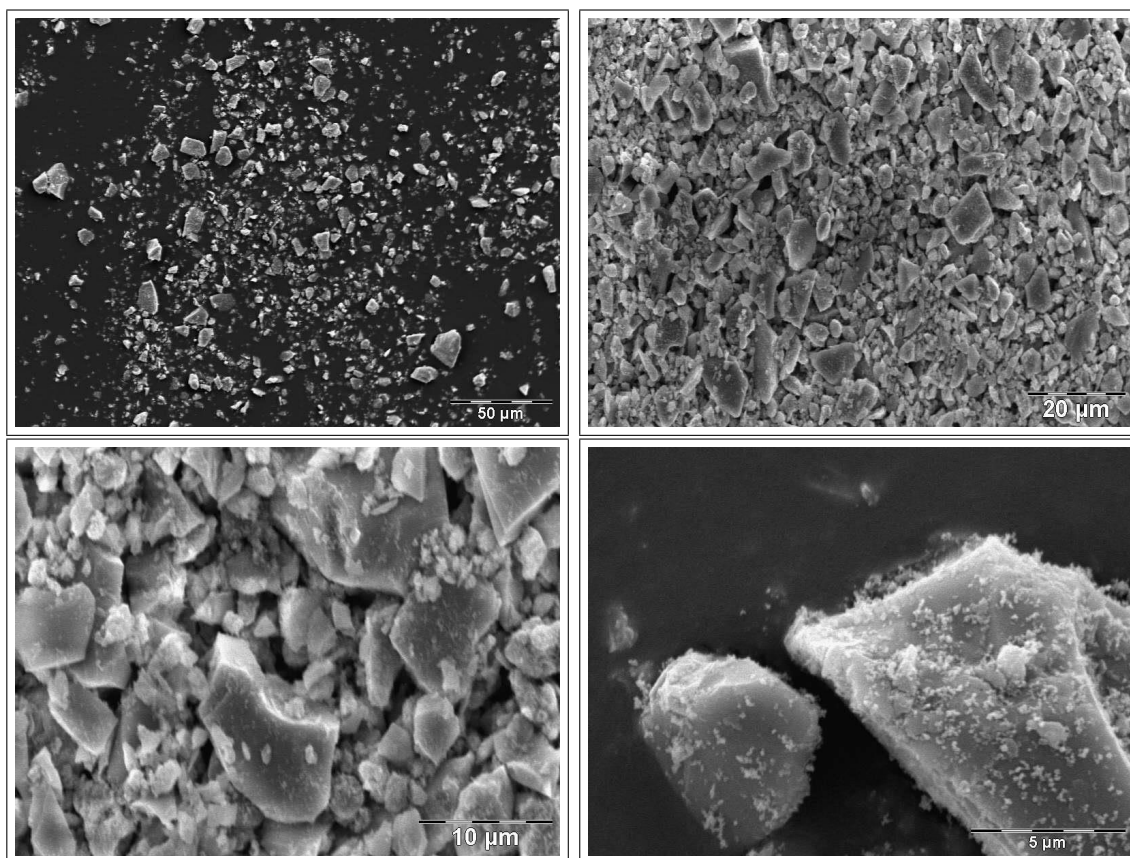


FIGURE 2.3 – Clichés MEB de la poudre diélectrique. Les grains sont non sphériques et sont pour la plupart supérieurs au micromètre.

MEB permet de détecter si la poudre présente des particules grossières, à savoir de taille supérieure au micron dans le cas de l'impression jet d'encre.

Les clichés MEB de la poudre diélectrique (figure 2.3) montrent une large distribution en taille de particules, de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Afin de déterminer à quelle phase correspondent les grains grossiers, dont il faudra réduire la taille pour rendre la poudre compatible avec l'impression jet d'encre, une analyse EDS en mode local, en pointant uniquement les grains les plus gros, a été réalisée (figure 2.4). Cette analyse dégage la présence de silicium, de baryum, d'aluminium, d'oxygène, de magnésium, de potassium et de calcium. Compte tenu des renseignements obtenus précédemment, **les gros grains sont des particules de fritte de verre d'alumino-silicate de baryum.**

La surface spécifique de la poudre, S_p , mesurée par la technique BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER) [101], est de $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$. La masse volumique de la poudre, mesurée par pycnométrie à hélium, est de $3,3 \text{ g}/\text{cm}^3$. Le tableau 2.1 récapitule l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de la poudre diélectrique fournie par Heraeus.

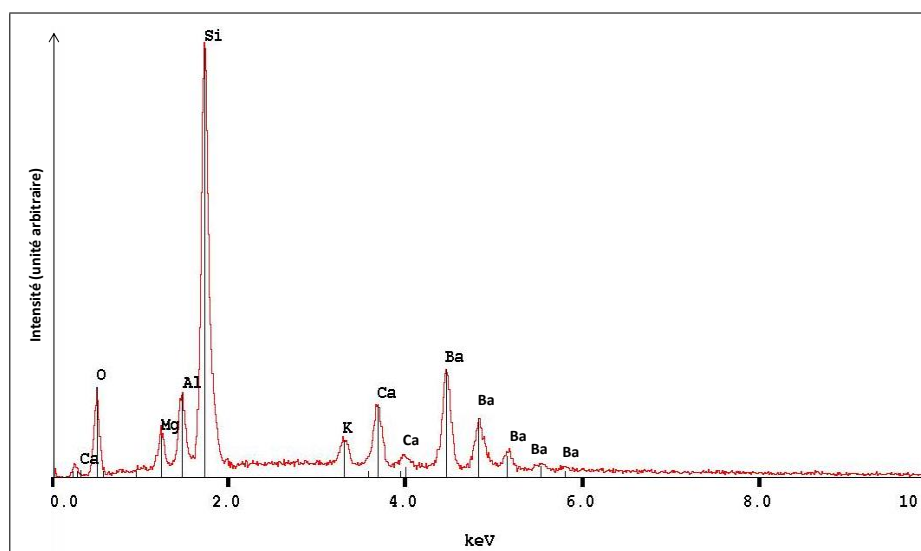


FIGURE 2.4 – Analyse EDS des gros grains de la poudre diélectrique.

ρ (g/cm ³)	Sp (m ² /g)	Phases	Éléments
3,3	4,7	Verre d'aluminosilicate de baryum Al ₂ O ₃ Zn ₂ SiO ₄ Zn _{0,75} Al _{1,5} Si _{1,5} O ₆	Al, B, Ba, Ca, K, Mg, Na, O, Si, Sr, Ti, Zn

TABLEAU 2.1 – Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques de la poudre diélectrique fournie par Heraeus.

2.3 Comportement de la poudre diélectrique en milieu aqueux

2.3.1 Interface solide-liquide dans une suspension colloïdale aqueuse

Les particules d'oxydes mises en suspension possèdent une charge de surface résultant de l'ionisation, au contact de l'eau, des groupes hydroxylés qui forment une monocouche à leur surface (figure 2.5). Ces groupes hydroxylés ont pour origine la différence de potentiel chimique entre l'eau et le solide. Cette différence n'entraîne pas la dissolution de l'oxyde pour des raisons cinétiques (les ions sont peu mobiles dans le solide) et thermodynamiques (le produit de solubilité est faible). Cependant, la différence de potentiel chimique peut être abaissée par adsorption de molécules d'eau à la surface des oxydes, entraînant ainsi la présence des groupes hydroxylés à la surface (figure 2.5) [102].

Les groupes de surface ainsi formés s'ionisent au contact de l'eau et introduisent l'équi-

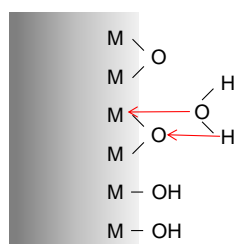
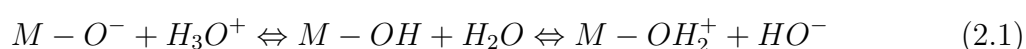


FIGURE 2.5 – Formation de groupes hydroxylés à la surface d’un oxyde par chimisorption de l’eau. M représente un cation métallique.

libre suivant :



La forme des groupes hydroxylés ($M - O^-$, $M - OH$ ou $M - OH_2^+$) dépend du pH et de la force ionique du milieu et détermine la charge de surface de l’oxyde (positive, nulle ou négative).

On nommera **Point de Charge Nulle (PCN)** le pH du milieu pour lequel la charge des sites de surface est nulle (forme $M - OH$). Lorsque le pH est plus faible que le PCN, alors la charge est positive (forme prédominante $M - OH_2^+$) et lorsque le pH est plus élevé que le PCN la charge est négative (forme prédominante $M - O^-$). La valeur du PCN dépend de plusieurs facteurs tels que [102] :

- la polarisation des groupes de surface par un cation,
- la structure cristalline et la morphologie des particules,
- les traitements physico-chimiques et thermiques de l’oxyde.

Les groupes de surface développent une très forte affinité avec l’eau environnante, entraînant ainsi une forte structuration de l’eau à proximité. Cette eau est alors physisorbée par la création de liaisons hydrogènes avec les groupes de surface. L’épaisseur de cette couche est de l’ordre de 0,1 à quelques nanomètres [103]. Cette couche d’eau forme la *couche compacte de Stern*.

Les charges de chacun des groupes de surface de l’oxyde forment une charge globale qui attire les ions en solution de charge opposée (*contre-ions*) et repoussent les ions en solution de même charge (*co-ions*). Les contre-ions à densité de charge faible ne peuvent pas pénétrer dans la couche compacte de Stern, contrairement à ceux possédant une densité de charge importante comme Li^+ . La frontière de la couche compacte de Stern est appelée *plan interne d’Helmholtz*. Au-delà de la couche compacte de Stern, la structuration de la solution est perturbée par la charge. Cette zone de perturbation est appelée couche diffuse et son épaisseur, appelée longueur de Debye, notée κ^{-1} , vaut :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_b T}{2N_A e^2 I}} \quad (2.2)$$

Avec ϵ la permittivité diélectrique du milieu, k_b la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), T la température (K), N_A le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$), I la force ionique du milieu (mol/m^{-3}) et e la charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Typiquement, l'épaisseur de la couche diffuse vaut une dizaine de nanomètres [102] et sa frontière est appelée *plan externe d'Helmholtz*.

Expérimentalement, **le seul potentiel mesurable est le potentiel électrocinétique zêta ζ** . Il s'agit du potentiel électrique au plan de cisaillement, c'est à dire au plan qui délimite une phase mouvante avec la particule et une phase immobile [104]. Expérimentalement, le plan de cisaillement est toujours considéré comme très proche du plan externe d'Helmholtz et donc **le potentiel zêta est assimilé au potentiel du plan externe d'Helmholtz**. Cette approximation conduit à une minimisation de la valeur du potentiel du plan externe d'Helmholtz.

L'environnement d'un colloïde en suspension est schématisé figure 2.6.

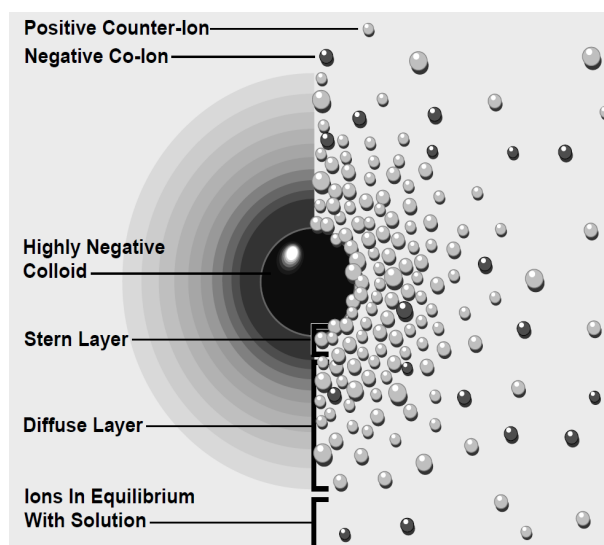


FIGURE 2.6 – Environnement d'un colloïde en suspension. La densité de charge est représentée à gauche et la distribution des ions positifs et négatifs est montrée à droite (d'après [105]). Les frontières de la couche diffuse sont appelées plan interne d'Helmholtz et plan externe d'Helmholtz.

La stabilité d'une suspension peut s'expliquer grâce à la théorie DLVO (DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY et OVERBEEK). Cette théorie suppose que toutes les particules colloïdales sont soumises à deux forces : une force électrostatique de répulsion et une force attractive de Van der Waals. Au sein de chaque colloïde, les molécules s'attirent via des forces de Van der Waals. Les effets de ces attractions sont additifs, si bien que chaque mo-

lécule d'un colloïde produit une force attractive sur chaque molécule des autres colloïdes. Cependant, ces forces attractives sont de très courte portée et, lorsque deux colloïdes s'approchent suffisamment l'un de l'autre, les couches diffuses s'interpénètrent ce qui demande de franchir une barrière énergétique due à la déformation de ces couches. Cette barrière de potentiel peut être franchie grâce à l'énergie fournie par le mouvement Brownien des particules mises en suspension. Par conséquent, **stabiliser une suspension signifie augmenter la barrière de potentiel de telle sorte qu'elle ne puisse plus être franchie grâce à l'énergie fournie par le mouvement Brownien. Cette augmentation peut être réalisée de plusieurs manières : variation du pH, introduction d'ions en solution et ajout d'additif organique (dispersant).**

2.3.2 Effet du pH du milieu sur l'hydrolyse des particules

La charge de surface des particules d'une suspension varie en fonction du pH du milieu dans lequel elles sont dispersées (section 2.3.1). Pour assurer une bonne dispersion, il convient d'augmenter autant que nécessaire la charge de surface des particules par ajout d'un dispersant. Avant de procéder au choix d'un ou de plusieurs dispersants, **il est nécessaire de déterminer la nature de la charge de la surface (positive ou négative) afin d'utiliser un dispersant de charge contraire jouant le rôle de contre-ions.**

La poudre diélectrique retenue, présentée à la section 2.2.2, est mise en suspension à une teneur de 1 % volumique dans l'eau, ce qui conduit à un pH de 9,7. Cette valeur de pH basique est due à l'hydrolyse de la poudre, notamment des espèces formant des bases fortes, comme le potassium. **Cette suspension a été titrée par de l'acide chlorhydrique à 1 mol/L à partir du pH naturel jusqu'à pH 2 afin de déterminer le pH pour lequel la charge de surface des particules est la plus élevée.** Le potentiel zêta et la conductivité ont été relevés toutes les 0,5 unités de pH (figures 2.7a et 2.7b). Le potentiel zêta est mesuré par acoustophorèse.

Au pH naturel, le potentiel zêta est légèrement négatif (-6 mV) puis décroît en valeur absolue jusqu'au Point IsoÉlectrique (PIE) correspondant à la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul, à savoir correspondant à un pH égal à 3. En dessous du PIE, le potentiel zêta acquiert des valeurs positives faibles jusqu'à pH 2 ($+7$ mV).

Tout au long du titrage, la valeur du potentiel zêta reste trop faible pour assurer une dispersion de la poudre, puisqu'il est communément admis qu'un potentiel zêta d'au moins 25 mV en valeur absolue est nécessaire pour garantir une bonne stabilité [106]. Au vu de ces résultats, les dispersants pouvant s'adsorber en surface peuvent être cationiques ou anioniques. De plus, il ne sera pas nécessaire de modifier le pH naturel de la suspension à l'aide d'additifs.

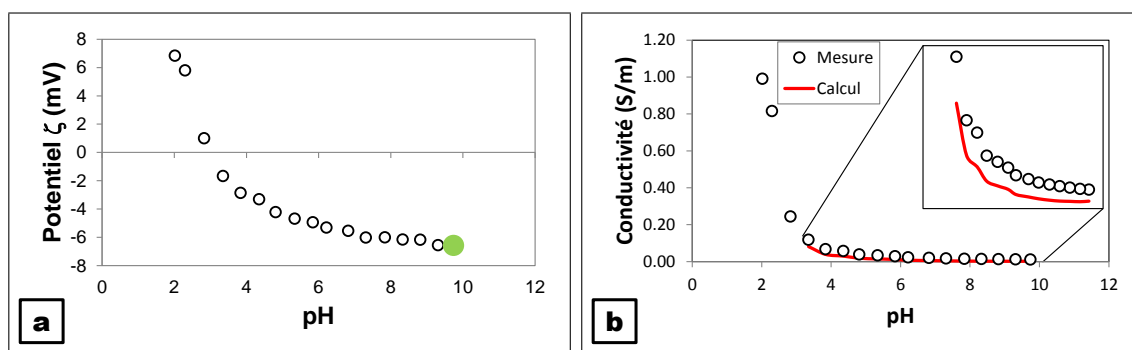


FIGURE 2.7 – Titration à l’acide chlorhydrique d’une suspension de poudre diélectrique brute concentrée à 1 % volumique. Données pour (a) le potentiel zêta et pour (b) la conductivité ionique. Le point vert représente le début du titrage (pH naturel de la suspension). La courbe rouge donne la contribution calculée des ions Cl^- sur la valeur de la conductivité.

La conductivité ionique naturelle de la suspension est de 0,01 S/m. Cette valeur est révélatrice de l’hydrolyse de la poudre et donc du passage d’ions en solution. Par ailleurs, lors du titrage (figure 2.7b) la conductivité augmente à cause de l’ajout d’ions Cl^- apportés par l’ajout croissant d’acide chlorhydrique. Il est possible de calculer la contribution de ces ions grâce à la loi de KOHLRAUSCH :

$$\sigma = \sum_i z_i \cdot \lambda_i \cdot C_i \quad (2.3)$$

Avec σ la conductivité ionique (S/m), z le nombre de charge de l’ion (-), λ la conductivité molaire ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) et C la concentration de l’ion (mol/m^3). La courbe rouge (figure 2.7b) donne la valeur qu’aurait la conductivité ionique de la suspension si seul l’ion Cl^- était présent en solution en plus des ions hydronium et des ions hydroxydes correspondant au pH. La loi de Kohlrausch n’est valable que pour les solutions diluées, c’est à dire où la concentration de chaque ion est inférieure à 0,01 mol/L. Cette limitation explique pourquoi le calcul n’a pas été mené pour des pH inférieurs à 3. La courbe rouge est inférieure aux valeurs expérimentales et cette différence augmente lors de la diminution du pH (0,01 S/m d’écart à $pH = 9,3$ pour 0,04 S/m à $pH = 3,4$), ce qui met en évidence une hydrolyse de la poudre d’autant plus importante que le pH est faible.

2.4 Broyage à faible taux de charge

Afin de sélectionner un dispersant adéquat, il convient d’effectuer des titrages avec différents types de dispersant. Cependant, comme vu lors de l’analyse de la granulométrie de la poudre diélectrique (section 2.2.2), de nombreuses particules trop grossières pour

l'impression jet d'encre (diamètre supérieur à 1 μm) sont présentes. Afin de réduire cette granulométrie, une étape de broyage est donc nécessaire. L'étape de broyage va induire la création de nouvelles surfaces pouvant modifier l'efficacité des dispersants. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer les titrages en dispersants sur des suspensions déjà broyées. Cependant, comme mentionné précédemment (tableau 1.6), le taux de charge des suspensions utilisées pour l'élaboration d'une encre est trop élevé, à savoir 20 % volumique, pour permettre un pré-broyage sans dispersant afin de réaliser un titrage en dispersant. Par conséquent, **il convient de réaliser un broyage à faible taux de charge, 3 % volumique, avant toute opération de titrage**. Le broyeur utilisé au cours de ces travaux est un attriteur *Minicer* (Netzsch). La suspension circule à travers la chambre de broyage qui contient des billes de broyage mises en mouvement par un arbre agitateur. Ce sont les contacts entre les billes et les particules qui entraînent les phénomènes de fragmentation. Les principales caractéristiques de cet équipement sont données en annexe 1. Par ailleurs, une étude approfondie des mécanismes de fragmentation sera menée au chapitre 3.

2.4.1 Efficacité du broyage à faible taux de charge et analyse des mécanismes d'hydrolyse de la poudre en milieu aqueux au cours du broyage

Une suspension chargée à 3 % volumique sans dispersant a été broyée par attrition. Le pH et la conductivité de la suspension ainsi que la surface spécifique de la poudre sont suivis au cours du broyage (figure 2.8). Les résultats sont donnés en fonction de l'énergie de broyage, qui est l'énergie dépensée par le broyeur pour mettre en rotation l'arbre agitateur. L'utilisation de l'énergie de broyage plutôt que du temps permet de transposer les résultats obtenus pour différents équipements et conditions de broyage [107, 108].

Les paramètres de broyage sont les suivants :

- Vitesse de broyage : 4000 tours/min.
- Nature et taille des billes : zircone yttrée, 400 μm de diamètre.
- Taux de remplissage réel en billes : 47 % du volume de la chambre de broyage.

Le pH naturel de la suspension (avant broyage) est de 10,9. Cette valeur est plus élevée que le 9,7 de la suspension ayant été utilisée pour le titrage en pH (figure 2.7a) car la charge en solide est plus importante (3 % volumique au lieu de 1 % volumique), augmentant corrélativement les phénomènes d'hydrolyse. Au cours du broyage, le pH augmente rapidement jusqu'à 11,4 pour 0,03 kWh puis lentement jusqu'à 11,6 pour 0,25 kWh et enfin se stabilise jusqu'à l'énergie finale, 0,52 kWh (figure 2.8).

L'évolution du pH en cours de broyage est due à l'hydrolyse accrue de la poudre par les phénomènes de fragmentation créant de nouvelles surfaces hydrolysables. Afin de déterminer les réactions d'hydrolyse de la poudre à l'issue du broyage, un échantillon de

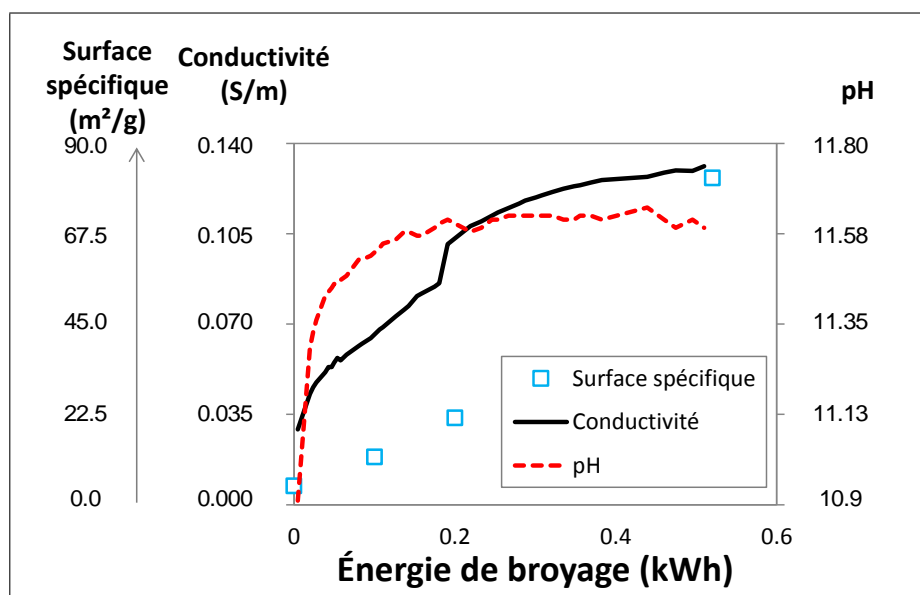


FIGURE 2.8 – Évolution du pH, de la conductivité ionique et de la surface spécifique d'une suspension chargée à 3 % volumique sans dispersant au cours d'un broyage.

suspension broyée à 0,52 kWh est centrifugé puis les éléments chimiques du surnageant sont analysés par ICP (tableau 2.2).

Élément	Concentration massique (ppm)	Concentration molaire (mol/L)
Na	17,15	$7,46 \cdot 10^{-3}$
K	245,80	$6,29 \cdot 10^{-3}$
B	48,27	$4,46 \cdot 10^{-3}$
Sr	70,57	$8,05 \cdot 10^{-4}$
Ba	46,99	$3,43 \cdot 10^{-4}$
Zn	9,22	$1,41 \cdot 10^{-4}$
Ca	10,70	$8,05 \cdot 10^{-5}$
Al	0,07	$2,74 \cdot 10^{-6}$
Mg	0,04	$1,60 \cdot 10^{-6}$
Ti	0,01	$2,09 \cdot 10^{-7}$

TABLEAU 2.2 – Analyse élémentaire quantitative par ICP d'un surnageant de suspension chargée à 3 % volumique et broyée à une énergie de 0,52 kWh.

Les concentrations massiques de l'aluminium, du magnésium et du titane sont très faibles et proches de la limite de détection de la méthode. Lors du broyage, la poudre libère principalement du sodium, du potassium, du bore, du strontium et du baryum mais en quantité relativement faible (de l'ordre de quelques mmol/L).

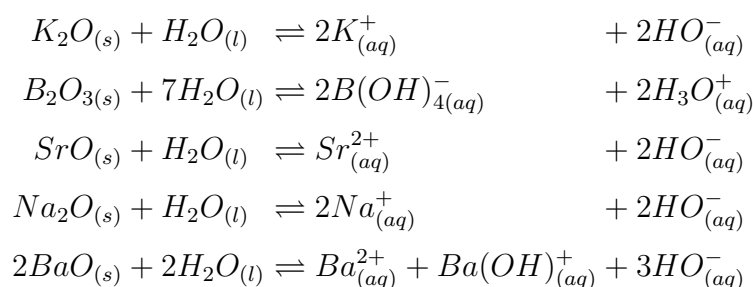
Il est possible de calculer un pH théorique à partir des concentrations molaires de ces éléments. Seuls les cinq éléments les plus concentrés ont été pris en compte. Les autres éléments étant en très faible quantité, leur impact sur le pH est considéré comme

négligeable. Afin de déterminer les réactions d'hydrolyse, le pKa des couples acide-base desdits éléments sont nécessaires afin de déterminer la nature des complexes chimiques adoptés par les éléments hydrolysés. **Compte tenu du pH final mesuré de 11,6 et des pKa (tableau 2.3), il est attendu d'avoir en solution les ions sous les formes K^+ , $B(OH)_4^-$, Sr^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} et $BaOH^+$.**

Couple acido-basique	pKa
K^+/KOH	14,4
$B(OH)_3/B(OH)_4^-$	9,1
$Sr^{2+}/SrOH^+$	13,2
$Na^+/NaOH$	14,2
$Ba^{2+}/BaOH^+$	11,5

TABLEAU 2.3 – Couples acido-basiques et pKa correspondants pour les cinq éléments de plus forte concentration dans le surnageant d'une suspension chargée à 3 % volumique et broyée à une énergie de 0,52 kWh.

La connaissance des couples acido-basiques du tableau 2.3 permet d'écrire les réactions d'hydrolyse des oxydes :



La concentration en ions hydroxydes libérés dans la suspension par hydrolyse de la poudre est donc :

$$[HO^-]_{libéré} = [K] - [B] + 2 \cdot [Sr] + [Na] + 1,5 \cdot [Ba] \quad (2.4)$$

Le pH peut alors être calculé par la relation suivante :

$$pH = 14 + \log \left([HO^-]_{initial} + [HO^-]_{libéré} \right) \quad (2.5)$$

En injectant l'expression de $[HO^-]_{libéré}$ dans l'équation 2.5 on obtient :

$$pH = 14 + \log \left([HO^-]_{initial} + [K] - [B] + 2 \cdot [Sr] + [Na] + 1,5 \cdot [Ba] \right) \quad (2.6)$$

Le pH calculé par cette relation est de 11,68 ; ce qui est très proche de la valeur mesurée expérimentalement de 11,6 : **les mécanismes d'hydrolyses présentés ci-dessus sont**

donc validés.

2.4.2 Évolution de la taille des particules au cours du broyage

Au cours du broyage d'une suspension chargée à 3 % volumique sans dispersant, la surface spécifique de la poudre évolue de $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ à $81,4 \text{ m}^2/\text{g}$ pour une énergie de broyage de $0,52 \text{ kWh}$ (figure 2.8). Le broyage de la poudre est donc efficace. Les observations MEB (figures 2.9a, b, c, d) permettent de conclure qu'il y a encore une forte présence de grains de taille supérieure au micron pour une énergie de broyage de $0,10 \text{ kWh}$, que cette proportion de grains diminue fortement pour $0,20 \text{ kWh}$ et qu'elle devient quasi-nulle pour $0,52 \text{ kWh}$.

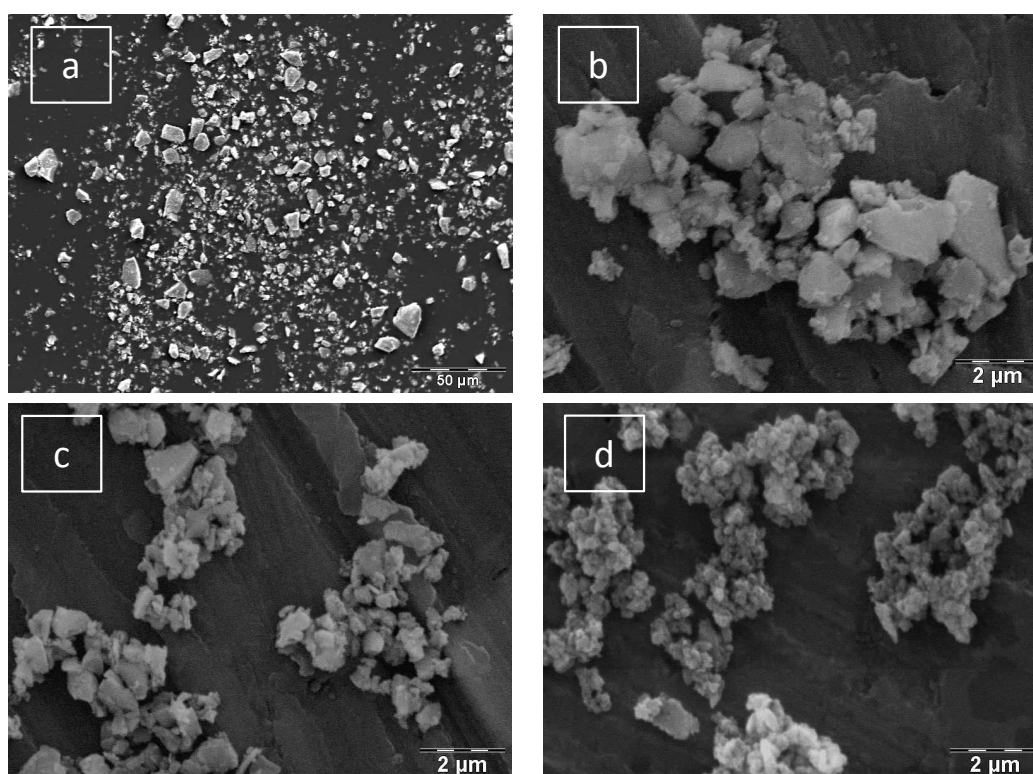


FIGURE 2.9 – Évolution de la taille des particules et de la morphologie au cours du broyage. (a) poudre brute ($4,7 \text{ m}^2/\text{g}$), (b) $0,10 \text{ kWh}$ ($11,9 \text{ m}^2/\text{g}$), (c) $0,20 \text{ kWh}$ ($21,6 \text{ m}^2/\text{g}$), (d) $0,52 \text{ kWh}$ ($81,4 \text{ m}^2/\text{g}$).

2.5 Étude de la dispersion d'une suspension broyée, chargée à 3 % volumique

La suspension qui fait l'objet de l'analyse de l'hydrolyse à la section 2.4, c'est-à-dire broyée à $0,52 \text{ kWh}$, est utilisée dans toute cette section et les sous-sections correspon-

dantes. Le taux de charge en poudre est de 3 % en volume.

2.5.1 Caractéristiques des différents dispersants testés

La poudre utilisée étant multi-phasée, à savoir constituée de 4 phases (section 2.2.1), neuf dispersants ont été testés. En effet, la nature chimique complexe de la poudre ne permet pas de sélectionner *a priori* un dispersant adéquat. Les dispersants testés sont répertoriés dans le tableau 2.4.

Six dispersants de type polyélectrolytes ont été sélectionnés : deux polyacrylates d'ammonium (Ecodis P90, Coatex, 10 kg/mol et Syntran 8520-A, Interpolymer, 18 kg/mol), un polyméthacrylate d'ammonium (Darvan C-N, Vanderbilt Compagny, 13 kg/mol), un polyéthacrylate d'ammonium (Syntran 8251-A, Interpolymer, 4 kg/mol), un acide polyéthacrylique (Syntran 8251, Interpolymer, 4 kg/mol) et un polycarboxylate de potassium (XP1596, Coatex, 20 kg/mol). Les polyélectrolytes sont largement utilisés pour la dispersion de céramiques et de verres [109–113]. En fonction de leur poids moléculaire, ces dispersants peuvent ajouter un effet stérique à la dispersion, en plus de l'effet électrostatique apporté par les groupements carboxyles.

Trois autres dispersants, contenant des groupes sulfates, sont sélectionnés : un sulfonate de sodium (Tiron, Vanderbilt Compagny), un sel d'ammonium d'un sulfate d'alcool gras ethoxylé (Rhodapex AB20100, Rhodia) et un lignosulfonate (Arbo TS, Tembec Avebene).

Tous les dispersants sélectionnés sont de type anionique. La charge de surface des particules étant naturellement faiblement négative (figure 2.7), ces molécules peuvent avoir un effet dispersif.

2.5.2 Titrage de dispersants de type polyélectrolytes

Un premier titrage en potentiel zêta par acoustophorèse (principe de mesure en annexe 2) sur trois polyélectrolytes de masse molaire supérieure à 10 kg/mol est réalisé (figure 2.10a). Les dispersants testés sont un polyacrylate d'ammonium (10 kg/mol), un polyméthacrylate d'ammonium (13 kg/mol) et un polycarboxylate de potassium (20 kg/mol). Ces trois dispersants diffèrent donc d'une part par la longueur de leur chaîne secondaire et d'autre part par leur poids moléculaire. Parallèlement, la conductivité ionique est elle aussi mesurée (figure 2.10b).

Dans le cas du polyméthacrylate, la teneur en dispersant influe très peu sur le potentiel zêta, la charge de surface évoluant de -13 mV à -16 mV après un ajout de 2 % massique par rapport à la poudre. Le potentiel zêta a une évolution plus marquée lors de l'ajout du polyacrylate mais toujours relativement faible, puisque celui-ci atteint seulement -18 mV.

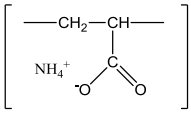
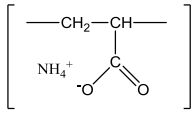
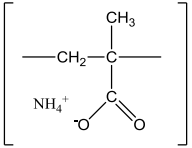
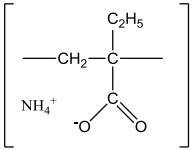
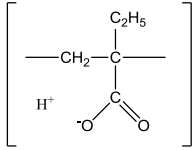
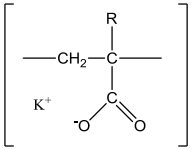
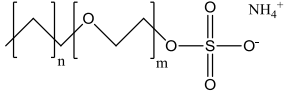
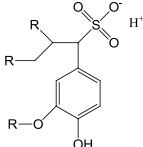
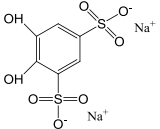
Référence	Ecodis P90	Syntran 8520-A	Darvan C-N
Fournisseur	Coatex	Interpolymer	Vanderbilt
Molécule	Polyacrylate	Polyacrylate	Polyméthacrylate
Contre ion	Ammonium	Ammonium	Ammonium
Masse molaire (g/mol)	10000	18000	13000
Motif élémentaire			
Référence	Syntran 8251-A	Syntran 8251	XP1596
Fournisseur	Interpolymer	Interpolymer	Coatex
Molécule	Polyéthacrylate	Polyéthacrylate	Polycarboxylate
Contre ion	Ammonium	Aucun	Potassium
Masse molaire (g/mol)	4000	4000	20000
Motif élémentaire			
Référence	Rhodapex AB20100	Arbo	Tiron
Fournisseur	Rhodia	Tembec	Aldrich
Molécule	Sulfate	Lignosulfonate	Sulfonate
Contre ion	Ammonium	Proton	Sodium
Structure moléculaire			

TABLEAU 2.4 – Structure moléculaire et informations fournisseur des dispersants. La lettre *R* désigne une chaîne alkyle inconnue.

Le polycarboxylate a l'incidence la plus marquée sur le potentiel zêta car une charge de -22 mV à 2 % massique par rapport à la poudre est obtenue.

L'étude de ce dispersant a donc été poursuivie jusqu'à 3,5 % massique par rapport à la poudre. L'évolution de la charge de surface en fonction du taux de polycarboxylate est linéaire, ce qui signifie qu'il semble toujours possible d'améliorer la charge de surface puisqu'aucun palier n'est encore atteint : la surface des particules n'est donc pas encore saturée par ce dispersant.

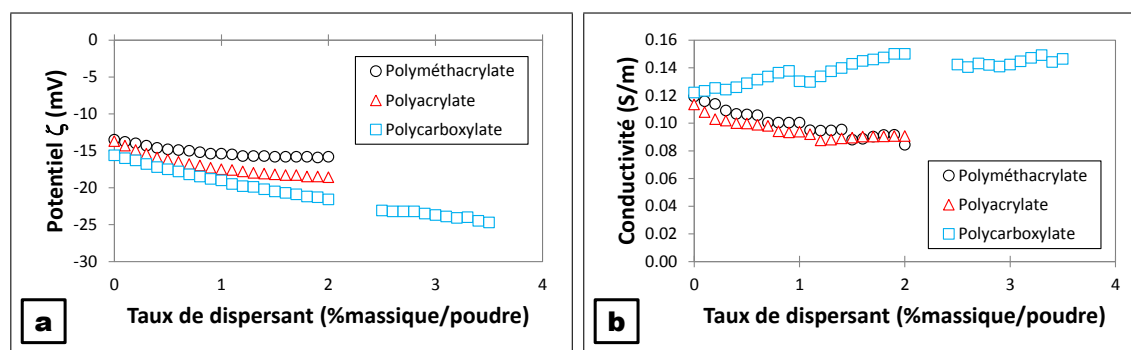


FIGURE 2.10 – Évolution de la charge de surface (a) et de la conductivité (b) d'une suspension chargée à 3 % volumique et broyée à 0,52 kWh en fonction de la teneur introduite en dispersant de type polyélectrolyte.

La conductivité ionique diminue lorsque le taux de dispersant introduit augmente pour le polyméthacrylate et le polyacrylate (figure 2.10b). C'est-à-dire que malgré l'introduction dans la solution d'ion ammonium (le contre-ion de ces deux dispersants), la conductivité diminue : il y a donc d'autres ions qui étaient présents en solution qui ne participent plus à la conductivité. Cela est possible par des phénomènes de complexation.

En effet, l'introduction du dispersant dans une suspension à pH supérieur à 10 entraîne une ionisation quasi totale des sites carboxylates [114]. Ainsi, la suspension se charge en ions ammonium. Puisque l'on observe que la conductivité n'augmente pas avec le taux de dispersant, et qu'au contraire, elle diminue, cela signifie qu'en parallèle une complexation des sites carboxyles par d'autres ions en solution doit avoir lieu (figure 2.11). Ainsi, ceci conduit à une diminution de la concentration de ces ions initialement présents dans la solution et donc à une chute de conductivité. Plank et Sachsenhauser [115] ont trouvé qu'un ajout d'ions calcium dans une solution contenant des sites carboxyles peut réduire la densité de charge jusqu'à 80 %, même dans des gammes de pH très basique (> 12). Ainsi, la complexation d'autres ions en solution sur les groupes carboxyles du polyméthacrylate et du polyacrylate réduit à la fois la charge de surface et la conductivité ionique. Puisque la conductivité ionique n'augmente jamais quel que soit le taux de dispersant, on peut en déduire que les molécules complexent avec les ions en solution et qu'il reste encore d'autres ions en solution.

Pour le polycarboxylate, la conductivité ionique augmente, ce qui est dû à l'introduction du contre ion (potassium) en solution. Les sites carboxyles ne complexent pas ou peu ici puisque la charge de surface devient de plus en plus négative et que la conductivité augmente de plus en plus. Cela peut être expliqué par la présence d'une chaîne alkyle $-R$ sur la chaîne du polymère plus longue que dans le cas des deux précédents dispersants, qui générerait alors davantage les mécanismes de complexation. Cependant, la longueur de la chaîne restant inconnue, et cette donnée n'étant pas renseignée par le fournisseur, cette

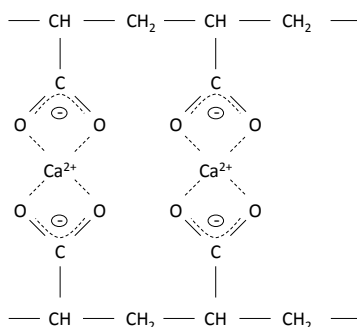


FIGURE 2.11 – Exemple de complexation des groupes carboxyles d'un polyacrylate par un ion divalent (adapté de [115]).

conclusion reste une hypothèse.

Le polycarboxylate est donc le plus efficace des trois dispersants testés. Un second titrage est effectué avec les dispersants contenant des groupes sulfate tout en conservant le polycarboxylate de potassium pour comparaison.

2.5.3 Titrage des dispersants contenant des sulfates

Comme pour les dispersants de type polyélectrolytes, l'efficacité des dispersants contenant des sulfates est déterminée par un titrage en potentiel zêta (figure 2.12a) avec un relevé en parallèle de la conductivité ionique (figure 2.12b). Le potentiel zêta est ici mesuré par électrophorèse dont le principe de mesure est présenté en annexe 2. Cette technique demande des suspensions claires afin de laisser passer le signal lumineux. Ainsi, les suspensions ont été diluées 100 fois juste avant la mesure pour atteindre un taux de charge en poudre de 0,03 %vol. Le polycarboxylate de potassium, qui est le plus efficace des trois dispersants polyélectrolytiques testés, est titré à nouveau afin de comparer ses performances avec les dispersants de type sulfate.

Le dispersant le plus efficace est le polycarboxylate permettant d'atteindre un potentiel zêta de -50 mV à 50 % massique de dispersant par rapport à la poudre.

Le potentiel zêta décroît rapidement avec l'ajout de dispersant de type sulfonate pour des teneurs faibles (< 10 %). Cependant, l'augmentation de la teneur conduit à l'apparition d'un palier (vers 35 % massique/poudre de dispersant). Ceci peut être dû à l'encombrement important de la molécule par rapport à une longue chaîne d'acrylate qui se déploierait dans la solution. Cet encombrement peut se retrouver à la surface des particules et donc masquer les sites de surface et par conséquent empêcher toutes les molécules dispersantes de s'y adsorber.

Les dispersants sulfate et lignosulfonate sont inefficaces à charger la surface des particules. La conductivité ionique de la suspension n'augmente pas lors de l'ajout de sulfate

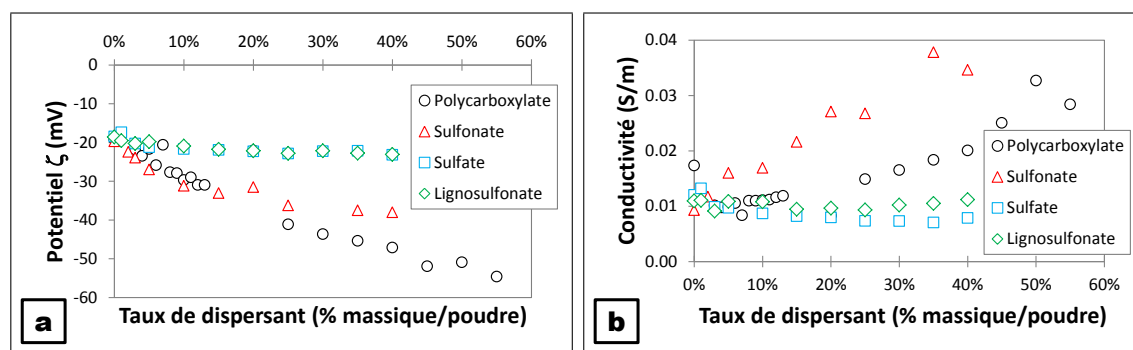


FIGURE 2.12 – Évolution de la charge de surface (a) et de la conductivité (b) d'une suspension chargée à 3 % volumique et broyée à 0,52 kWh en fonction de la teneur introduite en dispersant contenant des groupes sulfates.

et de lignosulfonate, il y a donc un phénomène de complexation comme pour le polyméthacrylate et le polyacrylate. Il est cependant remarquable qu'après une baisse, la conductivité augmente légèrement ; cela signifie que la quantité de dispersant introduite est alors suffisante pour complexer entièrement les ions en solution et donc le passage en solution du contre-ion permet une hausse de la conductivité pour des plus forts taux de dispersant. Cependant, ce phénomène ne permet pas l'adsorption de ces dispersants à la surface des particules puisque le potentiel zêta reste très faible.

La conductivité ionique augmente lors de l'ajout de sulfonate ou de polycarboxylate : la complexation y est donc plus faible. L'augmentation de conductivité est plus rapide pour le sulfonate que pour le polycarboxylate alors que la conductivité intrinsèque du sodium (contre-ion du sulfonate) est plus faible que celle du potassium (contre-ion du polycarboxylate) et que le nombre de sites d'adsorption par gramme de dispersant est plus importante pour le polycarboxylate que pour le sulfonate : cela signifie qu'il y a donc des phénomènes de complexation pour le polycarboxylate, mais dans une moindre mesure que pour les deux autres polyacrylates pour lesquels la conductivité diminue continuellement avec le taux de dispersant (figure 2.10b). La conductivité ionique de la suspension contenant le polycarboxylate de potassium est nettement plus faible que dans le cas précédent (figure 2.10b) à cause du facteur de dilution de 100 nécessaire à la mesure du potentiel zêta par électrophorèse (annexe 2). De plus, la diminution de la conductivité dès le début de la courbe (figure 2.12b) suggère une complexation du polycarboxylate de potassium qui n'a pas été détecté lors du tritage précédent (figure 2.10a).

Le titrage de ces six dispersants a permis de déterminer celui qui est le plus efficace pour disperser la poudre diélectrique, à savoir le XP1596, polycarboxylate de potassium de poids moléculaire 20 kg/mol commercialisé par Coatex.

2.5.4 Influence du poids moléculaire et de la neutralisation des dispersants polyelectrolytiques sur la charge de surface

Comme vu précédemment, le polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) permet, à concentration massique équivalente, de développer une meilleure charge de surface qu'un polyacrylate d'ammonium (10 kg/mol), un polyméthacrylate d'ammonium (13 kg/mol), un sulfate, un lignosulfonate et un sulfonate.

Afin de déterminer l'influence du poids moléculaire et de la neutralisation des groupements carboxyles sur l'efficacité d'un dispersant, un deuxième polyacrylate d'ammonium de poids moléculaire 18 kg/mol et deux polyéthacrylates (neutralisé par de l'ammonium ou sous forme acide) sont titrés en potentiel zêta (figure 2.13). Le titrage du polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) est répété.

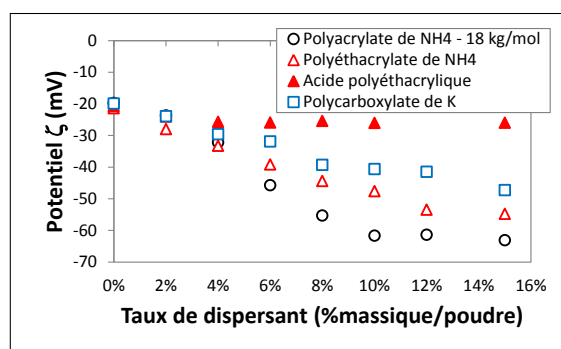


FIGURE 2.13 – Évolution de la charge de surface d'une suspension chargée à 3 % volumique et broyée à 0,52 kWh en fonction de la teneur en dispersants contenant des groupes carboxyles.

Le polyacrylate d'ammonium de poids moléculaire 10 kg/mol est inefficace à charger la surface des particules (section 2.5.2). En augmentant le poids moléculaire à 18 kg/mol, une charge de surface de -63 mV pour une teneur de 15 %massique/poudre se développe (figure 2.13). Ainsi, en augmentant le poids moléculaire d'un polymère d'acide acrylique neutralisé, il est possible de modifier significativement son efficacité de dispersion. Ce dispersant dépasse ainsi l'efficacité obtenu à l'aide du polycarboxylate de potassium.

Les deux autres dispersants testés, le polyéthacrylate d'ammonium et l'acide polyéthacrylique, diffèrent uniquement par la neutralisation de leurs groupements carboxyles. La forme acide n'est pas efficace, avec une charge de surface constante en fonction du taux de dispersant (figure 2.13). En revanche, dans sa forme neutralisée par l'ammonium, la charge de surface est plus importante et atteint -55 mV pour 15 % massique/poudre de dispersant. Par conséquent, ces deux polymères possédant le même motif et le même poids moléculaire n'ont pas la même efficacité. Ce fait s'explique par le biais du pH du milieu. En effet, l'ionisation des groupements carboxyles est d'autant plus forte que le pH

du milieu est élevé. La forme acide du dispersant conduit, lorsqu'il est introduit à une teneur de 15 % massique/poudre à la suspension, à un pH de 7,4. La forme neutralisée conduit quant à elle à un pH de 9,4.

Afin de vérifier si la différence d'efficacité des groupements carboxyles est dû à la différence de pH, des suspensions contenant 15 %massique/poudre de dispersant ont été titrées en pH par de l'acide chlorhydrique à 1 mol/L (figure 2.14).

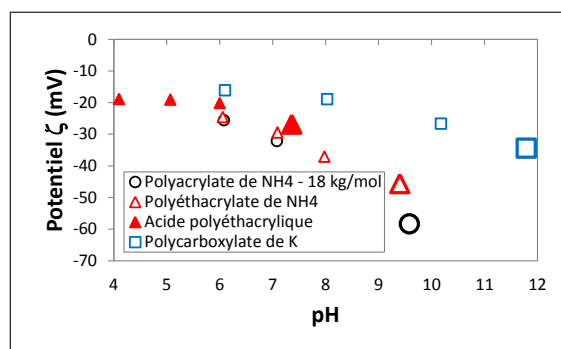


FIGURE 2.14 – Évolution de la charge de surface d'une suspension chargée à 3 % volumique, broyée à 0,52 kWh puis dispersée avec 15 %massique/poudre de dispersant en fonction du pH. La valeur du pH a été diminuée par ajout d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. Le point de mesure au pH naturel est marqué par un grossissement.

Tous les dispersants présentent une diminution de la charge de surface en fonction du pH qui est due à la diminution de l'ionisation des groupements carboxyles. La suspension contenant le polycarboxylate de potassium possède un pH initial nettement supérieur à celui des suspensions contenant les dispersants neutralisés par l'ammonium (11,8 contre 9,5) car le potassium est une base plus forte que l'ammonium. Les dispersants neutralisés à l'ammonium présentent quant à eux un pH similaire (environ 9,5). La suspension dispersée avec l'acide polyéthacrylique possède un pH bien inférieur à celui des autres suspensions (7,4). Lorsque le pH de la suspension contenant le polyéthacrylate d'ammonium est diminué jusqu'au pH naturel de celle contenant de l'acide polyéthacrylique, les valeurs de potentiel zêta sont très proches entre elles (environ -28 mV). **Cette similarité de valeur confirme donc que la différence de potentiel zêta observée précédemment lors du titrage en dispersant (figure 2.13) pour ces deux polymères est due à une différence de pH.**

Afin de différencier les trois meilleurs dispersants, à savoir le polycarboxylate de potassium 20 kg/mol, le polyéthacrylate d'ammonium 4 kg/mol et le polyacrylate d'ammonium 18 kg/mol, des tests de sédimentation en tubes à essais sont réalisés (figure 2.15). Ces tests consistent à comparer la hauteur de suspension contenant de la poudre (non transparente) à la hauteur totale de suspension dans un tube à essai en fonction du temps pour différents dispersants. Plus le dispersant est efficace, plus la poudre reste en suspension

dans l'eau et moins elle sédimente. Par conséquent, la durée d'apparition d'une phase claire en haut du tube à essai est d'autant plus longue que le dispersant est efficace.

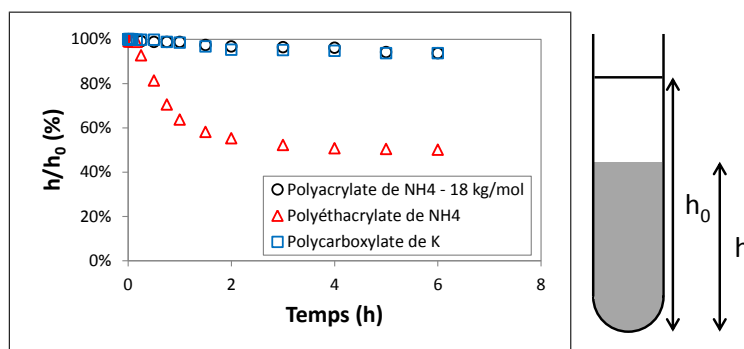


FIGURE 2.15 – Résultats des tests de sédimentation en tubes à essais de suspensions chargées à 3 % volumique, broyées à 0,52 kWh puis dispersées avec 10 % massique/poudre de dispersant. h correspond à la hauteur de la zone trouble et h_0 à la hauteur totale d'échantillon dans le tube.

La sédimentation de la suspension contenant le polyéthacrylate d'ammonium est rapide, avec un éclaircissement de l'ordre de 50 % de la hauteur de l'échantillon en 3 heures (figure 2.15). Par conséquent, ce dispersant ne permet pas d'assurer la stabilité de la suspension. Le polyacrylate d'ammonium (18 kg/mol) et le polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) ne présentent pas d'éclaircissement significatif sur le temps considéré. Ils permettent donc d'assurer la stabilité de la suspension.

Les mesures de potentiels zêta, de conductivité ionique et de sédimentation ont permis de sélectionner le polyacrylate d'ammonium (18 kg/mol) et le polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) comme dispersants efficaces parmi les neuf dispersants testés.

2.5.5 Influence de la surface spécifique sur la charge de surface

La stabilisation d'une suspension par ajout de dispersant est un phénomène de surface. En effet, l'efficacité des dispersants est due à leur adsorption à la surface de la poudre. Ainsi, à des taux de dispersant identiques (en % massique/poudre), le taux de recouvrement de la surface des particules varie en fonction de la surface spécifique. Sur les figures 2.16a et b, un titrage en polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) a été effectué sur deux suspensions chargées 3 % volumique de poudre puis broyées pour obtenir des surfaces spécifiques significativement différentes, à savoir de 81 m²/g et de 22 m²/g. La figure 2.16a présente les résultats en fonction du taux de dispersant en % massique/poudre et la figure 2.16b en fonction du taux en milligramme de dispersant par mètre carré de poudre.

