

**UNIVERSITE DE LIMOGES**

**ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé**

**FACULTE des SCIENCES**

**Science des Procédés Céramiques et Traitement de Surface**

**Thèse N° [77-2007]**

**Thèse**

**pour obtenir le grade de**

**Docteur de l'Université de Limoges**

**Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitement de Surface**

**présentée et soutenue par**

**Marion MOUGENOT**

**le 20 décembre 2007**

**REALISATION PAR UN PROCEDE D'IMPRESSION JET  
D'ENCRE DE REDEAUX DE MICROPLOTS DE SILICE  
MESOPOREUSE FONCTIONNALISEE**

**Thèse dirigée par Martine LEJEUNE et Jean-François BAUMARD**

**JURY :**

**Rapporteurs :** Mme Marie-Joëlle MENU, CIRIMAT, Université de Toulouse

M. Etienne DUGUET, ICMCB, Université de Bordeaux

**Examineurs :** M. Clément SANCHEZ, LCMC, Université de Paris

M. Jean-François BAUMARD, SPCTS, Université de Limoges

M. Jean-Pierre BOILOT, LPMC, Ecole Polytechnique

Mme Martine LEJEUNE, SPCTS, Université de Limoges

**Invités :** M. Philippe Boy, CEA Le Ripault, Monts



*A mon Père, toujours présent.*



# REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein du laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR n° 6638) à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) à Limoges, grâce au soutien financier de la Communauté Européenne (Fond Social Européen) et de la Région Limousin.

Mes premiers remerciements vont à Mme Martine Lejeune, pour m'avoir confié ce sujet. Son intérêt et ses nombreux conseils prodigués tout au long de ces trois années m'ont beaucoup apporté. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour tout le temps passé en réflexions et discussions diverses, tant sur le plan professionnel que personnel.

Je remercie M. Jean-François Baumard pour m'avoir accueillie dans son laboratoire d'une part, mais aussi pour son intérêt sur l'avancement des travaux. Ses compétences et conseils en chimie m'ont été précieux pour débiter ces travaux.

Je tiens à remercier M. Clément Sanchez pour avoir accepté de présider le jury de thèse, ainsi que MM. Jean-Pierre Boilot et Philippe Boy pour leur participation à ce jury. Je remercie également Mme Marie-Joëlle Menu et M. Etienne Duguet qui ont accepté de juger ce manuscrit.

Ces travaux de thèse s'inscrivant dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (Paris VI), je tiens à remercier très sincèrement MM. Cédric Boissière, Clément Sanchez et David Grosso pour la patience et le temps passés à m'initier à la chimie du sol-gel et des matériaux mésoporeux. Le travail 24h/24 à Elettra (en compagnie de Mlle Alida Quach et M. Lionel Nicole) restera une expérience inoubliable.

De même, ces travaux n'auraient pu être menés sans l'aide très précieuse de personnes telles que M. François Ribot et Mme Marie-Noëlle Rager pour la RMN liquide, ou M. Dominique Massiot pour la RMN solide, qu'ils en soient ici remerciés. Un grand merci également à M. Dominique Jalabert et à son « MET » pour les clichés, parfois inattendus, des microplots : ils ont apporté un grand nombre de réponses ... mais aussi beaucoup de nouvelles interrogations !

Ces clichés n'auraient cependant pas pu être réalisés sans les mains expertes et l'important savoir-faire de M. Bernard Soulestin qui a été abondamment sollicité pour la réalisation de coupes minces de microplots de quelques microns de haut !

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du SPCTS et de l'ENSCI, et plus particulièrement aux personnes que j'ai fréquemment sollicitées dans le cadre de mon travail, Mlle Sandra Blanchet, Mme Solange Degot, M. Gérard Laborderie, M. Patrick Boyer et M. Stéphane Garcia (un petit coup de peinture ?).

Je tiens ici à remercier chaleureusement M. Rémi Noguéra pour avoir développé la « fameuse » machine d'impression jet d'encre au labo, me donnant ainsi du travail ces trois dernières années, ainsi que M. Nicolas Bernardin pour les modifications qu'il y a apportées et qui ont rendu le travail bien plus agréable. Je remercie également Mlle Chrystelle Dossou-Yovo pour ses conseils et le temps passé lors de la prise en mains de la machine.

J'exprime maintenant ma reconnaissance à Aurélie Julian, Rémy Boulesteix et Bruno Fousseret, qui m'ont particulièrement aidé dans la réalisation de mes expériences au cours de leur stage, particulièrement quand les résultats ont pu être décourageants, ils ont su garder la motivation nécessaire.

Enfin, je tiens à adresser une pensée toute particulière à mes collègues doctorants pour leur amitié partagée pendant ces trois années, tant parmi les « vieux » (Pascual le Patron, Céline, Yoann, Bruno, Béné et Benoît) grâce à qui l'intégration chez les thésards a été extrêmement facile, que parmi les « jeunes » (Enrique, Aurélie(s), Claire, Antoine, Manuella et Raphaël). Certains rendez-vous du jeudi soir sont maintenant immanquables grâce à vous.

Ces remerciements ne seraient évidemment pas complets si je ne remerciais pas ma mère, mon frère Frédéric, ma sœur Raphaëlle et bien évidemment Hubert, qui ont été d'un immense soutien dans les moments les plus durs de ces deux dernières années.

Et merci à mon Père qui a largement contribué à ce que je suis aujourd'hui.

# Sommaire

Introduction Générale.....	9
----------------------------	---

## PARTIE A : Couplage de deux procédés : l'auto-assemblage induit par évaporation et le prototypage rapide par impression jet d'encre

<b>1 L'AUTO-ASSEMBLAGE INDUIT PAR EVAPORATION .....</b>	<b>17</b>
1.1 LE PROCEDE SOL-GEL .....	17
1.2 LES MATERIAUX MESOPOREUX STRUCTURES .....	18
1.2.1 Introduction - Principe.....	18
1.2.2 Les différents tensioactifs utilisés .....	20
1.2.3 L'Auto-Assemblage Induit par Evaporation.....	25
1.2.4 Libération de la porosité.....	33
1.3 LA FONCTIONNALISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX.....	34
1.3.1 Fonctionnalisation post-synthétique .....	35
1.3.2 Fonctionnalisation in situ ou « one pot ».....	37
1.3.3 Comparaison des deux modes de fonctionnalisation .....	39
<b>2 ETAT DE L'ART SUR LES DIFFERENTS PROCEDES EXISTANTS.....</b>	<b>40</b>
2.1 PROCEDES CONDUISANT A DES POUDRES MESOPOREUSES.....	40
2.1.1 Obtention de poudres mésoporeuses par précipitation .....	40
2.1.2 Poudres mésoporeuses obtenues par un procédé type aérosol.....	41
2.2 FORMATION DE FILMS MINCES MESOPOREUX CONTINUS .....	43
2.2.1 Le procédé de dip coating .....	43
2.2.2 Le procédé de spin coating.....	45
2.2.3 Synthèse par imprégnation en phase vapeur.....	46
2.3 FORMATION DE FILMS MINCES STRUCTURES DISCONTINUS : « MICROPATTERNING ».....	47
2.3.1 Photopolymérisation de couches minces.....	48
2.3.2 Micromoulage de couches minces .....	49
2.3.3 Impression par microcontact.....	50
2.3.4 Réalisation de couches minces mésostructurées par lithographie « micropen ».....	51
<b>3 INTERETS DU PROTOTYPAGE RAPIDE PAR IMPRESSION JET D'ENCRE .....</b>	<b>54</b>
3.1 PRESENTATION DU JET D'ENCRE .....	54
3.2 LES DIFFERENTS MODES DE FONCTIONNEMENT DES IMPRIMANTES A JET D'ENCRE .....	56
3.2.1 Le jet continu (« CIJ »).....	56
3.2.2 La goutte à la demande (« DOD »).....	57
3.3 LES DIFFERENTS SYSTEMES UTILISES POUR L'IMPRESSION JET D'ENCRE .....	58
3.3.1 Ejection de poudres en suspension .....	58
3.3.2 Ejection de polymères.....	62
3.3.3 Ejection de sols inorganiques.....	64
3.4 LES PARAMETRES CLEFS DE L'IMPRESSION JET D'ENCRE .....	65
3.4.1 Recommandations au niveau de l'encre.....	65
3.4.2 Caractéristiques du pulse électrique de sollicitation des buses.....	67
3.5 INTERET DU COUPLAGE DU PROTOTYPAGE PAR IMPRESSION JET D'ENCRE AVEC L'AUTO-ASSEMBLAGE INDUIT PAR EVAPORATION. ....	70

## PARTIE B : Réalisation de microplots de silice mésoporeuse organisée par impression jet d'encre

<b>1</b>	<b>PROCOLE DE FABRICATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS PAR IMPRESSION JET D'ENCRE</b>	<b>77</b>
1.1	PRESENTATION DU DISPOSITIF D'IMPRESSION	77
1.1.1	<i>Le système de micro-positionnement</i>	78
1.1.2	<i>Le moteur d'impression</i>	78
1.1.3	<i>Le pilotage informatique</i>	80
1.2	EJECTION DES SOLS	82
1.2.1	<i>Préparation des solutions</i>	82
1.2.2	<i>Ajustement des formulations</i>	83
1.2.3	<i>Visualisation de l'éjection</i>	84
1.3	REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS	86
1.3.1	<i>Principe de fabrication</i>	86
1.3.2	<i>Les différents paramètres</i>	88
1.3.3	<i>Traitements post-fabrication</i>	89
<b>2</b>	<b>REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS DE SILICE MESOPOREUSE A PARTIR DE SOLS A BASE DE CTAB EN TANT QUE TENSIOACTIF</b>	<b>91</b>
2.1	AJUSTEMENT DE LA FORMULATION DES SOLUTIONS EN VUE DE LEUR EJECTION	91
2.1.1	<i>Augmentation de la concentration</i>	91
2.1.2	<i>Substitution partielle de l'éthanol par un co-solvant</i>	93
2.2	REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS DE SILICE A PARTIR DE SOLS CONCENTRES, A BASE DE CTAB	96
2.2.1	<i>Réseaux monocouches</i>	96
2.2.2	<i>Empilements de plusieurs couches</i>	99
2.2.3	<i>Discussion</i>	105
2.3	UTILISATION DE SOLS DILUES A BASE DE CTAB	107
2.3.1	<i>Réajustement de la formulation des sols en vue de leur éjection et de la structuration des dépôts correspondants</i>	107
2.3.2	<i>Morphologie des dépôts</i>	108
2.3.3	<i>Structuration des dépôts</i>	109
2.4	BILAN	113
<b>3</b>	<b>REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS DE SILICE MESOPOREUSE A PARTIR DE SOLS A BASE DE PLURONIC F127 EN TANT QUE TENSIOACTIF</b>	<b>115</b>
3.1	AJUSTEMENT DE LA FORMULATION	115
3.1.1	<i>Propriétés physico-chimiques des solutions</i>	115
3.1.2	<i>Etude du vieillissement de la solution <math>TF_{0,006}E_5Et_{20}</math></i>	116
3.1.3	<i>Ejection de la solution <math>TF_{0,006}E_5Et_{20}</math></i>	119
3.2	MÉCANISME DE STRUCTURATION DE COUCHES MINCES A PARTIR DE SOLS DE SILICE A BASE DE F127	120
3.3	INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA STRUCTURATION DES DEPOTS DE SOLS DE SILICE A BASE DE F127 PAR IMPRESSION JET D'ENCRE	121
3.3.1	<i>Problématique spécifique de structuration liée aux empilements</i>	121
3.3.2	<i>Structuration de réseaux de microplots monocouches</i>	122
3.3.3	<i>Influence du nombre de couches des microplots sur leur structuration</i>	124
3.3.4	<i>Influence du délai entre deux gouttes successives sur la structuration des microplots</i>	126
3.3.5	<i>Influence de l'humidité relative de l'air ambiant sur la structuration des microplots</i>	129
3.4	BILAN	131

## PARTIE C : Fonctionnalisation *in situ* de microplots de silice méso-organisée réalisés par impression jet d'encre

<b>1</b>	<b>GREFFAGE D'UN ORGANOSILANE HYDROPHOBE – SON ROLE DANS L'ORGANISATION DE LA POROSITE</b> .....	<b>137</b>
1.1	SITUATION DU SUJET .....	137
1.1.1	<i>Objectifs</i> .....	137
1.1.2	<i>Choix de l'organosilane utilisé</i> .....	138
1.2	AJUSTEMENT DE LA FORMULATION .....	140
1.2.1	<i>Protocole de préparation et caractérisation de la solution</i> .....	140
1.2.2	<i>Etude du vieillissement de la solution</i> .....	141
1.2.3	<i>Ejection de la solution <math>Tf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}</math></i> .....	147
1.3	INFLUENCE DU TFTS SUR LA STRUCTURATION DES DEPOTS .....	148
1.3.1	<i>Structuration de dépôts monocouches de silice fonctionnalisée par le TFTS</i> .....	148
1.3.2	<i>Structuration de dépôts tridimensionnels de silice fonctionnalisée par le TFTS</i> .....	155
1.3.3	<i>Optimisation de la structuration des empilements de silice mésoporeuse fonctionnalisée</i> .....	158
1.4	LIBERATION DE LA POROSITE .....	171
1.4.1	<i>Extraction par lavage à l'éthanol au reflux</i> .....	171
1.4.2	<i>Décomposition par traitement thermique</i> .....	172
1.5	ETUDE DU CARACTERE HYDROPHOBE DES RESEAUX DE MICROPLOTS A BASE DE TFTS .....	174
1.5.1	<i>Les lois de Cassie et Wenzel</i> .....	175
1.5.2	<i>Influence de la micro-texture des microplots sur l'hydrophobie des dépôts réalisés par jet d'encre</i> ....	177
1.5.3	<i>Influence de la formulation du sol sur l'hydrophobie des dépôts réalisés par jet d'encre</i> .....	181
1.5.4	<i>Influence de la présence d'un revêtement de TFTS pur sur les dépôts réalisés par impression jet d'encre</i> 182	
1.6	BILAN.....	184
<b>2</b>	<b>AUTRES FONCTIONS TESTEES</b> .....	<b>186</b>
2.1	INTRODUCTION D'UN GROUPEMENT PHENYLE.....	186
2.1.1	<i>Ajustement de la formulation et éjection</i> .....	186
2.1.2	<i>Structuration des réseaux de microplots de silice fonctionnalisée par un groupement phényle</i> .....	188
2.2	INTRODUCTION D'UN GROUPEMENT THIOL .....	189
2.2.1	<i>Ajustement de la formulation et éjection</i> .....	189
2.2.2	<i>Structuration des réseaux de microplots de silice fonctionnalisée par un groupement thiol</i> .....	190
2.2.3	<i>Libération de la porosité par traitement thermique</i> .....	192
2.3	BILAN.....	195
	<b>Conclusion générale</b> .....	<b>197</b>
	<b>Annexes</b> .....	<b>205</b>
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>241</b>



# **Introduction Générale**



Depuis leur découverte dans les années 90, les matériaux mésoporeux structurés font l'objet d'un nombre croissant d'études. Généralement élaborés par voie sol-gel, ils résultent de la polymérisation de précurseurs inorganiques à basse température en présence de molécules amphiphiles organiques qui jouent le rôle d'agents structurants. Ainsi, il est possible d'obtenir des matériaux présentant non seulement une surface spécifique très importante pouvant aller jusqu'à  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , mais également une mésoporosité monodisperse et contrôlable (typiquement comprise entre 2 et 20 nm) ainsi qu'une très forte porosité qui atteint facilement 50%. Initialement synthétisés sous forme de poudres pour des applications en catalyse, de nombreuses études ont été menées sur la réalisation de films minces mésoporeux par « Auto-Assemblage Induit par Evaporation » de la phase volatile de la solution pour des applications dans des domaines aussi variés que la séparation, l'optique (revêtements anti-reflets) ou l'électronique (films à faible constante diélectrique).

De plus, une possibilité particulièrement intéressante offerte par les matériaux mésoporeux structurés consiste à fonctionnaliser la surface interne de leurs pores par des molécules organiques afin de modifier le caractère hydrophile/hydrophobe de la matrice ou bien encore de conférer au matériau de nouvelles propriétés. Plusieurs méthodes permettent d'atteindre ce résultat : la première consiste à introduire la molécule organique après la formation du matériau mésoporeux tandis que la seconde repose sur la co-condensation de précurseurs inorganiques et d'organosilanes. Cette dernière méthode présente l'avantage de contrôler leur taux d'incorporation dans le matériau et d'assurer une répartition homogène dans le système final.

Par ailleurs, de nombreux procédés peuvent être utilisés pour la mise en forme de matériaux mésoporeux, certains étant spécifiques au sol-gel (dip coating, spin coating, aérosol), d'autre pas. C'est le cas du procédé de prototypage rapide par impression jet d'encre, dont un dispositif a été élaboré au laboratoire SPCTS, permettant la réalisation de structures céramiques tridimensionnelles grâce à l'éjection à travers des buses piézoélectriques d'une suspension céramique. Ce procédé présente de nombreux avantages parmi lesquels une grande flexibilité dans la morphologie des pièces fabriquées, grâce à un pilotage informatique

couplé à un système de micro-positionnement et une bonne définition des dépôts dépendant du diamètre d'ouverture des buses d'éjection. Mais l'intérêt principal du prototypage par impression jet d'encre est la possibilité, en associant plusieurs têtes d'impression, de réaliser des objets multi-matériaux.

Dans cette optique, nous avons orienté notre recherche vers la réalisation de structures tridimensionnelles (réseaux de microplots) par impression jet d'encre en utilisant des solutions sol-gel comportant différentes fonctionnalisations dans un objectif de fabrication de capteurs multi-fonctionnels de type « nez artificiel ».

Ce manuscrit se décompose en trois parties :

Une première partie présente l'état de l'art sur les matériaux mésoporeux, les différents procédés permettant leur mise en forme et un accent est plus particulièrement mis sur le procédé d'impression jet d'encre.

La seconde partie porte sur la réalisation de réseaux de microplots de silice mésoporeuse en utilisant différents types d'agent structurant (cationique et de type copolymère tribloc) ; l'organisation de la porosité de ces dépôts est étudiée en fonction de différents paramètres d'élaboration en mettant en parallèle les résultats obtenus avec ceux observés dans le cas de films minces réalisés par dip coating.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à la fonctionnalisation *in situ* de microplots de silice mésoporeuse par un groupement hydrophobe dans un premier temps, puis par d'autres fonctions.

## **PARTIE A**

**Couplage de deux procédés :  
l'Auto-Assemblage Induit par  
Evaporation et le prototypage rapide  
par impression jet d'encre**



# SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>L'AUTO-ASSEMBLAGE INDUIT PAR EVAPORATION.....</b>	<b>17</b>
1.1	LE PROCEDE SOL-GEL .....	17
1.2	LES MATERIAUX MESOPOREUX STRUCTURES.....	18
1.2.1	<i>Introduction - Principe</i> .....	18
1.2.2	<i>Les différents tensioactifs utilisés</i> .....	20
1.2.2.1	Définition et agrégation .....	20
1.2.2.2	Différents types de tensioactifs.....	21
1.2.2.3	Les tensioactifs cationiques : exemple du CTAB .....	22
1.2.2.4	Les copolymères triblocs : exemple du Pluronic F127 .....	23
1.2.3	<i>L'Auto-Assemblage Induit par Evaporation</i> .....	25
1.2.3.1	Mécanisme.....	25
1.2.3.2	Paramètres influençant la structuration des dépôts .....	26
1.2.4	<i>Libération de la porosité</i> .....	33
1.3	LA FONCTIONNALISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX .....	34
1.3.1	<i>Fonctionnalisation post-synthétique</i> .....	35
1.3.1.1	Greffage de molécules sur les silanols.....	35
1.3.1.2	Fonctionnalisation par échange avec le tensioactif .....	36
1.3.2	<i>Fonctionnalisation in situ ou « one pot »</i> .....	37
1.3.3	<i>Comparaison des deux modes de fonctionnalisation</i> .....	39
<b>2</b>	<b>ETAT DE L'ART SUR LES DIFFERENTS PROCEDES EXISTANTS .....</b>	<b>40</b>
2.1	PROCEDES CONDUISANT A DES POUDRES MESOPOREUSES .....	40
2.1.1	<i>Obtention de poudres mésoporeuses par précipitation</i> .....	40
2.1.2	<i>Poudres mésoporeuses obtenues par un procédé type aérosol</i> .....	41
2.2	FORMATION DE FILMS MINCES MESOPOREUX CONTINUS.....	43
2.2.1	<i>Le procédé de dip coating</i> .....	43
2.2.2	<i>Le procédé de spin coating</i> .....	45
2.2.3	<i>Synthèse par imprégnation en phase vapeur</i> .....	46
2.3	FORMATION DE FILMS MINCES STRUCTURES DISCONTINUS : « MICROPATTERNING ».....	47
2.3.1	<i>Photopolymérisation de couches minces</i> .....	48
2.3.2	<i>Micromoulage de couches minces</i> .....	49
2.3.3	<i>Impression par microcontact</i> .....	50
2.3.4	<i>Réalisation de couches minces mésostructurées par lithographie « micropen »</i> .....	51
<b>3</b>	<b>INTERETS DU PROTOTYPAGE RAPIDE PAR IMPRESSION JET D'ENCRE .....</b>	<b>54</b>
3.1	PRESENTATION DU JET D'ENCRE.....	54
3.2	LES DIFFERENTS MODES DE FONCTIONNEMENT DES IMPRIMANTES A JET D'ENCRE .....	56
3.2.1	<i>Le jet continu (« CIJ »)</i> .....	56
3.2.2	<i>La goutte à la demande (« DOD »)</i> .....	57
3.3	LES DIFFERENTS SYSTEMES UTILISES POUR L'IMPRESSION JET D'ENCRE.....	58
3.3.1	<i>Ejection de poudres en suspension</i> .....	58
3.3.1.1	Les suspensions volatiles.....	59
3.3.1.2	Les suspensions non volatiles.....	61
3.3.2	<i>Ejection de polymères</i> .....	62
3.3.3	<i>Ejection de sels inorganiques</i> .....	64
3.4	LES PARAMETRES CLEFS DE L'IMPRESSION JET D'ENCRE .....	65
3.4.1	<i>Recommandations au niveau de l'encre</i> .....	65
3.4.2	<i>Caractéristiques du pulse électrique de sollicitation des buses</i> .....	67
3.4.2.1	Tête d'impression de Type I.....	68
3.4.2.2	Tête d'impression de Type II.....	69
3.5	INTERET DU COUPLAGE DU PROTOTYPAGE PAR IMPRESSION JET D'ENCRE AVEC L'AUTO-ASSEMBLAGE INDUIT PAR EVAPORATION. ....	70

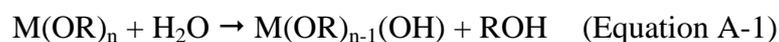


# 1 L'AUTO-ASSEMBLAGE INDUIT PAR EVAPORATION

## 1.1 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel consiste à former un réseau inorganique à partir d'une solution de précurseurs polymérisables dans un solvant, par voie douce, c'est-à-dire dans des conditions normales de température et de pression. Au cours de la polymérisation, le système de départ correspondant à une suspension colloïdale appelée sol, dont la taille des entités (oligomères) varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, va devenir de plus en plus visqueux jusqu'à ce que ces oligomères percolent entre eux pour former un gel. Ce dernier peut ainsi être défini comme une substance qui contient un squelette solide continu renfermant une phase liquide.

Généralement, le précurseur inorganique utilisé est un alcoxyde métallique  $M(OR)_n$  où  $M$  est un métal de coordinence  $n$  et  $R$  un groupement alkyle, en solution dans un solvant, le plus souvent alcoolique. La polymérisation de cet alcoxyde est dans un premier temps initialisée par une réaction d'hydrolyse :



Selon la quantité d'eau introduite et la présence ou non d'un catalyseur, l'hydrolyse peut être complète ou bien s'arrêter quand le métal est seulement partiellement hydrolysé<sup>1</sup>. Deux molécules, même partiellement hydrolysées, peuvent se connecter par une réaction de condensation et ainsi former des liaisons M-O-M :

- oxolation :  $\equiv M-OH + OH-M \equiv \rightarrow \equiv M-O-M \equiv + H_2O$  (Equation A-2)
- alcoxolation :  $\equiv M-OR + OH-M \equiv \rightarrow \equiv M-O-M \equiv + ROH$  (Equation A-3)

Par définition, la condensation libère une molécule d'eau ou d'alcool. Ce type de réaction peut donc continuer à former des molécules de plus en plus grandes par un procédé de polymérisation. Par ailleurs, les réactions d'hydrolyse et de condensation se déroulent généralement de manière simultanée. Aussi, la formation des matériaux sol-gel est contrôlée par la cinétique de ces réactions, et donc les conditions de réaction (nature du solvant, pH, présence d'additifs, concentration de la solution, température, quantité d'eau, etc.) influencent la structure du réseau formé. Ainsi,

l'exemple de l'influence du pH sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation du TEOS (tétraéthylorthosilicate) est présenté à la figure A-1.

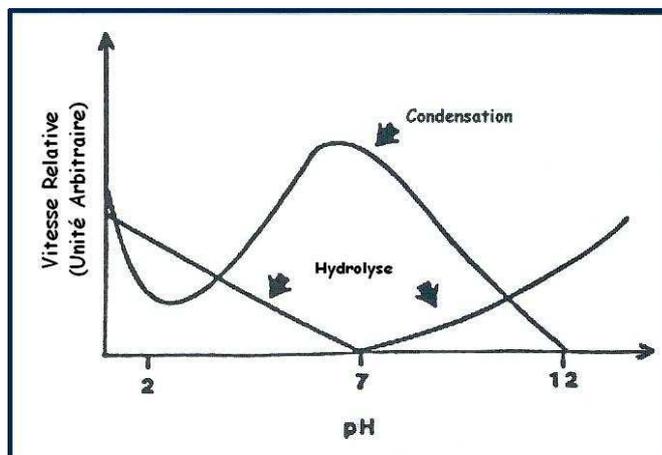


Fig. A-1 : Cinétique d'hydrolyse et de condensation du TEOS<sup>2</sup>.

Pour des pH faibles, l'hydrolyse est rapide mais la condensation lente tandis qu'à des pH plus élevés (pH  $\approx$  7) c'est l'inverse : l'hydrolyse est très lente mais la condensation très rapide, si bien que dès que les espèces hydrolysées (terminaisons  $-OH$ ) sont formées, elles se condensent. Par ailleurs, le pH de la solution influence également la morphologie des oligomères formés : tandis qu'une catalyse acide favorise une condensation en bout de chaîne, une catalyse basique favorise la réticulation. Ainsi, on obtiendra en milieu basique des oligomères de silice denses et très ramifiés, alors qu'ils seront plutôt allongés et peu denses dans un milieu acide. La catalyse basique semble donc mieux adaptée à la formation de colloïdes de silice et la catalyse acide est plus destinée à l'élaboration de couches minces<sup>1</sup>. Notre étude consistant à empiler des couches minces obtenues à partir de gouttes de sol éjectées, nous nous sommes placés dans ce dernier cas, c'est-à-dire à un pH acide (légèrement inférieur à 2).

## 1.2 Les matériaux mésoporeux structurés

### 1.2.1 Introduction - Principe

Les matériaux inorganiques obtenus par voie sol-gel sont des matériaux poreux, dont la porosité est répartie aléatoirement, en taille et en distribution. Des chercheurs de la société Mobil ont montré en 1992 qu'il était possible de synthétiser des matériaux dont la porosité est non seulement

monodisperse mais aussi organisée de manière périodique dans la matrice inorganique amorphe<sup>3</sup>. Les avantages des matériaux mésoporeux structurés sont nombreux : le diamètre des pores peut être ajusté de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres, ils possèdent des surfaces spécifiques très importantes (supérieures à 1000 m<sup>2</sup>/g), et ce d'autant plus que la porosité est interconnectée. De plus, ils peuvent être fonctionnalisés par de nombreuses molécules, ce qui les rend très intéressants pour des applications aussi diverses que la catalyse<sup>4</sup>, la filtration<sup>5</sup>, la dépollution<sup>6</sup> ou encore les capteurs<sup>7</sup>. Le mécanisme de formation de ces matériaux est présenté à la figure A-2.

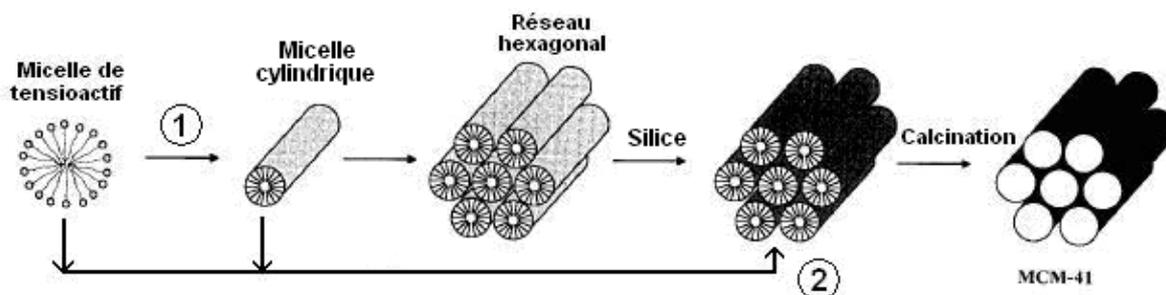


Fig. A-2 : Principe et mécanisme de synthèse d'un matériau MCM 41.<sup>8</sup>

En fait, deux mécanismes ont été proposés<sup>8</sup> : le premier (voie ①) consiste à introduire, dans une solution contenant déjà les micelles de tensioactif, le précurseur inorganique (espèces silicatées dans le cas de Mobil) qui vient se condenser autour de ces micelles constituant le cristal liquide. Pour le second mécanisme (voie ②), on considère qu'il y a un auto-assemblage des précurseurs de silice avec le tensioactif : le réseau inorganique vient se condenser autour de ces molécules par les mêmes réactions d'hydrolyse et condensation que dans un procédé sol-gel « classique ». Dans ce cas, il n'y a pas de phase de cristal liquide en solution avant l'ajout des silicates. Enfin, dans les deux cas, l'élimination du tensioactif libère des cavités périodiquement organisées au sein du matériau selon des arrangements hexagonaux (phase MCM 41), cubiques (phase MCM 48) ou lamellaires (phase MCM 50)\*.

Ainsi, pour un même tensioactif, il est possible d'obtenir différents arrangements selon les conditions expérimentales telles que la quantité de tensioactif introduite par rapport à la quantité de précurseur inorganique<sup>9</sup>. Par exemple, les différentes phases obtenues avec le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium), tensioactif cationique jouant le rôle d'agent structurant sont présentées à la figure A-3.

\* MCM est l'acronyme de Mobil Composition of Matter.

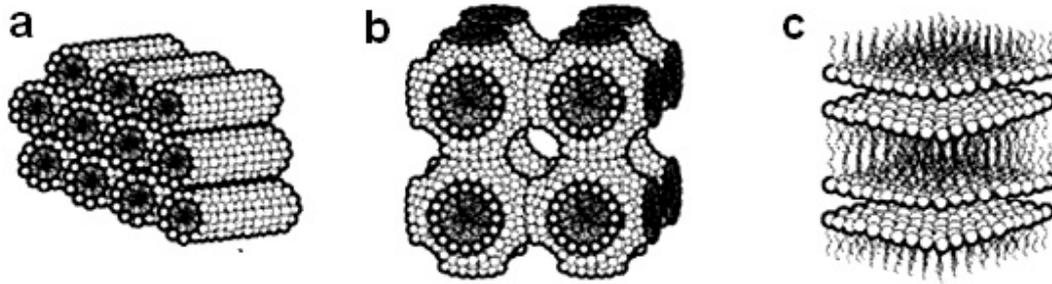


Fig. A-3 : 3 types de structures observées pour des matériaux mésostructurés obtenus avec le CTAB : (a) hexagonale 2D ; (b) cubique ; (c) lamellaire.<sup>10</sup>

En effet, on peut obtenir une structure hexagonale 2D, système à une dimension de pores cylindriques arrangés de manière hexagonale, ou bien une structure cubique, c'est-à-dire un système 3D bicontinu de pores, ou encore une structure lamellaire, qui correspond à un système 2D de feuillets d'oxyde métallique intercalés entre deux couches de tensioactif. Cette dernière structure est toutefois d'un intérêt moindre car lorsque le tensioactif est éliminé, la structure s'effondre. Pour chacun de ces agencements, on observe un arrangement périodique des pores, tandis que les murs inorganiques sont amorphes.

Enfin, on peut noter que bien que notre étude porte sur les réseaux de silice, cette approche des matériaux mésoporeux organisés est assez générale. Une grande variété de réseaux d'oxydes inorganiques a été réalisée, parmi lesquels on trouve l'oxyde de titane<sup>11,12</sup>, de zirconium<sup>13</sup> ou encore de tungstène<sup>14</sup> par exemple.

## 1.2.2 Les différents tensioactifs utilisés

### 1.2.2.1 Définition et agrégation

Un tensioactif est une molécule qui contient une tête hydrophile et une queue hydrophobe. En raison de ce caractère amphiphile, les tensioactifs peuvent s'arranger en réseaux de « supermolécules ». Dans l'eau, les groupes de la tête hydrophile forment la surface extérieure et les queues hydrophobes pointent vers le centre.

Par ailleurs, l'étendue de la micellisation, les formes des micelles et leur agrégation en cristaux liquides dépendent de la concentration en tensioactif. Un diagramme de phase schématique pour un tensioactif cationique dans l'eau est présenté à la figure A-4.

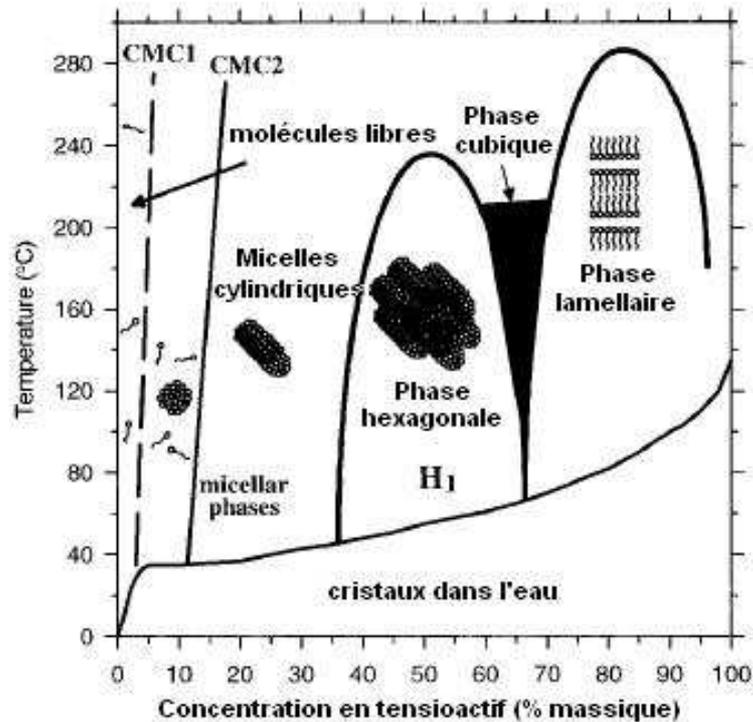


Fig. A-4 : Diagramme de phase du CTAB dans l'eau. <sup>15</sup>

A faible concentration, le tensioactif est présent sous forme de molécules libres dissoutes dans la solution. Lorsque la concentration en tensioactif est légèrement plus importante et atteint la « concentration micellaire critique » (cmc), les molécules individuelles de tensioactif forment de petits agrégats sphériques (micelles). A des concentrations supérieures, lorsque la teneur en solvant présent entre les micelles diminue, ces micelles sphériques peuvent coalescer pour former des micelles cylindriques allongées. Si on augmente encore la concentration en tensioactif, on passe par une phase cubique, avant d'obtenir une phase lamellaire. Pour des concentrations vraiment très élevées, dans certains systèmes, il est possible d'obtenir des « phases inverses », dans lesquelles l'eau est alors emprisonnée à l'intérieur des micelles, et les têtes hydrophiles pointent vers le centre tandis que les queues hydrophobes sont déployées à l'extérieur.

### 1.2.2.2 Différents types de tensioactifs

Des tensioactifs présentant une large gamme de taille, forme, fonctionnalité et charge peuvent être utilisés pour former des mésophases. Ils sont classés selon la chimie et la charge de leur tête :

- Tensioactif anionique : le groupe hydrophile porte une charge négative ; on retrouve les sulfates<sup>16</sup>, les sulfonates<sup>16</sup>, les phosphates<sup>16,17</sup>, et les acides carboxyliques.

- Tensioactif cationique : le groupe hydrophile porte une charge positive ; on retrouve les sels d'alkylammonium, les sels de céthyléthylpiperidinium<sup>16</sup>, et les sels bi-chaînes<sup>16</sup> (dialkyl-diméthylammonium).
- Tensioactif non ionique ou neutre : le groupe hydrophile n'est pas chargé ; on y trouve les amines primaires<sup>18</sup> et les copolymères blocs<sup>19</sup>.

Au cours de cette étude, deux types de tensioactifs ont été utilisés : un tensioactif cationique, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), et un non ionique : un copolymère triblocs, le Pluronic F127. Ce sont ces deux types que nous allons présenter plus en détail.

### 1.2.2.3 Les tensioactifs cationiques : exemple du CTAB

Les tensioactifs cationiques sont des composés ioniques, dont la tête hydrophile est chargée positivement. Les plus fréquemment utilisés sont les halogénures d'alkyltriméthylammonium, comme le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ), utilisé au cours de cette étude.

Les interactions avec le réseau de silice sont dans ce cas de type électrostatique direct entre les précurseurs inorganiques et les molécules de tensioactif de charge opposée<sup>15,16</sup>. Ainsi, dans le cas d'un système à pH basique, la silice est chargée négativement et l'interaction se fait directement avec la tête hydrophile du CTAB au niveau de l'atome d'azote. A pH acide, la silice est chargée positivement et dans ce cas, l'interaction se fait via le contre-ion du CTAB ( $\text{Br}^-$ ), comme l'illustre la figure A-5.

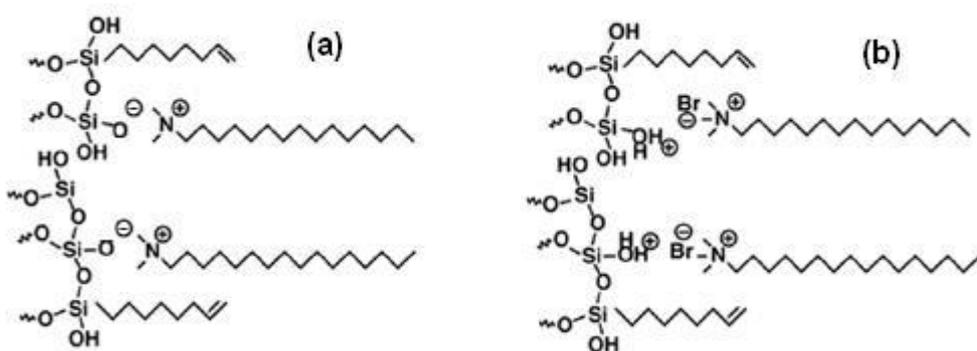


Fig. A-5 : Interactions entre la silice et le CTAB (a) directement et (b) avec intervention du contre-ion<sup>10</sup>.

Il est possible avec les tensioactifs cationiques de modifier la taille des pores obtenus entre 1,8 et 3,7 nm en faisant varier la longueur de la chaîne alkyle de C<sub>8</sub> à C<sub>16</sub> (la taille des pores du matériau augmente d'environ 2,25 Å pour chaque carbone ajouté dans le tensioactif)<sup>8</sup>. Une autre méthode permettant d'accroître le volume poreux du matériau est d'introduire dans la formulation initiale un

additif organique (paraffine, aromatique ou alcool),<sup>8,9,16</sup> qui s'insère entre les micelles de tensioactif provoquant un grossissement des pores résultants : l'ajout de triméthylbenzène (TMB) par exemple a permis l'obtention de pores de 6 nm environ en augmentant le rapport TMB/Si jusqu'à 2,5.

### 1.2.2.4 Les copolymères triblocs : exemple du Pluronic F127

Les copolymères triblocs du type PEO-PPO-PEO possèdent deux blocs hydrophiles (PEO) et un bloc central hydrophobe (PPO). Comme les tensioactifs cationiques, les copolymères triblocs forment des mésophases organisées dans l'eau. La figure A-6 présente les diagrammes de phase de plusieurs copolymères triblocs dans l'eau, dont le Pluronic F127 ( $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_{70}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}\text{OH}$ ), encore noté  $\text{PEO}_{106}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{106}$ , que nous avons utilisé au cours de cette étude.

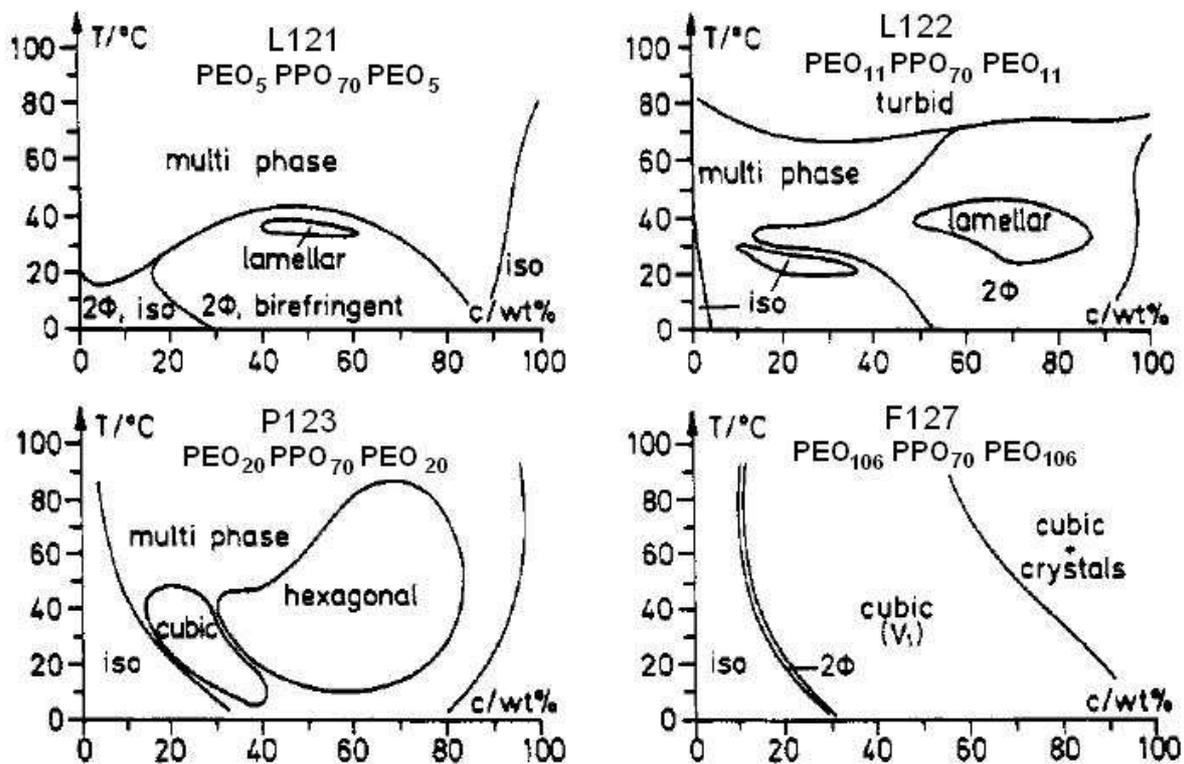


Fig. A-6 : Diagrammes de phase dans l'eau de quatre copolymères triblocs : L121, L122, P123 et F127<sup>20</sup>.

Plus la chaîne PEO hydrophile est longue, plus la courbure des micelles est importante, ce qui permet de former une phase cubique. Inversement, lorsque la taille des blocs hydrophiles diminue, la phase cubique, puis la phase hexagonale disparaissent pour finalement obtenir un système dans lequel la phase lamellaire domine. On peut résumer ces informations en fonction du rapport  $n_{\text{EO}}/n_{\text{PO}}$ <sup>20</sup> (cf. tableau A-1).

$n_{EO}/n_{PO}$	Phase formée
$\ll 0,1$	insoluble
0,15	lamellaire
0,25	hexagonale 2D
$> 0,5$	cubique

Tableau A-1 : Première mésophase formée à la cmc pour les copolymères triblocs en fonction du rapport  $n_{EO}/n_{PO}$ <sup>20</sup>.

Toutefois, ces diagrammes de phase sont établis dans l'eau et lorsque de l'alcool (typiquement de l'éthanol) est ajouté au mélange, des micelles cylindriques, dans le cas du F127 ( $n_{EO}/n_{PO} \approx 1,5$ ), peuvent également se former et on peut obtenir aussi bien des phases cubiques que 2D hexagonales, selon la concentration. Dans un milieu très alcoolique (eau/éthanol = 1/4), il est possible de n'observer qu'une phase 2D hexagonale dans le matériau final<sup>21</sup>.

Les micelles formées avec ce type de tensioactif sont constituées d'un cœur hydrophobe de blocs PPO, entouré d'une couronne hydrophile de blocs PEO. Ces molécules étant non ioniques, les interactions avec le réseau de silice ne se font pas ici par des interactions électrostatiques, comme dans le cas du CTAB, mais par des liaisons hydrogène entre les groupes PEO et la silice (figure A-7).

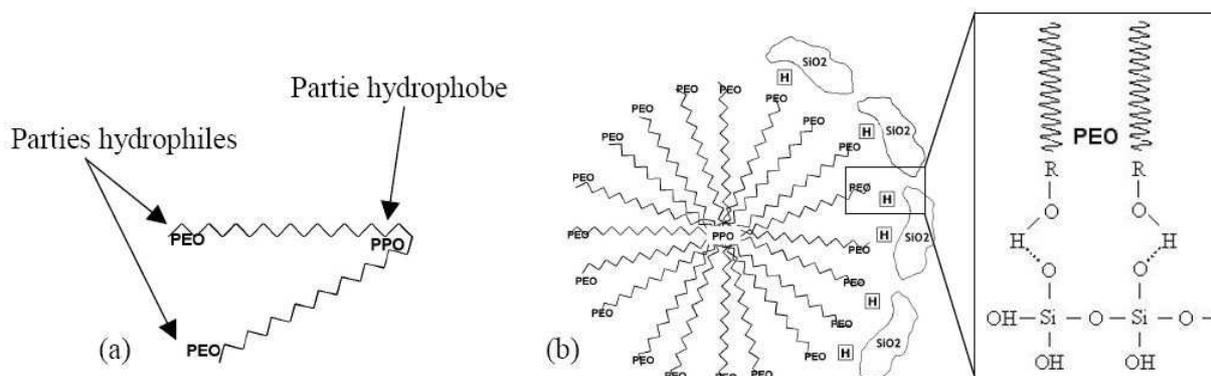
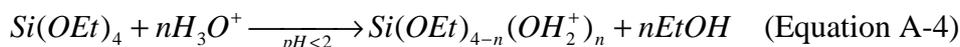


Fig. A-7 : (a) Tensioactif copolymère triblocs libre en solution pour une concentration  $C < cmc$  ; (b) Tensioactif copolymère triblocs sous forme de micelle pour une concentration  $C > cmc$ , avec la partie hydrophobe PPO de la chaîne au centre et les extrémités hydrophiles PEO à la périphérie, en interaction avec les oligomères de silice par des liaisons hydrogène.

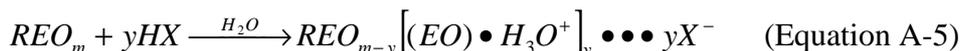
Pour des  $pH < 2$ , la silice est chargée positivement et l'interaction avec le copolymère, bien que se fondant toujours sur les liaisons hydrogène, se fait par l'intermédiaire des ions de l'acide dissocié<sup>22</sup> :

on parle d'interaction de type  $S^0H^+X^-I^+$  (où  $S^0$  représente le tensioactif nonionique,  $X^-$  symbolise le contre-ion de l'acide et  $I^+$  est la matrice de silice chargée positivement).

En effet, dans un milieu acide, les espèces silicatées s'hydrolysent selon l'équation 4 :



tandis que les groupements EO du tensioactif s'associent avec les ions hydronium selon l'équation 5 :



où R = groupement PPO et  $X^- = Cl^-$ . On peut alors supposer que les groupements EO ainsi chargés et les espèces de silice cationique s'assemblent par une combinaison d'interactions électrostatiques, de type liaisons hydrogène et de Van der Waals  $REO_{m-y}[(EO) \bullet H_3O^+]_y \bullet \bullet \bullet yX^- \bullet \bullet \bullet I^+$ , qui peuvent être désignées par  $(S^0H^+)(X^-I^+)$ .

Les copolymères triblocs étant de taille plus importante que les tensioactifs cationiques, les pores formés dans le matériau sont plus gros, généralement compris entre 3,5 et 10 nm, selon le copolymère utilisé (5,4 nm pour le Pluronic F127<sup>21</sup>), mais il est possible d'obtenir des pores allant jusqu'à 30 nm en modifiant la taille des blocs du copolymère et/ou en introduisant un co-solvant de molécules organiques tel que le TMB<sup>22,23</sup>.

Par ailleurs, lors de la formation de matériaux mésoporeux avec ces tensioactifs, il est fréquent d'observer que les chaînes hydrophiles pénètrent dans les murs de silice et se retrouvent piégées lors de la solidification du réseau inorganique<sup>19</sup>. Ainsi, ces matériaux présentent des murs microporeux, après élimination du tensioactif, plus épais que ceux obtenus avec un tensioactif cationique.

### 1.2.3 L'Auto-Assemblage Induit par Evaporation

On peut définir de manière générale l'auto-assemblage comme l'organisation spontanée de matériaux grâce à des interactions non covalentes (telles que des liaisons hydrogène, des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, interaction  $\pi-\pi$ , etc.) sans intervention externe<sup>10</sup>.

#### 1.2.3.1 Mécanisme

Le mécanisme de l'Auto-Assemblage Induit par Evaporation (E.I.S.A. : Evaporation-Induced Self-Assembly)<sup>10,24,25</sup> est présenté de manière schématique à la figure A-8.

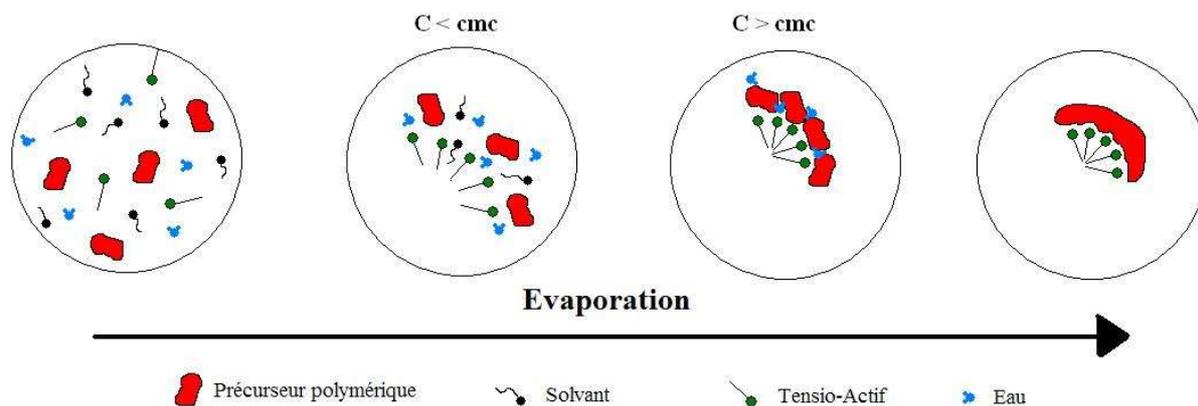


Fig. A-8 : Mécanisme d'auto-assemblage par E.I.S.A.

Le point de départ du mécanisme d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation est une solution homogène de précurseur inorganique, de silice dans notre cas, et de tensioactif, préparée dans un mélange de solvant eau/alcool, avec  $C_0 \ll \text{cmc}$  ( $C$  = concentration en tensioactif). L'évaporation préférentielle de l'alcool concentre le dépôt en eau et en espèces non volatiles, à savoir les espèces silicatées et le tensioactif. Ainsi cette évaporation induit la formation des micelles, leur auto-assemblage avec les oligomères des espèces inorganiques, et la polycondensation du réseau. En effet, lorsque la concentration en tensioactif atteint la concentration micellaire critique (cmc), celui-ci forme des micelles en regroupant les parties hydrophobes au centre et en maintenant les parties hydrophiles en contact avec l'extérieur. La silice, également hydrophile vient alors se condenser autour des micelles pour former le réseau final.

Ce mécanisme étant induit par l'évaporation de la phase volatile, il s'amorce à l'interface dépôt/air pour ensuite se propager vers l'intérieur du dépôt<sup>21</sup>.

### 1.2.3.2 Paramètres influençant la structuration des dépôts

La bonne structuration des dépôts, et donc l'obtention de matériaux mésoporeux très bien organisés dépend de plusieurs paramètres<sup>26</sup>, qui peuvent être divisés en deux catégories : les paramètres intrinsèques à la solution et les paramètres extrinsèques. Le tableau qui suit résume ces différents paramètres de manière non exhaustive :

Paramètres intrinsèques	Paramètres extrinsèques
Rapport tensioactif/Si	Epaisseur de la couche
Rapport H <sub>2</sub> O/Si	Humidité relative
Rapport éthanol/Si	Température
Rapport acide/Si	
Vieillessement	

Tableau A-2 : Liste non exhaustive des paramètres pouvant influencer la structuration des dépôts.

### 1.2.3.2.1 Rapport tensioactif/Si

Le rapport tensioactif/Si est déterminant vis-à-vis du type de structuration que le matériau va adopter. On a vu précédemment qu'en fonction de la concentration en tensioactif dans l'eau, les micelles prennent une forme sphérique ou cylindrique par exemple. Toutefois, ces diagrammes sont établis dans des conditions thermodynamiques constantes, ce qui n'est plus le cas lors du procédé E.I.S.A. puisque le système évolue alors en fonction de l'évaporation de la phase volatile. Toutefois, des études antérieures<sup>27</sup> ont montré que la structuration finale du matériau est fortement influencée par le rapport molaire tensioactif/Si initial dans la solution, comme le montre la figure A-9, dans le cas de films minces structurés avec du CTAB.

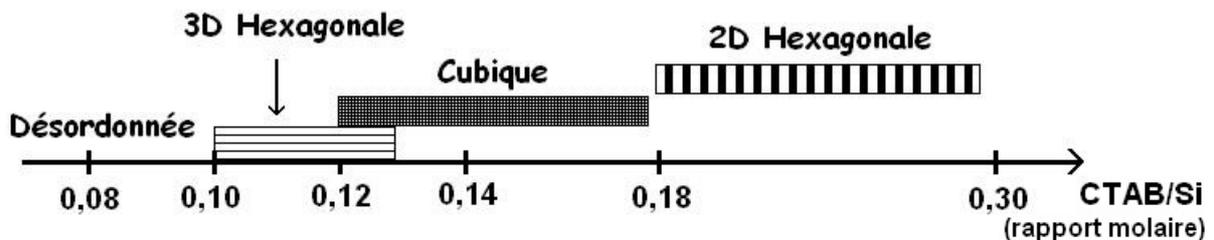


Fig. A-9 : Influence du rapport molaire CTAB/Si sur la structuration du matériau<sup>27</sup>.

En dessous d'un taux minimal de CTAB de 0,10, le matériau ne se structure pas. Lorsque la quantité de tensioactif augmente, on observe l'apparition de différentes phases, qui n'étaient pas toutes présentes dans le diagramme de phase du CTAB dans l'eau uniquement, et pour lesquelles le rayon de courbure des micelles diminue au fur et à mesure que le taux de CTAB augmente.

Toutefois, les frontières de phases présentées à la figure A-9 ne sont pas figées ; elles dépendent en effet d'autres paramètres tels que le degré de condensation des espèces inorganiques ou encore l'humidité relative de l'atmosphère ambiante lors de l'évaporation, comme nous le verrons plus loin.

### 1.2.3.2.2 *Rapport H<sub>2</sub>O/Si*

La quantité d'eau introduite dans la solution joue un rôle important au niveau des réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur inorganique. C'est en effet le constituant déclencheur de ce processus : si la teneur en eau de la solution est trop faible, l'hydrolyse (et donc la condensation ultérieure) ne se feront pas et le réseau de silice ne pourra pas se former autour du tensioactif. Cependant, dans le cas où la quantité d'eau introduite est trop importante, la condensation des oligomères de silice est ralentie<sup>28</sup>, donc le réseau de silice ne se formera pas à temps pour pouvoir s'organiser autour du tensioactif, si bien qu'aucune structuration ne sera finalement observée dans le matériau. En général, on introduit la quantité d'eau permettant d'assurer une hydrolyse complète du précurseur inorganique, avec un léger excès.

### 1.2.3.2.3 *Rapport éthanol/si*

Le rapport éthanol/Si intervient au niveau du mécanisme du procédé d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation, principalement en modifiant la teneur en vapeur d'éthanol autour du système<sup>29</sup>. La présence d'éthanol retarde les réactions de condensation et donc la formation et la rigidification du réseau inorganique. De plus, pour des concentrations en vapeur d'éthanol élevées, une quantité importante d'éthanol est emprisonnée dans la couche mince, pouvant dissoudre complètement cette dernière.

Par ailleurs, d'autres paramètres découlant de la modification du rapport éthanol/Si peuvent être plus critiques : par exemple, la quantité d'éthanol est déterminante vis-à-vis de la viscosité de la solution qui devra être ajustée suivant le procédé de mise en forme des dépôts mésostructurés, ce dernier imposant une gamme de viscosité. Une autre conséquence du rapport éthanol/Si est l'épaisseur de la couche déposée : plus le taux d'éthanol sera important, plus la couche sera fine<sup>21</sup>, ce qui induit des modifications de structuration, développés plus loin (§ A-1.2.3.2.6).

### 1.2.3.2.4 *Rapport acide/Si*

Comme mentionné précédemment (cf. § A-1.1), le pH de la solution influe sur la vitesse d'hydrolyse et de condensation (cf. figure A-1). Il sera ainsi ajusté par le biais du rapport acide/Si de telle sorte à ce que les oligomères de silice puissent s'organiser autour du tensioactif, sans que la condensation ne soit trop avancée.

Le pH de la solution permet aussi de fixer la charge de surface du précurseur inorganique, et donc le type d'interaction qu'il pourra développer avec le tensioactif : si on se trouve à un pH faiblement acide ou basique, la silice par exemple sera négative et pourra interagir avec le tensioactif par des

interactions électrostatiques, tandis que si le pH est autour de 2, ce qui correspond au point isoélectrique de la silice, cette dernière sera très peu chargée et les interactions avec le tensioactif seront plutôt du type liaisons hydrogène.

### 1.2.3.2.5 Vieillessement de la solution

Le vieillissement de la solution conditionne la structuration d'un dépôt. En effet il a été montré qu'il existe un temps optimal de vieillissement pour lequel la structuration du dépôt est la meilleure<sup>30,31</sup>. L'évolution de la solution peut se quantifier par RMN du <sup>29</sup>Si en phase liquide, qui permet d'identifier l'état de condensation du précurseur inorganique selon la nature des oligomères<sup>32,33</sup> : la condensation consistant à former des liaisons Si-O-Si, on caractérise ainsi les oligomères de silice en fonction du nombre d'atomes d'oxygène pontants. On parle d'espèces Q<sub>i</sub>, où i correspond à ce nombre d'atomes d'oxygène (0 ≤ i ≤ 4 pour le tétraéthylorthosilicate), comme présenté à la figure A-10.

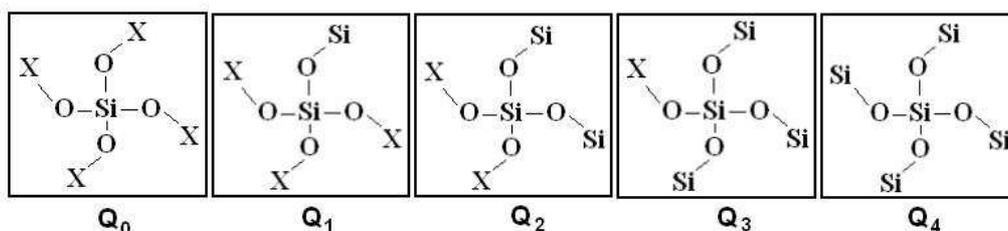


Fig. A-10 : Espèces Q<sub>i</sub> (0 ≤ i ≤ 4) obtenues lors de la condensation du tétraéthylorthosilicate (TEOS) ; X=H ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Dans le cas de films minces de silice structurés avec du CTAB, des études antérieures<sup>24</sup> ont montré qu'une méso-organisation optimale est obtenue quand les films sont réalisés à partir de solutions vieilles, de telle sorte que les espèces Q<sub>2</sub> et Q<sub>3</sub> soient les seules présentes (50% Q<sub>2</sub> et 50% Q<sub>3</sub>). Ces espèces cycliques et branchées constituent d'excellentes « briques » inorganiques en terme de dimension, de densité en silanols de surface, de mobilité et de flexibilité pour s'organiser autour des mésophases micellaires de CTAB.

Aussi, le temps de vieillissement de la solution doit être ajusté pour atteindre la configuration d'oligomères la plus adaptée. Celui-ci dépend d'un certain nombre de facteurs tels que les quantités d'eau et d'acide introduites dans la solution (paramètres évoqués précédemment), ou bien encore de la température à laquelle la solution est vieillie. Ainsi des études menées par Besson ont montré qu'une solution de type TEOS-CTAB atteint une structuration optimale au bout de 6h de vieillissement à 25°C, mais après seulement 30min à 2h lorsque la solution est vieillie à 60°C<sup>31</sup>.

Dans le cas où l'agent structurant est un copolymère triblocs, la notion de vieillissement semble un peu moins critique, dans le sens où le tensioactif est de taille plus importante si bien que, par exemple, la présence d'espèces  $Q_4$  très condensées est moins néfaste à la structuration du dépôt : les oligomères de silice doivent moins « se courber » autour du tensioactif pour former le réseau inorganique, ils peuvent donc être plus volumineux et un peu moins flexibles que dans le cas d'une organisation autour des molécules de CTAB, beaucoup plus petites.

### 1.2.3.2.6 *Épaisseur de la couche*

L'épaisseur de la couche est un paramètre à la fois lié à la nature de la solution (effet de la dilution) et au procédé de mise en œuvre de la couche. Quoiqu'il en soit, le procédé E.I.S.A. étant régi par l'évaporation de la phase volatile, la structuration de la couche s'effectue en partant de la surface (interface dépôt/air) et en se propageant vers le substrat. Il existe donc une épaisseur au-delà de laquelle toute la couche ne sera pas structurée correctement<sup>31</sup> (cf. figure A-11).

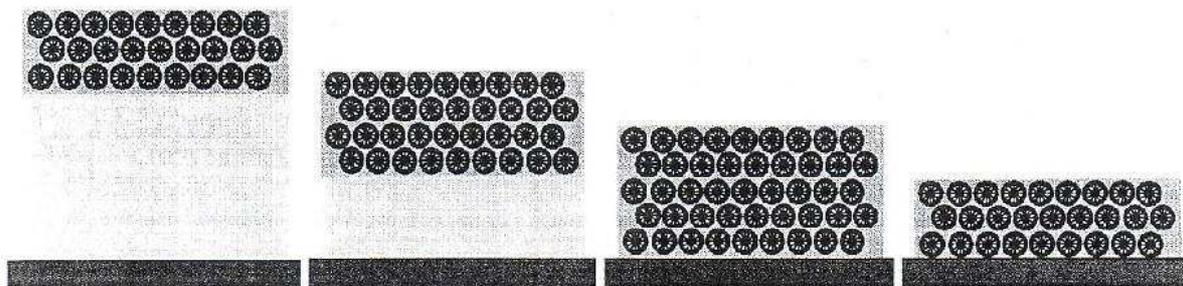


Fig. A-11 : Evolution de l'étendue de la zone structurée en fonction de l'épaisseur totale de la couche<sup>31</sup>.

En effet, le mécanisme E.I.S.A. est une compétition permanente entre la condensation du réseau inorganique et son organisation autour des micelles de tensioactif. Ainsi, si la couche déposée est trop épaisse, le réseau de silice proche du substrat finit par se rigidifier avant que les micelles n'aient pu adopter la structure d'une mésophase quelconque, et cette partie ne sera donc pas structurée. Inversement, si la couche est assez fine, l'organisation se propage jusqu'au substrat et la structuration apparaît dans toute l'épaisseur du dépôt.

### 1.2.3.2.7 *Humidité relative*

Ce paramètre se révèle être de premier ordre pour l'organisation des couches, en influençant à la fois l'évaporation de la phase volatile et la nature de la mésophase finale. Concernant l'évaporation, Cagnol et al. ont montré qu'à faible humidité (RH=20%) l'eau et l'éthanol s'évaporent en même temps, laissant une couche de faible épaisseur<sup>34</sup>. Lorsque l'humidité relative est plus importante, on observe une évaporation préférentielle de l'éthanol, puis seulement plus tard de l'eau. La couche

formée est plus épaisse en fonction de l'humidité car l'évaporation est retardée à forte humidité. En effet, plus l'hygrométrie extérieure est élevée, plus les couches contiennent de l'eau et plus elles se dilatent<sup>35</sup>.

Quant à l'influence de l'humidité relative sur la nature de la mésophase formée, celle-ci est présentée à la figure A-12 dans le cas de films minces mésostructurés avec du CTAB, et réalisés par dip coating.

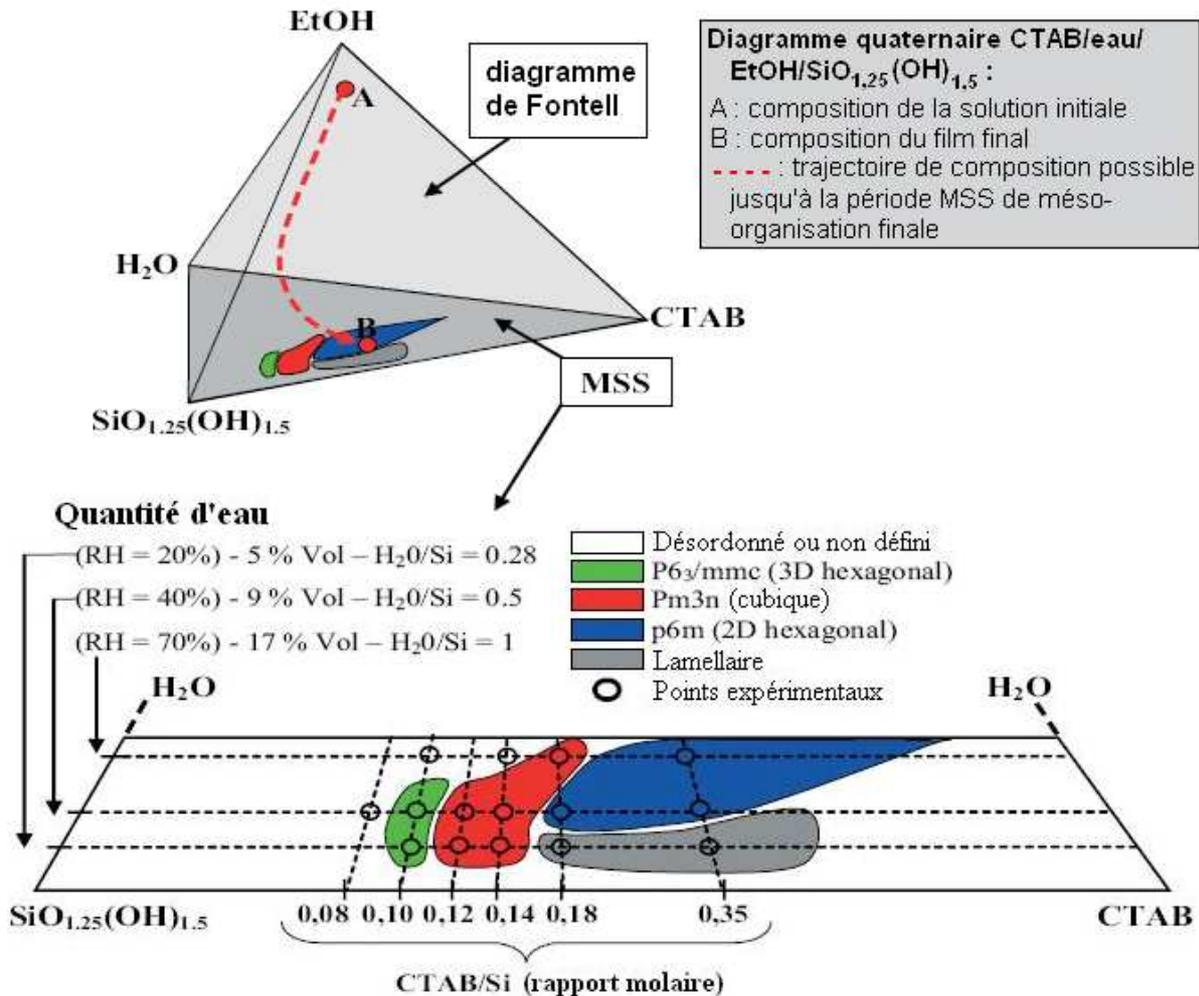


Fig. A-12 : Diagramme de phase des structures obtenues par E.I.S.A. pour un système CTAB/SiO<sub>1,25</sub>(OH)<sub>1,5</sub>/EtOH/eau d'après la référence 24.

On observe d'après ce diagramme que lorsque l'humidité relative (et donc la teneur en eau dans la couche) augmente, le tensioactif adopte une morphologie de plus en plus courbée : pour un rapport CTAB/Si fixé à 0,18, l'évolution va en effet d'une structure lamellaire à une structure cubique, en passant par une structure 2D hexagonale intermédiaire. Ceci est le résultat de deux effets<sup>24</sup> : tout d'abord, la présence d'eau à l'interface micelles/réseau inorganique favorise la solvatisation des têtes polaires du CTAB, augmentant le volume de la phase polaire. De plus, la fraction volumique

globale de tensioactif diminue lorsque la quantité d'eau augmente ; ces deux effets favorisent la formation de mésophases tridimensionnelles.

Le phénomène est similaire dans le cas d'un tensioactif nonionique comme les copolymères triblocs (cf. figure A-13) : on peut supposer que l'eau qui n'est pas consommée dans l'hydrolyse et la condensation du précurseur inorganique, est principalement située à l'interface hybride entre la partie hydrophile du tensioactif et le réseau inorganique<sup>36</sup>. L'ajout d'eau apportée par une forte humidité relative aide le tensioactif à se « plier » davantage, mais crée également plus de terminaisons de silanols hydrophiles ; une interface hybride (eau/réseau inorganique) plus hydrophile tendra donc à maximiser les interactions avec le tensioactif, et renforcer la courbure.

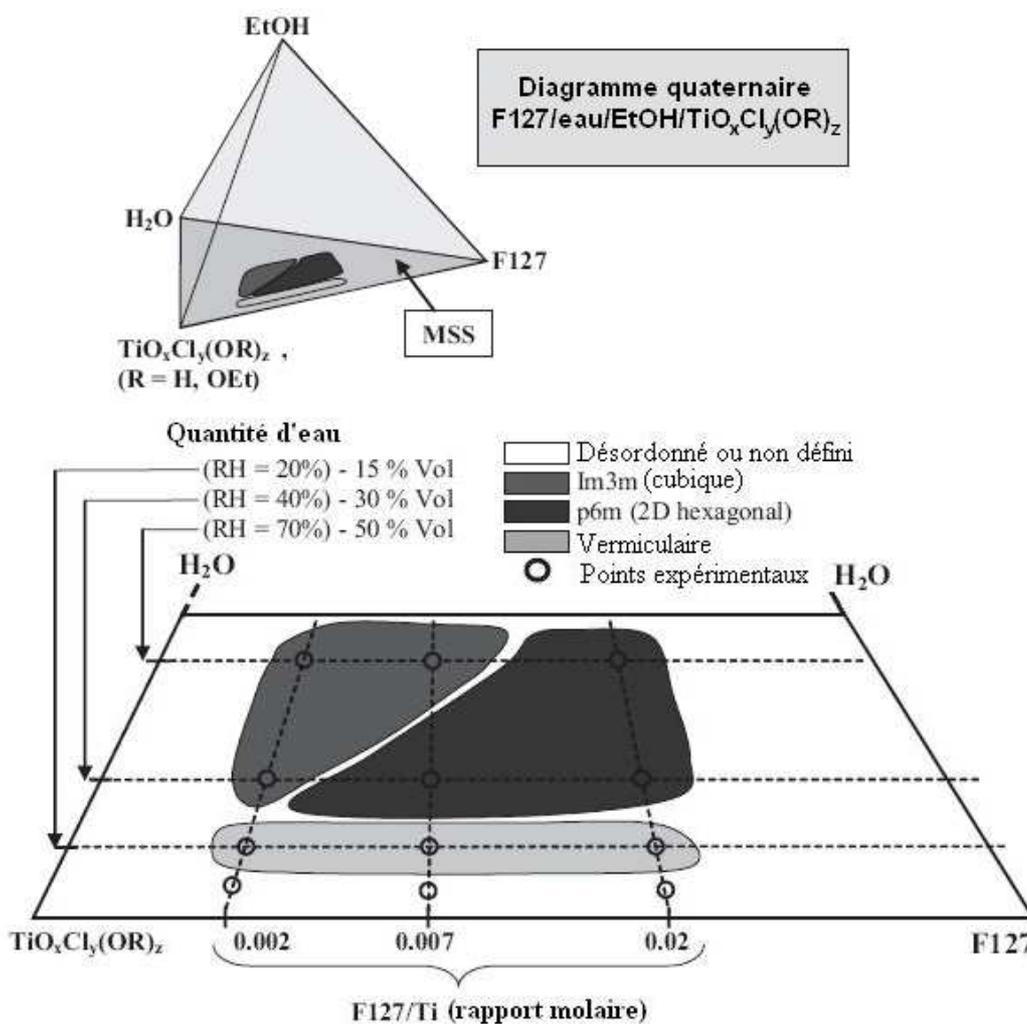


Fig. A-13 : Diagramme de phase des structures obtenues par E.I.S.A. pour un système F127/TiO<sub>x</sub>Cl<sub>z</sub>(OH)<sub>y</sub>/EtOH/eau d'après la référence 24.

Quoi qu'il en soit, les effets cinétiques (compétition entre l'évaporation et la condensation) sont également influencés par l'humidité relative lors de la formation des couches mésoporeuses. En effet, l'hygrométrie joue un rôle sur la vitesse de gélification, c'est-à-dire sur le temps nécessaire

pour que les amas de silice percolent (i.e. rigidification du réseau inorganique). Après l'évaporation de l'éthanol, il existe un temps pendant lequel le réseau inorganique est encore assez flexible pour pouvoir continuer à s'organiser autour des micelles de tensioactif<sup>24,34</sup>. La durée de vie de cet état modulable varie en fonction de l'humidité relative : il n'est que de quelques secondes pour une hygrométrie faible, mais il peut aller jusqu'à plusieurs minutes à forte humidité. En effet, Matheron et al. ont montré que l'hygrométrie déplace l'équilibre de la réaction de condensation<sup>28</sup> : elle est accélérée aux faibles humidités et ralentie aux fortes humidités. C'est pourquoi aux faibles humidités le réseau inorganique se rigidifie avant même que la phase micellaire ait eu le temps de s'auto-assembler, ce qui induit une absence ou au moins une mauvaise structuration, tandis que pour un fort degré hygrométrique, la phase micellaire transitoire a disparu lorsque les oligomères percolent. Ainsi, pour obtenir une couche bien ordonnée, il faut que les amas percolent au moment où les micelles forment de grands domaines organisés.

#### 1.2.4 Libération de la porosité

Afin que les matériaux mésoporeux présentent les fonctionnalités mentionnées au § A-1.2.1, il est bien sûr nécessaire de libérer leur porosité, en éliminant le tensioactif autour duquel le précurseur inorganique est venu se condenser. Pour cela, plusieurs méthodes sont possibles, parmi lesquelles :

- Traitement thermique au-dessus de la température de décomposition du tensioactif : le CTAB se décomposant à une température de 350°C<sup>37</sup>, la porosité du matériau est complètement libérée après un traitement thermique entre 400°C et 500°C. Les copolymères triblocs se dégradent à des températures inférieures : un lent traitement thermique à 175°C permet en effet de libérer la porosité d'un film de silice mésoporeuse réalisé à partir du copolymère bloc PE10400 (EO<sub>27</sub>PO<sub>61</sub>EO<sub>27</sub>)<sup>31</sup> tandis que 3h à 140°C permet de libérer toute la porosité d'un matériau de type SBA-15 (silice mésoporeuse de structure 2D hexagonale obtenue à partir du Pluronic P123 – EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>)<sup>23</sup>.
- Extraction par lavage à l'éthanol au reflux<sup>38-40</sup> : le matériau est placé pendant 5h dans de l'éthanol à la limite de l'ébullition (T ≈ 80°C). Cette méthode présente l'avantage de ne pas décomposer le tensioactif, ce qui permet de le récupérer et ainsi de pouvoir le réutiliser ultérieurement. De plus, l'élimination du tensioactif à faible température permet d'envisager l'utilisation de cette méthode lors de la fonctionnalisation *in situ* des dépôts, sans entraîner la dégradation de la fonction introduite. Des résultats similaires peuvent être obtenus avec une extraction à l'acétone<sup>21</sup> (T<sub>eb</sub> = 56°C).

- Solubilisation dans un fluide supercritique<sup>41,42</sup> : le matériau est agité dans un réacteur avec du CO<sub>2</sub> dans des conditions supercritiques, à une température modérée (entre 60 et 110°C). Ici aussi, il est possible de récupérer le tensioactif pour une nouvelle utilisation.
- Dégradation par traitement UV-ozone<sup>43-45</sup> : encore appelé photocalcination, cette méthode est basée sur la photodissociation des liaisons C–H et C–C dans les molécules inorganiques par une photoexcitation directe, et l'oxydation ultérieure des molécules organiques décomposées par l'ozone formée par l'irradiation UV des molécules d'oxygène de l'atmosphère ambiante.
- Dégradation par plasma oxygène<sup>46</sup> : le matériau est placé dans une enceinte avec deux électrodes qui servent à faire passer un plasma d'oxygène. La présence d'oxygène dans le plasma permet de casser les liaisons C–C, C–H et Si–C–O par des mécanismes radicalaires. Toutefois, ce procédé est légèrement agressif et peut ne pas convenir pour certaines préparations. C'est le cas de la silice hybride contenant des nanoparticules métalliques, qui peuvent être oxydées par les radicaux de l'oxygène. Il est alors possible de remplacer l'oxygène par de l'argon afin d'éliminer le tensioactif<sup>47</sup>.

Quoi qu'il en soit, le choix de la technique appliquée dépend du matériau fabriqué et du type de fonction introduite dans le cas d'une fonctionnalisation *in-situ*. De plus, dans tous les cas, il est préférable de faire subir au matériau au préalable un premier traitement thermique qui a pour but de figer le réseau inorganique (achever la condensation) et de le consolider<sup>38-40</sup>. Un retrait est souvent observé, plus ou moins important selon la forme du matériau (colloïde, couche mince, etc.), mais ce prétraitement est souvent indispensable : en effet, si on place un film mésoporeux dans de l'éthanol à reflux juste après dépôt, il s'écroule et perd sa structure. Toutefois, le traitement thermique n'est pas la seule solution possible dans ce cas : on peut également placer le matériau dans une atmosphère saturée en ammoniac<sup>21,39</sup>, ce qui favorise la condensation du réseau inorganique.

### 1.3 La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux

Selon les applications, il est parfois nécessaire de modifier la surface des matériaux mésoporeux en greffant des molécules organiques ou inorganiques à leur surface. L'apport d'une nouvelle fonctionnalité à une matrice de silice mésoporeuse, par exemple, peut fournir de nouvelles propriétés au matériau et ainsi élargir ses domaines d'application (catalyse<sup>48-50</sup>, optique<sup>51-53</sup>, adsorption de cations métalliques<sup>54</sup>, électronique<sup>51</sup>). Par ailleurs, cette modification peut non

seulement servir à apporter une nouvelle fonctionnalité, mais aussi à améliorer la tenue mécanique du matériau ou sa stabilité chimique : en effet, la grande quantité de silanols présents à la surface et leur très grande accessibilité rendent les matériaux mésoporeux très sensibles aux contaminants extérieurs (eau, composés organiques, ...) <sup>28</sup>.

Selon le type de molécule greffée, on parlera de fonction passive ou active <sup>26</sup>. Elle sera passive si elle ne fait que modifier les propriétés de surface du matériau (exemple : groupements hydrophobes), et sera dite active si le groupement fonctionnel introduit permet de fixer ultérieurement d'autres molécules plus complexes (exemple : amines).

Il existe deux modes de fonctionnalisation des matériaux mésoporeux : le greffage *in situ* pour lequel le composé greffé est introduit dans la solution de base, avant la formation du matériau, et le greffage post-synthétique qui, comme son nom l'indique, s'effectue après la synthèse du matériau mésoporeux.

### 1.3.1 Fonctionnalisation post-synthétique

#### 1.3.1.1 Greffage de molécules sur les silanols

Le principe du post-greffage consiste à introduire un composant de fonctionnalisation dans la matrice de silice mésoporeuse, par réaction avec les silanols de surface rendus accessibles après l'élimination du tensioactif <sup>55</sup>. La modification de la surface par des groupements organiques se fait généralement par silylation, selon l'une des procédures suivantes <sup>55</sup> :

- cas d'un chlorosilane :  $\equiv Si-OH + Cl-SiR_3 \xrightarrow{base, 25^\circ C} \equiv Si-O-SiR_3 + HCl$
- cas d'un alcoxysilane :  $\equiv Si-OH + R'O-SiR_3 \xrightarrow{100^\circ C} \equiv Si-O-SiR_3 + HOR'$
- cas d'un silazane :  $2 \equiv Si-OH + HN(SiR_3)_2 \xrightarrow{25^\circ C} 2 \equiv Si-O-SiR_3 + NH_3$

Un greffage efficace nécessite ainsi un grand nombre de silanols libres après l'élimination du tensioactif <sup>56</sup>. Il est donc nécessaire de former des groupements Si-OH avant la fonctionnalisation ; pour cela, on peut avoir recours à différentes techniques : traitement thermique (400-450°C) <sup>57</sup>, adsorption d'une couche d'eau à la surface de la silice <sup>6</sup>. Dans ce dernier cas, il ne faut toutefois pas que la quantité d'eau soit trop importante <sup>58</sup> et qu'elle se retrouve libre car cela peut conduire à la polymérisation non contrôlée des réactifs de la silylation à l'intérieur ou à l'extérieur des pores du matériau (cf. figure A-14).

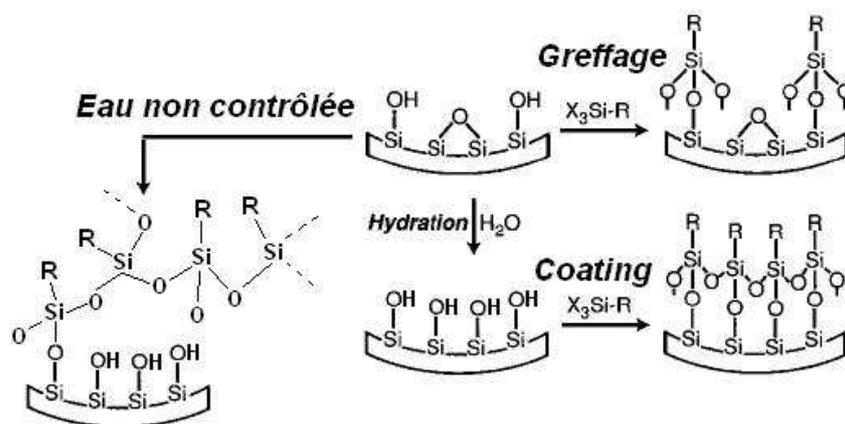


Fig. A-14 : Rôle de l'eau dans la réaction de silylation pour le greffage post-synthétique<sup>55</sup>.

La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par greffage post-synthétique présente l'avantage de conserver la structure poreuse du matériau puisque le réseau minéral du matériau est bien rigide au départ. Toutefois, cette méthode ne permet pas d'obtenir un taux de greffage élevé : en effet, le nombre de silanols libres n'est pas toujours très important, et le greffage post-synthétique reposant sur la diffusion des réactifs dans les mésopores, l'encombrement stérique de l'agent de greffage et la taille initiale des pores peuvent encore limiter le taux de greffage. En conséquence, on obtient des matériaux dont le greffage n'est pas homogène<sup>59</sup> et qui présentent des groupements silanols résiduels, pouvant nuire lors d'une réaction catalytique<sup>60</sup>.

### 1.3.1.2 Fonctionnalisation par échange avec le tensioactif

Dans le cas d'un tensioactif ionique, la fonctionnalisation peut également être effectuée en même temps que l'élimination du tensioactif. En effet, il est possible de réaliser un échange ionique avec des ions ou des molécules fonctionnelles de la même polarité que le tensioactif<sup>61</sup> (cf. figure A-15a). Mais ce n'est pas la seule possibilité : Antochshuk et Jaroniec ont montré qu'il est possible de remplacer la liaison électrostatique entre la silice et le tensioactif par une interaction covalente avec un organosilane fonctionnalisé<sup>62,63</sup> au cours de l'étape de lavage (cf. figure A-15b).

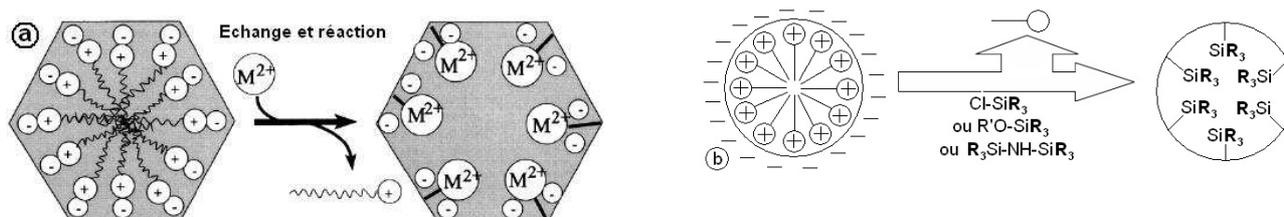


Fig. A-15 : fonctionnalisation par échange avec le tensioactif : échange ionique<sup>61</sup> (a) et par silylation<sup>62</sup> (b).

Cette méthode de fonctionnalisation présente plusieurs avantages, parmi lesquels l'absence de traitement thermique imposant une contraction de la structure lors de l'élimination du tensioactif et un meilleur taux de greffage que celui obtenu par la voie « classique » présentée précédemment, dû à un plus grand nombre de groupements silanols fonctionnalisables.

### 1.3.2 Fonctionnalisation *in situ* ou « one pot »

Une autre possibilité permettant d'obtenir un greffage homogène consiste à introduire l'agent de fonctionnalisation dans la solution initiale, puis de mettre en forme le matériau contenant la nouvelle fonctionnalité. Dans ce cas, les précurseurs du réseau inorganique proviennent à la fois de tétraalcoxysilane ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ) et d'organosilanes, qui sont le plus souvent des trialcoxysilanes ( $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ ) ; ces espèces subissent également les réactions d'hydrolyse et de condensation (on parle dans ce cas de co-condensation) puis s'organisent autour des micelles de tensioactif pour former un réseau tridimensionnel structuré (figure A-16).

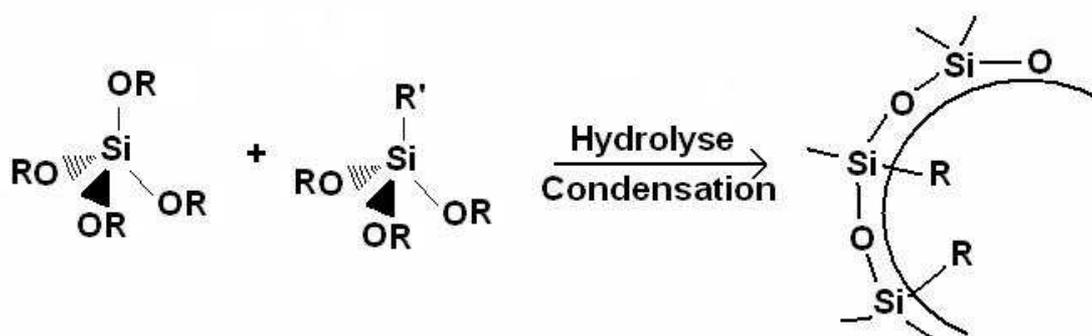


Fig. A-16 : Principe de la co-condensation entre un tétraalcoxysilane et un trialcoxysilane.

L'élimination du tensioactif doit cependant se faire à faible température, typiquement par lavage, afin de ne pas dégrader la fonction organique introduite dans la structure. Toutefois, lorsque la liaison Si-C introduite est assez stable thermodynamiquement, il est tout de même possible d'éliminer le tensioactif par calcination sans endommager la fonction organique<sup>64</sup>.

Cette méthode est très couramment utilisée car elle a l'avantage d'être rapide, simple et elle ne présente pas de limite dans le choix du groupement fonctionnel, tant que ce dernier reste soluble dans la solution initiale.

Au cours des différentes études menées sur la fonctionnalisation directe des matériaux mésoporeux par introduction d'un organosilane de type trialcoxysilane, plusieurs caractéristiques ont été mises en avant, parmi lesquelles :

- plus la teneur en organosilane est importante, moins l'organisation du matériau est bonne. Cela est dû au fait que des espèces  $Q_4$  issues de la condensation du tétraalcoxysilane sont remplacées par des espèces  $T_3$  plus flexibles (provenant de la condensation d'organosilane dont un site de condensation est bloqué), si bien que la rigidité du réseau inorganique en est affaibli. Il existe une limite maximale d'incorporation des silanes, qui diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne portée par le silane<sup>28</sup>, au-delà de laquelle il est difficile de garder une mésostructuration du matériau, et ce aussi bien pour des couches minces<sup>65-68</sup> que pour des poudres<sup>55,69</sup>.
- l'optimum de structuration du matériau est obtenu pour un temps de vieillissement du sol plus faible que dans le cas d'un sol de silice pure<sup>68,70</sup>.
- les structures à matrice hybride sont caractérisées par des paramètres de maille plus faibles que ceux des structures à matrice de silice seule<sup>68,71</sup>.
- il est difficile de déterminer clairement où se situent les groupements fonctionnels greffés<sup>72</sup> : dans les murs de silice, à l'interface hybride entre le tensioactif et les oligomères de silice ou dans la zone organique constituée par les micelles hydrophobes du tensioactif. Peu d'études à ce sujet sont répertoriées dans la littérature<sup>73,74</sup>.

Cependant il est possible de synthétiser des matériaux mésoporeux fonctionnalisés dont les groupements organiques se situent dans les parois de silice, en utilisant des précurseurs bisilylés<sup>75</sup> de formule générale  $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$  (figure A-17).

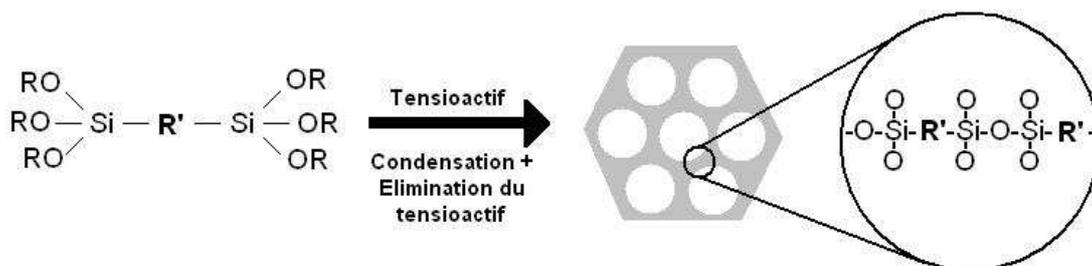


Fig. A-17 : Synthèse directe d'un matériau mésoporeux hybride organique/inorganique à partir de précurseurs bisilylés, avec la fonction organique située dans les murs de silice<sup>55</sup>.

Cette dernière méthode a l'avantage de permettre une incorporation stoechiométrique des groupements organiques dans le réseau de silice, ce qui conduit à une charge plus importante en groupes fonctionnels que dans le cas d'un greffage post synthétique, ou bien même d'une fonctionnalisation directe. De plus, elle a l'avantage de ne pas bloquer le volume poreux du matériau.

### 1.3.3 Comparaison des deux modes de fonctionnalisation

Ces deux méthodes de fonctionnalisation ont bien sûr leurs avantages et inconvénients respectifs, et selon les propriétés recherchées, il sera intéressant d'utiliser l'une ou l'autre.

La fonctionnalisation *in situ* présente l'avantage de pouvoir incorporer plus de groupements fonctionnalisés et ces derniers sont mieux répartis dans le matériau : ils sont principalement situés à l'entrée des canaux poreux dans le cas de matériaux greffés après synthèse, mais sont uniformément distribués dans le cas de matériaux produits par synthèse *in situ*<sup>59</sup>. Toutefois, les matériaux obtenus par greffage post-synthétique présentent une meilleure structuration de la porosité et une stabilité hydrothermale plus importante, puisque la fonction organique ne vient pas perturber la synthèse du matériau.

En effet, dans le cas d'une synthèse *in situ*, la fonction organique est en interaction directe avec le tensioactif, ce qui peut conduire à une moins bonne définition de la structure dans le cas d'une grande quantité de composés organiques introduits<sup>65</sup>. Mais ces interactions peuvent également avoir des conséquences inattendues : ainsi Babonneau et al. ont montré que l'ajout d'organosilane peut conduire à l'obtention de nouvelles mésophases<sup>64</sup>.

Enfin, il est possible en synthèse *in situ* d'introduire plusieurs fonctionnalités dans le matériau, en incorporant différents organosilanes dans la solution initiale (dans la mesure où ils restent compatibles avec le système). Toujours dans le cadre d'une poly-fonctionnalisation, on peut noter que les matériaux obtenus par co-condensation présentent, après l'élimination du tensioactif, des groupements silanols de surface pouvant être greffés ; il est donc possible de combiner le greffage post-synthétique et la co-condensation afin i) d'accroître les quantités de composés greffés<sup>28</sup> ou ii) de diversifier les composés de fonctionnalisation introduits.

## **2 ETAT DE L'ART SUR LES DIFFERENTS PROCEDES EXISTANTS**

Les matériaux mésoporeux peuvent être synthétisés sous diverses formes, comme des poudres<sup>76</sup>, des fibres<sup>77,78</sup> ou des films<sup>25,27</sup> continus ou discontinus, en faisant appel à différents procédés dont les spécificités sont décrites ci-après.

### **2.1 Procédés conduisant à des poudres mésoporeuses**

Différents procédés ont été développés pour synthétiser des particules avec des pores nanométriques de taille bien définie et connectés, pour des domaines d'application comme la catalyse, la chromatographie, la libération de médicaments ou comme hôtes de composés optiquement actifs<sup>79,80</sup>.

#### **2.1.1 Obtention de poudres mésoporeuses par précipitation**

Les poudres mésoporeuses obtenues par précipitation sont le plus souvent issues de procédés basés sur celui développé par Stöber<sup>81</sup> dans les années 60. Ainsi, Schumacher et al.<sup>82</sup> ont présenté un procédé permettant la formation par précipitation à température ambiante de poudre de MCM-48, basé sur l'hydrolyse et la condensation de TEOS en milieu basique (pH ajusté avec de l'ammoniac), en présence de tensioactif et sous agitation. Après quelques heures, la poudre est récupérée par filtration, puis lavée et séchée à température ambiante ; le tensioactif est le plus souvent éliminé par calcination. Les particules obtenues sont généralement microniques ou submicroniques mais leur diamètre peut être ajusté en modifiant les proportions d'eau, d'alcool, d'ammoniac et de silane<sup>83</sup>. Il est également possible de maîtriser la taille des pores, en employant différents types de tensioactif.

Une autre méthode de synthèse de « billes » mésoporeuses consiste à faire intervenir une émulsion dans le système. Huo et al.<sup>84</sup> ont ainsi montré que des particules sphériques peuvent être synthétisées par hydrolyse contrôlée de précurseurs de silice. Par exemple, l'hydrolyse partielle de silicate d'éthyle (comme un poly(éthoxysiloxane)) dans de l'alcool avec un peu moins que la quantité théorique d'eau et d'acide chlorhydrique comme catalyseur forme une émulsion dans le

mélange eau-alcool qui se solidifie en perles de gel lorsque le mélange est soumis à une vive agitation. Il est ainsi possible d'obtenir des billes dont le diamètre est compris entre 0,2 et 0,5 mm avec des pores de 2 nm ; toutefois, la taille de ces billes peut être contrôlée en faisant varier les conditions d'agitation et le volume de réaction.

Enfin, Andersson et al. ont récemment présenté un procédé combinant la plurifonctionnalité du mécanisme E.I.S.A. avec une méthode utilisant une émulsion pour générer des particules sphériques mésoporeuses<sup>85</sup>, appelé E.S.E. (« Emulsion and Solvent Evaporation »). Le principe est présenté à la figure A-18 : on prépare dans un premier temps une solution de précurseur inorganique pré-hydrolysée avec le tensioactif, puis on émulsifie cette solution dans une huile, avant de la laisser vieillir sous vide pour évaporer les phases volatiles et générer des phases de cristaux liquides dans les gouttes émulsifiées ; on peut ensuite filtrer les particules hybrides mésostructurées ainsi obtenues et les calciner pour éliminer le tensioactif.

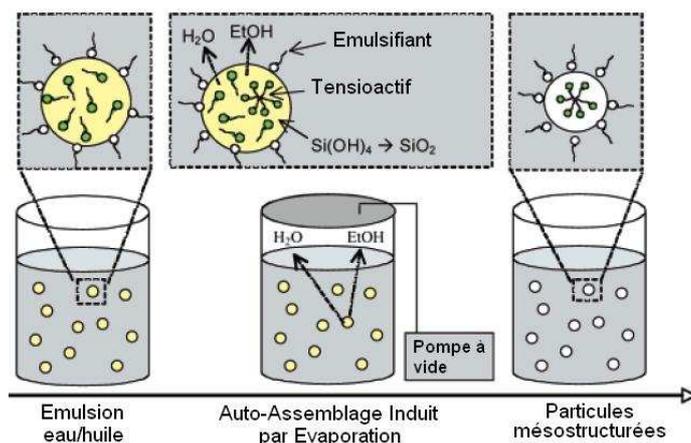


Fig. A-18 : Procédé E.S.E. (« Emulsion and Solvent Evaporation ») d'après Andersson et al.<sup>85</sup>

Selon l'émulsifiant utilisé (généralement un polymère qui peut être de différentes natures), on peut obtenir des particules entre 10 et 40  $\mu\text{m}$ <sup>85</sup>, parfaitement structurées jusqu'au centre, ce qui est attribué à la vitesse relativement lente d'évaporation des phases volatiles des gouttes d'émulsion à travers la phase continue.

## 2.1.2 Poudres mésoporeuses obtenues par un procédé type aérosol

Il est également possible d'obtenir des particules sphériques avec une porosité ordonnée par un mécanisme d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation sur des gouttelettes produites par aérosol. Le principe de ce procédé est présenté à la figure A-19.

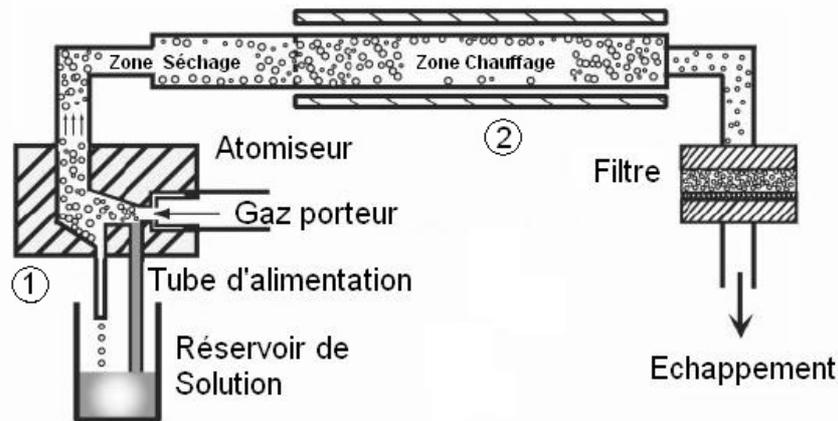


Fig. A-19 : Principe de formation de poudre mésostructurée par aérosol<sup>76</sup>.

On part pour ce procédé d'une solution homogène de précurseur inorganique et de tensioactif dans un mélange eau/éthanol, avec une concentration  $c_0$  en tensioactif bien inférieure à la concentration micellaire critique (cmc). Après formation d'un aérosol (①), celui-ci est introduit dans un réacteur tubulaire (②) : les gouttelettes d'aérosol y sont alors séchées, chauffées et collectées en quelques secondes. Comme présenté dans la première partie de ce manuscrit, l'évaporation préférentielle de l'éthanol<sup>86</sup> pendant le séchage enrichit les particules en tensioactif, eau et silice, ce qui induit la formation de micelles et l'auto-assemblage des espèces de silice et des micelles de tensioactif en mésophases de cristaux liquides<sup>76</sup>. Lu et al. obtiennent ainsi des poudres dont le diamètre est légèrement supérieur à 200 nm et dont la structure dépend du tensioactif utilisé (cf. figure A-20) : elles peuvent adopter une mésostructure hexagonale, cubique ou vésiculaire.

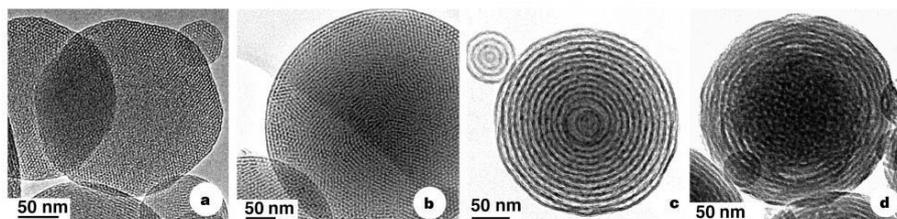


Fig. A-20 : Images MET de particules de silice mésostructurées : (a) particules calcinées avec une structure hexagonale, obtenue avec du CTAB ; (b) particules calcinées avec une structure cubique, obtenue avec du Brij-58 ; (c) particules calcinées avec une structure vésiculaire, obtenue avec du Pluronic P123 ; (d) particules non calcinées montrant la « croissance » de domaines vésiculaires organisés à partir de l'interface liquide/vapeur, et le centre désorganisé, obtenu avec du Brij-56. D'après la référence<sup>76</sup>.

Il est toutefois crucial dans ce procédé de conserver un état de liquide, ou de cristal liquide, pendant la phase de mécanisme E.I.S.A. afin d'obtenir des particules parfaitement ordonnées. Une solidification prématurée conduit à la formation de particules creuses<sup>77</sup> et gêne l'auto-assemblage. En effet, l'auto-assemblage des particules étant induit par l'évaporation préférentielle de la phase

volatile qui a lieu à l'interface goutte/air, la structuration des particules se fait en partant de cette interface et en se dirigeant vers le centre de la goutte (cf. figure A-20d).

Par ailleurs, des particules de plus grande taille peuvent également être obtenues par un procédé aérosol, en utilisant un générateur d'aérosol à orifice vibrant (V.O.A.G. : « Vibrating Orifice Aerosol Generator ») : alors que les particules obtenues avec un aérosol « classique » ont un diamètre micronique ou submicronique, Rama Rao et al. ont obtenu des particules dont la taille est comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ <sup>87,88</sup> ; ces particules cependant ne sont pas correctement structurées dans tout leur volume.

Enfin, le procédé aérosol permet de synthétiser directement des poudres hybrides ou composites, tout en conservant une organisation de la porosité, en introduisant dans la solution de départ un composé organique, des précurseurs métalliques ou inorganiques. Ainsi, Bore et al. ont introduit jusqu'à 50% d'alumine et 20% de zircone (tous deux sous forme de chlorure) dans une poudre mésoporeuse de silice afin d'en améliorer les propriétés hydrothermales<sup>89</sup>. Ji et al. ont introduit des organosilanes hydrophobes, dont le TFTS (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriéthoxysilane), dans la solution initiale afin de fonctionnaliser la porosité créée<sup>90</sup>. Hampsey et al. ont greffé des nanoparticules de palladium à l'intérieur de leurs particules de silice mésoporeuses<sup>91</sup>. Enfin, Julián-López et al. ont introduit des nanoparticules de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dans des microsphères de silice mésoporeuse réalisées par aérosol pour une application biomédicale (relargage de médicaments, thérapie de cancer)<sup>92</sup>.

## 2.2 Formation de films minces mésoporeux continus

Les films minces mésoporeux constituent de très bons candidats pour des applications aussi diverses que l'optoélectronique<sup>51</sup>, les couches minces à faible constante diélectrique<sup>71,93,94</sup>, les membranes<sup>95-97</sup> ou encore les capteurs<sup>7</sup>. De plus, il est possible de maîtriser leur accessibilité en contrôlant la nature du réseau poreux (bi- ou tridimensionnel), qui influence la surface d'échange du film avec l'environnement.

### 2.2.1 Le procédé de dip coating

Le procédé de trempage<sup>39,98</sup> ou « dip coating » permet de réaliser des films minces sur des substrats de grande taille et de formes variées. Il consiste à tremper un substrat dans une solution constituée d'une suspension colloïdale de précurseurs inorganiques solubilisés dans un mélange eau/alcool.

Lorsque le substrat ressort de la solution, la phase volatile s'évapore et le gel se forme sur le substrat. Les différentes étapes de ce procédé sont présentées à la figure A-21.

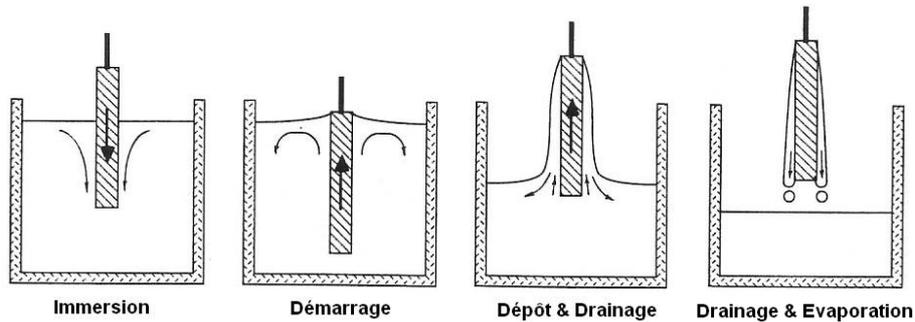


Fig. A-21 : Les différentes étapes du procédé de dip coating<sup>1</sup>.

Les forces auxquelles est soumis le film lors de sa formation<sup>1</sup> (viscosité de la solution, force de gravité, tension de surface, force d'inertie) sont accompagnées de l'évaporation de l'alcool, ce qui contribue à diminuer l'épaisseur du film, jusqu'à la ligne de séchage au-delà de laquelle cette épaisseur devient pratiquement constante. Certains paramètres liés au procédé, comme la vitesse d'étirage du substrat, permettent de contrôler l'épaisseur finale du film : ainsi, plus la vitesse est élevée, plus l'épaisseur du film est importante<sup>26</sup>.

Par ailleurs, ce procédé est parfaitement bien compatible avec l'Auto-Assemblage Induit par Evaporation : en effet, une fois le substrat sorti de la solution, l'évaporation préférentielle de l'alcool enrichit le film formé en espèces non volatiles, si bien que la concentration en tensioactif, initialement inférieure à la concentration micellaire critique (cmc), augmente jusqu'à ce dernier forme des micelles qui s'organisent en mésophases, et autour desquelles les précurseurs inorganiques viennent se condenser (cf. figure A-22).

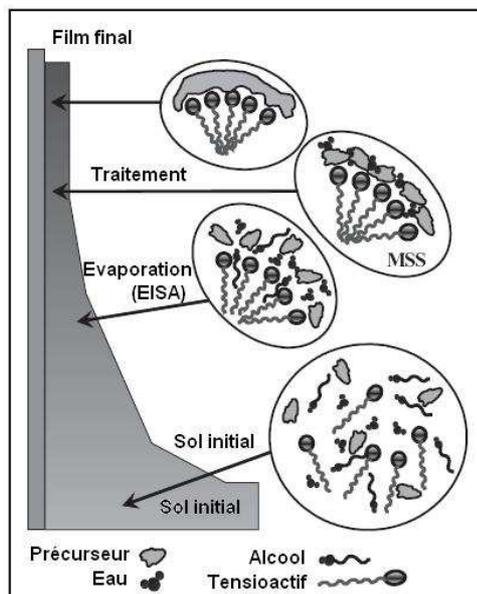


Fig. A-22 : Formation de film mince mésostructuré par dip coating<sup>24</sup>.

Ce procédé présente l'avantage d'être très rapide (un film peut être obtenu en moins de 30 secondes) et utilisable sur des substrats d'une surface importante. Il est également parfaitement applicable en milieu industriel en procédant à un trempage continu : une bande vient tremper dans un bac rempli de solution, et ressort recouvert du film.

Selon les conditions de synthèse (viscosité et vieillissement de la solution, vitesse d'étirage, etc.) on obtient en général par dip coating des films dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres avant traitement thermique. Il est toutefois possible de former un film de moins de 100 nm d'épaisseur en partant d'une solution très diluée.

Enfin, il est possible de répéter le procédé de dip coating plusieurs fois afin d'obtenir un « film multicouche » : Soler-Illia et al. ont ainsi réalisé des empilements allant jusqu'à 10 films mésostructurés de silice et/ou de titane<sup>99</sup>. Il s'agit de tremper une nouvelle fois dans une solution de précurseurs le substrat comportant une première couche mésostructurée. Celle-ci a été stabilisée au préalable à 200°C pendant 2 à 10h, afin de consolider le réseau inorganique sans toutefois éliminer le tensioactif, ce qui minimise l'infiltration de la solution de la couche suivante dans les pores ainsi que la dissolution de la couche inférieure par le mélange alcool-acide. Chaque couche pouvant par ailleurs être indépendamment fonctionnalisée *in situ*, on peut donc construire des architectures multifonctionnelles.

## 2.2.2 Le procédé de spin coating

Il est également possible de préparer un film mince par centrifugation<sup>100</sup> ou « spin coating », procédé qui consiste à déposer sur un substrat mis en rotation une solution de précurseurs inorganiques du même type que celle utilisée pour le procédé de dip coating et d'imposer à celui-ci un mouvement circulaire autour de son centre. Bornside et al.<sup>101</sup> ont divisé le procédé de spin coating en quatre étapes successives, présentées figure A-23 : le dépôt, l'étalement, l'élimination de l'excès de sol et l'évaporation.

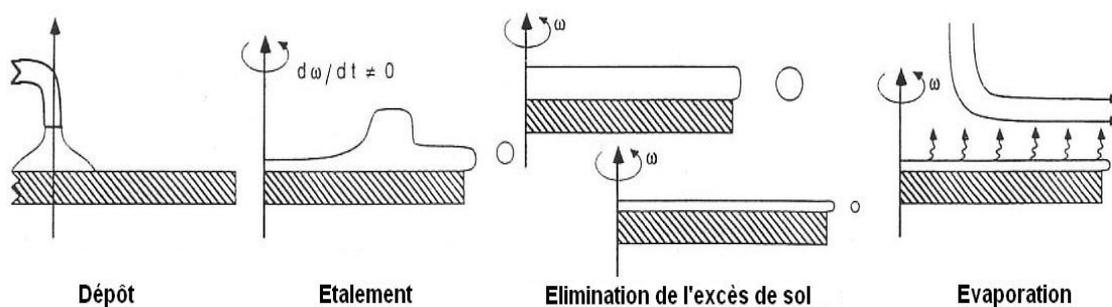


Fig. A-23 : Les différentes étapes du procédé de spin coating<sup>101</sup>.

Le sol est déposé en excès sur la surface à recouvrir ; pendant l'étape d'étalement, il s'écoule radialement vers l'extérieur par la force centrifuge, et le surplus est alors éjecté à la périphérie sous forme de gouttelettes. Enfin, alors que le film s'amincit, de moins en moins de liquide est évacué car plus le film est mince, plus la résistance à l'écoulement est importante d'une part, et d'autre part, la concentration en espèces non volatiles augmentant, la viscosité est de plus en plus élevée. Au cours de la dernière étape, l'évaporation devient le facteur premier d'amincissement du film.

Les films obtenus par spin coating sont parfaitement uniformes en épaisseur, qui est du même ordre de grandeur que celle obtenue par dip coating (200-600nm). Outre les paramètres chimiques liés à la solution initiale, la vitesse de rotation du substrat permet d'ajuster l'épaisseur du film : ainsi, plus la vitesse est élevée, plus le film sera fin et inversement. En effet, l'épaisseur d'un film durant l'étape d'élimination de l'excès de sol est décrite par l'équation suivante<sup>102,103</sup> :

$$e(t) = \frac{e_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 e_0^2 t}{3\eta}}} \quad (\text{Equation A-6})$$

où  $e_0$  est l'épaisseur initiale,  $t$  le temps,  $\rho$  la masse volumique du sol,  $\eta$  sa viscosité et  $\omega$  la vitesse angulaire appliquée ;  $\rho$  et  $\omega$  sont supposés constants. Même des films qui ne sont pas uniformes initialement tendent tôt ou tard vers une uniformisation suivant l'équation A-6<sup>102</sup>.

En fait, les films minces mésoporeux préparés par spin ou dip coating sont très similaires, tant en terme de mécanisme de structuration que dans leurs propriétés finales.

### 2.2.3 Synthèse par imprégnation en phase vapeur

Nishiyama et al. ont présenté une façon indirecte de synthétiser des films minces de silice mésostructurés en utilisant le précurseur inorganique en phase vapeur<sup>104</sup>, et pour laquelle la solution initiale ne contient pas d'espèces silicatées susceptibles de se condenser et donc sujette au vieillissement. Le procédé consiste à réaliser par spin coating un film avec une solution de molécules de tensioactif (tensioactif solubilisé dans un mélange eau-alcool) sur un substrat. Celui-ci est ensuite placé verticalement dans une enceinte fermée avec deux récipients de part et d'autre, l'un rempli de précurseur inorganique, l'autre d'un catalyseur (acide ou basique), le tout chauffé quelques heures à 120°C (cf. figure A-24).

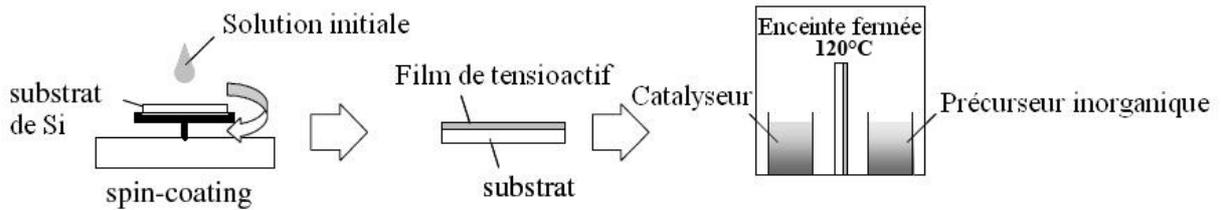


Fig. A-24 : Principe du procédé de fabrication de film mince mésoporeux par imprégnation en phase vapeur<sup>105</sup>.

L'étude de l'évolution de la structuration du film dans le temps indique que les molécules de tensioactif sont arrangées tout d'abord dans une symétrie lamellaire. Puis, au cours du temps, les molécules de TEOS pénètrent entre les couches de tensioactif, ce qui induit une transition de phase avec apparition d'une symétrie 2D hexagonale (figure A-25) s'accompagnant d'un gonflement du film pendant l'imprégnation.

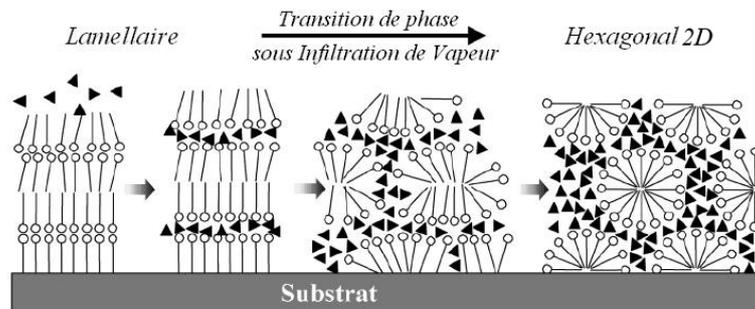


Fig. A-25 : Modèle proposé pour la formation de films mésoporeux de silice par imprégnation en phase vapeur d'après la référence 104.

Enfin, ce procédé présente un avantage non négligeable : les films ainsi obtenus ne se contractent pratiquement pas lors de l'étape de calcination visant à éliminer le tensioactif, donc aucune contrainte (et à fortiori aucune fissure) n'apparaît. En effet, la contraction du réseau de silice lors de la calcination est due à la condensation des groupements silanols (Si-OH) résiduels dans les murs. Or il y a très peu de ces groupements présents dans les films synthétisés par infiltration en phase vapeur avant calcination, puisque ce procédé se passe à haute température en l'absence de solution aqueuse.

## 2.3 Formation de films minces structurés discontinus : « micropatterning »

Certaines applications telles que la microélectronique, les nanoréacteurs ou encore les dispositifs pour la photonique nécessitent une maîtrise des films mésostructurés au niveau macroscopique.

Ainsi, plusieurs techniques ont été explorées, notamment par l'équipe de Brinker<sup>51,106-108</sup>, permettant d'obtenir des dépôts structurés à cette échelle.

### 2.3.1 Photopolymérisation de couches minces

Doshi et al.<sup>106</sup> ont préparé des films de silice par un procédé d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation, contenant un précurseur photosensible réparti uniformément dans les pores de la structure obtenue. Sous irradiation UV, ce précurseur se décompose en « super acide de Brønsted » qui accélère la condensation du réseau de silice. En utilisant un masque lors de l'irradiation, il est ainsi possible de sélectionner les zones du film qui seront plus ou moins condensées ; un traitement basique permet ensuite d'éliminer la ou les zones non irradiées (schéma 1 figure A-26).

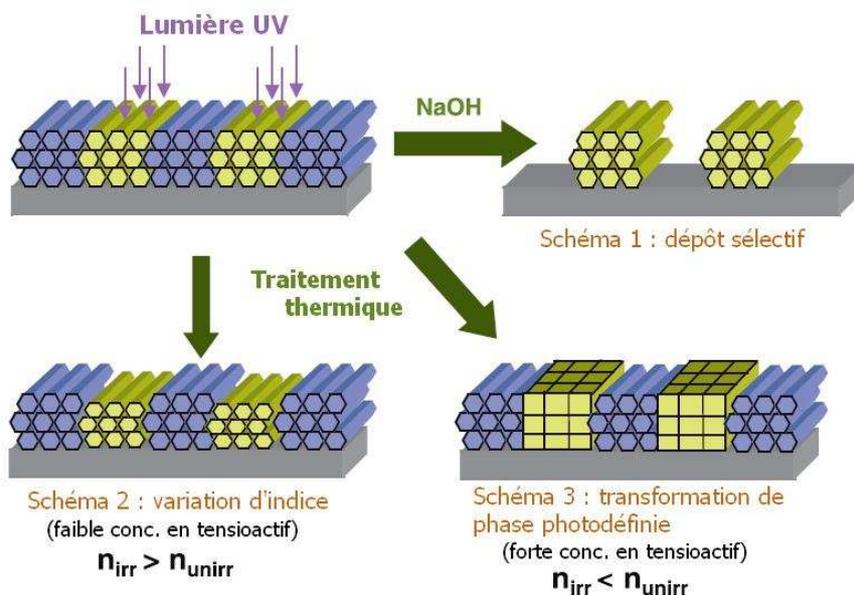


Fig. A-26 : Différents types de couches obtenues par photopolymérisation d'un film mince<sup>106</sup>.

A la place du lavage en milieu basique, un traitement thermique du film irradié peut conduire à un dépôt présentant des variations d'indice de réfraction ou de structuration, selon la concentration en tensioactif introduite. Lorsque la quantité de tensioactif n'est pas très élevée, les zones exposées aux rayons UV gardent la même structure mais sont plus denses, ce qui augmente leur indice de réfraction. Par contre, pour une concentration initiale en tensioactif plus importante, proche de celle nécessaire pour la transformation d'une structure 2D hexagonale à cubique, les zones irradiées ont cette fois un indice de réfraction inférieur, dû à la transformation d'une mésophase hexagonale à quadratique.

### 2.3.2 Micromoulage de couches minces

La réalisation de réseaux de couches minces discontinues peut également être accomplie en confinant la solution de précurseur dans un moule en PDMS (poly(diméthylsiloxane)). Yang et al.<sup>109</sup> ont présenté deux techniques visant à obtenir les microstructures souhaitées (cf. figure A-27) : dans le premier cas, une goutte de solution est déposée sur le substrat et le moule est ensuite appliqué avec une pression comprise entre un et deux bars. L'autre possibilité consiste à introduire la solution par capillarité dans les interstices du moule déjà en place sur le substrat.

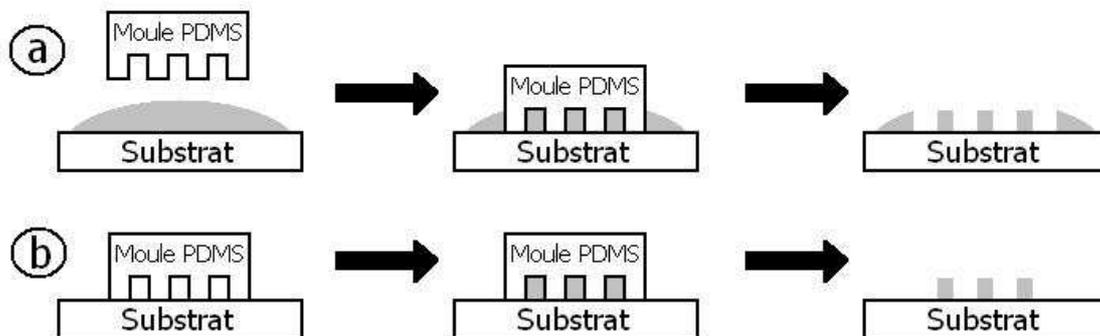


Fig. A-27 : Représentation schématique du principe de micromoulage<sup>109</sup> : (a) application du moule sur la solution; (b) introduction de la solution par capillarité dans le moule.

Généralement, le moule recouvre une surface comprise entre 1 et 5 cm<sup>2</sup>, et la taille des motifs obtenus est de l'ordre du micromètre ; la plus petite ligne réalisée par micromoulage est de 100 nm.<sup>109</sup>

Par ailleurs, certaines applications comme l'optoélectronique<sup>110</sup> peuvent nécessiter d'obtenir un arrangement de pores dans une direction bien particulière. Trau et al.<sup>111</sup> ont ainsi adapté le procédé de micromoulage en permettant d'orienter les réseaux de pores dans une direction. Il s'agit d'appliquer un champ électrique tangentiel à la surface du substrat à travers les capillaires du moule en PDMS utilisé pour la mise en forme de la couche mince, ce qui augmente (par effet Joule localisé) la vitesse de polymérisation du réseau inorganique autour du tensioactif arrangé en cylindres. Lorsque le moule est retiré, il reste des faisceaux de silice, dont les pores ont la même orientation. Le principe de ce procédé est présenté à la figure A-28.

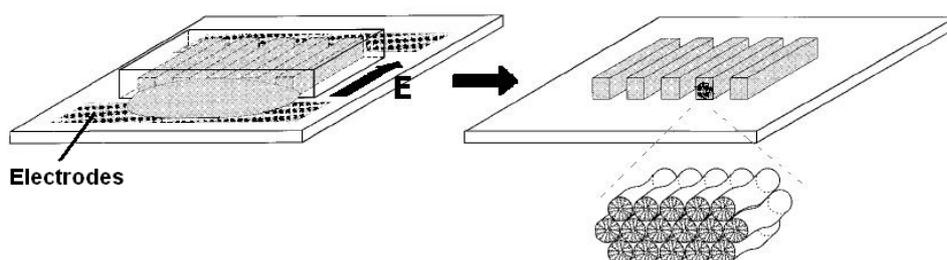


Fig. A-28 : Illustration schématique de la technique utilisée pour induire la croissance orientée des structures mésoporeuses de silice.<sup>111</sup>

Cette méthode a l'avantage de permettre la formation de canaux mésoporeux dans une direction privilégiée sur un substrat non conducteur.

### 2.3.3 Impression par microcontact

Afin de réaliser des objets de formes complexes et variées, une approche par « lithographie douce » (« soft lithography<sup>112</sup> ») a été combinée avec l'emploi de tensioactif pour la réalisation de matériaux mésoporeux. On parle de lithographie douce parce que les techniques qui entrent dans cette catégorie font toutes appel à un tampon ou moule polymérique flexible qui transfère le « patron » sur le substrat. Parmi les procédés de lithographie douce, on trouve l'impression par microcontact.<sup>113-115</sup> Le principe de cette méthode est simple : un tampon, généralement en PDMS, est utilisé pour transférer les molécules de « l'encre » à la surface du substrat par contact (cf. figure A-29).

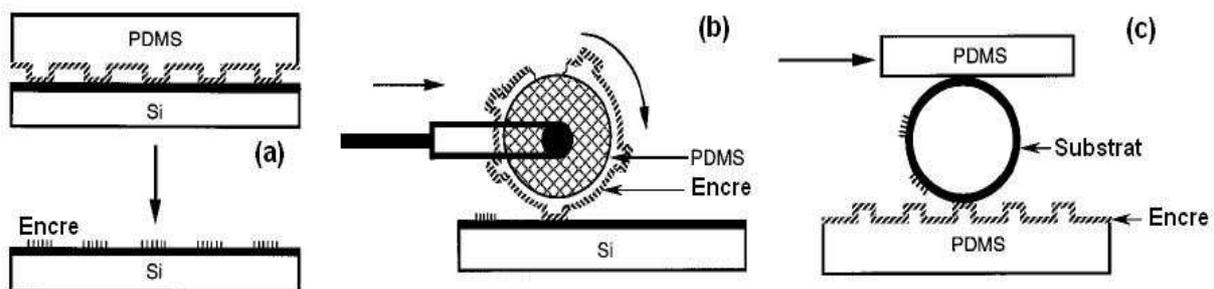


Fig. A-29 : Illustration des diverses possibilités du procédé d'impression par microcontact<sup>112</sup> : (a) sur une surface plane avec un tampon plan<sup>114</sup> ; (b) sur une grande surface plane avec un tampon roulant<sup>116</sup> ; (c) sur une surface non plane avec un tampon plan<sup>117</sup>.

Appliquant cette méthode, Brinker et al.<sup>107,108</sup> sont parvenus à obtenir des structures aux motifs divers par mouillage sélectif de la solution sur le substrat, permettant des applications dans le domaine microfluidique. En effet, une monocouche hydrophobe (terminaison de la molécule par un groupement méthyle  $-CH_3$ ) est déposée dans un premier temps par microcontact sur le substrat initialement hydrophile ; ainsi, lorsque ce dernier est trempé dans la solution de précurseur (typiquement TEOS, tensioactif, éthanol, eau et catalyseur) dans lequel on peut avoir introduit une fonctionnalité supplémentaire, le film ne se dépose qu'aux emplacements laissés hydrophiles (cf. figure A-30).