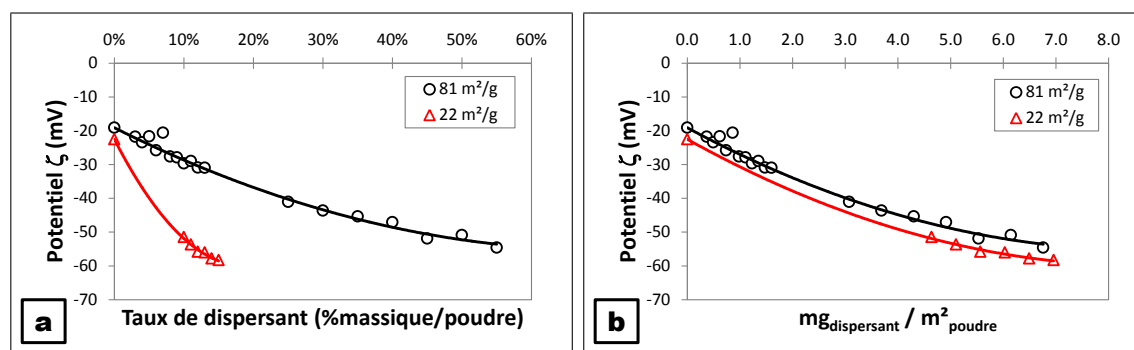


FIGURE 2.16 – Évolution du potentiel zêta de suspensions chargées à 3 % volumique en poudre et broyées pour obtenir $81 \text{ m}^2/\text{g}$ et $22 \text{ m}^2/\text{g}$ en fonction du taux de polycarboxylate de potassium en (a) % massique/poudre et (b) mg/m^2 .

La figure 2.16a montre bien le désaccord de potentiel zêta pour une même valeur de taux de dispersant en % massique/poudre. En revanche, les courbes obtenues en considérant le taux de dispersant en mg/m^2 sont semblables, ce qui signifie que la chimie de surface des particules est similaire dans les deux cas. En particulier, si on considère qu'un potentiel zêta de -40 mV est suffisant à assurer la stabilité de la suspension, un taux de $3 \text{ mg}/\text{m}^2$ de dispersant est nécessaire. Cette valeur correspond à 25 % massique/poudre de dispersant pour une surface spécifique de $81 \text{ m}^2/\text{g}$ et à 6,5 % massique/poudre pour $22 \text{ m}^2/\text{g}$. Par conséquent, lors de l'étape ultérieure de broyage à fort taux de charge en poudre, il conviendra d'ajuster le taux de dispersant en mg/m^2 afin de garantir la stabilité de la suspension.

2.6 Conclusion

Afin de préparer une suspension stable correspondant au cahier des charges imposé par le procédé d'impression jet d'encre, des tests préliminaires de caractérisation de la poudre diélectrique, de mise en suspension, de broyage et de dispersion ont été réalisés.

La poudre est un mélange de verre de silico-aluminate de baryum, d'alumine, de willé-mite et d'un silicate mixte d'aluminium et de zinc. Le verre est introduit pour diminuer la température de frittage et les phases cristallisées confèrent les propriétés diélectriques nécessaires à la réalisation des couches isolantes d'un module LTCC. Le verre contient de nombreux éléments tels que le potassium, le sodium, le strontium, le titane et le bore, permettant d'ajuster ses propriétés, notamment de fusion et de nucléation.

Lors de la mise en suspension de la poudre, celle-ci relargue par hydrolyse de nombreux éléments chimiques ; ce qui conduit à un pH naturel basique, d'autant plus important que la charge en poudre est élevée (pH 9,7 pour une charge en poudre de 1 %vol. et pH 10,9 pour 3 %vol.). Les espèces relarguées forment des espèces chimiques en solution,

qui dépendent du pH du milieu. La charge de surface développée par la poudre mise en suspension est faible quel que soit le pH ($|\zeta| < 10$ mV). L'ajout de dispersant est donc indispensable pour assurer la stabilité de la suspension.

Les particules constituant la poudre ont une granulométrie supérieure à celle exigée par le procédé d'impression jet d'encre ($1 \mu\text{m}$), les plus gros grains atteignant plusieurs dizaines de micromètres de morphologie anguleuse. Par conséquent, une étape de broyage de la poudre est nécessaire pour la rendre compatible avec le procédé.

Ainsi, un broyage par attrition à faible taux de charge (3 %vol.) a été réalisé pour mener une étude de dispersion. En effet, l'étape de broyage va induire la création de nouvelles surfaces pouvant modifier l'efficacité des dispersants. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer les titrages en dispersants sur des suspensions déjà broyées. Durant le broyage, le pH augmente de 10,9 à 11,6, correspondant à une hydrolyse accrue de la poudre due à l'accroissement de la surface spécifique couplée à la forte agitation.

Un criblage en dispersants a été réalisé sur deux familles : les polyélectrolytes contenant des groupes carboxyles et les sulfates. Les meilleurs dispersants retenus sont un polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) et un polyacrylate d'ammonium (18 kg/mol). Les tests réalisés ont mis en évidence l'importance de la chaîne secondaire du motif, du poids moléculaire et du pH dans l'efficacité des dispersants de type polyélectrolytes.

Comme mentionné dans le chapitre 1, la réalisation d'encres pour le procédé d'impression fait appel à des suspensions à forte teneur en poudre (20 %vol.). Aussi, les conditions de broyage pour des fortes teneurs en poudre doivent être ajustées afin d'obtenir des suspensions présentant une taille de particules adéquate ($< 1 \mu\text{m}$) et une bonne stabilité. Ces tests de broyage à plus forte teneur font l'objet du chapitre 3 et sont menés avec des suspensions utilisant les deux dispersants retenus plus haut.

Chapitre 3 :
Étude des mécanismes
physico-chimiques au cours de
l'étape de fragmentation des poudres
et incidence sur la stabilité des
suspensions

3.1 Introduction

Deux dispersants efficaces ont été identifiés au cours de l'étude menée au chapitre 2. Afin d'ajuster les propriétés de la suspension au procédé d'impression jet d'encre, une étape de broyage est nécessaire compte tenu que la taille des particules est trop grossière par rapport à l'ouverture des buses. Cependant, la réduction de la granulométrie de la poudre ne doit pas se faire au détriment de la stabilité de la suspension. Par conséquent, afin d'atteindre les objectifs en termes de stabilité (viscosité et taux de sédimentation) et de taille de particules (surface spécifique), une étude approfondie des mécanismes de broyage est nécessaire.

De plus, les mécanismes d'adsorption du dispersant sur la poudre seront détaillés, ainsi que les modifications de la cinétique de frittage de la poudre et des caractéristiques diélectriques dues au broyage.

Dans le cadre de ces travaux, les broyages ont été réalisés à l'aide d'un broyeur par attrition dont les caractéristiques sont détaillées plus loin.

3.2 Les mécanismes de fragmentation

Le broyage des matériaux minéraux est d'une importance capitale pour des utilisations aussi diverses que les matériaux de construction, les minerais, les produits alimentaires et pharmaceutiques. En effet, les matériaux minéraux bruts sont généralement grossiers, ce qui réduit leur réactivité chimique. Afin d'augmenter la réactivité des matériaux, une étape de broyage est souvent indispensable.

Le broyage est un phénomène complexe à appréhender théoriquement de par les différents modes de fragmentation (écrasement, percussion, cisaillement, projection, attrition, etc.) et des contraintes très localisées apparaissent lors de la fragmentation de la matière.

3.2.1 Théories générales de la fragmentation

Historiquement, trois théories de fragmentation reliant énergie consommée et granulométrie ou surface spécifique ont été formulées.

En 1867, Von Rittinger postule que l'énergie consommée E est proportionnelle à la surface de particules créée [116].

$$E \propto K_r \cdot (S_2 - S_1) \quad (3.1)$$

Avec E l'énergie consommée (J), K_r une constante dépendant du matériau et de l'appareil de fragmentation (J/m²), S_1 et S_2 les surfaces des particules avant et après fragmentation (m²).

Kick énonça en 1885 que l'énergie de fragmentation est proportionnelle à la variation de volume de la particule [117] :

$$dE = -K_k dV \quad (3.2)$$

Avec K_k un facteur de proportionnalité (J/m) et V le volume de la particule (m³).

En 1952 Bond proposa que l'énergie massique soit proportionnelle à l'inverse de la racine carré du D_{80} [118].

$$E_m = W \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{D_{80;2}}} - \frac{1}{\sqrt{D_{80;1}}} \right) \quad (3.3)$$

Avec W une constante (J·m^{1/2}/kg) et $D_{80;1}$ et $D_{80;2}$ le D_{80} (m) des particules avant et après fragmentation (80 % des particules ont un diamètre inférieur au D_{80}).

Ces trois lois (équations 3.1, 3.2 et 3.3) sont complémentaires suivant la gamme de granulométrie du matériau [119] : fragmentation fine à ultrafine pour la loi de Von Rittinger (équation 3.1), fragmentation grossière pour la loi de Kick (équation 3.2) et grossière à fine pour la loi de Bond (équation 3.3). Il n'existe actuellement aucune loi décrivant la relation entre l'énergie consommée et la granulométrie dans tous les domaines de la fragmentation.

3.2.2 Broyeur à attrition

3.2.2.1 Présentation

Il existe de nombreux types de broyeurs, chacun ayant ses avantages et ses inconvénients en fonction de la quantité de matériau à broyer, de la réduction granulométrique souhaitée, de la granulométrie initiale et finale, de la nature du ou des matériaux.

Le broyeur utilisé dans le cadre de cette thèse est un broyeur à attrition Minicer (Neztsch) dont les détails techniques sont disponibles en annexe 1. En effet, ce type de broyeur permet une réduction granulométrique significative, de l'ordre de la dizaine de microns à plusieurs dizaines de nanomètres en fonction des paramètres d'utilisation [120]. Il existe différentes versions de broyeurs à attrition et toutes possèdent une cuve de broyage remplie avec un certain ratio de billes de broyage. Ces billes peuvent être constituées de différents matériaux : porcelaine, verre, acier, alumine ou zircone. La nature des billes est choisie en fonction de la nature du matériau à broyer et de l'application visée. En effet, la dureté des billes doit être plus importante que celle du matériau afin de rendre les chocs plus efficaces et de limiter les phénomènes de pollution. En effet, durant les phénomènes d'impact, les billes s'usent, ce qui conduit à une pollution de la matière à broyer. Il est donc important que cette pollution soit prise en compte dès le début

afin de minimiser son impact sur les propriétés finales du composant, en choisissant un matériau de bille compatible. Par ailleurs, les broyeurs à attrition possèdent un système de séparation billes/produit qui est généralement une fente ou un tamis dont l'ouverture est comprise entre la dimension de la plus grosse particule et le diamètre des billes.

Il existe trois modes de fonctionnement des broyeurs à billes agitées :

Broyage par lot. La cuve de broyage est remplie de billes et de la suspension à broyer.

Une fois le temps de broyage écoulé, la suspension est séparée des billes puis récupérée. Une particule est donc broyée durant toute la durée de l'opération de broyage.

Broyage avec un passage unique. Une cuve d'attente est positionnée en amont de la cuve de broyage et une autre en aval. Grâce à une pompe, la suspension circule dans la cuve de broyage. Une particule est alors broyée durant le temps de traversée de la cuve de broyage ; temps qui peut être facilement obtenu en connaissant le volume de suspension, le volume de la cuve et la durée totale de broyage.

Broyage avec un passage multiple. La cuve de broyage est reliée en amont et en aval par une même cuve de remplissage. Ces deux cuves forment alors une boucle dans laquelle la suspension circule grâce à une pompe. Les particules passent de multiples fois au sein de la cuve. Le temps de broyage d'une particule est obtenu de la même manière que dans le cas du *passage unique*. Le broyeur utilisé au cours de cette étude fonctionne en passage multiple.

3.2.2.2 Théorie énergétique du broyeur à attrition

Deux points clés affectent l'efficacité du broyage par attrition :

- la fréquence des événements de contrainte que subit chaque particule,
- l'intensité de chaque événement de contrainte.

En effet, plus la fréquence et l'intensité des événements de contraintes sont importantes, plus la probabilité de briser une particule est grande. Dans un premier temps, l'intensité de contrainte SI peut être considérée comme étant proportionnelle à l'énergie cinétique de la bille [121] :

$$SI \propto d_b^3 \cdot \rho_b \cdot v^2 \quad (3.4)$$

Avec d_b le diamètre de la bille (m), ρ_b la masse volumique de la bille (kg/m^3) et v la vitesse de la bille (m/s). La vitesse de la bille est proportionnelle à la vitesse maximale de l'arbre agitateur, atteinte sur son plus grand diamètre. Dans le cas du broyage de particules dures comme les céramiques, une partie de cette énergie cinétique n'est pas transmise à la particule mais est utilisée pour déformer la bille. La valeur de cette perte d'énergie dépend des modules d'élasticité de la bille et des particules. D'après Kwade [121] l'équation 3.4 peut être réécrite comme suit :

$$SI \propto d_b^3 \cdot \rho_b \cdot v^2 \cdot \left(1 + \frac{El_p}{El_b}\right)^{-1} \quad (3.5)$$

Avec El_p et El_b les modules d'élasticité des particules et de la bille respectivement (Pa). D'après la formule 3.5, il est d'autant plus probable qu'un choc fragmente une particule que la taille de la bille est importante, que sa masse volumique est grande, que son module d'élasticité est fort et que la vitesse de l'arbre agitateur est élevée. Cependant, pour broyer une poudre, l'intensité de contrainte n'a pas besoin d'être aussi élevée que possible. En effet, il existe une valeur optimale SI_{opt} , qui dépend de la poudre et du broyeur, qui correspond à l'énergie strictement nécessaire à la création d'une fissure à travers la particule. Si l'intensité de contrainte est plus faible que SI_{opt} , alors le choc n'est pas assez énergétique pour assurer la fragmentation totale de la particule. À l'opposé, si l'intensité de contrainte est plus élevée que SI_{opt} , alors le choc transmet plus d'énergie que nécessaire pour la fragmentation et l'énergie excédentaire est perdue, ce qui diminue l'efficacité énergétique du broyage. Dans le cadre de poudres multi-phasées, chaque phase possède une valeur optimale de l'intensité de contrainte. Les billes sont alors choisies pour obtenir un bon compromis en termes d'intensité de contrainte.

L'intensité de contrainte est transmise à la particule lors de chaque événement de contrainte. Le nombre de contrainte SN , qui est le nombre d'événements de contrainte suffisamment intense pour briser la particule, est :

$$SN = \frac{N_c}{N_p} P_b \quad (3.6)$$

Avec N_c le nombre de contacts avec les billes, N_p le nombre de particules et P_b la probabilité pour que l'intensité soit assez forte pour fragmenter la particule. N_c est proportionnel à la vitesse de l'arbre agitateur, au temps de broyage et au nombre de billes dans la chambre de broyage :

$$N_c \propto \omega t N_b \propto \omega t \cdot \frac{V_{CB} \cdot \phi_b}{d_b^3} \quad (3.7)$$

Avec N_b le nombre de billes, ω la vitesse de rotation de l'arbre agitateur (tour/s), t le temps de broyage (s), V_{CB} le volume de la chambre de broyage (m^3) et ϕ_b le taux de remplissage en billes de la chambre de broyage (%vol.).

Dans le cas du broyage de matériaux cristallins, la probabilité P_b est proportionnelle au volume actif entre deux billes et ce volume est proportionnel au diamètre des billes [121].

$$P_b \propto d_b \quad (3.8)$$

Le nombre de particules N_p est proportionnel au volume de suspension V_s (m^3) et à la charge volumique en poudre de la suspension c_v (%vol).

$$N_p \propto c_v \cdot V_s \quad (3.9)$$

L'équation 3.9 est une forme générale compatible avec tous les modes de fonctionnement des broyeurs à billes agitées. Dans le cas du mode *lot*, le volume de suspension est proportionnel au volume de la chambre de broyage. Dans les modes restants (*passage unique* et *passage multiple*), le volume de suspension est indépendant de tout autre paramètre. Grâce aux équations 3.7 et 3.9 le nombre de contrainte est :

$$SN \propto \frac{\phi_b \cdot V_{CB}}{c_v \cdot d_b^2 \cdot V_s} \omega t \quad (3.10)$$

Cette équation n'est valable que s'il n'y a qu'un seul type de billes présent dans la chambre de broyage. Dans le cas où la chambre de broyage est remplie de billes de différentes tailles, le nombre de contrainte total est égal à la somme du nombre de contrainte appliqué pour chaque taille, soit :

$$SN_{tot} \propto \frac{\omega t V_{CB}}{c_v \cdot V_s} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\phi_{b_i}}{d_{b_i}^2} \quad (3.11)$$

Avec n le nombre de différents types de billes. L'utilisation de différentes tailles de billes permet de simuler une taille intermédiaire. Par exemple si deux catégories de billes de même nature mais de diamètre différent sont utilisées en même proportion, alors le nombre de contrainte équivalent est donné par :

$$SN_{eq} = SN_1 + SN_2 \quad (3.12)$$

$$\frac{\phi_b}{d_{b_{eq}}^2} \frac{\omega t V_{CB}}{c_v \cdot V_s} = \left(\frac{\frac{1}{2}\phi_b}{d_{b_1}^2} + \frac{\frac{1}{2}\phi_b}{d_{b_2}^2} \right) \frac{\omega t V_{CB}}{c_v \cdot V_s} \quad (3.13)$$

À partir de l'équation 3.13 :

$$d_{b_{eq}} = \frac{d_{b_1} d_{b_2} \sqrt{2}}{\sqrt{d_{b_1}^2 + d_{b_2}^2}} \quad (3.14)$$

L'équation 3.14 peut être généralisée au cas où n tailles de billes sont introduites en équi-proportion :

$$d_{b_{eq}} = \frac{\sqrt{n} \prod_{i=1}^n d_{b_i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n d_{b_i}^2}} \quad (3.15)$$

L'expression du diamètre équivalent donné par l'équation 3.15 peut être utilisée pour le calcul de l'intensité de contrainte.

3.3 Étude de l'influence des conditions de broyage sur la broyabilité et la stabilité de la suspension

3.3.1 Paramètres de broyage

L'étude de l'intensité de contrainte (SI) et du nombre de contrainte (SN) pour différentes conditions de broyage est une approche relativement simple pour décrire l'impact des corps broyants sur les particules durant le broyage. La complexité du modèle peut être augmentée en tenant compte du champ de vitesse des billes qui dépend des géométries de la chambre de broyage et de l'arbre agitateur. L'effet des impacts des particules entre elles, des particules sur les parois de la chambre de broyage, ainsi que l'effet des phénomènes d'attrition des particules par les billes, pourraient aussi être pris en compte pour plus de précision, ainsi que le comportement rhéologique de la suspension. Cependant, ce modèle est pertinent pour comparer les paramètres de broyage et leurs effets sur le broyage d'une suspension. De plus, des résultats marquant ont pu être mis en évidence [121]. Ainsi, les chocs entre les billes et les particules ne sont pas les seuls phénomènes entraînant la fragmentation. Les broyeurs par attrition fonctionnent aussi par usure.

Ainsi, afin de déterminer les conditions de broyage optimales pour la réalisation d'une suspension stable, l'étude de l'effet de l'intensité de contrainte (SI) et du nombre de contrainte (SN) est réalisée par la variation des paramètres de broyage suivants :

- Nature des corps broyants : zircone yttrée ou alumine. Des billes en alumine ont été testées afin de pouvoir palier la contamination due à l'usure des billes. En effet, l'alumine étant présente dans la composition de la poudre, il sera possible, en connaissant l'importance de la contamination par les billes de broyage, d'ajuster en conséquence la composition de la poudre initiale.
- Diamètre des corps broyants : 400 μm ou 800 μm ou mélange 50/50 : 400/800 μm (zircone) ou 500 μm (alumine). Le choix d'un mélange de taille permet d'obtenir au début du broyage des intensités de contraintes importantes permettant de fragmenter les particules grossières à l'aide de billes de plus grande taille et, dans la suite du broyage, les petites billes permettent une plus grande quantité de chocs (augmentation de SN), afin de réduire la taille des plus fines particules.
- Vitesse de broyage : 3000 tr/min ou 4200 tr/min. La vitesse de broyage est invariante durant un broyage.
- Taux de remplissage réel en billes : 47 % ou 63 %.

- Énergie massique Em : de 1,43 kWh/kg à 3,78 kWh/kg. L'énergie massique est proportionnel au temps de broyage pour un broyage donné.

Outre les paramètres de broyage, la stabilité de la suspension est fortement dépendante de sa formulation. Par conséquent, en plus des paramètres de broyage mentionnés ci-dessus, la nature et la teneur du dispersant de suspensions chargées à 20 %vol. sont étudiées :

- Nature du dispersant : polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) (PC-K) ou polyacrylate d'ammonium (18 kg/mol) (PA-NH₄).
- Teneur en dispersant : 3 ou 4,5 ou 6 % massique/poudre.

Les deux dispersants utilisés correspondent aux molécules ayant donné les meilleurs résultats lors de l'étude préliminaire de stabilité, effectuée au chapitre 2.

3.3.2 Incidence du dispersant sur la broyabilité de la suspension

L'évolution de la surface spécifique en fonction de l'énergie massique de broyage est donnée figure 3.1. Dans les figures 3.1 et 3.2, ΔSp est égale à la différence entre la surface spécifique de la poudre broyée et celle de la poudre d'origine (4,7 m²/g). À énergie massique égale, une plus haute valeur de ΔSp correspond à un broyage plus efficace. **Ainsi, le broyage est plus efficace pour les suspensions contenant le polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) (cercles, figure 3.1) que le polyacrylate d'ammonium (18 kg/mol) (triangles, figure 3.1)** car, quel que soit les conditions de broyage et la teneur en dispersant, les surfaces développées par le broyage sont plus faibles pour le PA-NH₄ que pour le PC-K.

De plus, l'évolution de la surface spécifique est quasi linéaire alors que la théorie de la broyabilité prédit un ralentissement exponentiel [122, 123] :

$$\Delta Sp = \Delta Sp_{\infty} [1 - \exp(-Kt)] \quad (3.16)$$

Avec ΔSp_{∞} l'augmentation maximale de surface spécifique (m²/g), K une constante (s⁻¹) et t le temps de broyage (s). Cet écart de comportement peut être lié au fait que les énergies de broyage développées dans le cadre de cette étude ne sont suffisamment pas importantes pour observer ce ralentissement.

Dans le cas présent, la vitesse de l'arbre agitateur est constante pour chaque broyage donc la puissance est aussi constante et par conséquent l'énergie massique est proportionnelle au temps de broyage. Par exemple, lors du broyage de la poudre à faible teneur (3 %vol.) sans dispersant mentionné dans le chapitre 2, une énergie massique de 13 kWh/kg a été développée et mène à une surface spécifique de 81 m²/g. Cependant, un tel broyage a pu être mené car il ne s'agissait pas dans ce cas de réaliser une suspension respectant les contraintes du procédé d'impression jet d'encre (tableau 1.6). En effet, ces contraintes im-

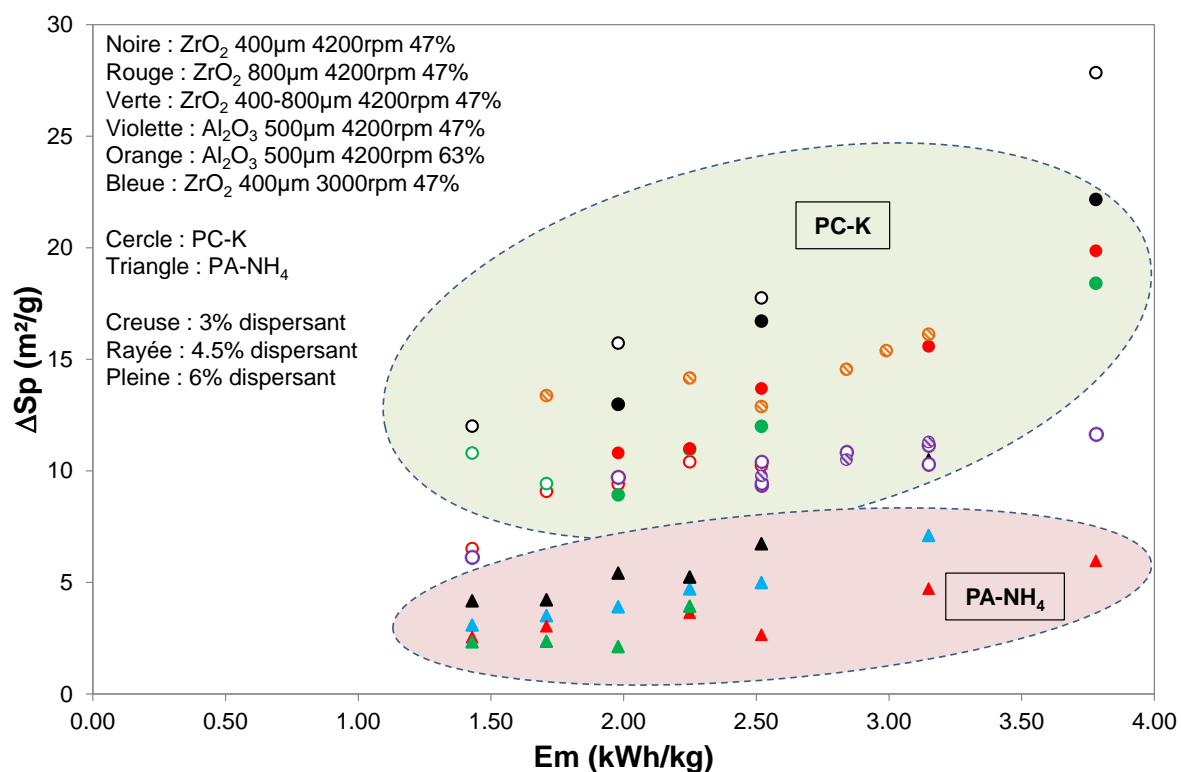


FIGURE 3.1 – Variation de la surface spécifique en fonction de l'énergie massique de broyage E_m . L'efficacité de broyage correspond au ratio de ΔSp par E_m . Les puces représentent la nature du dispersant, leurs remplissages le taux de dispersant (% masse/poudre) et leurs couleurs la nature et la taille des billes, le taux de remplissage réel et la vitesse d'agitation. Les points des suspensions dispersées avec le PC-K sont dans la zone verte et ceux des suspensions dispersées avec le PA-NH₄ sont dans la zone rouge.

posent une excellente stabilité (viscosité, taux de sédimentation) qu'il n'a pas été possible d'obtenir avec des surfaces spécifiques élevées. Ceci peut être dû à différents facteurs :

- Pendant le broyage, la surface de la poudre est modifiée. L'efficacité du dispersant avant, pendant et après le broyage n'est pas constante. Ce point sera traité à la section 3.5.
- La cinétique d'adsorption du dispersant sur la surface des particules est très lente comparée à la cinétique de création de surface. Dans ce cas, le dispersant ne peut pas s'adsorber correctement sur les nouvelles surfaces créées car elles augmentent trop rapidement. La suspension résultante est alors instable durant le broyage et conduit à une agglomération qui réduit l'efficacité de broyage.
- Une énergie de broyage trop élevée peut détruire les longues chaînes polymériques du dispersant, caractérisé par un haut poids moléculaire (jusqu'à 20 kg/mol).

3.3.3 Usure des corps broyants

La fragmentation des particules dans un broyeur à attrition est due à l'impact des corps broyants sur les particules. Chacun de ces impacts, appelés événements de contrainte, transmet une énergie égale à SI . Le nombre de ces événements de contrainte correspond au nombre de contrainte SN . Il existe une valeur optimale de l'intensité de contrainte, notée SI_{opt} , pour laquelle l'énergie d'impact est strictement suffisante à la fragmentation de la particule. Ainsi, lorsque $SI < SI_{opt}$, l'impact n'est pas assez énergétique pour fragmenter la particule et donc l'efficacité énergétique est moindre. Inversement, lorsque $SI > SI_{opt}$, l'impact est suffisant pour la fragmentation mais l'énergie excédentaire n'est pas utilisée, donc l'efficacité énergétique est plus faible aussi. La pente de la courbe $\Delta Sp = f(SN)$ est maximale pour $SI \geq SI_{opt}$ et diminue lorsque $SI < SI_{opt}$. La variation de la surface spécifique en fonction du nombre de contrainte (figure 3.2) pour différentes valeurs de SI permet donc de trouver une valeur approchée de SI_{opt} .

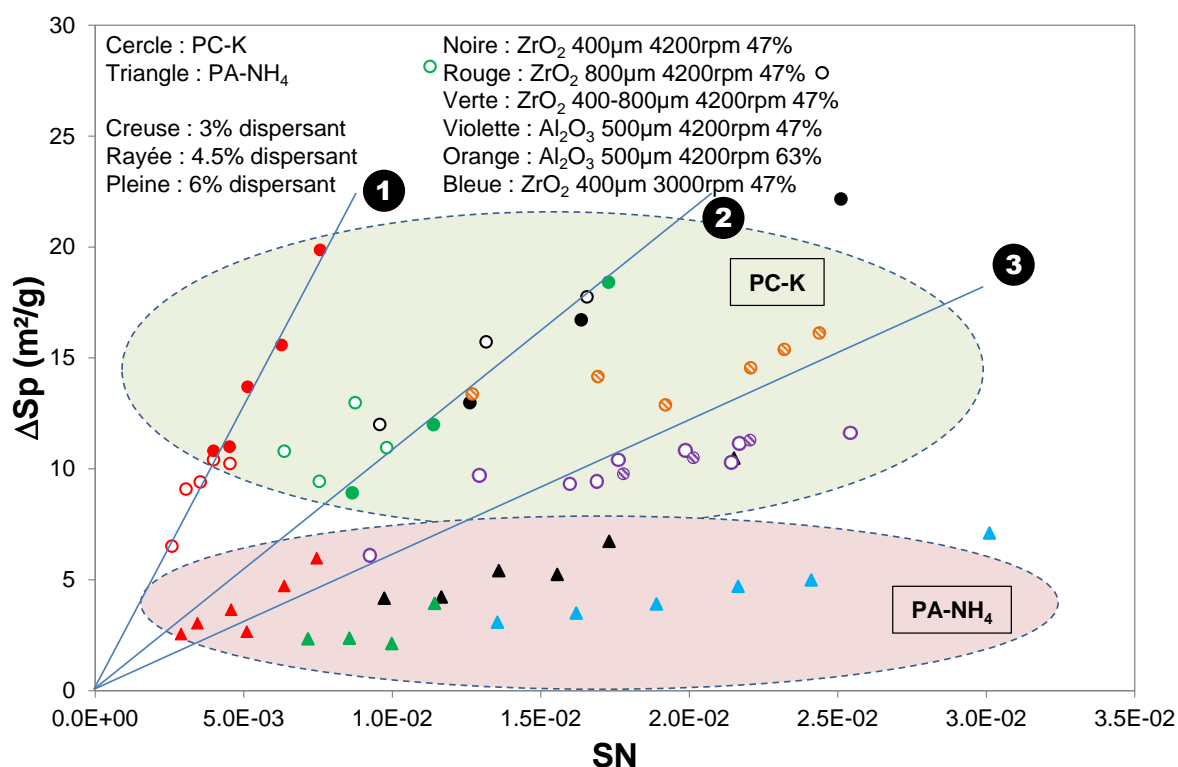


FIGURE 3.2 – Variation de la surface spécifique en fonction du nombre de contrainte SN . Les puces représentent la nature du dispersant, leurs remplissages le taux de dispersant (% massique/poudre) et leurs couleurs la nature et la taille des billes, le taux de remplissage réel et la vitesse d'agitation. Les points des suspensions dispersées avec le PC-K sont dans la zone verte et ceux des suspensions dispersées avec le PA-NH₄ sont dans la rouge.

Trois pentes peuvent être discriminées pour les suspensions dispersées avec le PC-K

(figure 3.2) : la plus importante, représentée par les cercles rouges (pente ①), correspond aux plus gros corps broyants (zircone, 800 μm) et donc à l'intensité de contrainte la plus importante (tableau 3.1), d'environ $34 \cdot 10^{-5}$ J. Les intensités de contrainte ont été calculées selon l'équation 3.4, qui ne prend pas en compte les modules d'Young des corps broyants et des particules. En effet, ces derniers n'étant pas connus, l'équation 3.5 n'a pas été utilisée. Pour un nombre de contrainte équivalent, la surface spécifique obtenue est supérieure à celle correspondant à des intensités de contrainte plus faibles (pentes ② et ③).

Corps broyant		Vitesse d'agitation	SI
Nature	d_b (μm)	(tr/min)	(10^{-5} J)
ZrO ₂	400	3000	2
ZrO ₂	400	4200	4
Al ₂ O ₃	500	4200	5
ZrO ₂	400-800	4200	9
ZrO ₂	800	4200	34

TABLEAU 3.1 – Intensité de contrainte calculée selon l'équation 3.4 en fonction de la nature et de la taille des billes et de la vitesse d'agitation. 400-800 correspond à un mélange 50/50 des billes de la taille correspondante.

La deuxième pente (pente ②), représentée par les cercles noirs et verts, correspond aux corps broyants en zircone de 400 μm ou au mélange 400 μm / 800 μm , avec une intensité de contrainte de $4-9 \cdot 10^{-5}$ J. L'intensité de contrainte obtenue est plus faible qu'avec les billes de zircone de 800 μm et la pente est plus faible.

La dernière pente (pente ③), représentée par les cercles orange et violets, correspond aux billes d'alumine de 500 μm et à une intensité de contrainte de $5 \cdot 10^{-5}$ J. Ainsi, en dépit d'une intensité de contrainte équivalente aux billes de zircone de 400 μm (tableau 3.1), les billes d'alumine conduisent à une pente plus faible, ce qui est contraire à la théorie qui prédit que plus la pente est faible, plus l'intensité de contrainte est faible.

Lors de la récupération des billes après broyage, les pertes de masse en corps broyants s'élèvent à environ 2 % pour les billes de zircone et à 8 % pour les billes d'alumine. La perte de masse s'explique par l'usure des billes lors du broyage, qui dépend essentiellement de l'énergie développée, rapportée au volume de la chambre de broyage [124] pour un type de bille donné. La résistance à l'usure d'un corps broyant est déterminée par sa nature chimique et sa microstructure [125]. Ainsi, les mécanismes d'abrasion plus importants dans le cas des billes d'alumine, comme en témoigne la forte perte de masse, ont une influence non négligeable sur l'efficacité de broyage, ce qui explique la plus faible pente obtenue dans ce cas en figure 3.2 (pente ②).

Par conséquent, la valeur de l'intensité de contrainte optimale SI_{opt} doit être dépendante de la nature de la bille, au delà de la valeur du module d'élasticité telle que

l'équation 3.5 le décrit. Ainsi, une seule et même nature de billes doit être utilisée pour déterminer une valeur optimale de l'intensité de contrainte. D'après les pentes obtenues avec les billes de zircone (pentes ❶ et ❷), l'énergie de contrainte optimale doit être supérieure à $9 \cdot 10^{-5}$ J, valeur correspondant à la pente ❷.

En outre, l'abrasion des corps broyants pendant le broyage entraîne une pollution de la suspension. Cette pollution peut entraîner une modification des propriétés de la poudre, notamment des propriétés de densification à basse température à cause de l'ajout de particules d'oxyde réfractaire (alumine, zircone). L'effet de cette pollution sera traité à la section 3.7.1.

3.3.4 Modification de la viscosité au cours du broyage

En accord avec les résultats de la figure 3.1, **les suspensions dispersées avec le PA-NH₄ produisent des surfaces spécifiques plus faibles à énergie massique équivalente mais aussi à nombre de contraintes équivalent.** Or, la théorie énergétique développée à la section 3.2.2.2 permet de comparer les paramètres de broyage, mais pas les paramètres des suspensions. En effet, dans les équations 3.4 et 3.5 calculant l'intensité de contrainte, l'hypothèse que la vitesse des billes est seulement due à la vitesse de rotation de l'arbre agitateur est partiellement vraie. En effet, de fortes viscosités peuvent réduire la vitesse des billes. De plus, de l'agglomération peut intervenir lorsque le dispersant est peu ou pas efficace. Par conséquent, l'énergie d'impact transmise aux particules est au moins partiellement utilisée pour désagglomérer et non pour fragmenter les particules [126]. Dans ce cas, l'augmentation de surface spécifique au cours du broyage est plus lente. Ainsi, la viscosité a été mesurée pour différentes conditions de broyage et différents types de suspension (figure 3.3) en fonction de l'énergie massique. Le protocole expérimental de mesure de la viscosité d'une suspension est décrit en annexe 3.

Les viscosités mesurées pour les suspensions avec le PA-NH₄ sont légèrement plus élevées que celles avec le PC-K. La stabilité est donc moins bonne, et l'agglomération plus élevée. Une autre hypothèse formulée par He [127] est que le dispersant s'adsorbe à la surface des billes de broyage, qui sont aussi des oxydes. Cette adsorption forme une couche élastique, qui réduit l'intensité de contrainte en dissipant une partie de l'énergie des impacts par déformation.

Lors du broyage, la viscosité des échantillons augmente. Classiquement, cette augmentation est expliquée par l'augmentation de la surface spécifique et donc par la diminution de la teneur en dispersant en mg/m². Cependant, cette diminution ne peut expliquer à elle seule l'augmentation de viscosité. En effet, la viscosité est, durant le broyage, partiellement dé-corrélée de la teneur en dispersant (figure 3.4); dans le sens où une même viscosité peut être obtenue pour différentes teneurs en dispersant en mg/m² ou à l'inverse

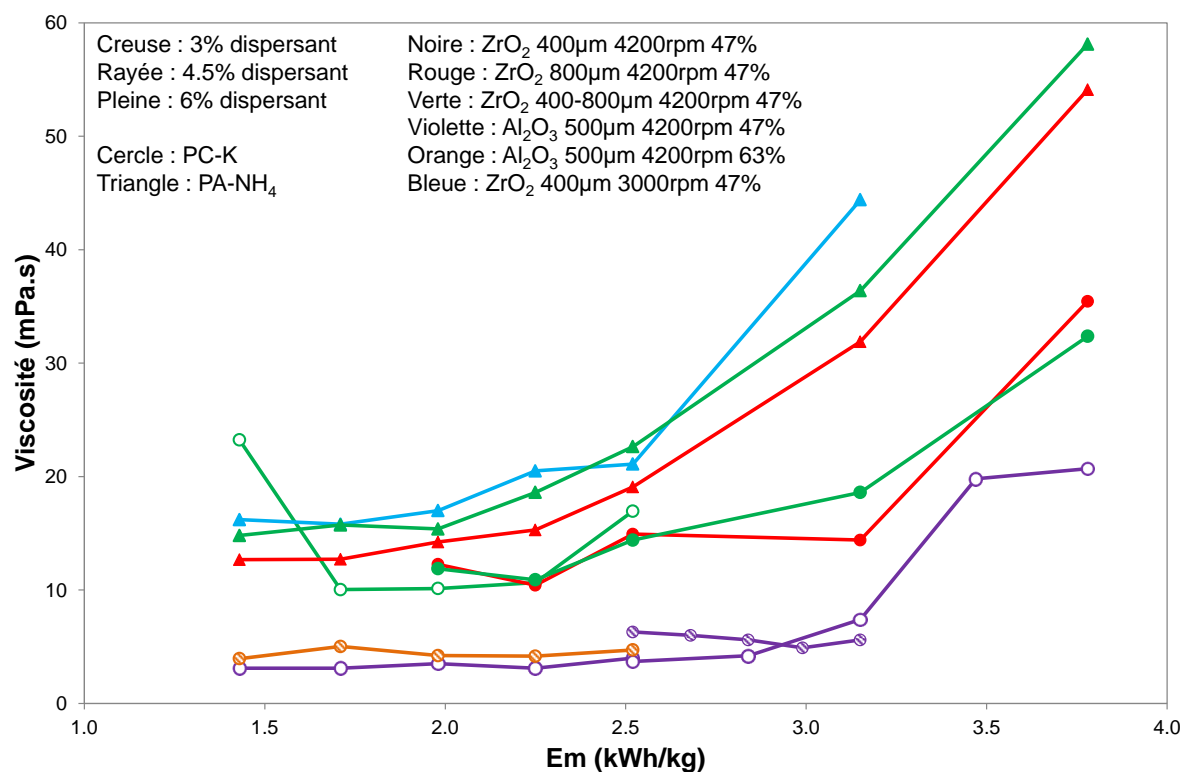


FIGURE 3.3 – Variation de la viscosité à 1000 s^{-1} de la suspension en fonction de l'énergie massique de broyage. Les puces représentent la nature du dispersant, leurs remplissages le taux de dispersant (% massique/poudre) et leurs couleurs la nature et la taille des billes, le taux de remplissage réel et la vitesse d'agitation.

une même teneur en dispersant en mg/m^2 ne conduit pas à la même valeur de viscosité. D'autres facteurs contrôlent la viscosité de la suspension, telles les teneurs en dispersant adsorbé à la surface des particules et en espèces en solution, comme ceci sera développé à la section 3.4.

Ainsi, l'intensité de contrainte SI, le nombre de contraintes SN et l'énergie massique de broyage sont des paramètres importants pour expliquer la fragmentation dans un broyeur à attrition. Cependant, ces paramètres physiques ne peuvent pas expliquer à eux seuls tous les résultats en termes d'efficacité de broyage. En effet, les paramètres de la suspension tels que la viscosité, l'agglomération ou l'hydrolyse peuvent avoir une forte influence sur l'efficacité du broyage.

3.3.5 Obtention d'une suspension respectant les spécifications

Les essais réalisés ont permis de déterminer un ensemble relatifs au broyage et à la suspension assurant la stabilité de cette dernière (tableau 3.2). Les paramètres de broyeur sont : vitesse de broyage 4200 tr/min, taux de rem-

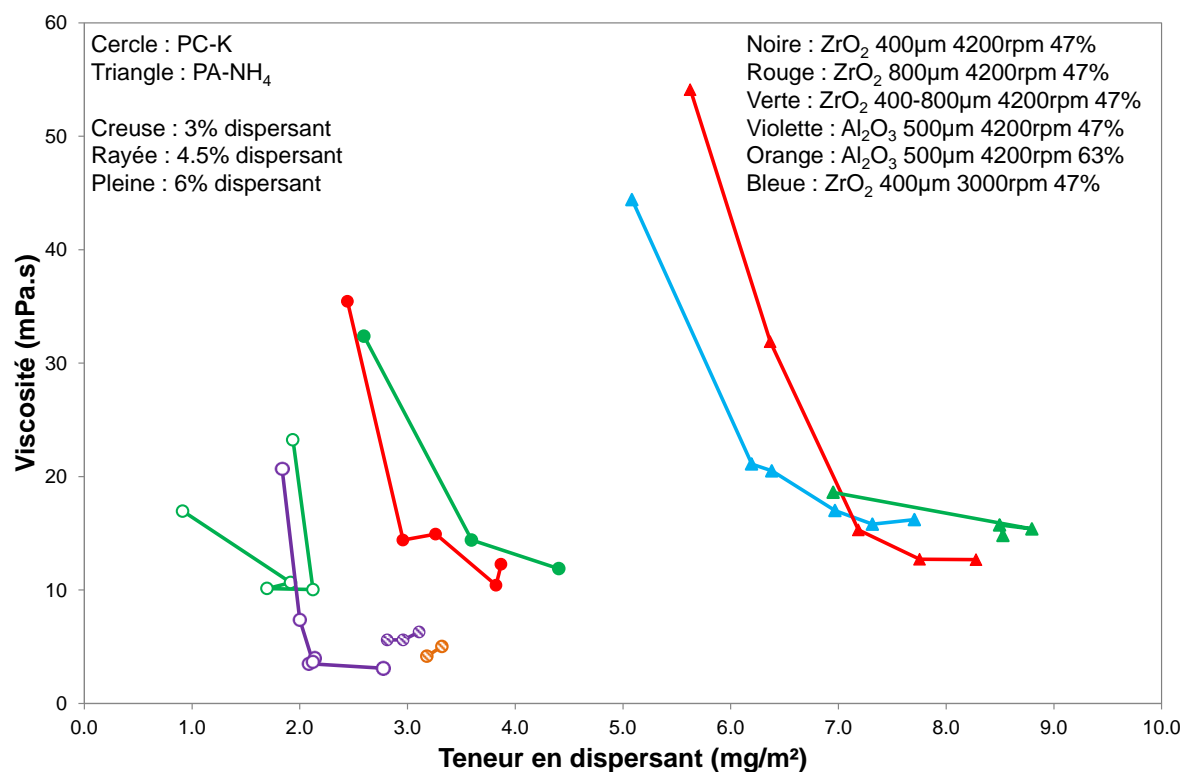


FIGURE 3.4 – Variation de la viscosité à 1000 s^{-1} de la suspension en fonction de la teneur en dispersant en mg/m^2 . Les puces représentent la nature du dispersant, leurs remplissages le taux de dispersant (% massique/poudre) et leurs couleurs la nature et la taille des billes, le taux de remplissage réel et la vitesse d'agitation.

plissage réel en billes 47 %, mélange équitable de billes de zircone yttrée de $400\text{ }\mu\text{m}$ et de $800\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre, énergie massique de broyage $1,98\text{ kWh/kg}$. Les paramètres de la suspension sont : 20 % volumique de poudre, 3 % massique/poudre de polycarboxylate de potassium (20 kg/mol).

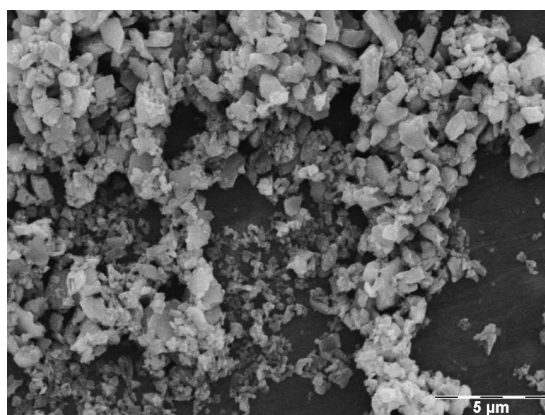


FIGURE 3.5 – Observation MEB de la suspension broyée retenue.

	Suspension		Encre
	Spécification	Échantillon	Spécification
pH	-	11.9	2 – 12
η (mPa.s)	5	7	5 – 20
γ (mN/m)	-	45.6	30 – 35
Sed. @ 10h (%)	< 10 %	2 %	< 10 %
Sp (m ² /g)	-	15	-
c_v (%vol)	20%	19.8 %	12 – 15 %
R (-)	-	26.1	1 – 10

TABLEAU 3.2 – Caractéristiques de la suspension optimisée, dispersée avec le PC-K et broyée. R est le rapport d'éjection (équation 1.12).

En dépit d'une viscosité légèrement trop élevée, les caractéristiques de la suspension retenue, appelée *suspension mère*, sont adéquates pour la réalisation d'une encre diélectrique par ajout d'additifs organiques. La granulométrie reste cependant importante, avec la présence de particules d'une taille de l'ordre du micron.

3.4 Relargage d'espèce et adsorption/désorption du polycarboxylate de potassium au cours du broyage

Lorsque la poudre est introduite en milieu aqueux, elle s'hydrolyse et relargue ainsi des espèces en solution (chapitre 2). Pendant le broyage, la création de nouvelles surfaces tend à influencer ces mécanismes. De plus, les molécules de dispersant sont soumises à un équilibre entre l'adsorption à la surface des particules et la dissolution en phase liquide. Afin d'appréhender ces deux phénomènes, une étude a été conduite sur le broyage d'une suspension, telle que celle définie à l'issue de l'étude menée à la section 3.3, à savoir faisant appel à un dispersant de type PC-K.

En fonction de différentes conditions telles que le pH, la surface des particules peut réagir lorsque la poudre est mise en suspension dans l'eau, à travers des mécanismes d'hydrolyse, conduisant au relargage d'espèces ioniques dans le milieu aqueux. Ces espèces hydrolysées peuvent interagir avec le dispersant par des phénomènes de complexation tels que ceux décrits à la section 2.4. De plus, les espèces chimiques présentes en solution peuvent se ré-adsorber à la surface des particules. Pendant le broyage, les particules en suspension sont extrêmement sollicitées par différents facteurs tels que (i) le pompage imposant la recirculation à travers la chambre de broyage, (ii) le champ de vitesse important à l'intérieur de la chambre de broyage et (iii) l'impact des corps broyants sur les particules. La fragmentation génère de nouvelles surfaces pour l'hydrolyse et l'adsorption du dispersant (et des espèces chimiques). Les mécanismes d'adsorption/désorption ont été

étudiés pour les conditions de broyage et de formulation de la suspension retenue au terme de l'étude menée à la section 3.3, pour une énergie massique de broyage allant jusqu'à 2,52 kWh/kg.

La conductivité ionique est mesurée en continu (figure 3.6). Son évolution peut être subdivisée en trois étapes principales :

Étape 1 Forte décroissance de 0 à 0,16 kWh/kg.

Étape 2 Plateau de 0,16 à 1,98 kWh/kg.

Étape 3 Décroissance de 1,98 à 2,52 kWh/kg.

Un échantillon de la suspension est récupéré au début et à la fin de chaque étape dans le but de réaliser des analyses chimiques du surnageant et des espèces ré-adsorbées par ICP-AES (figures 3.7 et 3.8). La récupération du surnageant est effectuée par centrifugation de la suspension et les espèces ré-adsorbées sont récupérées par lavage de la poudre obtenue après centrifugation. Les techniques expérimentales correspondantes sont détaillées en annexe 4.

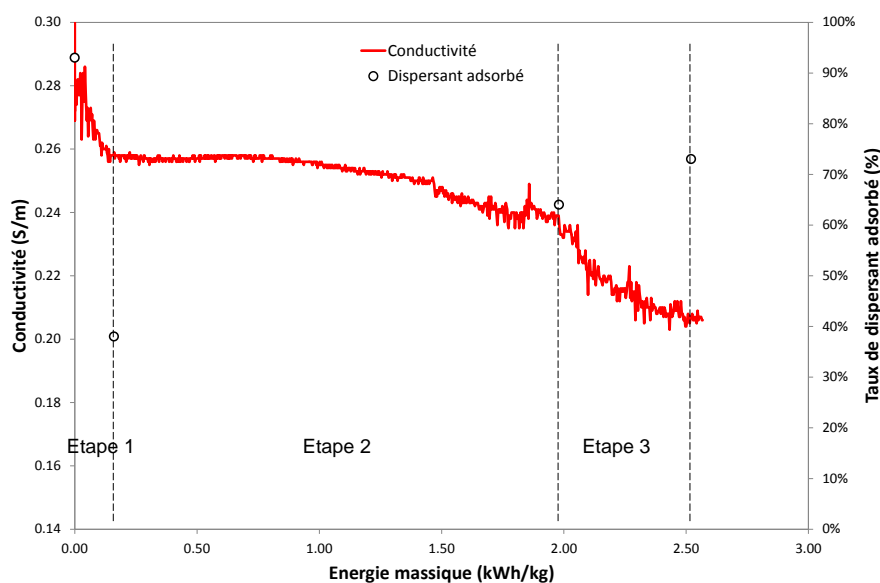


FIGURE 3.6 – Conductivité ionique et taux de dispersant (PC-K) adsorbé en fonction de l'énergie massique de broyage.

De nombreuses espèces chimiques sont relarguées en solution lors du broyage (figures 3.7 et 3.8). Il s'agit d'aluminium, de baryum, de bore, de calcium, de magnésium, de potassium, de silicium, de sodium, de strontium, de titane et de zinc. La concentration des espèces chimiques en solution, c'est-à-dire relarguées, augmente de $2,4 \cdot 10^{-2}$ mol/L jusqu'à $1,2 \cdot 10^{-1}$ mol/L entre l'étape 1 et l'étape 3 (figure 3.7). Or, la conductivité ionique est directement reliée à la concentration de ces espèces chimiques par la loi de

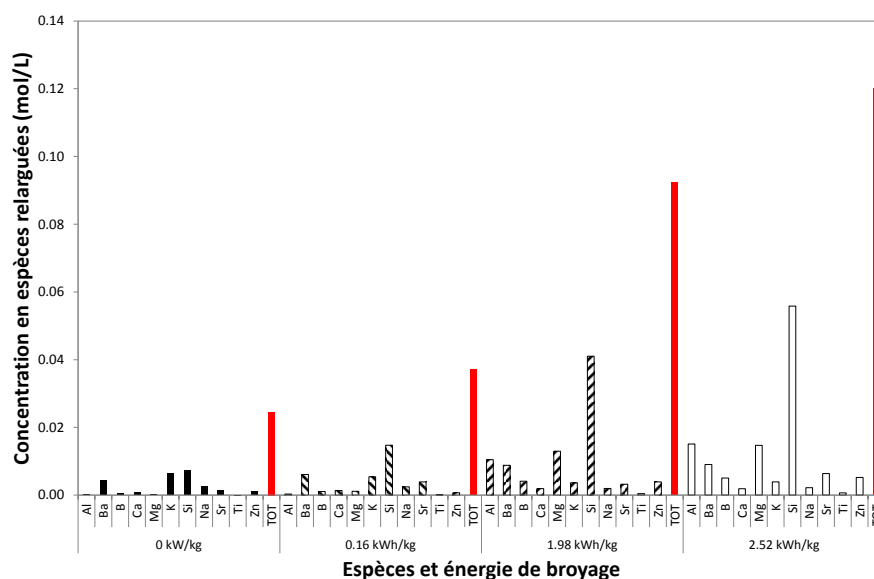


FIGURE 3.7 – Concentration des espèces chimiques présentes dans le surnageant en fonction de l'énergie massique de broyage. Les barres rouges représentent la concentration totale en espèces pour chaque énergie de broyage.

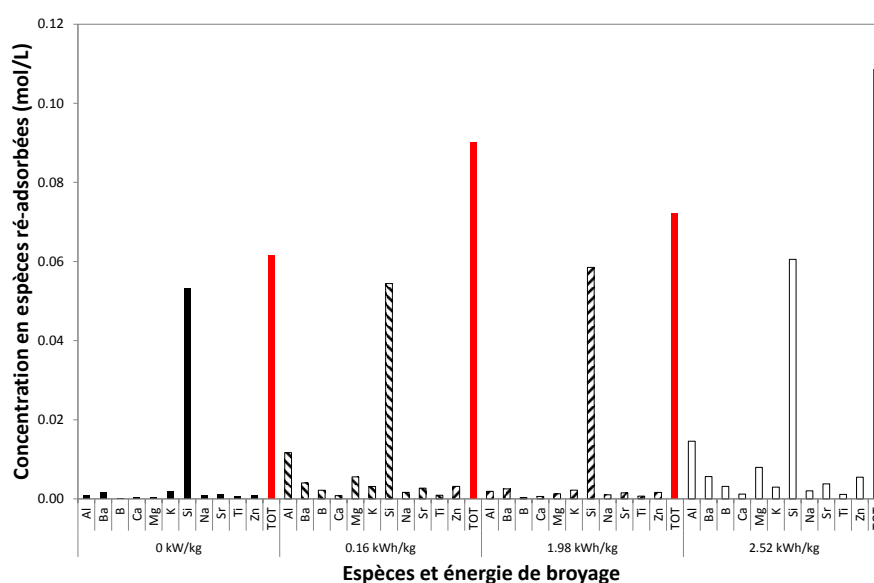


FIGURE 3.8 – Concentration des espèces chimiques ré-adsorbées à la surface de la poudre en fonction de l'énergie massique de broyage. Les barres rouges représentent la concentration totale en espèces pour chaque énergie de broyage.

Kohlrausch (équation 2.3, page 49). Ainsi, une augmentation de conductivité est attendue. Or, au contraire, la mesure de la conductivité montre une décroissance continue (figure 3.6). Cette évolution peut être corrélée aux phénomènes de complexation entre les espèces relarguées et le dispersant présent dans la suspension. Pour confirmer cette

hypothèse, le taux de dispersant adsorbé (et par conséquent le taux de dispersant dans le milieu aqueux) est mesuré au début et à la fin de chaque étape (figure 3.6) par calcination (méthode expérimentale décrite en annexe 4).