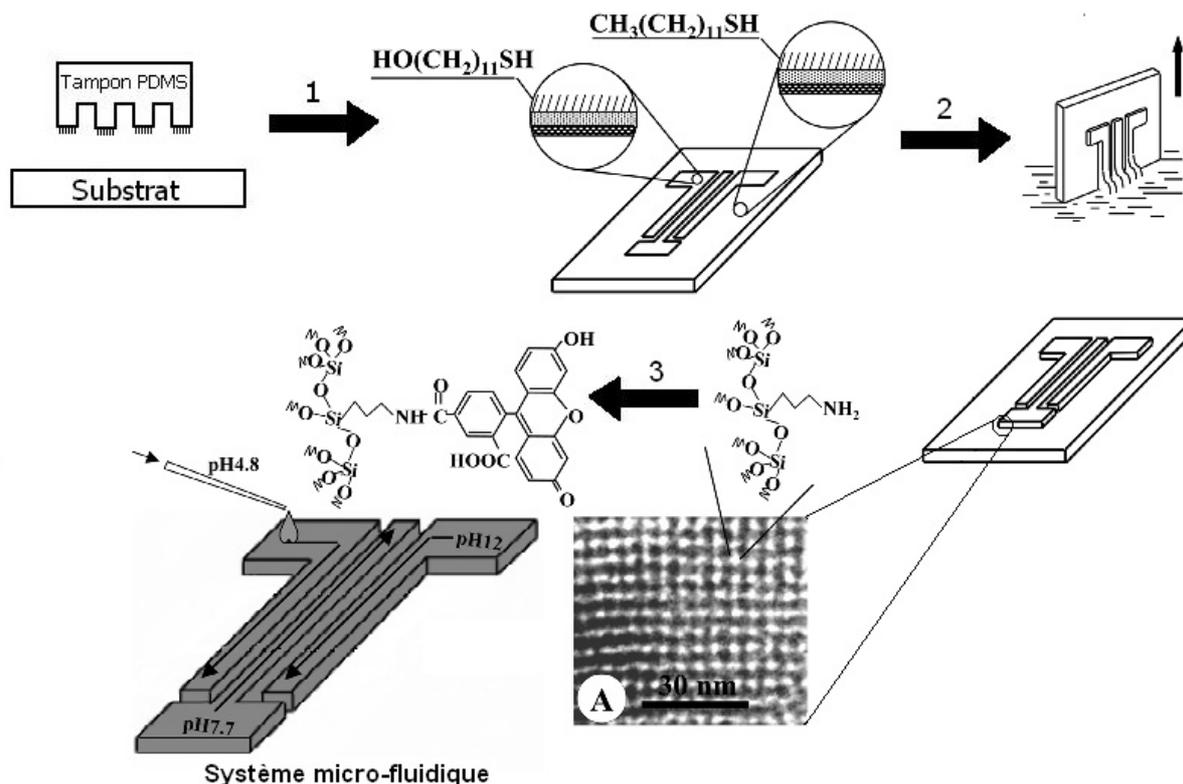


Fig. A-30 : Schéma du principe de réalisation de structures par mouillage sélectif de silice mésoporeuse fonctionnalisée pour indicateur de pH<sup>107</sup> : (1) impression par microcontact : formation de régions hydrophobes ; (2) dip coating de précurseurs sol-gel ; (3) réaction de conjugaison avec des molécules colorantes sensibles au pH.

### 2.3.4 Réalisation de couches minces mésostructurées par lithographie « micropen »

La lithographie « micropen » est un procédé de prototypage rapide permettant la réalisation de pièces céramiques par « extrusion » d'une solution ou d'une suspension concentrée<sup>118</sup>. Ce procédé convient parfaitement à la formation de structures continues et présente l'avantage de pouvoir être piloté par ordinateur (ce qui lui confère une grande précision dans son positionnement) afin de réaliser des motifs 2D sur mesure, sur des supports de différents types. Il est possible par lithographie micropen de produire des lignes dont la largeur peut varier d'une centaine de micromètres au millimètre ; cela dépend de différents facteurs tels que l'ouverture de la buse, la mouillabilité du substrat et de la solution, la vitesse d'évaporation de la phase volatile, le nombre de capillarité Ca (défini par la relation  $Ca = \text{viscosité de l'encre} \times \text{vitesse du substrat} / \text{tension de surface de l'encre}$ ) et le rapport entre la vitesse d'approvisionnement en encre et la vitesse du substrat<sup>108</sup>. En général, la largeur des lignes est réduite en augmentant l'angle de contact de la solution sur le substrat et en diminuant la taille de l'orifice ainsi que le rapport entre les vitesses

approvisionnement/substrat. Enfin, il est possible par ce procédé de réaliser des pièces multimatériaux en multipliant le nombre de buses utilisées.

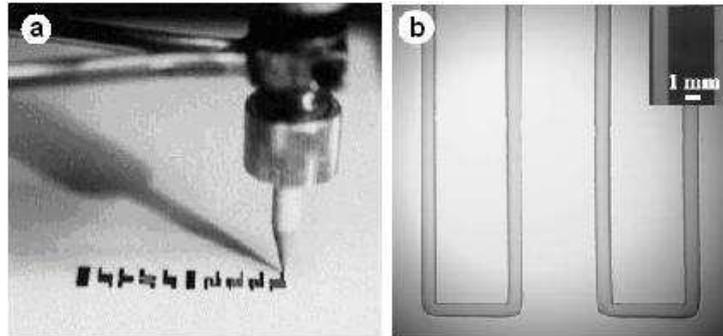


Fig. A-31 : (a) Procédé de lithographie « micropen » et (b) motif de silice mésoporeuse réalisée par « micropen ». <sup>108</sup>

Brinker et al. <sup>51,108</sup> ont ainsi élaboré des réseaux de silice mésoporeuse par lithographie « micropen », en utilisant une « encre » formée d'une solution sol-gel classique (TEOS, Brij-56 comme tensioactif, éthanol, eau et acide). Une fois déposée, l'encre suit le mécanisme d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation : l'évaporation préférentielle de l'éthanol crée un gradient 3D (longitudinal et radial) complexe de concentrations en eau et en espèces non volatiles. L'enrichissement progressif en silice et en tensioactif induit la formation des micelles et la croissance des mésophases silice/tensioactif vers l'intérieur à partir de l'interface liquide-vapeur (cf. figure A-32), comme dans le cas de poudre formée par aérosol. <sup>76</sup>

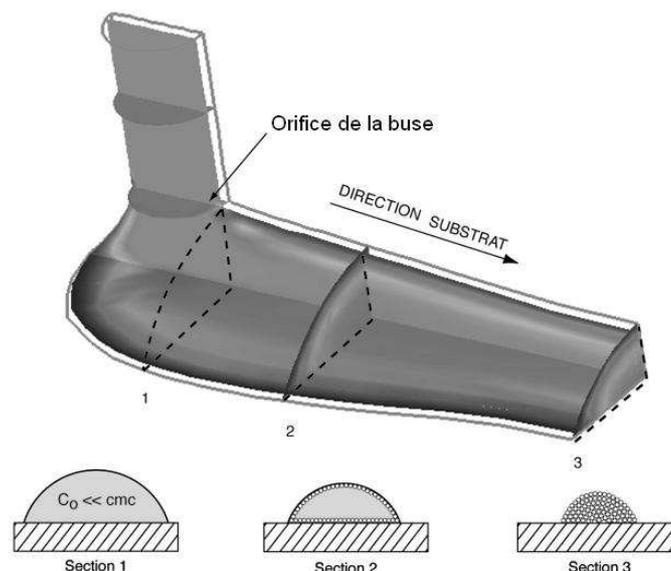


Fig. A-32 : Simulation numérique de la formation d'une mésophase de silice par lithographie « micropen » ; la structuration se fait de manière radiale et longitudinale suivant l'évaporation préférentielle de l'éthanol. <sup>108</sup>

Ce procédé permet également de fonctionnaliser les dépôts réalisés en introduisant un agent de fonctionnalisation dans la solution initiale. Cela constitue d'ailleurs un des avantages de la lithographie micropen : il est en effet possible de varier les combinaisons de tensioactif et de silane fonctionnel comme on le souhaite, afin « d'imprimer » sélectivement différentes fonctionnalités à différents endroits.

## 3 INTERETS DU PROTOTYPAGE RAPIDE PAR IMPRESSION JET D'ENCRE

Le procédé de prototypage rapide par impression jet d'encre est une méthode numérique de fabrication de structures bi- ou tridimensionnelles par dépôts successifs, sur un support, de micro-gouttelettes d'une encre, éjectée par l'intermédiaire d'une buse. Différents systèmes ont été utilisés pour la réalisation des « encres », comme des suspensions céramiques ou métalliques<sup>119-121</sup>, des polymères<sup>122</sup> ou encore des sols de précurseurs inorganiques<sup>108,123</sup>.

### 3.1 Présentation du jet d'encre

Le jet d'encre est un procédé de prototypage rapide, permettant la fabrication de pièces 2D ou 3D couche par couche<sup>124</sup>. Les procédés de prototypage rapide se distinguent d'autres plus classiques par l'absence de dispositif de moulage, de pressage ou d'outillage de finition en général : la pièce est construite en déposant le matériau couche par couche à partir d'un fichier de C.A.O. dans lequel le modèle de la pièce est « tranché » numériquement. Ainsi, une simple modification du fichier C.A.O. permet de changer la configuration du composant ; les techniques de prototypage rapide sont donc particulièrement adaptées à la fabrication de pièces 3D complexes sans outillage coûteux utilisées en tant que prototypes, voire pour des productions de petites séries<sup>119</sup>.

Initialement, la suspension de poudre n'était pas éjectée directement pour fabriquer la pièce. Ainsi les travaux de Sachs et al.<sup>125</sup> ont consisté à éjecter une solution de liant sur un lit de poudre métallique ou céramique, d'une épaisseur généralement comprise entre 100 et 150  $\mu\text{m}$ .<sup>124</sup> Cette méthode, appelée le **3D-Printing (3DP<sup>TM</sup>)** et présentée à la figure A-33, lie sélectivement la poudre selon un motif défini. On obtient ainsi une architecture tridimensionnelle en déposant des couches de poudre successives, suivi du dépôt du liant. Le procédé se termine en éliminant la poudre non liée et en consolidant la pièce formée par un traitement thermique.

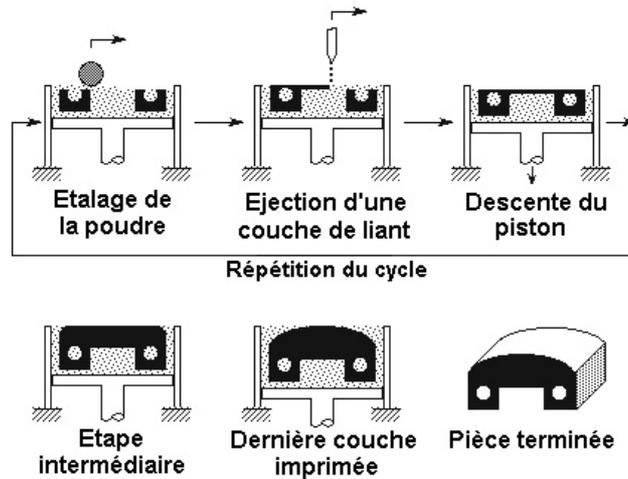


Fig. A-33 : Schéma de principe du procédé 3D-Printing.<sup>126</sup>

La résolution de ce procédé est conditionnée par l'interaction entre le liant et le système céramique ; ainsi la porosité du lit de poudre avant l'imprégnation joue un rôle important sur la définition,<sup>127</sup> qui peut être améliorée en adsorbant le liant à la surface des particules céramiques ou métalliques<sup>128</sup>. Toutefois, cette technologie ne permet pas de descendre en dessous de 100  $\mu\text{m}$  en terme de résolution, et reste difficile d'utilisation avec des poudres submicroniques, pour lesquelles les forces de capillarité deviennent significatives et l'étalement de la couche de poudre délicate<sup>124</sup>.

D'autres méthodes ont été développées consistant à fabriquer des pièces tridimensionnelles en éjectant directement une suspension du matériau désiré. Un schéma de principe de la technique d'impression jet d'encre, développée initialement par Evans et al.<sup>129-132</sup>, est présenté à la figure A-34.

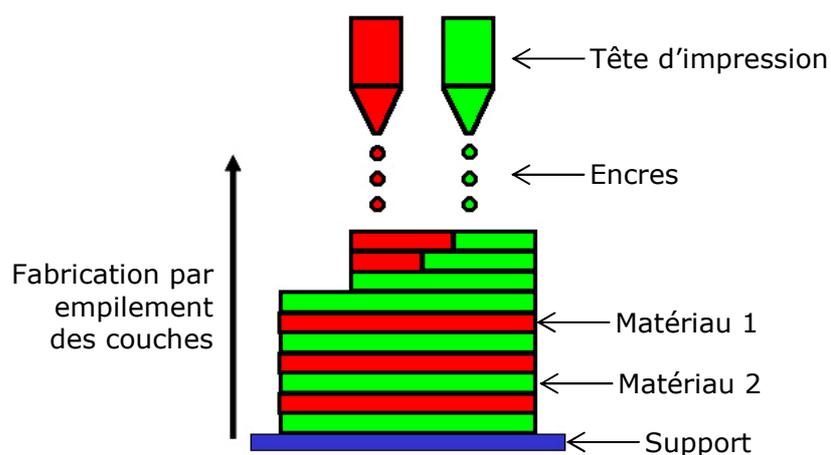


Fig. A-34 : Schéma de principe du procédé de prototypage par impression jet d'encre.

L'impression jet d'encre présente divers avantages parmi lesquels le fait d'être une méthode sans contact qui limite la perte de matière ; elle permet la réalisation de structures composites en utilisant

un dispositif multibuses et ce sur une même couche, ou bien avec une évolution de composition d'une couche à une autre<sup>133</sup>. Enfin, elle présente une haute définition, directement liée à l'ouverture de la buse et donc vouée à suivre l'évolution spectaculaire du domaine de l'impression. Par ailleurs, il est possible par ce procédé de fabriquer aussi bien des objets à deux dimensions<sup>108,134-137</sup> (films continus ou non) qu'à trois<sup>119,123,133,138</sup>. Dans ce sens, un équipement d'impression jet d'encre a été développé au laboratoire lors de travaux antérieurs<sup>139</sup> permettant la réalisation de structures tridimensionnelles céramiques avec une résolution de 45  $\mu\text{m}$  en cru<sup>140</sup>.

## **3.2 Les différents modes de fonctionnement des imprimantes à jet d'encre**

Les technologies d'éjection dans le domaine de l'impression jet d'encre sont multiples mais se divisent en deux catégories principales : le jet continu (CIJ – Continuous Ink Jet) et la goutte à la demande (DOD – Drop On Demand).

### **3.2.1 Le jet continu (« CIJ »)**

Dans le cas d'une imprimante à jet continu, un liquide (l'encre) est forcé à passer à travers un orifice pour former un jet. Celui-ci se sépare en gouttelettes afin de réduire l'énergie totale du système<sup>141</sup> ; ce phénomène est généralement assuré par des oscillations mécaniques induites par des céramiques piézoélectriques fixées au réservoir d'encre. L'éjection en mode continu produit des gouttes dont le diamètre correspond approximativement à deux fois celui de la buse ; le diamètre typique de ces gouttes est d'environ 150  $\mu\text{m}$ , mais il peut varier de 20  $\mu\text{m}$  à 1 mm ( $\approx 0,5 \mu\text{L}$ )<sup>142</sup>.

Une fois les gouttes créées, il faut pouvoir sélectionner celles nécessaires à l'impression du motif souhaité sur le support, ainsi que les orienter sur ce dernier. C'est pourquoi les gouttes sont d'abord électriquement chargées à la sortie de la buse ; la déviation souhaitée est alors obtenue en appliquant un champ électrostatique entre des plaques également chargées (figure A-35). Les gouttes non sélectionnées pour l'impression sont renvoyées vers le réservoir d'encre pour être réutilisées.

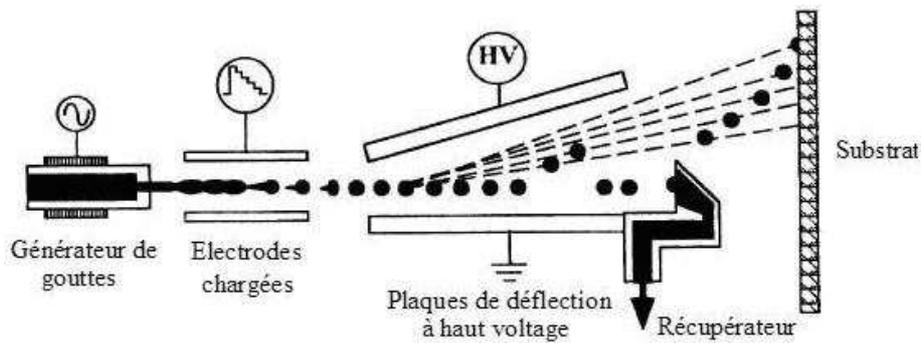


Fig. A-35 : Principe du jet continu à déflexion multiple.<sup>143</sup>

Les fréquences d'éjection utilisées dans le cadre du jet continu peuvent atteindre 1 MHz, ce qui a l'avantage de limiter le séchage de l'encre dans les buses et donc d'éviter le colmatage de ces dernières à court terme. Cependant, la déviation des gouttelettes risque d'être plus difficile et moins précise dans le cas de suspensions dont la densité est plus de deux fois supérieure à celle de l'eau<sup>143</sup>. L'impression en mode continu est principalement utilisée pour des applications graphiques à grande vitesse telles que l'impression textile ou l'étiquetage.

### 3.2.2 La goutte à la demande (« DOD »)

Dans le cas de l'impression de type goutte à la demande, le dépôt de la goutte sur le support est réalisé en plaçant la tête d'impression à l'endroit désiré avant éjection de la goutte. Le fluide est maintenu à pression atmosphérique et chaque goutte est créée individuellement par un actionneur piézoélectrique ou une résistance (figure A-36) : l'encre est initialement maintenue dans une cavité dont le volume est modifié par l'un de ces deux systèmes, ce qui crée une onde de pression permettant d'éjecter la goutte à une certaine vitesse<sup>144-146</sup>. Dans le cas du dispositif avec une résistance, un courant passe dans cette dernière, induisant une augmentation rapide de la température. L'encre en contact avec elle est vaporisée, formant une bulle de vapeur<sup>147</sup> qui crée un déplacement de volume dans le fluide, d'une manière similaire à l'action électromécanique créée par un transducteur piézoélectrique. Ce système peut toutefois poser certains problèmes de pollution dans le cas où l'encre à l'intérieur de la buse n'est pas inerte et peut réagir sous l'effet de la chaleur. Par ailleurs, la valeur critique de cette pression est déterminée par les caractéristiques de l'encre (viscosité, tension de surface), ce qui rend certains liquides plus difficiles que d'autres à éjecter.<sup>148</sup>

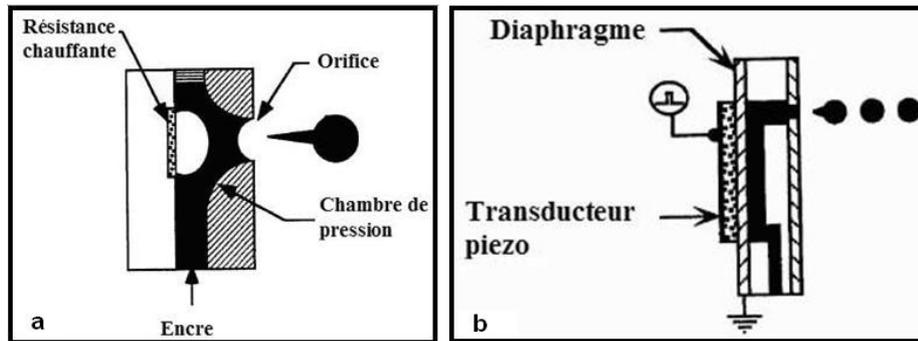


Fig. A-36 : Schéma d'une buse thermique (a) et d'une buse piézoélectrique (b).<sup>143</sup>

La technologie DOD permet de former des gouttes de la taille de l'orifice de la buse, à des vitesses plus faibles que celles obtenues par jet continu. Par ailleurs, la technologie DOD est plus simple à mettre en œuvre : en effet, il n'y a pas de surplus de liquide à récupérer et il n'est pas nécessaire d'utiliser un fluide conducteur électriquement. Cependant, la génération des gouttes étant basée sur l'activation d'un transducteur, les fréquences d'éjection appliquées dans le cas de la technique DOD sont plus faibles que pour la technique CIJ (4-12 kHz).<sup>142</sup>

### 3.3 Les différents systèmes utilisés pour l'impression jet d'encre

Le procédé d'impression type jet d'encre permet d'éjecter un grand nombre de systèmes, aussi variés que des poudres céramiques ou métalliques en suspension dans un milieu aqueux ou organique,<sup>119,121,148-151</sup> des cires,<sup>133,152</sup> des polymères<sup>153,154</sup> ou même des solutions de précurseurs polymériques<sup>135,155</sup>.

#### 3.3.1 Ejection de poudres en suspension

Une suspension pour le jet d'encre doit respecter deux critères essentiels, à savoir une taille de grains adaptée et une bonne stabilité dans le temps. Concernant le premier point, la poudre éjectée doit en effet passer à travers les buses d'impression : elle doit donc présenter une granulométrie compatible avec le diamètre d'ouverture de ces dernières. Les fabricants de buses d'éjection recommandent d'utiliser des particules ayant un diamètre à 90% de la distribution granulométrique ( $d_{90}$ ) cinquante fois plus faible que le diamètre ( $d$ ) d'ouverture des buses d'éjection<sup>143</sup> :

$$d_{90} < \frac{d}{50} \quad (\text{Equation A-7})$$

Cependant, tant que cette condition est respectée, la taille des grains de poudre n'influence pas la qualité de l'éjection de l'encre<sup>156</sup> : dans le domaine de l'impression photographique, Mendel et al. ont éjecté des encres comportant des pigments dont la taille différait d'un facteur 10 ; les différences observées ne résidaient que dans le produit final (densité optique, couleur).

Quant à la dispersion de la poudre, il s'agit d'une étape très importante dans la formulation d'une encre pour le procédé d'impression jet d'encre. Elle doit permettre, en effet, de minimiser au maximum l'agglomération des particules, qui provoquerait l'obstruction des buses et rendrait l'éjection impossible comme indiqué précédemment. Elle a également pour rôle d'empêcher la sédimentation de la poudre tant pendant la conservation de l'encre avant son utilisation, que dans le réservoir pendant l'éjection. Par ailleurs, le dispersant ne doit pas être choisi au hasard : en effet, dans le cas de dispersants ioniques par exemple, les ions présents (tels que  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ) peuvent influencer l'étape ultérieure de frittage et nuire aux propriétés finales du matériau.

Dans le cadre du procédé d'impression jet d'encre, on distingue deux types de suspensions, en fonction du véhicule organique utilisé : les suspensions volatiles et les suspensions non volatiles.

### 3.3.1.1 Les suspensions volatiles

L'éjection de poudres céramiques ou métalliques en suspension dans un solvant volatil par un procédé jet d'encre conduit à un empilement de grains qui donne directement la forme de l'objet désiré ; ainsi dans le cas de fabrications de pièces tridimensionnelles, il est nécessaire d'introduire un liant organique afin de donner une certaine résistance mécanique à l'objet avant le traitement thermique conduisant à sa densification. C'est pourquoi une suspension destinée au jet d'encre est typiquement constituée des éléments suivants :

- la poudre
- le solvant
- un agent dispersant
- le liant
- des ajouts chimiques éventuels (tensioactif, anti-moussant)

Le solvant utilisé dans ce type de suspension est volatil, de nature organique (éthanol,<sup>149</sup> propanol,<sup>130</sup> octane<sup>157</sup>) et/ou à base d'eau<sup>140</sup>, si bien qu'après impact sur le substrat, il s'évapore et laisse un dépôt constitué uniquement de la poudre et des différents additifs organiques (dispersant, liant,...). Cependant, si l'évaporation du solvant est recherchée à l'impact afin d'assurer une bonne définition au dépôt d'une part, mais aussi permettre l'empilement de plusieurs couches pour la

construction de pièces tridimensionnelles d'autre part, il ne faut pas qu'elle soit trop précoce, c'est-à-dire au niveau des buses d'éjection, afin de ne pas obstruer ces dernières. L'utilisation de paramètres extérieurs tels que la température peut permettre d'ajuster la volatilité à ces différents stades. Les concentrations en poudre restent faibles (5-15 vol %) pour éviter le colmatage des buses. Ce type de suspension a été utilisé dans de multiples domaines, pour fabriquer des objets autant en 2D qu'en 3D. L'utilisation de suspensions de nanoparticules présente en particulier un grand intérêt<sup>156,158,159</sup> et connaît un développement croissant dans le domaine de la photographie en faisant appel à des suspensions de pigments nanométriques, dans le domaine de la microélectronique<sup>160,161</sup> ou encore l'impression de conducteurs sur un support souple par éjection de nanoparticules métalliques. Ce type de suspension a également été utilisé pour imprimer des électrodes de cellules photovoltaïques<sup>162</sup>. Slade et al.<sup>131</sup> ont utilisé une suspension aqueuse de  $ZrO_2$  (100-200 nm) pour réaliser des pièces 3D avec un état de surface bien lisse (cf. figure A-37a). Il est également possible par le procédé jet d'encre de fabriquer des objets tridimensionnels discontinus : Thornell et al.<sup>150</sup> présentaient dès 1999 des piliers creux d'environ 1 mm de haut et 100  $\mu m$  de diamètre, réalisés à partir d'une suspension de PZT (cf. figure A-37b) ; cette configuration semblait provenir du procédé de séchage des gouttes déposées. Enfin, Lejeune et al.<sup>140</sup> ont également réalisé des piliers avec une haute définition, à partir de suspensions de PZT ou de  $TiO_2$  : le diamètre des plots après frittage est de 40  $\mu m$  environ (cf. figure A-37c).

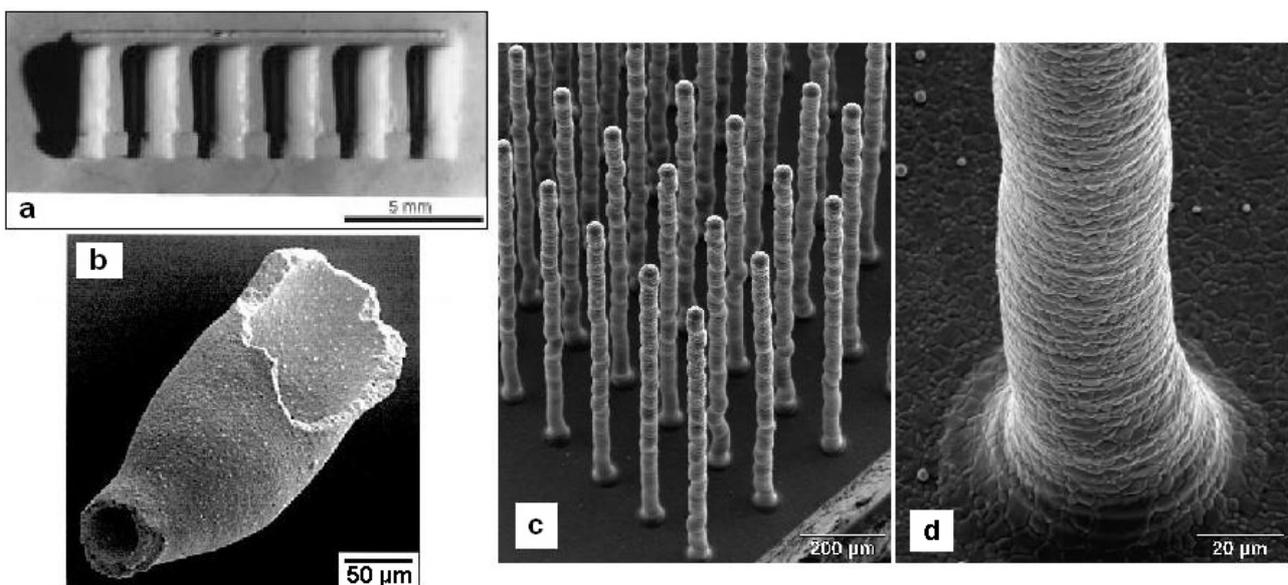


Fig. A-37 : Exemples d'objets obtenus par impression jet d'encre à partir de suspensions volatiles. (a) pièce de zircon tridimensionnelle<sup>131</sup> ; (b) morceau de pilier creux réalisé à partir d'une suspension micronique de PZT<sup>150</sup> ; (c) et (d) micro piliers frittés de  $TiO_2$  fabriqués sur une couche de  $TiO_2$  obtenue par coulage en bande.<sup>140</sup>

### 3.3.1.2 Les suspensions non volatiles

Pour ce type de suspensions, initialement développées pour des applications de pur prototypage, le véhicule organique est une cire thermofusible.<sup>163,164</sup> Le réservoir ainsi que la tête d'impression sont donc chauffés au-dessus de la température de fusion de ces cires pour pouvoir les éjecter sous forme de gouttelettes, avant qu'elles soient refroidies rapidement à leur impact sur un substrat froid. Ce système présente le double avantage de non seulement empêcher le risque d'obstruction des buses par évaporation de la phase volatile, mais aussi d'éviter un retrait du dépôt pendant le séchage. Il est également possible de modifier la définition du dépôt obtenu en faisant varier la température du substrat<sup>165</sup> : plus celle-ci sera faible, plus la cire se solidifiera rapidement, sans s'étaler. Ainsi en contrôlant la vitesse de refroidissement des gouttes éjectées, la définition d'un dépôt peut varier de 20  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$ , en changeant simplement la température du substrat de 20°C<sup>165</sup>. Cependant, ce type de suspensions ne peut posséder un taux de poudre très important, ce qui rend difficile l'obtention d'une bonne densité après frittage. En effet, la viscosité d'une cire chargée en poudre céramique ou métallique augmente très rapidement en fonction de la quantité de poudre introduite<sup>164</sup>. Il faut donc obtenir la plus grande concentration en poudre possible, tout en conservant une viscosité assez basse, compatible avec le procédé d'impression jet d'encre. Dans le cas des céramiques, cette concentration doit être d'au moins 40% en volume, correspondant à la fraction minimale de poudre pour laquelle on peut obtenir une pièce assez compacte pour être frittée.<sup>121</sup>

Il est ainsi possible avec ce type de suspension de réaliser des pièces céramiques tridimensionnelles de tailles et formes variées, avec une définition correcte puisque Seerden et al. obtenaient en 2001 des pièces dont l'épaisseur des murs était d'une centaine de microns<sup>121</sup> (cf. figure A-38).

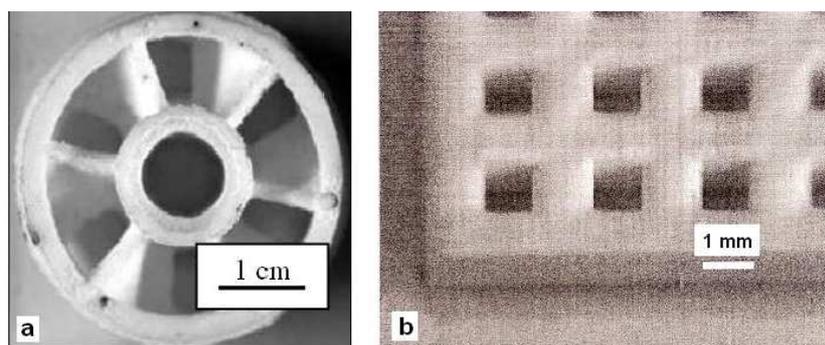


Fig. A-38 : Photographies d'objets obtenus par impression jet d'encre à partir de suspensions non volatiles : (a) pièce en alumine réalisée par impression jet d'encre<sup>163</sup> ; (b) pièce en alumine avant frittage<sup>121</sup>.

### 3.3.2 Ejection de polymères

L'impression jet d'encre permet également de travailler avec des composés organiques et polymériques. Les applications dans ce cas sont très variées : elles vont de l'optique<sup>165</sup> à l'électronique<sup>134,166</sup> en passant par des applications dans le domaine du vivant<sup>142,167</sup>. Dans tous les cas, il est préférable pour l'éjection de composés organiques et polymériques d'utiliser des buses de type piézoélectrique car elles ne nécessitent pas de chauffer l'encre, qui peut être sensible à une élévation de la température.<sup>166</sup>

L'impression jet d'encre est en plein essor actuellement de par sa grande résolution et son côté « multimatériaux » dans le domaine de l'affichage par diodes lumineuses, les PLED (Polymer Light-Emitting Diodes)<sup>165,168</sup>, dans lesquelles ce sont des polymères qui émettent la lumière. En effet, il est possible de réaliser des affichages monochromatiques par spin coating, mais l'intérêt du jet d'encre est de permettre la fabrication d'affichages polychromatiques, nécessitant le dépôt local de trois polymères colorés électroluminescents<sup>153</sup>. La figure A-39a illustre un exemple d'affichage par PLED réalisé par jet d'encre et associant différentes couleurs. Mais l'impression jet d'encre permet également, tout en restant dans le domaine monochromatique, de modifier les niveaux de gris par exemple en faisant varier la densité de points déposés<sup>169</sup> (cf. figure A-39b).

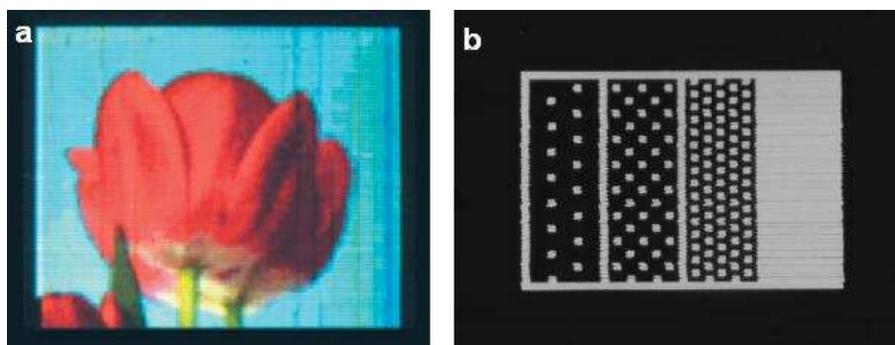


Fig. A-39 : Exemples de motifs réalisés avec des PLED par impression jet d'encre : (a) multicolore<sup>153</sup> ; (b) en niveaux de gris.<sup>169</sup>

Pour ce type de produit, l'impression jet d'encre présente des avantages tels que la flexibilité, l'aptitude à fabriquer en grande quantité et la possibilité de déposer de très petites quantités de matières premières. Cependant, un des inconvénients majeurs est la restriction aux faibles viscosités, et donc aux faibles concentrations en polymères<sup>170</sup>. Par ailleurs, il est nécessaire, pour obtenir une bonne uniformité dans les couleurs, que le film de polymère restant après l'évaporation de la phase volatile présente une épaisseur uniforme ; c'est le cas lorsque le solvant utilisé possède une très faible pression de vapeur, comme le diméthylsulfoxyde (DMSO)<sup>171</sup>.

Par ailleurs, le domaine des composants et circuits électroniques fait également appel aux polymères conducteurs. L'avantage de ces derniers sur la technologie classique basée sur le silicium amorphe est le nombre limité d'étapes de fabrication ainsi que leur faible coût. Actuellement, ils sont cependant moins efficaces en terme de rapidité de fonctionnement et sont plutôt utilisés lorsque le coût est privilégié devant la vitesse, c'est-à-dire pour les étiquettes électroniques ou les capteurs<sup>153,172</sup>. Ainsi, Pede et al.<sup>154</sup> ont réalisé par impression jet d'encre de fines lignes de poly(3,3'dipentoxybithiophène), rendues conductrices après avoir été exposées à des vapeurs d'iode ; les phases volatiles utilisées étaient un mélange de chloroforme et de trichloroéthylène. Les transistors peuvent également être réalisés à partir de polymères, mais sont généralement fabriqués grâce à une combinaison d'impression jet d'encre et de spin coating<sup>173,174</sup> : en effet, les définitions atteintes par impression jet d'encre ne sont pas suffisantes pour éjecter directement les polymères conducteurs<sup>166</sup>. On utilise alors des masques de cire, déposée par jet d'encre, en alternance avec les différentes couches de polymères, réalisés par spin coating, nécessaires à la fabrication du transistor<sup>134</sup>. La figure A-40 résume le procédé de fabrication de ce type de structures.

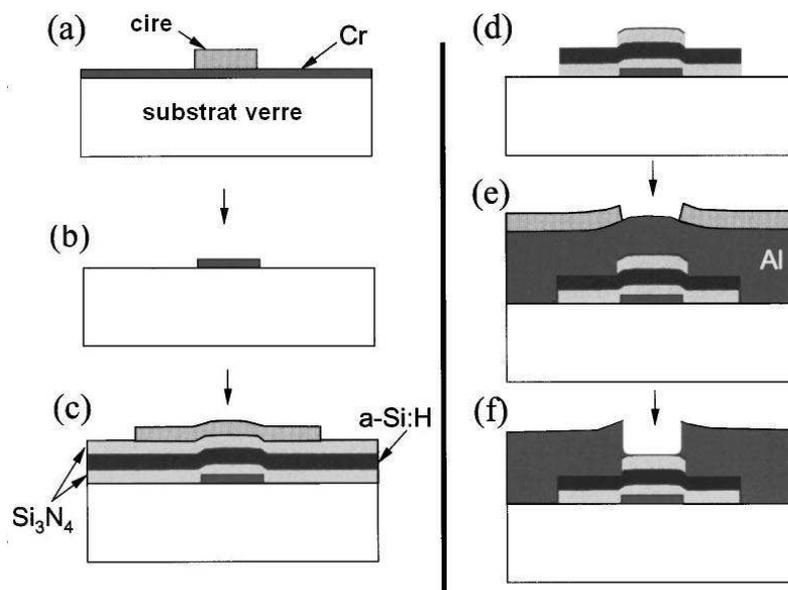


Fig. A-40 : Procédé de fabrication des structures de transistors à films minces<sup>165</sup> : (a) dépôt du masque de cire sur un film de Cr ; (b) gravure du film de Cr et élimination du masque de cire permettant de définir l'électrode basse du transistor ; (c) dépôts successifs par spin coating de couches de  $Si_3N_4/Si/Si_3N_4$  puis d'un nouveau masque de cire ; (d) gravure des couches et élimination du masque de cire laissant apparaître la couche supérieure de nitrure ; (e) dépôt d'aluminium et d'un nouveau masque de cire ; (f) gravure de l'aluminium et élimination du masque de cire.

Enfin, l'impression jet d'encre a également été utilisée pour des applications biologiques. Par exemple, la préparation de microsphères monodisperses de polymères pour des applications de libération de médicaments a été effectuée par cette méthode<sup>142,175</sup>. Les microsphères ont été

fabriquées en éjectant une solution de PLGA (acide poly(lactique-co-glycolique)) et de Paclitaxel (substance utilisée dans les traitements de chimiothérapie). Le jet d'encre commence également à jouer un rôle dans la préparation de micro réseaux d'ADN<sup>142,175,176</sup>.

### 3.3.3 Ejection de sols inorganiques

Dans un souci de diminuer au maximum la taille des grains d'une suspension céramique, l'étape ultime est d'éliminer complètement la poudre, et d'utiliser des précurseurs inorganiques. En effet, après l'impact de la goutte éjectée sur le substrat, la phase volatile s'évapore et permet ainsi aux précurseurs inorganiques de se condenser afin de former un réseau solide.

Atkinson et al.<sup>177</sup> ont décrit l'utilisation de sols à base de précurseurs de pigments pour la décoration de pièces céramiques « traditionnelles » (assiettes, tuiles, ...) : ce sol est éjecté par un système continu sur l'objet, suivant un motif défini par ordinateur, puis les précurseurs forment un gel, une fois l'eau évaporée. La pièce décorée subit alors un traitement thermique à une température généralement inférieure à 1000°C, pendant lequel les pigments prendront leur couleur définitive. Cette technique présente des avantages certains par rapports aux méthodes de décorations habituelles : la sérigraphie, en effet, est la méthode la plus généralement employée mais elle nécessite un contact entre le masque et la pièce non consolidée, ce qui résulte souvent en un endommagement de cette dernière. De plus, l'absence de particules dans l'encre d'impression permet non seulement d'augmenter de manière significative la quantité de pigments introduits et donc d'améliorer la coloration de l'objet, mais aussi de permettre de diminuer sensiblement le diamètre d'ouverture de la buse et ainsi augmenter la définition des dépôts réalisés.

Dans le domaine de l'optique, Danzebrink et al. ont réalisé des micro-lentilles hybrides organiques-inorganiques par impression jet d'encre en utilisant des buses de 50 µm de diamètre, avec une technologie de goutte à la demande<sup>155,178</sup>. Après le dépôt du sol et l'évaporation de la phase volatile, les gouttes sont polymérisées par irradiation UV. Cette technique permet ainsi d'obtenir des réseaux de micro lentilles sphériques convexes avec un diamètre variant entre 50 et 300 µm selon les conditions d'éjection.

L'un des grands intérêts d'utiliser des précurseurs sol-gel pour l'impression jet d'encre est de pouvoir fonctionnaliser les dépôts réalisés. Ainsi Shen et al.<sup>135</sup> ont fabriqué des films à partir d'un sol contenant un précurseur de ZnO afin de réaliser des capteurs de gaz. Ils y ont introduit différents dopants tels que Pd, Ag et ZrO<sub>2</sub>, améliorant ainsi nettement la sensibilité de leurs capteurs.

Enfin, l'équipe de Brinker<sup>51,108</sup> a déjà associé l'impression jet d'encre et des précurseurs inorganiques afin de réaliser des réseaux de dépôts monocouches hybrides de silice mésoporeuse. La solution utilisée est constituée de TEOS, d'éthanol et eau ; le tensioactif est du Brij-56 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{-OH}$ ), un composé non ionique. Un organosilane hydrophobe, le TFTS (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriéthoxysilane –  $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ), est ajouté à la solution afin d'améliorer la définition des gouttes après leur impact sur le substrat. L'évaporation de la phase volatile crée alors dans chaque dépôt un gradient de concentration en tensioactif qui se propage de manière radiale, induisant l'auto-assemblage de la silice avec le tensioactif vers le centre de la goutte à partir de l'interface liquide vapeur.<sup>76</sup> Les dépôts obtenus présentent par ailleurs une mésoporosité bien ordonnée (cf. figure A-41).

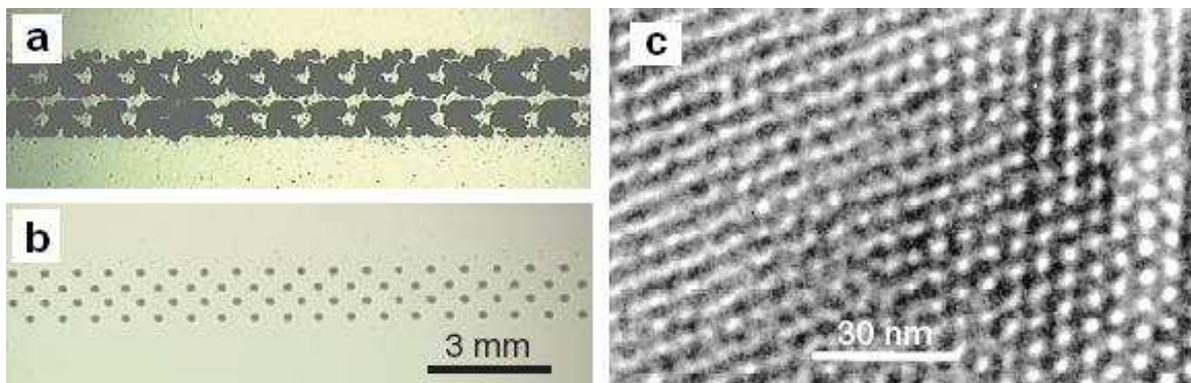


Fig. A-41 : Réseaux de points réalisés par impression jet d'encre<sup>51</sup> : (a) micrographie optique d'un réseau de points réalisé à partir d'une encre standard (Hewlett Packard Co.) sur une surface non adsorbante ; (b) micrographie optique d'un réseau de points de silice mésoporeuse hydrophobe créée par l'auto-assemblage entre la silice et un tensioactif, induit par l'évaporation pendant l'impression, sur un substrat de silicium, après calcination ; (c) cliché de Microscopie Electronique en Transmission d'un fragment d'un dépôt élaboré selon le protocole décrit en (b).

### 3.4 Les paramètres clés de l'impression jet d'encre

Afin de pouvoir réaliser des dépôts par impression jet d'encre, il est nécessaire de respecter plusieurs conditions et d'ajuster différents paramètres, tant au niveau de l'encre que du matériel utilisé.

#### 3.4.1 Recommandations au niveau de l'encre

L'encre utilisée pour l'impression jet d'encre doit respecter plusieurs conditions, concernant aussi bien certains de ses constituants pris indépendamment que les caractéristiques de l'encre complète.

Ainsi, dans le cas de suspensions, nous avons vu au paragraphe 3.3.1 que la taille moyenne des grains de poudre est conditionnée par le diamètre des buses utilisées (cf. équation A-7). Le ou les solvants utilisés doivent également présenter certaines caractéristiques<sup>143</sup> : ainsi, certaines têtes d'impression ne sont pas compatibles avec les solvants à trop forte conductivité électrique qui endommagent les électrodes internes des buses<sup>157,179,180</sup>. Par ailleurs, les solvants utilisés ne doivent pas être trop volatils afin de ne pas provoquer un séchage prématuré de l'encre dans les buses et ainsi les boucher, mais il doit tout de même s'évaporer rapidement après impact sur le substrat afin de permettre d'empiler les gouttes les unes sur les autres dans un délai acceptable.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'encre parmi lesquelles sa viscosité et sa tension de surface sont également primordiales afin de permettre sa bonne éjection. Ainsi, Fromm<sup>181</sup> a proposé un modèle faisant intervenir deux nombres adimensionnels, le nombre de Reynolds (Re) et le nombre de Weber (We) à travers le rapport  $\frac{Re}{\sqrt{We}}$ , appelé par la suite « rapport d'éjection ».

Le nombre de Reynolds correspond au rapport entre les forces d'inertie d'un fluide et les forces liées à sa viscosité ; il est défini comme suit :

$$Re = \frac{\text{Force liée à l'inertie}}{\text{Force liée à la viscosité}} = \frac{\rho v r}{\eta} \quad (\text{Equation A-8})$$

où  $\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg/m}^3$ ) ;  $\eta$  : viscosité du fluide (Pa.s) ;  $v$  : vitesse du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ ) ;  $r$  : rayon d'ouverture de la buse (m).

Le nombre de Weber quant à lui caractérise le rapport qui existe entre les forces liées à l'inertie et celles liées à la tension superficielle ; il est défini comme suit :

$$We = \frac{\text{Force liée à l'inertie}}{\text{Force liée à la tension superficielle}} = \frac{\rho v^2 r}{\gamma} \quad (\text{Equation A-9})$$

où  $\gamma$  : tension de surface (mN/m).

Cela conduit donc au rapport d'éjection défini de la manière suivante :

$$\frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\rho \gamma r}}{\eta} \quad (\text{Equation A-10})$$

Derby et al.<sup>120</sup> ont estimé que pour la plupart des imprimantes fonctionnant sur le principe de la goutte à la demande, ce rapport d'éjection doit être compris entre 1 et 10 afin d'obtenir l'éjection de gouttes de fluide bien individualisées (cf. figure 40). Si le rapport est trop faible, le terme visqueux est dominant et il faut appliquer un pulse d'amplitude élevée pour pouvoir éjecter une goutte de fluide. Inversement, un rapport trop élevé conduit à la formation d'une longue colonne de fluide

avant la formation de la goutte, ce qui peut entraîner la génération de plusieurs gouttes (ou gouttes satellites), voire d'un spray (cf. figure A-42).

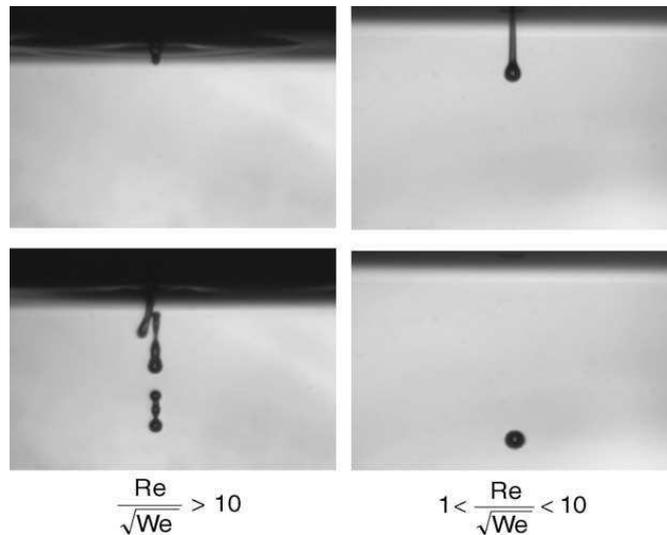


Fig. A-42 : Images acquises pendant l'éjection d'un fluide, selon la valeur du rapport d'éjection  $Re/\sqrt{We}$ .<sup>121</sup>

C'est pourquoi, quelle que soit la nature de l'encre que l'on souhaite éjecter (suspension, précurseurs polymériques, ...) une étape d'ajustement de la formulation est toujours nécessaire afin d'obtenir un rapport d'éjection situé dans la bonne gamme.

Par ailleurs, les fabricants de têtes d'impression préconisent des gammes de viscosité et de tension de surface garantissant une éjection correcte. Ainsi, les buses que nous avons utilisées au cours de cette étude nécessitent les gammes suivantes de viscosité et de tension de surface :

- $5 < \eta < 20$  mPa.s
- $30 < \gamma < 35$  mN/m

### 3.4.2 Caractéristiques du pulse électrique de sollicitation des buses

L'éjection adéquate d'une encre provient non seulement de l'adaptation de sa formulation, comme on vient de le voir, mais aussi du type de pulse appliqué à la buse, celui-ci étant déterminant par rapport aux caractéristiques des gouttes éjectées. La forme du pulse diffère selon le modèle de tête d'impression utilisé ; au cours de ces travaux de thèse, deux modèles ont été utilisés successivement.

### 3.4.2.1 Tête d'impression de Type I

Cette tête d'impression (cf. figure A-43) est constituée de 64 buses, chacune pouvant être activée indépendamment et fonctionnant grâce à une technologie DOD piézoélectrique. Les buses d'éjection possèdent un orifice de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre, ce qui permet d'éjecter des gouttes dont le volume peut descendre jusqu'à 80 pL (diamètre de 54  $\mu\text{m}$ ).

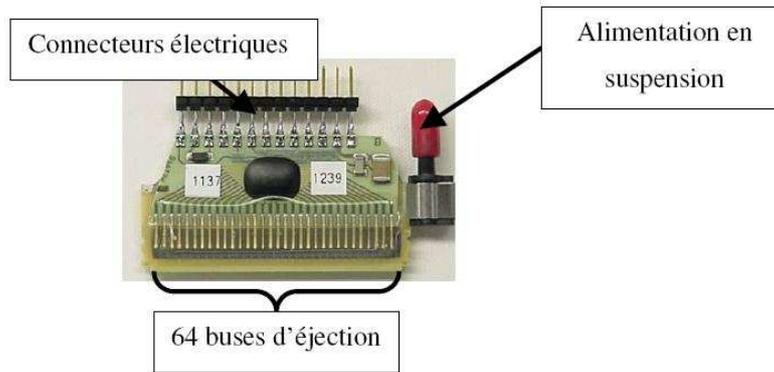


Fig. A-43 : Tête d'impression de Type I.

Pour cette tête d'impression, la sollicitation du canal piézoélectrique permettant de générer les gouttes correspond à un double pulse électrique (cf. figure A-44). Sa forme d'onde est caractérisée par trois temps (T1, T2, T3) et une amplitude (U).

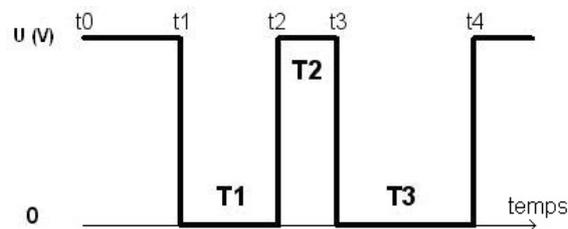


Fig. A-44 : Forme d'onde du pulse de sollicitation des buses de type I.<sup>143</sup>

Afin de générer des gouttes bien individualisées et de conserver une éjection stable dans le temps, il est nécessaire d'ajuster le pulse, c'est-à-dire les trois temps caractéristiques. En effet, chacun a une influence particulière sur l'éjection de la goutte :

- T1 fixe la vitesse de la goutte,
- T2 influence le volume de la goutte,
- T3 permet de ne pas générer de goutte satellite.

En revanche, le constructeur des buses ne donne pas d'information quant à l'influence de la tension et de la fréquence sur les caractéristiques de la goutte.

### 3.4.2.2 Tête d'impression de Type II

Cette tête d'impression (cf. figure A-45) est constituée de 256 buses, pouvant également être sollicitées individuellement. Leur diamètre est inférieur à celui des buses de type I puisqu'il est ici de  $52\ \mu\text{m}$ , permettant ainsi d'éjecter des gouttes dont le volume moyen est de  $75\ \text{pL}$ .

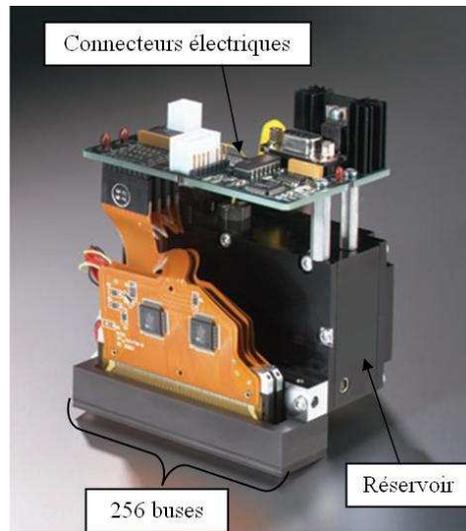


Fig. A-45 : Tête d'impression de Type II.

Ici, la sollicitation appliquée aux canaux piézoélectriques est un pulse unique, mais dont la forme d'onde est également caractérisé par trois temps et une amplitude (figure A-46) :



Fig. A-46 : Forme d'onde du pulse de sollicitation des buses de Type II.

De même que pour les buses de type I, il est indispensable d'ajuster ces quatre paramètres afin d'obtenir l'éjection stable dans le temps de gouttes individuelles, de taille et vitesse appropriées. Cependant, le constructeur de cette tête d'impression ne spécifie pas les rôles joués respectivement par chacun des temps caractéristiques. Il est simplement nécessaire que la somme de ces derniers soit égale à  $15\ \mu\text{s}$ .

Enfin, un dernier paramètre influence l'éjection des gouttes, quelle que soit le modèle de tête d'impression utilisé : il s'agit de la fréquence. Dans tous les cas, elle peut varier de  $100\ \text{Hz}$  à  $6000\ \text{Hz}$  ; dans notre cas d'étude, on restera en dessous de  $1\ \text{kHz}$  : on se placera à  $200$  ou  $500\ \text{Hz}$ ,

selon les cas, comme cela sera justifié dans la partie B, compte tenu des caractéristiques du dispositif d'impression utilisé (vitesse maximale de déplacement) et des configurations des dépôts à réaliser.

### **3.5 Intérêt du couplage du prototypage par impression jet d'encre avec l'Auto-Assemblage Induit par Evaporation.**

Le procédé d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation est, comme on l'a vu précédemment, parfaitement bien adapté à la mise en forme des couches minces de matériau mésoporeux organisé, et ce particulièrement par dip ou spin coating pour lesquels des études ont été largement menées<sup>24,28,31</sup> afin de comprendre les différents mécanismes de structuration et ainsi assurer une bonne reproductibilité dans la qualité des films obtenus. La modification du procédé de mise en forme doit donc posséder plusieurs avantages par rapport à ceux déjà existants, ce qui est le cas du prototypage par impression jet d'encre.

Ce procédé, en effet, permet de réaliser des objets tridimensionnels comme des réseaux de piliers de plusieurs centaines de microns de hauteurs réalisés au laboratoire à l'aide de suspensions céramiques (cf. figure A-37c). En adoptant la même géométrie, il serait possible de réaliser des microplots de silice mésoporeuse en empilant des gouttelettes de solution de précurseurs inorganiques qui s'auto-assembleraient à chaque niveau lors de l'évaporation de la phase volatile. Ceci présente l'intérêt d'obtenir des objets dont la surface développée de silice mésoporeuse est beaucoup plus importante que celle d'une couche mince, et donc, dans le cas de la réalisation de capteurs par exemple, susceptibles de présenter une meilleure sensibilité.

Par ailleurs, l'avantage principal de l'impression jet d'encre est de permettre la réalisation d'objets multimatériaux, en associant plusieurs têtes d'impression, éjectant chacune une encre de composition différente. Cet avantage peut parfaitement être exploité dans le cadre de la réalisation de microplots mésoporeux fonctionnalisés : en effet, on a vu précédemment que Brinker a réalisé des réseaux monocouches de silice mésoporeuse fonctionnalisée<sup>51</sup> (cf. figure A-41) et a suggéré la possibilité de fonctionnaliser la solution « de base » avec différents types de molécules. En associant plusieurs têtes d'impression, reliées à des réservoirs contenant chacun une solution fonctionnalisée par une molécule différente, il est envisageable d'obtenir une fonctionnalisation

spécifique de chaque plot et par conséquent de réaliser des capteurs multifonctionnels présentant une grande sélectivité.

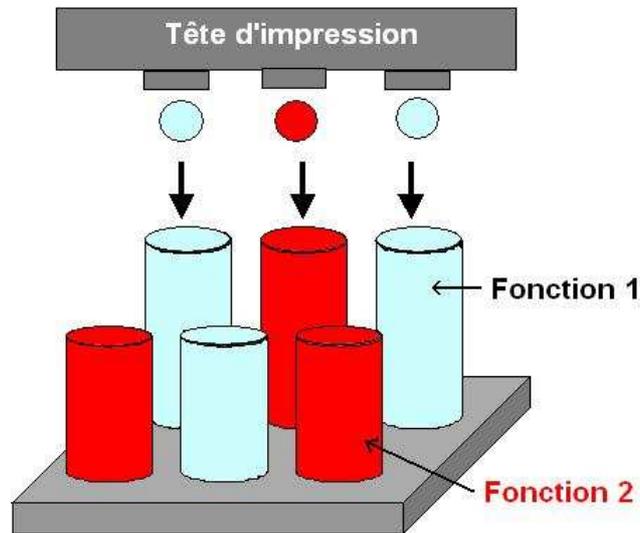


Fig. A-47 : Illustration de la réalisation d'un réseau de microplots mésoporeux multifonctionnels.

Enfin, le procédé jet d'encre permet de déposer sélectivement l'encre sélectionnée sur tout type de substrat. En conséquence, le couplage des deux procédés de prototypage par impression jet d'encre et d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation rendrait donc possible la réalisation de capteurs de types « nez artificiels » miniaturisés, directement imprimés sur le circuit de lecture. Il va de soi qu'une lecture optique de la réponse des capteurs est aussi envisageable.

Les travaux réalisés constituent une première étape dans la fabrication de réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisés. Ainsi dans la partie B sera présentée l'étude de faisabilité par impression jet d'encre de microplots de silice mésoporeuse organisée. Dans la partie C, la fonctionnalisation de ces microplots sera envisagée.



## **PARTIE B**

**Réalisation de microplots de silice  
mésoporeuse organisée par impression  
jet d'encre**



# SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>PROCOLE DE FABRICATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS PAR IMPRESSION JET D'ENCRE</b>	<b>77</b>
1.1	PRESENTATION DU DISPOSITIF D'IMPRESSION	77
1.1.1	<i>Le système de micro-positionnement</i>	78
1.1.2	<i>Le moteur d'impression</i>	78
1.1.3	<i>Le pilotage informatique</i>	80
1.1.3.1	Système de micro-positionnement	81
1.1.3.2	La tête d'impression	81
1.1.3.3	Le système de réglage de la pression	82
1.2	EJECTION DES SOLS	82
1.2.1	<i>Préparation des solutions</i>	82
1.2.2	<i>Ajustement des formulations</i>	83
1.2.3	<i>Visualisation de l'éjection</i>	84
1.3	REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS	86
1.3.1	<i>Principe de fabrication</i>	86
1.3.2	<i>Les différents paramètres</i>	88
1.3.3	<i>Traitements post-fabrication</i>	89
<b>2</b>	<b>REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS DE SILICE MESOPOREUSE A PARTIR DE SOLS A BASE DE CTAB EN TANT QUE TENSIOACTIF</b>	<b>91</b>
2.1	AJUSTEMENT DE LA FORMULATION DES SOLUTIONS EN VUE DE LEUR EJECTION	91
2.1.1	<i>Augmentation de la concentration</i>	91
2.1.2	<i>Substitution partielle de l'éthanol par un co-solvant</i>	93
2.2	REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS DE SILICE A PARTIR DE SOLS CONCENTRES, A BASE DE CTAB	96
2.2.1	<i>Réseaux monocouches</i>	96
2.2.2	<i>Empilements de plusieurs couches</i>	99
2.2.2.1	Etude de la morphologie des empilements	99
2.2.2.2	Etude de la structuration des empilements	104
2.2.3	<i>Discussion</i>	105
2.3	UTILISATION DE SOLS DILUES A BASE DE CTAB	107
2.3.1	<i>Réajustement de la formulation des sols en vue de leur éjection et de la structuration des dépôts correspondants</i>	107
2.3.2	<i>Morphologie des dépôts</i>	108
2.3.3	<i>Structuration des dépôts</i>	109
2.3.3.1	Structuration des dépôts monocouches	109
2.3.3.2	Incidence du vieillissement de la solution sur la structuration des dépôts monocouches	111
2.3.3.3	Influence du nombre de couches	112
2.4	BILAN	113
<b>3</b>	<b>REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS DE SILICE MESOPOREUSE A PARTIR DE SOLS A BASE DE PLURONIC F127 EN TANT QUE TENSIOACTIF</b>	<b>115</b>
3.1	AJUSTEMENT DE LA FORMULATION	115
3.1.1	<i>Propriétés physico-chimiques des solutions</i>	115
3.1.2	<i>Etude du vieillissement de la solution <math>TF_{0,006}E_5Et_{20}</math></i>	116
3.1.3	<i>Ejection de la solution <math>TF_{0,006}E_5Et_{20}</math></i>	119
3.2	MECANISME DE STRUCTURATION DE COUCHES MINCES A PARTIR DE SOLS DE SILICE A BASE DE F127	120
3.3	INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA STRUCTURATION DES DEPOTS DE SOLS DE SILICE A BASE DE F127 PAR IMPRESSION JET D'ENCRE	121
3.3.1	<i>Problématique spécifique de structuration liée aux empilements</i>	121
3.3.2	<i>Structuration de réseaux de microplots monocouches</i>	122
3.3.3	<i>Influence du nombre de couches des microplots sur leur structuration</i>	124
3.3.4	<i>Influence du délai entre deux gouttes successives sur la structuration des microplots</i>	126
3.3.5	<i>Influence de l'humidité relative de l'air ambiant sur la structuration des microplots</i>	129
3.4	BILAN	131



# 1 PROTOCOLE DE FABRICATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS PAR IMPRESSION JET D'ENCRE

## 1.1 Présentation du dispositif d'impression

La réalisation de réseaux de microplots se fait grâce à un dispositif développé au sein du laboratoire SPCTS et qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet<sup>139</sup>. Cet équipement, élaboré au cours de la thèse de R. Noguera<sup>143</sup>, permet la réalisation de structures tridimensionnelles par prototypage rapide de type impression jet d'encre. Le dispositif est présenté à la figure B-1.