Avant le début du broyage (0 kWh/kg), le taux de dispersant adsorbé est de 93 %. **Durant l'étape 1**, de nouvelles surfaces sont créées conduisant à une augmentation de la concentration en espèces relarguées (figure 3.7) et des espèces ré-adsorbées sur ces nouvelles surfaces (figure 3.8). Corrélativement, une forte teneur en dispersant est aussi relarguée, diminuant le taux de dispersant adsorbé de 93 % à 38 % (figure 3.6). **Cette teneur en dispersant libre peut alors réagir par complexation avec les espèces chimiques relarguées, conduisant ainsi à la décroissance de la conductivité ionique.**

Pendant **l'étape 2**, de nouvelles surfaces sont créées conduisant à une compétition entre l'adsorption, à la surface des particules, du dispersant et des espèces chimiques. Un palier de conductivité est observé corrélativement à une augmentation de la concentration d'espèces chimiques en milieu aqueux (figure 3.7), ce qui signifierait que **le dispersant en solution complexerait au fur et à mesure les espèces relarguées en solution au cours du broyage, conduisant à un équilibre entre les espèces complexées et les espèces libres** (plateau de conductivité). Néanmoins, globalement **l'adsorption du dispersant prédomine car la concentration de dispersant adsorbé augmente de 38 % à 64 %** (figure 3.6) et **la concentration en espèces ré-adsorbées décroît légèrement** (figure 3.8).

Pendant **l'étape 3**, la concentration de dispersant adsorbé augmente de 64 % à 73 % et la concentration en espèces ré-adsorbées augmente également. Par conséquent, ceci tendrait à montrer qu'**une partie des espèces présentes en solution viennent se complexer avec le dispersant adsorbé à la surface des particules**, conduisant à une chute de la conductivité ionique (figure 3.6).

Les différents mécanismes observés au cours du broyage peuvent être décrits par les schémas présentés figure 3.9.

3.5 Étude des mécanismes d'adsorption du polycarboxylate de potassium à la surface de la poudre

Lorsqu'un monomère de carboxyle protoné (COOH) est soumis à un rayonnement infrarouge, celui-ci absorbe le rayonnement à un nombre d'onde de 1710 et de 1740 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques de la vibration d'élongation des liaisons $C = O$ qui forment des dimères cycliques et des chaînes secondaires respectivement. Lorsque ce groupe s'ionise pour former un ion COO^- , un équilibre de résonance se forme entre les deux atomes d'oxy-

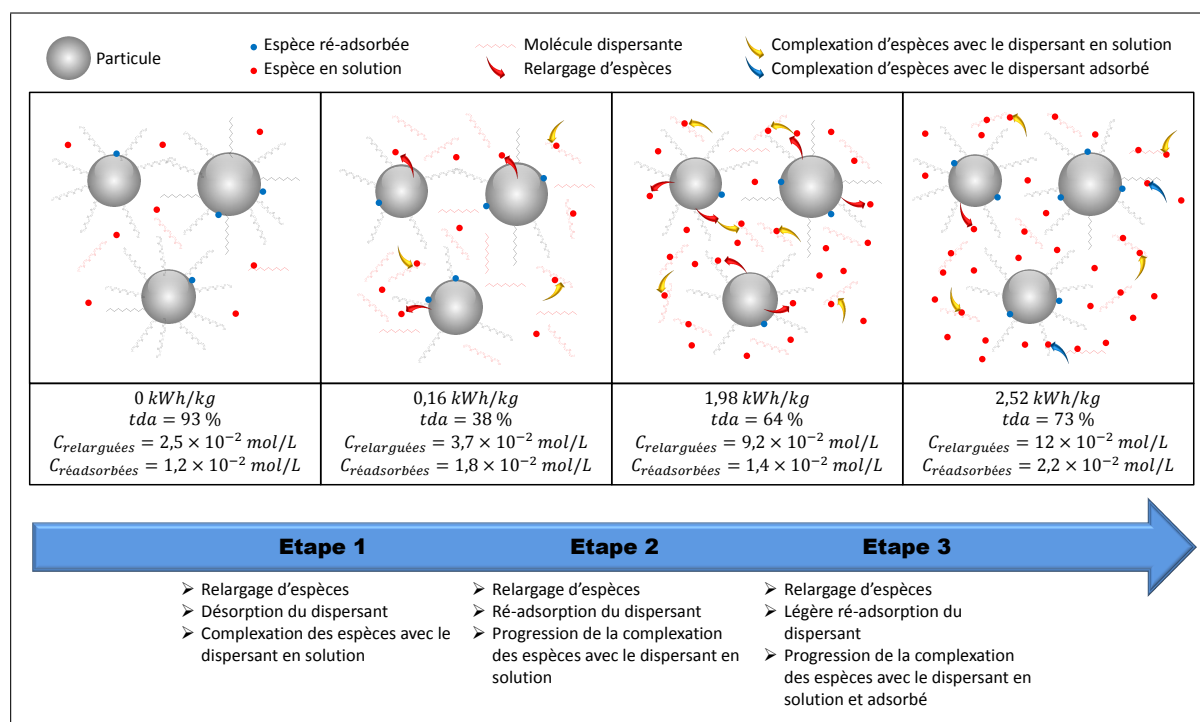


FIGURE 3.9 – Récapitulatif schématique des phénomènes d'adsorption/désorption du polycarboxylate de potassium et de relargage/ré-adsorption/complexation des espèces. *tda* est le taux de dispersant adsorbé.

gène liés à l'atome de carbone. Ainsi, la bande d'absorption de la liaison $C = O$ disparaît et est remplacée par deux bandes vers 1560 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} [128, 129], correspondant à l'élongation asymétrique et symétrique de la liaison $C - O$ respectivement.

Le spectre infrarouge du polycarboxylate de potassium (20 kg/mol), retenu en tant que dispersant dans la formulation d'une suspension stable à la section 3.3, présente des bandes d'absorption du rayonnement infrarouge à 1645 cm^{-1} (élongation $C = O$), 1538 cm^{-1} (élongation asymétrique $C - O$) et 1403 cm^{-1} (élongation symétrique $C - O$) (figure 3.10). Le décalage de la bande de vibration d'élongation de la liaison $C = O$ du dispersant vers les nombres d'onde faibles par rapport à la valeur de la littérature pour un monomère (1645 cm^{-1} au lieu de $1710\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$) peut être dû à l'ionisation partielle du polymère, qui modifie la configuration de la molécule à cause des répulsions entre les groupements carboxyles ionisés [130]. Le spectre infrarouge a été acquis sur la solution commerciale de dispersant qui est une solution aqueuse à pH 11, concentrée à 24 % massique de dispersant.

La hauteur de la bande d'absorption de la vibration d'élongation de la liaison $C = O$ montre que le dispersant est fortement ionisé, comme attendu à pH 11 (pH de la solution commerciale de dispersant) [114].

Dans une suspension d'oxydes dispersés à l'aide d'un polycarboxylate, les groupements

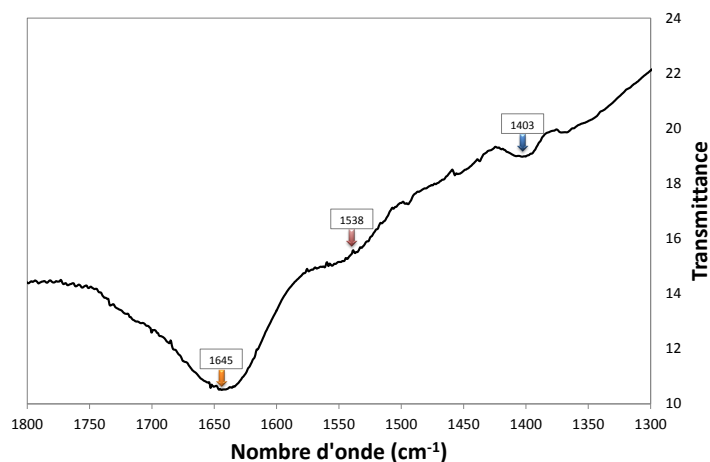


FIGURE 3.10 – Spectre infrarouge du polycarboxylate de potassium (20 kg/mol). La flèche orange représente la position de la bande d'absorption de la vibration en élongation de la liaison $C = O$, la rouge la bande de vibration en élongation asymétrique de la liaison $C - O$ et la bleue la bande de vibration en élongation symétrique de la liaison $C - O$.

carboxyles peuvent se chimisorber, selon différentes configurations, sur les sites de surface de la poudre (figure 3.11) :

- monodentate,
- bidentate chelaté,
- bidentate ponté.

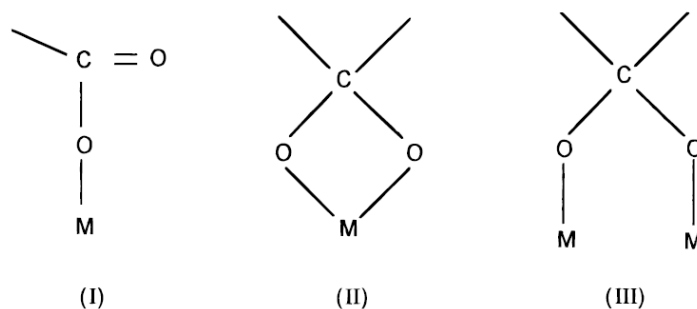


FIGURE 3.11 – Mode d'accrochage d'un groupement carboxyle sur la surface d'un oxyde de métal M . (I) monodentate, (II) bidentate chelaté et (III) bidentate ponté [131].

En fonction du mode d'accroche, la réponse des groupements carboxyles à un rayonnement infrarouge est modifiée par rapport au signal des groupements purs. Par conséquent, **il est possible via une étude infrarouge en transmission de déterminer les mécanismes d'adsorption du dispersant à la surface de la poudre [130–133]**. La comparaison de l'écartement des bandes d'élongations asymétrique et symétrique de la liaison $C - O$ du spectre du dispersant pur ($\Delta\nu_{disper}$) et du dispersant adsorbé ($\Delta\nu_{ads}$)

sur la poudre (c'est-à-dire du spectre de la poudre avec le dispersant adsorbé auquel le spectre de la poudre sans dispersant est retranché) permet de déterminer les conformations d'adsorption [129] :

- si la bande d'absorption $C = O$ est importante et que $\Delta\nu_{ads} > \Delta\nu_{disper}$, alors la configuration d'adsorption est monodentate (I, figure 3.11),
- si la bande d'absorption $C = O$ est faible et que $\Delta\nu_{ads} < \Delta\nu_{disper}$, alors la configuration d'adsorption est bidentate chelaté (II, figure 3.11),
- si la bande d'absorption $C = O$ est faible et que $\Delta\nu_{ads} \approx \Delta\nu_{disper}$, alors la configuration d'adsorption est bidentate ponté (III, figure 3.11).

Afin de déterminer l'impact des conditions de broyage sur l'adsorption du dispersant, une étude infrarouge est réalisée sur des échantillons de suspensions broyées pour une vitesse de broyage de 4200 tr/min, selon différents paramètres puis séchées (figures 3.12a, b et c). Ces échantillons seront désignés par *6%–400/800*, *6%–400* et *3%–800*. Dans chacun des cas, le pH est de $12,0 \pm 0,5$, assurant ainsi des conditions d'ionisation similaire. Ces désignations correspondent à :

6%–400/800 – 6 % massique/poudre de dispersant, billes de zircone, 400/800 μm , énergie massique de 1,98, 2,52 et 3,78 kWh/kg.

6%–400 – 6 % massique/poudre de dispersant, bille de zircone, 400 μm , énergie massique de 1,98, 2,52 et 3,78 kWh/kg.

3%–800 – 3 % massique/poudre de dispersant, billes de zircone, 800 μm , énergie massique de 1,43, 1,98 et 2,52 kWh/kg.

La position et les écarts de position entre la bande de vibration d'élongation asymétrique et symétrique sont reportés dans le tableau 3.3.

Série	Em (kWh/kg)	Sp (m^2/g)	t_d (mg/m^2)	ν_a (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Dispersant				1540	1405	135
<i>6%–400</i>	1,98	13,7	3,4	1554	1405	149
	2,52	16,7	2,8	1557	1405	152
	3,78	23,1	2,2	1554	1404	149
<i>6%–400/800</i>	1,98	17,7	4,4	1559	1405	154
	2,52	21,4	3,6	1559	1405	154
	3,78	26,9	2,6	1558	1405	153
<i>3%–800</i>	1,43	11,2	2,7	1555	1404	151
	1,98	14,1	2,1	1553	1403	150
	2,52	14,9	2,0	1555	1401	154

TABLEAU 3.3 – Position des bandes d'absorption d'élongation asymétrique (ν_a) et symétrique (ν_s) et écarts entre elles ($\Delta\nu$). Les surfaces spécifiques développées par la poudre ainsi que les teneurs en dispersant en mg/m^2 sont aussi données.

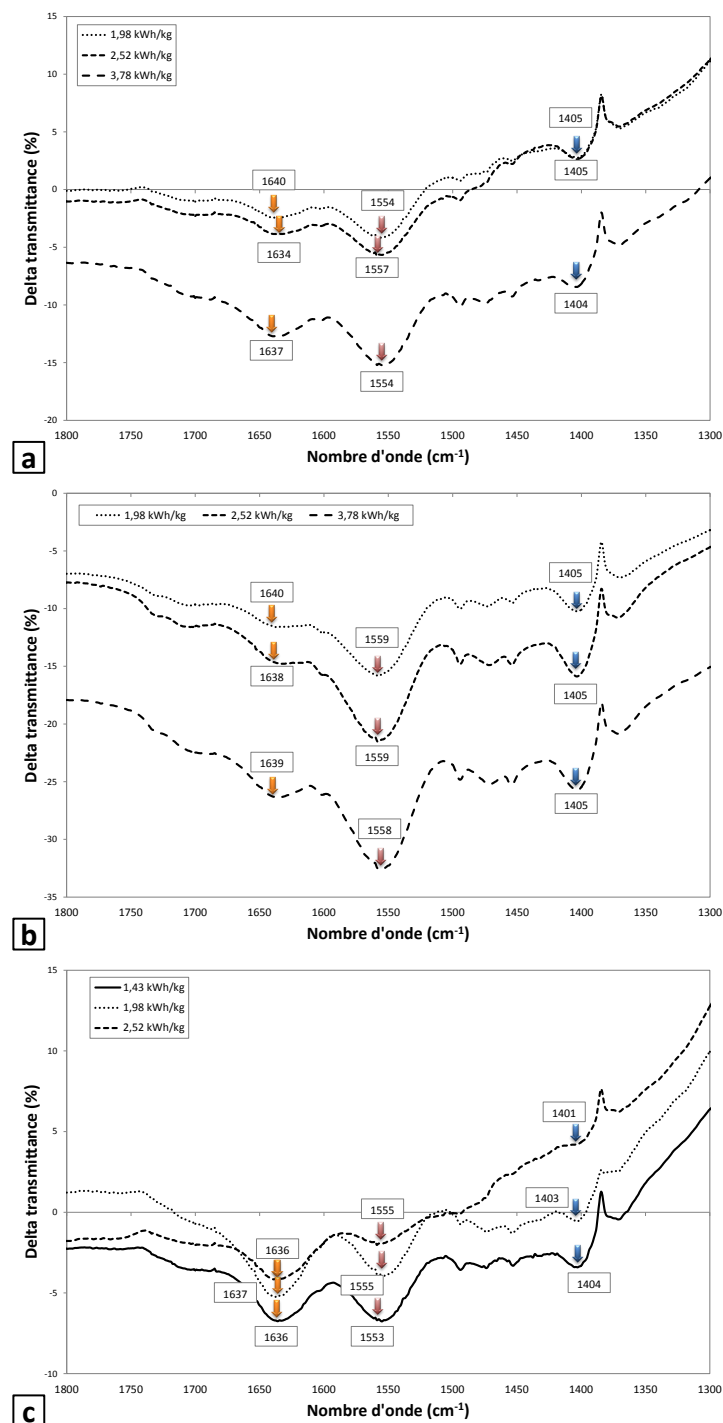


FIGURE 3.12 – Spectres infrarouges du polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) adsorbé à la surface de la poudre pour les échantillons : (a) 6%-400, (b) 6%-400/800, (c) 3%-800. Les flèches orange représentent la position de la bande d'absorption de la vibration en élongation de la liaison $C = O$, les rouges la bande de vibration en élongation asymétrique de la liaison $C - O$ et les bleues la bande de vibration en élongation symétrique de la liaison $C - O$.

Dans chacun des cas, les bandes d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison $C - O$ du dispersant adsorbé sur la poudre (figures 3.12a, b et c) sont plus intenses quand dans le cas du dispersant en solution aqueuse (figure 3.10). La position de la bande d'élongation symétrique est plus stable en nombre d'onde que celle d'élongation asymétrique lors du passage du dispersant en solution aqueuse au dispersant adsorbé sur la poudre. En effet, la vibration d'élongation asymétrique est d'une part plus sensible au changement de coordinence du groupement COO^- [134] et d'autre part d'autres vibrations peuvent intervenir à cette position [130].

L'écart entre les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique est de $\Delta\nu_{disper} = 135 \text{ cm}^{-1}$ pour le dispersant en solution et de $\Delta\nu_{ads} = 152 \text{ cm}^{-1}$ en moyenne pour le dispersant adsorbé sur la poudre (tableau 3.3).

Pour 3 % massique/poudre de dispersant (figure 3.12c), la bande d'élongation de la liaison $C = O$ est bien marquée. Ces résultats montrent que **l'adsorption du dispersant s'effectue selon un mode monodentate** [129].

Au contraire, **pour les deux cas avec 6 % massique/poudre de dispersant** (figures 3.12a et b), la bande d'élongation de $C = O$ est très faible. Par conséquent, une adsorption monodentate est improbable, en dépit de l'écart $\Delta\nu$ plus grand pour le dispersant adsorbé que pour le dispersant en solution (152 cm^{-1} au lieu de 135 cm^{-1}). Lorsque l'asymétrie d'une structure bidentate pontée augmente, une augmentation du nombre d'onde de la bande d'étirement asymétrique est observée [134]. Par conséquent, il est plus probable que **la structure d'adsorption soit de type bidentate ponté**, avec une liaison $C - O - M$ (avec M un cation métallique de la poudre) plus longue et moins intense que l'autre. Ce type de structure a déjà été observé dans le cas d'acide n-alcanoïque adsorbé sur de l'alumine [135] et de polyacrylate sur de l'alumine [131].

Ainsi, **la masse de dispersant introduit dans la suspension semble avoir un rôle sur le mode d'accroche du dispersant**. Cette masse introduite est directement corrélée au taux de dispersant en mg/m^2 , et donc à la saturation de la surface des particules par le dispersant.

De plus, **la charge de surface ζ développée par la poudre est étroitement liée à la teneur en dispersant en mg/m^2** (figure 3.13). Ainsi, pour des teneurs en dispersant introduit de 3, 4,5 et 6 % massique/poudre, les charges de surface mesurées sont similaires lorsque le taux de dispersant en mg/m^2 est identique. Puisque les teneurs introduites en % massique/poudre ne modifient pas la charge de surface, alors le mode d'accroche du dispersant, qui lui semble dépendre de ces teneurs, ne modifie pas non plus la charge de surface. Les valeurs obtenues dans le cas du titrage en dispersant postérieur à un broyage à faible charge en poudre (3 %vol.) sont également indiquées à la figure 3.13 et sont consistantes avec celles obtenues à fort taux de charge en poudre.

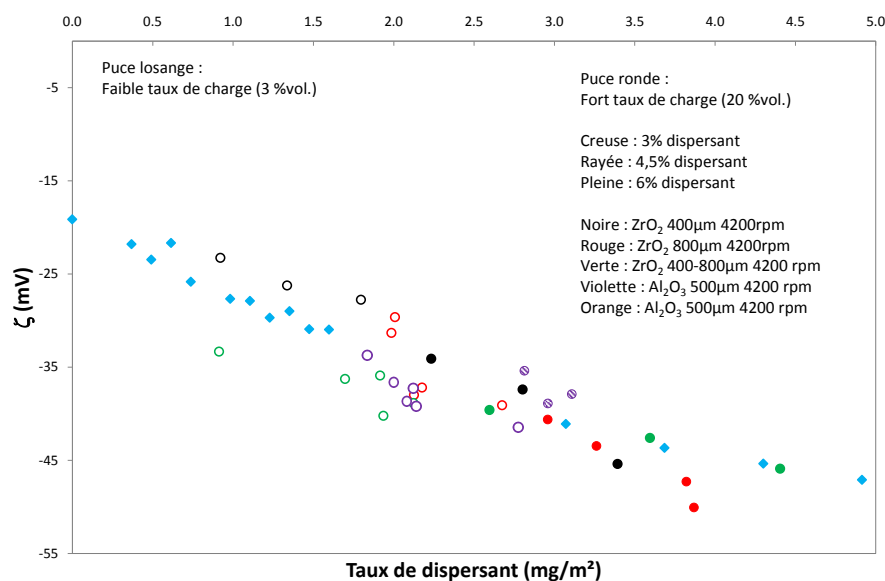


FIGURE 3.13 – Variation de la charge de surface en fonction de la teneur en polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) en mg/m^2 . Les remplissages des puces rondes représentent le taux de dispersant (% massique/poudre) et leurs couleurs la nature et la taille des billes, le taux de remplissage réel et la vitesse d'agitation. Les puces losanges concernent les résultats d'un titrage en dispersant après broyage à faible taux de charge (section 2.5.5).

3.6 Stabilité temporelle des suspensions

Les suspensions, mélange de solvant, de dispersant et de poudre, sont des systèmes qui peuvent être instables au cours du temps. On parle de vieillissement des suspensions. Il est important de caractériser l'évolution correspondante des suspensions si celles-ci sont amenées à être stockées avant la réalisation d'une encre. Les spécifications d'une suspension doivent être garanties sur 28 jours, afin de permettre une industrialisation passant nécessairement par une étape de stockage de la suspension avant son utilisation.

Les caractéristiques physico-chimiques de la suspension peuvent varier dans le temps, notamment la viscosité et le taux de sédimentation. Aussi, ces deux caractéristiques ont été mesurées au cours du temps pour la suspension sélectionnée à la section 3.3 (tableau 3.2) et reportées en figure 3.14a. Les valeurs de pH et de conductivité ionique en fonction du temps sont également reportées (figure 3.14b).

La viscosité de la suspension subit une augmentation de 5 à 10 mPa.s au bout de 28 jours. Le taux de sédimentation diminue, passant de 12 % à 3 %. Ainsi, la suspension reste utilisable sur 28 jours pour la formulation d'une encre. Le pH est stable sur le temps de l'étude, diminuant de 11,9 à 11,6. Quant à la conductivité, elle décroît légèrement de 0,32 S/m à 0,27 S/m.

Ainsi, au vu des spécifications requises pour une suspension (viscosité de

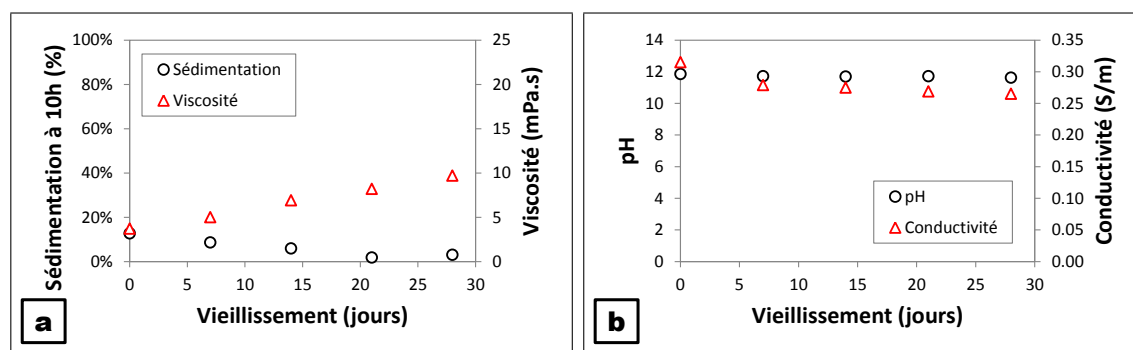


FIGURE 3.14 – Évolution de (a) la viscosité (à 1000 s^{-1}) et du taux de sédimentation et (b) du pH et de la conductivité ionique d'une suspension sur 28 jours.

l'ordre de 5 mPa.s et sédimentation inférieure à 10 % sur 10 heures), la suspension reste utilisable sur 28 jours pour la formulation d'une encre.

3.7 Incidence du broyage sur les caractéristiques diélectriques du matériau

Les différentes études réalisées précédemment ont mis en évidence que l'étape de broyage modifie significativement les caractéristiques de la poudre, à savoir principalement la morphologie et la taille des particules (via l'augmentation de la surface spécifique), ainsi que la distribution des espèces chimiques au sein de la poudre, dans la mesure où des espèces sont relarguées au cours du broyage. Par ailleurs, l'étape de fragmentation conduit à une pollution de la poudre par les corps broyants.

Or, la poudre ainsi obtenue après broyage devra présenter des caractéristiques diélectriques conformes à celles du matériau initial. Aussi, il est indispensable de contrôler l'incidence de l'étape de fragmentation et de la pollution sur ces caractéristiques. Afin de valider que l'étape de broyage n'est pas réhibitoire avant d'envisager la formulation d'une encre, les caractéristiques diélectriques ont été déterminées sur des échantillons réalisés par pressage puis densifiés selon le cycle de frittage préconisé par le fournisseur.

3.7.1 Incidence du broyage sur les mécanismes de densification de la poudre

Dans le cas des modules LTCC, la densification de la couche diélectrique est déterminante vis à vis des performances diélectriques : **des taux de densification supérieurs à 95 % pour un frittage à 850 °C sont recherchés.**

Or, la présence de polluants, issus des corps broyants en zircon ou en alumine, qui

sont des oxydes réfractaires, peuvent perturber la cinétique de frittage. Afin de rendre compte de l'incidence de cette pollution sur la cinétique de densification, deux suspensions dispersées avec le polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) sont broyées avec des billes de zircon pour l'une et avec des billes d'alumine pour l'autre. Les broyages ont été réalisés jusqu'à atteindre une surface spécifique de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ dans les deux cas. Ensuite, les suspensions sont séchées puis des parallélépipèdes sont réalisés par pressage. Le retrait est ensuite mesuré, dans la longueur de ces échantillons, pour un cycle thermique identique à celui qui sera appliqué aux composants LTCC fabriqués par impression jet d'encre. Ce cycle thermique consiste en une rampe en température de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $850 \text{ }^\circ\text{C}$, puis un palier de 30 minutes et enfin une descente en température jusqu'à l'ambiante par inertie du four. En plus des échantillons de poudres broyées, un échantillon de poudre commerciale brute (non broyée) a été réalisé afin de comparer les comportements en terme de densification. Les résultats sont présentés figure 3.15.

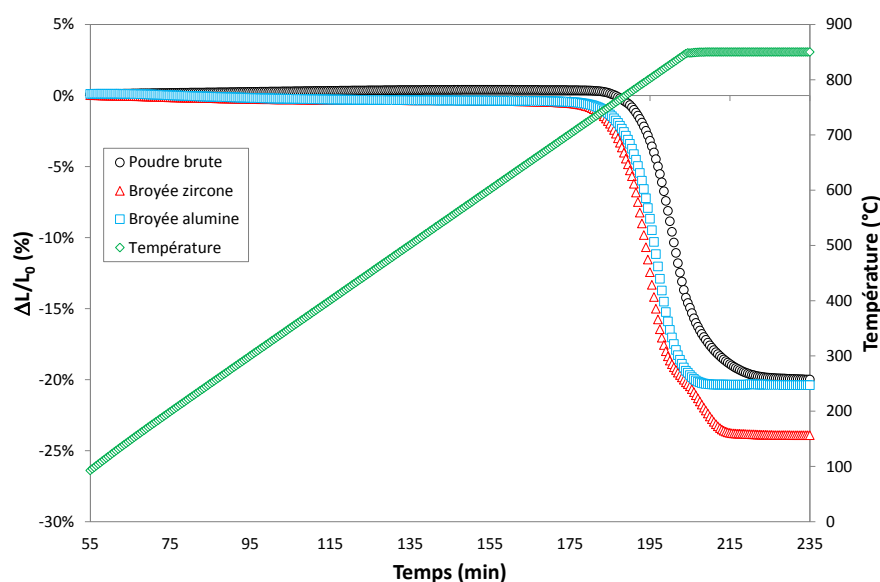


FIGURE 3.15 – Comparaison des cinétiques de retrait d'un barreau de poudre commerciale brute (non broyée), de poudre broyée avec des billes d'alumine et de poudre broyée avec des billes de zircon. Les échantillons subissent le cycle thermique mentionné sur la figure.

Dans le cas de la poudre commerciale brute, une dilatation de l'échantillon est observée lors de la montée en température puis le retrait dû au frittage intervient dès $750 \text{ }^\circ\text{C}$ et atteint une valeur finale de -20% . La dilatation observée en début de frittage est dû à la dilatation intrinsèque de la poudre. Les deux poudres broyées ne passent pas par une étape de dilatation aussi marquée que la poudre brute, ce qui semble indiquer une modification du coefficient de dilatation soit par réduction granulométrique, soit par pollution de la poudre, soit par redistribution des phases.

Le retrait des deux poudres broyées commencent vers 725 °C, soit légèrement avant la poudre non broyée. Cet écart s'explique par la plus haute valeur de surface spécifique des poudres broyées (15 m²/g) par rapport à la poudre brute (4 m²/g). En effet, une haute surface spécifique (et donc une petite taille des grains) augmente le flux de matière en direction des ponts formés entre deux grains, car le gradient de contrainte est d'autant plus fort que les longueurs de transport sont faibles [136].

A l'issue du palier de frittage à 850 °C, le retrait de la poudre broyée avec des billes d'alumine est identique à celui de la poudre non broyée (-20 %) tandis que dans le cas de la poudre broyée avec des billes de zircone, le retrait final est plus important (-24 %). Ainsi, la densification des poudres broyées est égale sinon meilleure à celle de la poudre brute. Par conséquent, son utilisation pour la réalisation de modules LTCC est validée du point de vue de la densification.

De plus, dans le cas de la poudre broyée avec des billes de zircone, un ralentissement du retrait a lieu vers 830 °C. La zircone étant connue comme un agent nucléant [39], ce ralentissement est probablement dû à la recristallisation du verre de type alumino-silicate de baryum, qui serait à confirmer par des analyses supplémentaires (DRX et ATD).

3.7.2 Incidence de l'étape de broyage sur la rigidité diélectrique de la poudre

La rigidité diélectrique est la tension minimale à appliquer par unité d'épaisseur aux bornes d'un matériau diélectrique pour que celui-ci devienne conducteur. Cette propriété est primordiale pour les modules LTCC car les couches diélectriques doivent isoler les différentes pistes conductrices entre elles. La rigidité diélectrique recherchée est comprise entre 20 et 40 kV/mm, valeur obtenue lorsque les couches diélectriques sont réalisées par coulage en bande. Trois séries de trois pastilles de poudre commerciale brute, de poudre broyée avec des billes de zircone, de poudre broyée avec des billes d'alumine sont pressées puis frittées selon le cycle thermique mentionné précédemment. Une fois frittées, les pastilles ont une épaisseur moyenne de 1,3 mm et un diamètre moyen de 10,5 mm. Elles sont ensuite métallisées par une encre d'argent déposée par la société Ceradrop puis cuite à 850 °C. Les mesures ont été réalisées par la société Eurofarad, partenaire du projet, grâce au montage figurant en annexe 5.

Les rigidités diélectriques mesurées sont toutes supérieures à la limite inférieure de 20 kV/mm, excepté pour une pastille de poudre broyée avec des billes d'alumine. On note une distribution des valeurs de rigidité diélectrique au sein d'une même série d'échantillons, ce qui est due au fait que la rigidité diélectrique correspond à une probabilité de rupture sous une tension donnée et par conséquent est fonction des défauts (porosité, microfissures, ...) présents dans les échantillons. Cependant, la rigidité diélectrique des

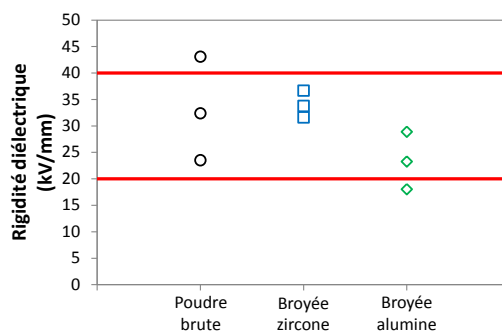


FIGURE 3.16 – Comparaison des tensions de claquage de pastilles de poudre commerciale brute, de poudre broyée avec des billes d’alumine et de poudre broyée avec des billes de zircone. Les bornes supérieure et inférieure de la tension de claquage visée sont matérialisées par les barres rouges.

échantillons de poudres broyées est du même ordre de grandeur que celle de la poudre brute, démontrant ainsi que la densification n’a pas été altérée par l’étape de broyage.

La rigidité diélectrique étant dépendante de l’épaisseur de l’échantillon, ainsi que de sa mise en forme (distribution et orientation des grains, porosité) [137], les valeurs obtenues sur les pastilles pressées de 1,3 mm d’épaisseur ne sont pas transposables aux valeurs qu’on obtiendrait sur des couches imprimées par jet d’encre de 35 μm d’épaisseur. Cependant, pour un même procédé de mise en forme, à savoir le pressage, et pour une même épaisseur, les rigidités diélectriques obtenues sont proches pour les différentes poudres broyées ou non et correspondent aux valeurs requises pour la réalisation de modules LTCC. On peut par conséquent conclure que (i) le broyage de la poudre (réduction de la taille des grains) et la nature du corps broyant (pollution de la poudre) n’ont pas d’influence sur la rigidité diélectrique finale de la poudre et (ii) que les suspensions issues du broyage peuvent être utilisées pour la formulation d’encres en vue de la mise en forme par impression jet d’encre de couches diélectriques.

3.8 Conclusion

Une encre céramique est formulée à partir d’une suspension respectant des critères précis de stabilité et à laquelle seront rajoutés des additifs organiques afin de rendre l’encre compatible avec le procédé d’impression jet d’encre.

La poudre diélectrique utilisée nécessite un broyage car la taille des particules excède la limite de 1 μm imposée par l’ouverture des têtes d’impression (52 μm) afin de garantir une éjection fiable dans le temps. Le broyeur utilisé est un broyeur à attrition en mode recirculation. Les particules sont fragmentées grâce à l’énergie cinétique des billes, apportée par l’arbre agitateur et transmise aux particules par les collisions.

Dans un premier temps, l'incidence des paramètres de broyage et de la suspension sur la réduction granulométrique de la poudre et la stabilité de la suspension a été évaluée. En prenant appui sur une théorie énergétique du broyage développée à l'Institut de Technologie des Particules (*Institut für Partikeltechnik*) de l'Université de Braunschweig en Allemagne et basée sur le nombre d'événements de contrainte subi par les particules en suspension ainsi que sur l'intensité de ces événements, l'importance de la taille des corps broyants et du dispersant sur l'efficacité du broyage a été mise en évidence. La nature du dispersant est déterminante vis à vis de la surface spécifique développée lors du broyage. Le polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) conduit à des surfaces spécifiques plus importantes que le polyacrylate d'ammonium (18 kg/mol) pour une même énergie de broyage. Par exemple, avec un taux de 6 % de dispersant, des billes de zircone de 800 μm de diamètre et une énergie de broyage de 2,25 kWh/kg, la poudre dispersée avec le polyacrylate d'ammonium atteint une surface spécifique de 8 m^2/g tandis que celle dispersée avec le polycarboxylate de potassium atteint une surface spécifique de 16 m^2/g . De plus, le polycarboxylate de potassium permet, à teneur équivalente, l'obtention d'une viscosité plus faible, donc d'une stabilité plus importante de la suspension. Ainsi, pour les mêmes conditions de broyage et de mise en suspension citées précédemment, la viscosité obtenue (à 1000 s^{-1}) avec le polyacrylate d'ammonium est de 15 mPa.s et avec le polycarboxylate de potassium de 11 mPa.s.

Lors du broyage, la sollicitation des particules due aux chocs avec les billes de broyage accélère les phénomènes de relargage d'espèces qui ont été révélés au chapitre 2. Par le couplage de l'analyse chimique élémentaire, de la mesure de la conductivité ionique et de la mesure du taux de dispersant adsorbé, il a été mis en évidence des phénomènes d'adsorption/désorption du dispersant en parallèle à de la complexation avec des espèces chimiques libérées par la poudre. En début de broyage, un fort relargage d'espèces chimiques est concomitant à une désorption du dispersant, entraînant la complexation de ces nouvelles espèces libres avec le dispersant. Dans un deuxième temps, une compétition a lieu entre adsorption du dispersant et ré-adsorption des espèces relarguées. Enfin, l'adsorption du dispersant devient dominante et une partie des espèces en solution se complexe avec le dispersant adsorbé.

Par ailleurs, le mode d'accroche du dispersant sur la poudre a pu être déterminé par une étude de spectroscopie infrarouge. En effet, le déplacement des bandes d'absorption des étirements symétriques et asymétriques des groupements carboxyles lors de l'adsorption de la molécule sur une poudre sont symptomatiques des liaisons se formant entre les deux entités. Il a été mis en évidence que l'utilisation de 3 % massique/poudre de dispersant conduit à une structure monodentate tandis qu'avec 6 % massique/poudre la structure est bidentate pontée asymétrique.

De plus, il a été montré que le broyage de la poudre par des billes de zircone amé-

liore légèrement la densification du matériau diélectrique et que celui-ci n'a pas d'impact significatif sur la rigidité diélectrique du matériau.

Un ajustement des conditions de broyage ont permis d'obtenir une suspension respectant les spécifications du jet d'encre, à savoir une viscosité de l'ordre de 5 mPa.s, un taux de sédimentation sur 10 heures inférieur à 10 % et un taux de charge en poudre de 20 %vol.

Cette suspension, appelée *suspension mère*, a été obtenue pour une vitesse de broyage de 4200 tr/min, un taux de remplissage réel de la chambre de broyage de 47 % avec un mélange équitable de billes de zircone yttrée de 400 μm et de 800 μm et une énergie massique de broyage de 1,98 kWh/kg. Elle correspond à une teneur en poudre de 20 %vol. et à 3 % massique par rapport à la poudre de polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) en tant que dispersant.

À partir de cette suspension, l'ajout d'additifs organiques doit permettre la réalisation d'une encre compatible avec le procédé d'impression jet d'encre. Une fois l'encre obtenue, elle pourra être utilisée pour l'optimisation du procédé.

Chapitre 4 :
Formulation de l'encre et dépôt de
plans diélectriques

4.1 Introduction

Grâce à l'étude de l'étape de dispersion de la poudre et de broyage de la suspension, les chapitres 2 et 3 ont permis de dégager un ensemble de paramètres de formulation de la suspension et de fragmentation de la poudre en accord avec les contraintes imposées par le procédé d'impression jet d'encre, à savoir une viscosité de l'ordre de 5 mPa.s, un taux de sédimentation inférieur à 10 % et une concentration volumique en poudre de 20 %. Cependant, l'étape de fragmentation/dispersion conduit à une suspension ne garantissant pas une éjection stable, d'une part, et un dépôt respectant les spécifications requises, d'autre part.

Aussi, afin de répondre à ces spécifications, l'introduction d'additifs organiques dans la suspension est indispensable : on parle alors d'encre.

Ce chapitre traite **dans une première partie des problématiques rencontrées lors de la formulation de l'encre**, à partir de la suspension mère, telle que décrite au chapitre 3. À l'issue de cette étape, une première formulation a été retenue, répondant aux spécifications exigées par le procédé d'impression jet d'encre, qui pourra être reconsidérée si nécessaire au vu des caractéristiques des plans diélectriques obtenus.

Dans une deuxième étape, l'objectif a été d'ajuster les conditions de dépôt de plans diélectriques. **Ceux-ci doivent présenter une rugosité minimale pour garantir une continuité des pistes métalliques** de faible épaisseur (de l'ordre de 3 μm à comparer aux 25 μm des plans diélectriques) déposées à leur surface. Par ailleurs, afin d'atteindre les caractéristiques diélectriques requises, en particulier en termes de tension de claquage, il faut veiller à **éviter la formation de microfissures lors du dépôt par impression et chercher à maximiser la densité en cru des dépôts**, ce qui conditionne la densification des plans après traitement thermique.

Par conséquent, afin d'atteindre les caractéristiques visées pour les plans diélectriques, il est indispensable de maîtriser :

- (i) l'étape d'éjection des gouttes, pour en particulier éviter la formation de gouttes satellites ou encore le bouchage des buses qui induirait des défauts au niveau des plans,
- (ii) l'étape d'étalement et de séchage des gouttes.

Aussi, **dans une deuxième partie, la phase d'éjection sera ajustée pour la formulation d'encre retenue. Puis, différentes études seront menées pour comprendre les paramètres conditionnant la formation d'un plan par impression**, à savoir :

- (i) les paramètres intrinsèques à la formulation de l'encre en étudiant l'incidence des différents additifs constituant l'encre sur la cinétique de séchage de gouttes déposées

à la surface d'un substrat dense d'alumine,

- (ii) les paramètres liés à la stratégie de dépôt des plans en cherchant à optimiser cette dernière afin d'obtenir des plans respectant au mieux les caractéristiques visées.

4.2 Formulation de l'encre

4.2.1 Natures des additifs organiques

Quatre catégories d'additifs ont été retenues pour la formulation de l'encre :

- les humectants,
- les liants,
- les plastifiants,
- les tensioactifs.

Les humectants sont des substances hygroscopiques qui doivent être miscibles avec le solvant. Les humectants permettent de limiter le séchage de l'encre au niveau de l'ouverture des buses d'éjection, et réduisent par conséquent les problèmes de bouchage des buses [138, 139]. De même, le séchage du dépôt est ralenti, ce qui permet une meilleure coalescence des gouttes lors du dépôt. Cependant, un séchage trop lent entraîne une accumulation de solvant entre les couches lors de la réalisation des composants qui induit une microfissuration de ces derniers lors de l'évacuation du solvant. Par ailleurs, l'accumulation de solvant au sein d'une couche peut aussi entraîner une inhomogénéité de séchage, les bords séchant plus rapidement que le centre, ce qui peut conduire à l'apparition de contraintes et donc à une fissuration du dépôt.

Parmi les humectants, la famille des glycols est fortement utilisée : propylène glycol, glycérol, éthylène glycol, diéthylène glycol, polyéthylène glycol (PEG), polypropylène glycol [138] ainsi que le 2-pyrrolidone et ses dérivés : N-méthyl-pyrrolidine, N-méthyl-2-pyrrolidone, 1,3-diméthyle-2-imidazolidinone [73, 138].

Les liants ont pour fonction d'assurer la tenue mécanique des composants en cru après dépôt et évaporation du solvant. Ce pouvoir de liaison est d'autant plus prononcé que le liant présente un fort poids moléculaire, c'est-à-dire de longues chaînes polymériques. L'augmentation du poids moléculaire du liant conduit à une augmentation de la viscosité. Le liant doit être soluble dans le solvant. L'alcool polyvinylique (PVA) et le polyvinyle butyrale (PVB) sont fréquemment rencontrés dans la littérature en tant que liant en milieu aqueux (tableau 1.7). On peut aussi rencontrer l'éthylcellulose [74] ainsi que les PEG [72].

Les plastifiants complètent le rôle du liant du point de vue mécanique en augmentant la flexibilité du dépôt. En effet, les molécules de plastifiant s'insèrent entre les chaînes enchevêtrées du liant et augmentent ainsi leur degré de liberté. Le choix du plastifiant est

donc dépendant du choix du liant. La littérature traitant de l'impression jet d'encre 3D d'encres céramiques fait peu de cas du plastifiant. On trouve l'utilisation du sébacate de dibutyle avec un liant PVB [71] ainsi que le bis(2-éthylehexyle)phtalate avec l'éthylcellulose [74] et le polyvinylpyrrolidone (PVP) [140, 141].

Les tensioactifs abaissent la tension de surface de l'encre aqueuse pour la rendre compatible avec les têtes d'impression utilisées. Les encres à base organique possèdent déjà une tension de surface compatible avec le procédé ou bien utilisent un co-solvant pour abaisser la tension de surface. L'utilisation de co-solvant existe aussi pour les encres aqueuses (par exemple eau + éthanol [96]). La diminution de la tension de surface entraîne une augmentation de l'étalement de l'encre, ce qui peut se traduire par la formation d'un film de liquide au niveau de la plaque à buses, mais aussi par une diminution de la définition du dépôt après impact des gouttes sur le substrat. Ces molécules se placent à l'interface liquide-gaz et sont donc des molécules amphiphiles. La partie hydrophile est polaire et la partie hydrophobe est apolaire. On peut citer l'octan-1-ol [83], les diol acétylénique éthoxylé [142] ou le triton X-100 [79].

Les différents additifs organiques introduits dans la composition de l'encre sont éliminés pendant un traitement thermique, dénommé déliantage, ajusté en fonction de leurs cinétiques de dégradation. Quelques formules développées de molécules citées précédemment sont représentées au tableau 4.1.

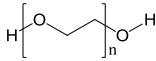
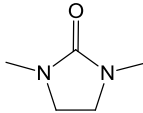

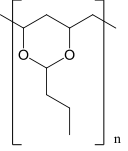
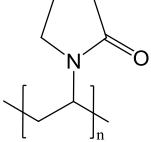
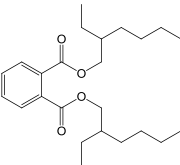
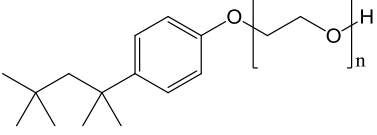
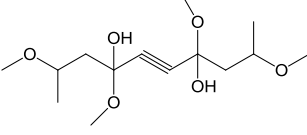
Humectant	PEG 	1,3-diméthyle-2-imidazolidinone 
Liant	PVA 	PVB 
Plastifiant	PVP 	bis(2-éthylehexyle)phtalate 
Tensioactif	Triton X-100 	diol acétylénique éthoxylé 

TABLEAU 4.1 – Quelques exemples d'additifs organiques rencontrés dans la littérature de la formulation d'encres céramiques [73, 74, 79, 138, 140–142].

Les additifs organiques utilisés dans ces travaux ont été fournis par la société Ceradrop. Ces additifs sont issus des études antérieures menées par le SPCTS en collaboration avec Ceradrop sur la formulation d'encres céramiques aqueuses. La nomenclature des additifs utilisés est la suivante : HuB (humectant), LiC (liant), PlA (plastifiant) et TaA (tensioactif). Pour des soucis de confidentialité, la nature exacte des additifs organiques utilisés dans le cadre de ces travaux ne sera pas dévoilée mais ils appartiennent aux familles citées précédemment.

4.2.2 Protocole de préparation d'une encre et caractérisations physico-chimiques

Une encre est formulée en respectant le protocole ajusté dans le cadre d'études antérieures (projet CAPAJET [143]) comportant les étapes suivantes :

1. Mise sous agitation de la suspension mère par barreau aimanté à 500 tr/min.
2. Ajout de l'eau¹, 10 minutes d'agitation à 500 tr/min.
3. Ajout de l'humectant, 10 minutes d'agitation à 500 tr/min.
4. Ajout du liant, 10 minutes d'agitation à 500 tr/min.
5. Ajout du plastifiant, 10 minutes d'agitation à 500 tr/min.
6. Ajout du tensioactif, 20 minutes d'agitation à 500 tr/min.
7. Stockage de l'encre sur des rouleaux agitateurs pendant au moins 12 heures.

Une fois formulée, une encre doit respecter différentes spécifications pour être compatible avec le procédé d'impression jet d'encre, comme indiqué dans le chapitre 1 (tableau 1.6). Aussi, différentes caractéristiques physico-chimiques de l'encre sont mesurées, à savoir :

- le taux de charge en poudre,
- la viscosité (annexe 3),
- la tension de surface (annexe 6),
- le taux de sédimentation (annexe 6),
- le pH et la conductivité.

Les différents additifs organiques introduits dans la formulation de l'encre impactent ses caractéristiques physico-chimiques. **Une étude plus spécifique a été menée sur l'incidence des différents additifs sur la viscosité de l'encre.** En effet, cette propriété conditionne l'étape d'éjection et est représentative de la stabilité de l'encre, pour laquelle on cherchera à la minimiser.

1. L'ajout d'eau permet d'ajuster la concentration en poudre à la teneur souhaitée.

4.2.3 Impact sur la viscosité des teneurs individuelles et globales en additifs organiques

L'effet de la teneur en tensioactif sur la viscosité ne sera pas étudié. En effet, la tension de surface est régie par la teneur en tensio-actif, les autres additifs (humectant, liant et plastifiant) se solubilisent dans l'encre et n'ont donc pas d'effet sur la tension de surface. Par conséquent, **la teneur en tensioactif introduite sera maintenue constante** et correspondra à celle conduisant à une tension de surface comprise entre 30 et 35 mN/m, imposée par la tête d'impression utilisée.

La teneur en tensioactif a été déterminée par un titrage, par ajouts successifs dans la suspension mère maintenue sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté (figure 4.1).

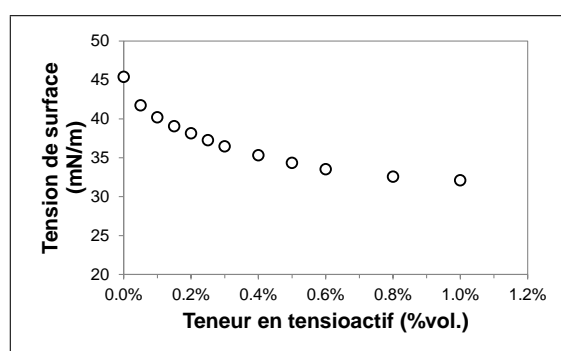


FIGURE 4.1 – Évolution de la tension de surface de la suspension mère en fonction de la teneur en tensioactif.

La tension de surface diminue fortement avec l'ajout de tensioactif lorsque les teneurs sont faibles ($< 0,20$ %vol.) puis la valeur de tension de surface se stabilise à 32,6 mN/m pour 0,80 %vol. de tensioactif.

En effet, lors de l'introduction du tensioactif, la nature amphiphile de ce dernier va l'entraîner vers la surface libre, où la partie hydrophobe se place dans le milieu gazeux et la partie hydrophile dans le milieu aqueux. Lors du titrage, la concentration en tensioactif à la surface augmente jusqu'à ce que celle-ci soit saturée en tensioactif. À ce stade, la tension de surface ne diminue plus et les molécules de tensioactif restant en solution se regroupent sous forme de micelles où les parties hydrophobes des molécules sont au centre de la micelle et les parties hydrophiles à l'extérieur. La teneur à partir de laquelle se forme des micelles est appelée *concentration micellaire critique* (CMC) et dépend de la nature du tensioactif et du milieu dans lequel il est introduit. Augmenter la teneur en tensioactif au-delà de la CMC ne permet pas d'abaisser la tension de surface. La tension de surface devant être comprise entre 30 et 35 mN/m compte tenu de la tête d'impression utilisée, la teneur en tensioactif a été fixée à 0,50 %vol., correspondant à une tension de surface d'environ 34 mN/m.

La teneur en tensioactif étant fixée, la démarche a été de prédire, à travers un modèle, **la variation de la viscosité en fonction (i) de la teneur de chaque additif, et (ii) de la teneur globale en additifs.**

4.2.3.1 Construction d'un domaine expérimental d'étude de la viscosité

Comme mentionné précédemment, la teneur en tensioactif est maintenue constante, aussi, **le système possède quatre variables : les teneurs en humectant, liant et plastifiant ainsi que la teneur totale en ces trois additifs.** La teneur totale en additifs peut être remplacée par la teneur en eau de l'encre, car celle-ci est égale à l'unité retranchée de la teneur en poudre et en additifs organiques (la teneur en poudre étant constante). Il s'agit donc de déterminer la viscosité d'un mélange dont la proportion de quatre des constituants varie. Le diagramme de composition peut être représenté graphiquement par un diagramme quaternaire, qui est un tétraèdre régulier dont chaque sommet représente un constituant au maximum de sa concentration.

Cependant, ce domaine doit être restreint car certaines compositions seront *de facto* non utilisables.

La teneur totale en additifs ne doit pas être trop importante pour éviter les problèmes de fissuration lors de l'élimination des additifs durant le traitement thermique. **La teneur maximale en additifs organiques est fixée à 15 %vol.**, y compris le tensioactif, soit 14,5 %vol. sans ce dernier.

De plus, tous les additifs doivent être présents dans la formulation car ils ont tous un rôle spécifique sur les propriétés physico-chimiques de l'encre. Les valeurs des teneurs minimales pour les différents additifs ont été fixées en se basant sur les travaux antérieurs relatifs à la formulation d'encres céramiques présentés au tableau 1.7 du chapitre 1. La teneur maximale de chaque additif est fixée lorsque tous les autres additifs sont dans leurs proportions minimales. Ces règles définissent alors les plages de variations suivantes :

- Teneur en poudre : 12 %vol.
- Teneur en tensioactif : 0,5 %vol.
- Teneur totale en additifs organiques hors tensioactif : 7,25–14,5 %vol. (ou teneur en eau : 73–80,25 %vol.)
- Teneur en humectant : 5–12,25 %vol.
- Teneur en liant : 1,75–9 %vol.
- Teneur en plastifiant : 0,5–7,75 %vol.

La teneur en poudre a été fixée à 12 %vol. afin de minimiser la viscosité tout en conservant des épaisseurs de dépôts significatives lors des futurs tests d'impression. Construit ainsi, chaque plage de variation vaut 7,25 %vol. Par conséquent, le domaine expérimental est une simple réduction du domaine de base (i.e. un tétraèdre inclus dans le tétraèdre

initial et de même orientation) dont chaque sommet correspond à un constituant (eau, humectant, liant ou plastifiant) à sa teneur maximale et dont chaque face correspond à la teneur minimale du constituant du sommet opposé.

Maintenant que le domaine expérimental est déterminé, il faut postuler *a priori* des modèles de variation de la viscosité. Les modèles les plus largement utilisés sont les suivants :

– degré 1 (d1) :

$$\eta = \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot x_i \quad (4.1)$$

– degré 2 (d2) :

$$\eta = \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot x_i + \sum_{i<j}^N \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad (4.2)$$

– degré 3 réduit (d3) :

$$\eta = \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot x_i + \sum_{i<j}^N \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i<j<k}^N \beta_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k \quad (4.3)$$

– synergique (syn) :

$$\begin{aligned} \eta = & \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot x_i + \sum_{i<j}^N \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i<j<k}^N \beta_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k \\ & + \sum_{i<j<k<l}^N \beta_{ijkl} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k \cdot x_l + \dots + \beta_{12\dots N} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_N \end{aligned} \quad (4.4)$$

Avec N , le nombre total de constituants du mélange ($N = 4$ dans le cas présent), x_i , la proportion du constituant i et $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijk}, \beta_{ijkl}$ les coefficients du modèle. Les modèles polynomiaux sont adaptés lorsque la variation de la réponse (viscosité) ne présente pas de singularité et ne varie pas d'un facteur supérieur à 5.

Pour un plan de mélanges à quatre constituants, le nombre d'inconnues à déterminer en fonction de la nature du modèle est de :

- degré 1 : 4 inconnues,
- degré 2 : 10 inconnues,
- degré 3 réduit : 14 inconnues,
- synergique : 15 inconnues.

Ainsi, pour les quatre modèles présentés, le nombre d'expériences à réaliser est au moins égal à 15 (nombre d'inconnues du modèle synergique) pour la détermination de la qualité descriptive du modèle et au moins égal à $15 + 1 = 16$ pour la détermination de

la qualité prédictive. En effet, il faut au moins une expérience de plus que le nombre de coefficients afin de déterminer si un modèle est prédictif ou non (cf. annexe 7).

Afin de déterminer les coefficients des modèles avec le minimum d'incertitudes, il convient de réaliser des expériences réparties le plus uniformément possible dans le domaine expérimental. De plus, les modèles ne peuvent prédire au-delà des limites à partir desquelles ils ont été construits. Il faut par conséquent réaliser des expériences sur les bords du domaine expérimental. Deux méthodes de maillage sont possibles :

- réseau simplexe : le domaine expérimental est maillé de façon uniforme [144]. Le nombre d'expériences dépend du degré de maillage m . Les coordonnées de chaque expérience sont des multiples de $1/m$.
- simplexe centré avec points axiaux : le domaine expérimental est maillé en disposant une expérience à chaque sommet et au centre des arêtes, des faces, des hyperfaces (faces de dimension 3 ou plus, lorsque le nombre de constituants du mélange est supérieur à 4) et au centre du domaine [145]. Une expérience est aussi réalisée pour chaque point axial, c'est-à-dire à mi-distance entre le centre du domaine et le sommet considéré [146, 147]. Le nombre d'expériences à réaliser est égale à $2^N + N - 1$.

Ces deux méthodes de maillage sont schématisées à la figure 4.2 pour un mélange à trois constituants. Le réseau simplexe privilégie la répartition uniforme des expériences alors que le simplexe centré avec points axiaux privilégie la séquentialité. De plus, cette deuxième méthode de maillage permet de réaliser plus d'expériences hors des bords du domaine expérimental. Par conséquent, **la méthode de maillage du simplexe centré avec points axiaux a été retenue pour l'étude.**

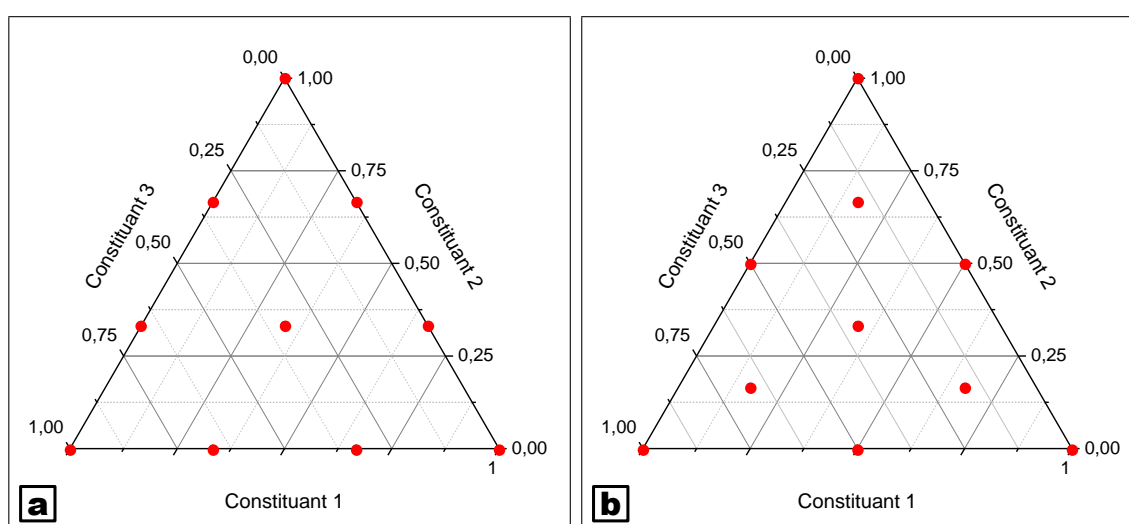


FIGURE 4.2 – Méthode de maillage d'un mélange à trois constituants selon (a) le réseau simplexe de degré 3 et (b) le simplexe centré avec points axiaux.

Ainsi, pour le domaine expérimental considéré à quatre constituants, le

nombre d'expériences à réaliser est de $2^4 + 4 - 1 = 19$. Une représentation graphique du domaine expérimental et de la position des expériences réalisées est fournie figure 4.3. La formulation exacte des échantillons réalisés, correspondant aux 19 points représentés figure 4.3, est détaillée au tableau 4.2. Les modèles de degré 1 (équation 4.1), de degré 2 (équation 4.2), degré 3 (équation 4.3) et synergique (équation 4.4) ont été testés, ajustés aux résultats expérimentaux via la minimisation de la somme des carrés des écarts et enfin traités statistiquement afin de tirer quantitativement les qualités descriptive et prédictive des modèles. Les traitements mathématiques et statistiques sont détaillés en annexe 7.

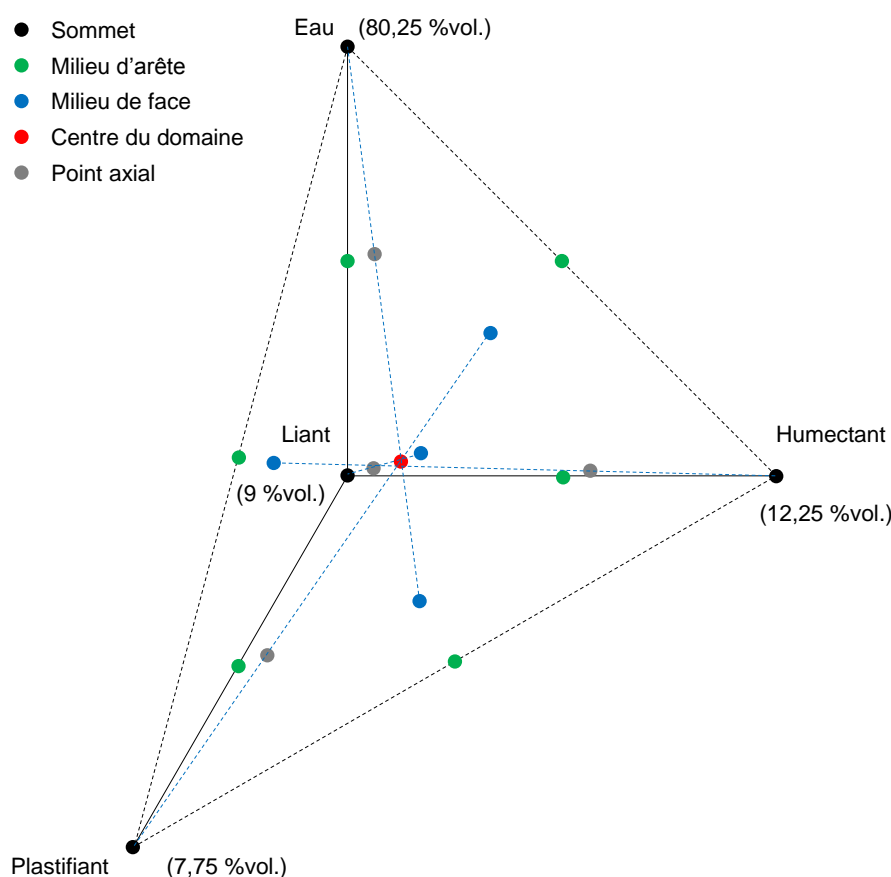


FIGURE 4.3 – Représentation graphique de la position des expériences réalisées dans le domaine expérimental.

4.2.3.2 Adéquation du modèle synergique avec les données expérimentales

Les qualités descriptive et prédictive des modèles testés sont données tableau 4.3.

La qualité descriptive (R_{aj}^2) correspond au pourcentage de la réponse qui est expliqué par le modèle. Ainsi, tous les modèles possèdent une bonne qualité descriptive ($R_{aj}^2 > 85\%$), avec, pour le modèle synergique, plus de 99 % de la variation de viscosité expliquée par le modèle.

Nature du point	Teneur (%vol.) en				Viscosité mesurée (mPa.s)
	Eau	Humectant	Liant	Plastifiant	
S1	80,25	5,00	1,75	0,50	13,6
S2	73,00	12,25	1,75	0,50	21,9
S3	73,00	5,00	9,00	0,50	52,2
S4	73,00	5,00	1,75	7,75	58,8
A1-2	76,63	8,63	1,75	0,50	17,3
A1-3	76,63	5,00	5,38	0,50	29,6
A1-4	76,63	5,00	1,75	4,13	32,9
A2-3	73,00	8,63	5,38	0,50	33,3
A2-4	73,00	8,63	1,75	4,13	36,1
A3-4	73,00	5,00	5,38	4,13	36,8
F1-2-3	75,42	7,42	4,17	0,50	28,5
F1-2-4	75,42	7,42	1,75	2,92	29,7
F1-3-4	75,42	5,00	4,17	2,92	38,8
F2-3-4	73,00	7,42	4,17	2,92	40,6
C	74,18	6,81	3,56	2,31	33,3
S1-C	77,53	5,91	2,66	1,41	23,7
S2-C	73,91	9,53	2,66	1,41	26,8
S3-C	73,91	5,91	6,28	1,41	40,1
S4-C	73,91	5,91	2,66	5,03	44,2

TABLEAU 4.2 – Composition des mélanges réalisés et résultats expérimentaux. L'eau, l'humectant, le liant et le plastifiant sont représentés par les nombres 1, 2, 3 et 4 respectivement. S signifie sommet, A arête et F face. Si-C sont les points axiaux. La viscosité est donnée à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} .

Modèle	Qualité	
	descriptive	prédictive
degré 1	87,0 %	77,7 %
degré 2	92,6 %	46,2 %
degré 3 réduit	98,4 %	70,9 %
synergique	99,6 %	89,7 %

TABLEAU 4.3 – Qualités descriptive et prédictive des modèles de degré 1, de degré 2, de degré 3 réduit et synergique.

Pour calculer la qualité prédictive d'un modèle, celui-ci est recalculé en enlevant une expérience et en appliquant le modèle pour ce point d'expérience. Le résultat est ensuite comparé au résultat expérimental. Cette démarche est adoptée pour chaque expérience, si bien que dans le cas présent 19 écarts de prédiction sont obtenus. La somme des carrés des écarts de prédiction est ensuite comparée à la somme des carrés des écarts des résultats expérimentaux. Cette comparaison, nommé qualité prédictive (Q^2), est faible pour le modèle de degré 2, bonne pour le modèle de degré 1 et de degré 3 réduit et très bonne pour le modèle synergique.

Le modèle présentant les meilleures qualités est donc le modèle synergique,

avec un écart de description maximal de 1,1 mPa.s sur l'ensemble des expériences.

Le modèle synergique s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 \eta_{syn} = & 13,56z_{eau} + 21,73z_{Hu} + 52,22z_{Li} + 59,10z_{Pl} & (4.5) \\
 & - 1,91z_{eau}z_{Hu} - 13,15z_{eau}z_{Li} - 13,32z_{eau}z_{Pl} \\
 & - 15,06z_{Hu}z_{Li} - 17,03z_{Hu}z_{Pl} - 74,87z_{Li}z_{Pl} \\
 & + 67,04z_{eau}z_{Hu}z_{Li} + 48,63z_{eau}z_{Hu}z_{Pl} + 232,20z_{eau}z_{Li}z_{Pl} \\
 & + 221,67z_{Hu}z_{Li}z_{Pl} \\
 & - 949,39z_{eau}z_{Hu}z_{Li}z_{Pl}
 \end{aligned}$$

Avec :

- η la viscosité (mPa.s) à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} ,
- $\forall i \in \{eau, Hu, Li, Pl\}$, $z_i = \frac{U_i - x_i}{R_U}$; avec :
 - U_i la borne supérieure du constituant i ,
 - x_i la proportion du constituant i dans le mélange dans sa globalité (avec tous les constituants inclus, y compris ceux dont la proportion ne varie pas),
 - $R_U = \sum_i U_i - \sum_i x_i$ la mesure linéaire du domaine expérimental,

z_i est une transformation mathématique de x_i , la proportion du constituant i . Cette transformation permet d'avoir une étendue de variation de 0 à 100 % et est nécessaire lors du traitement mathématique du modèle (annexe 7).

- Appellation des termes :
 - degré 1 : effet additif,
 - degré 2 : couplage binaire,
 - degré 3 : couplage ternaire,
 - degré 4 : couplage quaternaire.

Les valeurs des coefficients du modèle synergique données à l'équation 4.5 sont arrondies au centième. Cette formule n'est valable que dans le domaine expérimental dans lequel elle a été conçue (c'est-à-dire pour des concentrations en dessous des bornes supérieures et au-dessus des bornes inférieures). **L'utilisation de cette formule permet de prédire la viscosité qu'aura une formulation d'encre particulière sans expérimentation nécessaire.**

4.2.3.3 Variation de la viscosité selon la composition du mélange d'additifs

Le modèle synergique de l'équation 4.5 permet l'établissement de cartographies de viscosité. Cependant, le mélange étant à quatre constituants, une représentation gra-

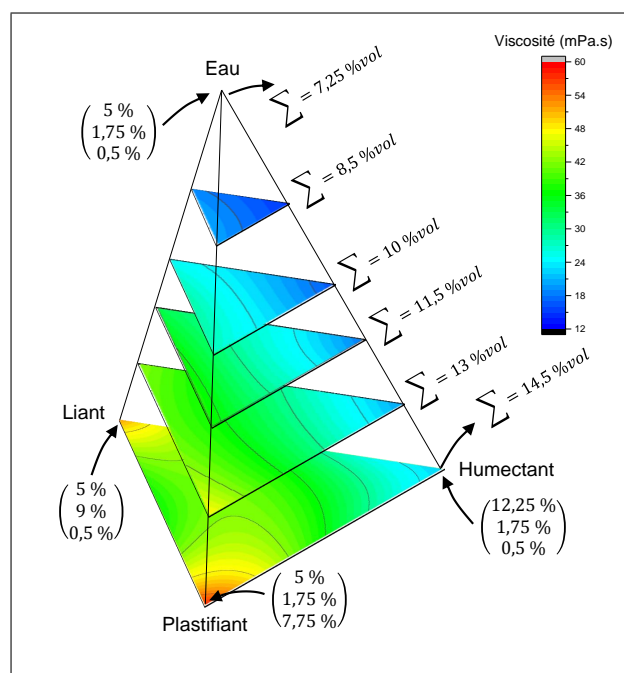


FIGURE 4.4 – Cartographie de la viscosité en fonction de la teneur en eau, humectant, liant, plastifiant. La teneur totale en humectant, liant, plastifiant est représentée par la lettre Σ . Pour chaque tranche représentée, la teneur totale en additif est constante et la valeur est indiquée. Pour chaque sommet, la concentration en humectant, liant et plastifiant est donnée (dans cet ordre).

phique simple de la valeur de la viscosité dans tout le domaine n'est pas possible. Par conséquent, le domaine expérimental (diagramme quaternaire, tétraèdre régulier) a été découpé en tranches (diagramme ternaire, triangle équilatéral) de telle sorte que, pour chaque tranche, la teneur globale en additifs soit la même. Ainsi, **chaque diagramme ternaire représente la viscosité en fonction du mélange d'additifs, pour une teneur globale en additifs constante**. Les résultats sont présentés sous une échelle individualisée (figure 4.5). De plus, le tétraèdre a été reconstitué avec les tranches utilisées précédemment (figure 4.4).

Comme attendu, la viscosité d'une encre est d'autant plus forte que la concentration totale en additifs est importante (figure 4.4). Par ailleurs, quelle que soit la concentration totale en additifs, les plus faibles viscosités sont obtenues lorsque la teneur en humectant est maximale et les teneurs en liants et plastifiants minimales. Ainsi, pour une concentration en additifs organiques maximale, soit 14,5 %vol. sans le tensioactif, la viscosité minimale obtenue est de 21 mPa.s (figure 4.5), lorsque la concentration en humectant est maximale (12,25 %vol.) et les concentrations en liant et plastifiant minimales (1,75 %vol. et 0,5 %vol. respectivement).

L'analyse des coefficients du modèle (équation 4.5) peut s'effectuer uniquement en

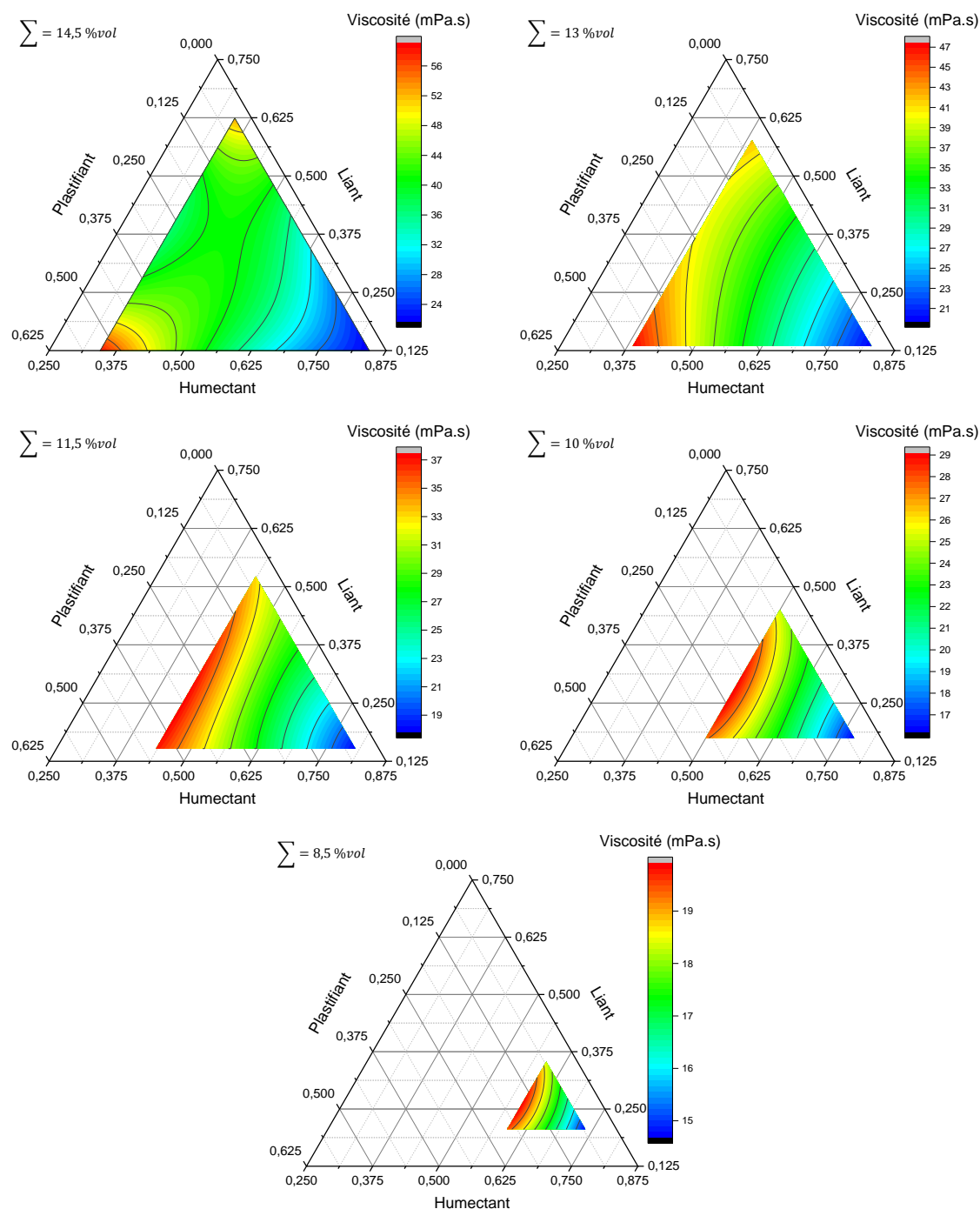


FIGURE 4.5 – Cartographie de la viscosité en fonction de la composition du mélange d’additifs et de la teneur globale en additifs (Σ). Cette teneur globale ne prend en compte que les teneurs de l’humectant, du liant et du plastifiant. La teneur en tensioactif est constante et fixée à 0,5 %vol. Les teneurs indiquées sur les axes représentent les proportions des constituants dans le mélange de ces trois additifs. Ces axes ont été tronqués afin d’augmenter la visualisation de la zone étudiée.

comparant les coefficients de même degré (c’est-à-dire affectant un produit d’un même nombre de teneurs). En effet, les teneurs étant des nombres positifs compris entre 0 et 1,

il est difficile de juger de l'importance d'un coefficient par rapport à un autre si le degré est différent. Il est cependant remarquable que tous les couplages binaires soient négatifs, tandis que les couplages ternaires sont positifs.

4.2.4 Formulation de l'encre retenue

En tenant compte des études antérieures menées sur la formulation des encres par Ceradrop en collaboration avec le SPCTS, la formulation suivante a été retenue :

- poudre : 12 %vol,
- humectant : 10 %vol,
- liant : 3,5 %vol,
- plastifiant : 1 %vol
- tensioactif : 0,5 %vol.

L'ajout des additifs organiques impacte les caractéristiques physico-chimiques de la suspension. Le tableau 4.4 compare les principales caractéristiques de l'encre et de la suspension.

	Spécifications de l'encre	Caractéristiques	
		Suspension	Encre
Viscosité (mPa.s)	5 – 20	7	31
Tension de surface (mN/m)	30 – 35	45,6	35,1
Sédimentation @ 10h	< 10 %	2 %	9 %
Taux de charge (% vol.)	12 – 15 %	19,8 %	12,0 %
Sp (m ² /g)	-	15	15
Rapport d'éjection (-)	1–10	26,1	1,4
pH	2 – 12	11,9	11,8

TABLEAU 4.4 – Comparaison des caractéristiques de l'encre nominale par rapport à la suspension mère.

L'encre retenue présente des caractéristiques en accord avec les spécifications requises pour le procédé d'impression, hormis en ce qui concerne la viscosité qui est de 31 mPa.s, valeur supérieure à la recommandation du jet d'encre (20 mPa.s). Cependant, le rapport d'éjection $R = Re/\sqrt{We}$ (avec Re le nombre de Reynolds et We le nombre de Weber) est de 1,1, donc dans la gamme préconisée par la littérature $1 < R < 10$, ce qui devrait permettre d'obtenir une éjection fiable. Cet aspect sera développé dans la 2^e partie de ce chapitre, consacrée à l'ajustement des conditions d'éjection et de dépôt, et la formulation de l'encre sera éventuellement reconsidérée si nécessaire.

4.2.5 Problématique de la présence de mousse dans l'encre : origine et alternatives

4.2.5.1 Présence de mousse dans la suspension et dans l'encre

Lors du broyage de la suspension, l'agitation mécanique et la circulation entraînent l'incorporation d'air au niveau de la cuve de recirculation du broyeur. Cette incorporation mène à la formation de mousse stable durant le broyage (figure 4.6a). De même, lors de la formulation de l'encre, l'agitation appliquée lors de l'incorporation de chaque additif entraîne aussi la formation de mousse (figure 4.6b). La mousse doit être évitée car, lors de l'éjection, l'air présent dans l'encre absorbe l'onde acoustique produite par le transducteur piézoélectrique au niveau des buses et perturbe la stabilité des gouttes éjectées [148].

La présence de mousse dans la suspension est due à l'utilisation d'un polycarboxylate en tant que dispersant. En effet, ce dernier possède des chaînes alkyles hydrophobes et des groupements carboxyles hydrophiles : ainsi, le caractère amphiphile de la molécule favorise l'apparition et la stabilité de la mousse, comme ceci sera expliqué à la section 4.2.5.3.

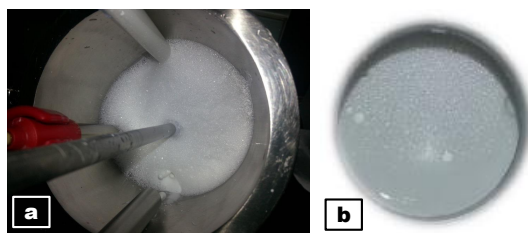


FIGURE 4.6 – Mise en évidence de la présence de mousse dans la cuve de recirculation durant le broyage de la suspension (a) et après la formulation de l'encre (b).

4.2.5.2 Formation de mousse et stabilité

Une mousse est constituée de bulles de gaz entourées par des films de liquide. Ces films de liquide sont d'autant plus résistants que la tension de surface du liquide et la taille des bulles sont faibles. Lorsque des bulles de gaz sont emprisonnées dans un liquide (lors d'une agitation mécanique par exemple), les bulles de plus grand volume ont tendance à absorber les bulles de petit volume (par *mûrissement d'Oswald* et par *coalescence*) pour former des bulles encore plus grosses (minimisation du rapport *surface/volume*). Conformément à la loi de Stokes, les bulles montent à la surface du liquide et, une fois arrivées à destination, la surface du liquide augmente. Une fois à la surface, deux cas se présentent [149] :

- i. La tension de surface du liquide est trop forte, ce qui entraîne l'éclatement de la bulle afin de diminuer la surface de liquide.

- ii. La tension de surface du liquide est suffisamment faible pour permettre à la surface de s'accommoder d'une augmentation de sa taille due à la présence de bulles : la mousse est stable.

Un deuxième phénomène déstabilise la mousse dans le temps : le *drainage*. Sous l'action de la gravité, l'eau s'écoule de la mousse vers le liquide ce qui a pour effet de diminuer l'épaisseur du film d'eau jusqu'à sa rupture.

Certains additifs organiques permettent soit de stabiliser une mousse (moussant), soit de la déstabiliser (anti-moussant).

4.2.5.3 Rôle des agents moussants

Une molécule d'agent moussant est composée de deux parties : une tête polaire hydrophile et une queue apolaire hydrophobe. Lorsque le moussant est introduit dans la suspension, les molécules vont se concentrer aux interfaces liquide/gaz, de telle sorte que la tête soit en contact avec le liquide et la queue en contact avec le gaz. Ainsi, les molécules vont se concentrer préférentiellement à la surface libre du liquide et à la surface des bulles. La présence de ces molécules a pour effet de diminuer la tension de surface, ce qui favorise la stabilité de la mousse.

Les parties hydrophiles se repoussent entre elles afin de maximiser la présence d'eau à leur proximité tandis que les parties hydrophobes s'attirent entre elles afin de minimiser la présence d'eau à leur proximité. Lors du drainage, le film d'eau s'amincit et donc les têtes hydrophiles se rapprochent. La force de répulsion engendrée va ralentir, voir annuler le drainage.

Lors de l'ajout progressif de tensioactif présentant une tête hydrophile et une queue hydrophobe, la concentration en molécule va atteindre un seuil critique, appelé *concentration micellaire critique* (CMC) pour lequel les molécules saturent totalement la surface libre du liquide et la surface des bulles. La moussabilité est alors maximale [150]. Lorsque la concentration dépasse la CMC, les molécules supplémentaires se regroupent sous forme d'agrégats avec les têtes hydrophiles à l'extérieur et les queues hydrophobes à l'intérieur. Ces agrégats de molécules tensioactives sont appelés des *micelles* et contiennent généralement 30 à 100 monomères [150].

4.2.5.4 Rôle des agents anti-moussants

Les agents anti-moussants ont pour but d'empêcher la formation de mousse. Il existe deux types d'anti-moussant :

Les anti-moussants conventionnels Il s'agit de grosses molécules hydrophobes se positionnant sur les films de l'interface liquide/gaz. Lors du phénomène de drainage

de la mousse, l'épaisseur du film diminue jusqu'à atteindre la taille critique de la particule d'anti-moussant : la bulle éclate alors.

Les anti-moussants moléculaires Il s'agit de molécules structurellement très proches des moussants. Elles possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe de tel sorte qu'elles s'adsorbent sur les films de l'interface liquide/gaz. Trois paramètres principaux leur donnent une efficacité anti-moussante [151] :

1. *L'encombrement moléculaire à la surface du film* : plus l'encombrement est important, moins il y aura de molécules à la surface d'un film donné, ce qui favorise la disparition naturelle de la mousse.
2. *L'affinité pour l'adsorption de surface* : pour que l'anti-moussant soit efficace, il faut que ses molécules aient plus d'affinité pour la surface que les agents moussants.
3. *Le paramètre de Frumkin*, qui représente la compétition entre les forces répulsives des parties hydrophiles et les forces attractives des parties hydrophobes. Plus le paramètre est négatif, plus les forces attractives l'emportent, ce qui favorise le drainage. Plus le paramètre est positif, plus les forces répulsives l'emportent, ce qui favorise la stabilité de la mousse.

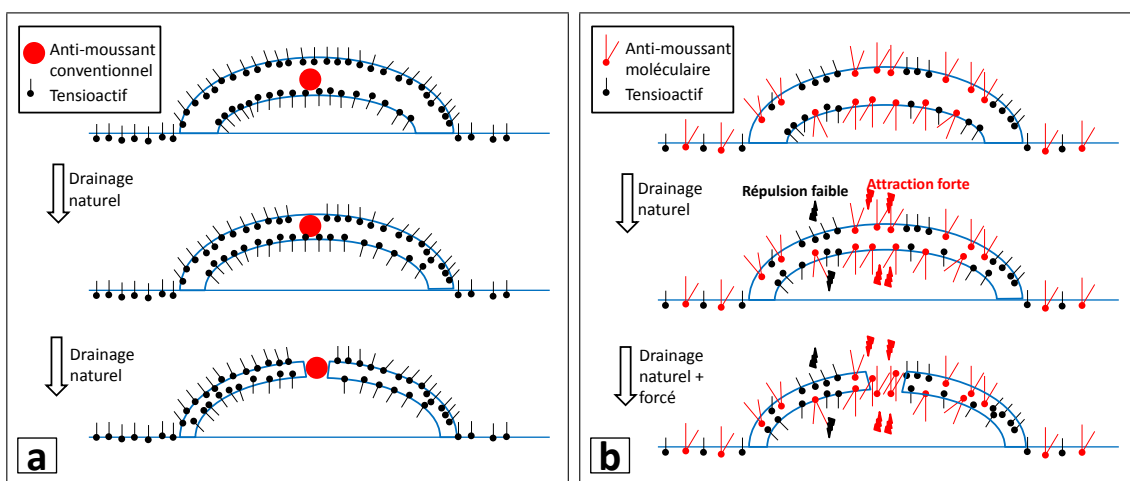


FIGURE 4.7 – Schéma de principe de fonctionnement (a) des anti-moussants conventionnels et (b) moléculaires (adapté de [151]).

Le schéma de principe de fonctionnement des deux types d'anti-moussants est repris figure 4.7, les parties hydrophobes des molécules étant représentées par des traits et les parties hydrophiles par des disques. Lors du séchage de l'encre, les agents anti-moussants conventionnels ont tendance à former des cratères et des zones d'hétérogénéités de par leur grande taille. Les anti-moussants moléculaires sont donc préférés pour la formulation des encres.

4.2.6 Introduction d'un agent anti-moussant dans la formulation d'une encre

Afin de minimiser la présence de mousse, un anti-moussant de type moléculaire a été utilisé (noté Am). Une teneur de 0,20 %vol. a été retenue car elle permet l'absence de mousse après agitation manuelle de la suspension (figure 4.8).

Cependant, la présence simultanée du liant ou de l'humectant avec l'anti-moussant augmente significativement la valeur de la viscosité et du taux de sédimentation.

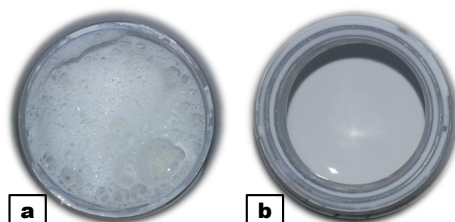


FIGURE 4.8 – Visualisation de la mousse après agitation (a) de la suspension mère et (b) de la suspension mère avec 0,20 %vol. d'anti-moussant.

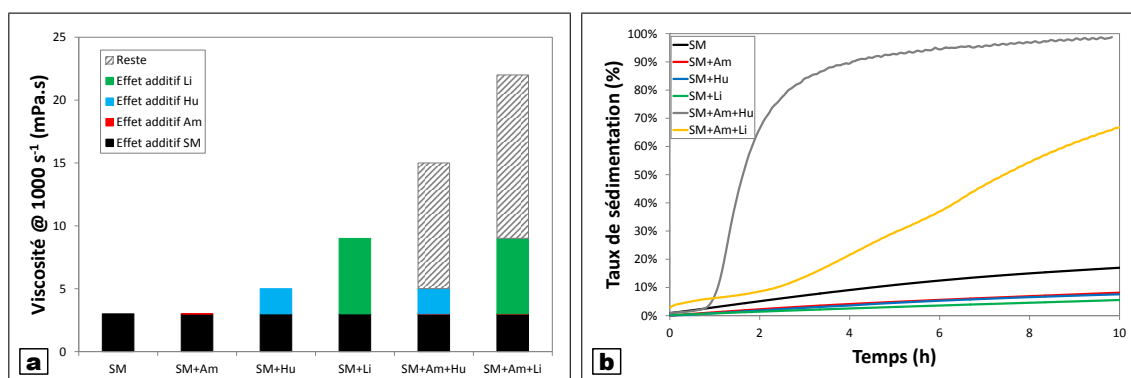


FIGURE 4.9 – Viscosité à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} (a) et profil de sédimentation (b) d'échantillons de suspension (SM) après introduction de différents additifs organiques.

En effet, l'ajout simultané d'anti-moussant et d'humectant (ou de liant), conduit à une augmentation de viscosité bien supérieure à celle correspondant à des effets additifs de chacun des composants sur la viscosité, visible par la partie hachurée de la figure 4.9a. Ce résultat met en évidence qu'il y a une interaction entre l'anti-moussant et l'humectant (ou le liant), entraînant une augmentation de la viscosité du système.

De même, les profils de sédimentation des échantillons de suspensions sans additif ou avec un seul des additifs étudiés sont linéaires et de pentes faibles (figure 4.9b). Dans les cas des deux échantillons contenant deux additifs, le profil de sédimentation est fortement perturbé : (i) avec l'humectant et l'anti-moussant, une brusque augmentation de la valeur

de sédimentation est observée entre 1 et 3 heures et mène à une sédimentation quasi totale; (ii) avec le liant et l'anti-moussant, la vitesse de sédimentation augmente à partir de 2,5 heures pour atteindre linéairement une valeur de 60 % au bout de 10 heures.

Les résultats de viscosité et de sédimentation mettent en évidence une interaction entre les molécules de l'anti-moussant et celles de l'humectant ou du liant, conduisant à une déstabilisation de la suspension.

4.2.6.1 Étude de l'interaction entre l'anti-moussant et le liant ou l'humectant par RMN liquide

Une étude a été menée par RMN liquide afin de tenter de mettre en évidence les mécanismes à l'origine de la déstabilisation de la suspension par interaction entre l'anti-moussant et l'humectant (ou le liant). Cette étude a été réalisée sur des systèmes contenant du dispersant, de l'humectant et de l'anti-moussant. Les spectres ont été acquis par F. Ribot du laboratoire de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris).

Dans un premier temps, ces additifs ont été introduits dans de l'eau à la concentration qu'ils auraient dans le milieu liquide d'une encre et le pH a été ajusté à $12 \pm 0,5$, soit le pH de l'encre. Ces tests servent de base à l'analyse des spectres de systèmes plus complexes.

Dans un deuxième temps, un échantillon contenant un mélange de dispersant, d'humectant et d'anti-moussant dans de l'eau à pH 12, ou dans un surnageant de suspension mère ou dans une suspension mère ont été réalisés. Dans les mêmes milieux, des mélanges avec seulement deux des trois additifs précédents ont été réalisés. Les résultats sont les suivants :

- Les spectres des systèmes dans l'eau à pH 12 ne présentent pas de particularités remarquables dans leurs raies permettant de mettre en évidence une interaction particulière entre l'humectant et l'anti-moussant. Il semble donc que l'absence de la poudre et des éléments chimiques présents dans le surnageant soit un obstacle à l'interaction.
- Les spectres des systèmes dans le surnageant correspondent à un élargissement des spectres mais là encore, aucune interaction ne peut être mise en évidence. Ainsi, l'introduction des éléments chimiques du surnageant ne permet pas l'observation d'interactions.
- Pour les systèmes dans la suspension, les interactions ont été mises en évidence par les mesures de viscosité et de sédimentation. Cependant, il a été impossible d'analyser les spectres à cause de la présence des particules solides dans l'échantillon.

L'ensemble de la campagne expérimentale d'étude de l'interaction de l'anti-moussant avec l'humectant par RMN liquide du ^1H n'a pas abouti à des résultats concluants quant à un mécanisme d'interaction. Les principaux problèmes rencontrés sont les suivants :

- Les concentrations des additifs dans l'encre sont très différentes, avec le dispersant et l'anti-moussant de l'ordre du pour-cent volumique alors que l'humectant est de l'ordre de 10 %vol. Ainsi, l'analyse des spectres de systèmes contenant l'humectant et un autre additif conduit à une visibilité réduite des pics des autres additifs, ceci se confondant avec la ligne de base du spectre.
- La présence du dispersant, qui est un polymère, donne des raies larges et peut donc en masquer d'autres.
- Les interactions, qui ont lieu dans la suspension, ne semblent pas pouvoir être reproduites sur des systèmes plus simples dans lesquels la poudre est absente ; et les systèmes dans des suspensions ne sont pas analysables.

Les interactions entre l'humectant et l'anti-moussant n'ont pas pu être étudiées par RMN. La mise en œuvre de cette technique s'est révélée infructueuse pour répondre à cette problématique à cause de la complexité des systèmes ainsi que des différences de concentration des additifs d'un ordre de grandeur.

4.2.6.2 Alternatives retenues pour s'affranchir de la présence de mousse dans la suspension et dans l'encre

Comme vu précédemment, la mousse est le résultat de l'incorporation d'air dans la suspension associée à une tension de surface faible. Puisque l'anti-moussant est incompatible avec le mélange d'additifs utilisé, il est nécessaire d'ajuster les protocoles de formulation de la suspension et de l'encre afin de minimiser l'incorporation d'air. Aussi, trois modifications des protocoles permettant une réduction notable de la quantité de mousse ont été prises afin de limiter l'incorporation d'air dans la suspension et dans l'encre :

1. Lors du broyage de la suspension, la tuyauterie reliant la cuve de broyage à la cuve d'attente a été prolongée jusqu'à la surface libre de la suspension dans la cuve d'attente, afin de supprimer l'impact que produit la suspension en chutant de la tuyauterie.
2. À la fin du broyage, la suspension est récupérée en actionnant la pompe péristaltique et en plaçant un flacon à la fin de la tuyauterie en sortie de cuve de broyage. Les derniers millilitres de la suspension ne sont pas récupérés car ils sont mélangés à de l'air aspiré par la pompe.
3. Lors de l'ajout des additifs organiques dans la suspension pour la formulation de l'encre, le flacon est refermé pendant les temps d'agitation afin de minimiser les mouvements d'air.

Avant l'introduction de l'encre dans la machine d'impression, s'il reste de la mousse en surface, celle-ci est évacuée à l'aide d'une spatule. Ces modifications ont permis de s'affranchir de l'utilisation de l'anti-moussant.

4.3 Ajustement des conditions d'éjection de l'encre et de dépôt des plans diélectriques

La machine d'impression jet d'encre utilisée dans le cadre de ces travaux est une imprimante X-series de Ceradrop. Les caractéristiques détaillées de cet équipement sont présentées en annexe 8.

Tous les essais d'impression ont été réalisés en utilisant (i) une tête NOVA de 256 buses piézoélectriques d'ouverture 52 μm dont le principe est présenté en annexe 8 et (ii) un substrat d'alumine dense de rugosité de surface moyenne de 800 nm (Rubalit 708S, Ceramtec) comme support d'impression.

4.3.1 Éjection de l'encre

4.3.1.1 Stabilité de l'éjection

La stabilité de l'éjection de l'encre à travers les buses piézoélectriques est primordiale pour l'obtention d'un dépôt de qualité.

Une éjection est dite stable lorsque l'excitation du piézoélectrique conduit à la formation d'une goutte unique avant d'atteindre le substrat, les différentes gouttes éjectées au cours du temps étant caractérisées par ailleurs par une même taille et une même vitesse. Deux cas peuvent alors être observés :

- soit la colonne de fluide formée à la sortie de la buse se rétracte immédiatement pour ne former qu'une seule goutte,
- soit la colonne de fluide forme une goutte principale et une goutte dite secondaire. Cette goutte secondaire, de plus petite taille et de plus grande vitesse, rejoint la goutte principale pour ne former plus qu'une seule goutte avant l'impact sur le substrat (figure 4.10a).

A contrario, différents défauts peuvent être observés à l'éjection, à savoir :

- une colonne de fluide est aussi formée, mais celle-ci se fragmente en plusieurs gouttes satellites (figure 4.10b) ou bien forme une goutte secondaire qui ne rejoint pas la goutte principale,
- les gouttes éjectées ne présentent pas en sortie de buse la même taille et surtout la même vitesse, ce qui se traduit par une distance variable des gouttes éjectées dans le temps par rapport à la sortie de buse.

La stabilité de l'éjection est ajustée, en premier lieu, par le biais du pulse électrique appliqué aux buses piézoélectriques.

Le pulse est de forme trapézoïdale (figure 4.11) et présente les caractéristiques suivantes :

- durée totale inférieure à 15 μs ,

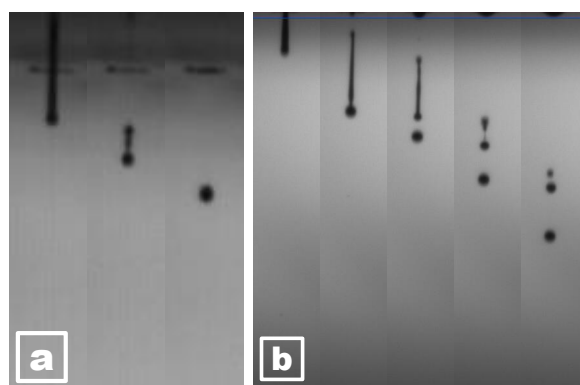


FIGURE 4.10 – Clichés stroboscopiques d'une éjection stable (a) et d'une éjection instable (b) de l'encre obtenus par modification du pulse électrique appliqué à la buse.

- amplitude de la tension inférieure ou égale à 120 V,
- vitesse de montée et de descente inférieure ou égale à 70 V/ μ s,
- délai compris entre 0,5 et 300 μ s.

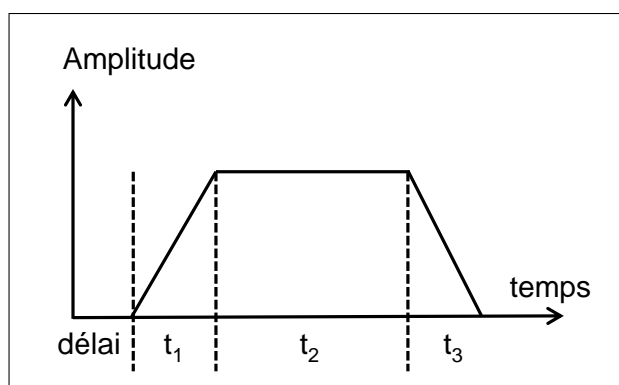


FIGURE 4.11 – Schéma du pulse trapézoïdal appliqué aux buses piézoélectriques.

En dehors de l'influence du pulse électrique sur l'éjection d'une encre, l'état de la tête d'impression est très important. En effet, au vu de la faible ouverture des buses (52 μ m), il est fréquent que certaines d'entre elles se bouchent au cours ou à l'issue d'une fabrication, de façon complète ou partielle, perturbant ainsi l'éjection. Ce phénomène peut être réduit en opérant des nettoyages poussés après chaque fabrication, néanmoins le pulse devra être ajusté pour chaque nouvelle journée d'impression afin de conserver une éjection correcte pour un maximum de buses.

Enfin, l'humidité relative de la pièce doit être régulée et maintenue constante. En effet, une humidité relative trop basse, de l'ordre de 30–35 % peut entraîner la formation de colonnes d'encre séchée en sortie de buse (figure 4.12). Ainsi l'humidité relative du laboratoire a été fixée à 50 % \pm 5 % afin de s'affranchir de ce type de défaut. Par ailleurs, la température est régulée à 21 \pm 1 °C afin de maintenir des conditions atmosphériques

similaires entre chaque impression.

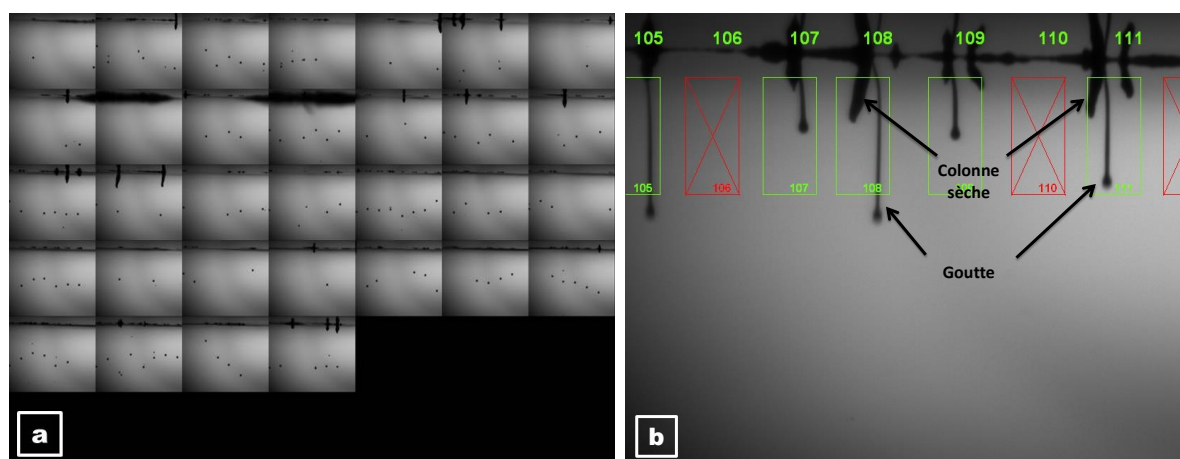


FIGURE 4.12 – Formation de colonnes d'encre séchée en sortie de buse lorsque l'humidité relative est inférieure à 35 % : (a) mosaïque de l'ensemble des 256 buses et (b) zoom sur 7 buses. Les images (a) et (b) n'ont pas été prises sur la même éjection.

La qualité de l'éjection est aussi contrôlée par la dépression appliquée dans la tête. En effet, lorsque le réservoir de la plaque à buses est rempli d'encre, cette dernière peut s'écouler par gravité à travers les buses. Afin de pallier cet écoulement, une dépression est appliquée dans la plaque à buses. Cette dépression doit être ajustée afin :

- qu'elle ne soit pas trop forte pour permettre l'éjection,
- qu'elle ne soit pas trop faible pour éviter le nappage de la plaque à buses. Lorsque la plaque à buse est nappée d'encre, l'éjection des gouttes est fortement perturbée par le film de liquide recouvrant la plaque à buses ce qui entraîne une déviation de la trajectoire des gouttes.

4.3.1.2 Taille et vitesse de la goutte

Le contrôle du pulse électrique permet aussi de contrôler la taille et la vitesse de la goutte. L'analyse des images de la caméra stroboscopique filmant l'éjection des gouttes à travers les buses permet de mesurer la vitesse et la taille des gouttes. Les différents pulses qui ont été testés durant ces travaux ont permis l'obtention de gouttes de 47 à 56 μm de diamètre et de 0,7 à 3,6 m/s de vitesse, tout en conservant une éjection stable. Cependant, la stabilité est le premier critère recherché. Ainsi, la vitesse et la taille des gouttes constituent plus un élément secondaire de l'optimisation de l'éjection. En revanche, pour des applications particulières, il peut être intéressant de contrôler le diamètre et la vitesse des gouttes, ceux-ci étant déterminants vis à vis de l'étalement de la goutte après impact et donc de la définition du dépôt.

4.3.1.3 Validation de l'éjection de l'encre

Ainsi, en dépit de la viscosité élevée de l'encre (31 mPa.s), les tests ainsi réalisés ont montré que la qualité de l'éjection est correcte et permet d'envisager le dépôt de plans diélectriques (figure 4.13). Par conséquent, la formulation de l'encre retenue à l'issue de la partie 1 de ce chapitre n'a pas été modifiée. Les pulses utilisés lors de la fabrication possèdent toujours une amplitude de 70 V. Cette amplitude permet de minimiser la longueur de la colonne de fluide et est suffisamment élevée pour permettre une éjection stable. Les temps de montée, palier et descente sont variables.

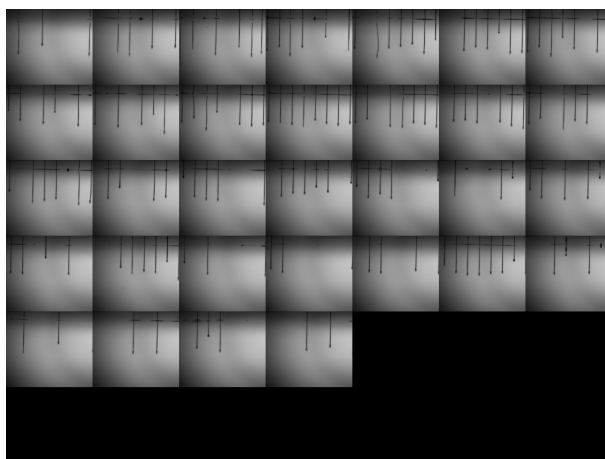


FIGURE 4.13 – Mosaique de l'ensemble des 256 buses lors d'une éjection de l'encre à une fréquence de 300 Hz et avec le pulse suivant : amplitude 120 V, temps de montée 2s, temps de palier 9s, temps de descente 4s. 145 buses sont actives

Une fois l'éjection validée, l'objectif a été d'étudier comment les mécanismes de séchage des plans diélectriques étaient régis d'une part par la formulation de l'encre et d'autre part par la stratégie d'impression.

4.3.2 Incidence respective des différents additifs organiques sur le séchage de l'encre

4.3.2.1 Séchage d'une goutte sur un substrat : état de l'art

Après impact d'une goutte sur un substrat, le *facteur d'étalement* β est défini comme le ratio du rayon du splot, R_s , soit de la goutte après étalement sur un substrat, par le rayon de la goutte, R_g :

$$\beta = \frac{R_s}{R_g} \quad (4.6)$$

Après impact sur le substrat et avant que ne débute le séchage, la goutte prend une

forme de calotte sphérique (figure 4.14) si les forces de tension de surface prédominent. Dans ce cas, le nombre de Bond $Bo = \rho g R_s^2 / \gamma$ est très petit devant l'unité, c'est-à-dire que la force de gravité est négligeable devant les forces de tension de surface. Cette hypothèse est toujours vérifiée dans le cas du jet d'encre, avec **des nombres de Bond avoisinant les 10^{-4}** . De plus, le nombre de capillarité $Ca = \eta U / \gamma$ est aussi petit devant l'unité, signifiant ainsi que les forces visqueuses sont négligeables devant les forces de tension de surface. La vitesse U utilisée pour le calcul du nombre de capillarité est une valeur caractéristique de la vitesse du flux de solvant, de l'ordre de 1 à 10 $\mu\text{m/s}$ [152]. **Le nombre de capillarité est alors de l'ordre de 10^{-5} pour le jet d'encre.**

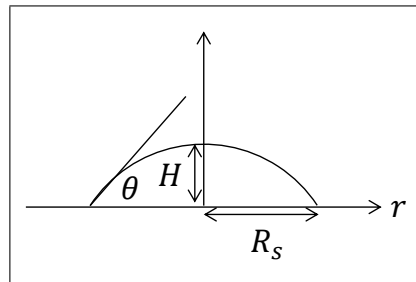


FIGURE 4.14 – Schéma d'un splat. Avec R_s le rayon du splat, r la distance du centre de la goutte, H = la hauteur de la goutte au centre et θ l'angle de contact.

La forme de calotte sphérique permet d'exprimer H en fonction de θ et de R_s :

$$H = \frac{R_s}{\sin \theta} - \frac{R_s}{\tan \theta} \quad (4.7)$$

Avec R_s le rayon du splat (m), r la distance du centre de la goutte (m), H = la hauteur de la goutte au centre (m) et θ l'angle de contact (rad).

Le volume du splat étant égal au volume de la goutte² et le splat formant une calotte sphérique, le facteur d'étalement (et donc le rayon du splat) est exprimé en fonction de l'angle de contact par la formule suivante :

$$\beta = \frac{R_s}{R_g} = 2 \left(\tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right) \right)^{-1/3} \quad (4.8)$$

Généralement, la mesure de l'angle de contact est plus complexe que celle du facteur d'étalement. L'angle d'étalement θ peut être isolé dans l'équation 4.8 pour obtenir :

2. En effet, l'étalement d'une goutte d'eau de 50 μm de diamètre (cas typique du jet d'encre) sur un substrat dure environ 80 μs [153], tandis que le séchage du splat issu de cette goutte dure environ 0,8s [154]. Ainsi, le facteur 1000 séparant les deux phénomènes permet de considérer qu'il n'y a pas d'évaporation de solvant durant l'étalement et donc que le volume du splat est égal au volume de la goutte.

$$\theta = 2 \cdot \arctan \left[\left(\frac{(\beta/2)^{-3} + \sqrt{(\beta/2)^{-6} + 4}}{2} \right)^{1/3} + \left(\frac{(\beta/2)^{-3} - \sqrt{(\beta/2)^{-6} + 4}}{2} \right)^{1/3} \right] \quad (4.9)$$

Après séchage d'un splot de suspension colloïdale, deux types de dépôt peuvent être obtenus :

- le dépôt est homogène, les particules sont réparties sur toute la surface de l'empreinte,
- le dépôt est hétérogène, les particules sont majoritairement placées sur le pourtour du dépôt (figure 4.15).

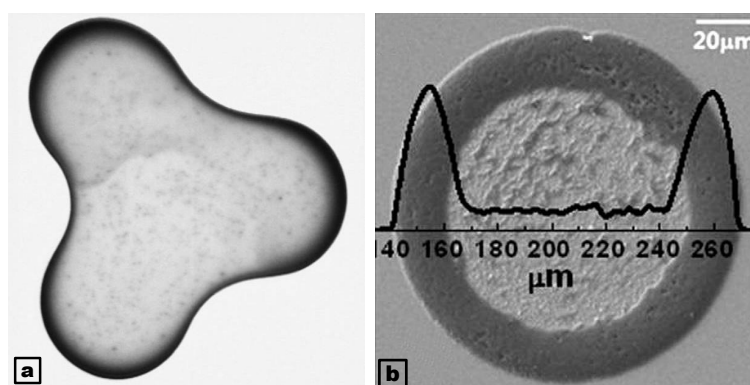


FIGURE 4.15 – Exemple de séchage par effet d'anneau (a) d'une goutte de café de 2 cm chargée à 1 % massique [155] et (b) d'une goutte de suspension aqueuse d'alumine chargée à 4 %vol. [84].

Dans le deuxième cas, on parle d'**effet tache de café** (*coffee ring effect*) ou d'effet d'anneau (*ring stains*). Deegan et al. ont déterminé que l'effet tache de café est dû à la création d'un flux de capillarité durant le séchage [155]. Trois conditions simultanées sont nécessaires et suffisantes à l'apparition de l'anneau [155] :

1. l'angle de contact est non nul,
2. la ligne de contact est immobile durant le séchage,
3. et le solvant s'évapore.