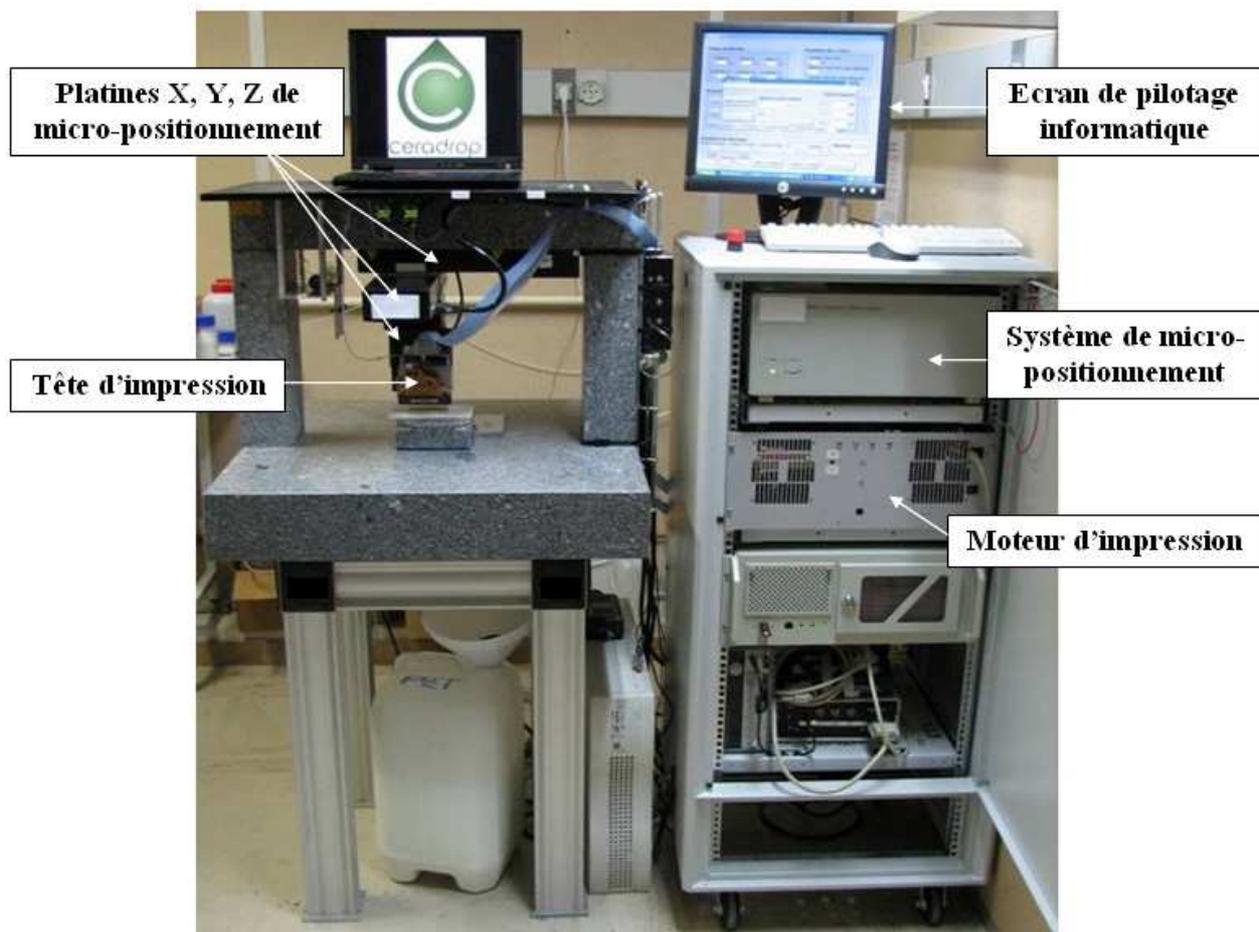


Fig. B-1 : Dispositif de prototypage de type impression jet d'encre développé au SPCTS<sup>143</sup>.

La machine est constituée de trois parties essentielles\* :

- un système de micro-positionnement 3D,
- un moteur d'impression,
- un pilotage informatique spécifique de l'ensemble.

### 1.1.1 Le système de micro-positionnement

Trois platines de micro-positionnement assurent le déplacement du système d'éjection suivant les axes X, Y et Z au-dessus d'un substrat fixe. Elles définissent la précision, la résolution, la répétabilité, la vitesse ou encore le volume de fabrication<sup>143</sup>. Les caractéristiques des platines utilisées au cours de cette étude sont présentées dans le tableau B-1.

	Platine X	Platine Y	Platine Z
<b>Course (mm)</b>	100	100	25
<b>Vitesse (mm/s)</b>	100	100	25
<b>Précision (µm)</b>	2	2	1,2
<b>Répétabilité (µm)</b>	0,8	0,8	0,05

Tableau B-1 : Caractéristiques des platines de micro-positionnement<sup>143</sup>.

La précision du positionnement du dispositif est tout à fait satisfaisante compte tenu de la taille des gouttes éjectées (entre 30 et 100 µm de diamètre) ; d'autre part, le volume (100×100×25 mm<sup>3</sup>) associé à la vitesse de fabrication permet la réalisation de pièces dans une large gamme de taille, dans un temps tout à fait acceptable.

### 1.1.2 Le moteur d'impression

Le moteur d'impression désigne les dispositifs de stockage et d'éjection de la solution, ainsi que les éléments permettant d'adapter les conditions opératoires afin de permettre un fonctionnement optimal (régulation de la pression, application du pulse, etc...).

---

\* L'ensemble des données techniques du dispositif sont disponibles auprès du fabricant sous la référence Ceraprinter L01 [Ceradrop, Ester Technopole, BP 6935, Limoges (France)].

Une alimentation en air permet de contrôler la pression à la fois dans le réservoir et dans la tête d'éjection. Il est en effet nécessaire d'appliquer une dépression au niveau du réservoir pendant le fonctionnement, afin que la solution ne s'écoule pas naturellement à travers les buses d'éjection. Dans notre cas, cette dépression est comprise entre 10 et 15 mbar. Cependant, il est également possible d'inverser la dépression et d'appliquer une surpression momentanée, de l'ordre de 300 mbar, dans la tête d'éjection (on parle de « purge »). On force alors la solution à passer à travers les buses afin de les déboucher en cas de début d'obstruction, ou en fin de fabrication pour le nettoyage des buses. Dans ce dernier cas, après avoir vidé l'excès de solution (également par une purge), on remplit le réservoir avec de l'éthanol, puis on le vide en passant ce dernier à travers les buses en appliquant une surpression ; ce protocole est répété plusieurs fois afin d'être sûr d'avoir éliminé toute trace d'encre dans le réservoir et dans les buses.

L'ensemble du moteur d'impression est piloté par informatique afin d'automatiser certaines actions (nettoyage des buses, éjection de la solution) et de contrôler certains paramètres expérimentaux du système (pression au sein du réservoir pendant le fonctionnement ou pression dans la tête d'impression pendant la purge).

La tête d'impression constitue la dernière partie du moteur d'impression. Deux modèles ont été utilisés au cours de ces travaux, comme exposé précédemment dans la première partie de ce manuscrit (§ A-3.4.2). Les deux types de têtes d'impression diffèrent principalement par le diamètre d'ouverture des buses et donc par celui des gouttes éjectées. Le tableau B-2 reprend les caractéristiques principales des deux types de têtes d'impression.

	Type I	Type II
<b>Nombre de buses</b>	64	256
<b>Diamètre des buses (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	60	52
<b>Diamètre des gouttes (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	60	40
<b>Volume des gouttes (pL)</b>	110	35
<b>Ecart entre 2 buses (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	677	279
<b>Réservoir</b>	Séparé	Intégré

*Tableau B-2 : Principales caractéristiques des deux modèles de têtes d'impression utilisées pendant cette étude. Les valeurs du diamètre (et volume) des gouttes sont des valeurs moyennes qui dépendent de la sollicitation électrique appliquée.*

Les deux têtes d'impression, de type piézoélectrique, fonctionnent selon la technologie de goutte à la demande (DOD) ; de plus, dans chaque cas, les buses peuvent être sollicitées simultanément ou

indépendamment les unes des autres : ainsi, on peut choisir de ne sélectionner que quelques buses de la tête d'impression. Par ailleurs, les deux modèles de têtes d'impression conviennent aussi bien pour des encres aqueuses ou organiques avec des propriétés physico-chimiques identiques. Il est en effet recommandé par le fabricant des têtes de se situer dans les gammes suivantes en terme de viscosité et de tension de surface des solutions à éjecter :

- $5 < \eta < 20$  mPa.s
- $30 < \gamma < 35$  mN/m

La mouillabilité de la plaque à buses (correspondant à la sortie des buses) est différente pour ces deux têtes d'impression : celle des buses de type II a un caractère plus hydrophile que celle des buses de type I, ce qui peut gêner l'éjection de solutions également hydrophiles, celles-ci se répandant alors plus facilement à la sortie des buses pour former un film.

Enfin, les têtes d'impression sélectionnées permettent l'éjection de fluides dans une gamme de pH allant de 2 à 14.

### 1.1.3 Le pilotage informatique

Le pilotage informatique spécifique permet d'assurer la synchronisation entre le positionnement des buses et leur éjection lors de la fabrication. Les différents éléments à piloter sont les suivants (cf. figure B-2) :

- le système de micro-positionnement des buses
- la tête d'impression (buses)
- le système de réglage de la pression

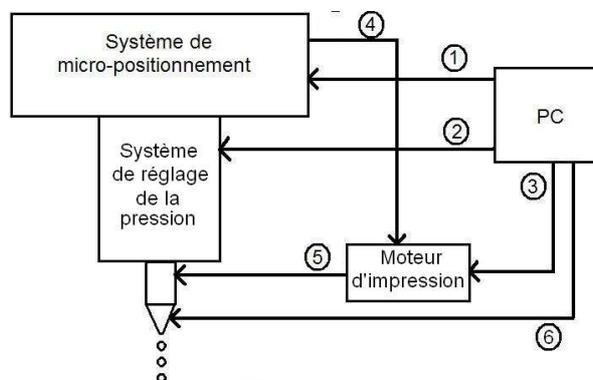


Fig. B-2 : Schéma du dispositif à piloter<sup>143</sup>.

### 1.1.3.1 Système de micro-positionnement

Les 3 platines de micro-positionnement sont pilotées par un contrôleur relié à un ordinateur (voie ① figure B-2). Pour commander le déplacement des platines selon une trajectoire, il faut spécifier au contrôleur un certain nombre de paramètres dont la vitesse et l'accélération. Afin de bénéficier d'une précision maximale, l'impression lors de la fabrication n'est effectuée que dans les zones où la vitesse de déplacement des platines est constante.

Avant le lancement de la fabrication, il faut que l'opérateur renseigne l'ordinateur sur l'accélération de la platine effectuant la trajectoire, la position de départ de l'impression ( $P_0$ ), ainsi que la longueur de la ligne à imprimer ( $L$ ) et l'écartement souhaité entre les dépôts ( $e$ ) ; la vitesse de déplacement de la platine ( $v$ ) est quant à elle déterminée à partir de la relation suivante :

$$v = f \times e \quad (\text{Equation B-1})$$

où  $f$  représente la fréquence d'éjection des gouttes, ajustée avant la fabrication en prenant en compte que la vitesse ne peut excéder 100 mm/s.

Par ailleurs, pendant la fabrication, le contrôleur de micro-positionnement assure la synchronisation avec le moteur d'impression afin que l'éjection se fasse bien à l'endroit désiré compte tenu de la configuration des dépôts à réaliser. En effet, une fois ce programme élaboré (correspondant aux différents paramètres cités ci-dessus), le contrôleur envoie un signal au moteur d'impression (voie ④ sur la figure B-2), qui le transmet aux buses (voie ⑤ figure B-2) lorsqu'une goutte doit être éjectée.

### 1.1.3.2 La tête d'impression

La tête d'impression est contrôlée grâce à un logiciel livré avec celle-ci (voie ⑥ figure B-2). Il permet de déterminer quelles buses seront actives pendant l'impression (parmi les 64 ou 256 disponibles) ainsi que de spécifier le pulse électrique de sollicitation entraînant l'éjection d'une goutte. On a vu en effet dans la partie A (§ A-3.4.2) que l'opérateur doit ajuster les différents paramètres du pulse d'excitation du transducteur piézoélectrique des buses, c'est-à-dire les 3 temps caractéristiques ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ), l'amplitude ( $U$ ) et la fréquence ( $f$ ), afin de générer des gouttes cohérentes et séparées, sans goutte satellite néfaste.

Pendant la fabrication, ces informations passent par l'intermédiaire du moteur d'impression (voie ③ figure B-2) avant de parvenir à la tête d'impression, qui attend le signal de déclenchement venant du contrôleur de micro-positionnement.

### 1.1.3.3 Le système de réglage de la pression

Contrairement aux autres équipements décrits ci-dessus, le réglage de la pression dans le réservoir et les buses n'intervient pas pendant l'éjection ou la fabrication (voie ② figure B-2). En effet, la dépression dans le réservoir est fixée durant l'ajustement des paramètres d'éjection de telle sorte que l'application d'un pulse permette la sortie d'une goutte, sans toutefois que la solution se répande sur la plaque à buses pour former un film, qui viendrait alors gêner l'éjection des gouttes.

L'application d'une surpression se fera lors de l'ajustement des conditions de sollicitation des buses ou après une fabrication, afin de nettoyer la tête d'éjection et éviter ainsi son colmatage progressif.

## 1.2 Ejection des sols

Avant de lancer la fabrication de réseaux de microplots, il est bien sûr nécessaire de garantir l'éjection de la solution correspondante, ce qui nécessite un ajustement de sa formulation. Par ailleurs, un système de visualisation des gouttes à l'éjection et pendant leur temps de vol est utilisé afin d'ajuster le pulse de sollicitation des buses pour garantir une éjection correcte des gouttes.

### 1.2.1 Préparation des solutions

Les solutions utilisées dans le cadre de cette étude sont constituées de 4 composants principaux, à savoir :

- le précurseur de silice : il s'agit du tétraéthylorthosilicate (TEOS –  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ).
- le tensioactif ou agent structurant : selon les solutions, il peut être cationique, il s'agit alors du bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB –  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ), ou de type copolymère triblocs, il s'agit alors du Pluronic F127 ( $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_{70}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}\text{OH}$  également noté PEO<sub>106</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>106</sub>).
- l'eau : il s'agit en fait d'eau osmosée dans laquelle de l'acide nitrique a été ajouté au préalable de telle sorte que, **quelle que soit la formulation, la concentration finale en acide dans la solution soit  $[\text{H}^+]_{\text{sol}} = 0,014 \text{ mol/L}$  (« pH » = 1,85)**, ce qui permet d'assurer une hydrolyse rapide et une faible condensation du précurseur de silice (cf. figure A-1). De plus, la maîtrise de ces réactions permet de contrôler la taille des oligomères de silice formés, ce qui est indispensable pour assurer l'auto-assemblage de ces derniers avec les molécules de tensioactif<sup>24</sup> d'une part, et pour éviter le bouchage des buses d'autre part. Par ailleurs, pour un

pH inférieur à 2, la silice formée sera chargée positivement, ce qui laisse présager d'interactions électrostatiques faisant intervenir le contre-ion dans le cas d'utilisation du CTAB comme agent structurant (cf. § A-1.2.2.3) ; lorsque le tensioactif utilisé est le copolymère bloc, les interactions de ce dernier avec les oligomères de silice chargés positivement se font par des liaisons de type hydrogène, par l'intermédiaire des ions de l'acide dissocié (cf. § A-1.2.2.4). Enfin, l'emploi de l'acide nitrique se justifie par l'utilisation de réservoirs en inox sensibles à l'acide chlorhydrique, généralement employé dans ce type de formulation.

- le solvant (phase volatile) : il s'agit, sauf précision supplémentaire, d'éthanol absolu.

La préparation des solutions avant l'éjection se fait conformément au protocole qui suit. Les différents constituants sont pesés et introduits dans un flacon, dans cet ordre : TEOS, éthanol, tensioactif, et le mélange eau/HNO<sub>3</sub>. La solution est alors agitée puis laissée vieillir le temps souhaité en rotation sur des rouleaux à température ambiante. Dans le cas du F127 cependant, il est nécessaire de chauffer la solution afin de dissoudre le tensioactif ; le flacon bouché est donc placé, avant l'ajout de l'eau, sur un agitateur magnétique chauffant (T = 60°C) jusqu'à la dissolution du F127. Le mélange eau/HNO<sub>3</sub> n'est alors ajouté qu'une fois la solution revenue à température ambiante, afin de ne pas accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation.

## 1.2.2 Ajustement des formulations

Pour pouvoir éjecter une solution, comme mentionné précédemment (§ B-1.1.2.), les propriétés physico-chimiques suivantes doivent être respectées :

- viscosité comprise entre 5 et 20 mPa.s,
- tension de surface comprise entre 30 et 35 mN/m,
- rapport d'éjection  $\frac{Re}{\sqrt{We}}$ , compris entre 1 et 10<sup>120, 181</sup>.

avec  $Re = \frac{\rho v r}{\eta}$  et  $We = \frac{\rho v^2 r}{\gamma}$  ( $\rho$  : masse volumique du fluide (kg/m<sup>3</sup>) ;  $\eta$  : viscosité du fluide (Pa.s) ;  $v$  : vitesse du fluide (m.s<sup>-1</sup>) ;  $r$  : rayon d'ouverture de la buse (m) ;  $\gamma$  : tension de surface (mN/m)), soit  $\frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\rho r \gamma}}{\eta}$ .

Alors que les recommandations concernant la viscosité et la tension de surface sont propres aux têtes d'impression utilisées, la contrainte concernant le rapport d'éjection est générale à l'impression jet d'encre.

Ces conditions nécessitent donc d'ajuster la formulation de la solution afin de la rendre compatible avec le procédé d'impression jet d'encre. Cependant, des solutions ne remplissant pas exactement les deux premières exigences ont tout de même pu être éjectées ; il apparaît en effet que la condition primordiale permettant d'éjecter correctement une solution concerne le rapport d'éjection : celles qui ne garantissent pas ce critère n'ont jamais donné lieu à une éjection satisfaisante.

Dans le cas d'une suspension, l'ajustement de la formulation peut correspondre à l'ajout de polymère par exemple pour augmenter la viscosité ; s'il s'agit de suspension aqueuse, on peut aussi avoir besoin d'ajouter un tensioactif afin de faire chuter la tension de surface.

Dans le cas de notre étude, la solution une fois éjectée, va évoluer par évaporation de la phase volatile, les précurseurs de silice s'organisant autour des micelles de tensioactif : aussi, il ne faudra pas que les ajouts éventuels gênent cette organisation.

### 1.2.3 Visualisation de l'éjection

Un système de visualisation a été utilisé pour ajuster le pulse électrique appliqué à la buse afin d'obtenir la formation d'une goutte unique pour les différentes solutions élaborées. Il s'agit d'un montage stroboscopique permettant d'acquérir des images de l'éjection d'une goutte en fonction du temps (figure B-3). Il est ainsi possible de reconstituer la cinétique complète de l'éjection d'une goutte.

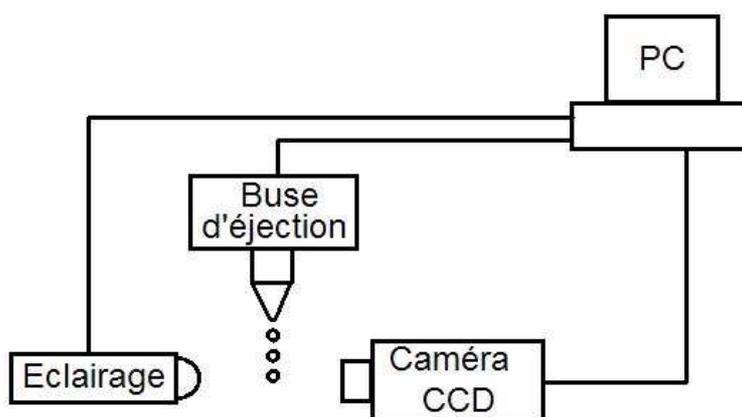


Fig. B-3 : Schéma du montage d'acquisition de la cinétique d'éjection<sup>143</sup>.

Ce système est constitué d'une caméra CCD (PCO-Sensicam) et d'une source lumineuse (LED). Ces deux éléments sont déclenchés ensemble afin de réaliser des acquisitions décalées dans le temps par rapport au pulse électrique de sollicitation des buses.

Le choix d'un système stroboscopique vient du fait qu'il n'est pas possible de visualiser l'éjection d'une seule goutte car cela nécessiterait une caméra pouvant prendre 500 000 images par seconde.

En faisant l'hypothèse que pour des paramètres d'éjection donnés, toutes les gouttes sont identiques, la cinétique complète de l'éjection est reconstituée en faisant une seule acquisition par goutte et en décalant dans le temps, à chaque goutte, le déclenchement de la caméra.

Ce montage permet de réaliser des acquisitions à temps fixe ou à temps variable. Dans le premier cas, on visualise l'éjection des gouttes toujours au même moment, c'est-à-dire à  $n \mu\text{s}$  après avoir envoyé le pulse électrique à la buse. Ce mode permet ainsi d'acquérir la forme de la goutte à un moment précis et de vérifier la reproductibilité du phénomène. L'autre mode permet quant à lui de réaliser l'acquisition sur une goutte, puis d'enchaîner les acquisitions sur d'autres gouttes en incrémentant de  $n \mu\text{s}$  le temps entre le déclenchement de la caméra et le déclenchement de la buse. Cela permet ainsi de suivre l'évolution de la goutte de sa formation à son « vol » jusqu'au substrat en passant par son expulsion de la buse (figure B-4). C'est ce mode qui sera principalement utilisé au cours de cette étude.

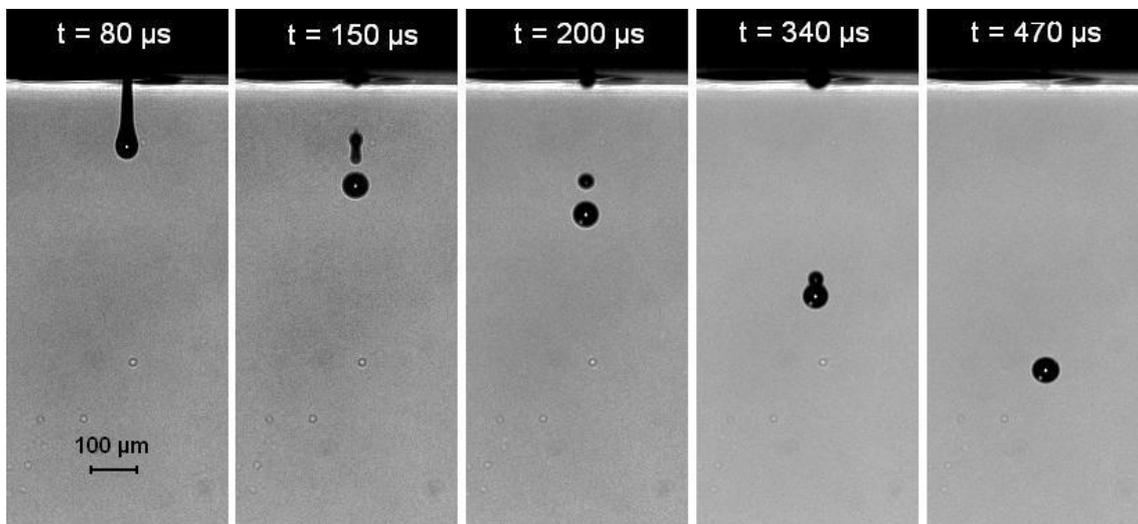


Fig. B-4 : Exemple d'acquisition à temps variable de l'éjection d'un sol de précurseur de silice avec des buses de type I.

La visualisation de l'éjection de la solution permet d'ajuster le pulse de sollicitation appliqué aux buses afin de contrôler la longueur de la colonne formée à l'éjection ainsi que la formation d'une seule goutte avant impact sur le substrat. La figure B-5 illustre l'incidence de la nature du pulse appliqué sur l'éjection d'une solution, à tel point que plusieurs gouttes sont finalement formées

avant l'impact sur le substrat (on parle de « goutte satellite » qui ne parvient pas à rejoindre la « goutte principale »).

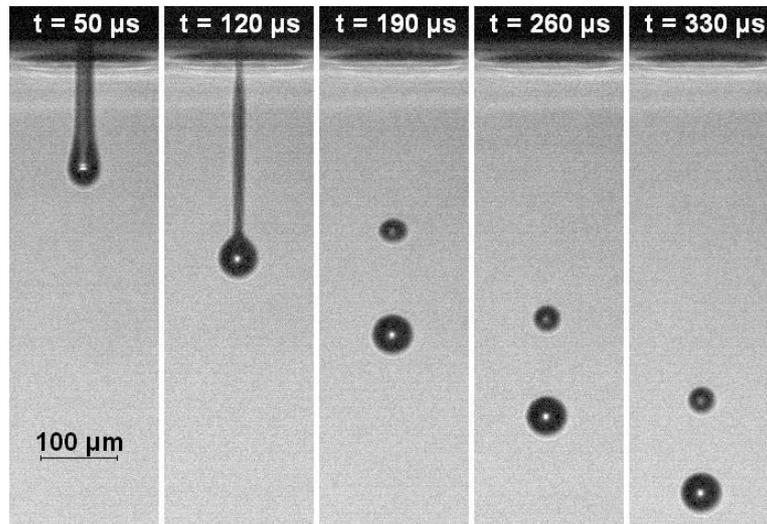


Fig. B-5 : Exemple d'éjection d'un sol de précurseur de silice (avec des buses de type I), pour laquelle le pulse de sollicitation n'est pas adapté.

Grâce à ces images, il est possible de suivre l'évolution au cours du temps ainsi que de comparer, selon les conditions d'éjection (formulation, pulse appliqué, ...), certains paramètres, à savoir :

- la position de l'extrémité de la goutte par rapport à la tête d'impression. Connaissant le temps entre deux photos, il est ainsi possible de déterminer la vitesse de la goutte ;
- la longueur maximale de la colonne de fluide avant le détachement de la tête d'impression ;
- le diamètre de la goutte et donc son volume.

Tout au long de cette étude, une acquisition en temps variable a été réalisée avant chaque fabrication d'un réseau de microplots, afin de pouvoir éventuellement vérifier et comparer ces différents paramètres.

## 1.3 Réalisation de réseaux de microplots

### 1.3.1 Principe de fabrication

Le but de cette étude est de réaliser des réseaux de micropiliers, par dépôts successifs de gouttelettes périodiquement espacées (figure B-6).

Par rapport à l'objectif final qui est de réaliser des réseaux de plots multifonctionnels, **ces travaux constituent une première étape, visant à obtenir un réseau de microplots de silice mésoporeuse, avec incorporation éventuelle d'une fonction.** Aussi, l'ensemble des microplots est obtenu par dépôt d'une même solution.



*Fig. B-6 : Configuration d'un réseau de micropiliers.*

Les réseaux de microplots réalisés au cours de cette étude présentent des écartements identiques dans les deux directions X et Y. Par ailleurs, afin de pouvoir obtenir une densité de plots la plus importante possible et donc de pouvoir minimiser l'écartement entre plots dans une optique d'application, mais aussi pour obtenir une quantité de matière suffisante pour les différentes caractérisations envisagées, nous avons choisi de ne solliciter qu'une seule buse par fabrication, l'écart entre deux buses voisines étant trop important sur les modèles de têtes d'impression utilisées (677  $\mu\text{m}$  et 279  $\mu\text{m}$  sur les modèles type I et type II respectivement). D'autres alternatives étaient envisageables, comme par exemple solliciter plusieurs buses voisines et repasser ensuite entre la trame pour obtenir le bon écartement, mais cette solution présente l'inconvénient d'être moins souple par rapport au temps de séchage entre deux couches successives, paramètre dont l'influence a été étudiée pendant ces travaux. Plusieurs buses ont toutefois pu être employées simultanément, lorsque le nombre de substrats a été multiplié afin de pouvoir couvrir une plus grande surface dans un temps acceptable.

Les réseaux de microplots sont réalisés en juxtaposant un certain nombre de lignes : la tête d'impression effectue un balayage dans la direction Y en éjectant à intervalle régulier défini par l'opérateur, puis se décale dans la direction X avant de réitérer l'opération (figure B-7). Nous avons cependant décidé de ne faire éjecter la buse que sur « l'aller » et non sur « l'aller-retour », ce qui aurait fait gagner du temps, afin d'éviter des décalages éventuels entre les plots. Lorsque la couche est terminée, la tête d'impression revient à sa position initiale en incrémentant d'une hauteur  $h$ , également définie par l'opérateur, selon l'axe Z, avant de commencer la couche suivante selon le même schéma.

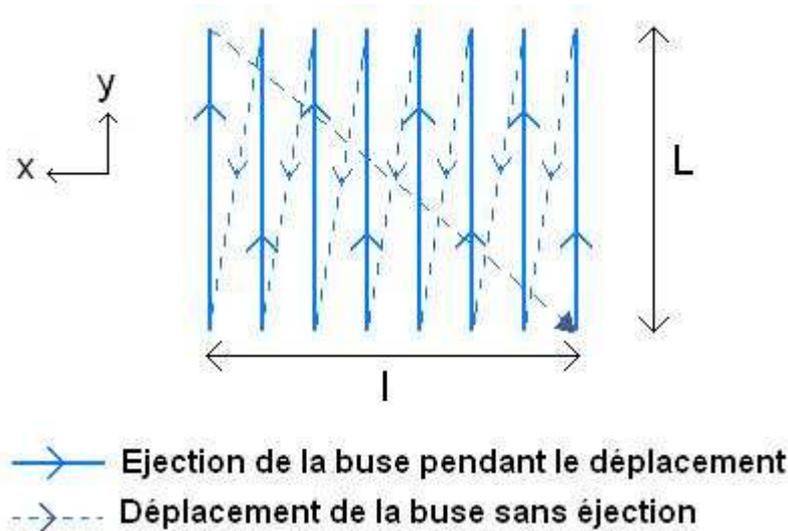


Fig. B-7 : Schéma de fabrication d'une couche d'un réseau de plots.

Le substrat utilisé pour la réalisation des réseaux de plots de silice est un **wafer de silicium** présentant une couche de silice amorphe hydrophile de 5 nm d'épaisseur\* en surface et présentant une rugosité\*\* de 1,4 nm (SVM Inc., Réf SW 150 mm/p/boron). Celui-ci a été sélectionné pour sa grande disponibilité par rapport aux différents essais envisagés, son utilisation n'étant par ailleurs pas gênante si on envisage une détection optique. Lors de la fabrication, le substrat est situé à une distance de la tête d'impression de quelques centaines de microns.

### 1.3.2 Les différents paramètres

Plusieurs paramètres de fabrication, présentés ci-dessous, doivent être définis par l'opérateur :

- *l'écartement  $e$  entre les plots* : on le fixe de telle sorte qu'il soit le même dans les deux directions X et Y. Par ailleurs, puisqu'on cherche à obtenir des plots les plus resserrés possible, on essaie de minimiser cet écartement, tout en gardant des dépôts isolés les uns des autres. Au cours de cette étude, on a fait varier  $e$  entre 120  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ .
- *la vitesse des platines de micro-positionnement* : seule la vitesse dans la direction Y ( $V_y$ ) a été modifiée pour ajuster l'écart entre les plots, variant de 30 à 100 mm/s. Les vitesses dans les deux autres directions sont restées fixées à 100 mm/s et 25 mm/s pour  $V_x$  et  $V_z$  respectivement.

\* L'épaisseur des couches est déterminée par ellipsométrie.

\*\* La rugosité est mesurée par AFM sur une surface de 5  $\mu\text{m}$  par 5  $\mu\text{m}$ .

- *l'accélération des platines de micro-positionnement* : ce paramètre a été maintenu constant pendant toute l'étude. On a gardé  $A_x = A_y = 500 \text{ mm.s}^{-2}$  et  $A_z = 100 \text{ mm.s}^{-2}$  ( $A_i$  = accélération dans la direction  $i$ ).
- *la fréquence d'éjection* : ce paramètre n'intervient pas directement dans le programme de fabrication ; la fréquence d'éjection ( $f$ ) a été déterminée auparavant lors de l'ajustement du pulse de sollicitation des buses. On a vu que les trois paramètres  $V$ ,  $e$  et  $f$  sont liés par la relation  $V = f \times e$ , si bien que la vitesse est ajustée en fonction de l'écart entre les plots et de la fréquence d'éjection prédéterminés.
- *la surface de dépôt ( $L \times l$ )* : dans le programme de fabrication, la longueur  $L$  des lignes ainsi que la largeur  $l$  du réseau de plots permettent d'ajuster le temps écoulé entre deux couches successives (également appelé temps de séchage). Aussi, suivant la vitesse  $V_y$ , prédéterminée en fonction de la fréquence d'éjection et de l'écartement des plots, la surface de dépôt  $L \times l$  sera ajustée selon le temps de séchage désiré. Nous verrons que ce paramètre influence grandement la qualité de la structuration des dépôts réalisés : en effet, à chaque couche, il est nécessaire que les espèces volatiles aient le temps de s'évaporer afin de permettre l'auto-assemblage du précurseur de silice avec le tensioactif ainsi que l'organisation en domaines. Durant cette étude, nous avons fait varier le temps de séchage entre 30 s et 10 min en prenant en compte les études antérieures sur la structuration de films minces de silice mésoporeuse<sup>21,34</sup>.

Enfin, deux autres paramètres sont importants, mais n'interviennent pas dans le programme de fabrication : il s'agit de la température et de l'humidité relative du laboratoire. Ils sont donc relevés systématiquement lors de l'impression de réseaux de microplots. Un système d'air conditionné permet de fixer la température du laboratoire à  $T = 20^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ), le degré d'hygrométrie dans la pièce n'est quant à lui pas régulé. Aussi des variations d'humidité relative entre 36 et 65% ont pu être observées.

### 1.3.3 Traitements post-fabrication

Après la fabrication, un traitement thermique sera appliqué systématiquement à tous les dépôts réalisés afin de consolider le réseau de silice en lui permettant d'achever sa condensation. Ce traitement thermique est le suivant :

- montée à  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $130^\circ\text{C}$
- palier de 48h

➤ descente libre jusqu'à 20°C

A ce stade, la porosité n'est pas encore libérée, le tensioactif étant encore présent dans le dépôt, comme le confirmeront des études ATD-ATG présentées ultérieurement, mais cela n'est pas gênant pour certaines techniques de caractérisation de l'organisation des échantillons, telles que la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique en transmission. D'autres traitements thermiques spécifiques seront réalisés pour éliminer le tensioactif. Ceux-ci seront explicités ultérieurement.

Enfin, les échantillons réalisés sont conservés en boîte sèche, à l'abri de l'humidité, afin d'éviter toute pollution ou vieillissement prématuré.

## 2 REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS DE SILICE MESOPOREUSE A PARTIR DE SOLS A BASE DE CTAB EN TANT QUE TENSIOACTIF

### 2.1 Ajustement de la formulation des solutions en vue de leur éjection

Afin de réaliser des réseaux de microplots de silice mésoporeuse, nous nous sommes basés sur les travaux effectués au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC – Paris VI) concernant la réalisation par dip coating de films minces de même nature<sup>24</sup>. Nous avons donc pris comme référence une formulation déjà utilisée dont **la composition molaire est la suivante : TEOS/CTAB/Eau/Ethanol = 1/0,16/5/40, notée TC<sub>0,16</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>40</sub>**. Les caractéristiques physico-chimiques de cette solution sont mesurées (cf. Annexes 2 et 3) et présentées dans le tableau B-3 :

	$\eta$ (mPa.s)	$\gamma$ (mN/m)	$\frac{Re}{\sqrt{We}}$
<b>Valeurs visées</b>	5-20	30-35	1-10
<b>Solution TC<sub>0,16</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>40</sub></b>	1,7	22,8	13,85

Tableau B-3 : Caractéristiques physico-chimiques de la solution TC<sub>0,16</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>40</sub>. Le rapport d'éjection est calculé pour la tête d'impression de type I ( $r_{buse}=30 \mu\text{m}$ ).

Aucune des conditions requises pour la viscosité ( $\eta$ ), la tension de surface ( $\gamma$ ) et le rapport d'éjection ( $\frac{Re}{\sqrt{We}}$ ) n'étant remplie, il est impossible d'éjecter cette solution telle quelle et il est donc nécessaire d'ajuster sa formulation afin de la rendre compatible avec le procédé d'impression jet d'encre. Pour cela, nous avons décidé dans un premier temps de **conserver la même phase volatile, sans ajouter de constituant supplémentaire à la solution** susceptible d'interférer dans le mécanisme d'auto-assemblage.

#### 2.1.1 Augmentation de la concentration

La première alternative envisagée pour élever la viscosité et la tension de surface de la solution est d'augmenter sa concentration en silicium, en abaissant la teneur en éthanol. En effet, l'éthanol est

fortement majoritaire dans la formulation utilisée par le LCMC (EtOH/Si = 40) et sa viscosité ainsi que sa tension de surface sont faibles, puisqu'elles sont respectivement de 1,1 mPa.s et de 21,9 mN/m, ce qui influe fortement sur les paramètres de la solution globale.

Aussi le rapport EtOH/Si a été diminué en gardant les proportions des autres constituants constantes : il a été fixé successivement à 10, 5, 3 et 1 afin d'étudier l'influence de la teneur en éthanol dans la formulation. La viscosité et la tension de surface ont été mesurées pour chaque solution après un **vieillessement de 48h** à température ambiante ; les résultats sont portés dans le tableau B-4.

<b>Solution</b>	TC <sub>0,16</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>40</sub>	TC <sub>0,16</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>10</sub>	TC <sub>0,16</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>5</sub>	TC <sub>0,16</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>3</sub>	TC <sub>0,16</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>1</sub>	Valeurs visées
<b>EtOH/Si</b>	40	10	5	3	1	
<b>η (mPa.s)</b>	1,7	3,6	4,5	5,3	10,3	5-20
<b>γ (mN/m)</b>	22,8	22,9	24,0	24,1	24,9	30-35
$\frac{Re}{\sqrt{We}}$	13,85	6,75	5,62	4,82	2,58	1-10

Tableau B-4 : Propriétés physico-chimiques de solutions vieilles 48h en fonction du rapport EtOH/Si. Le rapport d'éjection est calculé pour la tête d'impression de type I ( $r_{buse}=30 \mu\text{m}$ ).

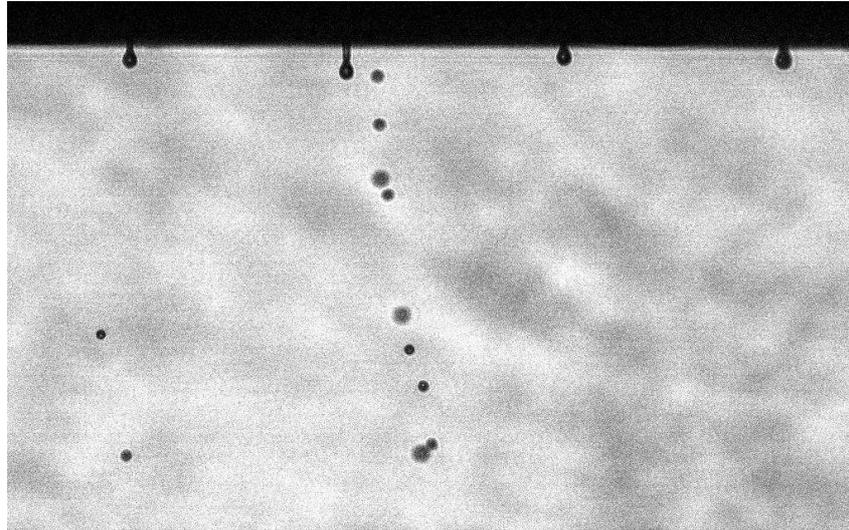
Dans tous les cas, la tension de surface de ces solutions est largement inférieure à la gamme requise par le fabricant de buses (30-35 mN/m). De plus, la viscosité de la solution contenant 10 moles d'éthanol étant également inférieure aux valeurs demandées, cette solution n'a pas été retenue pour les études ultérieures.

Pour des teneurs très faibles en éthanol (EtOH/Si = 1), un problème de miscibilité entre les différents constituants apparaît, si bien que la solution TC<sub>0,16</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>1</sub> ne peut également être retenue pour l'éjection. Par ailleurs, cette solution gélifie très rapidement, en moins d'une semaine à température ambiante, ce qui explique la valeur élevée de la viscosité par rapport aux autres solutions (cf. tableau B-4). Le même phénomène est observé pour la solution TC<sub>0,16</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>3</sub> (EtOH/Si = 3), dans un délai un peu plus long, si bien que cette formulation ne convient pas non plus pour l'éjection, bien que sa viscosité se situe dans la gamme requise.

Un rapport EtOH/Si intermédiaire, à savoir égal à 5, permet d'obtenir une viscosité à la limite de la gamme requise et un bon rapport d'éjection, si bien que malgré la faible valeur de tension de surface mesurée, la formulation TC<sub>0,16</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>5</sub> est retenue pour un test d'éjection.

Cependant, cet essai n'est pas concluant car un film de solution se répand à la sortie des buses, gênant leur éjection et donnant lieu à la formation d'un « spray » qui vient perturber l'éjection

(figure B-8). Au bout d'un certain temps, ce film devient très important et les gouttes ne parviennent plus à sortir des buses.



*Fig. B-8 : Ejection de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_5$  avec la tête d'impression de type I, donnant lieu à la formation d'un film à la sortie des buses entraînant la formation d'un « spray ».*

En conclusion, l'augmentation de la concentration des solutions par diminution de la teneur en éthanol n'a pas permis l'éjection de celles-ci : si on garde une quantité trop importante d'éthanol, les caractéristiques physico-chimiques des solutions ne sont pas bonnes ; si le rapport EtOH/Si est trop faible, la solution gélifie trop rapidement ; enfin, même pour des teneurs en éthanol intermédiaires pour lesquelles les solutions présentent des propriétés acceptables, un phénomène de mouillage excessif de la plaque à buses gêne le bon déroulement de l'éjection. Dans la mesure où il n'est pas envisageable de faire un traitement de la plaque à buses pour limiter le mouillage par la solution, il est donc nécessaire d'introduire un autre constituant à la formulation afin de rendre la solution compatible avec le procédé d'impression jet d'encre.

### **2.1.2 Substitution partielle de l'éthanol par un co-solvant**

La diminution de la teneur en éthanol n'étant pas suffisante pour permettre l'éjection de la solution, un co-solvant a été introduit en substitution partielle de l'éthanol. Ce co-solvant correspond à de l'éthylène glycol ( $HOCH_2CH_2OH$ ), couramment utilisé dans le domaine de l'impression jet d'encre pour ses propriétés physico-chimiques : en effet à température ambiante, sa viscosité  $\eta$  est de 15,1 mPa.s et sa tension de surface  $\gamma$  de 42,9 mN/m. Au niveau de l'auto-assemblage, il a été montré dans la littérature que l'introduction d'un glycol dans le système, bien que permettant la

formation de mésophases par les micelles de tensioactif, décale les domaines d'existence de ces phases<sup>182</sup> et modifie leurs distances caractéristiques<sup>183</sup>.

En conservant un rapport Solvants/Si égal à 5 (cf. § B-2.1.1), différentes quantités d'éthylène glycol (EG) ont été introduites dans la formulation de la solution afin d'augmenter les valeurs de viscosité et de tension de surface. Nous chercherons à minimiser la quantité d'éthylène glycol introduite afin de limiter les modifications du mécanisme d'auto-assemblage. Le tableau B-5 présente les valeurs mesurées des différentes propriétés physico-chimiques pour différents rapports EG/EtOH.

<b>Solution</b>	TC <sub>0,16</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>5</sub>	TC <sub>0,16</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>4</sub> Eg <sub>1</sub>	TC <sub>0,16</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>3</sub> Eg <sub>2</sub>	TC <sub>0,16</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>2</sub> Eg <sub>3</sub>	Valeurs
<b>EG/EtOH</b>	0	1/4	2/3	3/2	visées
<b>η (mPa.s)</b>	4,5	5,0	5,5	6,1	5-20
<b>γ (mN/m)</b>	24,0	25,0	26,6	27,8	30-35
$\frac{Re}{\sqrt{We}}$	5,62	5,39	5,03	4,71	1-10

Tableau B-5 : Propriétés physico-chimiques de solutions vieilles 48h en fonction du rapport EG/EtOH. Le rapport d'éjection est calculé pour la tête d'impression de type I ( $r_{buse}=30 \mu\text{m}$ ).

On observe l'effet escompté, à savoir une augmentation de la viscosité ainsi que de la tension de surface au fur et à mesure que l'éthanol est substitué par l'éthylène glycol. Cependant la tension de surface des différentes solutions n'atteint toujours pas la gamme de valeurs souhaitée pour les buses. Par ailleurs, bien que la solution TC<sub>0,16</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>2</sub>Eg<sub>3</sub> présente les propriétés les plus intéressantes, cette formulation ne sera pas retenue pour être éjectée, car là encore une séparation de phase durant l'étape de préparation ainsi qu'une gélification prématurée (moins de 4 jours) rendent son utilisation impossible. Cette accélération de la cinétique des réactions d'hydrolyse et condensation lors de l'introduction de glycol dans le système a déjà été observée dans la littérature<sup>184,185</sup>.

Les deux autres formulations (TC<sub>0,16</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>4</sub>Eg<sub>1</sub> et TC<sub>0,16</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>3</sub>Eg<sub>2</sub>), quant à elles, présentent une viscosité également comprise dans la gamme attendue (5-20 mPa.s) et leurs tensions de surface se rapprochent de la valeur minimale à atteindre, si bien qu'elles sont retenues pour être éjectées.

Les essais d'éjection sont concluants, les deux solutions conduisent à la formation de gouttes bien individualisées, sans former de film à la sortie des buses. Une comparaison de l'éjection des deux solutions, pour un même pulse de sollicitation est présentée ci-dessous (figure B-9).

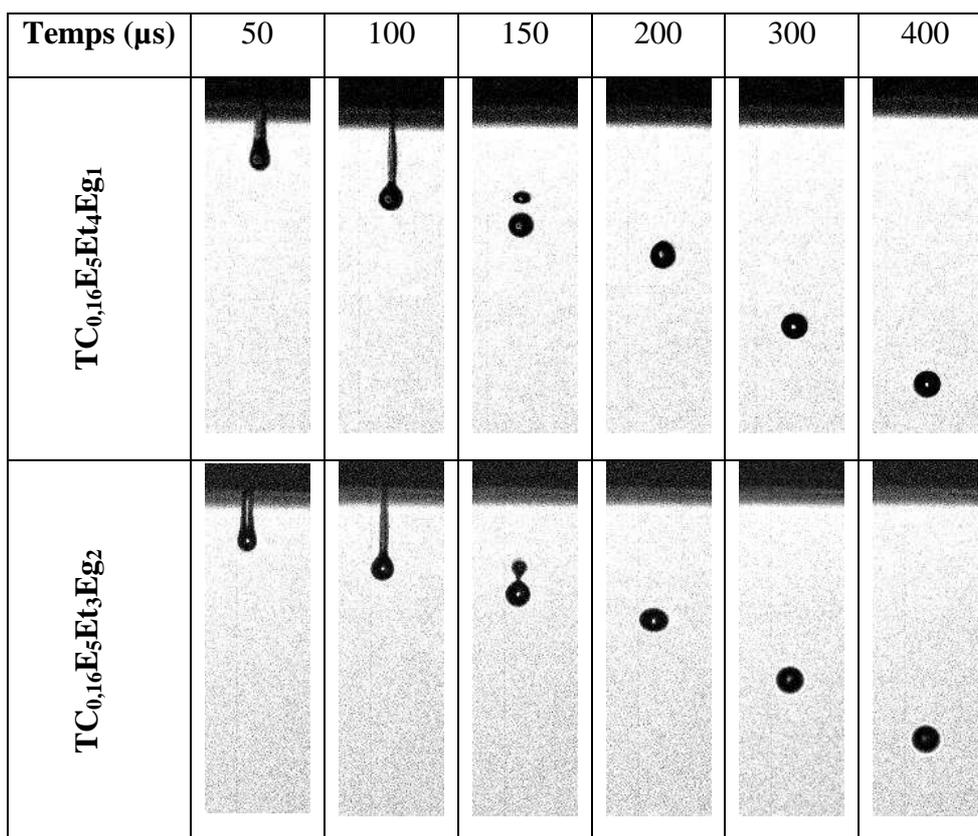


Fig. B-9 : Comparaison de l'éjection des solutions  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  (vieillies 48h) pour le même pulse de sollicitation ( $T1/T2/T3/U/f = 12,5\mu s/4\mu s/2\mu s/74V/200Hz$ ) avec les buses de type I.

	Diamètre ( $\mu m$ )	Vitesse (m/s)	$E_c$ (pJ)
$TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$	62	1,4	120
$TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$	63	1,3	105

Tableau B-6 : Caractéristiques des gouttes de solutions  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  (vieillies 48h) éjectées à travers les buses de type I pour le même pulse de sollicitation ( $T1/T2/T3/U/f = 12,5\mu s/4\mu s/2\mu s/74V/200Hz$ ).

Les gouttes formées lors de l'éjection des deux solutions ont des caractéristiques voisines à savoir des diamètres équivalents, la vitesse obtenue pour la solution  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  est très légèrement plus élevée que pour la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  du fait des écarts de densité entre les deux solutions, respectivement de 0,930 et 0,960, ce qui se répercute sur les valeurs d'énergie cinétique. Quoi qu'il en soit, la bonne éjection étant validée pour ces deux formulations, la fabrication de réseaux de microplots peut donc être envisagée.

## 2.2 Réalisation de réseaux de microplots de silice à partir de sols concentrés, à base de CTAB

Dans un premier temps, des dépôts monocouches, c'est-à-dire pour lesquels un seul passage de la tête d'impression au-dessus du substrat est effectué, ont été réalisés sur des substrats en silicium, à partir des deux formulations mises au point précédemment (à savoir  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ ) afin d'étudier l'influence de la nature du sol sur les caractéristiques des dépôts après impact. Des microplots ont ensuite été fabriqués par empilements successifs de gouttes.

### 2.2.1 Réseaux monocouches

Les dépôts monocouches ont été réalisés pour une même énergie cinétique des gouttes dans le cas des deux formulations afin de pouvoir comparer les impacts. Des micrographies optiques sont ensuite effectuées afin d'observer les différences éventuelles apparaissant dans la morphologie, selon la nature de la solution et donc le rapport EG/EtOH (figure B-10).

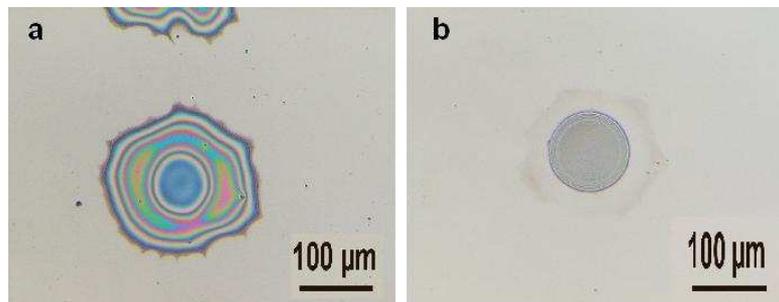


Fig. B-10 : Micrographies optiques de dépôts monocouches de  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  (a) et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  (b) vieillies 24h avec les buses de type I ( $E_c = 154$  pJ).

Pour une même énergie cinétique, l'étalement final est plus important pour un faible rapport EG/EtOH, à savoir 1/4 ( $\varnothing = 200$  µm pour le dépôt de  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  contre  $\varnothing = 115$  µm pour un dépôt de  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ ). Par ailleurs, dans le cas de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ , une auréole brune est visible sur le substrat, qui correspond en fait à une couche très fine de dépôt. Les deux solutions diffèrent par leur viscosité et leur tension de surface, ce qui pourrait expliquer en partie l'écart de morphologie entre les deux types de dépôts. Mais la présence de l'auréole (dont le diamètre est de 190 µm) dans le cas de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  tend à montrer que la différence de morphologie observée entre les deux dépôts peut s'expliquer principalement par des cinétiques d'évaporation différentes entre les deux solutions. En effet, dans le cas général, Chandra et al.<sup>186,187</sup> ont montré

que pour une éjection isotherme, la goutte passe par un diamètre maximal avant qu'il y ait rebond dû à la tension de surface et que la goutte atteigne son diamètre final (cf. figure B-11).

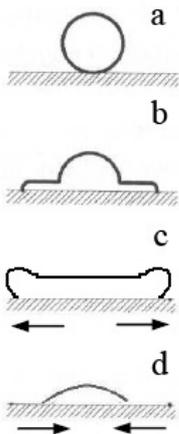


Fig. B-11 : Schéma présentant l'impact d'une goutte sur un substrat.

Or dans notre cas, l'éthylène glycol possède une tension de vapeur plus faible que celle de l'éthanol (0,092 mmHg à 25°C contre 58,9 mmHg à 25°C pour ce dernier), et s'évapore donc moins vite à température ambiante. Le taux de substitution de l'éthanol par l'éthylène glycol joue alors un rôle majeur lors de l'étalement de la goutte : le sol  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$ , ayant un temps de séchage court, se solidifierait avant que le retrait dû à la tension de surface n'ait lieu (schéma c figure B-11). Concernant la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ , l'auréole correspondrait à l'étalement maximal du dépôt, et le séchage n'aurait alors lieu qu'une fois que la goutte a atteint son équilibre, après le retrait dû à la tension de surface (schéma d figure B-11).

Afin de mieux étudier la topographie des dépôts, une analyse par Microscopie à Force Atomique (AFM) en mode contact est réalisée\*. Etant données les dimensions de la surface d'étude par cette technique ( $100 \times 100 \times 4 \mu\text{m}$ ), il n'est pas possible d'obtenir la topographie d'un dépôt dans son intégralité, mais seulement sur une portion. Le dépôt obtenu à partir de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  prend l'aspect d'une couronne (cf. figure B-12) : son épaisseur est maximale en périphérie (500 nm) et plus faible au centre du dépôt (215 nm), ceci confirmant que l'évaporation a lieu au cours de l'étalement (cf. schéma c figure B-11).

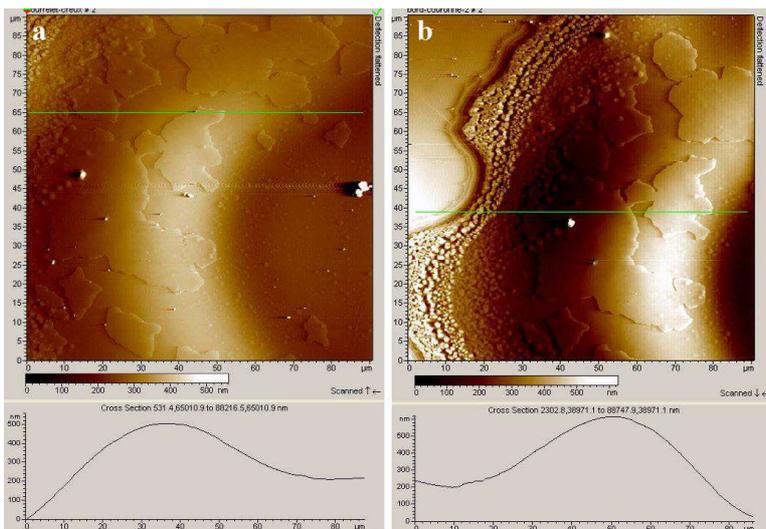


Fig. B-12 : Images AFM d'un dépôt monocouche obtenu par impression jet d'encre (avec les buses de type I) de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  vieillie 24h ( $E_c = 154 \text{ pJ}$ ).

\* Modèle PICO SPM LE – Molecular Imaging

Le dépôt monocouche obtenu à partir de la formulation  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  présente une topographie en forme de dôme dont la hauteur maximale atteint  $1,8 \mu\text{m}$  (figure B-13a). L'analyse AFM permet également dans ce cas d'observer plus précisément l'auréole visible sur ce dépôt (figure B-13b).

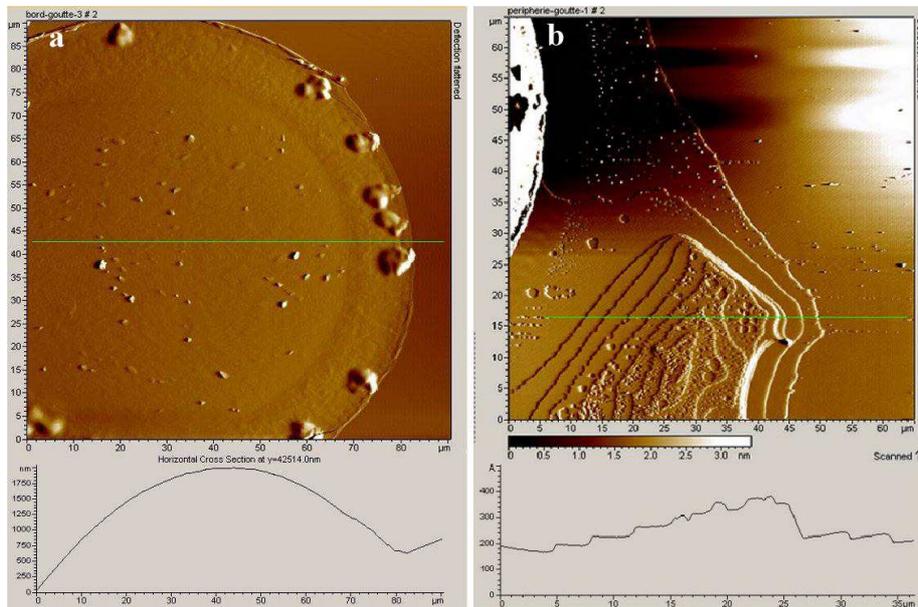


Fig. B-13 : Images AFM d'un dépôt monocouche obtenu par impression jet d'encre (avec les buses de type I) de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  vieillie 24h ( $E_c = 154 \text{ pJ}$ ).

Elle présente une structure sous forme de marches, dont la hauteur est d'environ 4 nm. Cette hauteur peut être assimilée à celle d'une « brique élémentaire » de la structure d'auto-assemblage telle que celle illustrée figure B-14. En effet, la longueur de la molécule de CTAB est de 1,25 nm alors que le mur de silice a généralement une épaisseur de l'ordre de 1 nm. La « brique élémentaire » de structuration du matériau a donc une épaisseur de 4,5 nm environ (cf. figure B-14). Etant données les incertitudes de mesures, ceci tend à montrer que les marches pourraient être constituées d'une brique élémentaire.

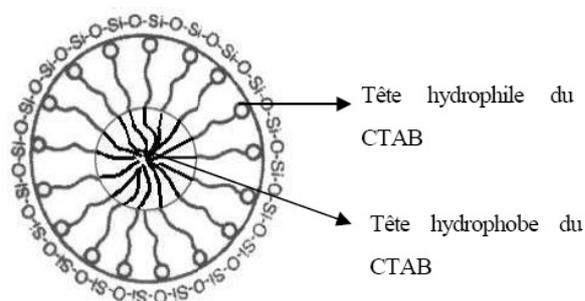


Fig. B-14 : Schéma d'une « brique élémentaire » de la structure d'auto-assemblage.

Par ailleurs, une analyse par Diffusion Centrale des Rayons X (DCRX)\* sur ce même dépôt (figure B-15) montre qu'il y aurait un mélange d'une phase ordonnée (caractérisée par la tache de diffraction) et d'une phase désordonnée (anneau de diffusion).

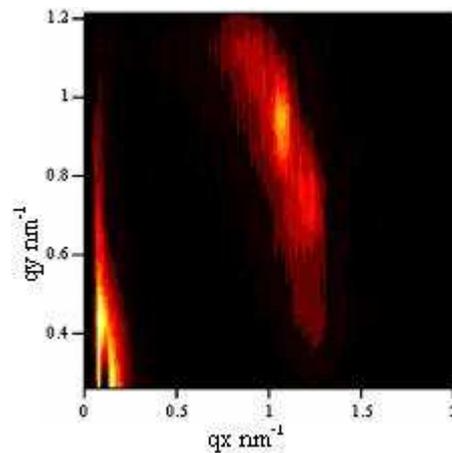


Fig. B-15 : : Spectre DCRX d'un dépôt monocouche obtenu par impression jet d'encre (avec les buses de type I) et traité à 130°C, de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  vieillie 24h ( $E_c = 154$  pJ).

Ainsi cette étude préliminaire tend à montrer un début de structuration dans les zones de faible épaisseur pour des dépôts monocouches réalisés à partir du sol  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  vieilli 24h.

## 2.2.2 Empilements de plusieurs couches

Des empilements de 25 couches ont été réalisés par impression jet d'encre à partir des deux formulations retenues à base d'éthylène glycol, selon le protocole de fabrication décrit au § B-1.3.1 avec un temps de séchage de 30s entre couches. La morphologie des dépôts ainsi que l'organisation de leur porosité ont été étudiées en fonction du rapport EG/EtOH.

### 2.2.2.1 Etude de la morphologie des empilements

#### 2.2.2.1.1 Avant traitement thermique

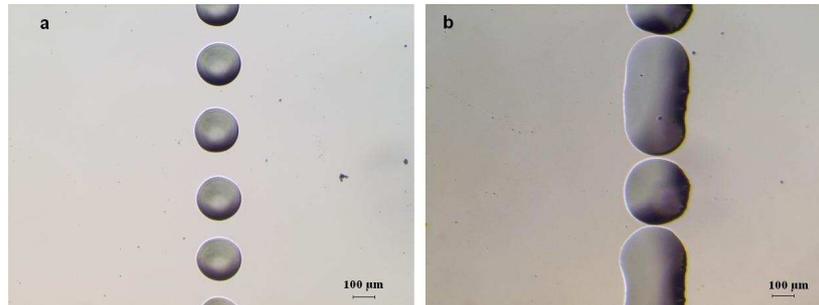
##### ◆ Influence de la nature du sol

Afin de comparer la morphologie des dépôts tridimensionnels réalisés à partir des solutions  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ , des empilements de 25 couches sont réalisés, en éjectant des

---

\* Montage développé au laboratoire SPCTS<sup>188</sup>.

gouttes avec une énergie cinétique comparable. Des observations au microscope optique sont effectuées pour étudier les dépôts obtenus (figure B-16).



*Fig. B-16 : Micrographies optiques de dépôts de 25 couches obtenus par impression jet d'encre des solutions  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  (a) et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  (b) vieillies 24h, avec les buses de type I ( $E_c = 145 \text{ pJ}$ ), pour un temps de séchage entre couches de 30 s.*

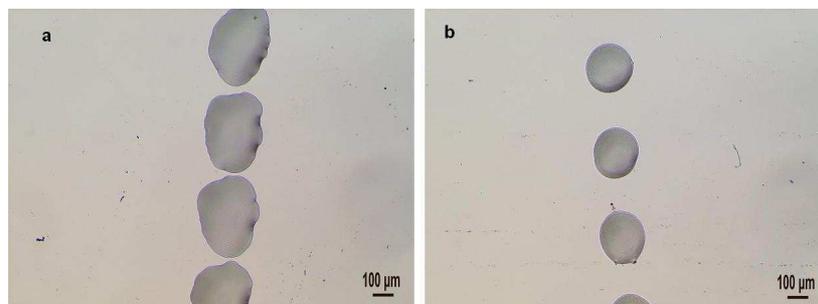
Les empilements présentent des morphologies très différentes selon le rapport EG/EtOH, mais la tendance est inversée par rapport à ce qui a été observé sur des dépôts monocouches. En effet, les empilements obtenus pour un rapport EG/EtOH = 1/4 ont un diamètre inférieur ( $\phi = 200 \text{ }\mu\text{m}$ ) à ceux obtenus pour un rapport EG/EtOH = 3/2 ( $\phi = 300 \text{ }\mu\text{m}$ ). Dans ce dernier cas, il est même fréquent, sur une même ligne d'éjection, que l'étalement des dépôts soit si important que deux empilements côte à côte se rejoignent et n'en forment plus qu'un (cf. figure B-16b), malgré un écart important entre plots ( $e = 300 \text{ }\mu\text{m}$ ).