Lors du séchage, le flux d'évaporation du solvant réduit la hauteur de la goutte en tout point. Ainsi, à la ligne de contact, tout le solvant s'évapore et la ligne de contact devrait se déplacer vers le centre du splot. Cependant, la ligne de contact étant immobilisée à sa position initiale, un flux de solvant dirigé du centre vers les bords de la goutte est créé pour compenser la perte de solvant à la ligne de contact. **Ce flux de solvant entraîne avec lui les particules en suspension ce qui induit, à l'issue du séchage, une plus forte concentration en particules sur les bords du splot qu'au centre.**

Dans la majorité des systèmes, les trois conditions sont réalisées, c'est-à-dire que l'effet tache de café est le mode de séchage auquel on doit s'attendre lors du séchage d'une goutte de suspension du fait de l'immobilisation de la ligne de contact, généralement due à la fixation d'une certaine quantité de particules sur le substrat [156].

Dans la littérature, l'effet tache de café peut être contrebalancé par la création d'un contre-flux de Marangoni. Le flux de Marangoni est issu de la différence de tension de surface entre deux zones d'un liquide. Cette différence entraîne la création d'une force dite de Marangoni permettant l'égalisation des tensions de surface. Ce flux, dirigé de la zone de faible tension de surface (en périphérie de la goutte) vers la zone de forte tension de surface (au centre de la goutte) peut s'opposer au flux de solvant de l'effet tache de café. La différence de tension de surface doit alors être suffisamment importante pour annuler le flux de solvant et doit respecter l'inégalité suivante [157] :

$$\frac{R^2 \Delta\gamma}{H^2 \gamma} > 1 \quad (4.10)$$

Avec H la hauteur de la goutte en son centre (m), R le rayon de la goutte (m), γ la tension de surface (N/m) et $\Delta\gamma$ la différence de tension de surface (N/m).

Pour provoquer une différence de tension de surface au sein du même goutte, il est possible :

- d'utiliser un co-solvant possédant une température d'ébullition plus forte et une tension de surface plus faible. Ainsi, l'évaporation plus rapide du solvant principal entraînera une augmentation de la concentration du co-solvant en périphérie et donc une diminution de la tension de surface, ce qui créera un flux de Marangoni diriger vers le centre de la goutte.
- d'utiliser un tensioactif. Lors de l'évaporation du solvant, la concentration du tensioactif augmentera à la périphérie de la goutte, diminuant ainsi la tension de surface, ce qui créera aussi un flux de Marangoni dirigé vers le centre de la goutte.

Dans le cadre de ce projet, l'utilisation d'un co-solvant n'est pas envisageable et le tensioactif retenu n'est pas adapté pour provoquer un contre-flux de Marangoni suffisamment intense pour annuler l'effet tache de café.

Des systèmes intermédiaires peuvent néanmoins être rencontrés, dans lesquels la ligne de contact suit une succession de coincement – décoinement au cours du séchage. Cette alternance conduit à une empreinte présentant de multiples anneaux [158].

Le séchage fait intervenir deux étapes distinctes :

1. le changement de phase liquide-gaz (évaporation du solvant),
2. et la diffusion du gaz dans l'environnement.

Le taux de transfert à l'interface liquide/gaz a un temps caractéristique de l'ordre de 10^{-10} s [152]. La diffusion, quant à elle, a un temps caractéristique de l'ordre de R_s^2/D

où D est le coefficient de diffusion du gaz dans l'air. Ce temps caractéristique est de l'ordre de 10^{-3} s pour un splat d'eau d'une centaine de micromètre de diamètre et séchant dans l'air (cas typique du jet d'encre). Par conséquent, l'étape limitante du séchage est la diffusion de la vapeur dans l'air. Les études analytiques et numériques de séchage d'une goutte [152, 154, 155, 159] considèrent que la diffusion de la vapeur dans l'air est quasi-stationnaire afin de réduire l'équation de diffusion (2^e loi de Fick) à une équation de Laplace.

Dans ces conditions, Hu et Larson ont déterminé, grâce à la méthode des éléments finis, une approximation du taux d'évaporation dans le cas d'un splat d'eau séchant dans l'air [154] :

$$\frac{dm}{dt} = -\pi R_s D \cdot (1 - \varphi_\infty) \cdot C_{sat}^{eau} \cdot (0,27\theta^2 + 1,30) \quad (4.11)$$

Avec dm/dt la variation de la masse du splat en fonction du temps (kg/s), R_s le rayon du splat (m), D le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air (m^2/s), φ_∞ l'humidité relative à l'infini (%), C_{sat}^{eau} la concentration d'eau dans l'air à saturation (kg/m^3) et θ l'angle de contact. Dans les conditions normales de pression et de température, le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, D , est égal à $2,2 \cdot 10^{-5} m^2/s$ et la concentration de vapeur d'eau dans l'air, C_{sat}^{eau} , est égale à $1,7 \cdot 10^{-2} kg/m^3$.

4.3.2.2 Impact des additifs organiques sur le séchage de l'encre

La littérature sur le séchage de goutte, analysée à la section 4.3.2.1, a montré l'importance des flux de solvant sur la cinétique de séchage. *A priori*, l'introduction d'additifs organiques (humectant, liant, plastifiant, tensioactif) dans l'encre devrait modifier cette cinétique.

Aussi, **afin d'étudier l'impact de ces additifs sur le séchage d'une encre, l'angle de contact d'une goutte d'encre a été mesuré en continu au cours du temps**. En effet, durant le séchage, l'angle de contact va diminuer et sera ainsi l'image de la cinétique d'évaporation du solvant.

Des gouttes de 3 μ L ont été déposées sur un substrat d'alumine dense puis l'angle de contact a été mesuré à l'aide d'un goniomètre. Le principe et le protocole de mesure sont détaillés en annexe 9. Ces mesures ne peuvent pas être réalisées directement en utilisant l'imprimante jet d'encre, car l'encombrement de la tête d'impression ne permet pas l'installation d'une caméra latérale pour l'observation des gouttes. De plus, le temps de séchage des gouttes, de l'ordre de la seconde, est trop faible pour imprimer la goutte puis déplacer le substrat sur le goniomètre. Il a, par conséquent, été décidé de mener l'étude sur des gouttes de plus gros volume, directement à l'aide du goniomètre. Les gouttes formées par les buses piézoélectriques ont un volume aux alentours de la cinquantaine de

picolitres.

Le profil d'évaporation de l'encre ainsi obtenu est comparé aux profils d'évaporation des gouttes d'eau, de suspension mère chargée à 12 %vol. en poudre et de suspensions mères chargées à 12 %vol. en poudre contenant chacune un des additifs à sa teneur nominale dans l'encre (figure 4.16).

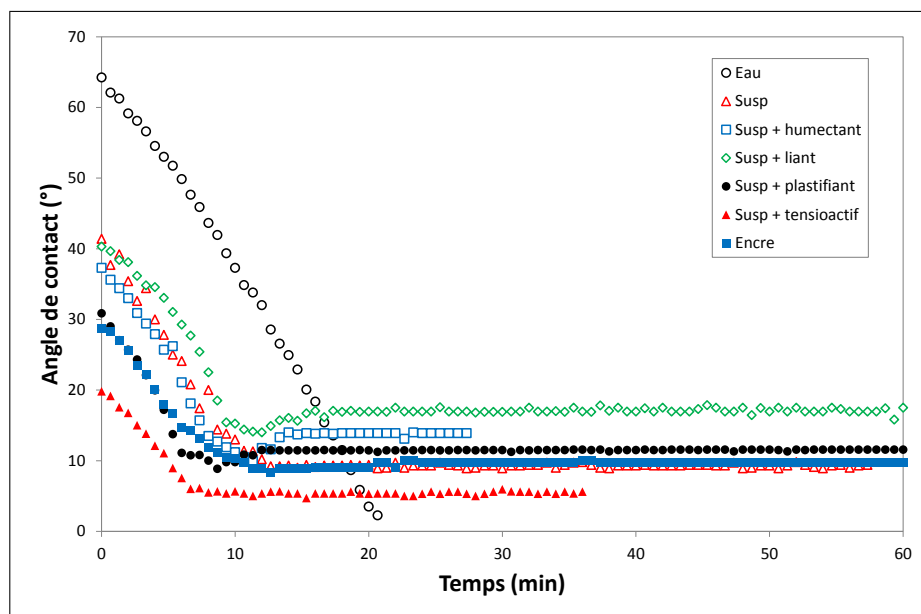


FIGURE 4.16 – Comparaison de la variation de l'angle de contact au cours du séchage de gouttes de 3 μL d'eau, d'encre, de suspension chargée à 12 %vol. (Susp) et de suspension chargée à 12 %vol. contenant un additif à sa teneur nominale dans l'encre.

Dans le cas d'une goutte d'eau, l'angle de contact diminue linéairement [154, 159] jusqu'à atteindre une valeur nulle (fin de séchage) au bout de 22 minutes. Un volume de 3 μL d'eau définit un nombre de Bond de 0,7 et donc une goutte dont la forme se rapproche d'une calotte sphérique ($Bo \lesssim 1$). Une calotte sphérique de même volume et de même diamètre sur le substrat aurait un angle de contact de 64° ³, ce qui correspond à la mesure effectuée au début du séchage.

Pour tous les autres échantillons contenant des particules de poudre en suspension, l'angle de contact commence par diminuer puis se stabilise à une certaine valeur. La première portion de la courbe, correspondant à la pente, est reportée à la figure 4.17 pour laquelle une régression linéaire de chaque portion donne des coefficients de détermination R^2 supérieurs à 95 % : cette première portion peut donc être assimilée à une diminution

3. En considérant connus le volume et le diamètre de la calotte sphérique (ici $V = 3 \mu\text{L}$ et $D_s = 1,39 \text{ mm}$), il est possible de remonter à la valeur de l'angle de contact par des calculs géométriques : il faut calculer tout d'abord un rayon de goutte sphérique équivalente (de même volume que la calotte), ce qui permet de calculer un facteur d'étalement β grâce à l'équation 4.6. La valeur de β permet ensuite de remonter directement à l'angle de contact, via la formule 4.9.

linéaire de l'angle de contact, en dépit d'une certaine concavité.

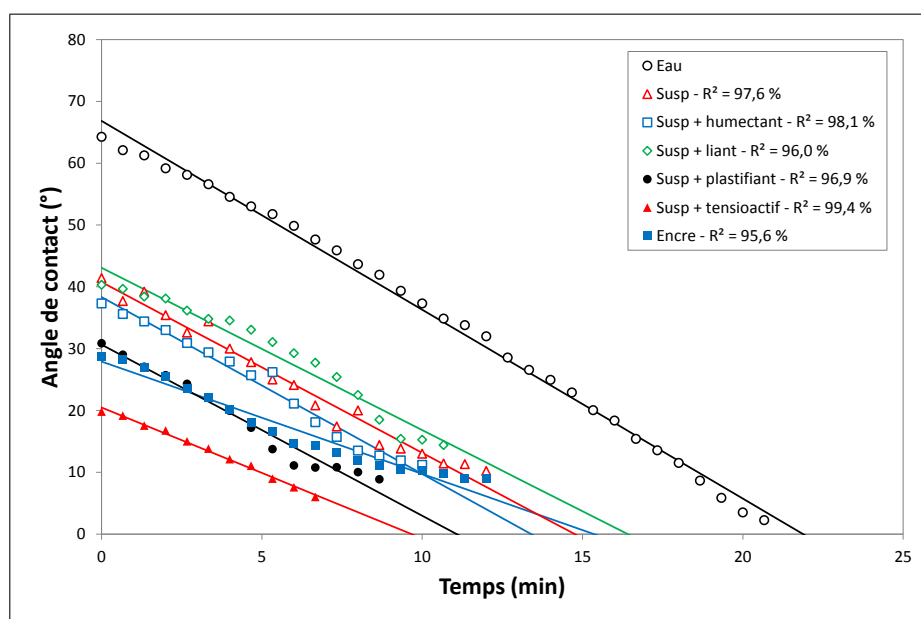


FIGURE 4.17 – Première portion des courbes de variations de l'angle de contact au cours du séchage de gouttes de $3 \mu\text{L}$ d'eau, d'encre, de suspension chargée à 12 %vol. (Susp) et de suspension chargée à 12 %vol. contenant un additif à sa teneur nominale dans l'encre. Les traits pleins correspondent aux régressions linéaires, qui ont été poursuivies jusqu'au croisement avec l'axe des abscisses.

Ensuite, dans une deuxième portion de courbe, l'angle de contact n'évolue plus. Ce plateau s'explique par la présence de l'effet tache de café. En effet, durant le séchage des gouttes, les grains de poudre sont entraînés par un flux de solvant vers les bords de la goutte et s'y déposent [155]. Ainsi, lorsqu'une certaine quantité de solvant s'est évaporée, le dépôt de poudre est visible sur les bords et fixe l'angle de contact. L'évolution du profil des gouttes d'eau, de suspension et d'encre au cours du séchage est visible figure 4.18.

Ainsi, la constance de l'angle de contact en deuxième partie de la courbe n'indique pas que le séchage est terminé. En effet, l'évolution de l'angle de contact est bloquée par la présence de la poudre mais le séchage se poursuit lorsque le plateau est atteint.

Les profils de séchage des gouttes étant linéaires (pour la première portion), il est possible de déterminer le temps de séchage de chaque échantillon en extrapolant la régression linéaire de la première portion de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses (figure 4.17). Cette extrapolation est possible en considérant que le blocage de l'angle de contact par la poudre ne modifie pas la cinétique de séchage.

Les temps de séchage ainsi déterminés, alliés à l'hypothèse que le séchage est linéaire durant tout le processus, permet de déterminer des valeurs de vitesses de séchage. En effet, en connaissant la masse d'eau dans chaque goutte ainsi que le temps de séchage de la goutte (qui correspond au moment où l'angle de contact est nul pour les régressions

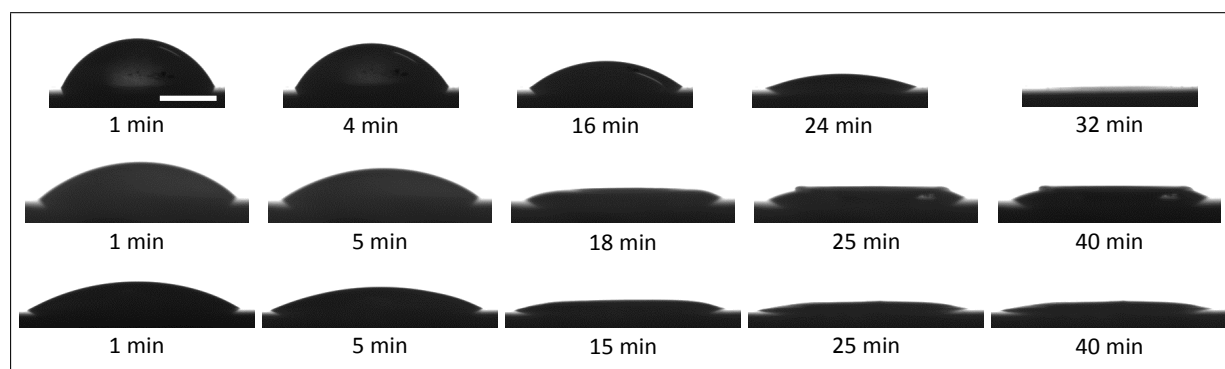


FIGURE 4.18 – Évolution du profil au cours du séchage d'une goutte de 3 μL : (ligne 1) d'eau, (ligne 2) de suspension chargée à 12 %vol. et (ligne 3) d'encre. La barre d'échelle blanche sur la photo en haut à gauche représente 0,5 mm.

linéaires), il est possible de calculer une perte de masse par unité de temps. Ces pertes de masse par unité de temps, ou vitesses de séchage, sont reportées tableau 4.5. La masse d'eau n'est pas égale dans chaque goutte puisque la teneur en additif diffère à chaque fois. Par conséquent, chacune des pentes en mg/min présentées au tableau 4.5 prend en compte cette différence.

	Pente	
	($^{\circ}/\text{min}$)	(mg/min)
Eau	-2,1	-0,14
Susp	-2,8	-0,18
Susp + Hu	-2,9	-0,18
Susp + Li	-2,6	-0,16
Susp + Pl	-2,8	-0,23
Susp + Ta	-2,1	-0,28
Encre	-1,8	-0,14

TABLEAU 4.5 – Perte de masse et diminution de l'angle de contact au cours du séchage de gouttes de 3 μL d'eau, d'encre, de suspension chargée à 12 %vol. (Susp) et de suspension chargée à 12 %vol. contenant un additif à sa teneur nominale dans l'encre.

L'eau et l'encre possèdent les vitesses de séchage les plus lentes, à savoir à $-0,14$ mg/min. La vitesse de séchage la plus rapide est obtenue pour la suspension contenant le tensioactif, à $-0,28$ mg/min, soit le double de la valeur obtenue pour l'encre et l'eau. L'introduction d'humectant dans la suspension ne ralentit pas le séchage, avec une vitesse de $-0,18$ mg/min, identique à celle obtenue pour la suspension.

Aussi, lorsqu'ils sont introduits un à un dans la suspension, les additifs organiques ont donc globalement un effet accélérateur du séchage, sauf dans le cas du liant (vitesse de séchage de $-0,16$ mg/min).

A contrario, lorsqu'ils sont introduits ensemble dans la suspension pour former une

encre, la vitesse de séchage est plus faible que pour la suspension. **Il y aurait donc un certain effet synergique des additifs résultant d'interactions, conduisant à la diminution de la vitesse de séchage.** Un effet similaire a été obtenu pour la viscosité, c'est-à-dire que les effets additifs seuls ne sont pas suffisants pour expliquer les variations correspondantes.

4.3.2.3 Impression de gouttes sur un substrat et effet tache de café

Comme vu à la section 4.3.2.1, le séchage d'une goutte d'encre colloïdale sur un substrat laisse une empreinte en forme d'anneau à cause de l'immobilisation de la ligne de contact durant le séchage [155].

Comparativement à la section 4.3.2.2, il est important d'étudier le mode de séchage des gouttes déposées par jet d'encre, les écarts de volume (3 μL pour l'étude de la section 4.3.2.2 contre environ 50 pL dans le cas du jet d'encre) pouvant se répercuter sur les mécanismes de séchage.

Aussi, l'encre a été éjectée par la machine d'impression afin de former une ligne de gouttes espacées de 700 μm . Le diamètre du splat dépend du volume de la goutte éjectée (qui est lui-même fonction du pulse électrique appliquée aux buses piézoélectriques) ainsi que de sa faculté à s'étaler sur le substrat (fonction de la vitesse et de la viscosité de la goutte, de la nature chimique et de la rugosité de surface).

Dans les conditions de l'expérience, les splats présentent un diamètre d'environ 95 μm . Les splats ont été espacés de 700 μm afin qu'ils n'interagissent pas entre eux durant le séchage via une augmentation locale de l'humidité relative. En effet, d'après Deegan et al. [159], l'humidité relative au voisinage d'une goutte peut être décrite comme suit :

$$\varphi(r) = \frac{(1 - \varphi_\infty)R_s}{r} + \varphi_\infty \quad (4.12)$$

Avec $\varphi(r)$ l'humidité relative (%), φ_∞ l'humidité relative à l'infini (%), r la distance du bord du splat (m) et R_s le rayon du splat (m). Cette équation, dont la représentation graphique avec $\varphi_\infty = 50\%$ est donnée figure 4.19, montre qu'à **une distance de 10 fois le rayon du splat, l'humidité relative est peu impactée par la présence du splat** ($\varphi(r = 10R_s) < 55\%$). Ainsi, des splats de 95 μm de diamètre (donc de 48 μm de rayon) espacés de 700 μm peuvent être considérés comme séchant individuellement car ils sont distant de $r = 700 - 95 = 605 \mu\text{m}$, soit $12,7R_s$.

Les splats ont ensuite été observés à l'aide d'un microscope interférométrique, 24 heures après dépôt. Les caractéristiques de la technique de microscopie interférométrique mise en œuvre sont présentées en annexe 10.

Le splat résultant de l'impact de la goutte sur le substrat sèche en respectant l'effet tache de café (figure 4.20). En effet, le centre de la goutte présente un manque de

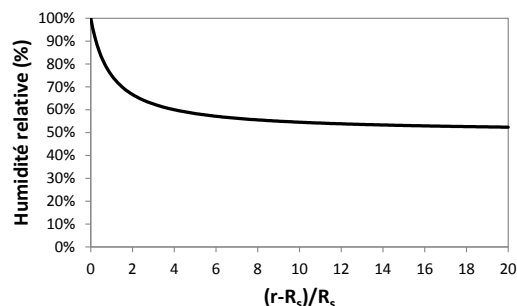


FIGURE 4.19 – Variation de l'humidité relative au voisinage d'un splat d'eau de rayon R_s déposée sur un substrat en fonction de la distance du bord de la goutte r d'après l'équation 4.12 [159] dans une atmosphère dont l'humidité relative est de 50 % et la température de 20 °C.

matière comparativement aux bords. La ligne de contact a donc été immobile tout le long du séchage. En effet, l'immobilité de la ligne de contact est une condition nécessaire à l'apparition de l'effet tache de café [155]. S'il y avait eu déplacement de la ligne de contact (déplacement continu ou déplacement saccadé par des phénomènes de coincement/décoincement de la ligne de contact), alors des particules de poudre seraient visibles sur le substrat à proximité du splat. Les observations au MEB ont permis de valider l'absence de particules à proximité du splat (figure 4.21).

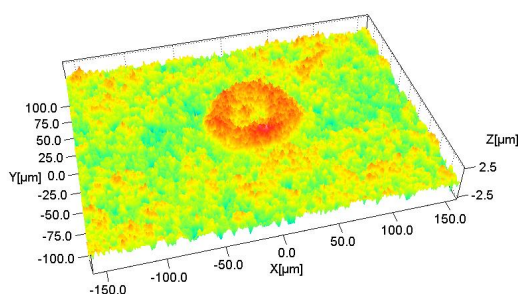


FIGURE 4.20 – Observation au microscope interférométrique après séchage d'une goutte d'encre déposée par jet d'encre sur un substrat d'alumine dense. L'axe X est l'axe de fabrication.

D'après ces premiers tests, la formulation de l'encre est adaptée pour obtenir une éjection stable. Ainsi, elle peut être utilisée pour la fabrication de plans diélectriques par impression jet d'encre. L'étape suivante consiste à faire un choix parmi différentes stratégies d'impression pour obtenir un dépôt de qualité, c'est-à-dire pour minimiser la rugosité de surface et éviter les microfissures.

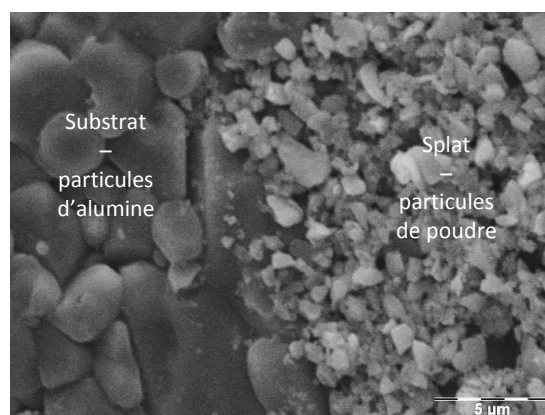


FIGURE 4.21 – Cliché MEB après séchage du bord d'une goutte d'encre déposée par jet d'encre sur un substrat d'alumine dense.

4.3.3 Incidence de la stratégie de dépôt des plans diélectriques sur l'état de surface des plans

4.3.3.1 Les différents paramètres d'impression

Les parties mobiles de la machine d'impression utilisée, permettant de positionner les splats, sont la tête d'impression sur laquelle sont montées les buses d'éjection et un support, appelé *chuck*, destiné à recevoir le substrat. La tête d'impression possède un seul axe de déplacement horizontal et rectiligne, appelé axe de fabrication FAB, désigné par les coordonnées x . Le *chuck* possède deux axes de déplacement rectiligne : un axe horizontal perpendiculaire à l'axe de fabrication, appelé DECA et désigné par les coordonnées y d'une part, et un axe vertical désigné par les coordonnées z d'autre part. La tête d'impression possède en outre un axe de rotation autour de z .

La machine d'impression jet d'encre X-Series utilise principalement deux logiciels pour fonctionner :

Driver Ce logiciel permet le fonctionnement général de la machine, notamment par le contrôle des buses et du mouvement de la tête d'impression. Les principales caractéristiques de ce logiciel sont présentées en annexe 8.

CeraSlice Il s'agit d'un logiciel CAO dédié spécifiquement au design de composants en vue de leur fabrication par des machines d'impression commercialisées par Ceradrop.

Le logiciel de CAO *CeraSlice* fonctionne par tranchage du composant. Une fois la forme du composant déterminée, le logiciel découpe cette forme en tranches horizontales représentant pour chacune d'elles une couche de matériau. L'épaisseur d'une couche dépend du volume et de l'étalement de la goutte et est généralement comprise entre 3 et 6 μm .

Les paramètres primaires du composant sont les suivants :

Maille Chaque couche de matériau est considérée comme étant construite à partir de splats circulaires individuels. Il existe dès lors différentes façons d'agencer ces splats au sein d'une même couche, correspondant à différents types de maille. Le tableau 4.6 montre quelques exemples de mailles disponibles. Le changement de maille peut provoquer des changements significatifs sur la qualité finale du dépôt. Par exemple, pour imprimer des pistes conductrices rectilignes selon la direction de fabrication (FAB), une maille hexagonale centrée FAB est préférable à une maille hexagonale centrée DECA. En effet, la maille hexagonale centrée DECA présente des irrégularités le long de la direction de fabrication (tableau 4.6), tandis que pour la centrée FAB, les irrégularités sont selon la direction DECA.

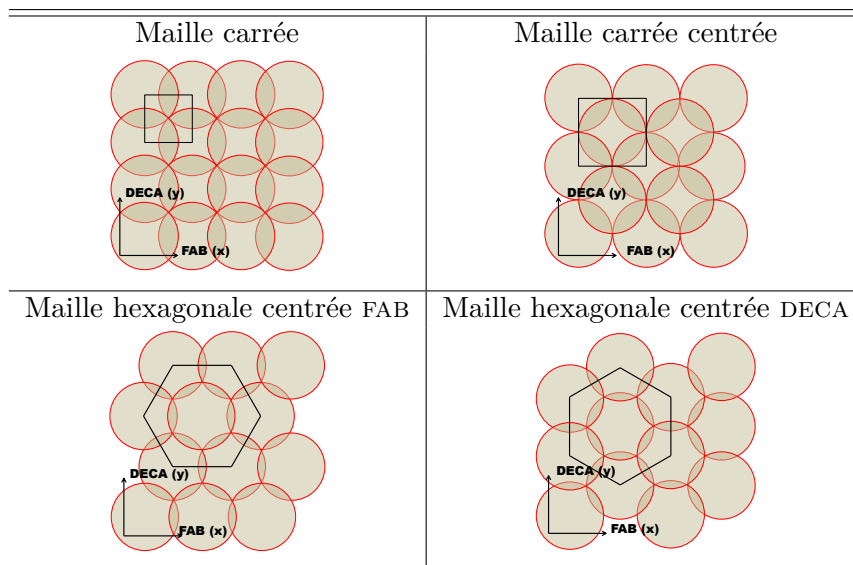


TABLEAU 4.6 – Représentation des mailles disponibles dans le logiciel *CeraSlice*.

Diamètre des splats Le diamètre des splats est indispensable pour le calcul des paramètres de maille. Ainsi, avant chaque fabrication, il faut imprimer une ligne de splats disjoints afin de mesurer leur diamètre. Ce diamètre doit ensuite être implémenté dans *CeraSlice*.

Interpénétration L'interpénétration Int est définie comme la distance de chevauchement des splats. S'il y a chevauchement, l'interpénétration est positive (cas de la fabrication d'un plan par exemple), si les splats ne sont pas en contact, l'interpénétration est négative (cas de la fabrication d'un réseau de micro-plots par exemple). Dans la littérature, l'étude de l'impression jet d'encre fait généralement appel à la distance centre-à-centre p des splats [50, 84, 160–163]. Il est possible de passer de l'une à l'autre grâce au diamètre des splats $2R_s$:

$$p = 2R_s - Int \quad (4.13)$$

Il est aussi possible de normaliser cette distance inter-centre par le diamètre des splats. On utilisera alors le nombre y défini comme ceci :

$$y = p/R_s \quad (4.14)$$

Avec R_s le rayon des splats (μm). Ce nombre y permet de comparer les interpénétrations de différents systèmes lorsque les diamètres des splats ne sont pas identiques. L'interpénétration correspondant à des splats ne laissant aucun trou dans la maille tout en étant les plus éloignés possible est appelée *zéro vide* (cas du tableau 4.6).

Buses utilisées La série de buses utilisée doit être renseignée. Il est possible de sélectionner une série de buses consécutives uniquement, ou alors sélectionner une buse sur deux (ou trois, ou quatre) dans une série de buses consécutives. Suivant les buses sélectionnées, un angle α de la tête d'impression par rapport à l'axe d'impression devra être appliqué comme cela est montré dans l'exemple de la figure 4.22.

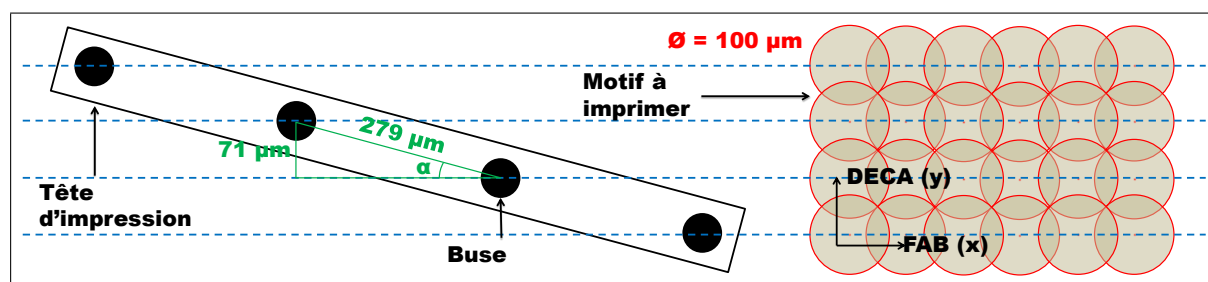


FIGURE 4.22 – Angle formé par la tête d'impression pour réaliser un motif particulier. Ici, la maille est carrée, le diamètre des splats est de $100 \mu\text{m}$, l'espacement entre les centres des splats est de $71 \mu\text{m}$ (ce qui correspond à une option *zéro vide*), la distance entre les buses est de $279 \mu\text{m}$, correspondant à la tête d'impression utilisée (annexe 8). La maîtrise de l'angle α , permet d'imprimer tous les types d'espacements entre splats.

Stratégie de remplissage Il existe plusieurs façons de fabriquer une maille. La plus intuitive est l'impression en un seul passage de la tête d'impression, c'est-à-dire l'impression simultanée de tous les splats directement. Cependant, cette stratégie de remplissage, appelée stratégie *libre*, peut parfois poser des problèmes de séchage pour des composants de taille importante. En effet, l'accumulation de solvant due à son évaporation peut entraîner une saturation de l'air environnant et donc freiner le séchage. Pour limiter ce problème, d'autres stratégies sont envisageables. Il s'agit, au lieu d'imprimer toutes les gouttes lors d'un seul passage, d'en imprimer une sur deux dans le sens de fabrication FAB et/ou dans le sens DECA. Ainsi, la fabrication est ralentie mais permet un séchage plus homogène.

Intercalage des trames Une trame est l'élément fabriqué en un seul passage de la tête en considérant que la stratégie de remplissage est *libre*. La couche est donc une suc-

cession de trames collées les unes aux autres. Sur certains systèmes, des zones de défauts peuvent apparaître au recollement des trames, généralement dues à des problématiques de séchage. Ces zones vont alors s'empiler verticalement sur toutes les couches et être problématiques du point de vue des propriétés finales du composant. Afin de réduire ces défauts, il est possible d'intercaler, d'une couche à l'autre, les trames d'une demi-trame. Ce faisant, la première couche est imprimée normalement, puis la deuxième commence par l'impression d'une demi-trame au lieu d'une trame complète. Ainsi les zones de recollement de trame de cette couche et de la précédente ne sont pas situées sur la même verticale. La troisième couche est similaire à la première, la quatrième à la deuxième et ainsi de suite (figure 4.23). L'intercalage des trames est donc complet en deux couches.

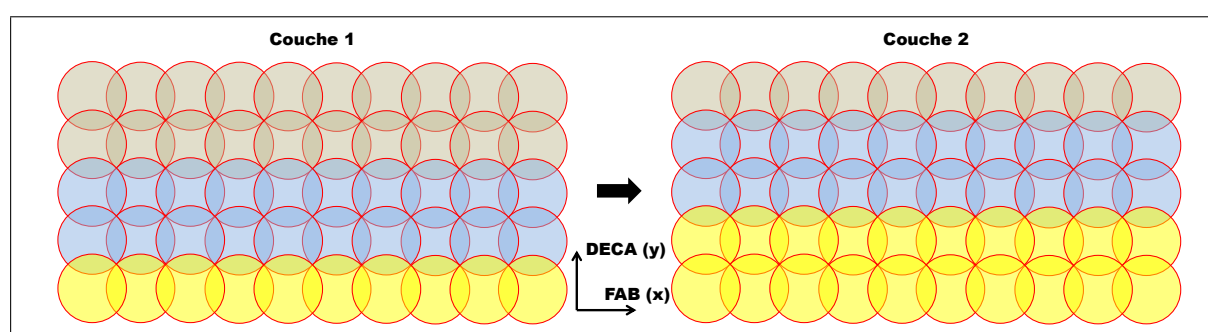


FIGURE 4.23 – Représentation de l'intercalage des trames sur deux couches. La trame 1 est en vert, la 2 en bleu et la 3 en jaune. 2 buses sont utilisées. Pour la première couche, les trames sont imprimées entièrement jusqu'à compléter le motif. Pour la deuxième couche, une demi-trame est imprimée, puis les trames sont imprimées entièrement jusqu'à compléter le motif. Le recollement des trames est ainsi délocalisé d'une couche à l'autre.

Intercalage des couches En plus des trames, les couches peuvent être intercalées les unes par rapport aux autres. Comme illustré sur le tableau 4.6, les mailles présentent toujours des zones où le chevauchement est moindre. Afin d'homogénéiser les couches, ces dernières peuvent être intercalées. Dans ce cas, la maille de la couche suivante est légèrement décalée afin que les centres des splats se positionnent entre les splats de la couche précédente. L'intercalage des couches est complet au bout de deux couches pour les mailles carrées et au bout de trois couches pour les mailles hexagonales (figure 4.24).

Si l'intercalage des couches est utilisé en même temps que l'intercalage des trames, alors les couches sont d'abord intercalées puis une fois réalisé, l'intercalage des trames est imprimé. Ainsi, pour compléter un intercalage des couches et des trames, quatre couches sont nécessaires pour les mailles carrées tandis qu'il faut 6 couches pour compléter l'intercalage dans le cas des mailles hexagonales. La procédure d'intercalage croisé couches – trames pour une maille carrée est la suivante (figure 4.25) :

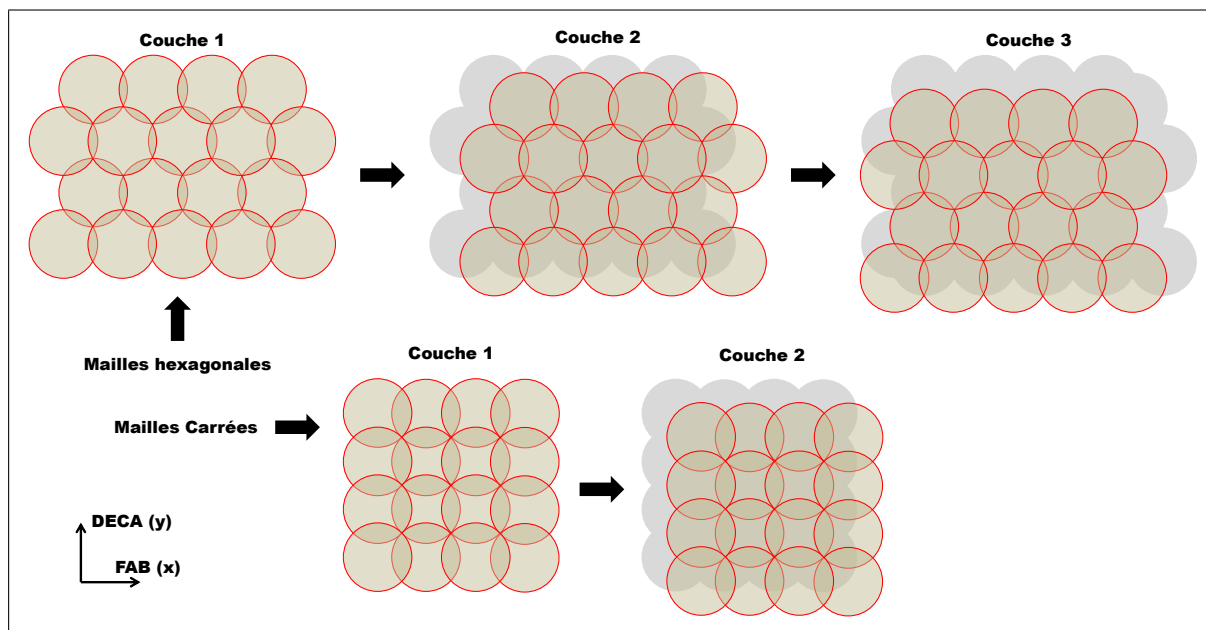


FIGURE 4.24 – Procédure d’intercalage des couches pour des mailles de type hexagonal et de type carré. Les splats des couches inférieures sont grisés.

la première couche est imprimée normalement. Pour la deuxième couche, l’intercalage des couches est prioritaire, donc il est réalisé au détriment de celui des trames. Puisque la maille est carrée, l’intercalage des couches est complété en deux couches. Ainsi, pour la troisième couche, les trames sont intercalées en reprenant la position des splats de la couche 1. Une demi-trame est imprimée, puis toutes les autres trames sont réalisées, ce qui correspond à la définition de l’intercalage des trames. Ensuite, pour la couche 4, les trames sont intercalées en reprenant la position des splats de la couche 2. L’intercalage des trames et des couches est ainsi complété. Les couches supplémentaires reprendront le même cycle d’intercalage.

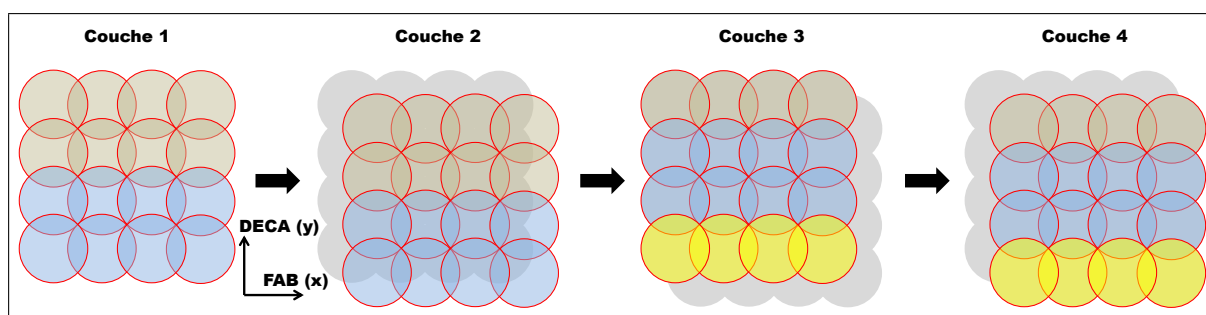


FIGURE 4.25 – Procédure d’intercalage croisé couches – trames. La trame 1 est en vert, la 2 en bleu et la 3 en jaune. Les splats des couches inférieures sont grisés. 2 buses sont utilisées, la maille est carrée et l’interpénétration est *zéro vide* (bien que cette dernière n’influence pas le protocole d’intercalage).

Pour assurer une éjection correcte, il est possible d'ajouter des *zones d'amorçages*. Il s'agit de zones avant et/ou après le composant, dans lesquelles les buses sont sollicitées. L'utilisation de ces zones consomme de l'encre mais permettent de stabiliser l'éjection avant d'arriver au niveau du composant.

De plus, entre chaque couche, il est possible de réaliser des actions spécifiques afin de vérifier l'état d'éjection et/ou de stabiliser l'éjection. Les actions réalisables sont les suivantes : purge, détermination du nombre de buse actives, *alljet* (sollicitation de l'ensemble des buses avec un pulse déterminé à une fréquence de 1750 Hz), pause, essuyage, utilisation du module de séchage infrarouge, photo du composant.

Certaines options qui ne sont pas relatives au composant sont à déterminer dans le *Driver Ceraprinter*. On y trouve notamment, la distance de travail (distance entre la tête et le substrat) et la fréquence d'éjection. Une grande distance de travail permet d'obtenir une stabilité de l'éjection plus facilement car la colonne de fluide formée pendant l'éjection aura plus de temps pour rejoindre la goutte principale. Cependant, plus la distance de travail est importante, plus le point d'impact est imprécis à cause d'un temps de vol de la goutte plus long.

L'optimisation des paramètres décrits ci-dessus est primordiale pour la réalisation de couches diélectriques de qualité, c'est-à-dire sans fissuration et avec une rugosité la plus faible possible.

4.3.3.2 Incidence de la stratégie de remplissage sur l'état de surface des plans

► *Descriptif des stratégies de remplissage utilisées*

La modification de la stratégie de remplissage permet de contrôler, dans une certaine mesure, le séchage des couches diélectriques réalisées. En effet, en fonction de l'ordre dans lequel les gouttes seront déposées sur le substrat (ou sur une couche précédente), les phénomènes de transport du solvant inhérents aux mécanismes de séchage seront modifiés. Ainsi, l'empreinte laissée par les gouttes après séchage s'en trouve elle aussi modifiée. Afin d'étudier l'impact de la stratégie de remplissage, trois types de plan ont été imprimés avec pour chacun une stratégie de remplissage spécifique. Les autres caractéristiques des plans sont identiques et ont pour valeur :

- Dimension : carré de 2 mm de côté
- Maille : hexagonale centrée FAB
- Distance centre-à-centre normalisée : $y = p/R_s = 1,75^4$
- Intercalage des trames : oui
- Intercalage des couches : oui

4. Cette valeur de y couplée à une maille hexagonale correspond à la distance maximale entre les gouttes permettant de combler théoriquement tous les vides présents entre les gouttes (*zéro vide*).

- Nombre de buses utilisées : 4
- Nombre de couches : 6
- Fréquence d'éjection des gouttes : 1000 Hz

Les trois stratégies de remplissage de la maille sélectionnées sont représentées figure 4.26, à savoir **la stratégie libre** : toutes les gouttes de la trame sont déposées en un seul passage de la tête d'impression, **la stratégie de remplissage diagonal** : dans le sens de fabrication FAB une goutte sur deux sont d'abord déposées tandis que dans la direction perpendiculaire DECA toutes les gouttes de la trame sont déposées lors du premier passage de la tête d'impression, et **la stratégie de remplissage carré** : dans le sens de fabrication FAB et dans la direction perpendiculaire DECA, les gouttes sont déposées une sur deux lors du passage de la tête d'impression.

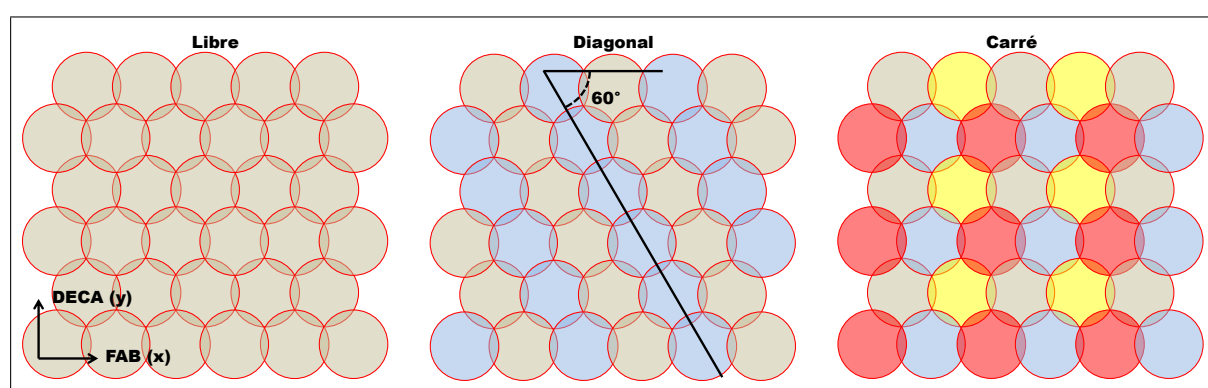


FIGURE 4.26 – Représentation de l'ordre de dépôt des gouttes en fonction de la stratégie de remplissage de la maille sélectionnée. Les gouttes vertes sont déposées, puis les bleues, puis les jaunes et enfin les rouges. La maille représentée est une maille hexagonale centrée FAB, qui définit des angles de 60° lors de l'utilisation de la stratégie de remplissage diagonal.

➤ Cas du remplissage libre

Lorsque la stratégie de remplissage est dite libre, toutes les gouttes d'une même trame sont déposées en un seul passage de la tête d'impression. Cela induit une coalescence des splats voisins avant séchage total. En effet, d'après l'équation 4.11, **l'ordre de grandeur du temps de séchage d'un splot est d'une seconde**. Étant donné qu'une goutte est éjectée toutes les millisecondes (fréquence de 1000 Hz), on s'attend à une coalescence avant séchage.

Le temps de séchage a été calculé en prenant en compte les valeurs des paramètres suivants dans l'équation 4.11 :

- $D = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
- $C_{eau}^{sat} = 0,01729 \text{ kg/m}^3$
- $\varphi_\infty = 50\%$
- $R_s = 95 \text{ }\mu\text{m}$

– $V_{initial} = 65 \text{ pL}$

Les observations effectuées à l'interféromètre montrent une relative planéité du plan (figure 4.27a). Cependant, on remarque la présence de « vagues » dans la direction y . La distance entre deux pics est de $240 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui correspond à une largeur de trame (figure 4.27b). Ainsi, lors du dépôt des gouttes, ces dernières coalescent avant le séchage pour former une seule et unique entité. Cette entité commence à sécher avant l'impression de la deuxième trame et conduit à un effet tache de café, avec ségrégation de poudre sur les bords de la trame et donc à une plus grande hauteur. La trame adjacente sèche selon le même mécanisme, ce qui accentue l'effet tache de café. De plus, entre les deux trames, une fissuration apparaît résultant d'un mauvais recollement entre les trames dû au séchage individuel des trames.

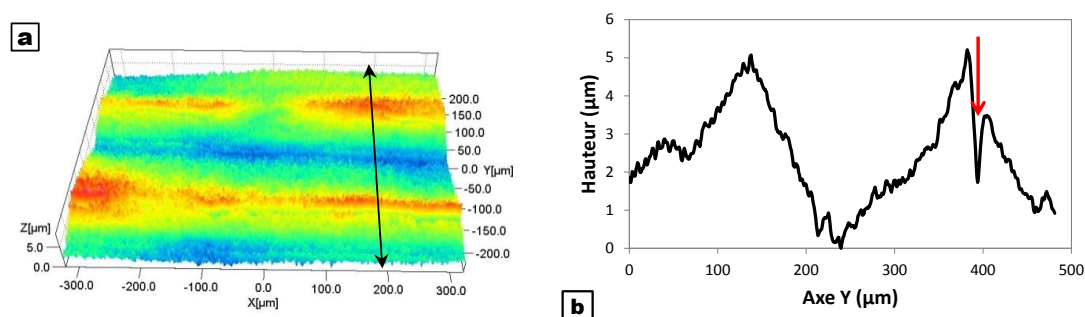


FIGURE 4.27 – (a) : Image acquise par microscopie interférométrique, du centre de la surface d'un plan imprimé avec la stratégie de remplissage libre et (b) : section du profil dudit plan à l'emplacement de la double flèche. La flèche rouge indique la présence de la fissuration au recollement des trames. x est l'axe de fabrication FAB et y est l'axe DECA.

➔ Cas du remplissage diagonal

La stratégie de remplissage diagonal consiste à imprimer une trame en deux passages de la tête d'impression, en imprimant toutes les gouttes selon l'axe DECA (y) et une goutte sur deux selon l'axe FAB (x) (figure 4.26). Compte tenu de l'ordre de grandeur du temps de séchage du splat calculé précédemment ($\sim 1\text{ s}$), on s'attend à un séchage plus individualisé des gouttes par rapport à la stratégie libre au cours de laquelle toutes les gouttes de la trame sont déposées en un seul passage de la tête (il faut environ 5s à la tête d'impression pour effectuer un aller-retour).

La surface du plan présente des similitudes avec la représentation schématique de la stratégie de remplissage (figure 4.26), c'est-à-dire que l'on retrouve des reliefs en forme de ligne à la surface (figure 4.28a). En effet, les lignes observées forment un angle de 60° environ avec l'axe de fabrication FAB. Cet angle se retrouve dans la maille hexagonale (un hexagone régulier est constitué de 6 triangles équilatéraux possédant donc des angles de

60°). Ces reliefs mènent à des variations de hauteur relativement importantes le long de l'axe de fabrication FAB, x , de l'ordre de 3 à 5 μm entre un creux et un pic (figure 4.28b). La distance pic-à-pic est d'environ 140 μm . L'observation de la surface du plan ne met pas en évidence un séchage individuel des gouttes, mais plutôt un séchage collectif suivant les lignes de dépôt prévues par la stratégie de remplissage.

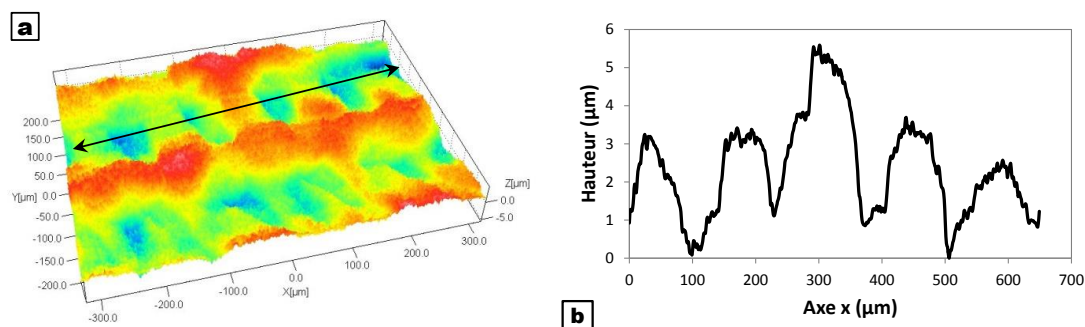


FIGURE 4.28 – (a) : Image acquise par microscopie interférométrique, du centre de la surface d'un plan imprimé avec la stratégie de remplissage diagonal et (b) : Section du profil dudit plan à l'emplacement de la double flèche. x est l'axe de fabrication FAB et y est l'axe DECA.

➔ Cas du remplissage carré

Si la stratégie de remplissage utilisée est le remplissage carré, alors la trame est imprimée en quatre passages de la tête d'impression, en imprimant une goutte sur deux dans le sens de fabrication FAB, x , et dans le sens DECA, y . Ainsi, les gouttes sécheront plus individuellement compte tenu de l'ordre de grandeur du temps de séchage.

La surface de l'échantillon montre l'empreinte des gouttes constituant la dernière couche imprimée (figure 4.29a). L'empreinte de ces gouttes entraîne une oscillation de la surface de l'échantillon (figure 4.29b), mais avec une amplitude relativement faible, de l'ordre de 2 μm . La fréquence de l'oscillation mesurée est plus importante que dans le cas du remplissage diagonal, à savoir environ 50 μm au lieu de 140 μm . Ces variations montrent un effet tache de café lors du séchage. En effet, il est possible de remarquer que, lors du séchage de deux gouttes adjacentes à la surface du plan, ces deux gouttes forment individuellement un anneau (figure 4.30a). Le pic central de hauteur correspond à la partie commune aux deux gouttes, tandis que les pics latéraux correspondent à l'anneau extérieur de chacune des gouttes (figure 4.30b). Si les gouttes avaient coalescé avant le séchage, alors le pic central de hauteur n'existerait pas.

Afin de comparer les profils des plans selon la stratégie de remplissage adoptée, une section parallèle à l'axe de fabrication pour chaque stratégie de remplissage a été analysée (figure 4.31). La stratégie de remplissage libre mène au profil le plus homogène selon la

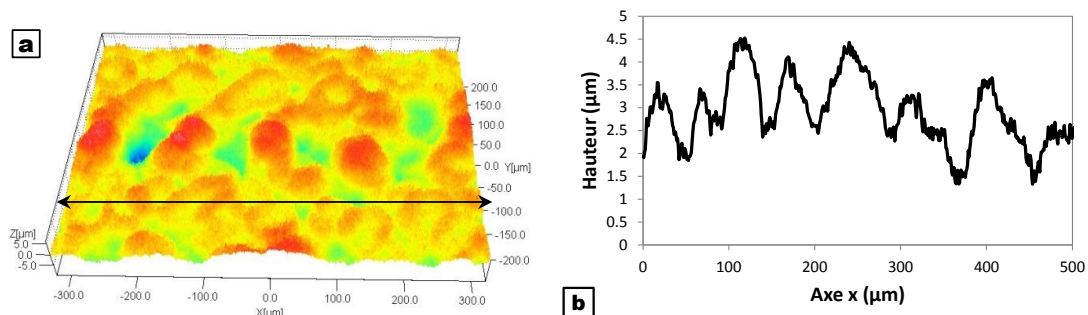


FIGURE 4.29 – (a) : Image acquise par microscopie interférométrique, du centre de la surface d'un plan imprimé avec la stratégie de remplissage carré et (b) : Section du profil dudit plan à l'emplacement de la double flèche. x est l'axe de fabrication FAB et y est l'axe DECA.

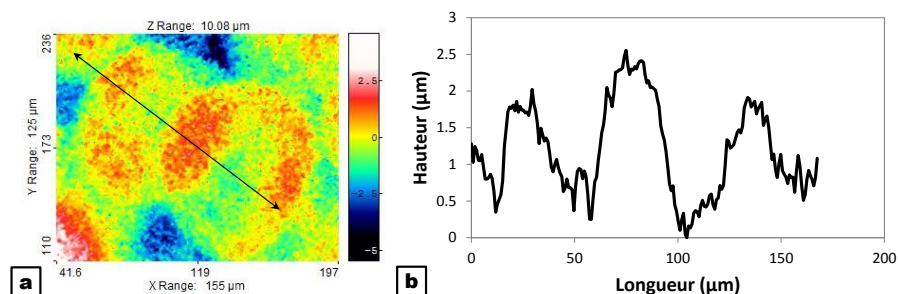


FIGURE 4.30 – (a) : Image acquise par microscopie interférométrique de deux gouttes du centre de la surface d'un plan imprimé avec la stratégie de remplissage carré et (b) : Section du profil dudit plan à l'emplacement de la double flèche. x est l'axe de fabrication FAB et y est l'axe DECA.

direction de fabrication FAB, x . La stratégie de remplissage diagonal mène à des fortes variations périodiques de hauteur tandis que la stratégie de remplissage carré conduit à des variations de hauteur de plus haute fréquence mais cependant de plus faible intensité. **La stratégie de remplissage libre est donc la plus adaptée afin de minimiser la rugosité de surface de plans imprimés.**

Remplissage	S_a (μm)
Libre	1,1
Diagonal	1,3
Carré	1,5

TABLEAU 4.7 – Valeur de la rugosité moyenne S_a en fonction de la stratégie de remplissage des plans.

En effet, les mesures de rugosité moyenne de surface corroborent ce choix, avec **une valeur minimale de 1,1 μm pour le remplissage libre** (tableau 4.7). La rugosité

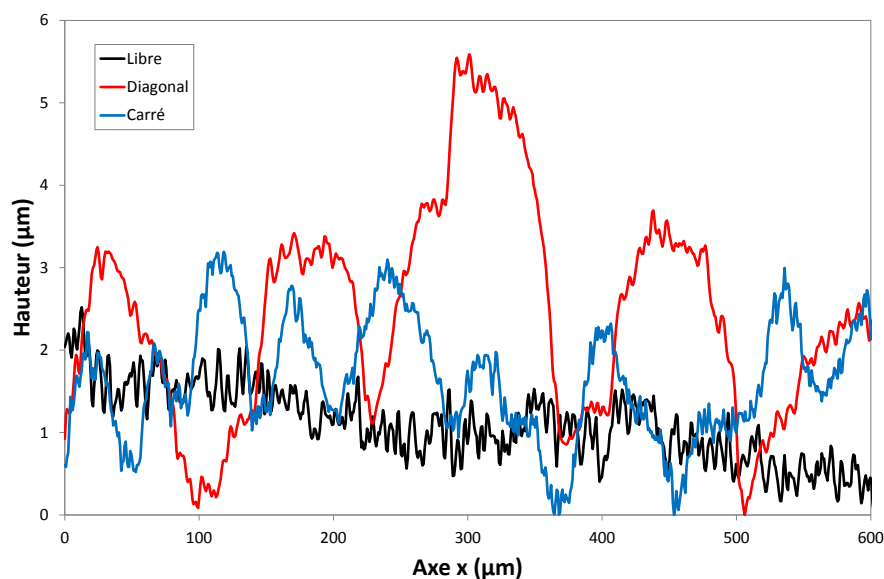


FIGURE 4.31 – Sections selon l'axe de fabrication FAB, x , des profils de plans imprimés selon différentes stratégies de remplissage.

moyenne, S_a , est un paramètre global permettant de caractériser la rugosité de surface. S_a est calculée en moyennant la valeur absolue de la hauteur de tous les points de l'image de mesure. S_a est à différencier de la rugosité moyenne R_a , qui utilise la même formule de calcul mais pour une section de profil uniquement et pas pour une image (c'est-à-dire que la hauteur n'est mesurée que selon une dimension et pas deux comme dans le cas de S_a).

4.3.3.3 Incidence de la nature de la maille et de l'interpénétration des gouttes sur l'état de surface des plans

L'ajustement de la maille et de l'interpénétration des gouttes permet d'affiner la qualité de la surface de plans multicouches. En effet, la géométrie des mailles implique un changement dans la position relative des splats, notamment sur les bords. Par exemple, une maille hexagonale centrée DECA ou FAB formera un bord de plan moins bien défini qu'une maille carrée dont les bords selon les axes x et y possèdent la même définition, comme les représentations schématiques le montrent (tableau 4.6). Outre la nature de la maille, le contrôle de l'interpénétration des gouttes permet de maîtriser les phénomènes de coalescence et de séchage des gouttes. Ainsi, ces deux paramètres sont primordiaux pour l'obtention de plans d'épaisseur homogène.

Théoriquement, pour qu'il n'y ait plus de vide dans la structure d'une couche (option *zéro vide*) en maille hexagonale centrée (FAB ou DECA), il faut que le paramètre y (rapport entre la distance centre à centre des splats et le rayon des splats) prenne la valeur $\sqrt{3}$, soit

environ 1,75. Lorsque $y = 1$, alors les splats sont rapprochés au maximum, c'est-à-dire que le centre de chaque splat est déposé au bord de ses plus proches voisins. **Ces deux valeurs de y , 1 et 1,75 ont été retenues pour l'étude.** Les mailles étudiées sont les mailles hexagonale centrée FAB et carrée (tableau 4.8).

	Maille hexagonale centrée FAB	Maille carrée
$y = 1$		
$y = 1,75$		

TABLEAU 4.8 – Représentation schématique de l'organisation des splats selon la maille et la distance entre les splats y . Les splats sont représentés à la même taille. La maille est représentée par les traits noirs.

Les caractéristiques suivantes sont communes à tous les plans réalisés :

- Dimension : carré de 1 cm de côté
- Intercalage des trames : oui
- Intercalage des couches : oui
- Stratégie de remplissage libre
- Nombre de buses utilisées : 2
- Nombre de couches : 3
- Fréquence d'éjection des gouttes : 1000 Hz

Les surfaces des plans ne présentent plus les variations périodiques de hauteur dues à la présence des trames qui ont été mises en évidence lors de l'étude de la stratégie de remplissage libre.

Les plans sont caractérisés par leur rugosité moyenne au centre (tableau 4.9). La distribution de hauteur est aussi calculée (figure 4.33). La distribution de hauteur correspond au nombre de points de l'image à une hauteur donnée divisé par le nombre total de point, et ce, pour chaque hauteur.

Quelle que soit la maille, la rugosité moyenne des plans est très proche, pour un y

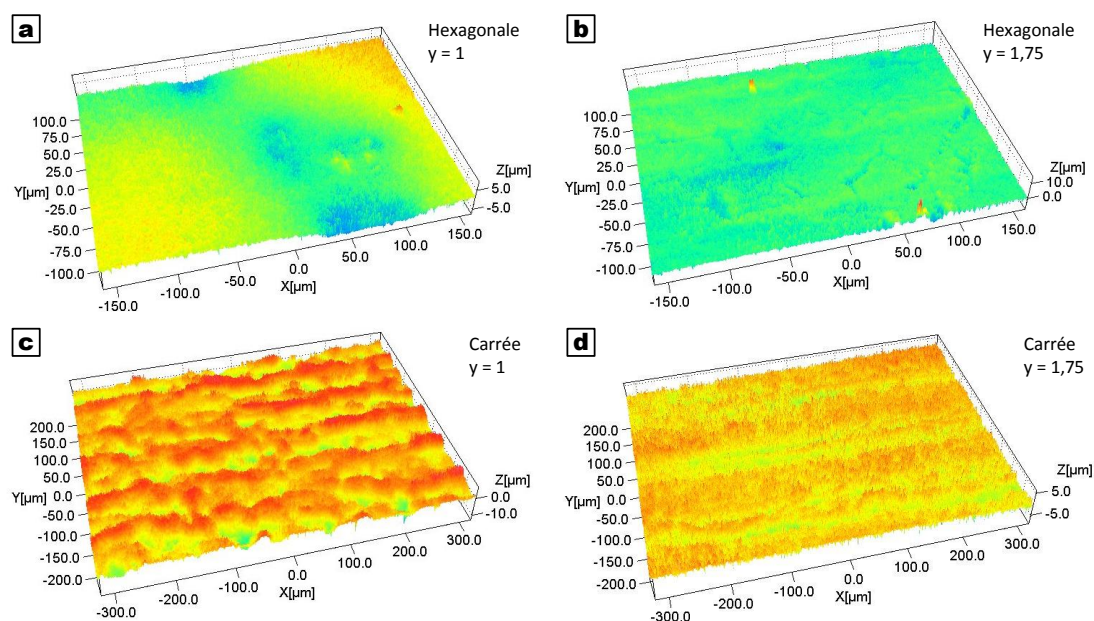


FIGURE 4.32 – Représentation 3D de la surface de plans ayant les caractéristiques suivantes : (a) maille hexagonale, $y = 1$, (b) maille hexagonale $y = 1,75$, (c) maille carrée $y = 1$ et (d) maille carrée $y = 1,75$.

	S_a (μm)	
	Maille hexagonale centrée FAB	Maille carrée
$y = 1$	1,4	1,4
$y = 1,75$	0,8	0,8

TABLEAU 4.9 – Valeur de la rugosité moyenne S_a en fonction de la distance normalisée entre les splats y et de la maille.

donné. Lorsque les splats sont les plus proches ($y = 1$), la rugosité moyenne est relativement importante (1,4 μm). Utiliser une interpénétration plus faible ($y = 1,75$) permet de diminuer cette rugosité moyenne jusqu'à 0,8 μm . Cette valeur de rugosité correspond à celle du substrat sur lequel sont déposés les plans. **Les distributions de hauteurs les plus étroites sont obtenues pour $y = 1,75$, ce qui est en accord avec une rugosité moyenne plus faible.** En effet, une distribution étroite signifie que de nombreuses zones du plan sont à la même hauteur et donc que la rugosité moyenne est faible.

4.4 Conclusion

La formulation d'une encre à partir d'une suspension stable passe par l'ajout d'additifs organiques (humectant, liant, plastifiant, tensioactif) afin d'ajuster les propriétés de l'encre au procédé d'impression jet d'encre.

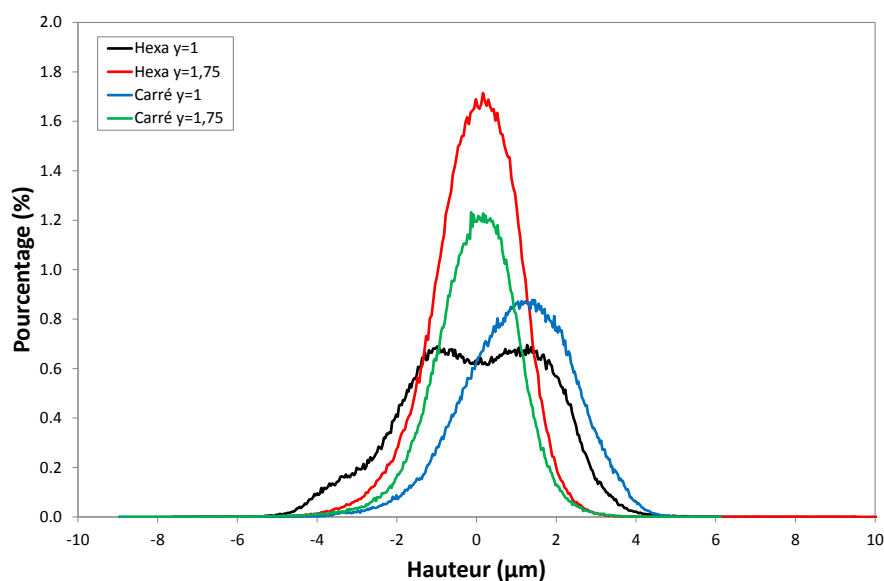


FIGURE 4.33 – Distribution de hauteur du centre d'un plan en fonction de la distance normalisée entre les splats y et de la maille.

Après un bref rappel bibliographique sur la nature des additifs utilisées dans les encres céramiques destinées à l'impression jet d'encre, une étude a été menée afin de déterminer l'effet nominal et conjugué de l'humectant, du liant, du plastifiant sur la viscosité de l'encre. En utilisant des approches mathématiques et statistiques, il a été possible de déterminer un modèle polynomial dérivé d'un polynôme de degré 4 (modèle synergique) décrivant la variation de la viscosité en fonction de la formulation de l'encre avec une précision supérieure à 99 %. Les plages de variation des proportions de l'humectant, du liant et du plastifiant ont été fixées à 7,25 %vol. La valeur des coefficients du modèle synergique prouve l'existence d'antagonisme de degré 2 (les coefficients de degré 2 sont négatifs) et de synergie de degré 3 (les coefficients de degré 3 sont positifs).

Lors de la réalisation de la suspension, la présence du dispersant (polycarboxylate de potassium, 20 kg/mol) entraîne la formation d'une mousse stable due à la présence de chaînes hydrophiles et de chaînes hydrophobes dans la structure moléculaire du dispersant. Afin d'éviter la formation de mousse, un anti-moussant de type moléculaire a été ajouté après broyage, en plus des autres additifs. En dépit de son efficacité à résorber la mousse, cet anti-moussant s'est révélé incompatible avec l'humectant et le liant. En effet, la présence simultanée de ces additifs entraîne une augmentation rhéidiotrice de viscosité, ainsi qu'un taux de sédimentation sur 10 heures supérieur à 50 %.

Aussi, différentes alternatives ont été mises en œuvre pour pallier la formation de mousse lors de la préparation de la suspension et de l'encre sans ajouter d'anti-moussant, à savoir :

- une intervention sur la tuyauterie du broyeur afin de prolonger la sortie du broyeur dans la cuve de recirculation pour minimiser la hauteur de chute de la suspension et donc l'introduction d'air,
- un ajustement du protocole de récupération de la suspension à la fin du broyeur passant par le rebut des derniers millilitres de suspensions qui moussent à cause de l'introduction d'air par le pompage de la pompe péristaltique,
- une modification du protocole de formulation de l'encre consistant à diminuer la vitesse d'agitation et à couvrir le flacon.

Les tests préliminaires d'éjection de l'encre ont permis de valider son utilisation pour l'impression de plans diélectriques.

Le dépôt de gouttes d'encre sur un substrat entraîne la formation d'un effet tache de café lors du séchage, conformément à la littérature sur le séchage de gouttes de suspension colloïdale. Le suivi de l'angle de contact au cours du temps durant le séchage a permis de déterminer une vitesse de séchage de l'ordre de $-0,14$ mg/min pour une goutte d'encre de $3 \mu\text{L}$.

Des essais d'optimisation ont permis de comprendre l'importance de différents paramètres d'impression.

Ainsi, les stratégies de dépôt influencent fortement l'état de surface des plans. Il est possible de modifier la coalescence des gouttes lors de l'impression d'un plan diélectrique en modifiant la stratégie de remplissage de la maille. Il s'est avéré que le dépôt de toutes les gouttes de la trame en un seul passage de la tête d'impression (stratégie libre) est la plus favorable à une minimisation de la rugosité de surface. En effet, les autres stratégies (remplissage diagonal et carré) conduisent à un séchage plus individualisé des gouttes et donc à des variations périodiques de la hauteur du plan à cause du séchage par effet tache de café.

La nature de la maille (hexagonale ou carrée) ne semble pas modifier la rugosité moyenne de surface des plans. En revanche, l'interpénétration des gouttes affecte ce paramètre. La modification de cette interpénétration a permis de diminuer la rugosité moyenne de surface de $1,4 \mu\text{m}$ à $0,8 \mu\text{m}$, ce qui correspond pour cette dernière à la rugosité de surface du substrat.

Conclusion générale

Les modules LTCC sont des composants céramique/métal tridimensionnels formés de différents niveaux de matériaux diélectriques sur lesquels sont déposés des réseaux de pistes conductrices, reliées entre elles par des vias, afin d'alimenter des composants montés à leur surface. L'étape de co-frittage à basse température (750–900 °C) en fait une technologie peu onéreuse tout en ayant des performances suffisantes pour des applications grand public.

Les pistes conductrices sont généralement en argent mais d'autres métaux peuvent être utilisés comme le cuivre ou l'or. Le matériau diélectrique céramique est composé d'une ou plusieurs phases cristallisées associées à une fritte de verre. La teneur en verre peut varier de quelques pourcents à 80 pourcents. La tenue mécanique et les propriétés diélectriques sont essentiellement apportées par les phases cristallisées lorsque la teneur en verre est faible.

Actuellement, la réalisation des modules LTCC comprend de nombreuses étapes successives : coulage en bande du matériau diélectrique, sérigraphie des pistes conductrices, thermo-compression des feuilles imprimées et co-cuisson. Ce procédé multi-étapes devrait pouvoir être remplacé par un procédé unique : l'impression jet d'encre.

L'impression jet d'encre est un procédé consistant à réaliser un objet tridimensionnel couche après couche en déposant des micro-gouttelettes de quelques dizaines de picolitres éjectées à travers des buses. La position des gouttelettes est déterminée par un fichier numérique reconstituant la pièce couche par couche. Moyennant des contraintes sur la viscosité, la tension de surface, la taille des particules et la teneur en solide de l'encre principalement, la littérature a démontré la faisabilité de composants 3D céramiques par impression jet d'encre pour différents types de matériau.

Le projet Européen SPriTronics a donc été lancé, regroupant Ceradrop, équipementier d'imprimante 3D qui coordonne le projet et fournit son expertise dans le domaine des encres et des imprimantes, Heraeus, fournisseur de matières premières pour l'électronique qui formule l'encre métallique et fournit la poudre diélectrique, le laboratoire SPCTS qui formule une encre diélectrique à partir de la poudre et qui effectue des tests préliminaires d'impression et C-MAC, fabricant de composants électroniques, qui réalise les véhicules de tests à partir des encres métallique et diélectrique. Ainsi, **la contribution du SPCTS à ce projet a été de développer spécifiquement des formulations d'encres adaptées au procédé d'impression, à partir de la poudre diélectrique fournie par Heraeus d'une part, et de réaliser des tests d'impression d'autre part.**

La formulation d'une encre passe par les étapes suivantes :

1. caractérisation physico-chimique de la poudre,
2. recherche d'un dispersant adéquat,
3. optimisation de l'étape de broyage/dispersion,

- ajustement des propriétés de la suspension par introduction d'additifs organiques,
- tests d'impression de l'encre.

La poudre diélectrique retenue est un mélange commercial de verre de silico-aluminate de baryum, d'alumine, de willémitte et d'un silicate mixte d'aluminium et de zinc. Le verre est introduit pour diminuer la température de frittage et les phases cristallisées assurent les propriétés diélectriques nécessaires à la réalisation des couches isolantes d'un module LTCC. Le verre contient de nombreux éléments tels que le potassium, le sodium, le strontium, le titane, le bore permettant d'ajuster ses propriétés, notamment de fusion et de nucléation. Les observations au microscope électronique à balayage mettent en évidence une quantité significative de grains dont au moins une dimension excède la limite imposée par le procédé jet d'encre, à savoir 1 μm . Ainsi, une étape de broyage est nécessaire. Le broyeur utilisé est un broyeur à attrition en mode recirculation (Minicer, Netzsch). Les particules sont fragmentées grâce à l'énergie cinétique des billes, apportée par l'arbre agitateur et transmise aux particules par les collisions.

Lors de la mise en suspension de la poudre, celle-ci relargue par hydrolyse de nombreux éléments chimiques ; ce qui conduit à un pH naturel basique, d'autant plus important que la charge en poudre est importante (pH 9,7 pour une charge en poudre de 1 %vol. et pH 10,9 pour 3 %vol.). Les espèces relarguées forment des espèces chimiques en solution déterminées par le pH du milieu. La charge de surface développée par la poudre mise en suspension est faible quel que soit le pH ($|\zeta| < 10 \text{ mV}$). L'ajout de dispersant est donc indispensable pour assurer la stabilité de la suspension.

Un broyage par attrition à faible taux de charge (3 %vol.) a été réalisé pour mener une étude de dispersion. En effet, l'étape de broyage va induire la création de nouvelles surfaces pouvant modifier l'efficacité des dispersants. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer les titrages en dispersant sur des suspensions déjà broyées. Durant le broyage, le pH augmente de 10,9 à 11,6, correspondant à une hydrolyse accrue de la poudre due à l'accroissement de la surface spécifique couplée à la forte agitation.

Un criblage en dispersants a été réalisé à partir de deux familles : les polyélectrolytes contenant des groupes carboxyles et les sulfates. Les meilleurs dispersants retenus sont un polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) et un polyacrylate d'ammonium (18 kg/mol). Les tests réalisés ont mis en évidence l'importance de la chaîne secondaire du motif, du poids moléculaire et du pH dans l'efficacité des dispersants de type polyélectrolytes.

La réalisation d'encres pour le procédé d'impression fait appel à des suspensions à forte teneur en poudre (20 %vol.). Aussi, les conditions de broyage pour de fortes teneurs en poudre doivent être ajustées afin d'obtenir des suspensions présentant une taille de particules adéquate ($< 1 \mu\text{m}$) et une bonne stabilité.

Dans un premier temps, l'incidence des paramètres de broyage et de la suspension

sur la réduction granulométrique de la poudre et la stabilité de la suspension a été évaluée. En prenant appui sur une théorie énergétique du broyage développée à l'Institut de Technologie des Particules (*Institut für Partikeltechnik*) de l'Université de Braunschweig en Allemagne et basée sur le nombre d'événements de contrainte subi par les particules en suspension ainsi que sur l'intensité de ces événements; l'importance de la taille des corps broyants et du dispersant sur l'efficacité du broyage a été mis en évidence. La nature du dispersant est déterminante vis à vis de la surface spécifique développée lors du broyage. Le polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) conduit à des surfaces spécifiques plus importantes que le polyacrylate d'ammonium (18 kg/mol) pour une même énergie de broyage. Par exemple, avec un taux de 6 % massique de dispersant par rapport à la poudre, des billes de zircone de 800 μm de diamètre et une énergie de broyage de 2,25 kWh/kg, la poudre dispersée avec le polyacrylate d'ammonium atteint une surface spécifique de 8 m^2/g tandis que celle dispersée avec le polycarboxylate de potassium a une surface spécifique de 16 m^2/g . De plus, le polycarboxylate de potassium permet, à teneur équivalente, l'obtention d'une viscosité plus faible, donc d'une stabilité plus importante de la suspension. Ainsi, pour les mêmes conditions de broyage et de suspension citées précédemment, la viscosité obtenue (à 1000 s^{-1}) avec le polyacrylate d'ammonium est de 15 mPa.s et avec le polycarboxylate de potassium de 11 mPa.s.

Lors du broyage, la sollicitation des particules due aux chocs avec les billes de broyage accélère les phénomènes de relargage d'espèces. Par le couplage de l'analyse chimique élémentaire, de la mesure de la conductivité ionique et de la mesure du taux de dispersant adsorbé, il a été mis en évidence des phénomènes d'adsorption/désorption du dispersant en parallèle à la complexation avec des espèces chimiques libérées par la poudre. En début de broyage, un fort relargage d'espèces chimiques est concomitant à une désorption du dispersant, entraînant la complexation de ces nouvelles espèces libres avec le dispersant. Dans un deuxième temps, une compétition a lieu entre adsorption du dispersant et ré-adsorption des espèces relarguées. Enfin, l'adsorption du dispersant devient dominante et une partie des espèces en solution se complexe avec le dispersant adsorbé.

Par ailleurs, le mode d'accroche du dispersant sur la poudre a pu être déterminé par une étude de spectroscopie infrarouge. En effet, le déplacement des bandes d'absorption des étirements symétriques et asymétriques des groupements carboxyles lors de l'adsorption de la molécule sur une poudre sont symptomatiques des liaisons se formant entre les deux entités. Il a été mis en évidence que l'utilisation de 3 % massique/poudre de dispersant (polycarboxylate de potassium, 20 kg/mol) conduit à une structure monodentate tandis qu'avec 6 % massique/poudre, la structure est bidentate ponté asymétrique.

De plus, il a été montré que le broyage de la poudre par des billes de zircone améliore légèrement la densification du matériau diélectrique et que celui-ci n'a pas d'impact significatif sur la rigidité diélectrique du matériau.

Un ajustement des conditions de broyage a permis d'obtenir une suspension respectant les spécifications du jet d'encre, à savoir une viscosité de l'ordre de 5 mPa.s, un taux de sédimentation sur 10 heures inférieur à 10 % et un taux de charge en poudre de 20 %vol. Cependant, cette stabilité n'a pu être obtenue qu'au prix d'une granulométrie légèrement supérieure à la limite imposée (1 μm).

Ainsi, cette suspension a été obtenue pour une vitesse de broyage de 4200 tr/min, un taux de remplissage réel de la chambre de broyage de 47 % avec un mélange équitable de billes de zircone yttrée de 400 μm et de 800 μm et une énergie massique de broyage de 1,98 kWh/kg. Elle correspond à une teneur en poudre de 20 %vol. et à 3 % massique par rapport à la poudre de polycarboxylate de potassium (20 kg/mol) en tant que dispersant.

À partir de cette suspension, l'ajout d'additifs organiques a permis la réalisation d'une encre compatible avec le procédé d'impression jet d'encre.

Les additifs ajoutés à la suspension pour la formulation de l'encre sont un humectant, un liant, un plastifiant et un tensioactif. Une étude par plan de mélanges a été réalisée afin de déterminer leur impact sur la viscosité de l'encre. En utilisant des approches mathématiques et statistiques, il a été possible de déterminer un modèle polynomial dérivé d'un polynôme de degré 4 (modèle synergique) décrivant la variation de la viscosité en fonction de la formulation de l'encre avec une précision supérieure à 99 %. Les plages de variations des proportions de l'humectant, du liant et du plastifiant ont été fixées à 7,25 %vol. La valeur des coefficients du modèle synergique prouve l'existence d'antagonisme de degré 2 (les coefficients de degré 2 sont négatifs) et de synergie de degré 3 (les coefficients de degré 3 sont positifs). Une formulation spécifique a pu être établie à l'issue de cette étude et a été validée par les tests d'éjection.

Lors de la réalisation de la suspension, la présence du dispersant (polycarboxylate de potassium, 20 kg/mol) entraîne la formation d'une mousse stable due à la présence de chaînes hydrophiles et de chaînes hydrophobes dans la structure moléculaire du dispersant. Afin d'éviter la formation de mousse, un anti-moussant de type moléculaire a été ajouté après broyage, en plus des autres additifs. En dépit de son efficacité à résorber la mousse, cet anti-moussant s'est révélé incompatible avec l'humectant et le liant. En effet, la présence simultanée de ces additifs entraîne une augmentation de viscosité ainsi qu'un taux de sédimentation sur 10 heures supérieur à 50 %.

Aussi, différentes alternatives ont été mises en œuvre pour pallier la formation de mousse lors de la préparation de la suspension et de l'encre, à savoir :

- une intervention sur la tuyauterie du broyeur afin de prolonger la sortie du broyeur dans la cuve de recirculation pour minimiser la hauteur de chute de la suspension et donc l'introduction d'air,
- un ajustement du protocole de récupération de la suspension à la fin du broyage passant par le rebut des derniers millilitres de suspension qui moussent à cause de

- l'introduction d'air par le pompage de la pompe péristaltique,
- une modification du protocole de formulation de l'encre consistant à diminuer la vitesse d'agitation et à couvrir le flacon.

Dans un premier temps, l'encre ainsi formulée a été déposée sous forme de goutte de 3 μL sur un substrat d'alumine dense afin d'étudier son séchage. Le séchage de la goutte conduit à un effet d'anneau (ou effet tache de café), c'est-à-dire que la concentration en particules est plus importante sur les bords de la goutte qu'au centre, conformément à la littérature sur le séchage de gouttes de suspension colloïdale. La variation de l'angle de contact a été étudiée au cours du séchage à l'aide d'un goniomètre, ce qui a permis de déterminer une vitesse de séchage de l'ordre de $-0,14 \text{ mg/min}$ pour une goutte d'encre de 3 μL .

Cette étude des cinétiques de séchage pourrait être poursuivie par des mesures de variation de masse au cours du temps. Pour cela, une étude du suivi de la perte de masse en fonction du temps par un dispositif à onde acoustique de surface a été amorcée (annexe 11). Ce type de dispositif est extrêmement sensible ($\sim 1 \text{ ng}$) et devrait permettre d'approfondir la connaissance des mécanismes de séchage de gouttes de suspension de l'ordre de la dizaine de picolitres. De plus, implanté sur l'équipement d'impression, il permettrait de réaliser des mesures in-situ, en cours de fabrication, afin d'étudier l'impact des paramètres de dépôt, tels que l'interpénétration des gouttes, sur les cinétiques d'évaporation du solvant. À notre connaissance, de tels dispositifs d'étude du séchage *in situ* de gouttes imprimées n'existent pas.

Dans un deuxième temps, l'encre a été éjectée à travers les buses. Les tests d'éjection ont permis d'obtenir des gouttes stables. Il a été mis en évidence que l'humidité relative du laboratoire est un critère important de la stabilité de l'éjection. En effet, lorsque l'humidité relative est trop basse (30–35 %), des colonnes d'encre sèche se forment à la sortie des buses. Ce phénomène disparaît lorsque l'humidité relative est augmentée (50 %).

Dans un troisième temps, l'influence des stratégies de dépôts sur l'état de surface des plans a été évaluée. Ainsi, il est possible de modifier la coalescence des gouttes lors de l'impression d'un plan diélectrique en modifiant la stratégie de remplissage de la maille. Il s'est avéré que le dépôt de toutes les gouttes de la trame en un seul passage de la tête d'impression (stratégie libre) minimise la rugosité de surface. En effet, les autres stratégies (remplissage diagonal et carré) conduisent à un séchage plus individualisé des gouttes et donc à des variations périodiques de la hauteur du plan, à cause du séchage par effet tache de café.

La nature de la maille (hexagonale ou carrée) ne semble pas modifier la rugosité moyenne de surface des plans. En revanche, l'interpénétration des gouttes affecte ce paramètre. La modification de cette interpénétration a permis de diminuer la rugosité moyenne de surface de 1,4 μm à 0,8 μm , ce qui correspond pour cette dernière à la rugosité de

surface du substrat.

En conclusion, une encre diélectrique a pu être formulée à partir de la poudre fournie par Heraeus. Celle-ci présente une taille de particule et une viscosité légèrement au-dessus de la limite, mais les tests d'éjection réalisés ont validé son utilisation pour la fabrication de couche diélectrique.

Les tests préliminaires de dépôt sont concluants et devront, dans de futures études, être complétés par la réalisation de véhicules de tests afin de comparer les performances d'un module réalisé par jet d'encre et d'un module de fabrication traditionnelle. La réalisation des véhicules de tests passera par l'étude du dépôt des pistes conductrices sur les plans diélectriques, ainsi que sur l'étude du co-frittage de l'ensemble.

Bibliographie

- [1] S. Al-Taei, D. Haigh, and G. Passiopoulos, "Multilayer ceramic integrated circuits (MCICs) technology and passive circuit design," in *Proc. 6th London Communication Symposium, Imperial College, London*, Cambridge University Press, 2001.
- [2] K. E. Pitt, *Handbook of thick film technology*. Electrochemical Publications, 2005.
- [3] M. Jacksom, M. Pecht, S. BOK LEE, and P. Sandborn, "Integral, embedded, and buried passive technologies," 2004.
- [4] P. E. Garrou and I. Turlik, *Multichip module technology handbook*, vol. 688. McGraw-Hill New York, 1998.
- [5] L. Golonka, "New application of ltcc technology," in *Electronics Technology : Meeting the Challenges of Electronics Technology Progress, 2005. 28th International Spring Seminar on*, pp. 162–166, IEEE, 2005.
- [6] L. Golonka, J. Kita, T. Zawada, and A. Dziedzic, "LTCC in microsystems application," *INFORMACIJE MIDEM-LJUBLJANA-*, vol. 4, pp. 272–279, 2002.
- [7] H. Birol, *Fabrication of low temperature co-fired ceramic (LTCC)-based sensor and micro-fluidic structures*. PhD thesis, É cole polytechnique fédérale de Lausanne, 2007.
- [8] M. Prudenziati and J. Hormadaly, *Printed films : Materials science and applications in sensors, electronics and photonics*. Elsevier, 2012.
- [9] W. S. Young and S. Knickerbocker, "Multilayer ceramic technology," *Ceramic Materials for Electronics*, pp. 403–424, 1986.
- [10] S. Duguey, *Étude du cofrittage de matériaux diélectriques et magnétiques pour composants passifs intégrés*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2007.
- [11] L. Sola-Laguna, "LTCC technology seminary," *University of Pennsylvania, USA*, 1998.
- [12] K.-L. Wu and Y. Huang, "LTCC technology and its applications in high frequency front end modules," in *Antennas, Propagation and EM Theory, 2003. Proceedings. 2003 6th International SYmposium on*, pp. 730–734, IEEE, 2003.
- [13] C. Q. Scramton and J. C. Lawson, "LTCC technology : where we are and where we're going. II," in *Technologies for Wireless Applications, 1999. Digest. 1999 IEEE MTT-S Symposium on*, pp. 193–200, IEEE, 1999.
- [14] J. Zhou, "Towards rational design of low-temperature co-fired ceramic (LTCC) materials," *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 1, no. 2, pp. 89–99, 2012.
- [15] T. Rabe, M. Gemeinert, and W. A. Schiller, "Development of advanced low temperature co-fired ceramics (LTCC)," *Key Engineering Materials*, vol. 264, pp. 1181–1184, 2004.

- [16] R. R. Tummala, "Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 5, pp. 895–908, 1991.
- [17] N. Mori, Y. Sugimoto, J. Harada, and Y. Higuchi, "Dielectric properties of new glass-ceramics for LTCC applied to microwave or millimeter-wave frequencies," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 10, pp. 1925–1928, 2006.
- [18] A. Sutono, D. Heo, Y.-J. Chen, and J. Laskar, "High-Q LTCC-based passive library for wireless system-on-package (SOP) module development," *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, vol. 49, no. 10, pp. 1715–1724, 2001.
- [19] Y. Imanaka, *Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology*. Springer, 2006.
- [20] M. Sebastian and H. Jantunen, "Low loss dielectric materials for LTCC applications : a review," *International Materials Reviews*, vol. 53, no. 2, pp. 57–90, 2008.
- [21] X. Kuang, G. Carotenuto, and L. Nicolais, "A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures," *Advanced Performance Materials*, vol. 4, no. 3, pp. 257–274, 1997.
- [22] H. R. Usala, "Castable ceramic compositions," Aug. 20 1985. US Patent 4,536,535.
- [23] H. Jantunen, R. Rautioaho, A. Uusimäki, and S. Leppävuori, "Compositions of MgTiO_3 – CaTiO_3 ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no. 14, pp. 2331–2336, 2000.
- [24] H. Ohsato, "Research and development of microwave dielectric ceramics for wireless communications," *Nippon seramikusu kyokai gakujutsu ronbunshi*, vol. 113, no. 11, pp. 703–711, 2005.
- [25] H. Ohsato, T. Tsunooka, T. Sugiyama, K.-i. Kakimoto, and H. Ogawa, "Forsterite ceramics for millimeterwave dielectrics," *Journal of electroceramics*, vol. 17, no. 2-4, pp. 445–450, 2006.
- [26] G.-h. Chen, L.-j. Tang, J. Cheng, and M.-h. Jiang, "Synthesis and characterization of CBS glass/ceramic composites for LTCC application," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 478, no. 1, pp. 858–862, 2009.
- [27] Y. S. Na, T.-Y. Lim, J.-H. Kim, H. S. Shin, J. Hwang, and Y. S. Cho, "Low k materials for high frequency high integration modules," *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 46, no. 4, pp. 413–418, 2009.
- [28] D.-W. Kim, T.-G. Kim, and K. S. Hong, "Low-firing of cuo-doped anatase," *Materials research bulletin*, vol. 34, no. 5, pp. 771–781, 1999.
- [29] Y.-C. Lee, C.-H. Lin, and I.-N. Lin, "Bi–Zn–Nb–O microwave dielectric materials for multilayer filter application," *Materials chemistry and physics*, vol. 79, no. 2, pp. 124–128, 2003.

- [30] A. Yokoi, H. Ogawa, A. Kan, H. Ohsato, and Y. Higashida, "Microwave dielectric properties of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ -3.0 wt.% LiF ceramics prepared with CaTiO_3 additions," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 12, pp. 2871–2875, 2005.
- [31] Q.-L. Zhang, H. Yang, and J.-X. Tong, "Low-temperature firing and microwave dielectric properties of MgTiO_3 ceramics with Bi_2O_3 - V_2O_5 ," *Materials letters*, vol. 60, no. 9, pp. 1188–1191, 2006.
- [32] C.-R. Chang and J.-H. Jean, "Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 7, pp. 1725–1732, 1999.
- [33] K. W. Hang, K. M. Nair, M. F. McCombs, and T. P. Mobley, "Lead free ltcc tape composition," Dec. 30 2011. US Patent App. 13/341,087.
- [34] S. Chen, S. Zhang, X. Zhou, and B. Li, "Thermal and dielectric properties of the LTCC composites based on the eutectic system $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 22, no. 3, pp. 238–243, 2011.
- [35] C. Helgesson, "Science of ceramics, vol. 8," *British Ceramic Society, Staffordshire*, 1976.
- [36] A. H. Kumar, P. W. McMillan, and R. R. Tummala, "Glass-ceramic structures and sintered multilayer substrates thereof with circuit patterns of gold, silver or copper," Nov. 17 1981. US Patent 4,301,324.
- [37] E. Rabinovich, "Ceramic materials for electronic packaging," *Journal of Electronic Packaging*, vol. 111, no. 3, pp. 183–191, 1989.
- [38] C.-L. Lo, J.-G. Duh, B.-S. Chiou, and W.-H. Lee, "Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of anorthite-based glass-ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 9, pp. 2230–2235, 2002.
- [39] S. D. Stookey, "Method of making ceramics and product thereof," Jan. 12 1960. US Patent 2,920,971.
- [40] K. H. Rida, *Mise en boîtier de circuits intégrés micro-ondes en technologie LTCC*. PhD thesis, Télécom Bretagne, Université de Bretagne Occidentale, 2013.
- [41] G. Wang, E. C. Folk, F. Barlow, and A. Elshabini, "Fabrication of microvias for multilayer LTCC substrates," *Electronics Packaging Manufacturing, IEEE Transactions on*, vol. 29, no. 1, pp. 32–41, 2006.
- [42] S. Rhim, S. Shin, B. Joo, and S. Oh, "Burr formation during micro via-hole punching process of ceramic and pet double layer sheet," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 30, no. 3-4, pp. 227–232, 2006.

- [43] G. Hagen and L. Rebenklau, "Fabrication of smallest vias in LTCC tape," in *Electronics Systemintegration Technology Conference, 2006. 1st*, vol. 1, pp. 642–647, IEEE, 2006.
- [44] D. C. Hughes and S. E. Ernster, "Screen printed feature size capabilities," in *SPIE proceedings series*, pp. 58–62, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2003.
- [45] D. Moinard and C. Rigollet, *Procédés de frittage PIM*. Techniques de l'ingénieur, 2011.
- [46] H. P. Le, "Progress and trends in ink-jet printing technology," *Journal of Imaging Science and Technology*, vol. 42, no. 1, pp. 49–62, 1998.
- [47] O. A. Basaran, "Small-scale free surface flows with breakup : Drop formation and emerging applications," *AIChE Journal*, vol. 48, no. 9, pp. 1842–1848, 2002.
- [48] G. D. Martin, S. D. Hoath, and I. M. Hutchings, "Inkjet printing- the physics of manipulating liquid jets and drops," in *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 105, p. 012001, IOP Publishing, 2008.
- [49] P. Calvert, "Inkjet printing for materials and devices," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 10, pp. 3299–3305, 2001.
- [50] B. Derby, "Inkjet Printing of Functional and Structural Materials : Fluid Property Requirements, Feature Stability and Resolution," *Annual Review Materials Research*, vol. 40, pp. 395–414, 2010.
- [51] W. V. Ohnesorge, "Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung Flüssiger strahlen," *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 16, no. 6, pp. 355–358, 1936.
- [52] J. E. Fromm, "Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on demand jets," *IBM Journal of Research and Development*, vol. 28, pp. 322–333, 1984.
- [53] K. A. Seerden, N. Reis, J. R. Evans, P. S. Grant, J. W. Halloran, and B. Derby, "Ink-jet printing of wax-based alumina suspensions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 11, pp. 2514–2520, 2001.
- [54] J. W. Strutt and L. Rayleigh, "On the instability of jets," in *Proc. R. Soc. London A*, vol. 10, pp. 4–13, 1879.
- [55] L. Rayleigh, "On the capillary phenomena of jets," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 29, no. 196-199, pp. 71–97, 1879.
- [56] C. Weber, "Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles," *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 11, pp. 136–154, 1931.

- [57] A. Haenlein, “Über den Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles,” *Forschung im Ingenieurwesen*, vol. 2, no. 4, pp. 139–149, 1931.
- [58] M. Lejeune, T. Chartier, C. Dossou-Yovo, and R. Noguera, “Ink-jet printing of ceramic micro-pillar arrays,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 5, pp. 905–911, 2009.
- [59] C. Ainsley, N. Reis, and B. Derby, “Freeform fabrication by controlled droplet deposition of powder filled melts,” *Journal of Materials science*, vol. 37, no. 15, pp. 3155–3161, 2002.
- [60] B. Derby, “Inkjet printing ceramics : from drops to solid,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 14, pp. 2543–2550, 2011.
- [61] N. Reis and B. Derby, “Ink jet deposition of ceramic suspensions : modeling and experiments of droplet formation,” in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 625, pp. 117–122, DTIC Document, 2000.
- [62] R. Noguera, *Développement d’un procédé de prototypage rapide de type impression*. PhD thesis, Université de Limoges, 2004.
- [63] E. Özkol, J. Ebert, and R. Telle, “An experimental analysis of the influence of the ink properties on the drop formation for direct thermal inkjet printing of high solid content aqueous 3Y-TZP suspensions,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 7, pp. 1669–1678, 2010.
- [64] E. Özkol, “Rheological characterization of aqueous 3Y-TZP inks optimized for direct thermal ink-jet printing of ceramic components,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 4, pp. 1124–1130, 2013.
- [65] X. Zhao, J. R. Evans, M. J. Edirisinghe, and J.-H. Song, “Direct ink-jet printing of vertical walls,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 8, pp. 2113–2115, 2002.
- [66] P. Blazdell, J. Evans, M. Edirisinghe, P. Shaw, and M. Binstead, “The computer aided manufacture of ceramics using multilayer jet printing,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 14, no. 22, pp. 1562–1565, 1995.
- [67] W. D. Teng, M. J. Edirisinghe, and J. R. Evans, “Optimization of dispersion and viscosity of a ceramic jet printing ink,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 2, pp. 486–494, 1997.
- [68] W. D. Teng and M. J. Edirisinghe, “Development of ceramic inks for direct continuous jet printing,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 4, pp. 1033–1036, 1998.

- [69] M. Mott, J.-H. Song, and J. R. Evans, "Microengineering of ceramics by direct ink-jet printing," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 7, pp. 1653–1658, 1999.
- [70] M. Mott and J. Evans, "Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 271, no. 1, pp. 344–352, 1999.
- [71] J. H. Song, M. J. Edirisinghe, and J. R. Evans, "Formulation and multilayer jet printing of ceramic inks," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 12, pp. 3374–3380, 1999.
- [72] M. Wright and J. Evans, "Ceramic deposition using an electromagnetic jet printer station," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 18, no. 2, pp. 99–101, 1999.
- [73] E. Özkol, J. Ebert, K. Uibel, A. Wätjen, and R. Telle, "Development of high solid content aqueous 3Y-TZP suspensions for direct inkjet printing using a thermal inkjet printer," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 3, pp. 403–409, 2009.
- [74] R. Tomov, M. Krauz, J. Jewulski, S. Hopkins, J. Kluczowski, D. Glowacka, and B. Glowacki, "Direct ceramic inkjet printing of yttria-stabilized zirconia electrolyte layers for anode-supported solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 21, pp. 7160–7167, 2010.
- [75] J. Windle and B. Derby, "Ink jet printing of PZT aqueous ceramic suspensions," *Journal of materials science letters*, vol. 18, no. 2, pp. 87–90, 1999.
- [76] R. Noguera, M. Lejeune, and T. Chartier, "3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 12, pp. 2055–2059, 2005.
- [77] T. Wang and B. Derby, "Ink-jet printing and sintering of PZT," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 8, pp. 2053–2058, 2005.
- [78] S. Bathurst and S. Kim, "Printing of uniform PZT thin films for MEMS applications," *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, vol. 62, no. 1, pp. 227–230, 2013.
- [79] D. Kuscer, O. Noshchenko, H. Uršič, and B. Malič, "Piezoelectric properties of ink-jet-printed lead zirconate titanate thick films confirmed by piezoresponse force microscopy," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 9, pp. 2714–2717, 2013.
- [80] Y. Sakai, T. Futakuchi, and M. Adachi, "Preparation of BaTiO₃ thick films by inkjet printing on oxygen-plasma-modified substrates," *Japanese journal of applied physics*, vol. 45, no. 9S, p. 7247, 2006.

- [81] Z.-j. Zhou, Z.-f. Yang, and Q.-m. Yuan, "Barium titanate ceramic inks for continuous ink-jet printing synthesized by mechanical mixing and sol-gel methods," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 18, no. 1, pp. 150–154, 2008.
- [82] Q. Xiang, J. Evans, M. Edirisinghe, and P. Blazdell, "Solid freeforming of ceramics using a drop-on-demand jet printer," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B : Journal of Engineering Manufacture*, vol. 211, no. 3, pp. 211–214, 1997.
- [83] J. Park and J. Moon, "Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing," *Langmuir*, vol. 22, no. 8, pp. 3506–3513, 2006.
- [84] Y. Oh, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S.-N. Lee, and J. Kim, "Inkjet printing of Al_2O_3 dots, lines, and films : From uniform dots to uniform films," *Current Applied Physics*, vol. 11, no. 3, pp. S359–S363, 2011.
- [85] A. Soleimani-Gorgani, E. Bakhshandeh, and F. Najafi, "Effect of dispersant agents on morphology and optical–electrical properties of nano indium tin oxide ink-jet ink," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 12, pp. 2959–2966, 2014.
- [86] X. Zhao, J. Evans, M. Edirisinghe, and J. Song, "Ink-jet printing of ceramic pillar arrays," *Journal of materials science*, vol. 37, no. 10, pp. 1987–1992, 2002.
- [87] M.-s. Hwang, B.-y. Jeong, J. Moon, S.-K. Chun, and J. Kim, "Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 176, no. 14, pp. 1128–1131, 2011.
- [88] R. Dou, T. Wang, Y. Guo, and B. Derby, "Ink-jet printing of zirconia : coffee staining and line stability," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 11, pp. 3787–3792, 2011.
- [89] M. Zori and A. Soleimani-Gorgani, "Ink-jet printing of micro-emulsion TiO_2 nanoparticles ink on the surface of glass," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 4271–4277, 2012.
- [90] K. L. Juda, M. Woźniak, M. Mosiadz, S. C. Hopkins, B. A. Głowacki, and T. Janowski, "Superconducting properties of YBCO coated conductors produced by ink-jet printing," *Przegląd Elektrotechniczny*, vol. 88, pp. 161–163, 2012.
- [91] J. Kim, S.-I. Na, and H.-K. Kim, "Inkjet printing of transparent inznano conducting electrodes from nano-particle ink for printable organic photovoltaics," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 424–432, 2012.
- [92] J. Feys, B. Ghekiere, P. Lommens, S. C. Hopkins, P. Vermeir, M. Baecker, B. A. Glowacki, and I. Van Driessche, "Thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ patterns by chemical solution processing using ink-jet printing," in *MRS Proceedings*, vol. 1547, pp. 3–12, Cambridge Univ Press, 2013.

- [93] R. Von Hagen, M. Sneha, and S. Mathur, "Ink-jet printing of hollow SnO₂ nanospheres for gas sensing applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 4, pp. 1035–1040, 2014.
- [94] N. Sullivan, "Inkjet printing of dense and porous ceramic layers onto porous substrates for manufacture of ceramic electrochemical devices," 2014.
- [95] S. H. Cho, Y. J. Yoon, J.-H. Nam, K. Y. Cho, C.-Y. Kim, H. T. Kim, and J.-H. Kim, "Formation of hybrid magnetic films composed of Fe₃O₄ and epoxy resin by inkjet printing," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 26, no. 6, pp. 1565–1567, 2014.
- [96] V. Esposito, C. Gadea, J. Hjelm, D. Marani, Q. Hu, K. Agersted, S. Ramousse, and S. H. Jensen, "Fabrication of thin yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte layers by inkjet printing for high performing solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 89–95, 2015.
- [97] P. Gingter, A. Waetjen, M. Kramer, and R. Telle, "Functionally graded ceramic structures by direct thermal inkjet printing," *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 6, no. 2, pp. 119–124, 2015.
- [98] H.-M. Lee, J.-A. Jeong, S.-W. Choi, J. Kim, and H.-K. Kim, "Ti-doped in₂o₃ electrodes directly patterned using inkjet printing for liquid crystal devices," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 73, no. 3, pp. 531–535, 2015.
- [99] M. Bissannagari and J. Kim, "Inkjet printing of nzn-ferrite films and their magnetic properties," *Ceramics International*, vol. 41, no. 6, pp. 8023–8027, 2015.
- [100] R. Cherrington, D. J. Hughes, S. Senthilarasu, and V. Goodship, "Inkjet-printed tio₂ nanoparticles from aqueous solutions for dye-sensitized solar cells (dsscs)," *Energy Technology*, 2015.
- [101] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [102] J.-P. Jolivet and M. Henry, *De la solution à l'oxyde-condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes*. EDP Sciences, 2012.
- [103] Y. Bérubé and P. de Bruyn, "Adsorption at the rutile-solution interface : II. Model of the electrochemical double layer," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 28, no. 1, pp. 92–105, 1968.
- [104] J. Fripiat, J. Chaussidon, and A. Jelli, *Chimie-physique des phénomènes de surface : applications aux oxydes et aux silicates*. Masson, 1971.
- [105] I. Zeta-Meter, "Zeta-potential : A complete course in 5 minutes," 1997.
- [106] G. Fantozzi, S. Le Gallet, and J.-C. Nièpce, *Science & Technologies Céramiques*. EDP Sciences, 2009.

- [107] N. Stehr, "Residence time distribution in stirred ball mill and their effect on comminution," *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, vol. 18, pp. 73–83, 1984.
- [108] H. Weit and J. Schwedes, "Scale-up of power consumption in agitated ball mills," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 10, pp. 398–404, 1986.
- [109] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, and J. Shen, "Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions," *Journal of colloid and interface science*, vol. 336, no. 2, pp. 624–633, 2009.
- [110] M. Loginov, O. Larue, N. Lebovka, and E. Vorobiev, "Fluidity of highly concentrated kaolin suspensions : Influence of particle concentration and presence of dispersant," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 325, no. 1, pp. 64–71, 2008.
- [111] S. Mei, J. Yang, and J. M. Ferreira, "Comparison of dispersants performance in slip casting of cordierite-based glass-ceramics," *Ceramics international*, vol. 29, no. 7, pp. 785–791, 2003.
- [112] S. Mei, J. Yang, and J. M. Ferreira, "Effect of dispersant concentration on slip casting of cordierite-based glass ceramics," *Journal of colloid and interface science*, vol. 241, no. 2, pp. 417–421, 2001.
- [113] A. R. Boccaccini, D. H. Pearce, and P. A. Trusty, "Pressureless sintering and characterization of Al₂O₃-platelet-reinforced barium-magnesium aluminosilicate glass-ceramic composites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 28, no. 5, pp. 505–510, 1997.
- [114] A. Pohlmeier and S. Haber-Pohlmeier, "Ionization of short polymethacrylic acid : titration, DLS, and model calculations," *Journal of colloid and interface science*, vol. 273, no. 2, pp. 369–380, 2004.
- [115] J. Plank and B. Sachsenhauser, "Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 1–5, 2009.
- [116] P. R. Von Rittinger, *Lehrbuch der Aufbereitungs Kunde*. Ernst and Korn, 1867.
- [117] F. Kick, *Das Gesetz der proportionalen Widerstande und seine Anwendungen*. Leipzig, 1885.
- [118] F. Bond, "The third theorie of communiton," *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, vol. 193, p. 484, 1952.
- [119] P. Blazy, J. Yvon, and A.-A. Jdid, "Fragmentation : aspects théoriques," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 3050, pp. 1–14.

- [120] S. Breitung-Faes and A. Kwade, "Nano particle production in high-power-density mills," *Chemical engineering research and design*, vol. 86, no. 4, pp. 390–394, 2008.
- [121] A. Kwade and J. Schwedes, "Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills," *Powder Technology*, vol. 122, no. 2, pp. 109–121, 2002.
- [122] T. Tanaka, "A new concept applying a final fineness value to grinding mechanism - Grinding tests with frictional and impulsive force," *J. Chem. Eng. Jpn*, vol. 18, pp. 160–171, 1954.
- [123] H. Choi, W. Lee, and S. Kim, "Effect of grinding aids on the kinetics of fine grinding energy consumed of calcite powders by a stirred ball mill," *Advanced Powder Technology*, vol. 20, no. 4, pp. 350–354, 2009.
- [124] B. Joost and J. Schwedes, "Comminution of white fused alumina and wear of grinding beads in stirred media mills. pt. 1. the effect of the grinding chamber geometry and the hardness of the grinding beads on the grinding result," in *Ceramic Forum International*, vol. 73, pp. 365–371, 1996.
- [125] M. Becker and J. Schwedes, "Comminution of ceramics in stirred media mills and wear of grinding beads," *Powder Technology*, vol. 105, no. 1, pp. 374–381, 1999.
- [126] F. Stenger, S. Mende, J. Schwedes, and W. Peukert, "The influence of suspension properties on the grinding behavior of alumina particles in the submicron size range in stirred media mills," *Powder technology*, vol. 156, pp. 103–110, 2005.
- [127] M. He, Y. Wang, and E. Forssberg, "Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill," *Powder technology*, vol. 161, pp. 10–21, 2006.
- [128] D. Kiemle, R. Silverstein, and F. Webster, *Identification spectrométrique des composés organiques*. 2007.
- [129] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley Online Library, 1986.
- [130] D. Lee, R. Condrate Sr, and J. Reed, "Infrared spectral investigation of polyacrylate adsorption on alumina," *Journal of materials science*, vol. 31, no. 2, pp. 471–478, 1996.
- [131] F. Jones, J. Farrow, and W. Van Bronswijk, "An infrared study of a polyacrylate flocculant adsorbed on hematite," *Langmuir*, vol. 14, no. 22, pp. 6512–6517, 1998.
- [132] J. J. Taylor and W. M. Sigmund, "Adsorption of sodium polyacrylate in high solids loading calcium carbonate slurries," *Journal of colloid and interface science*, vol. 341, no. 2, pp. 298–302, 2010.

- [133] F. Tang, X. Huang, L. Wang, and J. Guo, "Infrared spectral studies of ammonium polyacrylate adsorbed on nano-zirconia powder surfaces," *Nanostructured materials*, vol. 11, no. 7, pp. 861–866, 1999.
- [134] F. Fantinel, J. Rieger, F. Molnar, and P. Hübler, "Complexation of polyacrylates by Ca^{2+} ions. Time-resolved studies using attenuated total reflectance Fourier transform infrared dialysis spectroscopy," *Langmuir*, vol. 20, no. 7, pp. 2539–2542, 2004.
- [135] D. L. Allara and R. G. Nuzzo, "Spontaneously organized molecular assemblies. 2. Quantitative infrared spectroscopic determination of equilibrium structures of solution-adsorbed n-alkanoic acids on an oxidized aluminum surface," *Langmuir*, vol. 1, no. 1, pp. 52–66, 1985.
- [136] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques partie 1 : frittage en phase solide," *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, no. AF6621, 2005.
- [137] G. Walther and L. Hench, "Dielectric breakdown of ceramics," *Physics of Electronic Ceramics*, 1971.
- [138] E. R. Lee, *Microdrop generation*, vol. 5. CRC press, 2002.
- [139] J. Dressler, "Two-dimensional, high flow, precisely controlled monodisperse drop source," tech. rep., Aero Propulsion and Power Directorate, Qright Laboratory, Air Force Materiel Command, 1993.
- [140] S. C. Porter and E. J. Woznicki, "Powdered polymer, pigment, plasticizer, surfactant," 1985.
- [141] D. Brotton, D. Campbell, R. Chylla, J. Debling, J. Gorbald, and T. Gorbald, "Fast-drying, radiofrequency-activatable inkjet inks and methods and systems for their use," 2006.
- [142] O. Brand, G. K. Fedder, C. Hierold, O. Tabata, J. G. Korvink, P. J. Smith, and D.-Y. Shin, *Inkjet-based micromanufacturing*. John Wiley & Sons, 2012.
- [143] DGA, "Étude de la mise en forme de condensateurs céramiques de puissance pour applications militaires par une technique d'impression jet d'encre (capajet)." Contrat de recherche Num. 2008.34.0009.00000000, 2007.
- [144] H. Scheffe, "Experiments with mixtures," *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, pp. 344–360, 1958.
- [145] H. Scheffe, "The simplex-centroid design for experiments with mixtures," *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, pp. 235–263, 1963.
- [146] I. Kurotori, "Experiments with mixtures of components having lower bounds," *Industrial Quality Control*, vol. 22, no. 11, pp. 592–596, 1966.