Par ailleurs, on peut également noter que les empilements obtenus pour un rapport EG/EtOH = 1/4 ont une forme circulaire bien régulière, contrairement aux dépôts monocouches obtenus pour cette même formulation (cf. figure B-10). Le dépôt successif des gouttes les unes sur les autres a entraîné une harmonisation de la morphologie, due à la différence de mouillage de la solution selon que l'impact de la goutte se fait sur le substrat ou sur une couche de même nature chimique, précédemment déposée.

La différence de comportement entre les deux formulations provient également de la teneur en éthylène glycol dans la solution qui ralentit l'évaporation, comme c'était déjà le cas pour les dépôts monocouches, mais ici avec un effet contraire. En effet, l'augmentation de la quantité d'éthylène glycol induit un séchage plus long du dépôt si bien que pour un rapport EG/EtOH = 3/2, la goutte déposée n'a pas le temps de sécher avant l'éjection de la goutte suivante (temps entre couches = 30 s), provoquant ainsi un étalement plus important au fur et à mesure que le nombre de couches augmente. Il semblerait au contraire qu'un rapport EG/EtOH = 1/4 permette un séchage du dépôt à chaque couche limitant ainsi l'étalement au bout de 25 couches, le diamètre de cet empilement étant voisin de celui du monocouche.

◆ **Influence du temps de séchage entre couches**

Afin d'améliorer la définition des empilements réalisés à partir de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ , et de pouvoir ainsi augmenter la densité de plots sur le substrat, un temps de séchage plus long entre deux couches successives a été imposé, à savoir 1 min au lieu de 30 s. Les micrographies optiques correspondantes sont présentées à la figure B-17.



*Fig. B-17 : Micrographies optiques de dépôts de 25 couches réalisés par impression jet d'encre de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  vieillie 24h, avec les buses de type I ( $E_c = 50$  pJ) avec un temps de séchage de (a) 30 s et (b) 1 min.*

Il apparaît que la définition des plots est contrôlée dans ce cas par le temps de séchage entre deux dépôts successifs : en effet, leur diamètre est de 345  $\mu\text{m}$  pour un temps de séchage de 30 s et de 220  $\mu\text{m}$  pour un temps de séchage de 1 min.

*Notons par ailleurs que la différence de taille entre les deux empilements obtenus avec un temps de 30 s entre deux couches (figures B-16b et B-17a) provient de la différence d'énergie cinétique des gouttes éjectées.*

### ***2.2.2.1.2 Mise au point d'un traitement thermique permettant de libérer la porosité***

Afin de déterminer un traitement thermique permettant de libérer la porosité des microplots obtenus à partir de solutions contenant de l'éthylène glycol, des analyses thermiques (ATD-ATG) ont été réalisées sur une poudre obtenue à partir de solutions de même formulation que celles utilisées pour l'éjection. Le sol est préparé selon le même protocole que celui utilisé pour cette étude et est placé à l'étuve à 130°C au bout de 24h. Il subit ainsi le même traitement préalable en étuve que les dépôts avant libération de la porosité (cf. § B-1.3.3). Le solide obtenu est alors broyé au mortier afin d'obtenir une poudre.

Les analyses thermiques sont réalisées jusqu'à 900°C avec une rampe de 10°C/min. Les résultats obtenus pour les solutions  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  sont présentés à la figure B-18.

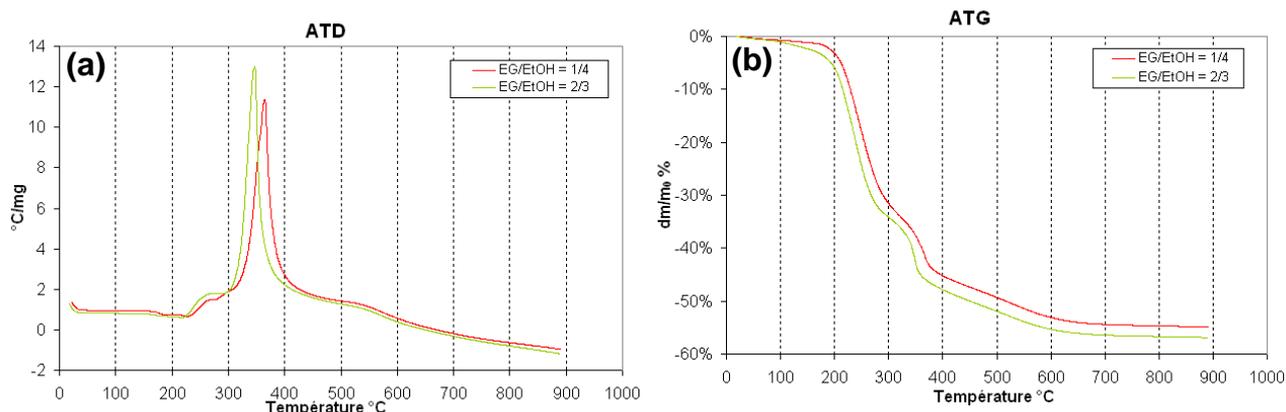


Fig. B-18 : Comparaison des (a) ATD et (b) ATG sur des poudres de formulation  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ .

La perte de masse augmente avec le taux de substitution de l'éthanol (EG/EtOH), mais les différentes étapes restent cependant les mêmes, à savoir :

- entre 20°C et 100°C : la perte de masse peut être attribuée à un départ d'eau ;
- entre 200°C et 280°C : la perte de masse associée au léger crochet endothermique ( $T \approx 250^{\circ}C$ ) est liée au départ du brome et de l'azote du CTAB<sup>189-191</sup> ;
- entre 280°C et 360°C : la perte de masse correspond à un début d'oxydation des chaînes carbonées ;
- à 360°C : l'augmentation de la perte de masse qui s'accompagne d'un pic exothermique est due à l'oxydation des chaînes carbonées (produits de réaction du CTAB) et des chaînes carbonées R-OH (issus des réactions d'hydrolyse et de condensation). La présence d'éthylène glycol semble accentuer le caractère exothermique de cette dernière réaction (cf. figure B-18a) ;
- entre 400°C et 650°C : la perte de masse est associée à la condensation des silanols qui libèrent de l'eau.

A partir de ces analyses thermiques, un premier cycle thermique est établi en prenant en compte les domaines de température correspondant aux fortes pertes de masse ainsi que la température de fin de perte de masse, en se basant sur les travaux de M. Klotz<sup>192</sup> et S. Besson<sup>31</sup>. Une rampe de montée en température de 0,2°C/min est adoptée avec 5 paliers successifs : 6h à 100°C, 6h à 160°C, 6h à 240°C, 1h à 320°C et 1h à 650°C.

Des micrographies de dépôts réalisés à partir de la formulation  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  et ayant subi ce traitement thermique sont présentées à la figure B-19.

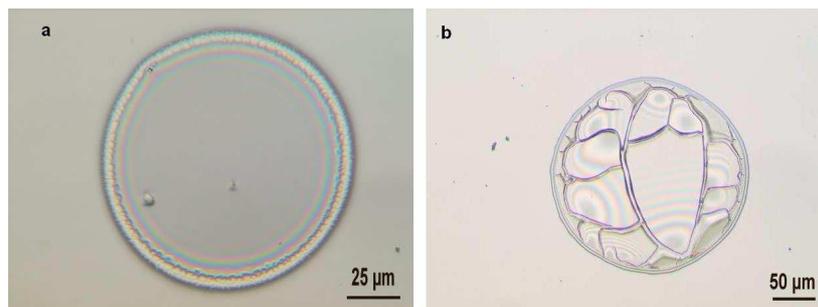


Fig. B-19 : Micrographies optiques de dépôts traités à 650°C (a) monocouche et (b) de 25 couches réalisés par impression jet d'encre de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  vieillie 24h, avec les buses de type I.

Tandis que les dépôts monocouches sont intacts après traitement thermique, les empilements de 25 couches sont majoritairement fissurés. Ce phénomène de fissuration a plusieurs origines : il résulte du départ des organiques qui crée des contraintes dans le plot, d'une part, et de l'adhésion entre le substrat et le dépôt, d'autre part. En effet, le départ des espèces organiques crée des contraintes d'autant plus importantes que le dépôt est épais car les produits de combustion s'éliminent alors plus difficilement, ce qui explique les différences observées entre les dépôts monocouches et les empilements. Par ailleurs, les dépôts ayant le même diamètre avant et après traitement thermique, cela implique qu'ils ne sont pas « libres » de prendre leur retrait au cours de cette étape, ce qui introduit des contraintes supplémentaires. Celles-ci se dissipent d'autant plus facilement que l'épaisseur du dépôt est faible, si bien que les échantillons monocouches sont épargnés contrairement aux empilements qui sont fissurés (cf. figure B-19). Notons que la forte adhésion des dépôts sur le substrat est en partie liée à l'affinité de la solution pour le substrat, due à leur caractère hydrophile respectif.

Un second traitement thermique a donc été testé en diminuant la rampe de montée en température (0,1°C/min) ainsi que la température du dernier palier, fixée à 500°C.

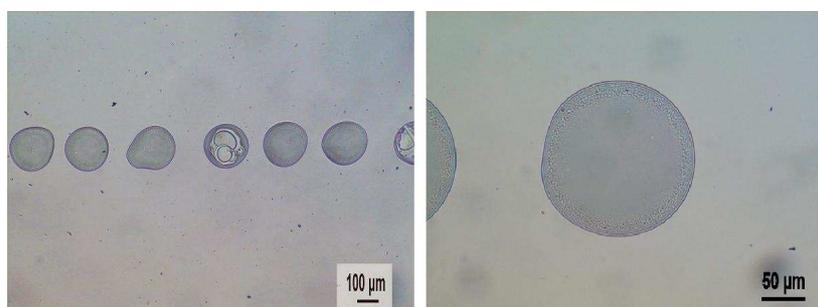


Fig. B-20 : Micrographies optiques d'un empilement de 25 couches réalisé à partir de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  vieillie 24h (buses de type I), après traitement thermique à 500°C.

Ce traitement thermique est mieux adapté, puisque seuls quelques empilements de 25 couches présentent des fissurations (figure B-20).

## 2.2.2.2 Etude de la structuration des empilements

L'objectif de ces travaux étant de réaliser des microplots mésostructurés, l'organisation de la porosité des empilements a été étudiée par diffraction des rayons X avec un rayonnement synchrotron sous incidence rasante (GISAXS : Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering)\* (Annexe 5). Des échantillons de 25 couches ont été réalisés à partir des deux formulations  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ , en laissant un temps de séchage suffisamment long entre deux couches successives, à savoir 1 min, pour permettre un empilement correct des gouttes.

### 2.2.2.2.1 Influence de la formulation

La figure B-21 présente les clichés obtenus pour des dépôts réalisés à partir des solutions  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  et traités thermiquement à 500°C selon le cycle défini précédemment.

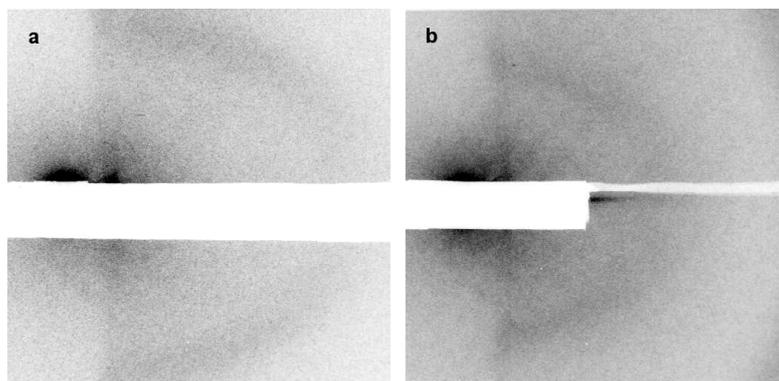


Fig. B-21 : Clichés GISAXS de réseaux de microplots (25 couches) à partir des solutions (a)  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et (b)  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  (vieillies 24h) et traités thermiquement à 500°C.

Quelle que soit la formulation adoptée, la structuration des dépôts est très faible, étant donnée l'intensité du signal diffracté. La présence d'un arc continu et non de taches de diffraction démontre un ordre à courte distance sans orientation préférentielle. Quoiqu'il en soit, le rapport EG/EtOH, au moins lorsqu'il est situé entre 1/4 et 2/3, ne semble pas influencer la structuration des empilements.

### 2.2.2.2.2 Influence du traitement thermique

Deux réseaux de microplots correspondant à des empilements de 25 couches réalisés à partir de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  vieillie 24h ont été analysés par GISAXS, l'un ayant subi un traitement

---

\* Les manipulations ont été réalisées à Trieste (Italie) sur le site d'ELETTRA, source de rayonnement synchrotron de troisième génération, en utilisant la ligne autrichienne de SAXS d'une puissance de 8 kW ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

thermique à 500°C, l'autre seulement un traitement de consolidation à 130°C. Les résultats obtenus sont présentés à la figure B-22.

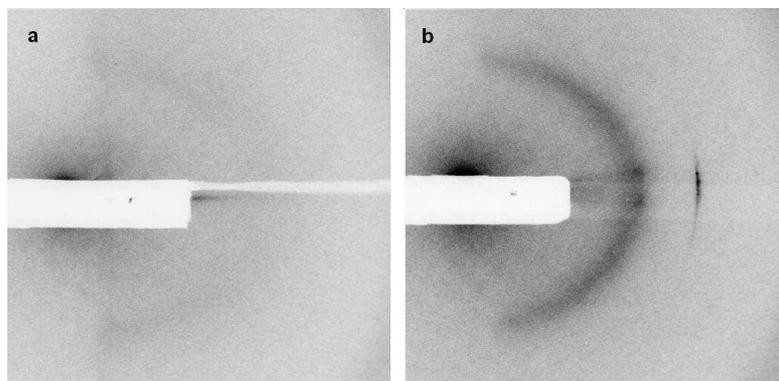


Fig. B-22 : Clichés GISAXS de réseaux de microplots (25 couches) réalisés à partir de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  vieillie 24h (a) après traitement thermique à 500°C et (b) après calcination à 130°C.

La réponse obtenue pour l'échantillon ayant subi une consolidation à 130°C (figure B-22b) présente des différences notables avec celle de l'échantillon traité à 500°C. En effet, si l'arc caractéristique d'un ordre à courte distance sans orientation préférentielle est toujours présent, il s'accompagne ici de taches supplémentaires sur l'horizontale du cliché, dénotant **l'existence d'une structuration du matériau de type lamellaire** (figure B-22b). On peut par ailleurs noter la présence de deux taches de diffraction au lieu d'une seule généralement observée, ce qui correspond à un décrochage dans la structuration, sans qu'aucune explication n'ait pu être fournie. Enfin, la tache importante située au-delà du premier cercle de diffraction correspond quant à elle à la présence du CTAB cristallisé non éliminé dans le matériau.

**Ainsi les dépôts réalisés à partir de la formulation  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  présentent une structuration partielle, de type lamellaire, qu'un traitement thermique à 500°C dégrade complètement** : en effet, avant celui-ci, les murs de silice sont soutenus par les molécules de CTAB, mais le traitement thermique à 500°C élimine ces dernières, entraînant ainsi l'écroulement de la structure, qui n'est donc plus détectée par GISAXS.

Enfin, on peut également noter que la structuration lamellaire observée pour un empilement de 25 couches réalisé à partir d'une solution du type  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  diffère de celle observée en DCRX sur un échantillon monocouche de même formulation (cf. § B-2.2.1).

### 2.2.3 Discussion

Afin de comprendre et d'expliquer la mauvaise structuration des échantillons réalisés à partir des deux formulations  $TC_{0,16}E_5Et_4Eg_1$  et  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ , le vieillissement de ces solutions, c'est-à-dire

le temps écoulé entre leur préparation et leur éjection, a été étudié par RMN liquide du  $^{29}\text{Si}$ . On a vu précédemment (cf. § A-1.2.3.2.5.) qu'une organisation optimale est obtenue pour des films minces réalisés à partir de solutions dans lesquelles il y a autant d'espèces  $Q_2$  ( $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OX})_2$ ) que d'espèces  $Q_3$  ( $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OX})$ )<sup>24</sup>.

Un échantillon de chaque solution a été prélevé à différents temps de vieillissement allant de  $t = 0$  à  $t = 96\text{h}$ . Afin de mieux vérifier à quel moment les espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  sont en quantités similaires, nous avons rapporté la somme de ces deux espèces à 100% (figure B-23).

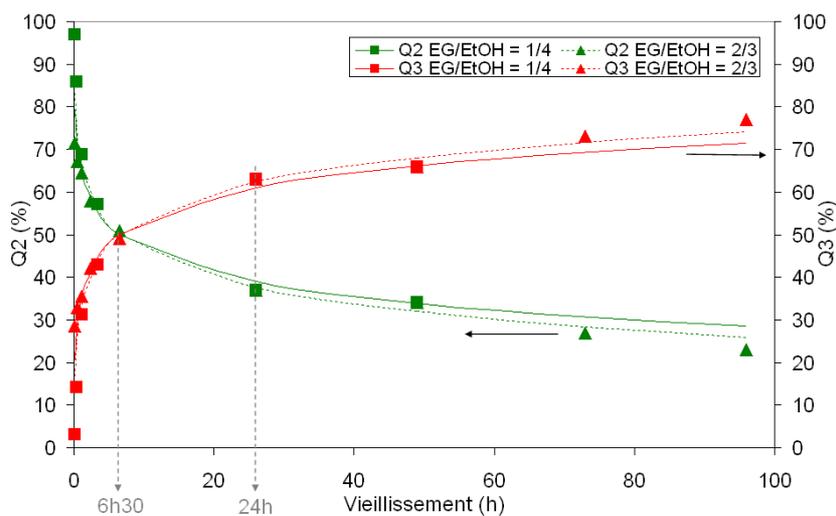


Fig.B-23 : Variation des espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  (somme normalisée à 100%) au cours du temps pour des solutions de formulations  $\text{TC}_{0,16}\text{E}_5\text{Et}_4\text{Eg}_1$  et  $\text{TC}_{0,16}\text{E}_5\text{Et}_3\text{Eg}_2$ .

Dans un premier temps, on constate que le rapport EG/EtOH n'influence pas la vitesse de condensation des solutions : en effet, l'évolution des espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  et principalement le point d'intersection des deux courbes, correspondant au moment où les deux espèces sont en quantités égales, sont les mêmes pour les deux formulations (EG/EtOH = 1/4 et EG/EtOH = 2/3). Les sols se trouvent donc dans le même état de condensation dans les deux cas, avant éjection.

Par ailleurs, **cette étude de RMN montre que les espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  sont en quantités égales seulement quelques heures après la préparation de la solution (~ 6h), si bien qu'après 24h de vieillissement, ce qui correspond à la période au bout de laquelle les solutions ont été éjectées, les espèces  $Q_3$  sont majoritaires.** Il est donc vraisemblable que les sols utilisés lors de la réalisation des échantillons soient déjà trop condensés avant éjection ; aussi, la phase inorganique se rigidifie avant que l'organisation soit achevée, ceci conduisant à une mauvaise structuration des différentes couches, comme en témoignent les clichés de GISAXS.

Finalement, **bien que les deux formulations  $\text{TC}_{0,16}\text{E}_5\text{Et}_4\text{Eg}_1$  et  $\text{TC}_{0,16}\text{E}_5\text{Et}_3\text{Eg}_2$  soient éjectables, elles ne peuvent être exploitées à cause de leur vieillissement trop rapide, qui entraîne une**

incapacité à obtenir une structuration correcte des microplots réalisés par impression jet d'encre en empilant plusieurs gouttes de solution. Il faut donc à nouveau réajuster la formulation de la solution afin d'obtenir une structuration correcte des dépôts.

La condensation trop rapide des solutions précédentes vient de leur très faible teneur en solvant : la solution est trop concentrée en silice si bien que les oligomères percolent rapidement. De plus, la forte concentration des solutions conduit à une forte épaisseur des dépôts après l'impact de la goutte éjectée sur le substrat, si bien que seule une partie du dépôt se structure (cf. § A-1.2.3.2.6.), comme semblent l'indiquer les études AFM (§ B-2.2.1). Il est donc nécessaire d'augmenter la teneur en solvant, tout en conservant de l'éthylène glycol pour permettre à la solution d'être éjectable.

## 2.3 Utilisation de sols dilués à base de CTAB

### 2.3.1 Réajustement de la formulation des sols en vue de leur éjection et de la structuration des dépôts correspondants

Le rapport phase volatile/Si est ainsi ramené à 40, comme c'était initialement le cas dans la solution de référence utilisée pour la réalisation de films par dip coating, mais le rapport EG/EtOH est maintenu à 2/3, car il est nécessaire d'augmenter sensiblement la viscosité de la solution ainsi que sa tension de surface pour pouvoir l'éjecter.

Une nouvelle solution dont la formulation est TEOS/CTAB/Eau/Ethanol/Ethylène Glycol = 1/0,16/5/24/16 (notée  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$ ) est préparée et sa viscosité ainsi que sa tension de surface sont mesurées. Les résultats obtenus, ainsi que les rapports d'éjection calculés pour les deux types de buses, sont présentés au tableau B-7.

$\eta$ (mPa.s)	$\gamma$ (mN/m)	$\frac{Re}{\sqrt{We}}$ (buses type I)	$\frac{Re}{\sqrt{We}}$ (buses type II)
4,4	27,0	5,88	5,47

Tableau B-7 : Caractéristiques physico-chimiques de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  et rapport d'éjection calculé pour les deux types de buses (type I et type II).

La viscosité de cette solution est légèrement trop faible par rapport aux valeurs requises ( $5 < \eta < 20$  mPa.s), ainsi que sa tension de surface ( $30 < \gamma < 35$  mN/m), celle-ci étant cependant du même ordre que celle de la solution concentrée  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$ . Par ailleurs, le rapport d'éjection est

quant à lui parfaitement dans la gamme souhaitée (1-10) pour les deux modèles de têtes d'impression, donc des tests d'éjection sont réalisés à partir de cette formulation. La figure B-24 présente un exemple d'éjection d'une solution de formulation  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  par des buses de type I.

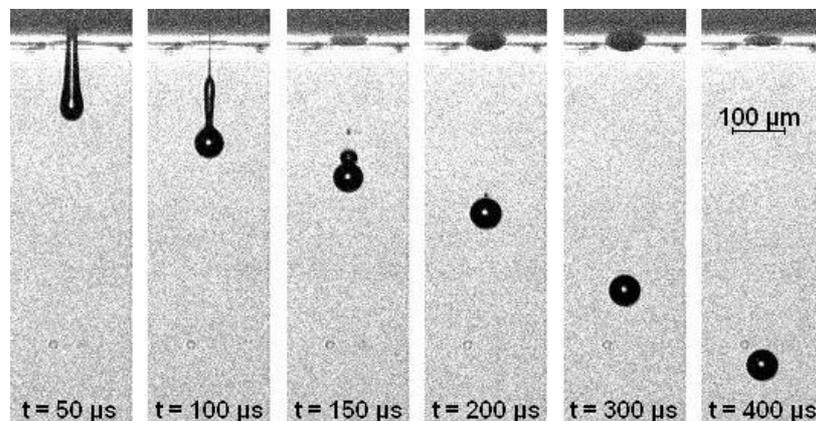


Fig. B-24 : Ejection de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  vieillie 24h par des buses de type I (pulse de sollicitation :  $T1/T2/T3/U/f = 11\mu s/3\mu s/0,5\mu s/70V/200Hz$ ).

L'éjection de cette solution est correcte, avec la formation de gouttes individualisées, et est stable dans le temps : la taille des gouttes ainsi que leur vitesse restent inchangées après plusieurs heures d'éjection (soit un diamètre de  $62 \mu m$ , une vitesse de  $1,4 m.s^{-1}$  et une énergie cinétique de  $92 pJ$ ). Cela permet donc d'envisager la réalisation de réseaux de dépôts monocouches et tridimensionnels.

### 2.3.2 Morphologie des dépôts

A partir de cette solution, des réseaux de dépôts monocouches, puis de microplots (25 couches) ont été réalisés par impression jet d'encre. La micrographie de la figure B-25 présente le résultat obtenu dans le cas de dépôts monocouches espacés de  $150 \mu m$  dans les deux directions X et Y.

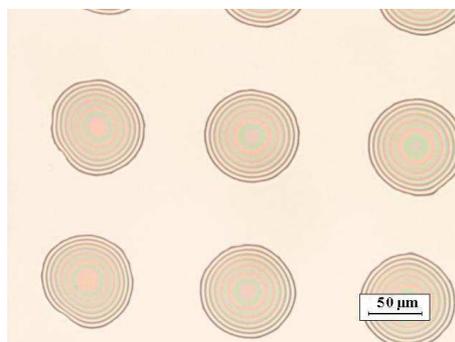


Fig. B-25 : Micrographie optique de dépôts monocouches espacés de  $150 \mu m$ , réalisés à partir de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  vieillie 24h (buses type I).

Les dépôts présentent une bonne définition (diamètre de l'ordre de 90  $\mu\text{m}$ ) et une faible épaisseur en périphérie, comme en témoigne la présence de franges d'interférences.

Des réseaux de microplots ont également été réalisés afin de comparer leur morphologie avec celle des échantillons monocouches d'une part, mais aussi avec celles des empilements obtenus à partir de formulations concentrées (solvant/Si = 5). Un exemple de résultat obtenu après empilement de 25 gouttes de solution est présenté à la figure B-26.



Fig. B-26 : Micrographie optique d'un empilement de 25 couches réalisé à partir de la solution  $\text{TC}_{0,16}\text{E}_5\text{Et}_{24}\text{Eg}_{16}$  vieillie 24h (buses type I), avec un temps de séchage de 3 min.

Les dépôts ont une géométrie bien circulaire, montrant que les gouttes ont été éjectées avec une bonne reproductibilité en terme de positionnement. Cependant, le diamètre des plots est très largement supérieur à celui mesuré sur les dépôts monocouches : il est ici de 200  $\mu\text{m}$ , malgré un temps de séchage de plusieurs minutes (3 min) entre les couches. Comme mentionné dans le cas des empilements réalisés avec les solutions concentrées, la présence d'éthylène glycol en quantité importante ( $\text{EG}/\text{EtOH} = 2/3$ ) ralentit l'évaporation de la phase volatile et la solidification du dépôt, si bien que le séchage de ce dernier est incomplet lorsque la goutte suivante est éjectée, ce qui conduit à une augmentation du diamètre du dépôt au cours de l'empilement.

### 2.3.3 Structuration des dépôts

#### 2.3.3.1 Structuration des dépôts monocouches

Un réseau de dépôts monocouches, réalisés après un vieillissement de 24h de la solution  $\text{TC}_{0,16}\text{E}_5\text{Et}_{24}\text{Eg}_{16}$ , a été analysé par diffraction des rayons X (DRX) grâce à un montage de type Bragg-Brentano en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  (Annexe 4). L'échantillon utilisé correspond à des plots espacés de 150  $\mu\text{m}$  afin d'accroître la quantité de matière sur le substrat et donc l'intensité diffractée. Le diagramme de diffraction obtenu est présenté à la figure B-27.

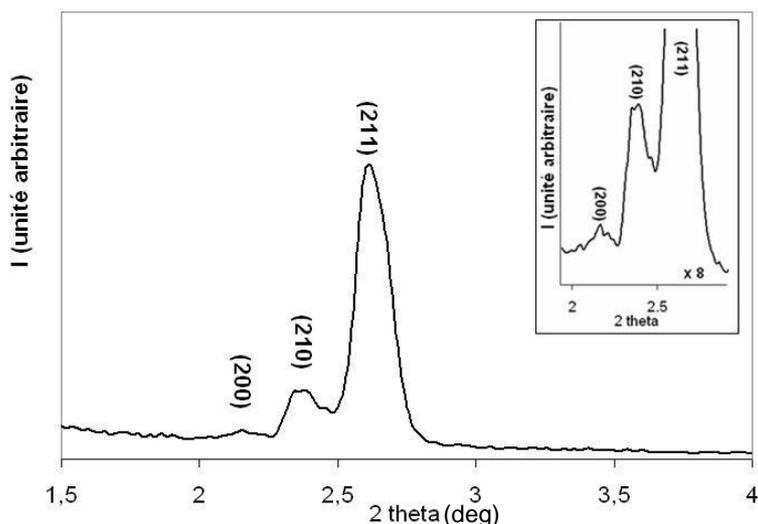


Fig. B-27 : Diagramme de diffraction d'un réseau de dépôts monocouches réalisé à partir de la formulation  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  vieillie 24h (buses type I), et traité à 130°C.

Les dépôts monocouches réalisés par impression jet d'encre à partir de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  présentent une organisation de leur porosité, comme en témoigne la présence de pics de diffraction (figure B-27). Par analogie avec des travaux antérieurs réalisés sur des films minces de silice mésoporeuse obtenus par dip coating<sup>31</sup>, ces pics sont indexés dans une structure cubique avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ . Cette indexation permet de calculer le paramètre de maille  $a$  correspondant : il est ici de 8 nm, comme le montre le tableau B-8 ci-dessous.

Indexation	$d_{hkl}$ (nm)	$a$ (nm)
200	4,08	8,160
210	3,71	8,296
211	3,37	8,254

Tableau B-8 : Distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  et paramètre de maille  $a$  de la mésostructure cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ ) de la silice identifiée dans le cas de dépôts monocouches réalisés à partir de la solution  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  (vieillie 24h).

Cependant, cette valeur est inférieure à celle obtenue dans les travaux précédents, où le paramètre de maille  $a$  était de 11 nm<sup>31</sup>. On peut donc supposer que le retrait est plus important pour les dépôts réalisés par impression jet d'encre lors du séchage et du traitement thermique à 130°C de consolidation du réseau de silice. L'écart entre les deux valeurs obtenues peut également être dû dans notre cas à la présence, dans la formulation, de l'éthylène glycol, absent dans la solution utilisée pour la réalisation de films minces. Son évaporation lente pourrait lui faire jouer un rôle non négligeable dans l'organisation du dépôt, et donc modifier la structuration de sa porosité.

Par ailleurs, la présence de trois pics de diffraction sur le diagramme de la figure B-26 dénote une texturation incomplète de l'échantillon. Cependant, le pic 211 étant le plus intense, on en déduit que la majeure partie du dépôt est préférentiellement texturée suivant le plan (211) parallèle au substrat.

### 2.3.3.2 Incidence du vieillissement de la solution sur la structuration des dépôts monocouches

Le vieillissement de la solution avant son éjection est un paramètre important pour optimiser l'organisation de la porosité des dépôts, comme on l'a vu pour les solutions concentrées (§ B-2.2.3.). La structuration de deux échantillons monocouches réalisés à partir d'une solution  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$ , l'un obtenu après un vieillissement de 24h, l'autre de 48h, a donc été comparée par DRX. Les diagrammes obtenus sont représentés à la figure B-28.

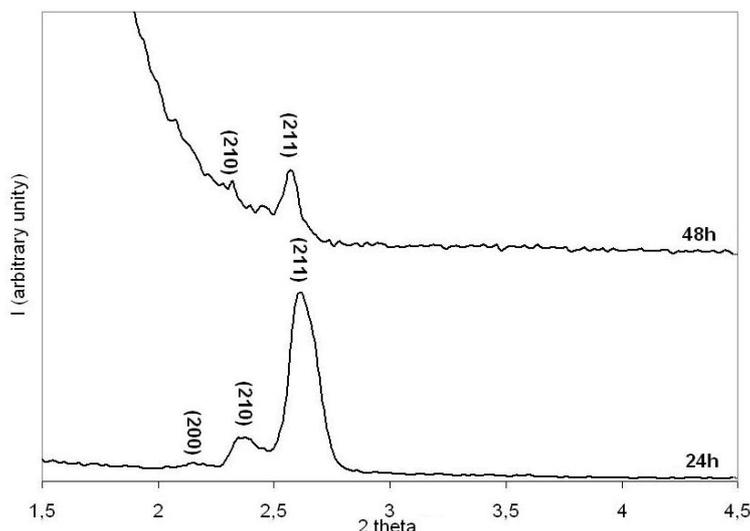


Fig. B-28 : Diagrammes DRX de deux réseaux de dépôts monocouches réalisés à partir de la formulation  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  et traité à  $130^\circ C$ , après 24h et 48h de vieillissement.

Les deux diagrammes sont assez similaires, on retrouve également la présence de plusieurs pics de diffraction pour un vieillissement de 48h, caractéristiques d'une texturation incomplète. **Cependant, les pics observés pour un vieillissement de 48h sont beaucoup moins intenses que ceux obtenus pour un sol vieilli 24h, ce qui dénote une moins bonne qualité de l'organisation de la porosité dans le dépôt correspondant.** Cette organisation est néanmoins toujours présente, et semble être la même, puisqu'on retrouve les pics 211 et 210 de la structure cubique précédente.

Cette diminution de la méso-organisation lorsque le vieillissement de la solution passe de 24h à 48h est en accord avec les résultats qui ont été obtenus par une nouvelle étude de RMN du  $^{29}Si$  en phase liquide. En effet, une analyse similaire à celle réalisée sur les sols concentrés (solvant/Si = 5) est effectuée sur la solution  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$ . Les résultats obtenus sont présentés à la figure B-29.

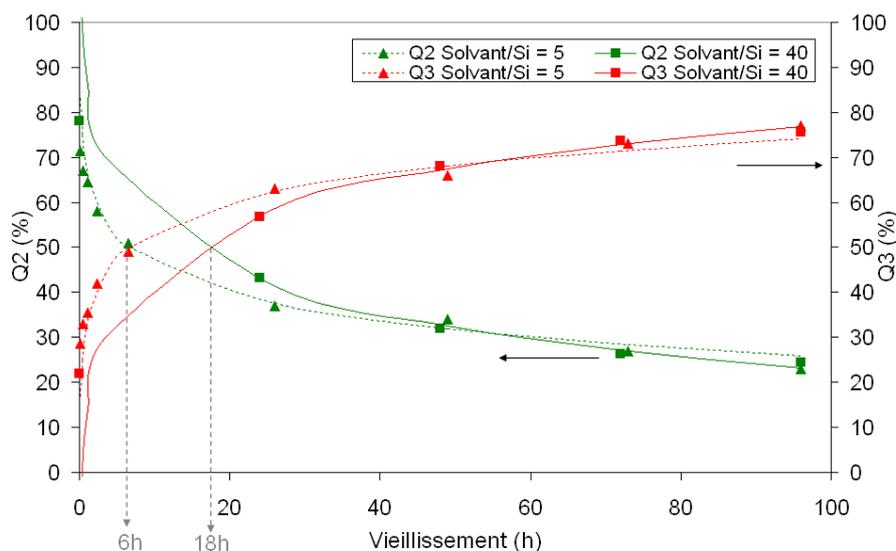


Fig. B-29 : Variation des espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  (somme normalisée à 100%) au cours du temps pour des solutions de formulation  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  (Solvant/Si = 5) et  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  (Solvant/Si = 40).

La dilution de la solution diminue la vitesse de condensation : pour un rapport solvant/Si = 40, les espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  sont en quantités similaires après un vieillissement d'environ 20h, alors qu'il fallait environ 6h pour arriver au même résultat dans le cas des solutions dites concentrées.

Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX sur la structuration d'échantillons monocouches : il est en effet normal que la méso-organisation soit correcte pour un vieillissement de 24h et moins bonne à 48h puisque dans ce dernier cas, l'équilibre entre les deux espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  n'existe plus.

### 2.3.3.3 Influence du nombre de couches

Nous avons vu précédemment (§ B-2.2.2.2.) que des échantillons correspondant à des empilements de 25 couches obtenus à partir de la solution dite concentrée  $TC_{0,16}E_5Et_3Eg_2$  (solvant/Si = 5) présentent une structuration partielle de type lamellaire, après traitement thermique à 130°C. Dans le cas des solutions diluées  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  (solvant/Si = 40), la structuration des dépôts monocouches est de type cubique. Afin d'étudier l'organisation de la porosité d'échantillons tridimensionnels élaborés à partir de la solution diluée de formulation  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$ , des réseaux de microplots de 1 et 25 couches ont donc été réalisés par jet d'encre à partir de cette formulation et analysés par DRX (figure B-30) après un traitement thermique à 130°C pour consolider le réseau de silice. Le temps de séchage entre chaque couche est de 5 minutes.

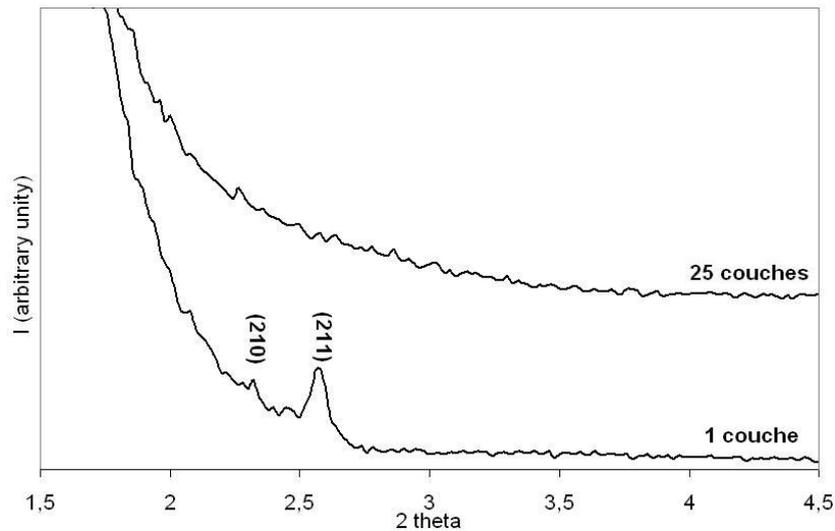


Fig. B-30 : Diagrammes DRX de réseaux monocouches et de microplots (25 couches,  $t_{\text{séchage}} = 5 \text{ min}$ ) réalisés à partir de la formulation  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  après 48h de vieillissement, et traité à  $130^\circ\text{C}$ .

Aucune structuration de la porosité n'est détectée dans le cas des empilements de 25 couches, contrairement au cas des dépôts monocouches de même formulation. Ce phénomène s'explique principalement par la présence d'éthylène glycol dans la formulation en forte teneur. Ce dernier en effet est difficile à évaporer (sa tension de vapeur est de 0,092 mmHg) et ralentit donc fortement l'organisation des oligomères de silice autour des micelles de tensioactif. Ainsi, pour les dépôts monocouches l'éthylène glycol a le temps de s'évaporer, si bien que la méso-organisation peut se faire, tandis que dans le cas d'empilements de plusieurs gouttes, l'éthylène glycol n'est pas encore évaporé lors de l'éjection de la goutte suivante, comme en témoigne l'accroissement important du diamètre des dépôts (§ B-2.3.2.). Par conséquent, la structuration de la première couche n'a pas encore eu lieu lors de l'empilement ce qui induit globalement une absence de mésostructuration sur ce type d'échantillons.

## 2.4 Bilan

Dans un premier temps, l'ajout d'éthylène glycol (EG/EtOH = 2/3) a été associé à une augmentation de la concentration des solutions à base de CTAB utilisées pour la réalisation de films mésoporeux afin de satisfaire aux conditions requises par le procédé d'impression jet d'encre en terme de viscosité et de tension de surface. **Des empilements de 25 couches présentent dans ce cas une structuration partielle de type lamellaire après consolidation à  $130^\circ\text{C}$ .**

Dans une seconde étape, une augmentation de la teneur en phase volatile de ce type de formulation, à savoir Solvant/Si = 40 au lieu de 5 avec EG/EtOH = 2/3 a permis de différer la rigidification de la

matrice de silice (dont la durée de vieillissement optimale est de 24h). Cependant, alors que les dépôts monocouches présentent une structuration cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ ), aucune structuration n'est détectée pour des empilements de 25 couches. En effet, la très forte teneur en éthylène glycol ralentit notablement l'évaporation et donc l'organisation des couches successives.

Aussi la seule alternative envisageable pour garantir la structuration d'empilements dans ce cas serait d'augmenter le temps de séchage entre chaque couche pour assurer leur structuration avant le dépôt de la goutte suivante. Cette solution n'a pas été envisagée car le procédé jet d'encre perd tout intérêt compte tenu des temps de fabrication mis en jeu.

Aussi les formulations utilisant le CTAB comme tensioactif ont été abandonnées dans le cadre de cette étude. La suite de ces travaux concernera donc uniquement des formulations dans lesquelles l'agent structurant employé est un copolymère bloc : le Pluronic F127.

# 3 REALISATION DE RESEAUX DE MICROPLOTS DE SILICE MESOPOREUSE A PARTIR DE SOLS A BASE DE PLURONIC F127 EN TANT QUE TENSIOACTIF

L'utilisation d'un copolymère triblocs en tant qu'agent structurant dans une solution destinée à l'obtention de dépôts mésoporeux peut permettre d'accroître la viscosité de la solution afin de la rendre compatible avec la technique d'impression jet d'encre, sans avoir à introduire dans la formulation un composé étranger qui peut perturber la méso-organisation, comme on l'a vu avec l'éthylène glycol.

## 3.1 Ajustement de la formulation

### 3.1.1 Propriétés physico-chimiques des solutions

Les formulations, développées au cours de ces travaux pour l'impression jet d'encre, utilisant un copolymère triblocs comme tensioactif sont issues d'études antérieures menées par le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC – Paris VI) pour la réalisation par dip coating de films minces de silice mésoporeuse<sup>21,40</sup>. Le copolymère est le Pluronic F127 (PEO<sub>106</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>106</sub>). Les formulations étudiées par le LCMC ont des compositions molaires du type : TEOS/F127/eau/éthanol = 1/x/5/y (notées TF<sub>x</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>y</sub>), en faisant varier les teneurs aussi bien en éthanol qu'en tensioactif. Dans un premier temps, ces formulations ont donc été reproduites pour les caractériser en terme de viscosité ( $\eta$ ), tension de surface ( $\gamma$ ) et rapport d'éjection  $\left(\frac{Re}{\sqrt{We}}\right)$  afin de vérifier si elles sont compatibles avec le procédé d'impression jet d'encre sans autre modification ou ajout supplémentaire. Aussi, quatre solutions ont été testées en faisant varier le rapport EtOH/Si entre 20 et 40 ainsi que le rapport F127/Si entre 0,004 et 0,006. Les formulations contenant des teneurs supérieures en tensioactif n'ont pas été retenues pour la réalisation de films minces car elles conduisent à des films qui ne sont pas transparents, ou elles subissent une séparation de phase du F127 pour des temps de vieillissement supérieurs à 12h<sup>21</sup>.

<b>Solution</b>	TF <sub>0,004</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>20</sub>	TF <sub>0,004</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>40</sub>	TF <sub>0,006</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>20</sub>	TF <sub>0,006</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>40</sub>	Valeurs visées
<b>F127/Si</b>	0,004	0,004	0,006	0,006	
<b>EtOH/Si</b>	20	40	20	40	
<b>η (mPa.s)</b>	3,2	2,3	4,8	2,6	5-20
<b>γ (mN/m)</b>	22,8	22,6	22,8	22,4	30-35
$\frac{Re}{\sqrt{We}}$	7,48	10,18	4,98	8,99	1-10

Tableau B-9 : Propriétés physico-chimiques de solutions vieilles 48h en fonction des rapports EtOH/Si et F127/Si. Le rapport d'éjection est calculé pour la tête d'impression de type I ( $r_{buse}=30 \mu\text{m}$ ).

La tension de surface des solutions reste faible devant les valeurs souhaitées pour le bon fonctionnement des buses ( $30 \leq \gamma \leq 35 \text{ mN/m}$ ), et cela quelle que soit la combinaison adoptée pour les teneurs en F127 ou en éthanol. Concernant la viscosité, seule la solution TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub> présente une valeur voisine du minimum requis pour l'éjection ( $\eta \approx 5 \text{ mPa.s}$ ), les autres formulations conduisant à des viscosités beaucoup trop faibles pour envisager leur utilisation pour de l'impression jet d'encre. On peut noter que le copolymère contribue bien à l'augmentation de la viscosité puisque cette dernière passe de 3,2 mPa.s à 4,8 mPa.s pour une augmentation de 0,002 mole de F127 dans la formulation correspondant à un rapport EtOH/Si = 20. Seule la formulation TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub> est donc envisageable pour une utilisation par impression jet d'encre.

### 3.1.2 Etude du vieillissement de la solution TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>

Le vieillissement d'une solution avant son éjection est un paramètre important vis-à-vis de la structuration du dépôt, comme on a pu le voir dans le cas des formulations à base de CTAB (cf. § B-2.3.3.2). Aussi une étude de RMN du <sup>29</sup>Si en phase liquide a été réalisée sur une solution ayant la formulation retenue pour l'éjection (TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>). Un échantillon de solution est prélevé à différents temps de vieillissement, allant de quelques minutes à 4 jours, afin d'étudier les espèces Q<sub>i</sub> ( $0 \leq i \leq 4$ ) présentes dans la solution en fonction du temps (figure B-30).

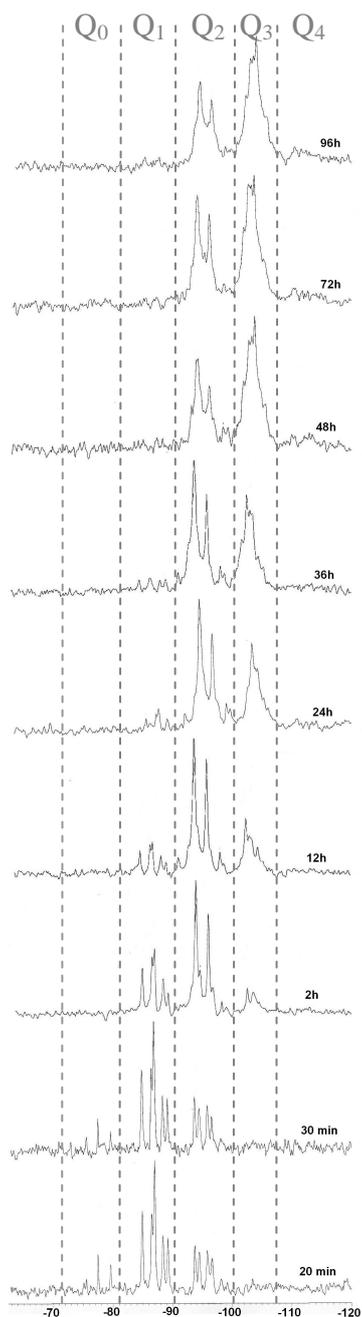


Fig. B-30 : Etude du vieillissement de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  par RMN liquide du  $^{29}Si$ .

pouvoir correctement observer les pics correspondant aux espèces  $Q_2$  et  $Q_3$ , nous avons dû utiliser une séquence d'échos de spin (Annexe 6) permettant d'éliminer le signal du verre ; or ce signal apparaît au même endroit que les espèces  $Q_4$  si bien qu'en l'éliminant, il est possible que les pics caractéristiques des espèces  $Q_4$  soient également écartés. Cela pourrait expliquer le fait que le pic des espèces  $Q_2$  diminue entre 72h et 96h sans que celui des espèces  $Q_3$  ne grandisse.

Afin de comparer l'évolution dans le temps de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  avec celle d'une solution à base de CTAB ( $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$ ), l'évolution des espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  (dont la somme est normalisée à 100%) au cours du temps est reporté pour les deux systèmes sur la figure B-31.

Les pics correspondant aux espèces  $Q_0$  ( $Si(OX)_4$  avec  $X = H$  ou  $C_2H_5$ ) dans la gamme entre -70 et -81 ppm disparaissent très rapidement, moins de 2h après la préparation de la solution, ce qui montre que l'hydrolyse du TEOS est rapide. La condensation commence également très tôt puisque les espèces  $Q_1$  ( $Si(OSi)(OX)_3$ ) entre -83 et -88 ppm et  $Q_2$  ( $Si(OSi)_2(OX)_2$ ) entre -89 et -97 ppm apparaissent dès la première demi-heure qui suit la préparation de la solution. Cette dernière continue à évoluer et les oligomères de silice à se condenser puisqu'on peut noter dès 2h de vieillissement l'apparition d'espèces  $Q_3$  ( $Si(OSi)_3(OX)$ ) entre -98 et -105 ppm et la disparition des espèces  $Q_1$  au-delà de 36h de vieillissement. Les espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  vont alors s'équilibrer avant que la tendance s'inverse et que les espèces  $Q_3$  deviennent majoritaires.

On peut noter par ailleurs l'absence d'espèces  $Q_4$  ( $Si(OSi)_4$  autour de -110 ppm) sur les spectres de la figure B-30, mais cela ne signifie pas que ces espèces ne sont pas présentes dans la solution. En effet, afin de

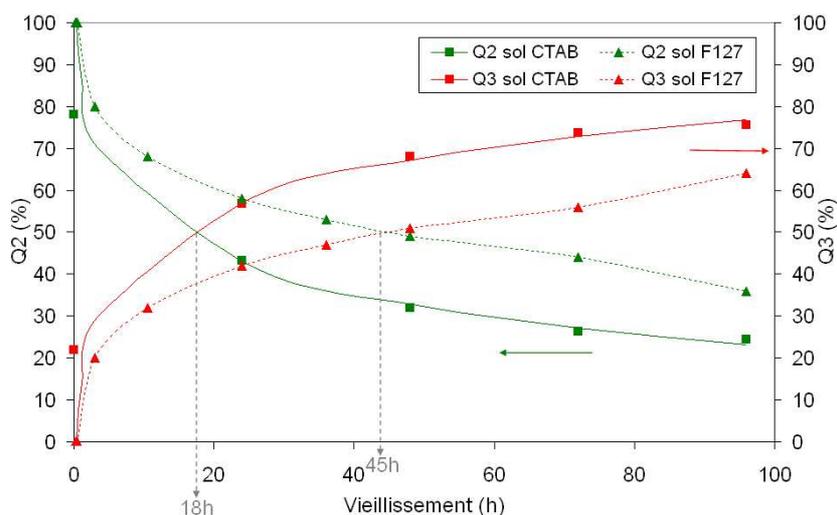


Fig. B-31 : Variation des espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  (somme normalisée à 100%) au cours du temps pour les solutions  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$  et  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ .

La condensation du sol à base de F127 est plus lente que celle du sol à base de CTAB : en effet, tandis que les espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  sont en quantités égales au bout de 18h pour la formulation  $TC_{0,16}E_5Et_{24}Eg_{16}$ , il faut attendre 45h pour être dans les mêmes proportions avec une formulation à base de F127. Cette différence dans la vitesse de condensation s'explique par l'interaction entre les groupes PEO hydrophiles du tensioactif avec les oligomères de silice, ce qui contribue à éloigner ces derniers par solvataion et donc à ralentir ainsi leur condensation<sup>36</sup>.

En ce qui concerne le temps de vieillissement optimum d'un sol à base de F127 avant son utilisation, il n'existe pas de données telles que Grosso et al. en ont fourni pour des sols à base de CTAB, à savoir que les espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  doivent être en quantités similaires pour assurer une méso-organisation optimale<sup>24</sup>. Cependant, des films minces mésoporeux réalisés par dip coating à partir de sols à base de F127 ont été obtenus après un vieillissement compris entre 2 et 6 jours à température ambiante<sup>21,193</sup> : **la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  a donc été utilisée après un temps intermédiaire de 4 jours de vieillissement pour réaliser des réseaux de microplots de silice par impression jet d'encre.** La présence probable d'espèces  $Q_4$  très condensées pour des temps de vieillissement de plusieurs jours est *a priori* moins limitante vis-à-vis du mécanisme d'auto-assemblage dans le cas de sols à base de F127 qu'elle ne l'est pour des sols à base de CTAB. En effet, les molécules de F127 sont beaucoup plus grosses que celles de CTAB si bien que les oligomères de silice n'ont pas besoin de se courber autant, et donc d'être aussi flexibles, pour s'organiser autour du copolymère bloc, par rapport à la molécule de CTAB.

### 3.1.3 Ejection de la solution $TF_{0,006}E_5Et_{20}$

Avant la réalisation de réseaux de microplots à partir de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ , il est nécessaire de vérifier qu'une telle solution peut effectivement être éjectée par les buses de type I. En effet, si sa viscosité est à la limite de la gamme de valeurs souhaitées, la tension de surface est cependant très faible. Des tests d'éjection sont donc réalisés sur un sol de cette formulation, vieilli 4 jours à température ambiante. Un exemple d'éjection est présenté à la figure B-32.

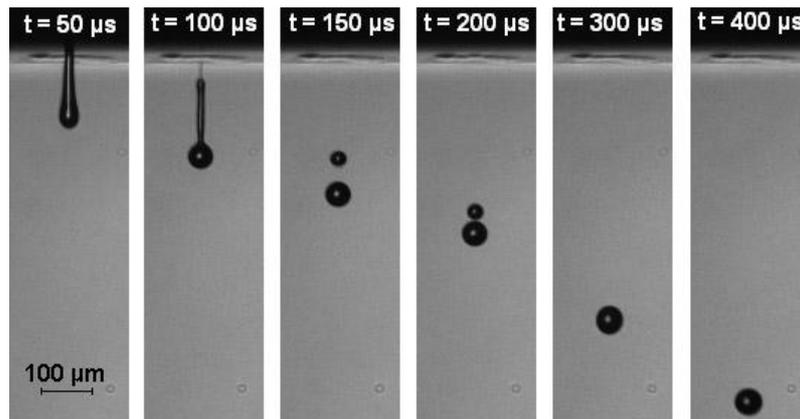


Fig. B-32 : Ejection de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  vieillie 4 jours par des buses de type I (pulse de sollicitation :  $T1/T2/T3/U/f = 11,5\mu s/3\mu s/0,5\mu s/74V/200Hz$ ).

Malgré les faibles valeurs de la viscosité et de la tension de surface de cette solution, l'éjection est correcte, l'ajustement du pulse de sollicitation permet d'obtenir une goutte unique, c'est-à-dire que la goutte satellite résultant de la colonne de sol avant le détachement de la goutte parvient à rejoindre la goutte principale assez rapidement pour qu'il n'y ait plus qu'une seule goutte lors de l'impact sur le substrat. Toutes les éjections réalisées à partir d'une solution de cette formulation et avec la tête d'impression de type I conduisent à une taille de goutte d'environ  $60 \mu m$ , ce qui correspond à un volume de solution éjectée de  $110 \text{ pL}$ , leur vitesse étant comprise entre  $0,5$  et  $1,5 \text{ m/s}$ .

Avant de réaliser des microplots à partir de la formulation retenue et selon les conditions d'éjection définies, nous rappellerons dans le paragraphe suivant les mécanismes de structuration des films réalisés à partir de sols de silice à base de F127.

## 3.2 Mécanisme de structuration de couches minces à partir de sols de silice à base de F127

Un mécanisme de structuration de couches minces obtenues à partir de sols de silice utilisant le Pluronic F127 comme agent structurant a été proposé par Grosso et al.<sup>21</sup> Il concerne des films minces de silice mésoporeuse réalisés par dip coating à partir d'une formulation similaire à la notre, tant en terme de quantité de tensioactif ( $F127/Si = 5,5 \cdot 10^{-3}$ ) que de teneur en éthanol ( $EtOH/Si=20$ ). Dans ces conditions, la seule mésophase observée est du type hexagonale 2D. Le mécanisme

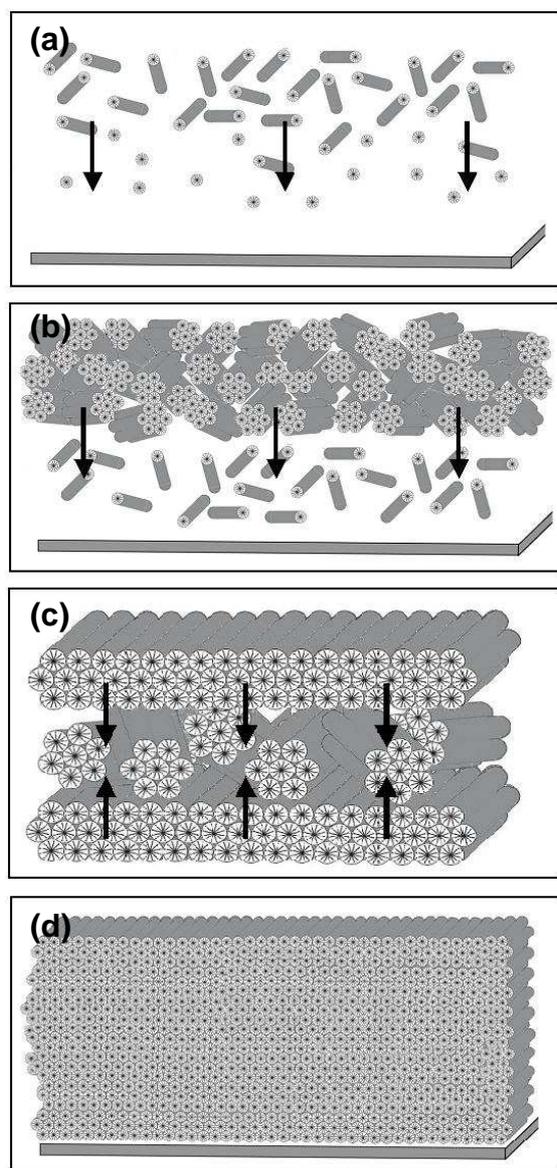


Fig. B-33 : Mécanisme de structuration d'un film mince à partir d'un sol de silice à base de Pluronic F127.

de structuration est présenté à la figure B-33 : l'évaporation préférentielle de l'éthanol puis de l'eau à l'interface air/film induit un gradient de concentration en F127, en espèces silicatées ainsi qu'en acide. Au-dessus de la concentration micellaire critique (cmc), les micelles commencent à se former et la condensation de la silice est de plus en plus favorisée, tandis que le pH diminue et que la quantité d'eau augmente. Cette organisation s'étend ensuite vers l'interface film/substrat, à cause de l'augmentation progressive de la concentration due à l'évaporation. Cette première phase (a) est composée de micelles sphériques puis cylindriques qui s'organisent en réseaux 2D hexagonaux, appelés domaines. Dans un premier temps, ces domaines ont une orientation aléatoire (b). Puis au cours du séchage, alors que le réseau de silice est encore assez flexible, on observe un réalignement des domaines qui sont proches des interfaces avec ces dernières (c). Cette réorganisation se propage des interfaces vers le centre du film. En parallèle, la silice continue à se condenser, conduisant à une

rigidification progressive du réseau de silice. Il y a donc compétition entre le réalignement des domaines et la condensation de la silice. Si le film est assez fin, les domaines bien alignés peuvent se rejoindre au centre du film (d) ; mais si le film est trop épais ou si la solution initiale est trop condensée, une zone de domaines orientés aléatoirement persiste au centre du film, entre deux zones interfaciales texturées.

### **3.3 Influence de différents paramètres sur la structuration des dépôts de sols de silice à base de F127 par impression jet d'encre**

#### **3.3.1 Problématique spécifique de structuration liée aux empilements**

Le mécanisme décrit précédemment rend compte de la structuration de films minces réalisés par dip coating. Or dans notre cas, nous sommes en présence d'empilements de plusieurs gouttes de sol, ce qui peut entraîner certaines perturbations du mécanisme de structuration des différentes couches. Tout d'abord, il est nécessaire de respecter un temps suffisant entre le dépôt de deux gouttes successives afin de permettre à la première couche d'atteindre le meilleur état de structuration possible et au réseau de silice de se rigidifier avant le dépôt de la goutte suivante, pour ne pas détruire l'organisation structurale formée. D'autre part, le temps entre deux dépôts devra permettre de limiter le stockage de la phase volatile dans l'empilement. En effet, le mécanisme E.I.S.A. étant basé sur l'évaporation de cette phase volatile, l'organisation des molécules de tensioactif et leur auto-assemblage avec les oligomères de silice ne débute que lorsque l'éthanol, dans notre cas, est éliminé. Aussi, l'empilement successif de plusieurs gouttes de solution introduisant une quantité supplémentaire de phase volatile à chaque dépôt, ceci peut venir perturber la structuration des couches supérieures, voire détruire une partie de la structuration des couches inférieures. Enfin, on a vu que l'humidité relative peut influencer la nature de la structure formée au sein d'un film mésostructuré<sup>24,31,34</sup> (§ A-1.2.3.2.7.) ; dans le cas d'un empilement, la quantité d'eau présente dans l'atmosphère ambiante peut non seulement influencer la nature de la structuration en modifiant la vitesse de condensation des oligomères de silice, mais aussi freiner l'évaporation des phases volatiles et ainsi gêner l'organisation.

Différents paramètres ont donc été modifiés lors de la réalisation de réseaux de microplots à partir d'un sol de formulation  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ , afin d'en étudier l'influence sur la structuration du matériau obtenu : il s'agit du nombre de couches déposées constituant le microplot, du délai respecté entre deux dépôts successifs et enfin de l'humidité relative de l'air ambiant du laboratoire de fabrication.

### 3.3.2 Structuration de réseaux de microplots monocouches

Dans un premier temps, la solution est éjectée sur une seule couche, les dépôts étant régulièrement espacés de 200  $\mu\text{m}$  dans les deux directions X et Y. Après impact de la goutte sur le substrat, on obtient des dépôts très homogènes en terme de morphologie, dont le diamètre est de 150  $\mu\text{m}$  (figure B-34).

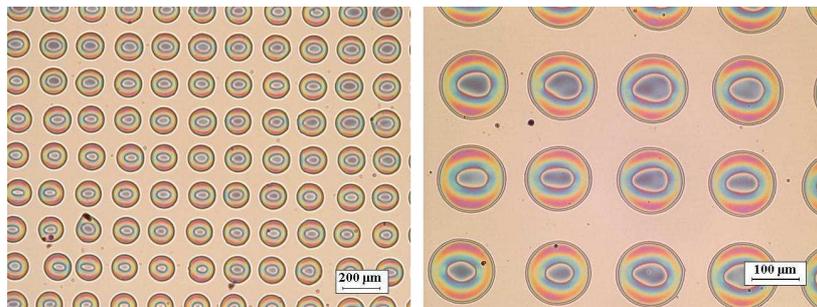


Fig.B-34 : Micrographies optiques de réseaux de microplots monocouches espacés de 200  $\mu\text{m}$  réalisés à partir de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  vieillie 4 jours (buses de type I).

L'échantillon, une fois traité à 130°C, a été caractérisé par diffraction des rayons X Bragg-Brentano en géométrie  $\theta$ -2 $\theta$  (figure B-35).

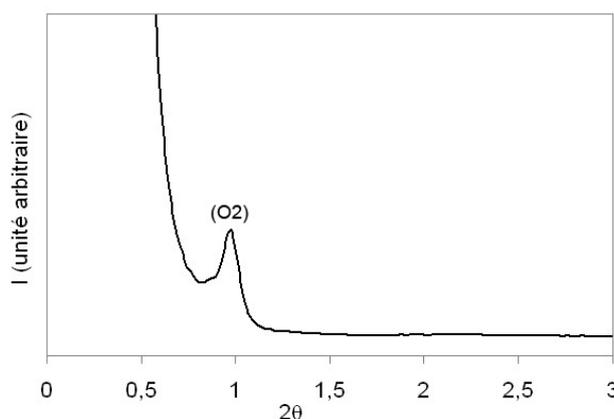


Fig. B-35 : Diagramme DRX d'un réseau de dépôts monocouches réalisé à partir de la formulation  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  vieillie 4 jours (buses type I) et traité à 130°C.

Le montage Bragg-Brentano en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  ne permet de détecter que les plans parallèles au substrat. Si on se base sur les travaux antérieurs réalisés sur des films minces mésoporeux de formulation voisine, Klotz et al. ont montré que ceux-ci présentent une structuration hexagonale 2D qui, après traitement thermique à  $160^\circ\text{C}$ , se contracte suivant la direction perpendiculaire au substrat pour donner une structure de type rectangulaire centrée<sup>21,193</sup> (figure B-36).

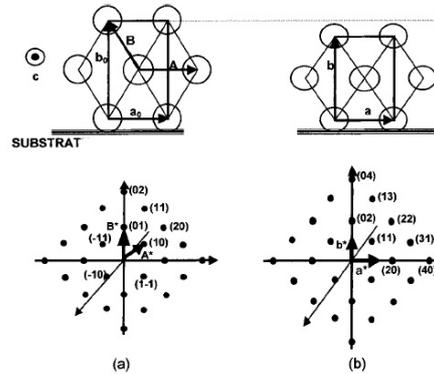


Fig. B-36 : Représentation schématique des réseaux réels et réciproques correspondant aux structures bidimensionnelles (a) hexagonale 2D et (b) rectangulaire centrée<sup>193</sup>.

Le pic obtenu sur le diagramme de la figure B-35 correspondrait donc au pic 02 de la structure rectangulaire centrée. **On en déduit une distance interplanaire (égale à 9 nm) pour un réseau de dépôts monocouches réalisé par impression jet d'encre à partir d'une solution  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , ce qui conduit à un paramètre b de 18 nm.** Cette valeur est très proche de celle obtenue par Grosso et al.<sup>21</sup> pour des films minces réalisés par dip coating à partir de sols de formulation similaire puisqu'ils obtiennent un paramètre b de 17,8 nm, après traitement thermique à  $160^\circ\text{C}$  (contre  $130^\circ\text{C}$  dans notre cas).

Afin de caractériser le degré de structuration de ces dépôts, un échantillon a été étudié par diffraction des rayons X sous incidence rasante (GISAXS – Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) par rayonnement synchrotron. Le cliché obtenu est présenté à la figure B-37.

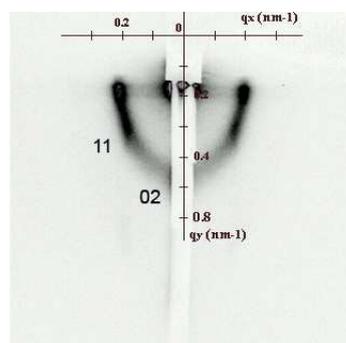


Fig. B-37 : Cliché GISAXS d'un réseau de dépôts monocouches réalisés à partir de la solution  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 4 jours et traité à  $130^\circ\text{C}$  (buses type I).

Lors de la mesure, une bande d'aluminium a été placée devant le détecteur afin de le protéger du faisceau direct, qu'on peut toutefois apercevoir le long de l'axe  $q_y$  ( $\approx 0,2 \text{ mm}^{-1}$ ). Le signal diffracté obtenu est intense, signe d'une organisation non négligeable. L'intensité récupérée sur le détecteur est en effet bien supérieure à celle obtenue précédemment dans le cas de dépôts réalisés à partir de sols utilisant le CTAB comme agent texturant.

L'échantillon monocouche caractérisé ayant subi au préalable un traitement thermique à  $130^\circ\text{C}$  afin de consolider le réseau de silice, les taches de diffraction du cliché GISAXS de la figure B-37 sont indexées dans le système rectangulaire centré : on peut ainsi observer la tache 02 (légèrement visible derrière la bande protectrice d'aluminium) ainsi que la tache 11. Par ailleurs, les taches situées de part et d'autre du signal du faisceau direct\* ne correspondent pas à des taches de diffraction, mais se révèlent être des taches de réflexion du faisceau direct ; en effet, l'échantillon a été bougé sous le faisceau incident pendant la mesure et la position de ces deux taches a alors été également modifiée, ce qui n'aurait pas été le cas en présence de taches de diffraction. Le cliché obtenu à la figure B-37 correspond donc bien à une structure rectangulaire centrée. **Néanmoins, la présence d'un anneau de diffraction relativement prononcé associée à des taches de diffraction diffuses indique que la texturation des microplots n'est pas complète.**

Il semble que le mécanisme de structuration décrit au paragraphe 3.2 n'a pas eu lieu dans son intégralité : le réaligement des domaines a débuté (on observe bien un début de texturation par la présence des taches de diffraction) mais il reste encore une quantité non négligeable de domaines dont l'orientation est aléatoire et l'organisation du matériau incomplète (caractérisation de l'anneau de diffraction). La rigidification du réseau de silice s'est probablement terminée pendant l'étape c du mécanisme de structuration (figure B-33), avant que les domaines hexagonaux n'aient pu se réaligner dans toute l'épaisseur du dépôt, à cause d'une épaisseur trop importante ou d'un état de condensation du sol trop avancé.

### **3.3.3 Influence du nombre de couches des microplots sur leur structuration**

Les réseaux de dépôts monocouches réalisés par impression jet d'encre à partir de la solution  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  présentent une organisation de leur porosité. Cependant, l'objectif de cette étude étant

---

\* Ces taches sont bien séparées de celles indexées 11 sur la figure B-36 : c'est le réglage du contraste de l'image qui entraîne leur union sur cette figure.

de réaliser des dépôts tridimensionnels mésostructurés, nous avons donc étudié l'influence du nombre de couches des microplots sur leur structuration. Pour cela, plusieurs réseaux de plots ont été réalisés avec un nombre de couches variable (5, 25 et 80 couches). Les écarts entre les plots ont également été ajustés en fonction du nombre de couches constituant le dépôt : pour 5 et 25 couches, l'écart entre les plots a été fixé à 250  $\mu\text{m}$  ; il est de 400  $\mu\text{m}$  pour les échantillons de 80 couches. Enfin, le temps de séchage entre deux couches successives est de 5 minutes dans tous les cas.

Un exemple des réseaux de microplots obtenus est présenté à la figure B-38.

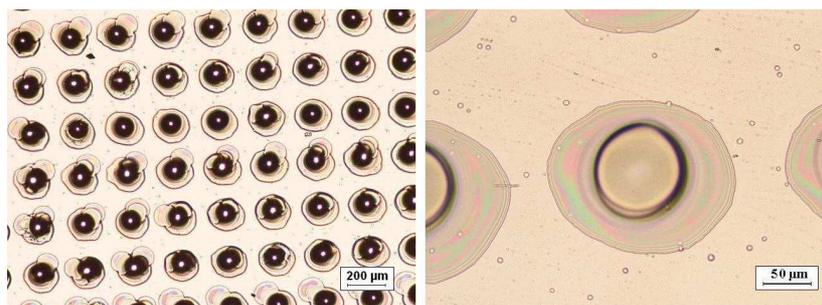


Fig. B-38 : Micrographies optiques d'un réseau de microplots de 25 couches réalisé à partir de la solution  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , vieillie 4 jours (buses de type I).

Les empilements réalisés à partir d'une solution  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  présentent une première couche très étalée ( $\varnothing \approx 200 \mu\text{m}$ ) qui résulte du très bon mouillage du substrat par la solution à cause du caractère hydrophile du substrat ainsi qu'à l'enrichissement en eau de la solution lors de l'évaporation de l'éthanol. Les couches ultérieures cependant présentent une bonne définition ( $\varnothing \approx 75 \mu\text{m}$ ) car elles sont déposées sur des couches dont le réseau de silice est condensé et ne possède donc plus beaucoup de groupements hydroxyles en surface, ce qui lui confère un caractère hydrophobe.

Les différents échantillons ont été analysés par DRX afin d'étudier l'influence de l'empilement des gouttes sur la structuration globale du réseau de microplots. Les diagrammes obtenus sont présentés à la figure B-39 et comparés à celui correspondant à un dépôt monocouche.

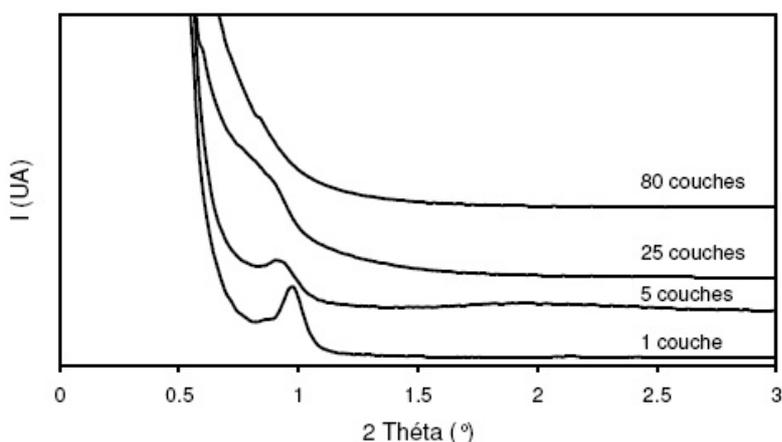


Fig. B-39 : Diagrammes DRX d'échantillons réalisés à partir de la solution  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 4 jours (buses type I) en fonction du nombre de couches constituant les microplots (1, 5, 25 et 80 couches), avec un temps de séchage de 5 minutes entre les couches et après traitement à 130°C.

Le pic de diffraction présent dans le cas d'un échantillon monocouche disparaît progressivement lorsque le nombre de couches de l'empilement augmente. **Pour une formulation du type  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , l'empilement de gouttes de solution induit donc une diminution de la texturation du réseau de pores par rapport aux interfaces.**

Ceci peut résulter du fait que pour un temps de séchage de 5 minutes entre chaque goutte, l'apport régulier d'éthanol à chaque dépôt contribue à :

- i) détruire la texturation des premières couches, puisque la texturation du dépôt est plus faible pour un échantillon de 25 couches par rapport à un échantillon de 5 couches ;
- ii) limiter la texturation des couches suivantes. En effet, l'accumulation progressive d'éthanol au cours de l'empilement freine son évaporation et par conséquent ralentit le mécanisme de structuration des couches supérieures.

Par ailleurs, on constate également sur les diagrammes de diffraction de la figure B-39 que le pic de diffraction enregistré se déplace vers des valeurs angulaires plus faibles pour les empilements comparativement au cas d'un dépôt monocouche, ce qui correspond à une dilatation de la structure du matériau. Cependant, cette dilatation de la structure ne dépend pas du nombre de couches déposées. Ainsi, si on considère que l'arrangement structural des pores reste du type rectangulaire centré quel que soit le nombre de couches qui constitue l'empilement, le paramètre  $b$  passe de 18 nm pour un échantillon monocouche à 19,6 nm pour un empilement de 5 couches, mais ne change pratiquement pas lorsqu'on considère un empilement de 25 couches ( $b = 19,8$  nm). Ce phénomène peut s'expliquer par le traitement thermique appliqué aux dépôts avant leur caractérisation par DRX : un échantillon monocouche possède une interaction beaucoup plus forte avec le substrat de silicium qu'un empilement multicouche, et subira donc une contraction anisotrope perpendiculaire à celui-ci plus importante que dans le cas d'un empilement. C'est pourquoi on observe un écart entre un dépôt monocouche et un échantillon de 5 couches, mais peu entre deux empilements de 5 et 25 couches.

### **3.3.4 Influence du délai entre deux gouttes successives sur la structuration des microplots**

Lors de la réalisation d'un film mince mésostructuré par dip coating ou d'un réseau de microplots monocouches par impression jet d'encre, la phase volatile peut s'évaporer complètement et donc permettre à la couche de se structurer. Ce n'est plus le cas dès qu'il s'agit de réaliser des objets tridimensionnels par empilement de gouttes successives de sol. Il est donc nécessaire de respecter

un délai entre le dépôt de deux couches successives (appelé temps de séchage) afin de pouvoir non seulement déposer une goutte sur une couche presque sèche afin qu'elle ne s'étale pas trop et ainsi garder une bonne définition du plot (contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de solutions à base de CTAB contenant de l'éthylène glycol – cf. § B-2.3.2.), mais aussi pour permettre à la couche inférieure de s'organiser avant d'introduire un nouvel apport d'éthanol avec la goutte suivante.

Nous avons donc réalisé par impression jet d'encre, à partir d'une solution de formulation  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ , des réseaux de plots de 5 couches, espacés de 250  $\mu\text{m}$  dans les deux directions X et Y, en faisant varier le temps de séchage de 1 à 5 minutes. Deux échantillons sont présentés à la figure B-40, après leur traitement thermique à 130°C (48h).

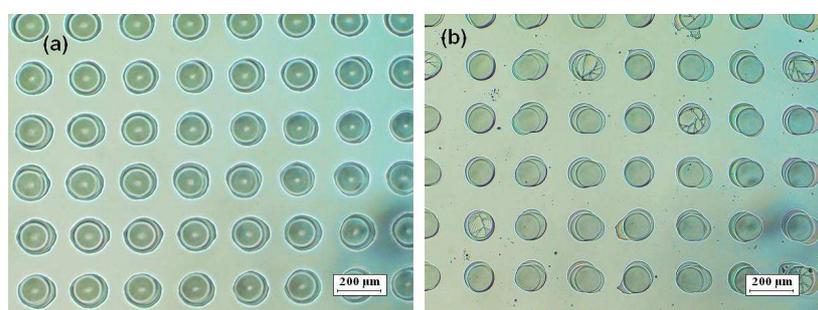


Fig. B-40 : Micrographies optiques de réseaux de microplots de 5 couches, avec (a)  $t_{\text{séchage}} = 1 \text{ min}$  et (b)  $t_{\text{séchage}} = 5 \text{ min}$ , réalisés à partir de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  vieillie 4 jours (buses type I).

Plusieurs différences apparaissent au niveau de la morphologie des dépôts, selon le temps de séchage appliqué. En effet, la définition des dépôts pour un temps entre couches de 5 minutes est meilleure que pour 1 minute : les plots ont un diamètre de 140  $\mu\text{m}$  dans le premier cas contre 165  $\mu\text{m}$  dans le second. Un temps de séchage de 1 minute n'est pas suffisant pour permettre à la goutte déposée de sécher avant le dépôt de la suivante, si bien que la taille de l'empilement est supérieure à celle d'un dépôt monocouche. Par contre, lorsque le temps de séchage est plus grand, la goutte déposée peut se solidifier davantage avant l'arrivée de la couche suivante, si bien que le diamètre de l'empilement est similaire à celui d'un dépôt monocouche. De plus, la forme du plot présente également des différences : alors que les dépôts correspondant à une minute entre les couches ont une allure de dôme sans différenciation entre les couches, ces dernières sont visibles distinctement lorsque le temps de séchage est allongé à 5 minutes.

Ces échantillons ont également été étudiés par DRX Bragg-Brentano en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  afin d'analyser l'influence du temps de séchage sur la structuration de l'empilement. Les diagrammes obtenus sont présentés à la figure B-41.

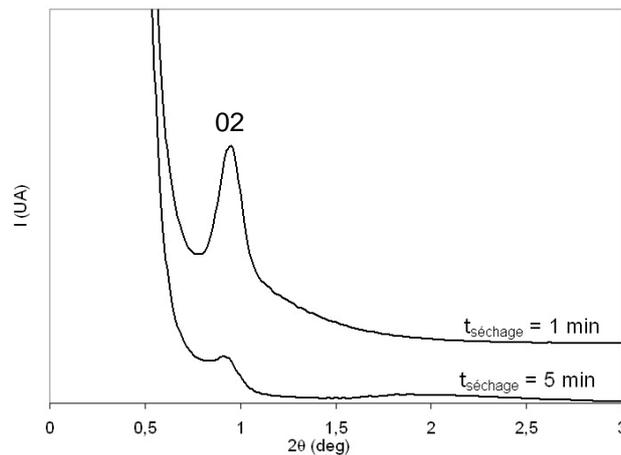


Fig. B-41 : Diagrammes DRX de réseaux de microplots de 5 couches réalisés à partir de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  vieillie 4 jours (buses type I), pour des temps de séchage différents (1 et 5 minutes) et traités à 130°C.

Le résultat obtenu est *a priori* surprenant : alors qu'on supposait qu'un temps de séchage important favoriserait une bonne organisation de la porosité dans le matériau, les diagrammes de diffraction présentés à la figure B-41 indiquent le résultat contraire. En effet, la texturation du réseau poreux dans le cas d'un empilement de 5 couches est meilleure pour un temps d'une minute entre chaque couche.

La mauvaise texturation de la porosité du matériau dans le cas d'empilements réalisés avec un temps de séchage élevé (5 minutes) peut s'expliquer de deux façons : dans le premier cas, un temps de séchage de 5 minutes n'est pas suffisant pour permettre à la couche de s'organiser totalement ; la goutte suivante est alors déposée avant que le mécanisme de structuration (décrit au § B-3.2.) ne soit complètement terminé, si bien que seule une partie de la couche est texturée et donne un signal en DRX. L'autre possibilité est qu'un temps de séchage de 5 minutes est suffisant pour permettre à la couche de s'organiser, mais l'arrivée d'une goutte de solution sur cette couche, et donc la réintroduction d'éthanol dans cette dernière détruit en partie la structuration déjà établie ; l'accumulation de la phase volatile dans les couches inférieures gêne ainsi son évaporation et donc l'organisation de la porosité.

Concernant la bonne structuration relative de l'empilement correspondant à une minute de temps de séchage entre deux couches successives, elle peut s'expliquer par le fait que ce délai est trop court pour permettre à la couche inférieure de sécher avant le dépôt de la goutte suivante, si bien que l'empilement ne constitue en fait qu'une seule goutte formée par percolation des différentes gouttes. Ceci semble être confirmé par les observations microscopiques effectuées sur cet échantillon (cf. figure B-40), où la séparation entre les couches n'est pas visible, comme s'il ne s'agissait que d'une seule goutte. Le mécanisme de structuration de cette unique goutte ne débiterait qu'une fois

l'empilement terminé. En effet, l'image obtenue en microscopie électronique en transmission (figure B-42) indique qu'un microplot de 5 couches auquel on n'a imposé qu'une minute de délai entre chaque couche présente une texturation à partir du substrat, le reste du dépôt montrant une structuration de type vermiculaire. Cependant, la forte teneur en phase volatile ainsi que l'épaisseur du dépôt (environ 3  $\mu\text{m}$ ) contribuent à expliquer, au moins en partie, la faible épaisseur de la zone texturée (90 nm).

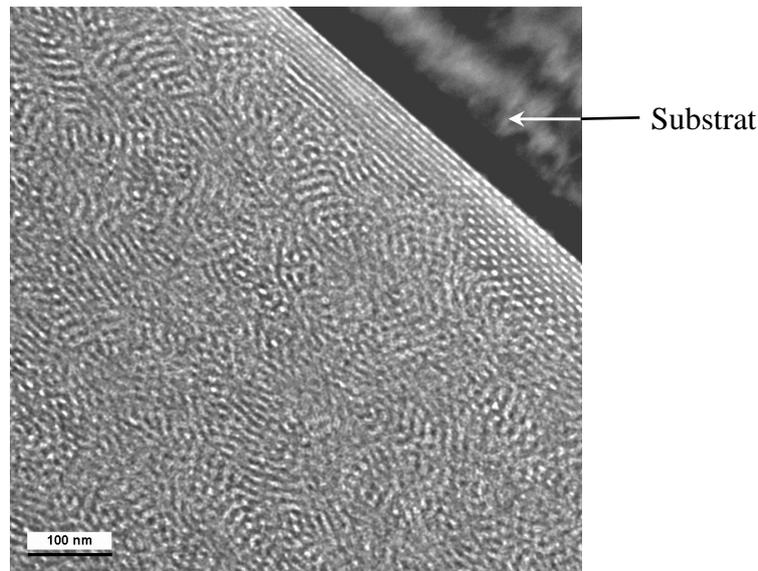


Fig. B-42 : Image de microscopie électronique en transmission (MET) de la section transverse d'un microplot de 5 couches ( $t_{\text{séchage}} = 1 \text{ min}$ ) réalisé à partir de la solution  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 4 jours (buses type I), et traité à 130°C.

### 3.3.5 Influence de l'humidité relative de l'air ambiant sur la structuration des microplots

Grosso et al. ont montré l'importance de l'humidité relative sur la nature de la structuration d'un film mince<sup>24,31,34</sup>. Nous avons donc fait varier ce paramètre afin d'étudier son influence sur la structuration de réseaux de microplots réalisés par impression jet d'encre. Plusieurs échantillons correspondant à des empilements de 5 couches, avec un temps de séchage entre les couches de 1 minute, ont été réalisés à partir de la solution  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 4 jours avec la tête d'impression de type I pour une humidité relative (HR) dans le laboratoire de 38% et de 50%. La caractérisation structurale des échantillons a ensuite été réalisée par DRX, après leur traitement thermique à 130°C (figure B-43).

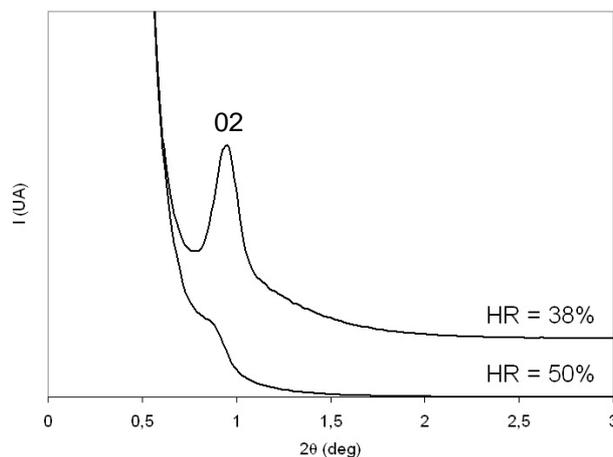


Fig. B-43 : Diagrammes DRX de réseaux de microplots de 5 couches, avec  $t_{\text{séchage}} = 1 \text{ min}$ , réalisés à partir de la solution  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 4 jours (buses type I) et traités à  $130^\circ\text{C}$ , pour des humidités relatives différentes (38% et 50%).

Cette caractérisation par DRX ne permet pas de déterminer si la structure de l'échantillon est modifiée suite à la variation d'humidité relative ; toutefois la structuration de l'empilement de 5 couches se dégrade significativement, pour la formulation  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , lorsque l'humidité relative de l'atmosphère ambiante augmente et passe de 38% à 50%. Cet effet peut être en partie lié à la problématique des empilements : l'augmentation de l'humidité relative pourrait, en effet, freiner l'évaporation des espèces volatiles et ainsi accentuer le phénomène de saturation des empilements en éthanol décrit précédemment. Aussi dans le cas d'un temps de séchage très court (1 min) conduisant à la condensation d'une seule goutte, l'augmentation de l'humidité relative générerait par conséquent le mécanisme d'organisation de la porosité. Dans le cas d'un temps de séchage plus long, l'augmentation de l'humidité relative renforcerait la dégradation de la texturation des couches inférieures. Par ailleurs, l'augmentation de l'humidité relative peut également contribuer à la diminution de la texturation de chacune des couches déposées du fait du ralentissement de la condensation du réseau inorganique<sup>36</sup>. En effet, si l'humidité relative est telle que les amas ne percolent pas, le mécanisme d'auto-assemblage et donc d'organisation de la porosité est limité.

**Suite à ces résultats, nous chercherons, dans la mesure du possible, pour la suite de cette étude à réaliser des empilements à des humidités relatives modérées, n'excédant pas les 40%.** Ceci constitue une contrainte sévère par rapport à d'autres études réalisées avec un système différent à base de CTAB sur des films minces mésoporeux pour lesquels une structuration de bonne qualité est obtenue jusqu'à 80% d'humidité<sup>28</sup>.

### 3.4 Bilan

L'ajustement de la teneur en agent structurant de type copolymère triblocs (Pluronic F127) et en éthanol d'une formulation destinée à l'obtention d'un matériau mésoporeux permet une bonne éjection de la solution correspondante pour la réalisation de réseaux de microplots. Les dépôts monocouches obtenus présentent, outre une morphologie régulière, une structuration de leur porosité du type rectangulaire centrée, qui résulte de l'écrasement de la structure hexagonale 2D perpendiculairement au substrat suite au traitement thermique de consolidation du réseau de silice.

Concernant les empilements réalisés à partir de la solution de formulation  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ , la structuration de ces dépôts se dégrade lorsque le nombre de couches augmente. L'accumulation d'éthanol apporté par les gouttes successives constituant l'empilement semble être à l'origine de cette dégradation : l'éthanol ajouté détruit en effet le début de structuration apparue au sein des premières couches et le ralentissement de son évaporation gêne le mécanisme de structuration des couches supérieures. Ce phénomène est de plus exacerbé par une forte humidité relative, ce qui nous contraint à élaborer les microplots avec une humidité relative inférieure à 40%.

Afin d'améliorer la structuration globale des empilements, à savoir limiter la dégradation de la structuration des premières couches et favoriser la structuration des couches supérieures, il est nécessaire dans un premier temps d'améliorer la structuration de chaque couche avant de déposer la goutte suivante. Pour cela, une solution envisageable est d'allonger le temps de rigidification du réseau de silice afin de laisser plus de temps aux micelles pour s'organiser au sein de la couche. Une alternative possible est de se baser sur les travaux de Falcaro et al.<sup>194,195</sup> qui ont montré que la condensation d'un sol hybride préparé par co-condensation de TEOS et de MTEOS (méthyltriéthoxysilane –  $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ ) est ralentie par rapport à un sol obtenu à partir de TEOS seul, ceci conduisant par conséquent à des films mieux organisés. Cette voie a par ailleurs pour second intérêt d'apporter une fonctionnalité supplémentaire au dépôt de silice. Aussi ces deux raisons nous ont-elles poussés à étudier cette alternative dans la troisième partie de ce manuscrit.



## **PARTIE C**

**Fonctionnalisation *in situ* de  
microplots de silice méso-organisée  
réalisés par impression jet d'encre**



# SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>GREFFAGE D'UN ORGANOSILANE HYDROPHOBE – SON ROLE DANS L'ORGANISATION DE LA POROSITE .....</b>	<b>137</b>
1.1	SITUATION DU SUJET .....	137
1.1.1	<i>Objectifs</i> .....	137
1.1.2	<i>Choix de l'organosilane utilisé</i> .....	138
1.2	AJUSTEMENT DE LA FORMULATION .....	140
1.2.1	<i>Protocole de préparation et caractérisation de la solution</i> .....	140
1.2.2	<i>Etude du vieillissement de la solution</i> .....	141
1.2.2.1	Caractérisation du degré de condensation du sol par RMN du <sup>29</sup> Si en phase liquide.....	141
1.2.2.2	Détermination de la taille des oligomères de silice par diffusion dynamique de la lumière .....	144
1.2.3	<i>Ejection de la solution Tf<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub></i> .....	147
1.3	INFLUENCE DU TFTS SUR LA STRUCTURATION DES DEPOTS.....	148
1.3.1	<i>Structuration de dépôts monocouches de silice fonctionnalisée par le TFTS</i> .....	148
1.3.1.1	Influence de l'ajout de TFTS sur la morphologie des dépôts monocouches.....	148
1.3.1.2	Influence de l'ajout de TFTS sur la structuration de dépôts monocouches.....	149
1.3.1.3	Proposition d'un mécanisme .....	154
1.3.2	<i>Structuration de dépôts tridimensionnels de silice fonctionnalisée par le TFTS</i> .....	155
1.3.2.1	Influence de l'ajout de TFTS sur la morphologie des empilements.....	156
1.3.2.2	Influence de l'ajout de TFTS sur la structuration des empilements.....	157
1.3.3	<i>Optimisation de la structuration des empilements de silice mésoporeuse fonctionnalisée</i> .....	158
1.3.3.1	Limitation de la dégradation de l'organisation des premières couches.....	159
1.3.3.2	Amélioration de la structuration des couches avant le dépôt des couches suivantes.....	166
1.4	LIBERATION DE LA POROSITE .....	171
1.4.1	<i>Extraction par lavage à l'éthanol au reflux</i> .....	171
1.4.2	<i>Décomposition par traitement thermique</i> .....	172
1.5	ETUDE DU CARACTERE HYDROPHOBE DES RESEAUX DE MICROPLOTS A BASE DE TFTS .....	174
1.5.1	<i>Les lois de Cassie et Wenzel</i> .....	175
1.5.2	<i>Influence de la micro-texture des microplots sur l'hydrophobie des dépôts réalisés par jet d'encre</i> .....	177
1.5.3	<i>Influence de la formulation du sol sur l'hydrophobie des dépôts réalisés par jet d'encre</i> .....	181
1.5.4	<i>Influence de la présence d'un revêtement de TFTS pur sur les dépôts réalisés par impression jet d'encre</i> 182	
1.6	BILAN.....	184
<b>2</b>	<b>AUTRES FONCTIONS TESTEES .....</b>	<b>186</b>
2.1	INTRODUCTION D'UN GROUPEMENT PHENYLE .....	186
2.1.1	<i>Ajustement de la formulation et éjection</i> .....	186
2.1.2	<i>Structuration des réseaux de microplots de silice fonctionnalisée par un groupement phényle</i> .....	188
2.2	INTRODUCTION D'UN GROUPEMENT THIOL .....	189
2.2.1	<i>Ajustement de la formulation et éjection</i> .....	189
2.2.2	<i>Structuration des réseaux de microplots de silice fonctionnalisée par un groupement thiol</i> .....	190
2.2.3	<i>Libération de la porosité par traitement thermique</i> .....	192
2.3	BILAN.....	195



# 1 GREFFAGE D'UN ORGANOSILANE HYDROPHOBE – SON ROLE DANS L'ORGANISATION DE LA POROSITE

## 1.1 Situation du sujet

### 1.1.1 Objectifs

Dans la partie précédente du manuscrit, nous nous sommes intéressés à la réalisation de dépôts de silice mésoporeuse organisée, ainsi qu'à l'influence de divers paramètres sur cette organisation afin de déterminer les conditions permettant d'obtenir des microplots avec la meilleure structuration possible. Le système de base utilisé (à partir de Pluronic F127) peut ainsi servir de référence pour élargir cette étude à la synthèse de nouveaux matériaux : des dépôts de silice organisée et fonctionnalisée par des groupements organiques<sup>196</sup>. La fonctionnalisation introduite peut conférer de nouvelles propriétés au matériau et ainsi élargir ses domaines d'application (cf. § A-1.3.). Ce type de matériau a été jusqu'à présent synthétisé sous forme de poudre<sup>55</sup> ou de film mince<sup>197</sup> ; Brinker et al.<sup>108</sup> ont également réalisé des dépôts monocouches fonctionnalisés par impression jet d'encre, tandis que dans notre cas nous chercherons à fonctionnaliser des dépôts tridimensionnels afin d'augmenter les surfaces d'échange et donc la sensibilité des dispositifs correspondants.

Nous avons vu dans la partie A de ce manuscrit qu'il existe plusieurs méthodes de fonctionnalisation. Dans le cas présent, nous n'utiliserons que la voie *in situ* (encore appelée « one pot ») pour plusieurs raisons :

- le groupement organique est ainsi lié de manière covalente au réseau de silice. Il sera réparti uniformément dans tout le matériau et pas seulement sur la périphérie des dépôts comme cela pourrait être le cas pour une fonctionnalisation post-synthèse par imprégnation.
- cette voie permet de maîtriser le taux de greffage du composé organique puisque, lors de l'évaporation de la phase volatile, l'organosilane réagit avec le TEOS par un mécanisme de co-condensation, si bien que la totalité du composé introduit dans la solution initiale se retrouve finalement dans le dépôt. Notons cependant que, par la voie *in situ*, la totalité des fonctions greffées n'est pas nécessairement accessible. Seule une caractérisation sur la partie

« active » du composé introduit, effectuée *a posteriori* de la fonctionnalisation des dépôts, nous renseignera sur ce point.

- des travaux antérieurs<sup>194,195</sup> menés par Falcaro et al. ont montré que l'introduction directe de l'organosilane dans la solution de précurseurs permet de retarder la rigidification du réseau inorganique et induit ainsi une meilleure structuration finale du matériau. Il est donc intéressant d'étudier le rôle de ce composé sur l'organisation de la porosité du dépôt, et donc son influence dans les différents mécanismes mis en jeu lors de l'obtention de plots de silice mésoporeux par empilements successifs de gouttes de sol.

- enfin, une telle approche est ici nécessaire puisque nous cherchons à obtenir à terme un réseau de microplots présentant chacun une fonctionnalité différente, ce qui n'est concevable que si cette fonction est introduite dès la réalisation du microplot. Il est en effet impossible d'envisager la multi-fonctionnalisation par imprégnation des plots situés sur un même substrat. Ce dernier aspect constitue l'atout majeur de la technique d'impression jet d'encre, permettant de déposer successivement sur un même substrat, grâce à un dispositif multibuses, des solutions dans lesquelles ont été incorporées des fonctions chimiques différentes.

Dans ce chapitre, d'une manière générale, nous chercherons à introduire un composé, comportant une fonction organique dans la formulation de base, afin d'apporter une fonctionnalité spécifique aux plots réalisés par impression jet d'encre. Cette nouvelle fonctionnalité, présentant des propriétés physico-chimiques différentes de celles du TEOS, est susceptible d'induire des modifications dans les interactions développées entre le précurseur inorganique et l'agent structurant pendant le mécanisme d'auto-assemblage, que nous nous attacherons à interpréter.

### 1.1.2 Choix de l'organosilane utilisé

Dans un premier temps, nous avons choisi d'introduire dans la formulation un organotrialkoxysilane  $R'-Si(OR)_3$ , pour la stabilité apportée par la liaison chimique covalente Si-C dans les conditions de synthèse par voie sol-gel. Par ailleurs, nous nous sommes limités à l'incorporation d'un précurseur comportant un seul groupement organique par atome de silicium car des études antérieures sur la réactivité des organosilanes révèlent qu'en milieu acide la vitesse d'hydrolyse augmente avec le nombre de groupements organiques<sup>1,198</sup>. Or une différence importante de réactivité vis-à-vis de l'eau entre les deux précurseurs de silice peut entraîner une séparation de phase à l'échelle macroscopique lors de la co-condensation des deux espèces.

Nous nous sommes en outre orientés vers l'ajout d'un organosilane hydrophobe. En effet, il s'agit d'un type de fonctionnalisation assez répandu, qui permet non seulement d'améliorer la résistance hydrothermale des matériaux ainsi obtenus, mais aussi de modifier leurs propriétés de surface<sup>59,199</sup>. Dans le cas de films minces de silice, la fonctionnalisation par un organosilane hydrophobe permet d'obtenir de faibles indices de réfraction, en évitant l'adsorption d'eau du fait de la grande quantité de silanols présents à sa surface, et concerne donc principalement des applications comme capteurs optiques ou des matériaux diélectriques à faible permittivité relative<sup>28,51,200</sup>. De plus, s'il est généralement difficile de déterminer où se situe le groupement fonctionnel dans le matériau final, l'utilisation d'une molécule hydrophobe peut laisser supposer une localisation dans le cœur également hydrophobe des assemblages micellaires<sup>26</sup>. Enfin, c'est un composé de ce type qui a été utilisé par Falcaro et al. pour améliorer la structuration de films<sup>194,195</sup>, aussi celui-ci était-il susceptible d'améliorer la structuration des réseaux de microplots de silice obtenus par impression jet d'encre.

Le choix de la nature de l'organosilane ajouté à la formulation de base repose sur des études antérieures menées par Brinker et al. sur la réalisation de dépôts discontinus mésostructurés fonctionnalisés<sup>108</sup>. En effet l'ajout de cet organosilane dans une formulation sol-gel classique a permis l'obtention, par impression jet d'encre, de dépôts monocouches dont la porosité est très bien organisée, comme le montre la figure C-1. Il s'agit du tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane (noté TFTS) dont la formule chimique est  $F_3C(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ , le caractère hydrophobe (mais également un caractère lipophile) étant apporté par le groupement perfluoré.

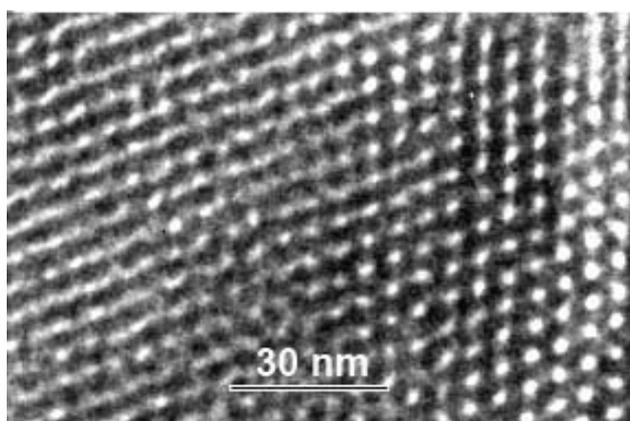


Fig. C-1 : Image de microscopie électronique en transmission (MET) d'un fragment de goutte d'une solution à base de TFTS déposée sur un substrat de silicium par impression jet d'encre<sup>108</sup>.

## 1.2 Ajustement de la formulation

Le composé hydrophobe (TFTS) a été introduit dans la formulation contenant le copolymère Pluronic F127 et utilisée dans la partie précédente, à savoir  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ . Dans un premier temps, il convenait de s'assurer que la solution ainsi obtenue après ajout de TFTS présentait une viscosité, une tension de surface et un paramètre d'éjection dans la gamme souhaitée pour permettre une éjection correcte du sol.

### 1.2.1 Protocole de préparation et caractérisation de la solution

Dans la littérature, l'ajout d'un agent de fonctionnalisation sous la forme d'un organotrialkoxysilane peut se faire selon deux voies possibles :

- dans le premier cas, l'organosilane vient en substitution partielle du TEOS<sup>67,201,202</sup> soit :  $(1-x) TEOS / x R'-Si(OR)_3$ . Cette méthode présente l'avantage de conserver le nombre de moles de silicium constant.
- dans le second cas, l'organosilane est ajouté en plus du TEOS, ce qui augmente la quantité globale de silicium dans la solution<sup>51,194,195,203-205</sup>.

Dans notre cas, nous nous sommes basés sur les travaux de Brinker et al.<sup>51,108</sup> qui ont utilisé la seconde méthode. Nous avons donc introduit 5 mol% de TFTS dans la formulation de base présentée dans la partie B de ce manuscrit (soit  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ ). Dans le protocole de préparation de la solution décrit au paragraphe B-1.2.2., l'organosilane est introduit juste après le TEOS, et avant l'éthanol.

Par ailleurs, au cours de cette étude, plusieurs taux de TFTS seront testés dans la formulation sans dépasser les 10 mol%. Cette valeur reste inférieure à la valeur critique trouvée dans la littérature : en effet, il a été montré que les films minces ne sont plus structurés dès que le sol initial contient plus de 20-25 mol% d'organosilane<sup>65,68-71</sup>. Des teneurs supérieures en organosilane permettant de conserver une mésostructuration des films ont pu être atteintes, mais dans le cas d'une synthèse en deux étapes<sup>28</sup> : l'organosilane est alors introduit au dernier moment, dans un sol de silice déjà condensé.

Avant de débiter la réalisation de microplots par impression jet d'encre, il est nécessaire de vérifier que la formulation retenue est compatible avec le procédé en termes de viscosité, tension de surface

et rapport d'éjection. Ainsi, une solution est préparée afin de mesurer ces différentes caractéristiques ; sa composition molaire est la suivante : TEOS/TFTS/F127/H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>/éthanol = 1/0,05/0,006/5/20. Par la suite, elle sera notée TTF<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>. Les valeurs de viscosité et tension de surface mesurées pour cette solution sont présentées dans le tableau C-1 et comparées avec celles obtenues précédemment pour la solution TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub> ne contenant pas de TFTS.

	TF <sub>0,006</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>20</sub>	TTF <sub>0,05</sub> F <sub>0,006</sub> E <sub>5</sub> Et <sub>20</sub>	Valeurs souhaitées
TFTS/TEOS	0	0,05	
η (mPa.s)	4,8	4,8	5-20
γ (mN/m)	22,8	22,7	30-35
$(Re/\sqrt{We})_{Type I}$	4,98	5,00	1-10
$(Re/\sqrt{We})_{Type II}$	4,63	4,65	

Tableau C-1 : Propriétés physico-chimiques de solutions en fonction du taux de TFTS introduit.

L'ajout de 5 mol% de TFTS ne modifie pas les valeurs de viscosité et de tension de surface de la solution de base ; on reste à la limite de la gamme attendue en ce qui concerne la viscosité, mais la tension de surface reste bien inférieure aux valeurs requises par le fournisseur des têtes d'impression. Toutefois, l'éjection de la solution TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub> s'est correctement déroulée, comme nous l'avons déjà constaté dans la partie précédente, ce qui laisse à penser que ce paramètre n'est pas primordial pour aboutir à une bonne éjection de la solution, contrairement au rapport d'éjection qui reste quant à lui dans la gamme désirée, quel que soit le modèle de tête d'impression considéré.

Avant d'envisager l'éjection d'un sol de cette formulation, il est nécessaire d'étudier l'évolution de sa condensation, non seulement afin de déterminer le temps de vieillissement optimum de la solution, au regard de l'organisation de la porosité, mais aussi pour analyser l'influence potentielle de l'ajout de l'organosilane hydrophobe sur la condensation du sol.

## 1.2.2 Etude du vieillissement de la solution

### 1.2.2.1 Caractérisation du degré de condensation du sol par RMN du <sup>29</sup>Si en phase liquide

Le vieillissement de la solution de formulation TTF<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>, c'est-à-dire l'évolution de l'état de condensation des oligomères de silice avec le temps, a été étudiée par RMN du <sup>29</sup>Si en phase liquide : une fois la solution préparée, des prélèvements de solution sont effectués et analysés à

différents temps de vieillissement, compris entre 10 minutes et 4 jours. L'évolution est globalement similaire à celle obtenue en l'absence de TFTS pour la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  (cf. figure B-30), comme le montre la figure C-2.

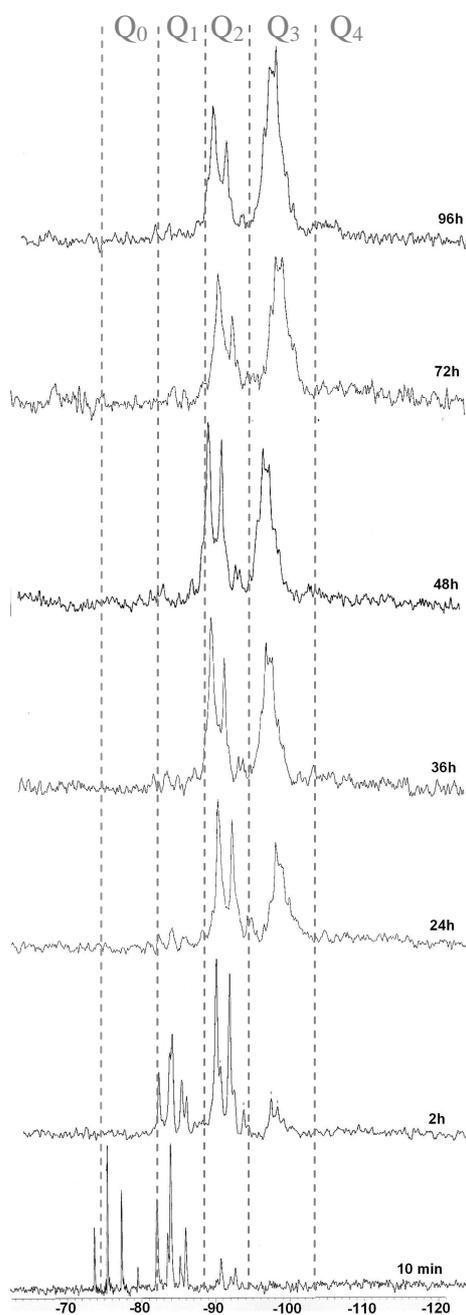


Fig. C-2 : Etude du vieillissement d'une solution  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  par RMN liquide du  $^{29}Si$ .

Par ailleurs, afin de comparer directement l'évolution de la condensation de la solution  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  par rapport à celle de la solution ne contenant pas d'agent de fonctionnalisation (TFTS), les variations des teneurs en espèces  $Q_2$  et  $Q_3$ , normalisées à 100% ont été reportées en fonction du temps de vieillissement de la solution sur la figure C-3.

L'hydrolyse du TEOS est toujours très rapide, comme le dénote la présence de 4 pics dans le domaine de l'espèce  $Q_0$  ( $-70 < \delta < -81$  ppm) et correspondant au TEOS une à quatre fois hydrolysé, c'est-à-dire aux entités  $Si(OC_2H_5)_3(OH)$  (-79 ppm),  $Si(OC_2H_5)_2(OH)_2$  (-77 ppm),  $Si(OC_2H_5)(OH)_3$  (-75 ppm) et  $Si(OH)_4$  (-73 ppm). En parallèle, la condensation débute également rapidement puisque des espèces  $Q_2$  apparaissent aussi dans les 10 premières minutes qui suivent la préparation de la solution.

La condensation des oligomères est par ailleurs marquée par l'apparition d'espèces  $Q_3$  dès un vieillissement de 2h et la disparition de pratiquement toutes les espèces  $Q_1$  au-delà de 24h. Pour la suite, l'évolution est la même que celle observée précédemment pour la solution ne contenant pas de TFTS : augmentation progressive des espèces  $Q_3$  et diminution de la quantité d'espèces  $Q_2$ . De même que dans le cas de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ , les oligomères très condensés  $Q_4$  n'apparaissent pas, probablement parce qu'ils ont été éliminés avec la bosse du verre, lors de l'application de l'écho de spin au cours du protocole.

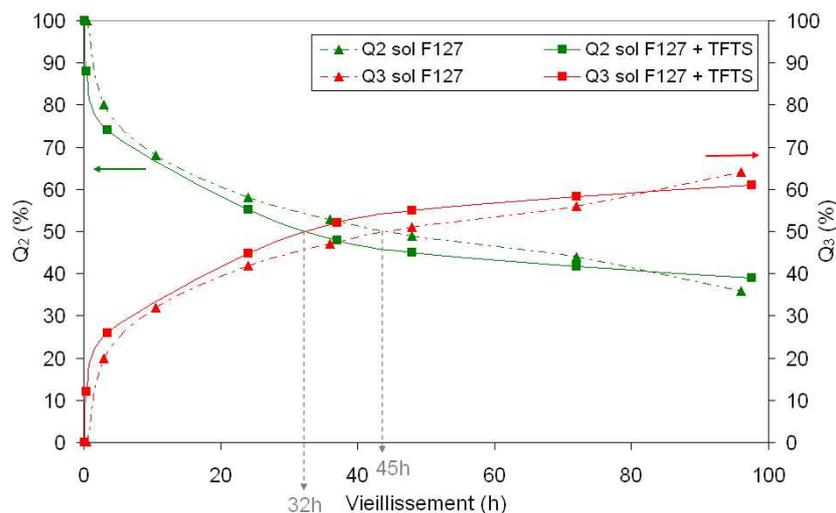


Fig. C-3 : Variation des espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  (somme normalisée à 100%) au cours du temps pour les solutions  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  et  $TTF_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ .

L'introduction du TFTS dans la solution semble accélérer la condensation des oligomères de silice : les espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  se retrouvent en quantités similaires après un peu plus de 30h de vieillissement dans le cas d'une solution contenant 5 mol% de TFTS, alors qu'il faut plus de 45h pour parvenir au même résultat en l'absence de l'organosilane hydrophobe.

L'accélération de la condensation du sol lors de l'ajout de TFTS est due à l'augmentation de la teneur en silicium dans la solution initiale : en effet, dans notre cas, l'organosilane n'est pas introduit en substitution du TEOS mais en plus de celui-ci, si bien que le TFTS apporte des atomes de silicium qui, grâce à la co-condensation avec le TEOS, participent à l'accélération de la condensation de la solution.

Cependant, pour pouvoir participer à la co-condensation, il est nécessaire que le TFTS soit sous forme hydrolysée, ce qui s'avère être le cas pour la solution  $TTF_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  puisque le spectre RMN  $^{29}Si$  en phase liquide obtenu après 30 minutes de vieillissement de cette solution montre la présence d'espèces T ( $R'Si(OSi)_m(OH)_{3-m}$ ,  $1 \leq m \leq 3$ ) correspondant aux espèces hydrolysées plus ou moins condensées de l'organotrialkoxysilane (TFTS) (cf. figure C-4).

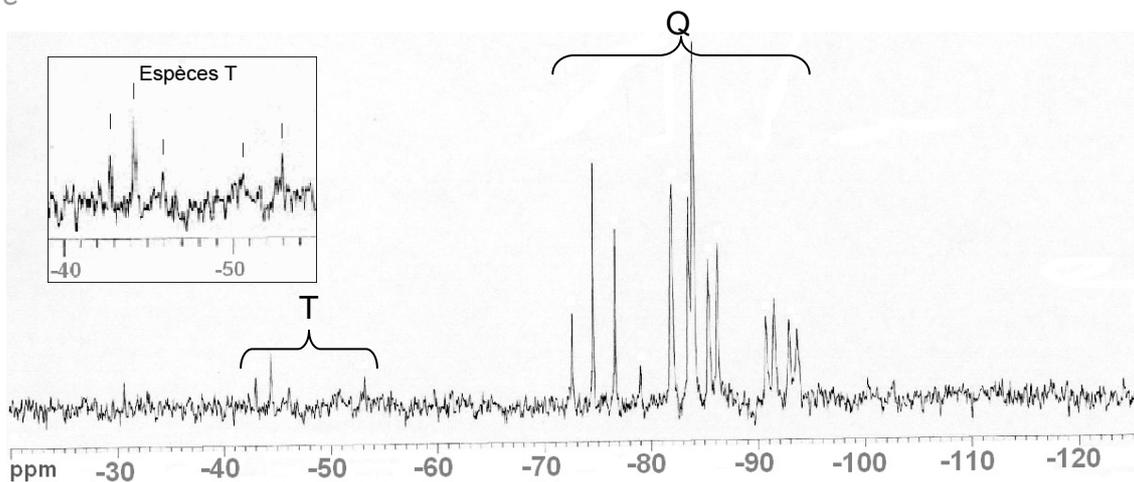


Fig. C-4 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide de la solution  $\text{TTF}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  après 30 minutes de vieillissement, faisant apparaître les espèces T ( $-43 < \delta < -53$  ppm) dues à l'organosilane (TFTS) et les espèces Q ( $-73 < \delta < -93$  ppm) dues au TEOS.

### 1.2.2.2 Détermination de la taille des oligomères de silice par diffusion dynamique de la lumière

En complément de l'étude par RMN du  $^{29}\text{Si}$ , nous avons cherché à caractériser le vieillissement de la solution en terme de taille des oligomères, afin de comprendre l'incidence de l'ajout de l'organosilane hydrophobe (TFTS) sur la maturation des sols. Cette étude a également pour but de déterminer la taille d'oligomères permettant une bonne organisation ultérieure autour des molécules de tensioactif lors de l'auto-assemblage. Nous rappelons en effet qu'une taille trop faible des oligomères de silice limitera leur percolation tandis que s'ils sont trop gros, ils risquent non seulement de gêner l'organisation des micelles de tensioactif, mais aussi dans notre cas de boucher les buses de la tête d'impression lors de l'éjection de la solution.

Pour parvenir à mesurer la taille des oligomères de silice au cours du vieillissement de la solution, nous avons fait appel à une technique de diffusion dynamique de la lumière (Annexe 7). La figure C-5 résume le principe de cette technique : la solution à analyser, contenue dans une cellule de mesure (5mL), est irradiée par un faisceau laser ; le rayonnement diffusé est ensuite recueilli par un détecteur placé à  $90^\circ$  par rapport au faisceau transmis, et les informations recueillies par ordinateur sont alors traitées par un corrélateur afin d'obtenir une distribution en taille des oligomères de la solution à un instant  $t$ , ce qui par conséquent nous permet d'en extraire une taille moyenne.

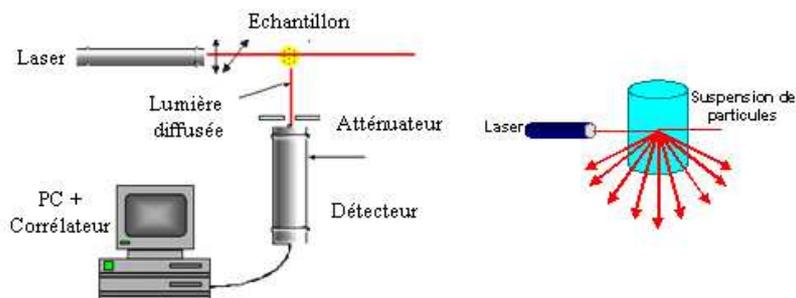


Fig. C-5 : Schéma de principe du banc de mesure de diffusion dynamique de la lumière.

Afin d'étudier l'influence de l'ajout de TFTS dans la formulation sur la vitesse de condensation de cette dernière, deux solutions ont été préparées : l'une ne contenant pas d'agent hydrophobe (formulation  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ ) et l'autre contenant 5 mol% de TFTS (formulation  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ ). Plusieurs prélèvements ont été effectués afin de caractériser ces deux solutions à différents temps de vieillissement (24h, 48h, 72h et 96h). Les résultats de ces mesures sont présentés à la figure C-6.

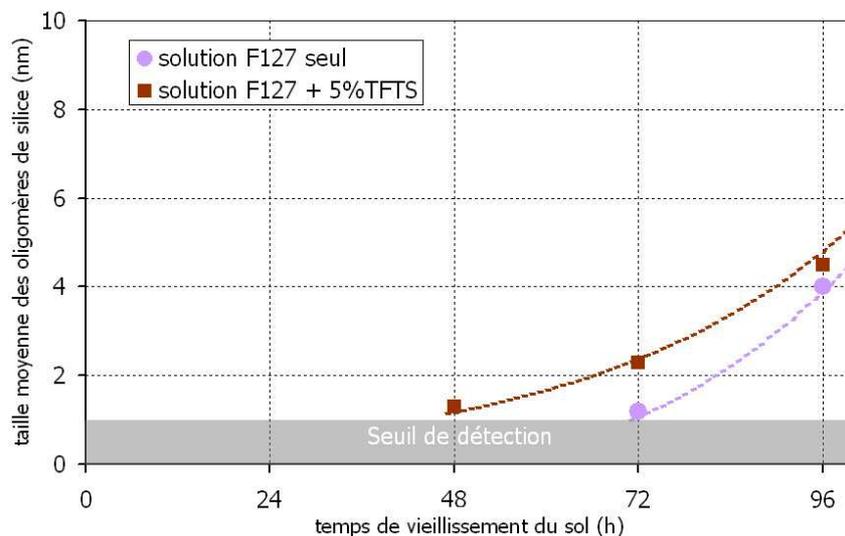


Fig. C-6 : Evolution de la taille moyenne des oligomères de silice en fonction du temps de vieillissement des solutions selon la quantité de TFTS ajoutée (0 et 5 mol%).

Pour un vieillissement de la solution inférieur ou égal à 24h, les tailles d'oligomères sont inférieures au seuil de détection du dispositif : aucune taille moyenne n'a pu être déterminée, et ce quelle que soit la formulation étudiée (avec ou sans TFTS). Deux jours après la préparation du sol (48h), des oligomères commencent à être détectés uniquement dans la solution contenant 5 mol% de TFTS, tandis que la taille des oligomères de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  reste inférieure au seuil de détection de l'appareillage. Cette disparité de taille des oligomères pour des solutions avec ou sans TFTS à 48h de vieillissement confirme les résultats obtenus par RMN  $^{29}Si$  en phase liquide, pour lesquels la teneur en espèces  $Q_3$  [ $Si(OSi)_3(OH)$ ] est supérieure pour une solution comportant 5 mol% de TFTS par rapport à la même solution qui n'en contient pas (cf. figure C-3). Par ailleurs, on peut noter

d'après la figure C-6 que la disparité de taille des oligomères entre les deux formulations diminue pour des temps de vieillissement élevés (96h), ce qui confirme également les résultats obtenus en RMN.

On peut ainsi supposer qu'après un faible temps de vieillissement se crée un « pseudo-tensioactif » à partir du TFTS, grâce à la condensation d'entités de silice issues du TEOS au bout de chaque groupement hydrolysé de l'organosilane, et qui constituent la partie hydrophile de la « molécule », tandis que le groupement R' ( $F_3C(CF_2)_5CH_2CH_2$ ) du TFTS constitue la partie hydrophobe (figure C-7). Ces « tensioactifs » auraient alors tendance à se regrouper plus facilement (et donc à être localement plus concentrés, ce qui accélère le mécanisme de condensation), au moins tant que les chaînes de silice ne sont pas trop longues au bout du TFTS. Cela peut expliquer l'existence d'espèces plus grosses à faible temps de vieillissement en présence de TFTS dans la solution. Pour des temps de vieillissement plus importants, les chaînes de silice grandissent et la condensation des oligomères hybrides redevient alors proche de celle des oligomères de silice issus du TEOS, si bien que l'écart de taille entre les deux solutions étudiées diminue.

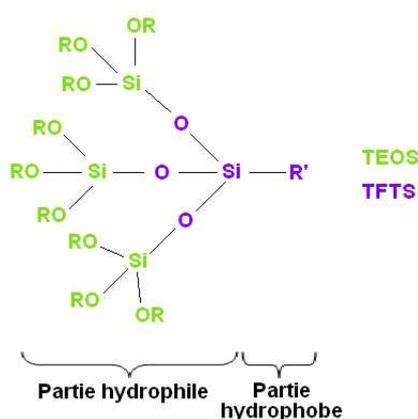


Fig. C-7 : Schéma représentant le « pseudo-tensioactif » résultant de la condensation entre le TEOS (en vert) et le TFTS (en violet) ; R = H ou  $C_2H_5$ .

Ainsi, en conclusion, **les études en RMN du  $^{29}Si$  en phase liquide et en diffusion de la lumière montrent que l'ajout de 5 mol% de TFTS dans la formulation TEOS + F127 accélère la cinétique de condensation**, de telle sorte que le degré de condensation des solutions comportant un ajout de TFTS est plus important à 48h que celui de la formulation de base TEOS + F127, mais similaire pour des temps plus longs (96h). Aussi dans notre cas, l'ajout de 5 mol% de TFTS ne conduit pas à un ralentissement de la condensation, contrairement à ce qui a été observé par Falcaro et al.<sup>194,195</sup> dans un système TEOS + MTEOS.

Dans un souci de comparaison avec les résultats obtenus pour la formulation de base sans TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>, la solution contenant 5 mol% de TF<sub>0,05</sub> sera éjectée après 4 jours de vieillissement afin d'étudier **l'incidence de l'ajout de TF<sub>0,05</sub> sur la structuration des dépôts**. Dans une seconde étape, des tests seront également effectués à partir de solutions contenant 5 mol% de TF<sub>0,05</sub> et vieilles pendant 48h, afin d'étudier **l'incidence du temps de vieillissement sur la structuration des dépôts**.

### 1.2.3 Ejection de la solution TF<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>

Une nouvelle fois, la réalisation de microplots de silice à partir d'un sol de formulation TF<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub> doit être précédée d'un test d'éjection afin de vérifier que cette dernière se déroule correctement, mais aussi pour déterminer si l'ajout du TF<sub>0,05</sub> hydrophobe modifie l'éjection de la solution malgré les faibles différences entre les valeurs de viscosité et de tension de surface des deux formulations (avec ou sans TF<sub>0,05</sub>). La figure C-8 illustre l'éjection d'un sol contenant 5 mol% de TF<sub>0,05</sub> par des buses de type I.

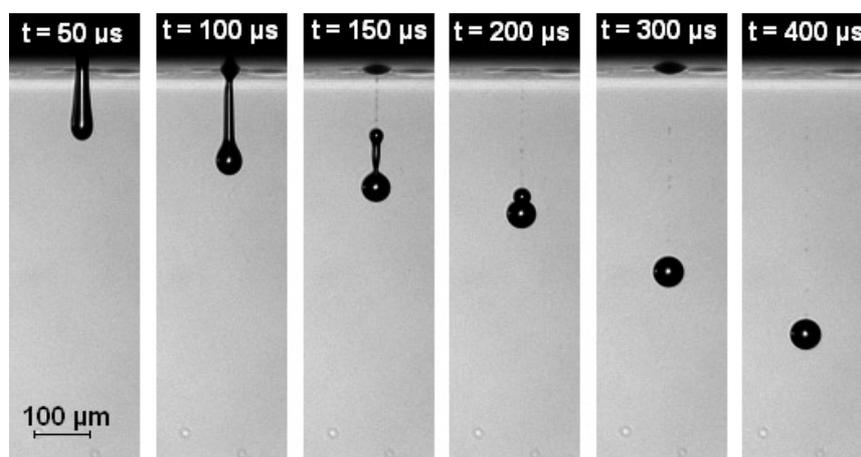


Fig. C-8 : Ejection de la solution TF<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub> par les buses de type I (pulse de sollicitation : T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub>/U/f = 13/1,5/2/70/200).

Malgré les valeurs toujours faibles de la viscosité, et surtout de la tension de surface, on observe une éjection correcte de cette solution. On ne note pas de modification particulière par rapport à l'éjection de la solution ne contenant pas d'agent hydrophobe. En faisant varier le pulse de sollicitation nous obtenons, pour une solution de formulation TF<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub> éjectée à travers les buses de type I, **des gouttes comprises entre 56 et 61 μm de diamètre (92 < volume < 119 pL) et dont la vitesse varie entre 0,5 et 1,5 m/s.**

Une fois l'éjection validée, on peut envisager la réalisation de microplots de silice, afin d'étudier l'influence de l'organosilane hydrophobe sur l'organisation de la porosité des dépôts élaborés par impression jet d'encre.

## 1.3 Influence du TFTS sur la structuration des dépôts

Nous avons vu précédemment que le TFTS accélère la condensation des oligomères de silice. Le but de cette partie est donc d'étudier l'influence du TFTS sur l'organisation de la porosité lors du mécanisme d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation. Nous nous intéresserons dans un premier temps à la structuration de dépôts monocouches avant de nous intéresser aux dépôts tridimensionnels. Nous comparerons les résultats obtenus en fonction de la présence ou non de TFTS, puis nous chercherons à optimiser les conditions de dépôt afin d'obtenir la meilleure organisation possible au sein des empilements ainsi fonctionnalisés.

### 1.3.1 Structuration de dépôts monocouches de silice fonctionnalisée par le TFTS

#### 1.3.1.1 Influence de l'ajout de TFTS sur la morphologie des dépôts monocouches

Des réseaux de dépôts monocouches ont été réalisés par impression jet d'encre avec la tête d'impression de type I sur un substrat de silicium à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , vieillie 4 jours à température ambiante. Ces dépôts, espacés de 200  $\mu\text{m}$  dans les deux directions X et Y, sont présentés figure C-9 et comparés avec un échantillon similaire réalisé à partir d'une solution de formulation  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , ne contenant pas de TFTS, vieillie 4 jours.

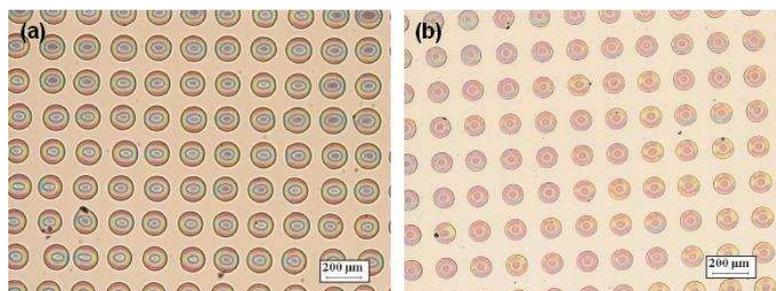


Fig. C-9 : Micrographies optiques de dépôts monocouches espacés de 200  $\mu\text{m}$  réalisés avec les solutions (a)  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  ( $E_c = 53 \text{ pJ}$ ) et (b)  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  ( $E_c = 63 \text{ pJ}$ ) vieilles 96h (buses de type I).

L'ajout de l'organosilane hydrophobe améliore la morphologie des dépôts monocouches : les dépôts obtenus sont plus réguliers en terme de forme (parfaitement circulaire) et de taille. En effet, les dépôts étant réalisés sur un substrat de silicium qui comporte une couche de silice hydrophile en surface, **l'ajout d'un composé hydrophobe dans la formulation permet d'obtenir un réseau régulier de microplots circulaires présentant une meilleure définition** : celle-ci passe de 150  $\mu\text{m}$  pour des dépôts réalisés à partir d'une solution ne contenant pas de TFTS à 130  $\mu\text{m}$  pour des dépôts issus d'un sol dans lequel 5 mol% de TFTS ont été ajoutés, alors que l'énergie cinétique de la goutte éjectée est dans ce dernier cas plus importante.