- [147] J. A. Cornell, "Some comments on designs for Cox's mixture polynomial," *Technometrics*, vol. 17, no. 1, pp. 25–35, 1975.
- [148] T. Shield, D. Bogy, and F. Talke, "Drop formation by dot ink-jet nozzles : A comparison of experiment and numerical simulation," *IBM Journal of Research and Development*, vol. 31, no. 1, pp. 96–110, 1987.
- [149] J. M. Snyder, C. J. Reader, and C. R. Hegedus, "The art of breaking bubbles."
- [150] C. Treiner, "Les secrets des mousses," *Découverte*, vol. 332, pp. 24–31, 2005.
- [151] E. C. Galgoci, S. Y. Chan, and K. Yacoub, "Innovative molecular defoamer technology," *Air Products and Chemicals, Inc., Pub*, no. 120-05, pp. 1–19, 2004.
- [152] Y. O. Popov, "Evaporative deposition patterns revisited : Spatial dimensions of the deposit," *Physical review E*, vol. 71, pp. 1–17, 2005.
- [153] C. Andrieu, D. A. Beysens, V. S. Nikolayev, and Y. Pomeau, "Coalescence of sessile drops," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 453, pp. 427–438, 2002.
- [154] H. Hu and R. G. Larson, "Evaporation of a sessile droplet on a substrate," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 1334–1344, 2002.
- [155] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, "Capillarity flow as the cause of ring stains from dried liquid drops," *Nature*, vol. 389, pp. 827–829, 1997.
- [156] P. Yunker, *Coffee-rings and glasses : colloids out of equilibrium*. PhD thesis, Université de Pennsylvanie, 2012.
- [157] L. Schwartz, D. Weidner, and R. Eley, "An analysis of the effect of surfactant on the leveling behavior of a thin liquid coating layer," *Langmuir*, vol. 11, no. 10, pp. 3690–3693, 1995.
- [158] L. Shmuylovich, A. Q. Shen, and H. A. Stone, "Surface morphology of drying latex films : multiple ring formation," *Langmuir*, vol. 18, no. 9, pp. 3441–3445, 2002.
- [159] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, "Contact line deposits in an evaporating drop," *Physical review E*, vol. 62, pp. 756–765, 2000.
- [160] B. Derby and N. Reis, "Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions," *MRS bulletin*, vol. 28, no. 11, pp. 815–818, 2003.
- [161] P. J. Smith, D.-Y. Shin, J. E. Stringer, and B. Derby, "Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns," *Journal of Materials Science*, vol. 41, pp. 4153–4158, 2006.
- [162] J. Stringer and B. Derby, "Limits to feature size and resolution in ink jet printing," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 913–918, 2009.

- [163] D. Soltman and V. Subramanian, "Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect," *Langmuir*, vol. 24, pp. 2224–2231, 2008.
- [164] M. Smoluchowski, "Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen," 1917.
- [165] R. W. O'Brien and L. R. White, "Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics*, vol. 74, pp. 1607–1626, 1978.
- [166] M. Instrument, "Measuring zeta potential – laser Doppler electrophoresis."
- [167] P. Coussot and C. Ancey, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. EDP Science, 1999.
- [168] D. M. Allen, "Mean square error of prediction as a criterion for selecting variables," *Technometrics*, vol. 13, no. 3, pp. 469–475, 1971.
- [169] R. Noguera, M. Lejeune, T. Chartier, and M. Oudjedi, "Procédé et dispositif de fabrication d'un composant multimatériau tridimensionnel par impression du type jet d'encre," 08 2003.
- [170] S. Bradbury and B. Bracegirdle, *Introduction to light microscopy. RMS Microscopy Handbooks, 42*. Oxford, UK. : Bios Scientific publishers, 1998.
- [171] P. Léna and A. Blanchard, *Lumière : une introduction aux phénomènes optiques*. InterEditions, 1990.
- [172] C. Bréluzeau, *Étude de techniques d'interférométrie optique pour la profilométrie 3D rapide haute résolution de surfaces microscopiques et macroscopiques*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2003.
- [173] A. Benatmane, *Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semi-conducteurs et optiques*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2002.
- [174] K. Creath, "Phase-measurement interferometry techniques," *Progress in optics*, vol. 26, no. 26, pp. 349–393, 1988.
- [175] P. Hariharan, B. Oreb, and T. Eiju, "Digital phase-shifting interferometry : a simple error-compensating phase calculation algorithm," *Applied optics*, vol. 26, no. 13, pp. 2504–2506, 1987.
- [176] P. Carré, "Installation et utilisation du comparateur photoélectrique et interférentiel du bureau international des poids et mesures," *Metrologia*, vol. 2, no. 1, p. 13, 1966.
- [177] C. Bréluzeau, A. Bosseboeuf, S. Petitgrand, *et al.*, "Revue des méthodes de démodulation de phase pour la microscopie interférométrique et développements récents," in *MajecSTIC 2005 : Manifestation des Jeunes Chercheurs francophones dans les domaines des STIC*, pp. 3–18, 2005.

- [178] M. Lequine and C. Amra, *De l'Optique électromagnétique à l'Interférométrie. Concepts et Illustrations.* 2003.

Annexes

CONFIDENTIEL

Annexe 1 : description du broyeur par attrition Mini- cer

Un broyeur est une machine conçue pour réduire la taille des particules constituant une poudre par action mécanique. Un broyeur par attrition utilise la transmission de l'énergie de micro-billes, mises en mouvement par un arbre agitateur, aux particules afin de les fragmenter en particules plus petites (voir section 3.2.2.2 pour plus de détails). Le broyeur par attrition utilisé au cours des ces travaux opère en passages multiples. Il s'agit d'un Minicer (Netzsch), dont le schéma est présenté à la figure A.1.

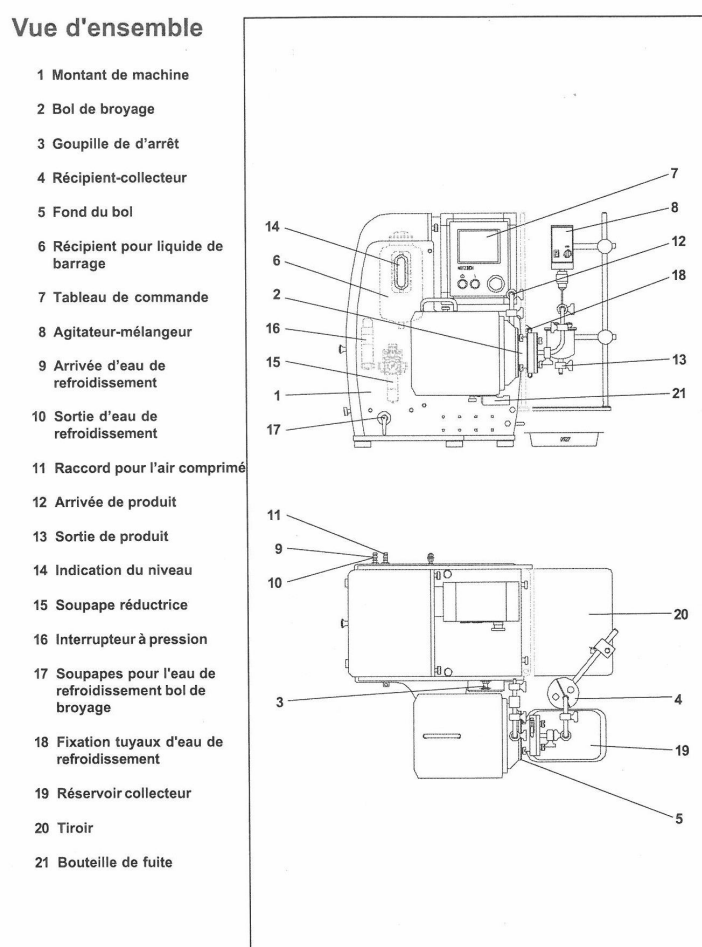


FIGURE A.1 – Schéma du broyeur Minicer (d'après la documentation technique correspondante).

La suspension circule entre la cuve de broyage (bol de broyage, n°2 figure A.1) et la cuve de remplissage (réservoir collecteur, n°19 figure A.1) grâce à une pompe péristaltique fonctionnant de 50 à 200 tr/min. Un capteur de pression est installé à l'entrée de la cuve de broyage (160 mL), en sortie de pompe. La pression maximale admissible est de 1,5 bar.

Cette pression ne doit pas être dépassée afin d'éviter les fuites, notamment le passage de la suspension vers le moteur de la machine.

La vitesse de rotation de l'arbre agitateur de la cuve de broyage peut prendre une valeur comprise entre 1000 et 4200 tr/min. Cette arbre agitateur peut entraîner un volume apparent de billes de 87,5 % du volume de la cuve au maximum (volume réel de 64,8 % du volume de la cuve). Les billes de broyage sont contenues dans la cuve par une cartouche tamis en acier inoxydable d'une ouverture de 200 μm . La taille des billes ne peut donc pas être inférieure à 200 μm .

La température de la suspension est contrôlée par un thermocouple placé en aval de la cuve de broyage. Le broyeur peut être programmé pour s'arrêter automatiquement si la température dépasse une température critique. Dans le cadre de cette étude, la température a été régulé à 20 ± 1 °C, avec une température maximale admissible de 30 °C. Cette température maximale a été choisie afin de ne pas provoquer l'arrêt de la machine lors des premières minutes de broyage au cours desquels le liquide réfrigérant n'a pas encore atteint sa température de consigne. La température est régulée par un cryostat (*Unichiller UC022, Huber*). Le liquide réfrigérant (eau courante) circule dans la double paroi de la cuve de broyage. Il est aussi possible de faire circuler ce liquide dans la double paroi de la cuve de remplissage. La température du liquide réfrigérant doit être adaptée en fonction de la masse de billes, de la viscosité de la suspension et de la vitesse de rotation de l'arbre agitateur. En effet, une masse de billes, une viscosité ou une vitesse de rotation plus importantes entraînent une augmentation de la puissance et donc un échauffement de la suspension plus grand.

Un liquide de barrage mis sous pression à travers une interface avec l'air comprimé du laboratoire accueillant la machine (pression d'air ajustée à 4 bar) sert d'une part de lubrifiant et de liquide caloporteur pour la garniture céramique, et d'autre part à instaurer une pression côté moteur de la garniture céramique. Des micro-fuites du liquide de barrage vers la suspension pouvant avoir lieu, le liquide de barrage doit être compatible avec la suspension et posséder un point d'ébullition largement supérieur à la température maximale admissible. Dans le cas de suspensions aqueuses, l'eau osmosée ne peut être utilisée à cause de son faible pouvoir lubrifiant et de sa haute capacité corrosive. L'eau courante lui est alors préférée. Les pollutions au liquide de barrage de la suspension peuvent atteindre 0,5 % en volume en fonction de la masse de billes, de la viscosité de la suspension, de la vitesse de rotation de l'arbre agitateur et de l'énergie à atteindre.

L'utilisation d'un broyeur à billes agitées en mode passages multiples a l'avantage, comparé aux autres modes, de permettre des prélèvements durant le broyage ainsi que des mesures *in situ* de certaines propriétés (pH et conductivité). Ces prélèvements et mesures sont réalisés directement dans la cuve de remplissage. Le pH et la conductivité ionique sont mesurés par deux sondes plongées dans la suspension située dans la cuve de

remplissage. La sonde de pH est une sonde à électrolyte solide. Un électrolyte solide est préféré à un électrolyte liquide pour l'absence de pollution de la suspension par l'électrolyte au cours du broyage. En effet, un broyage peut durer jusqu'à 6h suivant les conditions, ce qui rend la fuite de l'électrolyte relativement importante sur cette durée comparé à une mesure ponctuelle. Les sondes sont calibrées à l'aide d'un multimètre *Crison MM41*. Ce multimètre permet aussi de réaliser des mesures en continu (une mesure toutes les 10 secondes). Le pH et la conductivité de la suspensions sont deux paramètres importants qui renseignent notamment sur les phénomènes d'hydrolyse de la poudre pendant le broyage.

La cuve de broyage est revêtue de carbure de silicium et l'arbre agitateur est en nitrure de silicium. Ces matériaux de très haute résistance mécanique permettent de minimiser les pollutions. Le tamis de séparation, la cuve de remplissage et les tuyauteries où circule la suspension sont en acier inoxydable. L'étanchéité entre les différentes pièces est assurée par des joints en téflon.

Le broyeur fonctionne en terme d'énergie transmise à la suspension. L'énergie consommée est en effet un très bon paramètre pour comparer différents paramètres de broyage [107, 108]. L'énergie transmise à la suspension est considérée comme étant l'énergie consommée par le broyeur en charge à laquelle est retranchée l'énergie consommée par le broyeur à vide à la même vitesse. Généralement, afin de pouvoir comparer différents travaux entre eux, l'énergie consommée est normalisée par la masse de poudre à broyer : on parle alors d'énergie massique.

Lorsque des prélèvements sont réalisés au cours du broyage, la masse de poudre à broyer diminue. Il faut donc réajuster les valeurs d'énergie afin d'atteindre une énergie massique correcte. Il est donc possible de passer de l'énergie dépensée et mesurée par le broyeur à une énergie massique selon la suite :

$$\begin{cases} E_0 = 0 \\ E_{i+1} = c_v \rho_p V_{s_i} (E_{m_{i+1}} - E_{m_i}) + E_i \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Avec E l'énergie totale dépensée (J), E_m l'énergie massique totale (J/kg), c_v le pourcentage volumique en poudre (%vol.), ρ_p la masse volumique de la poudre (kg/m³) et V_s le volume de la suspension (m³). Les indices i et $i + 1$ correspondent au numéro de l'échantillon en considérant que l'indice 0 correspond au début du broyage.

Annexe 2 : mesure du potentiel zêta

Mesure par acoustophorèse

Dans une suspension soumise à un champ électrique alternatif de haute fréquence, s'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le solvant, le déplacement des particules chargées engendre un mouvement oscillatoire (déformation périodique de la double couche), qui produit une onde acoustique de même fréquence que le champ appliqué. Cette onde développe une amplitude acoustique, appelée amplitude sonore électrocinétique ESA (*Electrokinetic Sonic Amplitude*) qui est fonction des charges déplacées, et qui correspond à la variation de pression acoustique générée par les particules par unité de force du champ électrique. Le signal ESA ainsi mesuré représente la somme de toutes les contributions des ondes individuelles de chaque particule. L'amplitude de l'onde acoustique créée par une particule est proportionnelle à sa vitesse de déplacement, donc à sa mobilité dynamique, et par application de la relation de SMOLUCHOWSKI [164] à son potentiel zêta :

$$ESA = \frac{C_v \Delta \rho \epsilon c}{\eta} \zeta \quad (\text{A.2})$$

Avec C_v la concentration volumique en poudre (%), $\Delta \rho$ la différence de densité entre le solide et le liquide (kg/m^{-3}), η la viscosité du milieu (Pa.s), ϵ la constante diélectrique du milieu et c la vitesse du son dans le milieu (m/s).

L'acoustophoromètre utilisé est l'acoustosizer IIs (Colloidal Dynamics, États-Unis). Il possède, en plus de la sonde ESA, une sonde de pH et une sonde de conductivité. La mesure du signal ESA est réalisée pour 13 fréquences entre 1 et 18 MHz.

Mesure par couplage électrophorèse / vélocimétrie laser Doppler

Lorsqu'une particule chargée est en suspension dans une solution électrolytique (contenant des ions), la distribution spatiale des espèces chargées à son voisinage est perturbée et forme une double couche électrique. Les ions au sein de la couche de Stern peuvent être considérés comme immobiles par rapport à la particule. Lorsqu'une telle particule est soumise à un champ électrique, les ions de la couche de Stern se déplacent avec la particule, ce qui revient à considérer une particule rigide fictive dont le rayon inclut la couche de Stern et de potentiel de surface zêta. Quant à eux, les ions localisés dans la couche diffuse affectent le déplacement de la particule. En effet, les contre-ions sont soumis à une force d'attraction électrostatique de sens opposé, ce qui conduira à une déformation de la double couche. La vitesse de la particule sous l'effet du champ électrique est directement reliée à son potentiel de surface, c'est-à-dire au potentiel zêta par la loi d'OBRIEN et

WHITE [165]. Ainsi, la mesure de la vitesse de la particule permet de calculer le potentiel zêta.

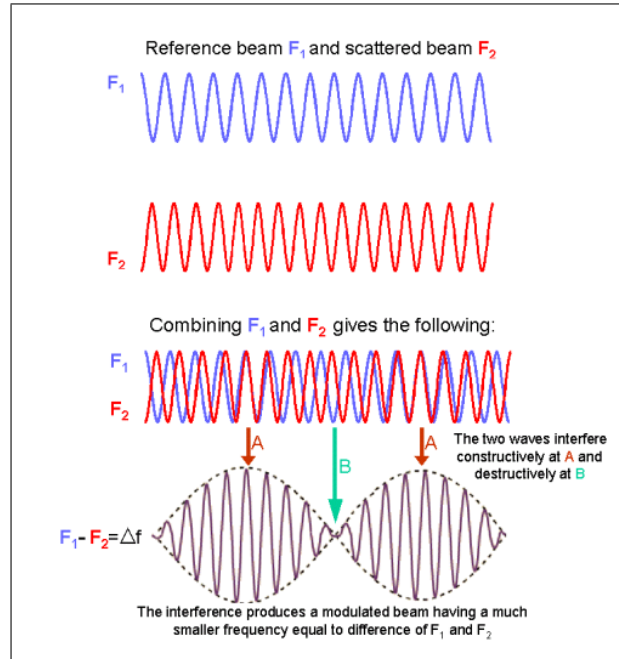


FIGURE A.2 – Formation d'interférences par recombinaison des faisceaux diffusé (F_1) et de référence (F_2) [166].

Lorsqu'un faisceau laser est dirigé vers une particule en suspension dans un fluide, il est diffusé par la particule et sa fréquence est modifiée si la particule est en mouvement : il s'agit de l'effet DOPPLER. Il est possible d'exploiter ce phénomène afin de déterminer la vitesse de la particule. Un faisceau laser initial de fréquence connue est divisé en deux faisceaux cohérents par un système optique. Un des faisceaux traverse la cellule de mesure soumise à un champ électrique et voit donc sa fréquence modifiée lors de sa diffusion par les particules. Les faisceaux sont ensuite recombinaison après un chemin optique similaire afin de former des franges d'interférences (figure A.2). L'analyse des franges d'interférence permet de déterminer la vitesse des particules. Cette vitesse permet de calculer de la mobilité électrophorétique des particules et cette mobilité est liée au potentiel zêta à travers l'équation de HENRY :

$$U_E = \frac{2\epsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (\text{A.3})$$

Avec U_E la mobilité électrophorétique des particules ($\text{m}^2/\text{V}/\text{s}$), ϵ la constante diélectrique du milieu, ζ le potentiel zêta des particules (V), $f(ka)$ la fonction de Henry et η la viscosité du milieu (Pa.s). La fonction de Henry prend des valeurs comprises entre 1 et 1,5.

Afin de percevoir le faisceau laser de mesure, il faut que la suspension soit claire. Pour cela, des taux de charge en poudre de l'ordre de 0,01 %vol. sont nécessaires. Ainsi, lors de la mesure du potentiel zêta par électrophorèse, la suspension est diluée jusqu'à atteindre un taux de charge de 0,03 %vol. pour lequel l'éclaircissement est suffisant.

Annexe 3 : mesures rhéologiques

Écoulement d'un fluide

La rhéologie est un domaine des sciences concernant l'étude d'un fluide en mouvement. Les liaisons intermoléculaires donnant sa cohérence au fluide sont des liaisons faibles : le fluide subit donc d'importantes déformations lorsqu'il subit une contrainte. Contrairement aux solides élastiques, un fluide ne retrouve pas sa forme initiale après l'arrêt de l'application de la contrainte. La viscosité (dynamique) d'un fluide est définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement par le taux de cisaillement. La viscosité cinématique d'un fluide est égal au produit de sa viscosité dynamique par sa masse volumique.

Un fluide est dit newtonien si sa viscosité est constante quelle que soit la valeur de la contrainte appliquée. Pour certains fluides, appelés fluides rhéofluidifiants, la viscosité est d'autant plus faible que la contrainte est forte. D'autres encore possèdent une viscosité d'autant plus forte que la contrainte est importante : ce sont les fluides rhéoépaississants. L'eau est l'exemple typique des fluides newtoniens. Les suspensions colloïdales présentent généralement un caractère rhéofluidifiant. Cependant, pour les suspensions très concentrées (au-dessus de 30 % en fraction volumique), un caractère rhéoépaississant peut être observé, lié à un changement important de la structure de la suspension.

Il existe aussi des fluides se comportant comme des solides jusqu'à une certaine contrainte, appelée contrainte seuil, à partir de laquelle le fluide s'écoule. Ces fluides sont appelés fluides à seuil. Certains fluides sont viscoélastiques, c'est-à-dire qu'ils possèdent un domaine de contrainte dans lequel ils se comportent comme des solides élastiques et un autre domaine comme un fluide.

Les rhéogrammes des différents types de fluides sont donnés figure [A.3](#).

Les fluides à seuil ne se comportent pas obligatoirement comme des fluides newtoniens une fois dépassé la contrainte seuil. Pour tous les fluides non newtoniens, dont la viscosité ne peut être mesurée à n'importe quelle valeur de contrainte, il est nécessaire de déterminer des modèles d'écoulement afin de discerner les fluides entre eux.

D'un point de vue global, le modèle d'Herschel Bulkley est intéressant :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (\text{A.4})$$

Avec τ la contrainte de cisaillement (Pa), τ_0 la contrainte seuil (Pa), K et n deux facteurs d'ajustement du modèle ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n}$ et sans unité respectivement) et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement (s^{-1}). Ce modèle permet de rendre compte des phénomènes de seuil via la contrainte seuil et des effets rhéoépaississants ($n > 1$) ou rhéofluidifiant ($n < 1$). Les facteurs d'ajustement K et n n'ont pas de réalité physique.

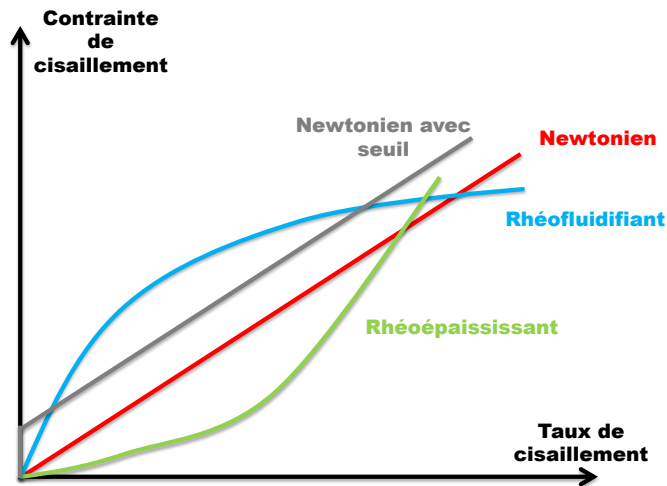


FIGURE A.3 – Rhéogramme de fluides newtoniens, rhéofluidifiants, rhéoépaississants et newtoniens avec seuil.

Protocole de mesure de la viscosité

Le rhéomètre utilisé au cours de cette étude est un ARG2 de TA Instruments. Ce rhéomètre permet de travailler soit en contrainte imposée, soit en taux de cisaillement imposé. Les géométries utilisables sont cône-plan, plan-plan et cylindres coaxiaux. Le rhéomètre à cylindres coaxiaux est constitué de deux cylindres coaxiaux en rotation relative. L'échantillon est disposé entre les cylindres. Cette géométrie a été écartée car elle demande un volume important d'échantillon et son utilisation peut être rendue difficile à cause de la présence de bulles d'air lors du remplissage.

Le rhéomètre à géométrie plan-plan est constitué de deux plans coaxiaux (généralement des disques) en rotation relative, disposés à une distance H l'un de l'autre. L'échantillon est disposé entre les deux plans de manière à remplir complètement l'espace. Avec cette géométrie, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}(r)$ et la contrainte de cisaillement $\tau(\dot{\gamma}_R)$ sont [167] :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega r}{H} \quad (\text{A.5}) \quad \tau(\dot{\gamma}_R) = \frac{3C}{2\pi R^3} + \frac{\dot{\gamma}_R}{2\pi R^3} \frac{dC}{d\dot{\gamma}_R} \quad (\text{A.6})$$

Avec Ω la vitesse de rotation de la géométrie (s^{-1}), r la distance par rapport à l'axe de révolution des plans (m) et R le rayon du cône (m). Le taux de cisaillement n'est donc pas constant dans tout le volume de l'échantillon et varie en fonction de la distance au centre de révolution.

Il est possible de s'affranchir de cette contribution sur le taux de cisaillement en utilisant un cône à la place du plan supérieur (géométrie cône-plan). Si l'angle α du cône est faible ($< 5^\circ$), le système est localement équivalent à deux plans en translation relative.

Du fait de la variation de hauteur due à l'angle du cône, le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement deviennent :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega r}{h(r)} = \frac{\Omega r}{r \tan \alpha} = \frac{\Omega}{\tan \alpha} \quad (\text{A.7})$$

$$\tau = \frac{3C}{2\pi R^3} \quad (\text{A.8})$$

Avec $h(r)$ la hauteur entre le plan et le cône à une distance r du centre de révolution (m). Le taux de cisaillement est donc constant dans tout le volume de l'échantillon.

La géométrie utilisée dans cette étude est une géométrie cône-plan. Le cône est un cône en aluminium de 4 cm de diamètre et de 2° d'angle avec une troncature à la pointe de $52 \mu\text{m}$.

Afin de modéliser le rhéogramme des échantillons, la mesure du couple $(\tau, \dot{\gamma})$ doit être réalisée en plusieurs points. 20 mesures sont effectuées pour des contraintes de cisaillement espacées linéairement pour des valeurs croissantes de taux de cisaillement comprises entre 100 et 3000 s^{-1} . Pour chaque point expérimental, l'appareil réalise une mesure toutes les 10 secondes. Dès que trois mesures consécutives possèdent un écart inférieur à 5 %, le point expérimental est supposé correct. Si, au bout d'une minute, ce critère de stabilité n'est pas atteint, le point expérimental est abandonné. Le rhéomètre a été asservi en contrainte de cisaillement car cet asservissement présente de meilleurs résultats que l'asservissement en taux de cisaillement (figure A.4).

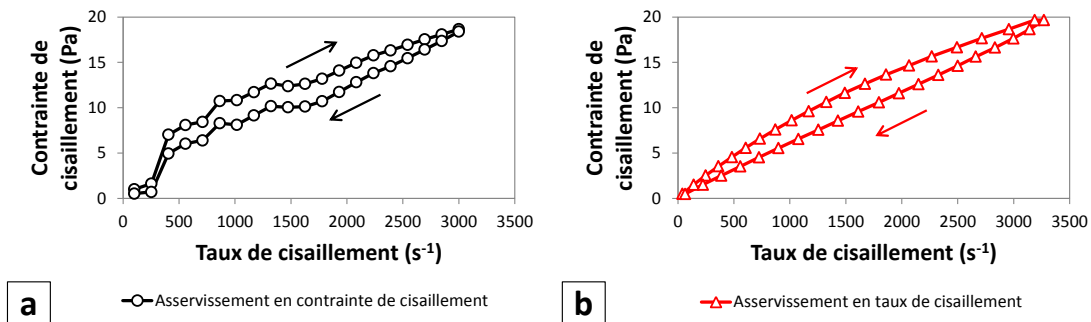


FIGURE A.4 – Rhéogramme d'une suspension chargée à 20 %vol. lors d'un asservissement en contrainte de cisaillement (a) et d'un asservissement en taux de cisaillement (b). Les flèches représentent le sens de la mesure.

En effet, lors de l'asservissement en taux de cisaillement, la courbe subit un accident vers 500 s^{-1} qui n'est pas présent lors de l'asservissement en contrainte de cisaillement. Cette accident empêche la modélisation de la mesure par le modèle d'Herschel Bulkley. L'asservissement en contrainte de cisaillement est donc préféré.

Pour chaque série de mesures, un modèle d'Herschel Bulkley est utilisé pour modéliser l'écoulement. Ce modèle est ajusté par minimisation de la somme des carrés des écarts sur chaque point expérimental.

Annexe 4 : taux de dispersant adsorbé et lavage de la poudre

Taux de dispersant adsorbé

Lorsqu'une poudre est mise en contact avec une solution de solvant et de dispersant, elle s'hydrolyse et le dispersant tend à s'adsorber à la surface des particules de la poudre s'il y a affinité chimique. Cependant, dans la majorité des cas, l'adsorption du dispersant n'est jamais totale et certaines molécules restent en solution. Il est alors utile de déterminer quelle teneur en dispersant est adsorbée, car seule cette teneur augmente la stabilité de la suspension, le dispersant non adsorbé pouvant parfois même diminuer cette stabilité.

Une des façon de mesurer le taux de dispersant adsorbé est de réaliser des mesures avant et après calcination de la poudre, en suivant le protocole de mesure présenté à la figure A.5.

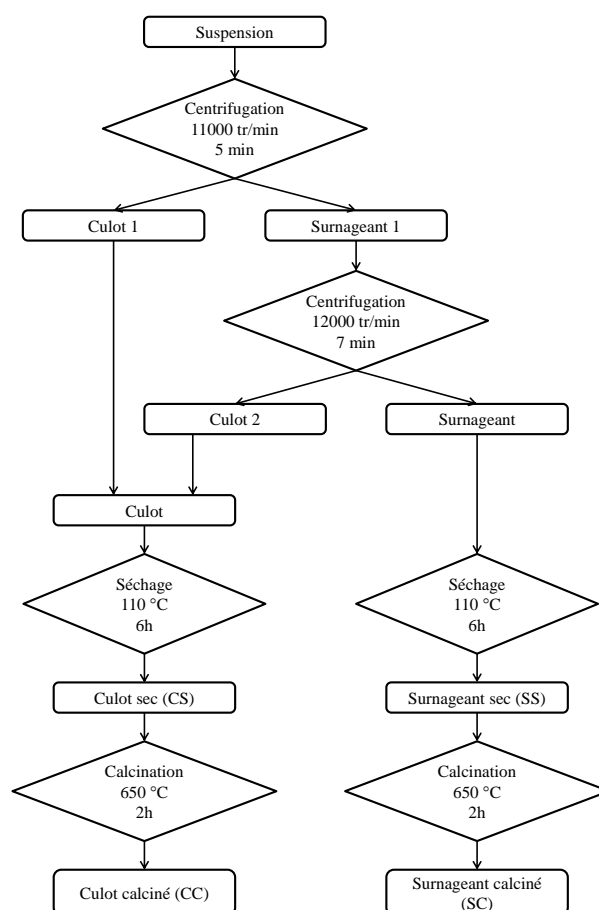


FIGURE A.5 – Protocole opératoire de la mesure par calcination du taux de dispersant adsorbé.

Il est possible de remonter à la quantité de dispersant adsorbé à partir du protocole

de la figure A.5 selon l'une ou l'autre des deux équations suivantes :

$$Disp_{ads} = \frac{CS - CC}{CC} \quad (A.9)$$

$$Disp_{ads} = Disp_{intro} - Disp_{non-ads} = Disp_{intro} - \frac{SS - SC}{CC} \quad (A.10)$$

Avec $Disp_{ads}$, $Disp_{intro}$ et $Disp_{non-ads}$ le taux de dispersant adsorbé, introduit et non adsorbé respectivement (%mass/poudre) et CS , CC , SS et SC les masses de culot sec, culot calciné, surnageant sec et surnageant calciné respectivement (kg).

Centrifugation et lavage

La centrifugation des suspensions s'effectue selon le protocole déterminé à la figure A.5 qui sera alors arrêté avant l'étape de séchage des échantillons. Dans le cas du lavage de la poudre, la suspension est centrifugée, le surnageant conservé puis le culot remis en suspension dans de l'eau à une teneur de 20 % volumique. Cette nouvelle suspension est mise sous agitation sur des rouleaux agitateurs pendant une heure, puis elle est centrifugée. Le surnageant et le culot récupérés sont les produits du lavage 1. Autant de lavages que nécessaire sont réalisés afin de désorber les espèces chimiques ré-adsorbées par la suspension initiale. Le nombre de lavages nécessaires a été déterminé par la mesure de la conductivité ionique des surnageants (figure A.6).

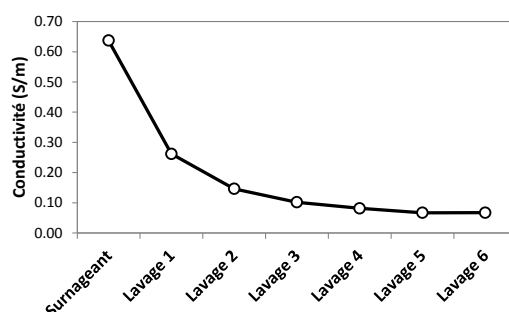


FIGURE A.6 – Évolution de la conductivité ionique des surnageants de suspensions mères au cours des lavages successifs.

Lorsque la conductivité ne chute plus significativement d'un lavage à l'autre, les espèces ré-adsorbées ont été complètement désorbées et récupérées dans les surnageants successifs. La différence de conductivité mesurée entre les surnageants des lavages 5 et 6 est inférieure à 5 % (figure A.6). Par conséquent, cinq lavages, soit six surnageants au total, sont nécessaires pour déterminer la teneur des espèces ré-adsorbées. Les surnageants sont ensuite mélangés en égale proportion, puis la concentration des éléments chimiques est déterminée par ICP. Le mélange des surnageants entraînant une dilution des éléments

présents dans chacun d'entre eux, la concentration finale mesurée par ICP est multipliée par un facteur 6, correspondant au nombre d'échantillon mélangés. En effet, la relation liant la concentration d'un élément ré-adsorbé mesurée $C_f^{mesurée}$ et réelle $C_f^{réelle}$ est :

$$C_f^{mesurée} = \frac{n_f}{V_f} = \frac{\sum_{i=0}^5 C_i V}{6V} = \frac{1}{6} \sum_{i=0}^5 C_i = \frac{1}{6} C_f^{réelle} \quad (\text{A.11})$$

Avec n_f la quantité de matière de l'élément (mol), V_f le volume total du mélange des produits de lavages (m^3), V le volume individuel des surnageants de lavage (m^3), C_i la concentration molaire de l'élément dans le i^e surnageant de lavage, avec $i = 0$ pour le surnageant initial (mol/m^3).

Annexe 5 : mesure de la tension de claquage d'une pastille de poudre

La tension de claquage est la tension minimale nécessaire à appliquer à un matériau pour le rendre conducteur. Pour la mesurer, il faut appliquer une tension électrique sur une face d'une pastille de matériau et augmenter cette tension jusqu'à ce que la face opposée reçoive une charge électrique. La tension de claquage est fortement dépendante de l'épaisseur de la pastille et il convient donc de comparer les résultats de mesure en divisant cette tension par l'épaisseur. Le résultat de cette opération est appelé rigidité diélectrique. Les mesures de tension de claquage ont été effectuées par la société Eurofarad, spécialisée dans la conception et la fabrication de composants passifs. Chaque pastille est métallisée et frittée à 850 °C puis disposée sur une électrode inférieure plane alors qu'une électrode supérieure de type piston est installée au centre de la face supérieure de la pastille (figure A.7). L'ensemble est ensuite noyé dans un fluide isolant, puis la tension aux bornes des électrodes est augmentée progressivement jusqu'à atteindre le phénomène de claquage.

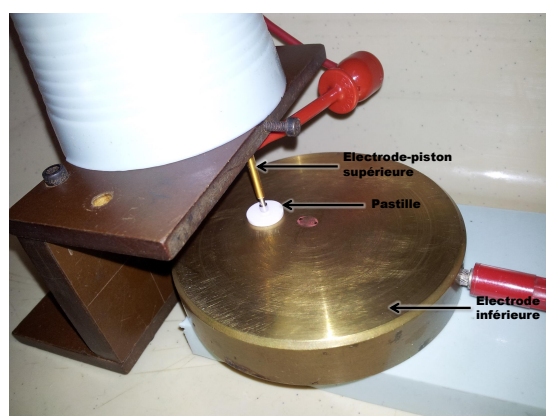


FIGURE A.7 – Montage de mesure de la tension de claquage d'une pastille.

Annexe 6 : mesure de la tension de surface et du taux de sédimentation d'une suspension

La tension de surface et le taux de sédimentation des suspensions sont mesurés sur la même machine, le DCAT11 (Dataphysics).

Tension de surface

Dans un liquide, toutes les molécules exercent une force attractive de Van der Waals sur chacune des autres. Cette force, d'autant plus importante que la distance est faible, donne la cohésion au liquide en empêchant les molécules de trop s'éloigner. Au cœur du liquide, pour une molécule donnée, les forces attractives s'annulent car la molécule est entourée de façon homogène. Lorsqu'une molécule se situe à la surface du liquide, la résultante des forces attractives est non nulle et est dirigée vers le liquide, car aucune molécule hors du liquide n'attire celle située à la surface. C'est cette résultante qui donne une certaine tension à la surface d'un liquide, appelée tension de surface. Cette tension de surface s'oppose à toute augmentation de la surface et, plus cette tension est élevée, plus il faut apporter d'énergie pour augmenter la surface.

La méthode utilisée dans ces travaux pour mesurer la tension de surface est la méthode de la plaque de WILHELMY. Cette méthode consiste à plonger partiellement une lame (parallélépipède peu épais) dans le liquide dont on cherche la tension de surface, puis de la remonter légèrement et de mesurer la force qui s'exerce sur la plaque. La tension de surface peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$\gamma = \frac{F}{2(L + d)} \quad (\text{A.12})$$

Avec γ la tension de surface du liquide (N/m), F la force qui s'exerce sur la lame par le liquide (N), L et d la longueur et l'épaisseur de la lame respectivement (m). Le dénominateur de l'équation [A.12](#) correspond à la longueur de la ligne de contact triple lame – liquide – gaz. Pour que la mesure soit correcte, il faut que l'angle de contact du liquide sur la lame soit très proche de 0 (mouillage parfait). Pour cela, la lame est en platine irridié, connu pour le très bon mouillage sur de nombreux liquides, et elle est nettoyée par calcination afin d'enlever toutes les impuretés. La force F est mesurée par une microbalance pesant la lame. Le poids de la lame à vide est retranché à la force mesurée. La mesure est prise en continu après extraction de la lame jusqu'à la stabilisation de la valeur de la tension de surface.

Taux de sédimentation

Le taux de sédimentation d'une suspension est la teneur massique en poudre qui a sédimenté (qui se trouve au fond du flacon) au bout d'un temps donné. Sauf cas particulier, le phénomène de sédimentation est généralement à éviter et, plus le taux de sédimentation est élevé, moins la suspension est stable.

La méthode utilisée dans ces travaux pour mesurer le taux de sédimentation est la pesée. Un cône creux dont les dimensions sont connues est pendu à une tige et introduit dans la suspension à une profondeur donnée. Ce cône est relié à une microbalance qui mesure la masse des particules se déposant sur le cône (figure A.8). En supposant que les particules se meuvent uniquement verticalement, sous l'effet de la gravité, alors il est possible de calculer la masse de particules sédimentables, c'est-à-dire au dessus du cône. Il suffit alors de diviser la masse mesurée par la masse sédimentable pour obtenir le taux de sédimentation à un instant donné, selon le calcul suivant :

$$Sed(t) = \frac{m(t)}{\frac{\pi}{4} \rho_p C_v \left[\left(h_i - \frac{2}{3} h_c \right) d_c^2 - h_i d_t^2 \right]} \quad (\text{A.13})$$

Avec $Sed(t)$ le taux de sédimentation à un instant t (%mass.), $m(t)$ la masse sédimentée mesurée (kg), ρ_p la masse volumique des particules (kg/m³), C_v la concentration volumique en poudre dans la suspension (%vol.), h_i la hauteur d'immersion du cône (m), h_c la hauteur du cône (m), d_c le diamètre du cône (m) et d_t le diamètre de la tige (m).

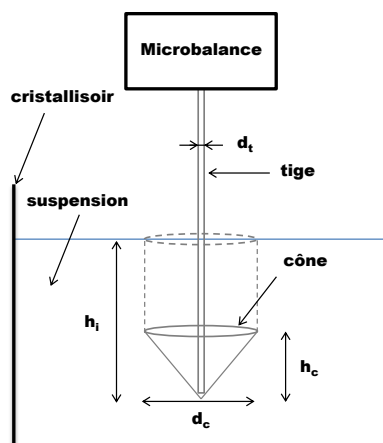


FIGURE A.8 – Montage de mesure du taux de sédimentation.

Des mesures successives permettent de suivre l'évolution du taux de sédimentation au cours du temps. Dans nos études sur la stabilité des suspensions et des encres, une mesure est effectuée toutes les 30 secondes pendant 10 heures.

Annexe 7 : construction d'un plan de mélanges à quatre constituants et analyses mathématique et statistique

Détermination de la zone d'étude

Dans un mélange, la somme des proportions des constituants est égale à l'unité :

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (\text{A.14})$$

Avec q le nombre de constituants et x_i la proportion du constituant i . Les proportions peuvent être des pourcentages volumiques, massiques ou molaires. Certains constituants peuvent avoir une concentration fixe. Dans ce cas, ces constituants sont ignorés et la somme des proportions des constituants variables restant est égale à l'unité moins la somme des proportions des constituants fixes. Cette contrainte est appelé *contrainte implicite relationnelle*.

Outre la contrainte implicite relationnelle, chaque constituant peut posséder des *contraintes explicites individuelles* inférieures L_i et supérieures U_i :

$$\forall i \in \llbracket 1, q \rrbracket, \quad L_i \leq x_i \leq U_i \quad (\text{A.15})$$

Une fois les contraintes déterminées, il faut calculer les mesures linéaires du simplexe R_L et R_U :

$$R_L = \sum_{i=1}^q x_i - \sum_{i=1}^q L_i \quad (\text{A.16})$$

$$R_U = \sum_{i=1}^q U_i - \sum_{i=1}^q x_i \quad (\text{A.17})$$

Il faut alors comparer les étendues de variations $R_i = U_i - L_i$ de tous les x_i avec la plus petite *mesure linéaire du simplexe* $R_p = \min(R_L, R_U)$. Si $R_i \leq R_p$ alors il n'y a pas de problèmes de compatibilités entre l'étendue de variation du constituant i et la mesure du simplexe. Dans le cas contraire, il faut remanier les contraintes explicites individuelles de la façon suivante :

$$R_i > R_L \Rightarrow U_i^* = L_i + R_L \quad (\text{A.18})$$

$$R_i > R_U \Rightarrow L_i^* = U_i - R_U \quad (\text{A.19})$$

Avec L_i^* et U_i^* les nouvelles contraintes explicites individuelles, inférieures et supérieures respectivement, du constituant i .

Création des modèles de régression

N.B. : préalablement à la création des modèles, il faut déterminer la position et le nombre N des expériences dans le domaine expérimental, qui dépend des modèles postulés *a priori*. Cette étape a été explicitée à la section 4.2.3.1 dans le cas particulier du mélange d'additifs organiques. Cette section détaille les procédures mathématiques et statistiques à appliquer pour ajuster le modèle aux données expérimentales d'une part, et pour calculer les qualités descriptive et prédictive d'autre part.

Analyse mathématique

Soit un modèle de variation (polynôme de degré 1, 2, 3, synergique etc.) à p coefficients. L'analyse mathématique consiste à estimer les p coefficients du modèle et les N écarts entre les valeurs modélisées et les valeurs mesurées (N étant le nombre de mélanges effectués), soit un total de $p + N$ inconnues à déterminer à partir de N équations. Les p équations manquantes sont introduites grâce à la méthode des moindres carrés, qui consiste à minimiser la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Pour cela, la matrice d'expériences est explicitée. Il s'agit d'une matrice dont chaque colonne représente la concentration d'un constituant et chaque ligne un mélange. Il s'agit donc d'une matrice (N, q) . À partir de cette matrice, la matrice du modèle (X) est déduite. Il s'agit de l'extension appropriée de la matrice d'expériences. Par exemple, si le modèle postulé est un polynôme de degré 2, alors la matrice d'expériences est étendue par des colonnes représentant les produits deux à deux des colonnes de la matrice d'expériences.

Pour chaque mélange i , la réponse mesurée est notée y_i . Ces réponses sont regroupées dans une matrice colonne (Y). Les coefficients du modèle sont quant à eux regroupés dans une matrice colonne nommée ($COEF$). La minimisation de la somme des carrés des écarts conduit à l'estimation des coefficients par la formule suivante :

$$(COEF) = ({}^tXX)^{-1}({}^tX)(Y) \quad (A.20)$$

$({}^tXX)$ est appelée matrice d'information. Sa valeur vient directement de la minimisation de la somme des carrés des écarts (qui est un polynôme de degré 2) qui consiste à trouver les valeurs où les dérivées partielles (par rapport à chaque coefficient du modèle) de la somme des carrés des écarts sont nulles (étant donné que les proportions des constituants sont toujours positives, les dérivées secondes sont toujours positives lorsque

la dérivée est nulle, donc il s'agit systématiquement d'un minimum et pas d'un maximum). On ajoute donc autant d'équation que de coefficients (p coefficients donc p dérivées partielles donc p équations supplémentaires). Le déterminant de la matrice d'information traduit, pour un modèle donné, la qualité de la distribution des mélanges dans le domaine expérimental. La construction du plan de mélanges revient donc à maximiser ce déterminant.

$({}^tXX)^{-1}$ est la matrice de dispersion (inverse de la matrice d'information) et sa trace traduit l'incertitude affectant l'estimation des coefficients. La construction du plan de mélanges revient donc à minimiser cette trace.

L'équation A.20 permet de calculer les coefficients du modèle. À partir de ces coefficients, les réponses \hat{y}_i sont déterminées par :

$$(\hat{Y}) = (X)(COEF) \quad (A.21)$$

(\hat{Y}) est la matrice colonne des réponses.

Analyse statistique

L'analyse mathématique effectuée à la section précédente a permis de déterminer les valeurs des coefficients du modèle et, à partir de ces coefficients, de déterminer les réponses du modèle. Cependant, cette analyse ne révèle pas si le modèle est de bonne qualité pour décrire et pour prédire la variation de la grandeur d'intérêt dans le domaine expérimental.

Lors de la construction mathématique du modèle, les valeurs mesurées sont liées aux valeurs calculées par la relation suivante :

$$(Y) = (\hat{Y}) + (E) \quad (A.22)$$

Avec (E) la matrice des écarts. Les valeurs mesurées sont donc la somme d'une partie déterministe (les valeurs calculées) et d'une partie aléatoire (les résidus). Pour quantifier la qualité descriptive du modèle, il faut comparer la somme des carrés des écarts totale SCT (écart à la moyenne des valeur mesurées) à la somme des carrés des écarts SCE :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (A.23)$$

$$SCE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (A.24)$$

Avec \bar{y} la moyenne des valeurs mesurées ou calculées : en effet, l'application de la méthode des moindres carrés entraîne l'égalité de ces deux moyennes. Plus le ratio SCT/SCE est petit, plus la partie aléatoire est faible devant les valeurs mesurées et donc plus le

modèle est descriptif. Cependant, cette comparaison représentée par le coefficient de détermination $R^2 = 1 - SCE/SCT$ a pour principal défaut d'augmenter avec le nombre de variables du modèle et donc, plus un modèle aura de coefficients, plus R^2 sera susceptible d'être grand, indépendamment de sa qualité descriptive réelle. Il convient donc d'ajuster le coefficient de détermination en normant les sommes par leur degrés de liberté. Les degrés de liberté des résidus ddl_R et total ddl_T sont donnés par :

$$ddl_T = N - 1 \quad (\text{A.25})$$

$$ddl_R = ddl_T - ddl_M = N - 1 - (p - 1) = N - p \quad (\text{A.26})$$

Avec ddl_M le nombre de degrés de liberté du modèle. Ainsi, le coefficient utilisé pour juger de la qualité descriptive est le coefficient de détermination ajusté R_{aj}^2 , défini comme suit :

$$R_{aj}^2 = 1 - \frac{SCE/(N - p)}{SCT/(N - 1)} = 1 - \frac{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - p}}{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad (\text{A.27})$$

Le coefficient R_{aj}^2 donne une indication sur la capacité du modèle à décrire les variations observées. Il est toujours inférieur à R^2 qui est lui même inférieur ou égal à 1. Il donne le pourcentage de la variation de la réponse qu'explique le modèle considéré. Cependant, ce coefficient ne permet pas de juger de la qualité prédictive du modèle, c'est à dire de sa capacité à donner une valeur proche de la valeur expérimentale pour un point de donnée non utilisé. Pour cela, il faut déterminer un nouveau coefficient. La matrice (H) est alors définie, telle que :

$$(H) = (X)({}^tXX)^{-1}({}^tX) \quad (\text{A.28})$$

Cette matrice ne dépend que de la matrice d'expériences et du type de modèle choisis. Par définition, les réponses calculées et mesurées sont liées entre elle par la matrice (H) (équations A.20 et A.21) :

$$(\hat{Y}) = (H)(Y) \quad (\text{A.29})$$

La matrice (H) est donc la matrice de projection de l'espace des réponses mesurées dans l'espace des réponses modélisées. Par construction, la somme des termes diagonaux de la matrice (H) est égale au nombre de coefficients à estimer (p). Cette propriété permet de repérer d'éventuelles erreurs de construction lors de l'application de la méthode.

De plus, les termes diagonaux, h_{ii} , de la matrice (H) sont appelés leviers, et repré-

sentent la distance d'un point d'expérience par rapport aux autres dans le domaine expérimental. Un levier de grande valeur pour un point de mesure i signifie que ce point contribue fortement à la modélisation et, par conséquent, une erreur expérimentale sur ce point est préjudiciable. La limite admise des leviers lim est de :

$$lim = \min\left(2\frac{p}{N}; 1\right) \quad (\text{A.30})$$

Avec p le nombre de coefficients et N le nombre de mélanges.

Pour calculer l'écart de prédiction, il faut créer une partition du plan de mélange avec d'une part $N - 1$ mélanges et d'autre par 1 mélange. Les $N - 1$ mélanges permettent de recalculer le modèle et de l'appliquer pour l'expérience retirée afin de comparer le résultat avec la valeur expérimentale. Cette partition va permettre de calculer les N écarts de prédiction $e_{(i)}$ définis comme suit [168] :

$$e_{(i)} = \frac{e_i}{1 - h_{ii}} \quad (\text{A.31})$$

La somme des carrés des écarts de prédiction est appelée *PRESS* (*Prediction Error Sum of Squares*) et vaut :

$$PRESS = \sum_{i=1}^N e_{(i)}^2 \quad (\text{A.32})$$

La qualité prédictive Q^2 est alors déterminée de façon analogue à R^2 :

$$Q^2 = 1 - \frac{PRESS}{SCT} \quad (\text{A.33})$$

La qualité prédictive Q^2 est toujours inférieure à la qualité descriptive R_{aj}^2 .

Il peut arriver que, lorsqu'on compare Q^2 et R_{aj}^2 pour deux modèles, l'un soit plus descriptif et l'autre plus prédictif.

Annexe 8 : présentation de la machine d'impression jet d'encre X-series et possibilités

Cette section détaille la machine d'impression utilisée au cours de cette thèse, ainsi que les possibilités qui sont offertes.

Présentation générale

La machine X-series est une machine d'impression pour objets multi-matériaux fonctionnels commercialisée par la société Ceradrop qui est un équipementier de machine d'impression jet d'encre. Ceradrop fut créée à la fin de la thèse de Rémi NOGUÉRA [62] suite à un dépôt de brevet [169].

La machine X-series est une imprimante jet d'encre utilisant la technologie DOD piézoélectrique (voir section 1.2.1.2) et possédant trois têtes d'impression. Afin de mettre en forme l'objet désiré, des gouttelettes d'encre sont éjectées à travers les buses piézoélectriques dont le pulse est contrôlé par ordinateur. La position des gouttes est déterminée préalablement grâce à la conception assistée par ordinateur (CAO) puis la machine est asservie afin d'éjecter les gouttes aux endroits voulus. L'objet 3D est réalisé couche par couche. Dans le cas des objets multi-matériaux, les matériaux sont déposés les uns après les autres grâce au dispositif multi-têtes. Une fois la couche multi-matériaux réalisée, la couche suivante est fabriquée et ainsi de suite jusqu'à la couche finale.

La machine s'articule en 3 zones :

- La zone de fabrication, constituée du chuck (plaque mobile sur laquelle est déposé le substrat recevant le dépôt) et d'un module de séchage infrarouge.
- La zone d'optimisation de l'éjection. Cette zone possède une caméra stroboscopique pilotée par ordinateur afin d'observer en direct l'effet du pulse électrique sur la stabilité d'une éjection.
- La zone de nettoyage permettant la vidange de la plaque à buse et du réservoir en fin de fabrication.

Deux logiciels sont utilisés avec la machine :

CeraSlice. Il s'agit du logiciel de CAO (Conception Assistée par Ordinateur) programmé par Ceradrop et permettant de réaliser le design des composants. La quasi totalité des paramètres d'impression pour la fabrication du composant sont générés dans *CeraSlice*.

Driver Ceraprinter. Le Driver est le logiciel contrôlant la machine. Il permet tous les mouvements des axes, la régulation en température, l'utilisation des modules complémentaires, le contrôle des circuits de pressurisation, la sollicitation des piézoélectriques, l'utilisation des caméras, ...

Constitution du porte-tête

Le porte tête de la machine est l'entité qui regroupe les trois têtes d'impression. Chaque tête d'impression est constituée d'un réservoir de stockage de l'encre et de la plaque à buses. Au repos, l'encre peut s'écouler au travers les buses sous l'effet de la gravité sans sollicitation des buses, notamment car le réservoir, placé plus haut que la plaque à buses, entraîne une pression statique sur l'encre. Pour éviter ce phénomène, la chambre de la plaque à buses est soumise à une dépression, appelée *dépression du miniscus* dont l'amplitude peut être contrôlée par une alimentation en air. La valeur de la dépression du miniscus se situe entre 0 et 14 mbar, et doit être choisie en fonction de l'encre utilisée. L'alimentation en air permet aussi d'appliquer des surpressions nécessaires pour certaines manipulations.