### 1.3.1.2 Influence de l'ajout de TFTS sur la structuration de dépôts monocouches

Dans un premier temps, nous avons voulu étudier l'influence de l'introduction de TFTS dans la formulation du sol sur la structuration du dépôt lorsque ce dernier n'est constitué que d'une seule couche, sans faire intervenir les problèmes spécifiques liés aux empilements. Il est en effet nécessaire d'optimiser la structuration de chaque couche avant de déposer dessus une autre goutte de sol, afin de limiter la dégradation de la structuration finale de l'empilement. De plus, l'éjection de la solution a été effectuée après 4 jours de vieillissement à température ambiante afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus sans TFTS, pour un même temps de vieillissement.

Ainsi un échantillon correspondant à un réseau de dépôts monocouches, tel que celui présenté à la figure C-9b, est analysé par diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS) par rayonnement synchrotron. Le cliché obtenu est présenté à la figure C-10 et comparé avec celui présenté dans la partie B, pour une formulation ne contenant pas de TFTS.

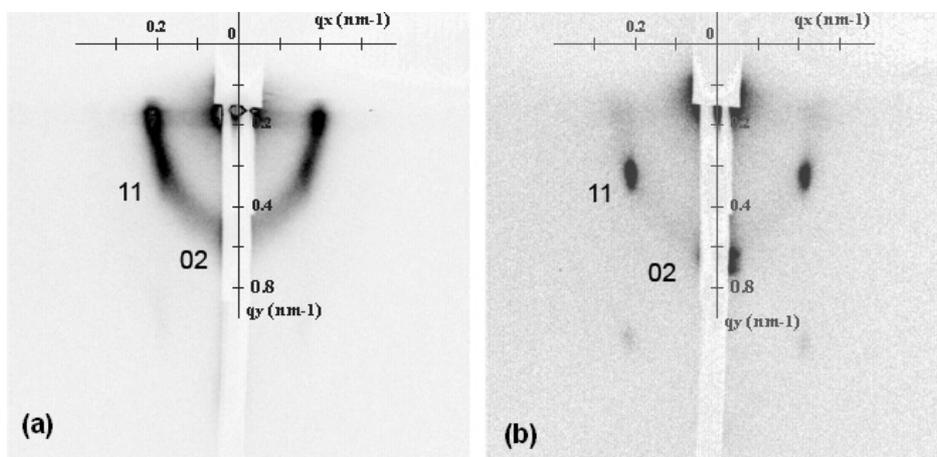


Fig. C-10 : Clichés GISAXS d'échantillons de réseaux de dépôts monocouches réalisés à partir des solutions (a)  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  et (b)  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieilles 4 jours, et traités à 130°C.

La structuration des réseaux monocouches de solution à base de F127 est notablement améliorée par ajout de TFTS. En effet, alors que l'échantillon ne contenant pas l'organosilane hydrophobe présente majoritairement une organisation non texturée caractérisée par un anneau de diffusion, celui-ci a pratiquement disparu dans le cas des dépôts comportant 5 mol% de TFTS, au bénéfice de taches de diffraction caractéristiques d'un ordre à grande distance. On peut ainsi en déduire que, dans ce cas, les domaines organisés sont préférentiellement texturés parallèlement aux interfaces des dépôts.

De plus, les taches de diffraction observées sur le cliché de la figure C-10b peuvent, de la même manière qu'en l'absence de TFTS (cf. § B-3.3.2), être indexées dans une structure rectangulaire centrée, découlant de la contraction d'une organisation de type hexagonale 2D, suite au traitement thermique de consolidation à 130°C. Il semble donc que l'ajout de TFTS dans la formulation ne modifie pas la nature de la structuration des dépôts.

Par ailleurs, la texturation des domaines organisés et la conservation de la structure rectangulaire centrée sont également confirmées par des observations\* en microscopie électronique en transmission (MET) réalisées sur une coupe mince transversale d'un dépôt monocouche (Annexe 8) (figure C-11).

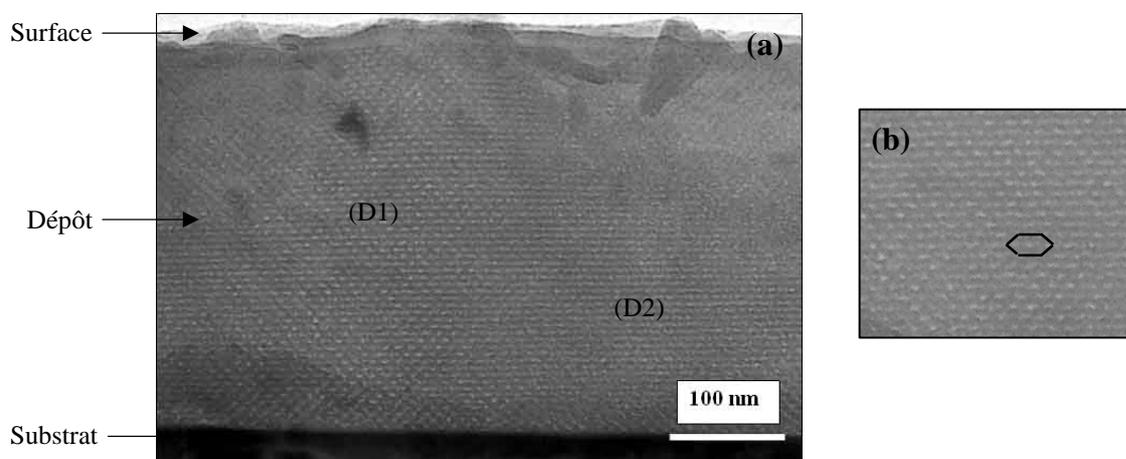


Fig. C-11 : (a) Image MET de la section transversale d'un dépôt monocouche réalisé à partir d'un sol à base de F127 + 5 mol% TFTS vieillie 4 jours, et traité à 130°C ; (b) grossissement permettant d'observer une structure rectangulaire centrée, résultant de la contraction d'une structure hexagonale 2D.

**Le dépôt présente une organisation de la porosité de type rectangulaire centrée dans toute son épaisseur, à savoir 350 nm.** Par ailleurs, on peut clairement observer sur la coupe du dépôt la

\* Ces observations ont été réalisées par Cédric Boissière au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (Paris VI).

présence de domaines structurés (notés D1 et D2) orientés différemment autour de la direction  $\vec{b}$ , les micelles cylindriques restant cependant parallèles au substrat (figure C-12). Des observations similaires ont déjà été faites sur des films mésoporeux à base de CTAB, obtenus par spin coating<sup>31</sup>.

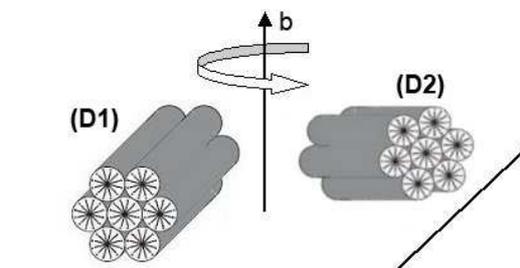


Fig. C-12 : Différentes orientations adoptées par le réseau de pores d'une structuration rectangulaire centrée, et résultant de la présence de domaines organisés de micelles parallèles au substrat.

Ces dépôts monocouches à base de F127 avec 5 mol% de TFTS ont également été analysés par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano ; le diagramme résultant est présenté à la figure C-13.

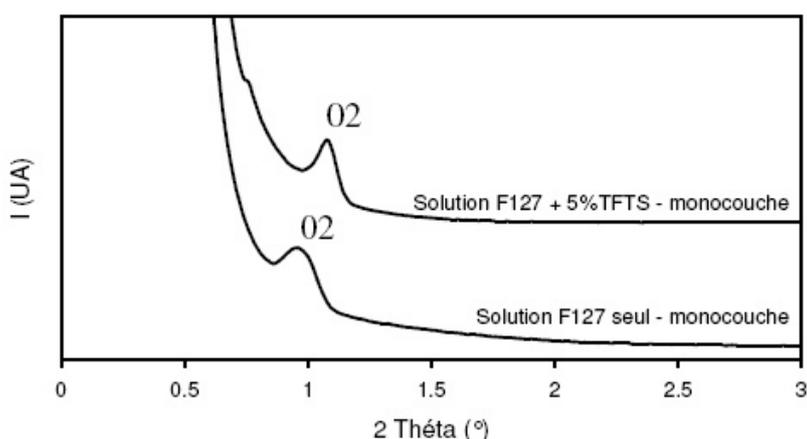


Fig. C-13 : Diagrammes DRX d'échantillons monocouches réalisés à partir des solutions  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  et  $TF_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  vieilles 4 jours, et traités à 130°C.\*

Un seul pic de diffraction est observé dans les deux cas (formulations contenant ou non du TFTS) ; celui-ci correspond au plan (02) de la structure rectangulaire centrée, parallèle au substrat. On peut noter que suite à l'ajout de TFTS, ce pic de diffraction est décalé vers les valeurs angulaires plus élevées ( $2\theta_{\max} = 0,98^\circ$  en l'absence de TFTS et  $2\theta_{\max} = 1,08^\circ$  avec 5 mol% de TFTS dans la solution), ce qui correspond à des valeurs pour le paramètre b de la structure rectangulaire centrée

\* Le décrochage observé sur le diagramme de la solution F127 + 5 mol% TFTS correspond à un changement de filtre effectué automatiquement lors de la mesure lorsque l'intensité bascule en dessous de 175 000 coups.

respectivement de 18 nm pour la formulation à base de F127 seul contre 16,3 nm pour la formulation à base de F127 + 5% TFTS, soit une contraction de la structure selon la direction  $\perp$  d'un peu plus de 9% par ajout de l'organosilane hydrophobe.

Cette diminution de la distance  $d_{02}$  est due aux interactions développées par le TFTS avec les autres entités du système. En effet, de par la présence d'une partie hydrophile (groupements éthyle hydrolysés) et d'une queue hydrophobe (groupement R' fluoré), le TFTS intervient comme un

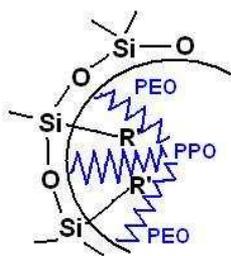


Fig. C-14 : Interactions entre les groupements fluorés du TFTS et les groupements hydrophobes PPO du F127.

co-tensioactif<sup>67</sup> : il positionne sa tête hydrophile  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_x(\text{OH})_{3-x}$  à proximité des oligomères de silice où elle est incorporée dans le réseau après le mécanisme de co-condensation, plaçant ainsi le groupement R' hydrophobe à la surface des pores<sup>108</sup> (figure C-14). Ainsi, une explication possible à la contraction de la structure observée lors de l'ajout de TFTS peut être une interaction forte entre les groupements fluorés de l'organosilane et la queue hydrophobe du tensioactif (groupements PPO du F127)<sup>55,67</sup>, induisant une taille de pores plus petite qu'en l'absence d'organosilane.

Afin de confirmer ou d'infirmer les interactions existantes entre les groupements fluorés du TFTS et PPO du F127, une analyse par RMN en phase solide a été mise en œuvre. Pour cela, une vingtaine de substrats ( $2 \times 4 \text{ cm}^2$ ) entièrement recouverts de microplots de 25 couches réalisés à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  (vieille 48h) ont été « grattés » afin de ne récupérer que les microplots de silice. Le spectre du proton  $^1\text{H}$  (750 MHz – MAS 30 kHz) correspondant à la poudre ainsi obtenue est présenté à la figure C-15.

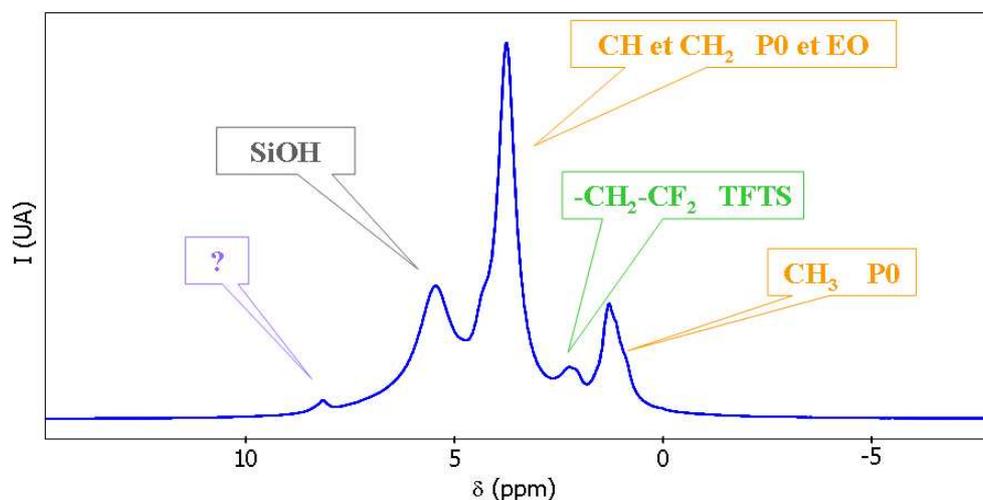


Fig. C-15 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (750 MHz – MAS 30 kHz) en phase solide d'une poudre obtenue à partir des microplots réalisés par dépôt de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  (vieille 48h).

En se basant sur des travaux antérieurs réalisés par B. Alonso et P. Innocenzi sur des silices mésoporeuses structurées par des copolymères bloc du type PEO<sub>100</sub>-PPO-<sub>70</sub>-PEO<sub>100</sub>, on identifie dans le spectre de la figure C-15 les signatures caractéristiques du système TEOS + F127, à savoir :

- Si(OH) à  $\delta = 5,5$  ppm (31,7%)
- CH et CH<sub>2</sub> des blocs PO et EO à  $\delta = 4,3$  ppm (4,9%) et  $\delta = 3,8$  ppm (43,6%)
- CH<sub>3</sub> des blocs PO à  $\delta = 1,3$  ppm (13,3%)

Par conséquent, il semble que le système TEOS + F127 ne soit pas perturbé par l'addition de 5 mol% de TFTS. De plus, une signature supplémentaire apparaît sur le spectre de la figure C-15 pour  $\delta = 2,2$  ppm (5,6%), correspondant au groupement CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub> du TFTS<sup>206</sup>. Enfin, un dernier pic qui n'a pas pu être identifié apparaît également à  $\delta = 8,2$  ppm (0,8%).

Dans une seconde étape, nous avons cherché à déterminer la localisation des différentes espèces en étudiant les interactions qui se créent entre elles au cours du temps : *a priori*, plus les espèces sont proches les unes des autres, plus les interactions dipolaires entre protons sont fortes et plus les taches de corrélation sont intenses. Aussi des spectres bidimensionnels ont été réalisés, en augmentant progressivement le temps de mélange, c'est-à-dire le délai laissé entre deux impulsions permettant aux protons excités d'échanger de l'aimantation avec leur entourage, entre 0,033 ms (valeur minimale correspondant à un tour de rotor) et 33 ms (figure C-16).

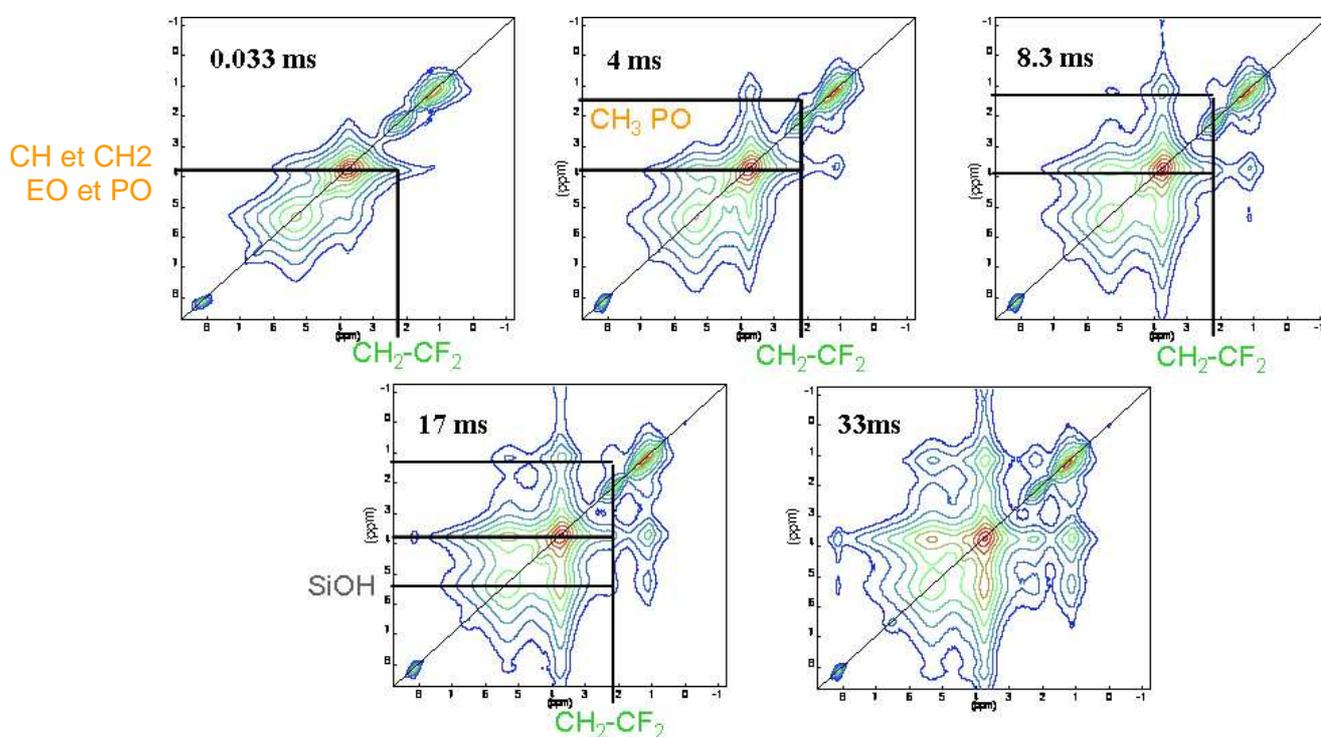


Fig. C-16 : Spectres RMN bidimensionnels d'échange par diffusion de spin <sup>1</sup>H pour des temps de mélange compris entre 0,033 ms et 33 ms, réalisés à partir d'une poudre de formulation TTF<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>.

On observe aux temps courts une corrélation rapide entre les CH/CH<sub>2</sub> des groupements PO et EO avec les SiOH (0,033 ms) ainsi qu'avec les CH<sub>3</sub> des groupements PO (4 ms) ; cela semble bien confirmer la configuration « classique » du tensioactif, plaçant les groupements EO proches de la silice et les groupements PO hydrophobes au centre de la phase micellaire. Par ailleurs, si on se focalise sur la signature des CH<sub>2</sub> du TFTS ( $\delta = 2,2$  ppm), on observe également l'apparition rapide d'interactions avec les CH/CH<sub>2</sub> des groupements PO et EO (0,033 ms), puis avec les CH<sub>3</sub> des groupements PO (4 ms), et enfin avec les SiOH pour un temps de mélange plus élevé (17 ms). Cela tendrait donc à renforcer l'hypothèse concernant l'organisation proposée précédemment et schématisée figure C-14. Cependant, celle-ci présuppose qu'il y a greffage du TFTS à la surface des pores (cf. figure C-14), ce qui reste à confirmer par étude RMN du TFTS seul, dans son rôle de tensioactif.

### 1.3.1.3 Proposition d'un mécanisme

Afin d'expliquer le rôle bénéfique du TFTS sur le mécanisme de structuration des dépôts, nous considérerons ce mécanisme comme sensiblement identique par rapport à un dépôt ne contenant pas de TFTS, c'est-à-dire qu'il se déroule en trois étapes : auto-assemblage des micelles, organisation en domaines d'orientation aléatoire et réalignement de ces domaines parallèlement aux interfaces (cf. § B-3.2).

Lors de l'étude par diffusion dynamique de la lumière, nous avons vu que les tailles des oligomères de silice mesurées pour des solutions contenant ou non du TFTS et vieilles pendant 96h sont similaires avant l'éjection (cf. figure C-6). Cela laisse donc supposer que l'amélioration sensible de l'organisation des dépôts monocouches lors de l'ajout de 5 mol% de TFTS dans la solution est due à une modification intervenant au cours du mécanisme de structuration du dépôt, après évaporation de la phase volatile, et non pas avant éjection de la solution.

Ainsi, l'amélioration de la structuration des dépôts monocouches réalisés à partir de la formulation TTf<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub> résulterait de **la réduction du temps nécessaire à la structuration du dépôt : en effet le TFTS, en se comportant d'après ce qu'on a vu comme un tensioactif et en favorisant les interactions avec l'agent structurant (F127), catalyse l'étape d'auto-assemblage de ce dernier en micelles cylindriques (étape I, figure C-17) dans les premiers temps du séchage de la goutte, grâce à une amélioration de la nucléation.**

Le rôle d'un tensioactif fluoré en tant qu'agent de nucléation a en effet déjà été observé par Han et al.<sup>207</sup> : en introduisant ce genre de composé dans une solution « classique » d'auto-assemblage, ils ont produit par précipitation des particules de silice mésoporeuses de taille très

uniforme n'excédant pas les 300 nm (tandis que les particules habituellement formées par cette voie ont plutôt un diamètre de l'ordre du micron) ; la production de particules de si petite taille provient du fait qu'il y a eu un plus grand nombre de sites de nucléation résultant de l'introduction d'un tensioactif comportant une longue chaîne fluorée.

Le raccourcissement de l'étape d'auto-assemblage a ainsi pour conséquence de laisser plus de temps aux micelles pour s'organiser et s'orienter par rapport au substrat (étapes II et III, figure C-17) avant d'atteindre la rigidification de la structure, ce qui permet au système d'atteindre un état final de structuration plus avancé (cf. figure C-17).

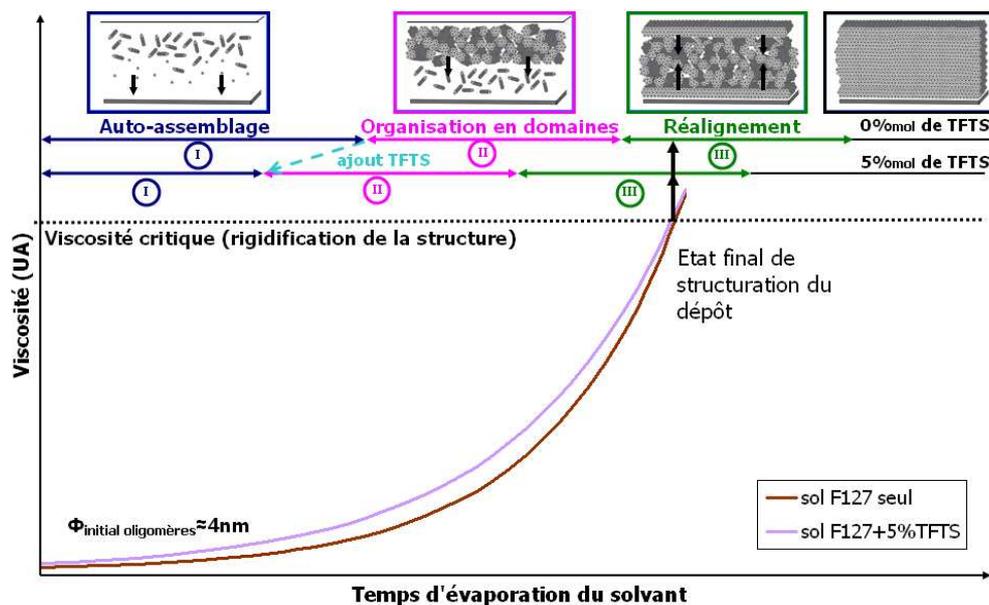


Fig. C-17 : Evolution de la viscosité en fonction du temps de séchage après dépôt d'une goutte des différents sols vieillies 96h (0 et 5%mol de TFTS).

### 1.3.2 Structuration de dépôts tridimensionnels de silice fonctionnalisée par le TFTS

Le TFTS, introduit dans la formulation afin de rendre hydrophobes les microplots réalisés par impression jet d'encre, améliore la structuration de ces derniers lorsqu'ils ne sont constitués que d'une seule couche. Nous avons cependant vu dans la partie B de ce manuscrit (cf. § B-3.3.1.) que certains problèmes liés à l'empilement de plusieurs couches de solution se sont posés lors de la réalisation de microplots tridimensionnels à partir d'une solution de formulation  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ . **Le but de cette partie est d'étudier l'incidence de l'ajout de TFTS aussi bien sur la morphologie que sur l'organisation de réseaux de microplots tridimensionnels réalisés par impression jet d'encre.**

### 1.3.2.1 Influence de l'ajout de TFTS sur la morphologie des empilements

Des réseaux de microplots correspondant à des empilements de 5 ou 25 couches sont réalisés par impression jet d'encre, à partir de la solution contenant 5 mol% de TFTS ( $\text{TTF}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ). Les dépôts sont espacés de 250  $\mu\text{m}$  dans les deux directions X et Y, et un temps de séchage de 5 minutes est imposé entre deux couches successives. Les topographies des échantillons obtenus pour des dépôts de 25 couches sont présentés à la figure C-18 et comparés à un échantillon similaire réalisé à partir d'une solution ne contenant pas de TFTS (formulation  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ).

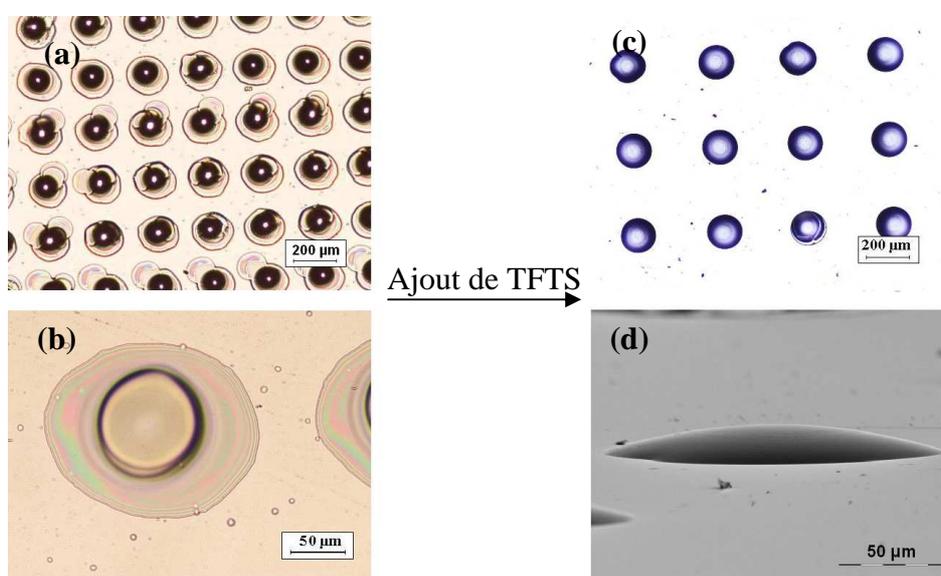


Fig. C-18 : Observations en microscopie optique et électronique à balayage d'empilements de 25 couches réalisés par impression jet d'encre avec les buses de type I ( $t_{\text{séchage}} = 5 \text{ min}$ ), à partir des solutions  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  (photos a et b) et  $\text{TTF}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  (photos c et d) vieilles 4 jours.

L'introduction de TFTS modifie notablement la morphologie des dépôts obtenus. En effet, nous avons vu dans la partie précédente (cf. § B-3.3.3) que les empilements réalisés à partir d'une solution à base de F127 seul présentent une première couche très étalée ( $\varnothing \approx 200 \mu\text{m}$ ) résultant du mouillage important du substrat par la solution, du fait de leur caractère hydrophile, tandis que les couches ultérieures présentent une bonne définition ( $\varnothing \approx 75 \mu\text{m}$ ).

En comparaison, l'ajout de TFTS hydrophobe dans la solution diminue le mouillage du substrat hydrophile par cette dernière, ce qui conduit à un étalement plus faible de la première goutte. Le diamètre des microplots est de 150  $\mu\text{m}$  environ, ce qui ne correspond qu'à une faible augmentation par rapport aux dépôts monocouches qui présentaient un diamètre de 130  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, outre la définition des empilements, leur aspect est également modifié lors de l'introduction du TFTS dans

la solution : tandis qu'il est possible de distinguer chaque couche individuellement pour les plots obtenus à partir de la solution  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ , ceux réalisés à partir de la solution  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  ont davantage une allure de dôme et il est impossible de distinguer les couches successivement déposées. En effet, la solution hydrophobe est déposée sur un réseau condensé, présentant ainsi également un caractère hydrophobe, ce qui induit un bon mouillage entre les deux entités.

### 1.3.2.2 Influence de l'ajout de TFTS sur la structuration des empilements

Le rôle de l'ajout de TFTS sur la structuration des empilements, réalisés par impression jet d'encre, a été étudié selon deux axes, à savoir :

- pour une même formulation du type  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ , l'étude de l'influence du nombre de couches sur la structuration de l'empilement ;
- pour un même type d'empilement, l'étude de l'influence de la formulation (présence ou non de TFTS) sur la structuration des empilements.

Aussi, plusieurs échantillons se distinguant par le nombre de couches (1 et 5 couches) ainsi que par la teneur en TFTS (0 et 5 mol%) ont été caractérisés par DRX en géométrie Bragg-Brentano (figure C-19).

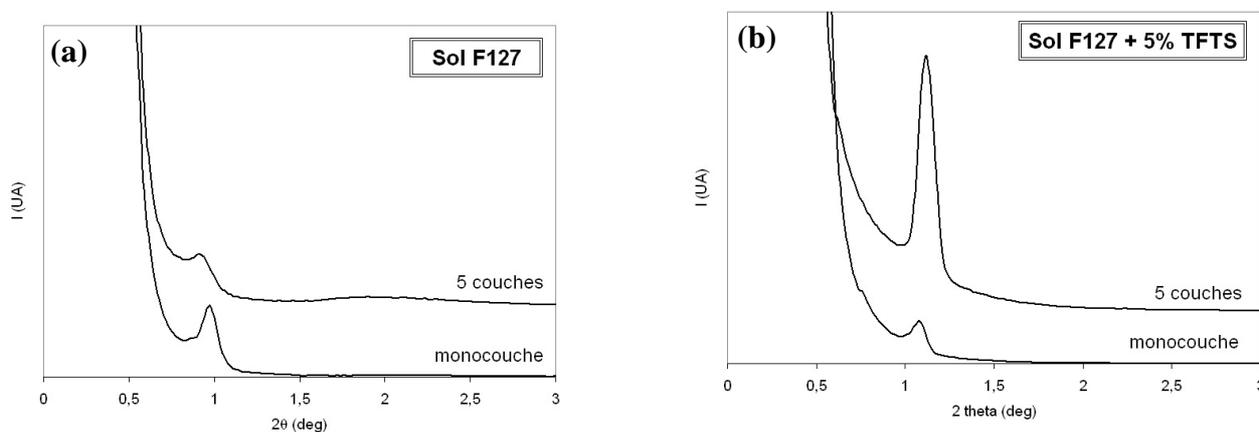


Fig. C-19 : Diagrammes DRX d'échantillons réalisés avec les buses de type I à partir des solutions (a)  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  et (b)  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  (vieillies 4 jours) en fonction du nombre de couches (1-5 couches), avec un temps de séchage de 5 minutes entre les couches (traités à 130°C).

La comparaison de ces diagrammes permet de tirer plusieurs informations sur l'influence de l'introduction de TFTS dans la formulation au niveau de la structuration des empilements. Dans un premier temps, on remarque que **dans le cas d'une solution contenant 5 mol% de TFTS, l'empilement de plusieurs gouttes ne nuit pas à la structuration globale du dépôt** : le signal de

diffraction obtenu pour un empilement de 5 couches est en effet bien meilleur que celui correspondant à un dépôt monocouche (figure C-19b). L'effet du TFTS est donc là encore parfaitement bénéfique puisque l'inverse était observé pour la formulation à base de F127 seul, à savoir la dégradation de l'organisation lors du passage de 1 à 5 couches (figure C-19a). Ainsi il semble que la très bonne structuration du dépôt monocouche observée pour la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  l'ait rendu moins sensible à l'apport supplémentaire d'éthanol lors du dépôt des gouttes suivantes et lui ait permis de limiter sa dissolution. En conséquence, un ajout de 5 mol% de TFTS améliore notablement la structuration d'un empilement de 5 couches, pour lequel on a appliqué un temps de séchage de 5 minutes entre couches.

Par ailleurs, la comparaison des diagrammes de diffraction de la figure C-19 indique qu'en présence de TFTS dans la solution, aucune variation du paramètre  $b$  de la structure rectangulaire centrée n'est observée, d'un monocouche à un empilement ( $b = 16,3$  nm), contrairement au cas des dépôts ne contenant pas d'agent hydrophobe. L'évolution du paramètre  $b$  de 18 nm à 19,6 nm observé dans ce dernier cas (figure C-19a), lors du passage d'un échantillon monocouche à un empilement de 5 couches, a été attribuée à la forte interaction existant entre la première couche et le substrat, tous deux hydrophiles qui empêche la première couche de se contracter librement radialement lors du traitement thermique de consolidation à 130°C. Dans le cas de dépôts réalisés à partir d'une solution contenant du TFTS, ces mêmes interactions avec le substrat hydrophile sont moins importantes à cause du caractère hydrophobe de l'organosilane ajouté, de telle sorte que la première couche n'est pas contrainte radialement lors du traitement thermique, ce qui n'induit pas d'écart dans la valeur du paramètre  $b$  lorsqu'on passe d'un dépôt monocouche à un empilement de 5 couches (figure C-19b).

### **1.3.3 Optimisation de la structuration des empilements de silice mésoporeuse fonctionnalisée**

Nous venons de voir que l'ajout de 5 mol% de TFTS contribue à améliorer notablement la structuration d'empilements de 5 couches. Nous avons alors envisagé une phase d'optimisation de la structuration des empilements à base de TFTS. **Celle-ci passe par deux étapes : il faut dans un premier temps minimiser la dégradation de la structuration apparue dans les premières couches lors du dépôt des gouttes ultérieures, mais aussi améliorer la structuration de chacune des couches avant le dépôt de la couche suivante.**

### 1.3.3.1 Limitation de la dégradation de l'organisation des premières couches

Même si la structuration de la première couche d'un empilement est satisfaisante, elle risque d'être dégradée lors du dépôt de la goutte suivante, à cause de l'apport supplémentaire d'éthanol provenant de cette dernière. Une accumulation de ce dernier peut en effet apparaître au sein de l'empilement, détruisant la structuration déjà créée dans les couches inférieures et limitant l'arrangement des micelles dans les dernières couches déposées. Afin de limiter ce phénomène, deux alternatives ont été envisagées :

- augmenter le temps de séchage entre deux couches successives ;
- diminuer le volume de la goutte déposée.

#### 1.3.3.1.1 *Augmentation du temps de séchage*

Afin de limiter la dégradation de la structure apparue dans la première couche, il est nécessaire, avant de déposer la couche suivante, d'attendre d'une part qu'elle ait atteint la meilleure organisation possible, c'est-à-dire que les domaines organisés de micelles soient bien orientés par rapport aux interfaces, et d'autre part que le réseau inorganique soit assez rigide pour éviter qu'il se détruise lors de l'apport d'éthanol par la nouvelle goutte. Ainsi, dans le but d'étudier l'influence du temps de séchage sur la structuration d'empilements réalisés par jet d'encre, des réseaux de microplots constitués de 5 couches, espacés de 250  $\mu\text{m}$  ont été réalisés, en faisant varier le temps de séchage entre deux couches successives (1, 5 ou 10 minutes). Pour cela, la surface parcourue par la tête d'impression a été modifiée (cf. § B-1.3.2.). La figure C-20 présente les micrographies optiques des échantillons obtenus.

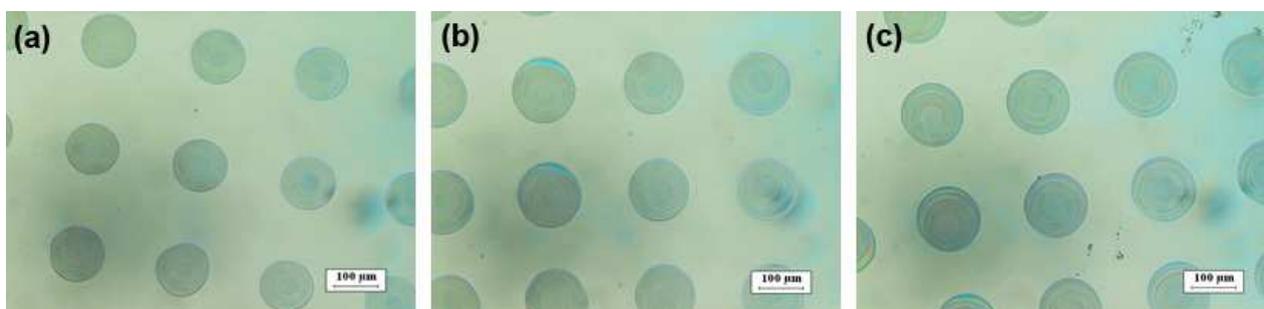


Fig. C-20 : Micrographies optiques d'empilements de 5 couches espacés de 250  $\mu\text{m}$  réalisés avec les buses de type I à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , pour différents temps de séchage : (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min.

Ces micrographies nous permettent d'observer une augmentation du diamètre des empilements avec le temps de séchage appliqué : il est en effet de 120  $\mu\text{m}$ , 140  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$  pour des temps entre les couches de 1, 5 et 10 minutes respectivement.

Plus le temps de séchage entre deux couches successives est important, plus la silice sera condensée avant l'arrivée de la goutte suivante, si bien que les groupements hydroxyles seront moins nombreux à la surface, rendant le dépôt plus hydrophobe. Aussi l'étalement de la goutte suivante, également hydrophobe à cause de la présence de TFTS, sera plus important pour un temps de séchage plus grand.

Ces échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano afin de caractériser leur structuration en fonction du temps de séchage appliqué entre deux couches successives lors de la fabrication. Les diagrammes obtenus sont présentés à la figure C-21.

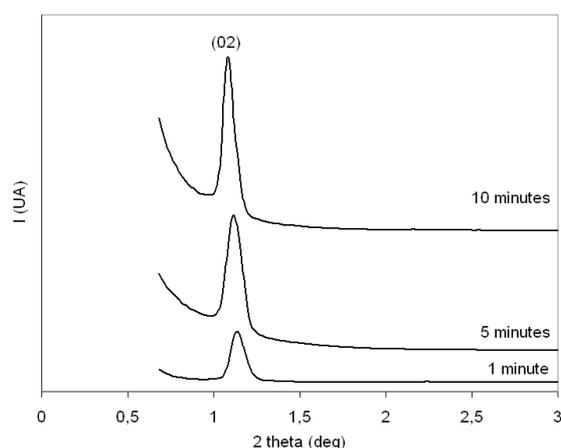


Fig. C-21 : Diagrammes DRX d'échantillons de 5 couches (traités à 130°C) réalisés à partir de la solution  $\text{Tf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  (vieillesse 4 jours) en fonction du temps de séchage entre les couches (1, 5 et 10 min), et traités à 130°C.

**L'augmentation du temps de séchage entre deux couches successives améliore la structuration globale de l'empilement de 5 couches.** Il est en effet nécessaire de permettre à chaque couche déposée de se structurer dans toute son épaisseur avant le dépôt de la couche suivante. De plus, en augmentant le temps de séchage entre couches, ceci permet de limiter l'accumulation d'éthanol dans l'empilement et par conséquent de minimiser la dégradation de la structuration des couches déposées et de favoriser la structuration des couches suivantes.

Ceci est vérifié par des observations de microscopie électronique en transmission (MET) d'une coupe transverse d'un **empilement de 5 couches correspondant à un temps de séchage de 10 minutes entre couches** (figure C-22).

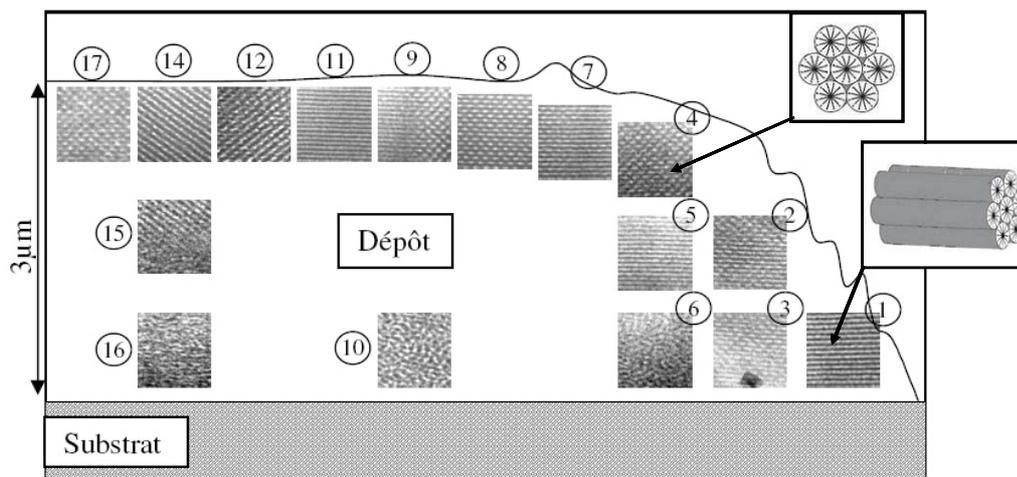


Fig. C-22 : Schéma global des observations en MET de la section transverse d'un plot de 5 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ) réalisé avec les buses de type I à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 4 jours.\*

Pour un temps de séchage important entre deux couches successives, on note la présence d'une organisation de la mésostructure à la surface du dépôt, avec une orientation préférentielle des domaines organisés de micelles. Cette structuration apparaît sur une profondeur de l'ordre de  $1,5 \mu\text{m}$ , de telle sorte que toute l'épaisseur du dépôt est structurée sur les bords (clichés 1, 2 & 3 figure C-22) et sur 50 à 80% de son épaisseur en se déplaçant vers le centre de l'empilement (clichés 4, 5 & 14, 15 figure C-22). Cette épaisseur de structuration correspond à environ 3 couches de l'empilement ce qui laisse supposer qu'un **temps de séchage de 10 minutes permet d'atteindre une organisation structurale de chaque couche dans toute son épaisseur avant le dépôt de la couche suivante**. De plus, les domaines organisés se caractérisent par des orientations différentes des micelles cylindriques vis-à-vis de l'interface, soit parallèles (zones texturées : clichés 1-5 et 7-11 figure C-22) soit orientés à  $45^\circ$  (clichés 12 & 14 figure C-22). Ces désorientations apparaissent préférentiellement au centre de l'empilement, ce qui peut correspondre à une teneur en phase volatile plus importante à cet endroit, freinant le mécanisme de réalignement des domaines avec les interfaces.

Par ailleurs, **l'étendue d'un domaine peut atteindre 800 nm d'épaisseur**, correspondant par conséquent à plusieurs dépôts successifs (figure C-23a). Ceci pourrait signifier que l'orientation des premières couches vis-à-vis de l'interface peut déterminer celle des couches suivantes. La structuration de ces domaines est de type rectangulaire centrée, caractérisée localement par des paramètres  $a$  et  $b$  respectivement de 14 nm et 12,6 nm, déterminés à partir du cliché de la

\* Cela définit une épaisseur moyenne de l'ordre de 600 nm par couche.

figure C-23a, ce qui correspond à une contraction de 48% perpendiculairement au substrat, par rapport à la structure hexagonale 2D. On peut par ailleurs noter la différence obtenue entre la valeur « locale » du paramètre  $b$  de la structure rectangulaire centrée, et la valeur « moyenne » pour tout l'échantillon calculée à partir du pic de diffraction 02 soit  $b = 16,3$  nm (figure C-21), ceci révélant l'anisotropie du retrait au sein de ce type de dépôt.

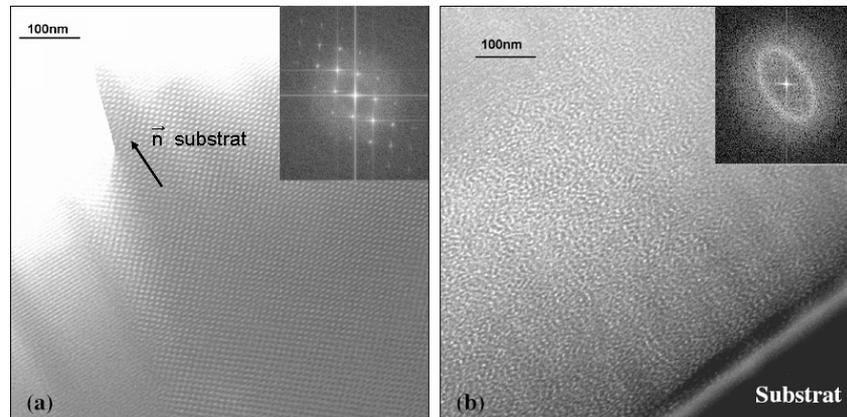


Fig. C-23 : Images de microscopie électronique en transmission (MET) de la section transverse d'un empilement de 5 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10$  min) réalisé avec les buses de type I à partir du sol  $Tf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  vieilli 4 jours, montrant une structuration rectangulaire centrée en surface de l'empilement (a) et vermiculaire à l'interface dépôt/substrat (b).

D'autre part, **les couches inférieures au cœur de l'empilement présentent une structure vermiculaire** (clichés 6, 10 & 16 figure C-22 et figure C-23b), caractéristique d'un ordre à courte distance. Elle pourrait résulter de la dégradation de la structuration initiale des couches inférieures du fait de l'accumulation d'éthanol, celui-ci s'éliminant plus difficilement au cœur de l'empilement que sur les bords ; ce phénomène est néanmoins limité par augmentation du temps de séchage.

Par ailleurs, afin d'étudier l'influence du temps de séchage appliqué entre deux couches successives sur la structuration des empilements, des observations ont également été réalisées sur une coupe transverse d'un plot de 5 couches correspondant à un temps de séchage entre couches de 1 minute. Des différences notables avec les résultats obtenus pour un temps de séchage plus long apparaissent, comme on peut le voir sur la figure C-24 : dans le cas présent, seules les zones voisines des interfaces présentent une orientation préférentielle des domaines organisés. En effet, pour un temps de séchage de 1 minute, on peut supposer qu'il y a en fait formation d'une goutte unique par empilement de 5 couches, celles-ci se structurant ultérieurement. Aussi, conformément aux mécanismes de structuration précisés précédemment dans ce manuscrit (cf. § B-3.2.), on observe une orientation préférentielle des domaines organisés seulement aux interfaces de l'empilement. En effet, compte tenu de l'épaisseur globale du dépôt (supérieure au micron), l'organisation et la texturation des domaines n'ont pas pu s'étendre jusqu'au centre de l'empilement.

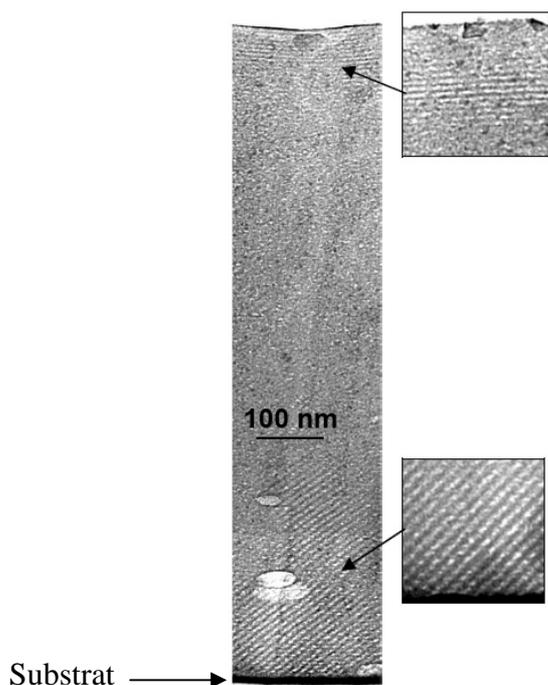


Fig. C-24 : Images de microscopie électronique en transmission (MET) de la section transverse d'un plot de 5 couches réalisé avec les buses de type I à partir du sol  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ , pour un temps de séchage de 1 min.

### 1.3.3.1.2 Diminution du volume de la goutte déposée

Une autre alternative visant à diminuer l'apport de phase volatile susceptible de détruire l'organisation des premières couches de l'empilement et de limiter celle des couches supérieures est de réduire le volume des gouttes de sol éjectées. Pour cela, nous avons utilisé une tête d'impression de type II (cf. § A-3.4.2.2.) qui génère des gouttes dont le diamètre est de l'ordre de  $40\ \mu\text{m}$ , ce qui correspond à un volume éjecté de l'ordre de 35 pL, contre environ 100 pL pour une éjection réalisée avec les buses de type I, soit **une réduction de 65% du volume de phase volatile**. Ainsi des dépôts correspondant à des empilements de 25 couches, obtenus à partir d'un sol de formulation  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  vieilli 4 jours, ont été réalisés en utilisant la tête d'impression de type II et en imposant un temps de séchage de 10 minutes entre chaque couche (figure C-25).

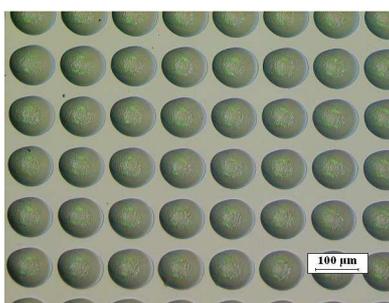


Fig. C-25 : Micrographie optique d'empilements de 25 couches réalisés (avec les buses de type II) à partir de la solution  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  vieilli 4 jours ( $t_{\text{séchage}} = 10\ \text{min}$ ).

Le remplacement de la tête d'impression de type I par celle de type II entraîne une forte diminution du diamètre des microplots réalisés : en effet, tandis que ceux obtenus avec les buses de type I font 150  $\mu\text{m}$  de diamètre (cf. figure C-18c), celui des microplots réalisés avec les buses de type II n'excède pas 100  $\mu\text{m}$ <sup>\*</sup>, ce qui permet d'augmenter sensiblement la densité de microplots sur le substrat. Par ailleurs, l'écart de taille n'est pas dû à la différence de temps de séchage appliqué entre les deux types de dépôts : les microplots réalisés à partir de la tête d'impression de type II ont le même diamètre lorsque le temps de séchage appliqué est abaissé à 5 minutes.

La structuration des empilements de 25 couches réalisés à partir de la tête d'impression de type II et pour lesquels un temps de séchage de 10 minutes a été appliqué, afin de se placer dans les conditions optimales comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, est caractérisée par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano (figure C-26).

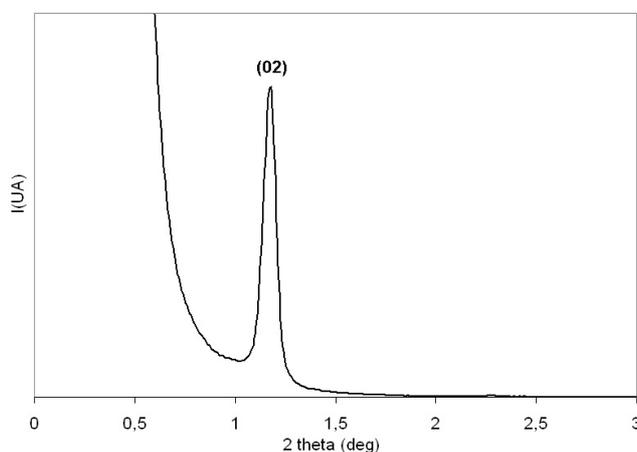


Fig. C-26 : Diagramme DRX d'empilements de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ) réalisés avec la tête d'impression de type II à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  (vieillesse 4 jours), et traités à 130°C.

On observe une très bonne structuration des empilements de 25 couches obtenus à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  avec la tête d'impression de type II, c'est-à-dire à partir de gouttes plus petites. En effet, comme prévu, une diminution du volume de solution déposée limite l'accumulation de phase volatile au sein du dépôt, évitant ainsi de dégrader la structuration formée dans les premières couches et de limiter celle des couches supérieures. **Ajouté à un délai de 10 minutes entre deux couches successives, la diminution de la taille de la goutte éjectée contribue à améliorer le volume de matière structurée au sein de l'empilement.**

---

\* Cela correspond dans les deux cas à un facteur d'étalement (défini comme le rapport du diamètre final du dépôt sur le diamètre de la goutte éjectée) de 2,5.

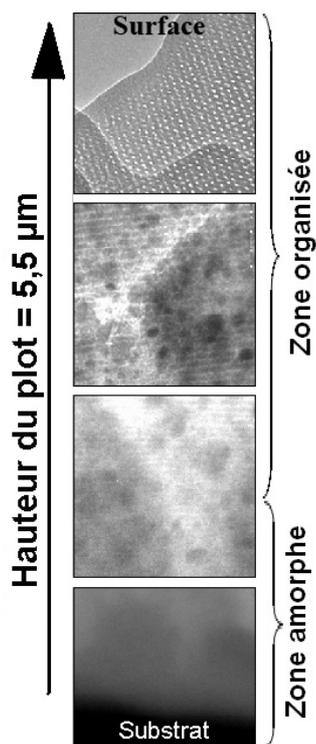


Fig. C-27 : Schéma des observations en MET de la section transverse d'un plot de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ) réalisé avec la tête d'impression de type II à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 4 jours.

En effet, le volume de matière structurée est proportionnellement plus important que dans le cas d'empilements fabriqués avec la tête d'impression de type I (gouttes éjectées plus volumineuses), comme le montrent les observations en MET de la section transverse d'un empilement de 25 couches (délai entre couches de 10 min) de formulation  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  (figure C-27). On peut observer une structuration de type rectangulaire centrée sur la majorité de l'épaisseur du dépôt : la zone organisée s'étend en effet de la surface du dépôt jusqu'à environ  $1 \mu\text{m}$  du substrat, ce qui correspond à 80% de l'épaisseur de l'empilement, tandis qu'elle n'était « que » de 50% au centre du dépôt pour un empilement de 5 couches réalisé à partir de la tête d'impression de type I (cf. figure C-22).

#### ◆ Conséquence sur l'incidence de l'humidité relative sur la structuration des microplots

Nous avons vu précédemment dans la partie B de ce manuscrit que l'humidité relative du laboratoire a une incidence notable sur l'organisation finale de la porosité au sein des microplots réalisés par impression jet d'encre (cf. § B-3.3.5). En effet, dans le cas de la formulation  $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , l'augmentation de l'humidité relative du laboratoire de 38% à 50% entraîne une dégradation majeure de la structuration de microplots de 5 couches réalisés à partir des buses de type I ( $V_{\text{goutte}} = 100 \text{ pL}$ ). Un effet similaire est observé pour des microplots réalisés avec les buses de type I à partir d'un sol de formulation  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  comme le présente la figure C-28, tandis que des microplots de 25 couches réalisés avec les buses de type II ( $V_{\text{goutte}} = 35 \text{ pL}$ ) possèdent une bonne structuration malgré une humidité relative de 58%.

\* Cela définit une épaisseur moyenne de l'ordre de  $220 \text{ nm}$  par couche.

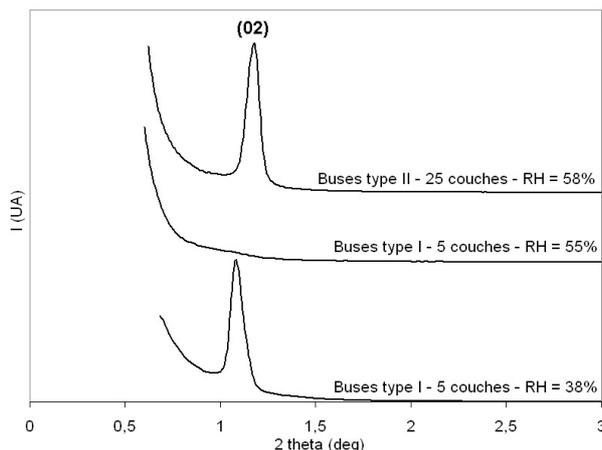


Fig. C-28 : Diagrammes DRX de réseaux de microplots de 5 et 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ), réalisés à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 4 jours et traités à  $130^\circ\text{C}$ , en faisant varier l'humidité relative et le type de buses utilisées.

La réduction du volume des gouttes éjectées semble donc diminuer l'incidence de l'humidité relative de l'atmosphère ambiante sur le mécanisme de structuration des microplots. En effet, la quantité de phase volatile déposée avec la goutte de sol étant beaucoup plus faible lors de l'éjection avec les buses de type II, une forte humidité relative ne perturbe pas son évaporation et donc l'auto-assemblage du réseau inorganique avec les micelles de tensioactif qui en découle.

Ainsi, **la réduction du volume des gouttes éjectées** permet non seulement d'accroître la densité de microplots sur le substrat en diminuant leur diamètre, mais elle **contribue** aussi à **améliorer la structuration de ces empilements en limitant la quantité de phase volatile à évacuer** et donc l'accumulation de ce dernier au sein du dépôt, **ce qui les rend moins sensibles aux variations d'humidité relative de l'atmosphère ambiante** ; aussi dans toute la suite de cette étude, nous réaliserons les empilements de silice mésoporeuse en utilisant la tête d'impression de type II.

### 1.3.3.2 Amélioration de la structuration des couches avant le dépôt des couches suivantes

Afin d'améliorer la structuration globale d'empilements de silice mésoporeuse réalisés par impression jet d'encre, **nous avons pu limiter la dégradation de la structuration existante dans les premières couches par différents moyens**, à savoir en déposant un faible volume de solution à chaque couche et en laissant un délai suffisant à chaque goutte pour que la phase volatile s'évapore avant d'éjecter la goutte suivante.

Toutefois, **il est bien sûr nécessaire d'optimiser la structuration des premières couches**. Pour cela, deux alternatives ont été envisagées, à savoir :

- ajuster le temps de vieillissement du sol avant son éjection ;
- ajuster la quantité de TFTS introduit dans la formulation.

### 1.3.3.2.1 Ajustement du temps de vieillissement du sol

Jusqu'à présent, le temps de vieillissement du sol (4 jours) a été choisi de manière arbitraire en s'inspirant de travaux antérieurs menés sur des films faisant appel à des systèmes similaires au nôtre<sup>21,193</sup>.

Aussi nous avons cherché à déterminer le temps de vieillissement optimal du sol au regard de la structuration des dépôts réalisés par jet d'encre. Des réseaux de microplots de 25 couches (temps entre couches de 10 minutes) ont été réalisés avec la tête d'impression de type II, en diminuant le temps de vieillissement du sol avant son éjection, puis analysés par DRX en géométrie Bragg-Brentano (figure C-29).

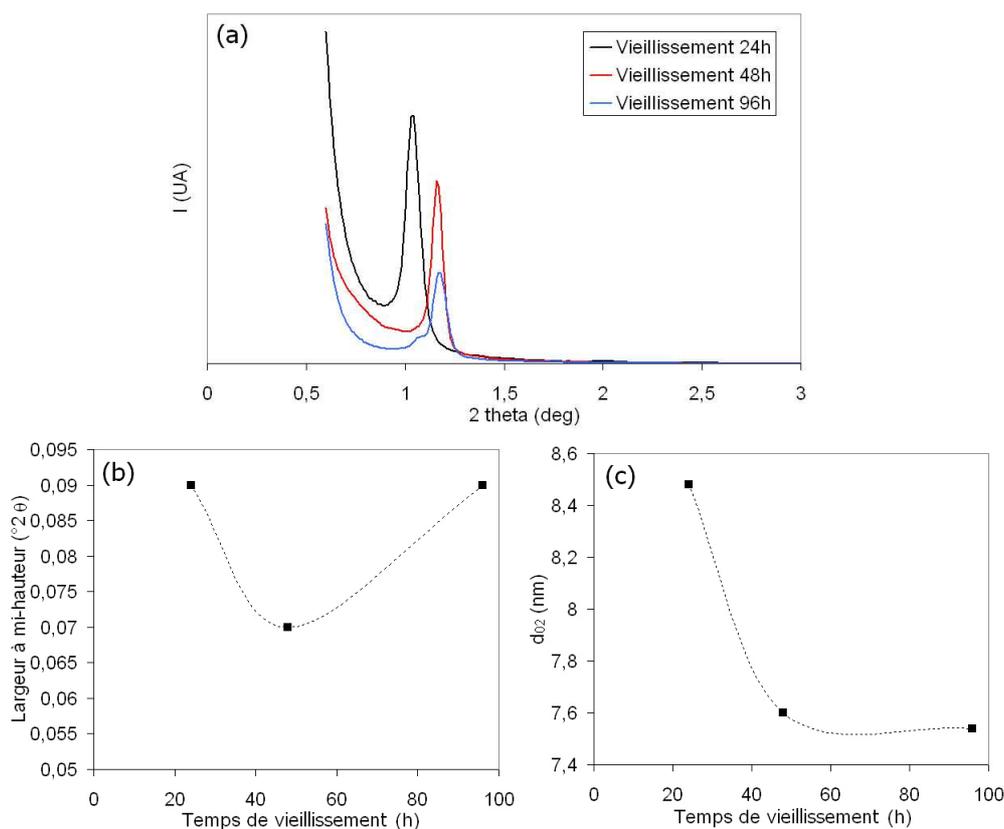


Fig. C-29 : Evolution du pic de diffraction 02 en fonction du temps de vieillissement pour des réseaux de microplots de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ) réalisés avec les buses type II à partir de la solution  $\text{Tf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , traités à  $130^\circ\text{C}$ . (a) Diagrammes de diffraction ; (b) évolution de la largeur à mi-hauteur ; (c) évolution de la distance inter-réticulaire.

On observe (figure C-29b) qu'un temps de vieillissement du sol de 48h conduit au meilleur degré de structuration des dépôts. En fait, ceci résulte de l'effet combiné du degré de condensation du sol, d'une part sur l'étape d'auto-assemblage, d'autre part sur la phase de réalignement des domaines une fois organisés.

En effet, concernant le premier aspect, du fait de l'évaporation préférentielle de l'éthanol qui suit le dépôt de la goutte, la gélification observée résulte de la percolation des oligomères de silice qui constituent des amas lacunaires fractals, dont la taille est déterminée par le temps de vieillissement imposé (cf. § C-1.2.2.2). Donc si les éléments constitutifs du réseau inorganique ne percolent pas correctement autour des micelles de tensioactif, la structuration de la couche mince obtenue ne sera pas de bonne qualité. C'est précisément ce qui se passe lorsque le temps de condensation du sol est trop court (24h) : dans ce cas, les oligomères de silice sont petits et denses et ne peuvent donc pas percoler correctement autour de la structure constituée par les micelles de tensioactif. Inversement, si le temps de condensation imposé est trop long (96h), les amas formés sont plus gros (cf. figure C-6) et risquent de ne pas former de réseau autour de la structure micellaire sans déformer cette dernière. Aussi un temps de vieillissement de 48h permettrait d'optimiser l'étape d'auto-assemblage.

Par ailleurs, même si on suppose que les écarts de taille des oligomères de silice entre 48h et 96h de vieillissement ont peu d'impact sur les phases d'auto-assemblage et d'organisation en domaines, il n'en reste pas moins que la diminution du temps de vieillissement à 48h permet de retarder la rigidification du réseau inorganique et donc de permettre un meilleur réalignement des domaines organisés parallèlement aux interfaces (figure C-30).