Le réservoir, d'une capacité de 35 mL, est doté d'un filtre inox 8 µm destiné à retenir les particules ou agglomérats sur-dimensionnés. Le réservoir est alimenté en encre par l'utilisateur via le circuit d'alimentation (on parle de *mise en encre*). Le circuit d'alimentation est constitué d'un clapet anti-retour afin d'éviter les rejets d'encre et d'un filtre PTFE 5 µm. Pour certaines applications, le clapet anti-retour et le filtre peuvent être neutralisés. Suivant l'encre considérée, des problèmes de compatibilité encre-filtre peuvent avoir lieu, notamment à cause des caractères hydrophile/hydrophobe des encres et du matériau du filtre.

Un capteur de niveau permet de suivre le remplissage du réservoir. Le réservoir possède deux sorties : la première est dirigée vers la plaque à buses tandis que la deuxième est une sortie de vidange permettant de vider le réservoir sans passer par la plaque à buses. Pour vidanger le réservoir, une surpression de la chambre est appliquée via une alimentation en air (circuit HPM pour *High Pressure Module*).

Le réservoir et la plaque à buses sont connectés à travers le *lung* qui est un dispositif permettant de désaérer l'encre. En effet, la présence d'air dans l'encre peut entraîner la formation de bulles au niveau des buses qui absorbent les vagues de pressions produites par le transducteur piézoélectrique et ainsi empêcher la formation et l'éjection des gouttes [148]. La dépression du lung est réglable et de l'ordre de quelques centaines de millibars.

De plus, le porte-têtes est équipé en son centre d'une caméra permettant d'observer les dépôts après fabrication. Un logiciel de traitement d'images permet de prendre des mesures sur les clichés pris grâce à la caméra embarquée, notamment pour déterminer le diamètre des *splats* (étalement des gouttes).

Tête d'impression

La tête d'impression utilisée au cours de ces travaux est une tête NOVA JA 256/80 AAA (Dimatix). Cette tête possède 256 buses piézoélectriques de 52 µm d'ouverture,

alignées et espacées de $279\ \mu\text{m}$ (figure A.9). Lors d'une fabrication, l'espacement entre les gouttes est réglé en pivotant la tête d'impression selon un angle non perpendiculaire à l'axe de fabrication.

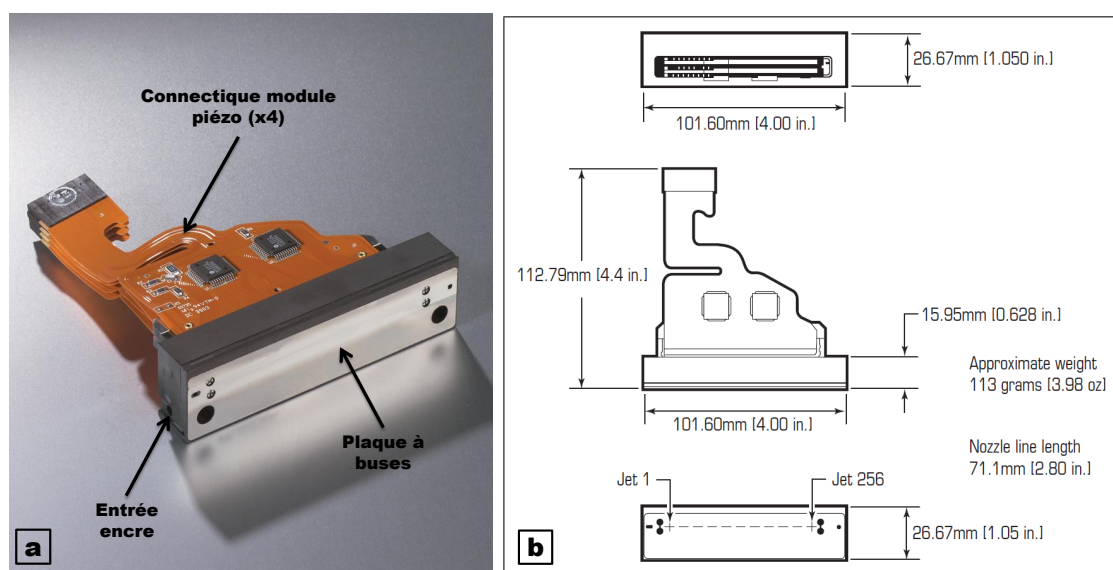


FIGURE A.9 – (a) tête NOVA et (b) dimensionnement (d'après la fiche technique de la tête d'impression).

Quatre connecteurs piézoélectriques contrôlent les pulses imposés aux buses. Ces connecteurs sont regroupés deux à deux (buses paires / buses impaires) et permettent ainsi d'appliquer un pulse différent pour les buses paires et les impaires. Cette particularité est intéressante car il arrive que la sollicitation des actionneurs piézoélectriques voisins à une buse la perturbe : un pulse différent est alors nécessaire.

Amorçage de l'éjection

Le terme *amorçage* regroupe toutes les étapes nécessaires à partir de la mise en encre jusqu'à l'étape de fabrication du composant. Une fois la mise en encre réalisée, l'encre s'écoule par gravité jusqu'à la plaque à buses. Afin d'optimiser le mouillage de toutes les buses (l'entrée de la plaque à buse s'effectue par un côté), une surpression peut être appliquée dans la chambre de la plaque à buses grâce au module fournissant la dépression du minuscus. La surpression standard est de 300 mbar et pour une durée de 1 à 30 secondes. Appliquer une telle surpression est appelé *purger*. Il est possible d'appliquer une surpression plus forte (jusqu'à 800 mbar). Cependant, des surpressions de forte amplitude ($> 500\ \text{mbar}$) peuvent endommager les buses. Dans le cadre de ces travaux, la purge principalement utilisée est de 300 mbar pendant 2 secondes. Une fois la ou les purges effectuées, un module de nettoyage automatique constitué d'un rouleau de papier à dé-

roulement automatique permet d'ôter l'encre étalée à l'extérieur de la plaque à buse. Il est aussi possible d'effectuer le nettoyage manuellement. Le module d'essuyage automatique sera réservé à la fabrication en chaîne de composants tandis que l'essuyage manuel est utilisé pour les étapes d'optimisation du procédé.

Toutes les buses de la plaque à buses considérée ne sont pas nécessairement sollicitées en même temps. On peut aussi seulement solliciter une buse sur deux, sur trois ou quatre. L'utilisation de buses piézoélectriques suppose le contrôle du pulse électrique. Ce pulse est de forme trapézoïdale (figure A.10) et doit respecter les règles suivantes :

- Durée totale inférieure à 15 μs .
- Tension inférieure au égale à 120 V.
- Vitesse de montée ou de descente inférieure ou égale à 70 V/ μs .
- Délai compris entre 0,5 et 300 μs .

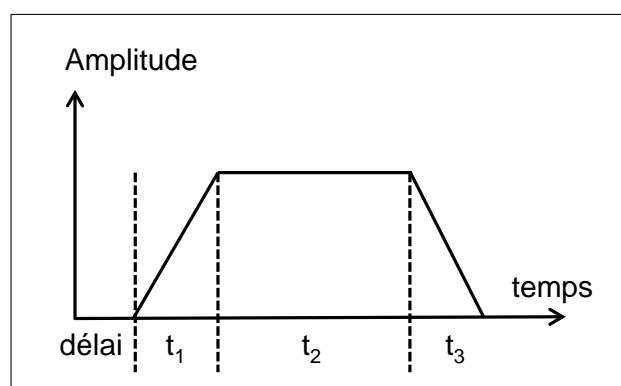


FIGURE A.10 – Schéma du pulse trapézoïdal appliqué aux buses piézoélectriques.

La modification du pulse est effectuée afin de stabiliser l'éjection. Une éjection est dite *stable* lorsque toutes les buses considérées forment une seule goutte chacune (une fois la distance de travail atteinte) et que ces gouttes ont la même vitesse. De plus, la stabilité de l'éjection doit être gardée durant toute l'étape de fabrication. L'effet des différents paramètres de pulse sur la vitesse et la taille des gouttes et sur la stabilité de l'éjection dépend de l'encre utilisée, des conditions extérieures (notamment l'hygrométrie) ainsi que de l'état de la tête d'impression (résidus d'encres des précédentes utilisations).

La fréquence d'éjection peut être modifiée théoriquement de 1 à 20 000 Hz. Généralement, pour les encres aqueuses céramiques, les fréquences d'impression sont de l'ordre de 1000 Hz. Une fréquence élevée permet une fabrication plus rapide mais induit une instabilité à partir d'une certaine fréquence critique dépendante de l'encre, du pulse et de l'antériorité de la tête d'impression. De plus, une fabrication à grande vitesse induit des temps de séchage plus courts et donc des possibilités de fissuration du composant lors de l'évacuation du solvant.

Afin d'optimiser le pulse pour stabiliser l'éjection, les gouttelettes éjectées à travers les buses peuvent être observées grâce à une caméra stroboscopique incorporée à la machine. Cette caméra permet de voir simultanément jusqu'à cinq buses. Deux modes de visualisation sont réalisables :

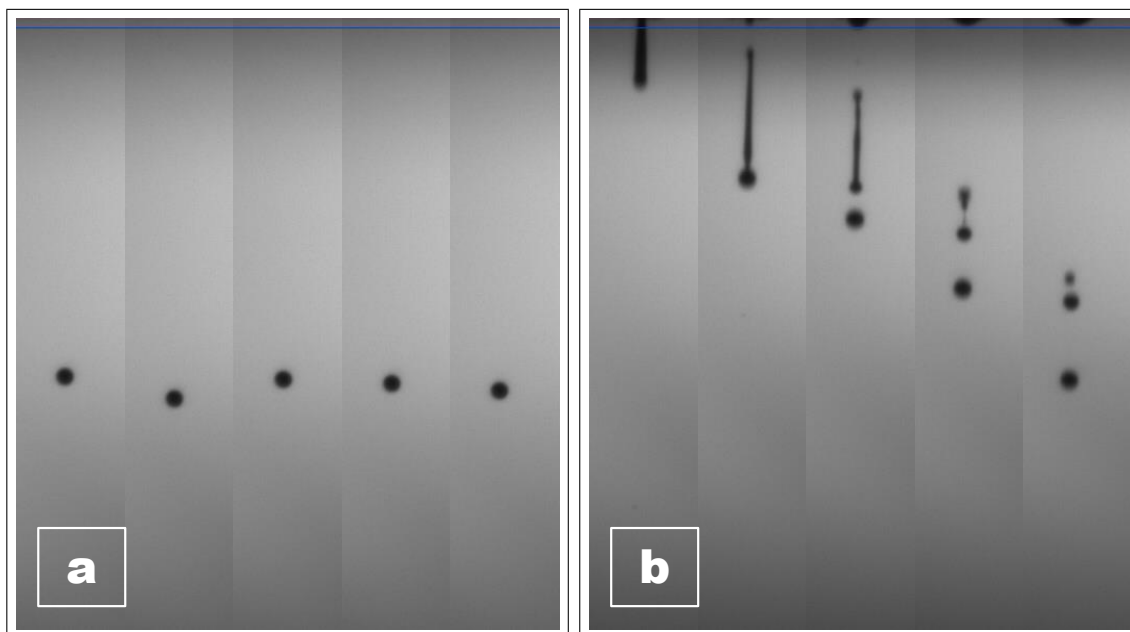


FIGURE A.11 – Exemple de visualisation statique (a) et dynamique (b). Chaque image représente une goutte différente, une seule buse est sollicitée.

Mode statique Les flashes du stroboscope se déclenchent à une fréquence proportionnelle à la fréquence d'éjection. Ainsi, la visualisation montre des gouttes différentes à chaque image mais prise au même instant après sollicitation des buses (figure A.11a). Ce mode permet donc d'observer la stabilité d'une éjection dans le temps. Si l'éjection est stable, alors les gouttes observées ne bougeront pas à l'écran. Si l'éjection est instable, des oscillations de gouttes seront observées, voir une évolution qui conduira à la rupture de l'éjection. Dans ce mode, il est possible de choisir à quel instant après sollicitation des buses le flash est émis (de 0 à 500 μs après la sollicitation). Ainsi, l'observation de la stabilité de différentes phases de l'éjection est possible.

Mode dynamique Les intervalles des flashes du stroboscope ne sont pas proportionnels à la fréquence d'éjection. La visualisation montre alors des gouttes différentes à chaque image prise quelque instant après la précédente en considérant comme origine du temps la sollicitation des buses (figure A.11b). Ce mode permet d'observer le déroulement d'une éjection : début de l'éjection, création d'un jet d'encre, rupture du jet, formation de la goutte, ...

Un module d'analyse d'images implémenté dans le *Driver Ceraprinter* permet de dé-

terminer en temps réel le nombre de buse éjectant, la vitesse et la taille des gouttes formées.

Une fois l'amorçage terminé, le pulse est optimisé et la fabrication du ou des composant(s) peut commencer.

Annexe 9 : mesure de l'angle de contact d'une goutte au cours du temps à l'aide d'un goniomètre

Lorsqu'une goutte d'eau ou contenant de l'eau est déposée sur un substrat, cette dernière va sécher. Lors du séchage, l'angle de contact de la goutte, qui est l'angle entre la goutte et le substrat, va progressivement diminuer jusqu'à atteindre une valeur nulle lorsque toute l'eau se sera évaporée. Il est donc possible de suivre l'évolution du séchage d'une goutte d'une composition particulière en mesurant régulièrement son angle de contact. Pour cela, un goniomètre a été utilisé (figure A.12).

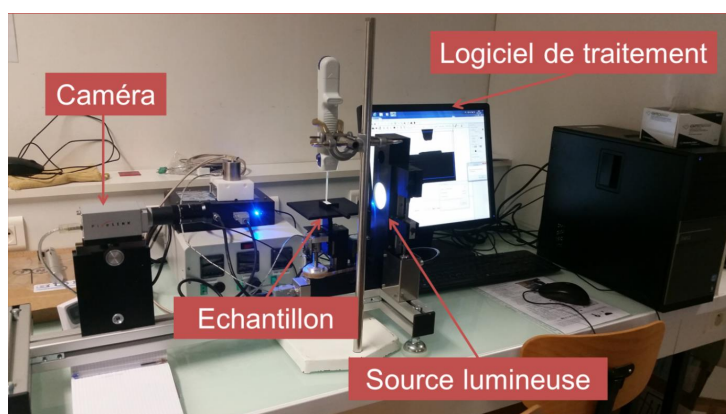


FIGURE A.12 – Montage expérimental de la mesure de l'angle de contact au cours du séchage d'une goutte de suspension.

Le goniomètre est constitué d'une caméra en face d'une source lumineuse et d'un porte échantillon situé entre les deux. Un substrat d'alumine dense correspondant aux substrats utilisés au cours de ces travaux est disposé sur le porte échantillon et une seringue est disposée au dessus, à environ 2 cm du substrat. Cette seringue est verrouillée par un jeu de pinces sur un support universel. Le plan focal de la caméra est fixé sur la seringue.

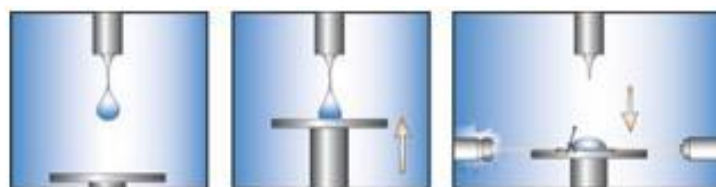


FIGURE A.13 – Récupération de la goutte formée au bout de la seringue par le substrat.

Une goutte de 3 μL de l'échantillon à mesurer est formée au bout de la seringue, de telle sorte qu'elle reste accrochée à l'embout. Ensuite, le processus de mesure est lancé. Le porte-échantillon va se soulever à l'aide d'une vis afin d'atteindre la goutte. La caméra

repère le contact de la goutte et du substrat puis le porte-échantillon amorce une légère descente afin que la goutte se désolidarise de la seringue (figure [A.13](#)). Une fois cela fait, les mesures peuvent débuter.

Un cliché est pris par la caméra toutes les 40 secondes. Les images sont ensuite traitées par un logiciel spécifique qui récupère les angles de contact à droite et à gauche et calcule la moyenne des deux.

Annexe 10 : caractérisation géométrique d'une surface par microscopie interférométrique

La qualité d'une surface est d'une importance primordiale pour de nombreuses caractéristiques macroscopiques telles que la résistance à la corrosion, à l'usure, les propriétés d'adhérence, de glissement, de roulement, la réactivité et la brillance de la surface, ... De nombreuses techniques d'observations des surfaces ont été mises au point telles que les techniques de microscopies (optiques et électroniques), les microscopies en champ proche (à effet tunnel et à force atomique), la microscopie confocale, l'ellipsométrie spectroscopique, les systèmes à contact munis d'un palpeur et la microscopie interférométrique. Le principal avantage des méthodes optiques est qu'il s'agit de méthodes sans contact qui ne dégradent pas les surfaces à analyser.

Dans le cadre de ces travaux, l'étude des surfaces a été réalisée à l'aide d'observations au microscope optique afin d'observer les phénomènes de basse fréquence, et de mesures en microscopie interférométrique pour des observations plus fines.

Phénomène d'interférence

La microscopie interférométrique utilise le phénomène d'interférence de la lumière pour en déduire la hauteur de la surface à analyser. En effet, la lumière possède un caractère ondulatoire qui permet, sous certaines conditions, l'observation d'interférences. Le phénomène d'interférence résulte de la superposition en un point de l'espace de deux ondes émises par des sources synchrones et spatialement cohérentes [170, 171]. Deux ondes sont dites synchrones si elles possèdent la même fréquence. Elles sont dites cohérentes si le déphasage est constant dans le temps. En pratique, les ondes interférentes sont obtenues à partir de la division d'une onde incidente unique (division d'amplitude ou division du front d'onde).

Les microscopes interférométriques sont constitués d'une source lumineuse, d'une caméra CCD et d'un objectif interférométrique. Cet objectif est constitué d'une séparatrice, d'un miroir et de l'échantillon à analyser. L'objectif interférométrique peut être un MICHELSON, lorsque les grossissements demandés sont faibles (x1, x5), un MIRAU pour des grossissements intermédiaires (x10, x20, x40) ou un LINNIK pour de forts grossissements (x50, x100, x200) [172].

Pour chacun de ces objectifs, une lumière incidente est séparée par la séparatrice (lame semi-transparente – verre recouvert d'une couche d'argent généralement) en deux faisceaux. Chacun des faisceaux est alors réfléchi par un miroir puis dirigé par la séparatrice dans la même direction où sera disposé un écran. Des systèmes optiques additionnels (lentilles) peuvent s'ajouter à ce dispositif. La distance entre chaque miroir et la sépara-

trice va définir une différence de marche menant aux interférences. La maîtrise de cette distance permet de modifier les interférences observées.

Dans le cas de la microscopie interférométrique, l'échantillon occupe la place d'un des deux miroirs constitutifs des objectifs interférométriques. Le miroir restant est appelé miroir de référence. De plus la caméra CCD remplace l'écran où les faisceaux sont recombinaés. Un microscope interférométrique peut fonctionner selon deux sources de lumière : lumière monochromatique ou lumière blanche. La méthode d'obtention du profil de hauteur diffère suivant la source de lumière utilisée.

Lors de l'utilisation du microscope interférométrique en lumière monochromatique, la recombinaison du faisceau de référence et du faisceau échantillon va donner lieu à un déphasage qui va dépendre de la hauteur de l'échantillon en chaque point de l'image d'interférence [173] :

$$h(x, y) = \frac{\lambda}{4\pi} \varphi(x, y) \quad (\text{A.34})$$

Avec $h(x, y)$ la hauteur de l'échantillon au point de coordonnées (x, y) et $\varphi(x, y)$ le déphasage. Il s'agit alors de mesurer la phase de la figure d'interférence en chaque point de l'image pour remonter à la topographie de l'échantillon. Il existe de nombreux algorithmes permettant de mesurer cette phase, notamment les techniques à trois, quatre et cinq sauts qui consistent à introduire un déphasage de $\pi/2$ entre trois, quatre ou cinq mesures respectivement [174, 175]. En mesurant l'intensité lumineuse en chaque point de l'image pour chaque déphasage, il est possible de remonter à la topographie. On peut aussi citer la technique de CARRÉ qui permet de remonter à la topographie à partir de quatre images dont la phase est décalée d'une quantité constante [176]. Cette technique a l'avantage de ne pas nécessiter de calibrage. Les dimensions de la rugosité de l'échantillon ne doivent pas amener à des marches excédant $\lambda/4$ [174].

L'utilisation d'une lumière blanche permet de mesurer des échantillons comportant des marches de dimensions supérieures à ce qui est possible de faire en lumière monochromatique. Lors d'un éclairage en lumière blanche, la fonction de contraste $C(z)$ possède un maximum en $z = 0$ en raison de la faible cohérence temporelle de la source [177]. Des interférogrammes sont enregistrés à intervalles réguliers de hauteur. L'intensité lumineuse en chaque point de l'image et pour chaque hauteur permet de calculer la hauteur de l'échantillon [177].

Appareillage

Avant observation, les échantillons sont stockés à 20 °C et à une humidité relative de 50 % pendant 24 heures puis sont métallisés par une couche d'argent ou d'or de 20 nm d'épaisseur afin d'augmenter la réflexion de la lumière sur leur surface. En effet, la surface

de l'échantillon doit se comporter comme un miroir et les céramiques crues ont un faible pouvoir réfléchissant.

Le microscope interférométrique utilisé au cours de cette étude est un prototype de Fogale. Ce microscope permet d'effectuer des mesures soit en lumière monochromatique (rouge) soit en lumière blanche. La platine est motorisée (en x,y) ainsi que la tour contenant l'objectif interférométrique et la caméra (en z). Un transducteur piézoélectrique permet un déplacement fin en z et sera utilisé pour effectuer des translations en z par pas de 28 nm. L'objectif interférométrique monté est un Mirau et peut recevoir des objectifs optiques de grossissement x10 et x20. Ces objectifs optiques définissent une zone de mesure de $645 \times 482 \mu\text{m}$ et de $323 \times 241 \mu\text{m}$ respectivement. L'objectif de Mirau possède une différence de marche nulle par construction, ce qui permet d'éclairer en lumière blanche tout en conservant une très bonne visibilité des franges d'interférences [178].

Une fois l'acquisition du profil 3D réalisée, ce profil est traité via le logiciel SPIP v6.2.6 (Image Metrology).

Annexe 11 : étude de la faisabilité du suivi du séchage de gouttes d'encre céramiques par mesure des variations de masses à l'aide d'un dispositif de type SAW

La réalisation de structures tridimensionnelles par impression jet d'encre passe nécessairement par une phase de consolidation par évaporation du solvant utilisé pour la formulation des encres. Le séchage des dépôts est une étape critique du dépôt qui n'est pas bien comprise actuellement. En effet, de nombreuses interfaces interviennent lors de l'impression : interfaces entre les gouttes et entre les couches. Initialement, le séchage d'une goutte est très rapide (environ une seconde) puis ralenti au fur et à mesure de l'impression à cause de la saturation en eau de l'atmosphère environnante. Dès lors, l'accumulation de solvant dans les couches peut conduire à une fissuration du composant fabriqué.

Les volumes d'eau évaporée ainsi que les durées d'évaporation sont très faibles et nécessitent donc des capteurs précis et rapides. Les dispositifs SAW pour *Surface Acoustic Waves* ou Onde Acoustique de Surface peuvent fournir le type d'information voulu.

Description du matériel utilisé

Deux dispositifs ont été utilisés au cours de cette étude :

- un oscillateur (mesure de la fréquence de résonance en fonction du temps),
- un DDS (mesure de la phase et du gain à une fréquence donnée en fonction du temps).

Dans les deux cas, le capteur utilisé consiste en une lame de quartz sur laquelle sont ancrés quatre composants interdigités en vis-à-vis deux à deux définissant ainsi deux bancs de mesures (figure A.14). Suivant le sens de montage, un composant interdigité donné peut jouer le rôle d'émetteur ou de capteur. La fréquence d'acquisition des capteurs est de un point par seconde. Pour chaque banc de mesure, un composant interdigité est soumis à un signal électrique et émet alors une onde acoustique de surface qui se propage dans la lame de quartz. Le composant interdigité en vis-à-vis capte alors l'onde et la transforme en un signal électrique. Les caractéristiques du signal (fréquence d'oscillation, phase et gain) sont modifiées par l'échantillon déposé sur la lame de quartz entre les deux composants.

Ce capteur (figure A.14) est inséré dans une cellule de mesure. La cellule de mesure est constituée d'un châssis, de connecteurs, d'un absorbeur et d'un capot. La cellule de mesure ouverte et fermée de l'oscillateur est montrée figures A.15a et A.15b respectivement. Pour le DDS, le dispositif est similaire. Pour la cellule ouverte, le mastic sert d'absorbeur (absorbe la réflexion des ondes). Pour la cellule fermée, une pièce plastique joue ce rôle. Dans l'ensemble des configurations possibles, les dispositifs sont faiblement blindés — notamment lorsqu'ils sont ouverts — et sont donc sensibles aux perturbations

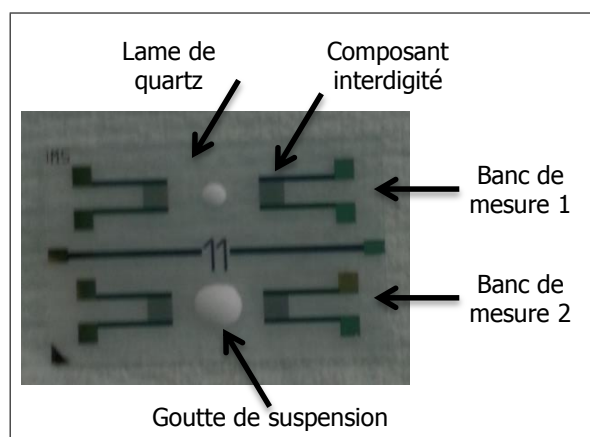


FIGURE A.14 – Capteur utilisé avec une goutte de suspension déposée de 1 μL (haut) et une autre de 5 μL (bas).

du champ électromagnétique ambiant. Il convient alors, lors des mesures, de ne pas toucher le capteur. Le capot métallique présenté figure A.15b peut être remplacé par un autre en plexiglas.

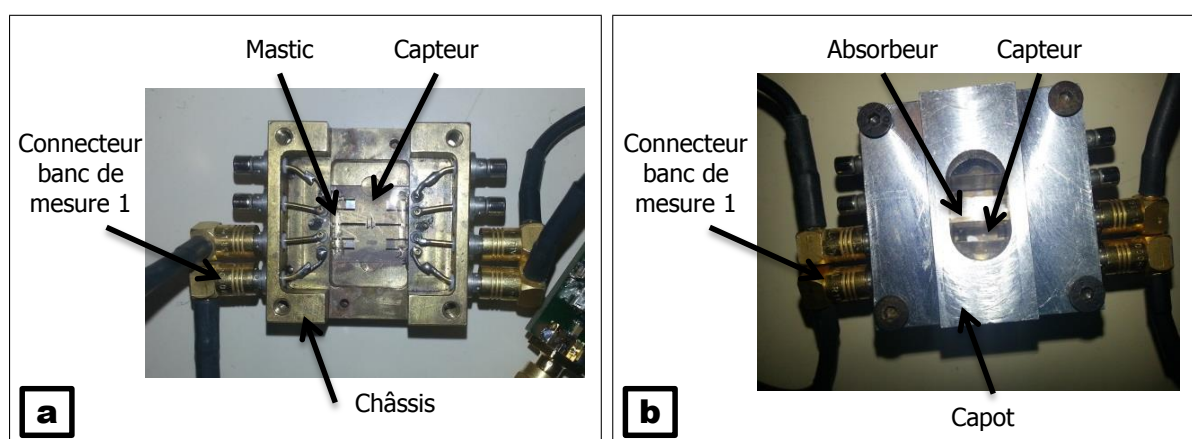


FIGURE A.15 – Cellule ouverte (a) et cellule fermée (b).

Un premier capteur (référence 6) fut utilisé mais a été brisé (banc de mesure 2). Un deuxième (référence 11) a alors été utilisé (banc de mesure 1).

Méthode expérimentale

De nombreux tests ont été réalisés sur l'oscillateur afin de déterminer la meilleure configuration pour la réalisation des mesures. L'obstacle principal à la reproductibilité des mesures est l'erreur lors du positionnement de la goutte. La protection de l'oscillateur par l'absorbeur plastique et le capot présente une double gène :

1. Il est impossible de regarder le capteur avec un angle suffisamment grand par rapport à la normale à la surface pour faire un dépôt de goutte. En effet, il y aurait de forte chance de heurter le substrat avec la seringue. Il faut donc éjecter la goutte de la seringue, ce qui induit des problématiques de vitesse de goutte, de hauteur d'éjection et d'angle d'impact.
2. Le confinement résultant de l'utilisation de l'absorbeur plastique rend aléatoire l'impact de la goutte : cette dernière a tendance à entrer en contact simultanément avec l'absorbeur et le substrat. Le séchage est alors fortement perturbé.

Le changement du capot métallique par un capot en plexiglas n'a pas permis de dégager suffisamment de visibilité pour régler le point 1. Il a finalement été convenu d'utiliser le capteur à nu (ouvert), sans absorbeur plastique et sans capot, afin de favoriser au maximum la reproductibilité dans le positionnement de la goutte. Afin de ne pas perturber les mesures avec les ondes réfléchies, une bande de mastic de chaque côté du capteur a été disposée. Ces deux bandes remplacent l'absorbeur. Les gouttes ont alors été déposées et non pas éjectées.

Avant et après chaque mesure, le capteur est nettoyé avec un papier imbibé d'éthanol. Les résultats présentés ici ne concernent que des gouttes d'un volume de 1 μmL déposées à même le capteur (pas d'éjection). Avant chaque mesure, une acquisition à vide d'environ 10 minutes est effectuée pour rendre compte de la ligne de base du dispositif. Les résultats de l'oscillateur sont présentés par l'étude de la fréquence en fonction du temps. La fréquence de la ligne de base a été retranchée à la fréquence mesurée pour faire apparaître au mieux les variations. Pour le dispositif DDS, la phase et le gain n'ont pas subi de modification avant utilisation. L'origine de l'échelle de temps est prise au dépôt de la goutte.

Dans le cas du dispositif DDS, une fréquence de travail doit être choisie. On utilise préférentiellement une fréquence pour laquelle le gain est maximal et la phase proche de 90° . Pour cela, le gain et la phase du dispositif sont mesurés lorsque la cellule est à vide sur une gamme de fréquence. D'après les résultats expérimentaux, la fréquence de travail a été fixée à 117,224 MHz.

4.5 Résultats

Cette section ne présente pas les résultats de façon exhaustive. Seuls ceux qui semblent le plus pertinents y figurent.

4.5.1 Séchage de l'eau

Le séchage d'une goutte de 1 μmL d'eau déposée a été étudié par l'oscillateur (capteur 6 et 11) avec une cellule ouverte. Globalement, les courbes de la fréquence en fonction du

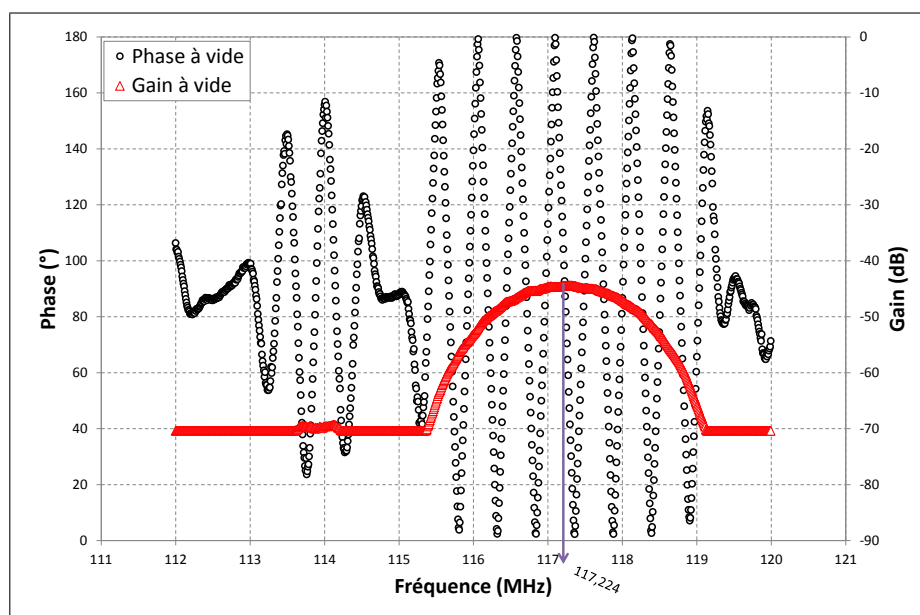


FIGURE A.16 – Scan à vide du capteur n°11 monté sur le dispositif DDS. La fréquence de travail retenue est de 117,224 MHz.

temps (figure A.17) après dépôt ont la forme suivante :

- i Chute brutale de fréquence dès le dépôt en l'espace d'une seconde.
- ii Stabilité de la fréquence sur quelques centaines de secondes.
- iii Remontée "linéaire" de la fréquence sur une durée de plusieurs centaines de secondes.
- iv Stabilisation de la fréquence une fois que toute l'eau s'est évaporée.

Entre les capteurs 6 et 11s les différences suivantes peuvent être notées (voir figure A.17) :

- La fréquence de l'oscillateur retrouve la ligne de base après séchage de la goutte pour le capteur 6, contrairement au capteur 11 où les deux essais n'ont pas conduit à une remontée de la fréquence jusqu'à la ligne de base.
- La chute de fréquence lors du dépôt est plus faible avec le capteur 6 qu'avec le 11.

Aucun temps de plateau n'est égal. Cependant, pour les tests du capteur 11, la stabilisation intervient à des temps relativement similaires. On peut noter aussi qu'il y a des décrochages à la fin de la remontée en fréquence pour le capteur 11. Les hauteurs de ces décrochages ne sont pas égales entre elles. Étant donné que les échantillons sont constitués d'eau uniquement, on se serait attendu à avoir une remontée jusqu'à la fréquence de la ligne de base pour chacun des tests. Cette perte de fréquence de l'ordre de la dizaine de kilohertz peut peut-être s'expliquer par une modification de l'état de surface du capteur. En effet, avec chaque mesure le capteur est nettoyé à l'éthanol. Ce nettoyage peut modifier l'adsorption des espèces en surface (eau, éthanol) et éventuellement modifier la valeur de

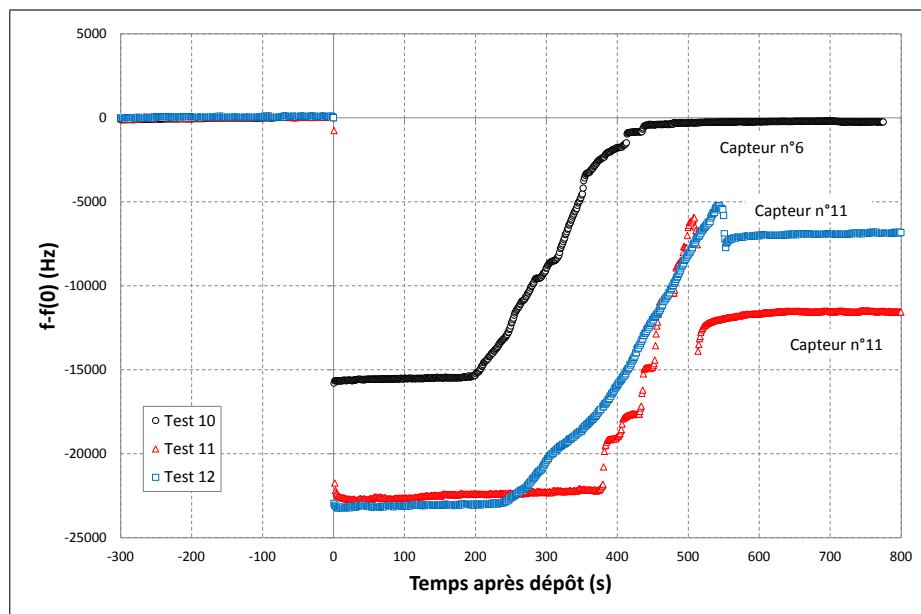


FIGURE A.17 – Variation de la fréquence de l'oscillateur (cellule ouverte) lors du dépôt d'une goutte de 1 μmL d'eau sur les capteurs 6 et 11.

fréquence de la ligne de base.

Le séchage d'une goutte d'eau déposée d'un volume de 1 μmL a été étudié par le DDS avec le capteur 11 uniquement. La phase et le gain ont été suivis dans le temps (figure A.18). Les variations sont similaires à celle de la fréquence : chute brutale, plateau, remontée puis stabilisation. La ligne de base n'est pas retrouvée en fin de mesure.

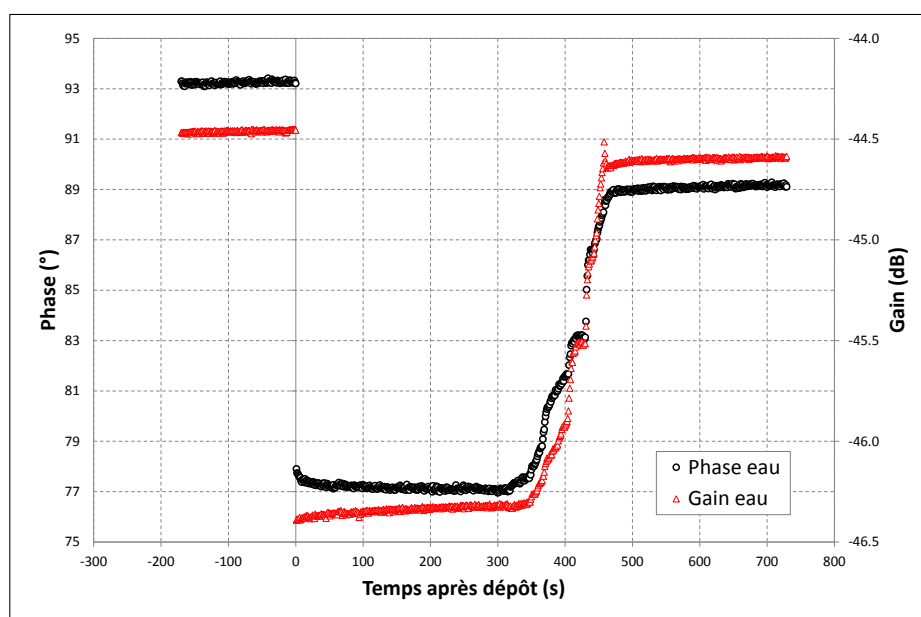


FIGURE A.18 – Variation de la phase et du gain lors du dépôt d'une goutte de 1 μmL d'eau sur le capteur 11.

4.5.2 Séchage de la suspension

Le séchage d'une goutte de 1 μmL de suspension sur l'oscillateur a été mesuré à l'aide des capteurs 6 et 11 sur une cellule ouverte (figure A.19). La réponse au séchage d'une suspension n'est pas similaire au séchage d'une goutte d'eau. La chute initiale est certes toujours présente mais le plateau après cette chute qui été observée dans le cas de l'eau n'existe plus pour la suspension. À la place, nous observons une remontée dont la pente est de plus en plus forte avec l'augmentation du temps de séchage alors que dans le cas de l'eau la remontée est relativement linéaire. La fin de la remontée est abrupte et conduit à dépasser la valeur initiale de la fréquence d'oscillation. La fréquence d'oscillation initiale n'est jamais dépassé dans le cas de l'eau. Les courbes d'oscillations de l'eau et de la suspension pour les capteurs 6 et 11 sont représentés sur un même graphe figure A.20.

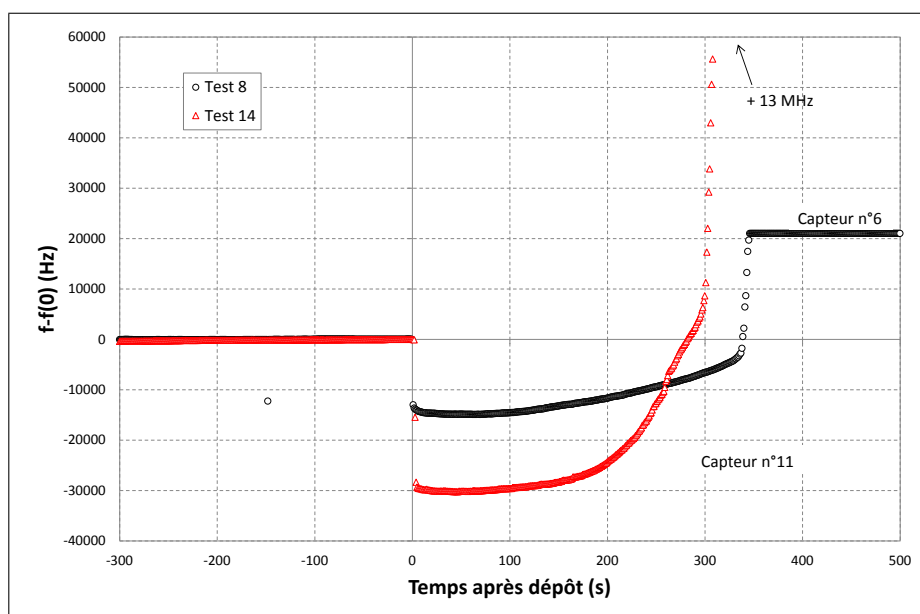


FIGURE A.19 – Variation de la fréquence de l'oscillateur (cellule ouverte) lors du dépôt d'une goutte de 1 μmL de suspension sur les capteurs 6 et 11. Les derniers points de mesures du capteur 11 ont été tronqués car leurs valeurs sont trop importantes.

Le séchage d'une goutte de 1 μmL de suspension a été étudié par le montage DDS à l'aide du capteur 11 (figure A.21). Le profil des courbes est ici totalement différent du cas de l'eau. Après la chute initiale liée au dépôt de la goutte, le gain diminue continuellement jusqu'à atteindre une chute abrupte et finir à -70 dB. D'après le scan du capteur (figure A.16), -70 dB correspond à une absence de résonance. Parallèlement au gain, la phase subit une chute initiale puis remonte progressivement avec un profil similaire à ce qui est observé à l'oscillateur (figure A.19). Cependant, après la forte remontée en fin de séchage, la phase re-diminue très fortement (il s'agit donc d'un pic de phase) et se stabilise. Le pic de phase et la chute abrupte de gain sont observés simultanément. Le

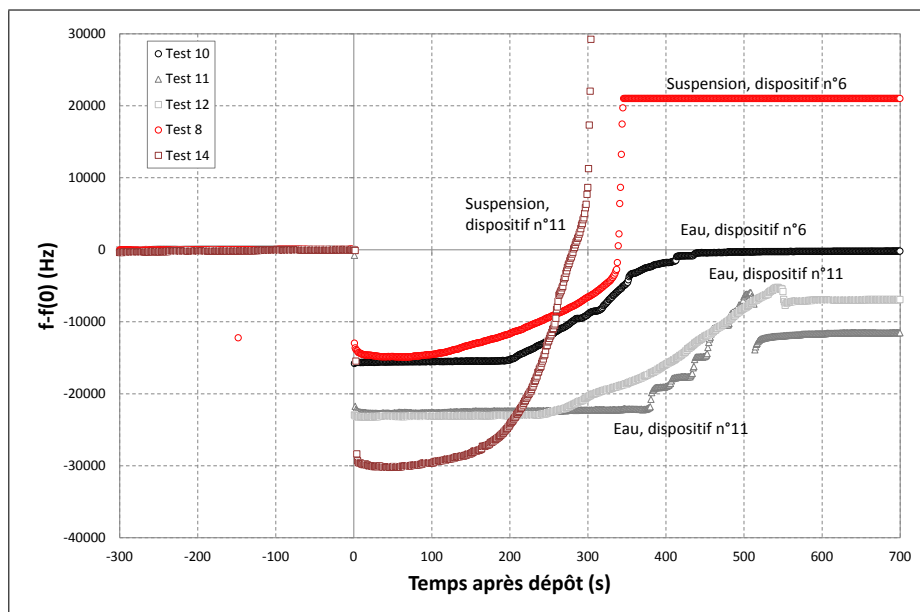


FIGURE A.20 – Variation de la fréquence de l'oscillateur (cellule ouverte) lors du dépôt d'une goutte de 1 µmL d'eau (noir et nuances de gris) et de suspension (nuances de rouge) sur les capteurs 6 et 11. Les derniers points de mesures du capteur 11 ont été tronqué car leurs valeurs sont trop importantes.

plateau de gain intervient avant celui de phase.

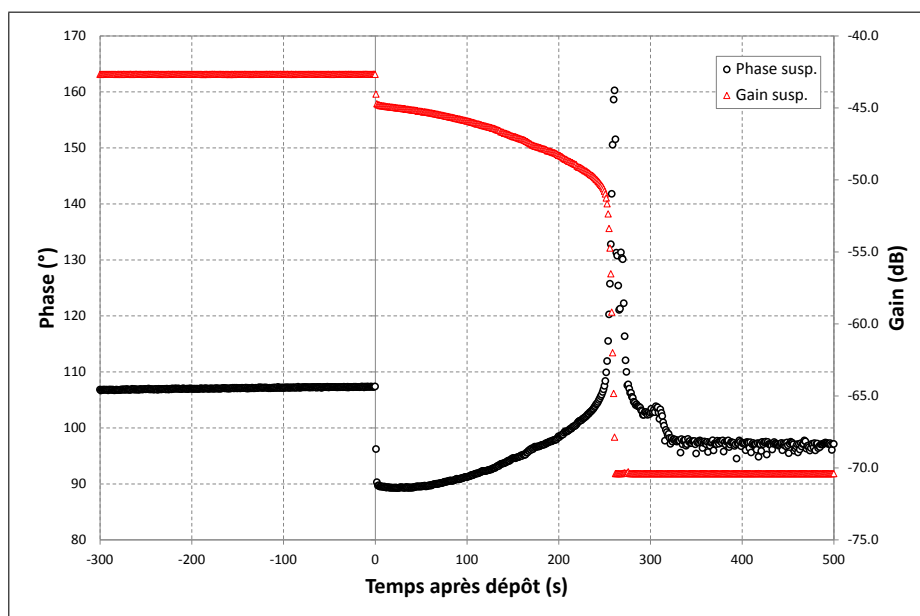


FIGURE A.21 – Variation de la phase et du gain lors du dépôt d'une goutte de 1 µmL de suspension sur le capteur 11.

Une fois la stabilité de la phase et du gain obtenue (après séchage total de la goutte de suspension), un scan en fréquence du montage DDS a été effectué et comparé au scan

à vide (figure A.22). Le profil du gain avec la suspension sèche est totalement plat, c'est à dire que la résonance n'est pas observée sur la gamme de fréquence étudié (112–120 MHz) en dépit de la fréquence finale obtenue à l'oscillateur avec le capteur 11 (test 14, 117,5 MHz environ).

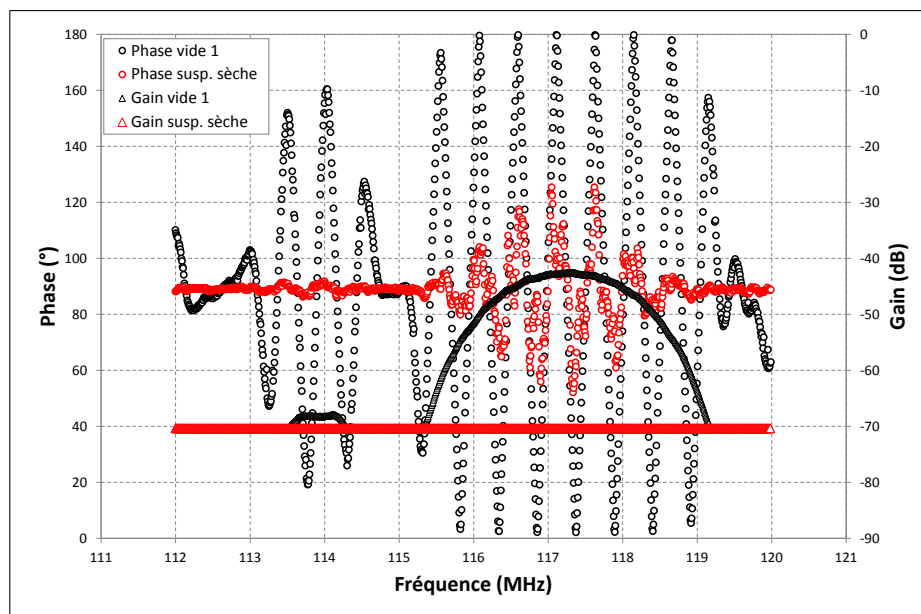


FIGURE A.22 – Scan du capteur 11 monté sur le dispositif DDS après le séchage total d'une goutte de 1 μmL de suspension (en rouge). Le scan a vide est aussi reporté (en noir).

4.6 Observations et conclusions

Les deux dispositifs, oscillateur et DDS, ont montré leur sensibilité au séchage de goutte de 1 μmL d'eau et de suspension.

Dans le cas de l'oscillateur, de nombreuses configurations ont été testées afin de fiabiliser au maximum le dépôt de la goutte sur le capteur. Il a été conclu qu'une configuration ouverte est la plus prometteuse. Lors du séchage d'eau, un palier de fréquence est observé alors que la perte de masse est linéaire d'après la littérature. À la fin du séchage, la ligne de base n'est pas récupérée (figure A.17). Dans le cas de la suspension (figure A.19), il n'y a pas de plateau après la chute mais une évolution continue de la fréquence. Lors des derniers instants du séchage, la fréquence connaît une très forte augmentation qui finit par dépasser la fréquence de la ligne de base. Cette augmentation se produit légèrement plus tôt que l'apparition de la macro-fissuration (inspection visuelle).

Dans le cas du DDS, seule la configuration en cellule ouverte a été testée. Lors du séchage de l'eau, le palier de fréquence observé après la chute initiale dans le cas de

l'oscillateur (figure A.17) est retrouvé dans le comportement de la phase et du gain (figure A.18). La ligne de base n'est pas retrouvée là non plus. Dans le cas de la suspension, le gain diminue continuellement après la chute initiale due au dépôt (figure A.21). Au bout d'un certain temps, le gain subit une forte chute et finit par atteindre une saturation à -70 dB. Conjointement, la phase augmente après la chute initiale et, lorsque le gain subit la forte chute, la phase passe par un à-pic pour ensuite se stabiliser légèrement plus tard que le gain. Ce retard peut (i) être dû au fait que, le gain étant saturé, il ne diminue plus, (ii) signifier que la phase et le gain ne sont pas sensibles aux mêmes paramètres. Un scan en fréquence de la phase et du gain du dispositif DDS avec la goutte sèche a montré que le gain est saturé sur toute la plage de fréquence (figure A.22). Il ne s'agit donc pas d'une modification de la fréquence de résonance.

Le fait que le séchage de la suspension entraîne saturation du gain pose un problème majeur : une fois le gain saturé, les mesures n'ont plus réellement de sens. Il semble que le gain sature parce que le dépôt solide devient trop dense. La valeur de la masse totale n'est pas à l'origine de la saturation puisque le système sature en fin de mesure, précisément lorsque la masse totale est la plus faible. Les pistes envisagées pour empêcher la saturation du gain sont : (i) utiliser des gouttes de plus faible volume ($< 1 \mu\text{mL}$), (ii) utiliser des gouttes de même volume mais avec une charge en poudre plus faible. Ces deux pistes ont pour objectif de réduire la quantité de dépôt restant après séchage, en supposant que la masse dudit dépôt peut être assez faible pour ne pas saturer le gain.

La masse n'est pas le seul paramètre influençant la réponse des capteurs. On trouve aussi les paramètres rhéologiques, notamment la viscoélasticité et la viscosité. La viscosité d'une suspension est d'autant plus grande que la charge en poudre augmente. Elle suit une loi du type :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-n} \quad (\text{A.35})$$

Avec η et η_0 la viscosité de la suspension et du milieu liquide respectivement (Pa.s), Φ et Φ_0 la charge en poudre de la suspension et la charge maximale respectivement (% volumique) et n un entier supérieur à 1 (-). La viscosité diverge donc lorsque la charge de la suspension s'approche de la charge maximale. Lors du séchage d'une goutte, la charge ne cesse d'augmenter au fur et à mesure que le solvant s'évapore ce qui conduit à une forte augmentation de viscosité, d'autant plus forte que l'on se situe proche de la fin du séchage.

En plus des variations de viscosité lors du séchage, les suspensions tendent naturellement à sécher en formant un anneau (*effet tache de café*), il y a donc un mouvement de particules au sein du liquide.

L'apparition de macro-fissurations est conjointe à l'augmentation brusque de fréquence

dans le cas de l'oscillateur et à la diminution (respectivement au pic) du gain (respectivement de la phase) dans le cas du DDS. Cependant, rien ne semble expliquer que cette fissuration soit à l'origine de ces comportements. Il s'agit peut-être d'une relation de corrélation et pas de causalité. Un moyen de distinguer la nature de cette relation serait de faire sécher une goutte d'encre qui elle possède des additifs organiques empêchant la formation de fissures.

Pour conclure, les essais n'ont pas permis de dégager de résultats exploitables dans l'immédiat. Cependant les dispositifs utilisés semblent capables de répondre à la problématique initiale mais demande des tests supplémentaires pour être totalement affirmatif. Voici des pistes pour d'éventuels futurs tests :

- Faire des gouttes de plus faible volume.
- Formuler des échantillons moins chargés en poudre.
- Tester les dispositifs avec des encres comportant des additifs organiques permettant d'éviter la fissuration des gouttes au cours du séchage.

Optimisation de la formulation de matériaux diélectriques en vue de la fabrication de modules LTCC par impression jet d'encre

Résumé : La formulation d'une encre diélectrique et son dépôt par impression jet d'encre en vue de la fabrication de modules LTCC ont été étudiés, dans le cadre du projet européen SPrinTronics. Les verrous technologiques de la formulation de l'encre ont pu être levés afin d'ajuster ses caractéristiques au procédé. Pour cela, les mécanismes d'hydrolyse de la poudre, d'adsorption/désorption du dispersant et de fragmentation de la poudre ont été étudiés. Il a été mis en évidence la complexité d'obtenir à la fois une grande stabilité et une granulométrie fine.

Les tests préliminaires d'impression ont révélé que les différentes stratégies influencent fortement la planéité des plans. Notamment, il est possible de minimiser la rugosité de surface de plans diélectriques imprimés par jet d'encre en maîtrisant la nature de la maille, l'interpénétration des gouttes et la stratégie de remplissage de la maille.

Ces différents travaux sont prometteurs quand à l'industrialisation futur de la méthode. Cependant, les efforts doivent être poursuivis afin de mettre au point des véhicules de test.

Mots clés : impression jet d'encre, module LTCC, broyage

Formulation of dielectric inks for inkjet-printed LTCC fabrication

Abstract : Formulation of dielectric ink and its deposit by inkjet printing in order to manufacture LTCC have been studied, in the context of SPrinTronics european project. Technological barriers have been solved and the ink characteristics have been adjusted to the inkjet specifications by studying hydrolysis mechanisms of the powder, adsorption/desorption of the dispersant and powder milling. It has been very complex to obtain simultaneously a good stability (low viscosity and sedimentation rate) and fine particle size.

Preliminary printing tests have been revealed that printing strategies are efficient to reduce rugosity of printed dielectric plans, especially the lattice, drop-to-drop distance and the filling strategy.

These studies are promising for LTCC printing. However, efforts should be continued to print test vehicles.

Keywords : inkjet printing, LTCC, milling