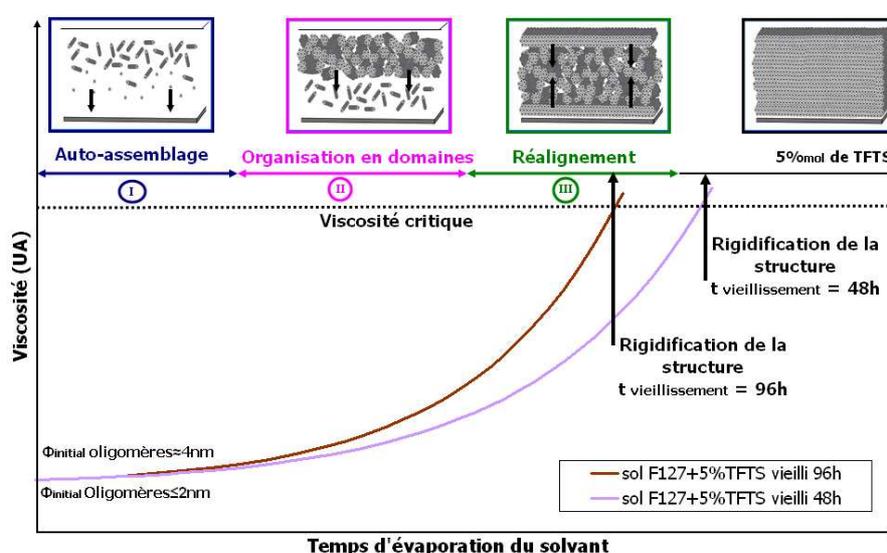


Fig. C-30 : Evolution de la viscosité en fonction du temps après dépôt d'une goutte de sol de formulation  $TTF_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ , vieilli 48h ou 96h.

Par ailleurs, le graphique présenté à la figure C-29c montre l'évolution de la distance inter-réticulaire ( $d_{02}$ ) en fonction du temps de vieillissement du sol avant son éjection : elle diminue lorsque la condensation du sol augmente (de 8,48 à 7,60 nm), jusqu'à atteindre un palier après l'optimum de structuration. Ce phénomène, déjà observé par S. Besson au cours de ses travaux de thèse<sup>31</sup>, contribue à donner une indication sur la structure des amas constituant les murs inorganiques dans la structure formée. En effet, la contraction observée au moment du séchage est d'autant plus importante (c'est-à-dire qu'elle conduit à une distance inter-réticulaire d'autant plus petite) que les amas de silice sont peu denses, donc qu'ils sont gros. Le palier observé sur le graphique de la figure C-29c semble donc indiquer qu'il y a une taille des amas au-dessus de laquelle la contraction de la structure est constante.

### 1.3.3.2.2 Augmentation de la quantité de TFTS dans la formulation

Nous avons vu précédemment que l'introduction de 5 mol% de TFTS dans la formulation de la solution éjectée améliore sensiblement la structuration finale de la couche déposée (cf. § C-1.3.1.2). Aussi a-t-il été envisagé d'introduire une quantité supérieure en TFTS dans la formulation afin de vérifier si l'amélioration observée persiste. Pour cela, une solution contenant 10 mol% de TFTS (notée  $\text{Tf}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ) a été préparée ; ses propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau C-2.

	$\eta$ (mPa.s)	$\gamma$ (mN/m)	$\frac{\text{Re}}{\sqrt{\text{We}}}$
<b>Valeurs visées</b>	5-20	30-35	1-10
<b>Solution <math>\text{Tf}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}</math></b>	4,9	22,8	4,58

Tableau C-2 : Caractéristiques physico-chimiques de la solution  $\text{Tf}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ . Le rapport d'éjection est calculé pour la tête d'impression de type II ( $r_{\text{buse}} = 26 \mu\text{m}$ ).

Les valeurs mesurées sont très proches de celles obtenues pour la solution  $\text{Tf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  et une fois les conditions d'éjection ajustées, des réseaux de microplots de 25 couches espacés de  $120 \mu\text{m}$  ont été réalisés avec un temps de séchage de 10 minutes entre les couches. On obtient une morphologie très voisine des réseaux de microplots obtenus dans les mêmes conditions à partir d'une formulation contenant 5 mol% de TFTS : en effet, le diamètre est ici de  $110 \mu\text{m}$  (figure C-31) contre  $100 \mu\text{m}$  pour 5 mol% (cf. figure C-25).

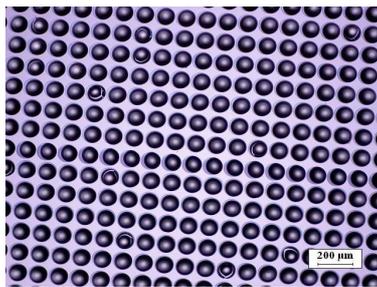


Fig. C-31 : Micrographie optique d'un réseau de microplots de 25 couches, avec  $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ , réalisé avec les buses de type II à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h.

Les réseaux de microplots ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano afin d'étudier l'incidence de la teneur en TFTS vis-à-vis de la structuration de la porosité. Le diagramme obtenu est présenté à la figure C-32, comparé à celui d'un réseau de microplots semblables mais réalisés à partir d'un sol contenant 5 mol% de TFTS.

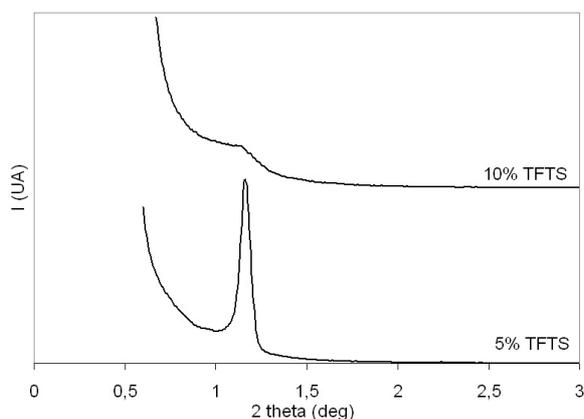


Fig. C-32 : Diagrammes DRX de réseaux de microplots de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ) réalisés avec les buses de type II et traités à  $130^\circ\text{C}$ , à partir de solutions vieilles 48h et contenant différents taux de TFTS (5 et 10 mol%).

L'introduction dans la formulation de 10 mol% de TFTS nuit à la structuration des microplots : le pic de diffraction a en effet pratiquement disparu dans le cas de la solution  $\text{TTf}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ . La disparition de l'organisation de la porosité pour un taux de 10% d'organosilane peut paraître surprenante puisque des travaux antérieurs ont établi la limite d'incorporation permettant de conserver une méso-organisation autour de 20 à 25%<sup>65,68-71</sup>. Cependant, M. Matheron a montré que la limite d'incorporation des silanes diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne portée par le silane<sup>28</sup> : les amas de silice saturent plus rapidement, pour une plus faible quantité de silane et ne peuvent donc percoler correctement autour des micelles de tensioactif. Les résultats obtenus dans notre cas montrent que la limite d'incorporation se situe entre 5 et 10 mol% dans le cas du TFTS.

**Ainsi, la formulation contenant 10 mol% de TFTS n'est pas retenue et les conditions optimales de structuration pour les réseaux de microplots de silice mésoporeuse réalisés par**

impression jet d'encre sont obtenues par l'éjection avec la tête d'impression de type II d'un sol de formulation  $\text{TTF}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieilli 48h, en laissant un temps de 10 minutes entre chaque couche.

## 1.4 Libération de la porosité

Afin de rendre la fonctionnalisation introduite accessible, il est nécessaire de libérer la porosité des microplots en éliminant le tensioactif. Plusieurs méthodes sont envisageables (cf. § A-1.2.4), parmi lesquelles l'extraction par lavage dans l'éthanol ainsi que la décomposition par traitement thermique ont été testées au cours de cette étude.

### 1.4.1 Extraction par lavage à l'éthanol au reflux

La libération de la porosité par lavage à l'éthanol est généralement employée dans le cas d'un tensioactif ionique (comme le CTAB par exemple)<sup>38,39</sup> mais peut également être appliquée avec un tensioactif non ionique de type copolymère bloc<sup>40</sup>. Cette méthode présente l'avantage de ne pas soumettre l'échantillon à une température risquant de détruire l'agent de fonctionnalisation organique introduit dans la porosité.

Ainsi, dans notre cas, un échantillon correspondant à un réseau de microplots de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10$  min), réalisé à partir de la solution  $\text{TTF}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h, et ayant subi un traitement thermique préliminaire à 130°C pendant 48h, est placé au reflux dans l'éthanol à la limite de l'ébullition ( $T \approx 80^\circ\text{C}$ ) pendant 6h ; l'échantillon est ensuite conservé en boîte sèche afin d'éviter toute contamination par des pollutions extérieures.

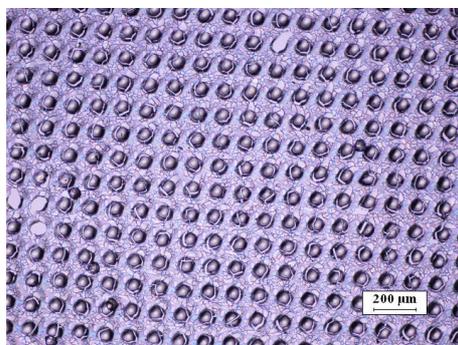


Fig. C-33 : Micrographie optique d'un réseau de microplots de 25 couches obtenus par impression jet d'encre de la solution  $\text{TTF}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h (buses type II) après un lavage à l'éthanol au reflux pendant 6h.

Tous les microplots présents sur l'échantillon sont fissurés à la suite de ce traitement, certains étant même désolidarisés du substrat (figure C-33). Il semble que la différence de morphologie entre un film mince réalisé par dip coating et des microplots obtenus par impression jet d'encre, induisent des contraintes au sein des microplots, rendant l'utilisation de cette technique d'élimination du tensioactif inexploitable dans notre cas.

Aussi, aucune vérification concernant la présence résiduelle éventuelle de F127 n'a été faite sur un tel échantillon, et cette méthode n'a pas été poursuivie.

## 1.4.2 Décomposition par traitement thermique

L'élimination du tensioactif (F127) pour libérer la porosité des microplots peut également s'effectuer par un traitement thermique adapté. Il est donc nécessaire d'ajuster le traitement thermique afin de dégrader le F127, tout en conservant intact l'agent de fonctionnalisation (TFTS).

Des analyses thermiques (ATD) ont été réalisées dans ce sens sur des poudres obtenues à partir de solutions contenant ou non du TFTS (formulations  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  et  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ ), selon le protocole développé au paragraphe B-2.2.2.1.2. Ces analyses thermiques sont menées jusqu'à 600°C avec une rampe de 5°C/min. Les résultats obtenus sont présentés à la figure C-34.

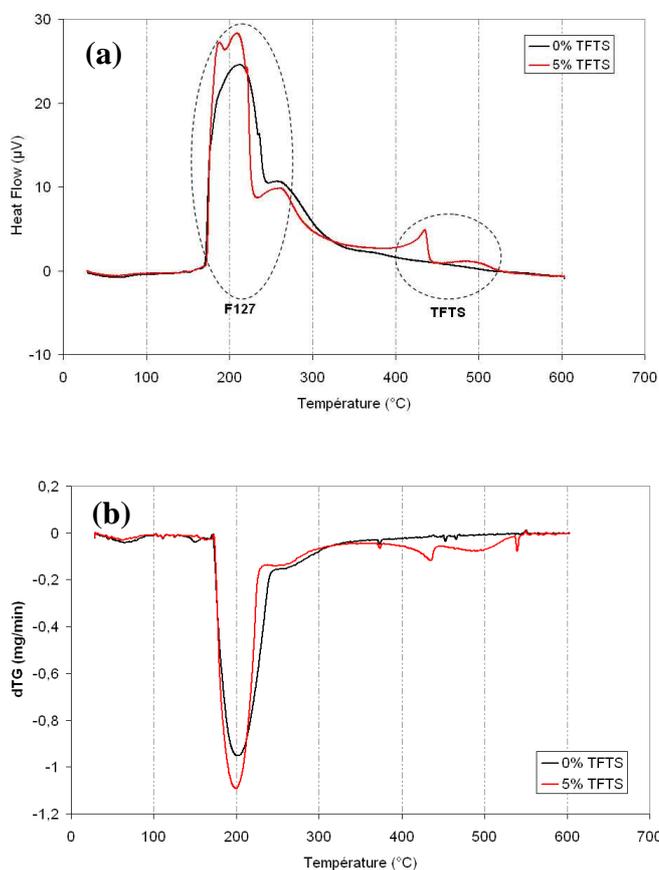


Fig. C-34 : Comparaison des (a) ATD et (b) DTG réalisées pour des poudres de formulation  $TF_{0,006}E_5Et_{20}$  et  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ .

L'analyse thermo-différentielle (ATD) réalisée sur la poudre issue d'une solution à base de F127 seule (0 mol% de TFTS) indique que le tensioactif se décompose à partir de 200°C, en deux étapes. Dans un premier temps, on observe l'élimination des groupements PEO autour de 200°C, puis celle des groupements PPO un peu au-delà de 250°C. En ce qui concerne la solution contenant 5 mol% de TFTS, on peut noter que l'ajout de l'organosilane dans la formulation provoque l'apparition de pics supplémentaires au-delà de 400°C.

L'écart de température existant entre la dégradation des deux composés permet d'envisager un traitement thermique à 300°C afin d'éliminer le tensioactif tout en conservant intact l'organosilane fluoré. Par ailleurs, afin d'éviter tout risque de fissuration des dépôts, la montée en température lors de ce traitement thermique sera très lente :

- montée à 1°C/min jusqu'à 120°C
- montée à 0,1°C/min jusqu'à 300°C
- palier de 2h
- descente libre jusqu'à 20°C

Dans le cas où le premier traitement thermique de consolidation n'aurait pas été effectué préalablement, la montée en température serait de 0,1°C/min tout le long (jusqu'à 130°C dans un premier temps, puis jusqu'à 300°C).

Aussi ce traitement thermique a été testé sur un échantillon correspondant à un réseau de microplots de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10$  min) réalisé à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h avant son éjection. La figure C-35 présente des micrographies optiques de cet échantillon, avant et après traitement thermique à 300°C.

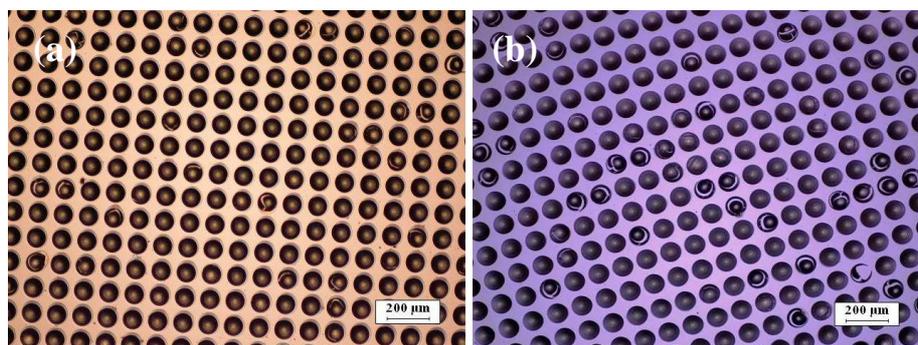


Fig. C-35 : Micrographies optiques de réseaux de microplots de 25 couches obtenus par impression jet d'encre de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h (buses type II) (a) après un traitement thermique à 130°C et (b) après un traitement thermique à 300°C.

Le traitement thermique à 300°C ne semble pas préjudiciable pour les microplots, au niveau de leur morphologie, peu de fissurations apparaissant à l'issue de ce traitement thermique. Toutefois, afin

de confirmer l'efficacité de ce traitement thermique, il serait nécessaire de vérifier grâce à des analyses de RMN ou de spectroscopie infra-rouge (IR) si, comme le prévoient les études ATD réalisées, le tensioactif a bien été éliminé et le TFTS conservé.

Quoi qu'il en soit, une étude de DRX en géométrie Bragg-Brentano a été réalisée sur un échantillon après traitement thermique à 300°C, afin de vérifier si la structuration de la porosité est conservée (figure C-36).

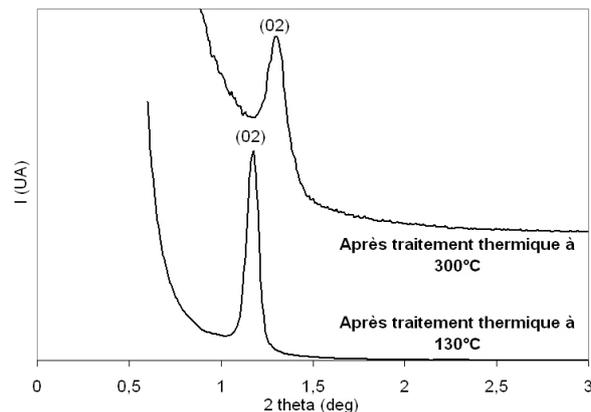


Fig. C-36 : Diagrammes DRX de réseaux de microplots de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ) réalisés avec les buses de type II, à partir de la solution  $\text{Tf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h, après traitement thermique à 130°C ou 300°C.

On constate que la structuration de type rectangulaire centrée persiste après le traitement thermique à 300°C imposé au réseau de microplots. De plus, on constate également que ce traitement thermique a entraîné une contraction supplémentaire de la structure : en effet, le paramètre  $b$  passe ainsi de 14,7 nm à 13,6 nm, ce qui correspond à une contraction de 7,5% perpendiculairement au substrat. Cette valeur est inférieure à celle généralement observée dans le cas de films minces (plutôt de l'ordre de 12-15%)<sup>31</sup>, mais les microplots sont ici plus épais, si bien que les couches supérieures ne sentent plus l'effet du substrat, et donc répartissent la contraction dans les trois directions de l'espace.

## 1.5 Etude du caractère hydrophobe des réseaux de microplots à base de TFTS

L'hydrophobie, et même la « super hydrophobie » des surfaces est un phénomène très recherché tant pour le caractère auto-nettoyant des surfaces, inspiré par les feuilles de certaines plantes sur lesquelles les gouttes d'eau, pratiquement sphériques, peuvent s'écouler, nettoyant ainsi la

surface<sup>208</sup>, que dans des appareils de microfluidique<sup>209</sup> grâce au déplacement de goutte induit par la faible mouillabilité de la surface.

Par ailleurs, il a été montré dans de nombreux travaux que les propriétés hydrophobes sont renforcées par l'augmentation de la rugosité des surfaces<sup>210-213</sup>.

Le TFTS introduit dans la formulation est un organosilane perfluoré, qui présente donc un caractère hydrophobe, si bien qu'au-delà de son rôle de co-tensioactif, il joue le rôle d'agent de fonctionnalisation *in situ*. De plus, les réseaux de microplots réalisés par impression jet d'encre apportent une rugosité à la surface du wafer de silicium. C'est pourquoi une étude du caractère hydrophobe des dépôts a été menée, afin de **mettre en évidence le rôle du TFTS comme agent de fonctionnalisation**, d'une part, mais aussi de **caractériser l'incidence de la « micro-texture » des dépôts sur leurs propriétés hydrophobes**, d'autre part.

### 1.5.1 Les lois de Cassie et Wenzel

Dans les années 1940, Cassie et Baxter<sup>213</sup> ont proposé une équation décrivant l'angle de contact  $\theta_c$  d'une surface hétérogène composée de deux matériaux différents<sup>214</sup> (figure C-37). Quand une surface présente une fraction surfacique  $f_1$  avec un angle de contact  $\theta_1$  et une fraction surfacique  $f_2$  avec un angle de contact  $\theta_2$ , l'angle de contact sur la surface globale peut s'exprimer suivant l'équation ci-dessous :

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (\text{Equation C-1})$$

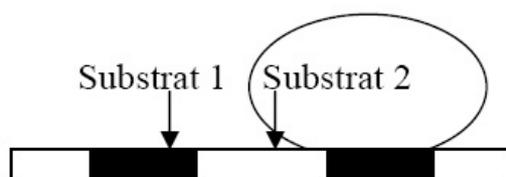


Fig. C-37 : Illustration de la loi de Cassie sur une surface hétérogène.

Dans le cas d'une surface rugueuse hydrophobe, le modèle de Cassie suppose que la goutte repose alors sur un mélange de solide et d'air, emprisonné entre les aspérités de la surface, ce qui a pour effet de renforcer l'hydrophobe. En raisonnant sur le cas simple d'une structure crénelée<sup>215</sup> (figure C-38a), on voit que la base d'une telle goutte touchera le solide sur la fraction  $\phi_s$  de surface occupée par le sommet des créneaux, et l'air sur la fraction  $(1-\phi_s)$ . L'angle sur ces deux milieux est respectivement égal à  $\theta$  et  $180^\circ$ , si bien que l'angle de contact observé  $\theta_c$  sera défini ainsi :

$$\cos \theta_c = \phi_s (1 + \cos \theta) - 1 \quad (\text{Equation C-2})$$

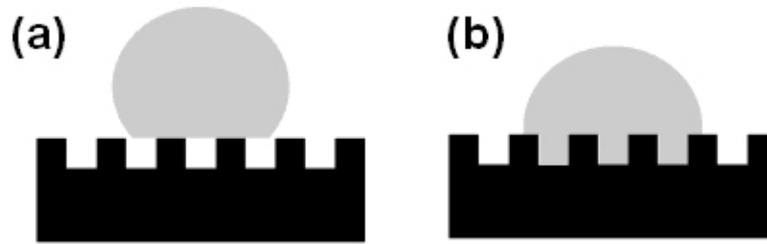


Fig. C-38 : Comportement d'une goutte sur une surface rugueuse : (a) suivant le modèle de Cassie ; (b) suivant le modèle de Wenzel : la goutte épouse la rugosité.

Le modèle de Wenzel<sup>212,216</sup> quant à lui suppose qu'une goutte déposée sur une surface rugueuse suit les accidents de cette dernière (cf. figure C-38b). Cela revient à considérer que les énergies mises en jeu pour les surfaces solide/vapeur et solide/liquide sont  $R\gamma_{SV}$  et  $R\gamma_{SL}$ , en notant  $R$  la rugosité, c'est-à-dire le rapport de la surface réelle du matériau sur sa surface apparente ( $R > 1$ )<sup>215</sup>. On en déduit que l'angle de contact apparent  $\theta^*$  de la goutte sur la surface rugueuse s'écrit, en fonction de l'angle de contact  $\theta$  du matériau constitutif, selon l'équation suivante :

$$\cos \theta^* = R \cos \theta \quad (\text{Equation C-3})$$

Dans le cas que nous cherchons à étudier, c'est-à-dire celui de réseaux de microplots réalisés par impression jet d'encre, suivant la géométrie des microplots (hauteur, écartement), nous ne pouvons prévoir *a priori* lequel de ces deux modèles sera applicable. **Dans un premier temps, nous avons supposé que le liquide épouse la rugosité créée, si bien que le modèle à utiliser résulte d'une hybridation entre les équations C-1 et C-3.** En effet, les dépôts peuvent être assimilés à un matériau composite (constitué du substrat de silice\* et des microplots) dont l'un des composants présente une rugosité (microplots).

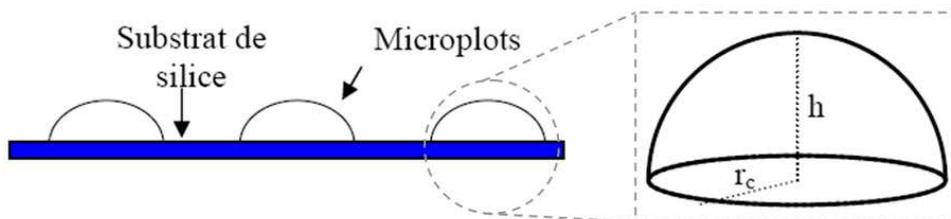


Fig. C-39 : Architecture des microplots réalisés par impression jet d'encre.

La rugosité des microplots  $R$  est définie comme le rapport de la surface développée, ici la surface de la calotte, par la surface projetée, ici  $\pi r_c^2$ , où  $r_c$  correspond au rayon de la calotte, soit :

\* Les dépôts sont bien réalisés sur un wafer de silicium, mais présentant une couche de silice amorphe en surface.

$$R = \frac{\pi(r_c^2 + h^2)}{\pi r_c^2} = 1 + \frac{h^2}{r_c^2} \quad (\text{Equation C-4})$$

La loi dite de Cassie-Wenzel s'écrit alors de la manière suivante, dans notre cas:

$$\cos \theta^* = F.R.\cos \theta_{plots} + (1 - F).\cos \theta_{substrat nu} \quad (\text{Equation C-5})$$

avec  $\theta^*$  : angle de mouillage apparent d'un liquide sur une surface formée de microplots de silice mésoporeuse déposés sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de silice amorphe,

F : fraction surfacique occupée par les microplots de silice mésoporeuse (surface développée),

R : rugosité (facteur de forme des microplots),

$\theta_{plots}$  : angle de mouillage d'un liquide sur une surface recouverte à 100% de silice mésoporeuse et dont la rugosité serait égale à 1,

$\theta_{substrat nu}$  : angle de mouillage d'un liquide sur un substrat en silicium recouvert d'une couche de silice amorphe (F = 0).

La fraction surfacique F se définit par ailleurs comme le rapport de la surface rugueuse sur la surface totale (c'est-à-dire la fraction surfacique occupée par les microplots), donc :

$$F = \frac{R.f_1}{R.f_1 + f_2} \quad (\text{Equation C-6})$$

avec  $f_1$  correspondant à la fraction surfacique projetée occupée par les microplots,  $f_2$  la fraction surfacique de substrat non recouvert par les microplots et R la rugosité calculée à partir de l'équation C-4.

## 1.5.2 Influence de la micro-texture des microplots sur l'hydrophobie des dépôts réalisés par jet d'encre

De nombreuses études ont été réalisées concernant l'influence de la rugosité sur l'hydrophobie des surfaces<sup>209,210,217-219</sup>. L'obtention de cette rugosité est souvent complexe, indirecte, et nécessite plusieurs étapes : Yoshimitsu et al.<sup>210</sup>, He et al.<sup>220</sup> ou encore Öner et al.<sup>221</sup> ont utilisé des techniques de lithographie pour induire une rugosité de surface avant de la rendre hydrophobe par une imprégnation en phase vapeur, tandis que Callies et al. ont déposé un film hydrophobe sur un substrat par spin coating avant de créer une rugosité par micro-gravure<sup>217</sup>. En réalisant des réseaux de microplots de silice fonctionnalisée par un agent hydrophobe, l'impression jet d'encre permet non seulement de créer une rugosité mais aussi de rendre la surface hydrophobe en une seule étape,

ce qui confère à cette technique une grande souplesse de mise en œuvre et peut aussi induire une diminution du coût de fabrication.

**Afin d'étudier et caractériser l'influence de la morphologie des réseaux de microplots réalisés par impression jet d'encre sur leur hydrophobie**, plusieurs échantillons ont été fabriqués, avec la tête d'impression de type II, en faisant varier :

- le nombre de couches : 1, 5 et 25 couches ;
- l'espacement entre les microplots : 160, 180, 200, 250 et 300  $\mu\text{m}$ .

Dans un premier temps, la formulation étudiée reste inchangée et correspond à la solution contenant 5 mol% de TFTS ( $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ) vieillie 48h. Pour la réalisation des réseaux de microplots, compte tenu du nombre d'échantillons à réaliser, un délai d'une minute a été imposé entre deux couches successives. Par ailleurs, les échantillons réalisés n'ont subi qu'un traitement thermique de consolidation à 130°C, le tensioactif n'a pas été éliminé d'une part pour des raisons de temps (le traitement thermique à 300°C nécessitant 2 jours), mais aussi parce qu'aucune vérification n'a été faite concernant la présence effective de l'agent hydrophobe (le TFTS) après traitement thermique à 300°C.

Pour étudier le caractère hydrophobe des échantillons, à savoir l'angle de contact  $\theta^*$  en fonction de la configuration du réseau de microplots, il est nécessaire de connaître pour les différents réseaux de microplots :

- la rugosité (R) des plots correspondants, obtenue pour différents nombres de couches,
- la fraction surfacique (F) occupée par les microplots dans chacun des cas.

La rugosité a été déterminée via l'équation C-4, le rayon des microplots étant mesuré grâce à des observations en microscopie optique tandis que la hauteur est déterminée par microscopie interférométrique (Annexe 9). La rugosité calculée dans les trois cas est reportée au tableau C-3 :

Nombre de couches	Rayon dépôt $r_c$ ( $\mu\text{m}$ )	Hauteur dépôt $h$ ( $\mu\text{m}$ )	Rugosité
1	51	0,1	1,00000604
5	58	1,1	1,00033199
25	61	4,4	1,00520001

Tableau C-3 : Rayon, hauteur et rugosité de dépôts réalisés à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h (buses type II) en fonction du nombre de couches déposées.

La fraction surfacique occupée par les microplots (F) a été déterminée, pour chaque combinaison nombre de couches/écartement, via l'équation C-6. Une fois la rugosité calculée comme mentionnée précédemment,  $f_1$  et  $f_2$  (équation C-6) sont déterminés par analyse d'image des clichés de microscopie optique.

Pour chacun des échantillons réalisés, l'angle de mouillage d'une goutte d'eau de 2,5  $\mu$ L déposée sur le réseau de microplots a été mesuré grâce à un système de caméra (Annexe 10). Les valeurs mesurées ont été reportées, à savoir  $\cos \theta^*$ , en fonction de la fraction surfacique (surface développée) F, occupée par les microplots (figure C-40).

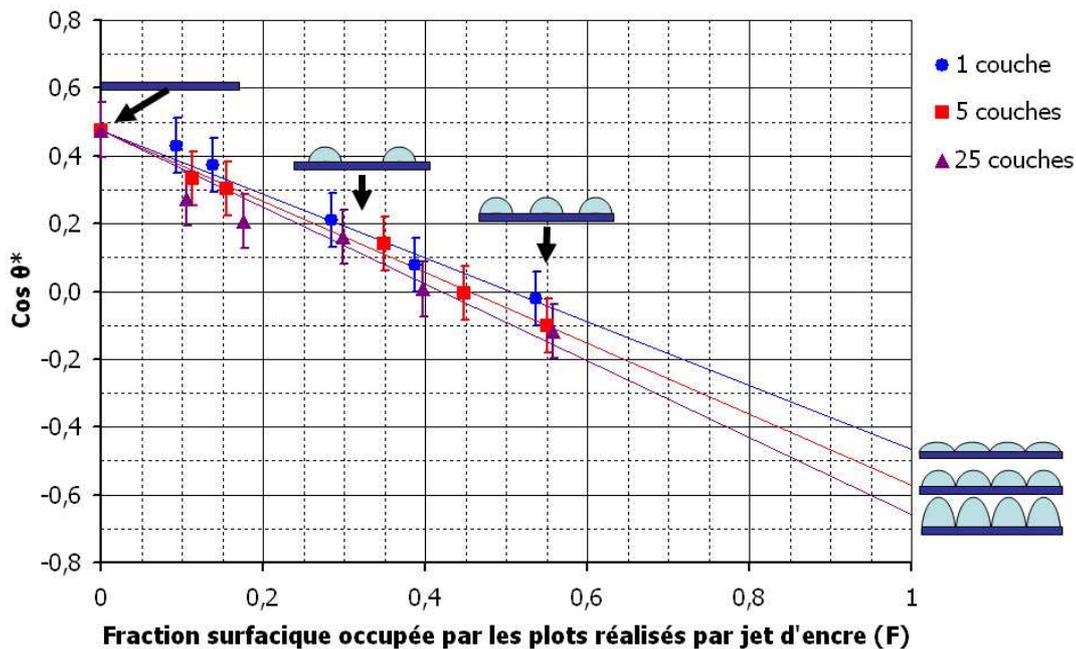


Fig. C-40 : Evolution de l'angle de mouillage  $\theta^*$  en fonction de la fraction surfacique occupée par les microplots réalisés par impression jet d'encre à partir de la solution  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  vieillie 48h et comportant différents nombres de couches (après traitement thermique à  $130^\circ\text{C}$ ).

On observe que **les résultats expérimentaux vérifient la loi de type Cassie-Wenzel proposée** (équation C-5). En effet, quel que soit le nombre de couches, on obtient des droites qui convergent vers un même point initial ( $F = 0$ ) correspondant à l'angle de mouillage d'une goutte d'eau sur un substrat nu, soit  $61^\circ$ .

Par conséquent, en extrapolant les résultats des diverses mesures réalisées pour chaque rugosité R, il est possible **d'estimer l'angle de mouillage** pour une fraction surfacique F égale à 1, c'est-à-dire **pour un échantillon dont les microplots recouvrent entièrement le substrat** (tableau C-4).

Nombre de couches	Rugosité	Angle de mouillage estimé pour F = 1
1	1,00000604	118°
5	1,00033199	125°
25	1,00520001	131°

Tableau C-4 : Angle de mouillage  $\theta^*$ , estimé par extrapolation pour  $F = 1$ , d'une goutte d'eau sur un substrat entièrement recouvert de microplots réalisés à partir de la solution  $Tf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ , pour différentes rugosités  $R$ .

Ces résultats montrent bien qu'une augmentation de la rugosité des échantillons leur confère une plus grande hydrophobie, conformément aux résultats obtenus au cours de travaux antérieurs<sup>210-213</sup>. Par ailleurs, malgré les faibles variations de la rugosité pour les différents types d'échantillons ( $\Delta R \approx 5.10^{-3}$ ), on peut noter que les variations de l'angle de mouillage quant à elles ne sont pas négligeables, puisqu'on passe de 118° pour un réseau de dépôts monocouches à 131° pour un réseau de microplots de 25 couches.

Des études antérieures menées par Yoshimitsu<sup>210</sup> ont permis de générer une rugosité par usinage d'une surface rendue hydrophobe par un composé fluoré ( $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ ). Dans ce cas, un angle de contact de 138° est mesuré pour une rugosité de 1,1. Dans le cas de réseaux de microplots recouvrant la totalité du substrat, un angle de mouillage de 131° est obtenu pour une rugosité inférieure, à savoir 1,005. Ceci met en évidence les potentialités de l'impression jet d'encre en vue de générer des surfaces hydrophobes.

En effet, on peut espérer améliorer le caractère hydrophobe des dépôts en augmentant la rugosité des microplots, sachant que cette technique ne permettra pas d'atteindre des rugosités de l'ordre de 1,1 (correspondant à des microplots de 100  $\mu m$  de diamètre et de 20  $\mu m$  de hauteur), ce qui reste éloigné des rugosités obtenues par d'autres techniques (usinage, photolithographie, ...) pouvant atteindre  $R = 6$ <sup>222</sup>, conduisant à des angles de mouillage de l'ordre de 150°.

Par ailleurs, on peut aussi envisager d'utiliser un autre agent de fonctionnalisation contenant davantage de groupements fluorés et donc plus hydrophobe que le TFTS, comme l'heptadécafluorodécyltriméthoxysilane<sup>67,210</sup> ( $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ ) utilisé au cours des travaux de Yoshimitsu, afin d'augmenter l'hydrophobie des réseaux de microplots.

### 1.5.3 Influence de la formulation du sol sur l'hydrophobie des dépôts réalisés par jet d'encre

Le remplacement du TFTS n'étant pas envisagé dans un premier temps, **l'influence de la formulation du sol éjecté, et plus précisément de la teneur en TFTS, sur l'hydrophobie des dépôts réalisés par impression jet d'encre a été étudiée.** Afin de ne faire varier que la teneur en organosilane (à savoir 0, 5 et 10 mol%), **on considère l'angle de mouillage  $\theta^*$  d'une goutte d'eau sur un substrat entièrement recouvert de microplots ( $F = 1$ ), obtenu par l'extrapolation des lois d'évolutions du cosinus de l'angle de mouillage pour différentes rugosités  $R$  et ceci pour chacune des teneurs en TFTS\*.**

Il est ainsi possible d'extraire la valeur de  $\theta^*$  pour  $F = 1$  pour chaque morphologie de plots ( $R$ ) et de la reporter en fonction de la rugosité  $R$ , et ceci pour chaque composition du sol (0, 5 et 10 mol% de TFTS), comme présenté à la figure C-41. On peut noter que la valeur de  $\theta^*$  prise pour  $R = 1$  est celle obtenue sur un film réalisé par spin coating à partir du même sol que celui utilisé pour les dépôts jet d'encre (c'est-à-dire TEOS + F127 + x mol% TFTS).

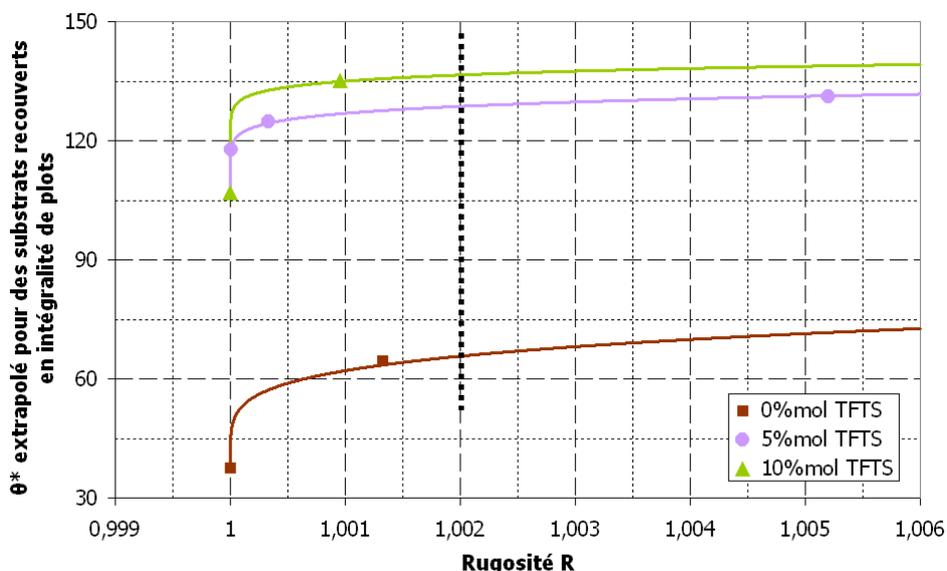


Fig. C-41 : Evolution de l'angle de mouillage d'un substrat totalement recouvert de microplots ( $F=1$ ) en fonction de la rugosité  $R$ , pour des sols contenant différents teneurs en TFTS (0, 5 et 10%<sub>mol</sub>).

\* Les échantillons caractérisés pour 0 et 10 mol% de TFTS correspondent à des réseaux de microplots de 5 couches.

Afin de modéliser les lois de comportement de l'angle de mouillage en fonction de la rugosité des dépôts, nous avons utilisé dans une première approche un modèle mathématique sous forme de loi puissance, du type :

$$\theta^* = \theta_0^* + K(R-1)^n \quad (\text{Equation C-7})$$

Cette étude met en évidence que, pour une rugosité donnée, l'ajout de 5 mol% de TFTS améliore nettement l'hydrophobie des échantillons, montrant que les angles de mouillage mesurés sont non seulement dus à la présence de la rugosité développée sur le substrat, mais aussi à la formulation du sol et donc à la présence de l'organosilane. En effet, si l'on considère une rugosité R de 1,002, les angles de contact sont de 66° et 129° pour des teneurs en TFTS de 0 et 5 mol% respectivement, soit une augmentation de plus de 95%. Cependant, on peut également noter que la variation de l'angle de mouillage est moins importante lorsque la quantité de TFTS dans la formulation du sol est encore augmentée : en effet, on n'observe qu'une hausse de 8° (soit de 6%) lorsque la teneur en TFTS passe de 5 à 10 mol%.

Ainsi, la présence de l'organosilane dans la formulation du sol utilisé pour la réalisation des réseaux de microplots est indispensable pour améliorer l'hydrophobie de la surface ; la rugosité ne suffit pas, d'autant plus qu'elle reste très faible dans notre cas. Cependant, il existe une teneur de TFTS au-delà de laquelle l'effet de l'organosilane sature. Aussi la dernière partie de l'étude du caractère hydrophobe des dépôts réalisés par impression jet d'encre concernera-t-elle des réseaux de microplots obtenus à partir d'un sol contenant 5 mol% de TFTS.

#### **1.5.4 Influence de la présence d'un revêtement de TFTS pur sur les dépôts réalisés par impression jet d'encre**

Nous avons vu précédemment (cf. § C-1.5.2) que la présence du substrat de silice entre les microplots limite vraisemblablement les propriétés hydrophobes des échantillons obtenus par impression jet d'encre, notamment en comparaison d'autres études pour lesquelles toute la surface est hydrophobe<sup>210,217,222</sup>. Il a donc été envisagé de recouvrir les échantillons (substrat + microplots) par greffage en phase vapeur de TFTS pur, comme présenté à la figure C-42 : les échantillons sont placés en étuve à 130°C pendant 2h en présence de TFTS.

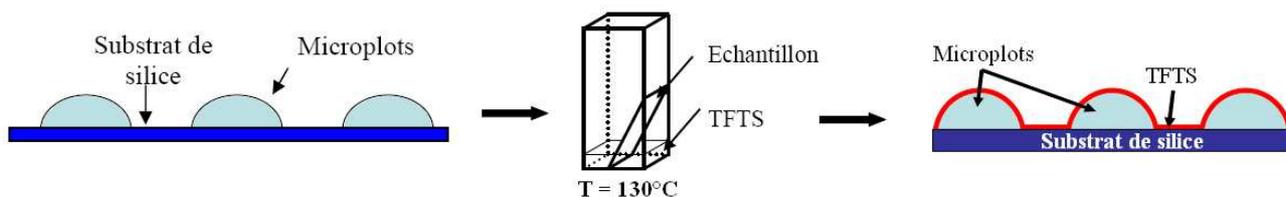


Fig. C-42 : Schéma de principe de recouvrement des échantillons (substrat + microplots) réalisés par impression jet d'encre par du TFS pur, par greffage en phase vapeur.

Aussi des réseaux de microplots constitués de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 1 \text{ min}$ ) sont réalisés par impression jet d'encre, à partir de la solution  $\text{TTF}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h, en faisant varier l'écartement entre les dépôts de  $180 \mu\text{m}$  à  $300 \mu\text{m}$  ; chaque échantillon est réalisé en double exemplaire, l'un utilisé tel quel, l'autre recouvert d'une couche de TFS pur comme décrit à la figure C-42, avant de mesurer l'angle de mouillage d'une goutte d'eau de  $2,5 \mu\text{L}$ . Les résultats obtenus sont présentés à la figure C-43.

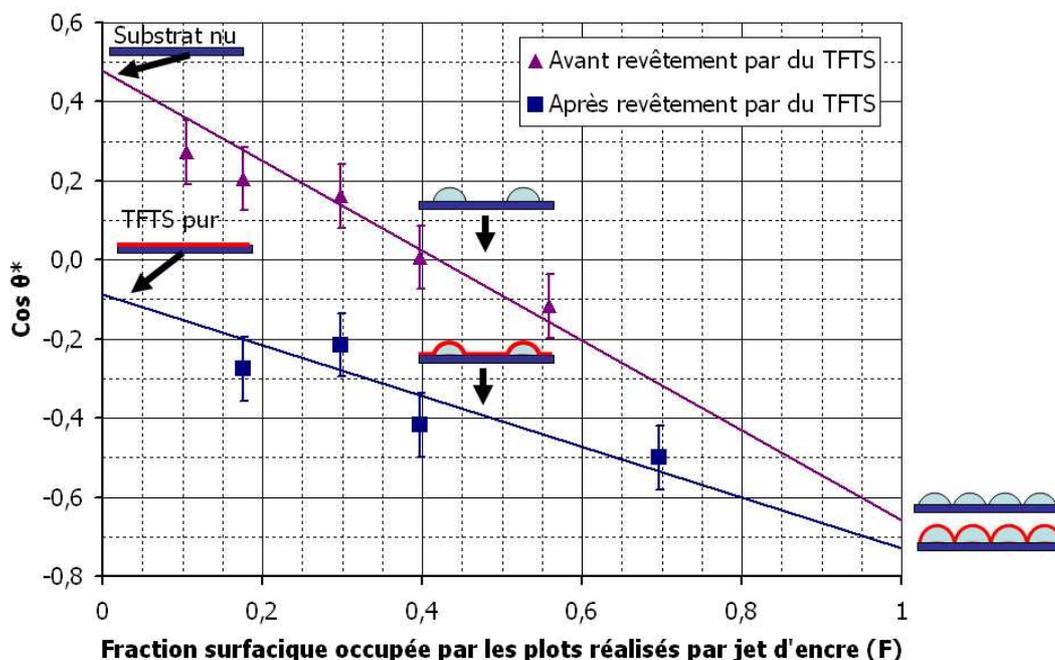


Fig. C-43 : Evolution de l'angle de mouillage  $\theta^*$  en fonction de la fraction surfacique occupée par les microplots de silice réalisés par impression jet d'encre à partir de la solution  $\text{TTF}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ , avant et après revêtement des échantillons par du TFS pur.

Le greffage de TFS à la surface des échantillons améliore leurs propriétés hydrophobes. Cependant, il apparaît que l'augmentation de l'angle de contact est bien plus importante lorsque cette fraction surfacique est faible que lorsqu'elle est élevée ; en effet, si on considère une fraction de 0,17, l'angle de mouillage évolue de  $78^{\circ}$  à  $106^{\circ}$  (soit une augmentation de 35%) après le greffage d'une couche de TFS, tandis que la hausse est inférieure à 5% lorsqu'on extrapole ces résultats pour une fraction surfacique  $F = 1$  (on passe alors de  $131^{\circ}$  à  $137^{\circ}$ ). Ceci signifie qu'une teneur de

**5 mol% de TFTS confère déjà aux microplots un caractère hydrophobe élevé, qui est par conséquent peu modifié par un greffage *a posteriori* d'une couche de TFTS.**

## 1.6 Bilan

L'introduction d'un agent de fonctionnalisation dans la formulation utilisée pour obtenir des microplots de silice mésoporeuse a pour objet d'apporter de nouvelles propriétés à cette dernière ; par ailleurs, des études antérieures ont montré que l'ajout d'un organosilane permet de retarder la rigidification du réseau inorganique<sup>194,195</sup>. Aussi, dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'ajout d'un organosilane hydrophobe, le TFTS déjà utilisé dans des études précédentes faisant appel à l'impression jet d'encre comme procédé de mise en forme<sup>108</sup>.

Il est apparu que l'introduction de 5 mol% de ce composé permet d'améliorer nettement l'organisation de la porosité d'un dépôt de silice mésoporeuse obtenu par impression jet d'encre, probablement parce qu'il catalyse l'étape d'auto-assemblage des micelles de tensioactif avec les oligomères de silice au cours du mécanisme de structuration. De plus, les améliorations observées sur des dépôts monocouches persistent dans le cas de microplots constitués de plusieurs gouttes successivement empilées. Aussi, afin d'optimiser la qualité de la structuration obtenue, deux moyens ont été mis en œuvre : dans un premier temps, il a été nécessaire de limiter la dégradation des premières couches déposées en augmentant le délai imposé entre deux couches successives jusqu'à 10 min d'une part, et en diminuant le volume des gouttes de solution éjectées grâce à l'utilisation des buses de type II, d'autre part. Ceci a permis d'obtenir des microplots organisés dans une structure de type rectangulaire centrée sur environ 80% de leur hauteur. Dans une seconde étape, la structuration des premières couches a également pu être améliorée en ajustant le temps de vieillissement du sol avant son éjection et en le ramenant de 96h à 48h.

Par ailleurs, une étude a également été menée sur la libération de la porosité des réseaux de microplots par élimination du tensioactif. Une première technique de lavage dans l'éthanol s'étant révélée nuisible pour les dépôts, un traitement thermique a été mis au point afin de se débarrasser du F127, tout en conservant le TFTS dans le réseau de silice. De plus suite à ce traitement thermique, il a été montré que la structuration persiste au sein des microplots. Cependant, il serait nécessaire de réaliser des analyses de RMN ou de spectroscopie IR afin de confirmer la disparition du tensioactif et la conservation du TFTS après le traitement thermique. Enfin, une étude est en cours, en collaboration avec le laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) de Bordeaux, afin

de caractériser la porosité des microplots en terme d'accessibilité, de distribution en taille des pores et de volume poreux par une technique de propagation par onde acoustique (SAW).

La caractérisation de l'hydrophobie des dépôts réalisés par impression jet d'encre a été étudiée en mesurant l'angle de mouillage d'une goutte d'eau sur des réseaux de microplots, en faisant varier différents paramètres, à savoir la formulation du sol (0, 5 et 10 mol% de TFTS), la rugosité des microplots et la fraction surfacique occupée par ces derniers. Ainsi, en incorporant 5 mol% de TFTS dans une solution de type TEOS + F127, en augmentant la rugosité des microplots par dépôt de différentes couches (maximum 25) et en recouvrant l'intégralité du substrat, on peut espérer atteindre un angle de contact de  $131^\circ$ . Afin d'améliorer cette valeur, plusieurs alternatives peuvent être envisagées, à savoir augmenter le nombre de couches (et donc la rugosité) et/ou changer la nature de l'agent hydrophobe.

## 2 AUTRES FONCTIONS TESTEES

### 2.1 Introduction d'un groupement phényle

Le TFTS introduit dans la première partie de ce chapitre confère aux réseaux de microplots des propriétés hydrophobes. Un autre type d'organosilane hydrophobe a été envisagé, en remplacement éventuel du TFTS, introduisant également une fonction aromatique : il s'agit du (2-phényléthyle)triméthoxysilane ( $C_6H_5-CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$ ). En effet, le groupement phényle est un groupement modèle en terme de greffage de matériaux mésoporeux, et présente aussi l'avantage de pouvoir être modifié, par exemple en y greffant ultérieurement un groupement chloro-sulfonique pour en faire un acide très fort<sup>223-225</sup>.

#### 2.1.1 Ajustement de la formulation et éjection

Deux alternatives ont été envisagées : dans le premier cas, l'introduction de l'organosilane phényle (appelé par la suite « phényle ») se fait en remplacement du TFTS, à partir de la solution à base de F127 seul ( $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ ). Deux formulations ont ainsi été testées, dans lesquelles 10 et 20 mol% de phényle ont été introduits (notées  $TPh_{0,10}F_{0,006}E_5Et_{20}$  et  $TPh_{0,20}F_{0,006}E_5Et_{20}$  respectivement) ; ces teneurs importantes sont en effet nécessaires en vue d'un greffage ultérieur sur le groupement phényle. Dans le second cas, le phényle est ajouté en supplément du TFTS pour donner lieu à une formulation contenant deux agents de fonctionnalisation : 5 mol% de TFTS et 10 mol% de phényle (solution notée  $TTf_{0,05}Ph_{0,10}F_{0,006}E_5Et_{20}$ ). Dans tous les cas, leurs caractéristiques physico-chimiques ont été contrôlées avant de les éjecter ; elles sont regroupées dans le tableau C-5.

	$TPh_{0,10}F_{0,006}E_5Et_{20}$	$TPh_{0,20}F_{0,006}E_5Et_{20}$	$TTf_{0,05}Ph_{0,10}F_{0,006}E_5Et_{20}$	Valeurs souhaitées
TFTS/TEOS	0	0	0,05	
Phényle/TEOS	10	20	10	
$\eta$ (mPa.s)	5,0	4,7	4,6	5-20
$\sigma$ (mN/m)	23,1	23,0	22,9	30-35
$(Re/\sqrt{We})_{Type II}$	4,48	4,77	4,87	1-10

Tableau C-5 : Caractéristiques physico-chimiques de solutions vieilles 48h contenant du (2-phényléthyle)triméthoxysilane.

Les trois solutions ont des caractéristiques physico-chimiques assez voisines, tant au niveau de la viscosité, à la limite des valeurs attendues, que de la tension de surface, toujours plus faible que les valeurs escomptées. Les rapports d'éjection sont également proches et dans la gamme de valeurs souhaitées, ce qui permet d'envisager l'éjection des trois sols, après un vieillissement de 48h, par la tête d'impression de type II.

Cependant, il apparaît rapidement que les deux solutions ne contenant pas de TFTS ( $TPh_{0,10}F_{0,006}E_5Et_{20}$  et  $TPh_{0,20}F_{0,006}E_5Et_{20}$ ) ne conduisent pas à une éjection satisfaisante, quel que soit le pulse de sollicitation des buses employé : un film de solution se répand sur la plaque à buses au niveau des orifices, perturbant l'éjection des gouttes de sol en produisant des gouttes satellites qui ne parviennent pas à rejoindre les principales pour former une goutte unique avant l'impact sur le substrat. La solution contenant du TFTS en supplément du phényle (formulation  $TTf_{0,05}Ph_{0,10}F_{0,006}E_5Et_{20}$ ) quant à elle s'éjecte correctement, en formant une goutte unique (figure C-44).

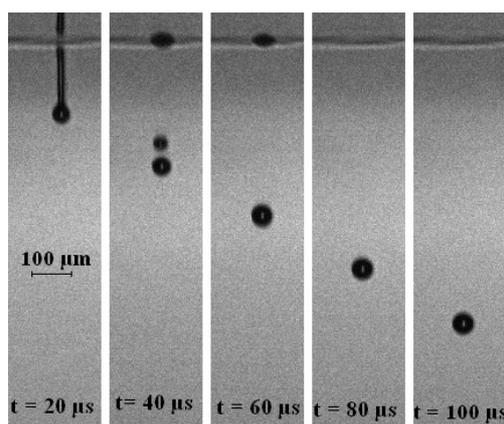


Fig. C-44 : Ejection de la solution  $TTf_{0,05}Ph_{0,10}F_{0,006}E_5Et_{20}$  par les buses de type II (pulse de sollicitation :  $T1/T2/T3/U/f = 0/6/9/38/500$ ).

Il apparaît donc clairement que **les buses de type II ne permettent l'éjection de sols possédant une faible tension de surface, qu'à la condition que ceux-ci soient très hydrophobes**. En effet, le phényle qui est également hydrophobe ne suffit pas, même à hauteur de 20 mol%, pour assurer une bonne éjection de la solution, tandis que 5 mol% de TFTS garantissent la formation de gouttes individualisées pendant une période de plusieurs heures, permettant d'envisager la fabrication de réseaux de microplots. Le caractère hydrophile de la plaque à buses fait que des sols à faible caractère hydrophobe et présentant une faible tension de surface se répandent en faisant un film, ceci perturbant l'éjection. Aussi, il apparaît que la présence de TFTS dans la formulation de la solution est indispensable pour permettre son éjection, si bien que dans toute la suite de l'étude, **5 mol% de TFTS seront systématiquement ajoutés**.

## 2.1.2 Structuration des réseaux de microplots de silice fonctionnalisée par un groupement phényle

D'après les tests d'éjection, seuls des réseaux de microplots contenant les deux organosilanes (formulation  $\text{TTf}_{0,05}\text{Ph}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ) sont réalisés avec les buses de type II. Les échantillons sont fabriqués à partir d'un sol vieilli 48h, en laissant un délai de 10 minutes entre deux couches successives ; les microplots sont par ailleurs espacés de 120  $\mu\text{m}$  dans les deux directions X et Y (figure C-45).

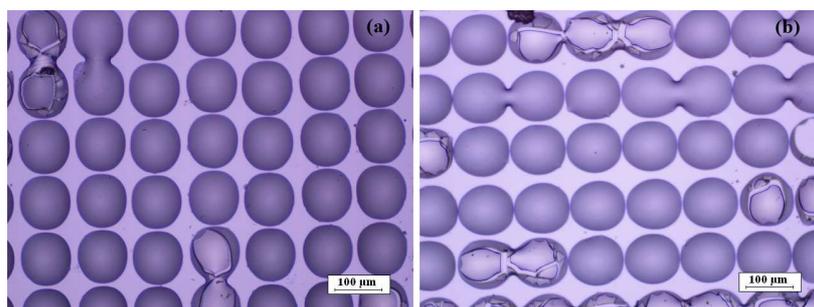


Fig. C-45 : Micrographies optiques de réseaux de microplots de 25 couches réalisés à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{Ph}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h avec les buses de type II ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ), traités à 130°C.

Suite au traitement thermique de consolidation du réseau de silice (130°C), on peut noter qu'une quantité non négligeable de microplots obtenus à partir de la formulation  $\text{TTf}_{0,05}\text{Ph}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  présente des problèmes de fissuration, apparaissant principalement lorsque les microplots, trop proches, viennent à percoler. Aucune explication n'a pu être apportée à ce phénomène jusqu'à présent.

Afin d'étudier la structuration des réseaux de microplots comportant 5 mol% de TFTS et 10 mol% de phényle, un échantillon similaire à celui de la figure C-45 est analysé par DRX en géométrie Bragg-Brentano ; le diagramme obtenu est présenté à la figure C-46.

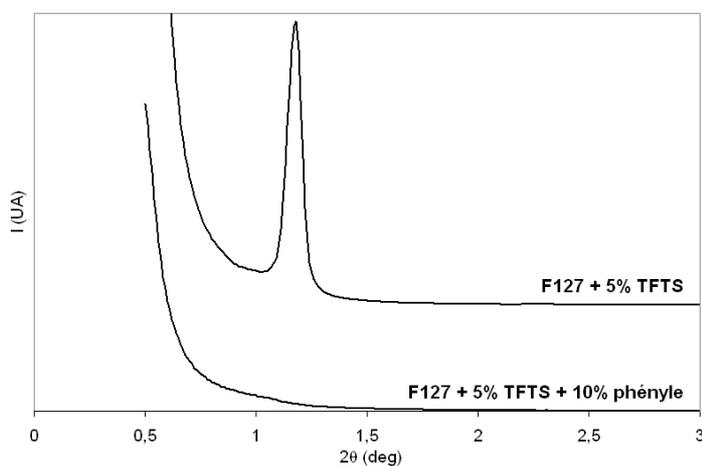


Fig. C-46 : Diagrammes DRX de réseaux de microplots de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ) réalisés avec les buses de type II ( $HR \approx 50\%$ ) traités à 130°C, à partir d'une solution vieillie 48h de formulation contenant ou pas 10 mol% de phényle.

L'introduction de 10 mol% de phényle dans la formulation contenant déjà 5 mol% de TFTS nuit à la structuration des microplots : en effet, contrairement à la formulation  $\text{Tf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  pour laquelle on observe une bonne structuration pour une humidité relative voisine, aucun pic de diffraction n'est détecté lorsque **10 mol% de phényle sont introduits dans la formulation**, signe d'une **absence totale d'organisation de la porosité**.

Les origines possibles de cette non structuration peuvent être les mêmes que dans le cas d'une formulation contenant 10 mol% de TFTS (cf. § C-1.3.3.2.2.), à savoir en ajoutant 10 mol% de phényle en plus de 5 mol% de TFTS, on aurait ainsi saturé les amas de silice qui ne peuvent pas percoler correctement autour des micelles de tensioactif.

Aussi, afin de permettre la structuration des microplots comportant ces deux fonctionnalités, plusieurs alternatives sont envisageables. **Dans un premier temps, il faudrait diminuer la teneur en TFTS tout en la maintenant suffisante pour permettre l'éjection de la solution. Ensuite, concernant la structuration des microplots, la quantité de phényle pourrait également être minimisée, tout en permettant de maintenir sa fonction au sein du dépôt.**

Cependant, ces études n'ayant pu être effectuées au cours de ces travaux de thèse, celles-ci ont été programmées dans le cadre de la thèse de B. Fousseret, démarrant en octobre 2007 au laboratoire SPCTS.

## 2.2 Introduction d'un groupement thiol

Les deux groupements précédemment introduits dans la formulation correspondent à une fonctionnalisation « passive », modifiant les propriétés de surface des dépôts. La fonction utilisée maintenant est dite « active » : il s'agit d'un groupement thiol (-SH) permettant de capter des métaux lourds et notamment le mercure<sup>6,226-229</sup>, ce qui inscrit la fabrication de tels capteurs dans une démarche environnementale.

### 2.2.1 Ajustement de la formulation et éjection

Pour cette étude, la fonction thiol est apportée sous la forme du 3-mercaptopropyltriéthoxysilane  $[\text{HS}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ , appelé par la suite « thiol ». Par ailleurs, il a été montré précédemment (cf. § C-2.1) que l'introduction du TFTS dans la formulation est indispensable afin d'assurer la bonne éjection de cette dernière. Aussi, l'incorporation du thiol dans la solution se fera en addition de l'organosilane fluoré : la formulation testée contient donc 5 mol% de TFTS ainsi que 5 mol% de

thiol (elle est notée  $TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ ). Les propriétés physico-chimiques de cette solution, présentées dans le tableau C-6, permettent d'envisager son éjection par les buses de type II (figure C-47).

	$TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$	Valeurs souhaitées
$\eta$ (mPa.s)	4,5	5-20
$\sigma$ (mN/m)	22,7	30-35
$(Re/\sqrt{We})_{TypeII}$	4,96	1-10

Tableau C-6 : Propriétés physico-chimiques d'une solution vieillie 48h contenant du 3-mercaptopropyltriéthoxysilane.

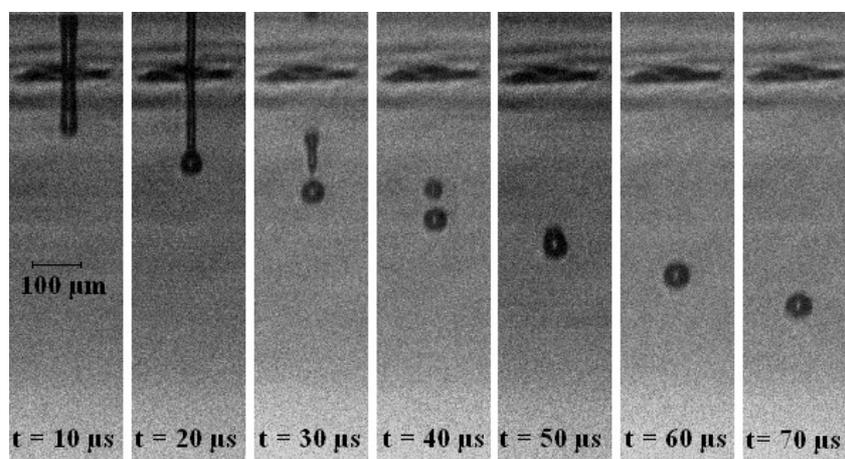


Fig. C-47 : Ejection de la solution  $TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  par les buses de type II (pulse de sollicitation :  $T1/T2/T3/U/f = 0/6/9/45/500$ ).

L'éjection de la solution  $TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  est satisfaisante, la goutte satellite formée à la sortie des buses rejoint rapidement la goutte principale, environ 300  $\mu\text{m}$  après l'orifice, c'est-à-dire à une distance suffisante pour que l'impact sur le substrat corresponde à une goutte unique ; de plus, cette éjection est parfaitement stable et reproductible dans le temps, si bien que la fabrication de réseaux de microplots peut être envisagée.

## 2.2.2 Structuration des réseaux de microplots de silice fonctionnalisée par un groupement thiol

Des échantillons, correspondant à des réseaux de microplots de 25 couches, pour lesquels un délai de 10 minutes a été imposé entre couches, et espacés de 120  $\mu\text{m}$  dans les deux directions X et Y, ont été élaborés à partir d'un sol de formulation  $TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  vieilli 48h.

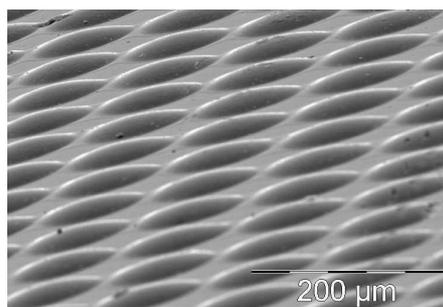


Fig. C-48 : Photographie en microscopie électronique à balayage d'un réseau de microplots de 25 couches réalisés à partir de la solution  $Tf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  vieillie 48h avec les buses de type II ( $t_{séchage} = 10 \text{ min}$ ), et traités à  $130^\circ\text{C}$ .

La figure C-48 révèle que ces microplots sont parfaitement réguliers et individualisés sur toute la surface de l'échantillon ; ils correspondent à des calottes présentant un diamètre de  $110 \mu\text{m}$  pour une hauteur de  $7,5 \mu\text{m}$  contre  $150 \mu\text{m}$  et  $4,5 \mu\text{m}$  respectivement pour la formulation sans ajout de thiol\*. De plus, aucun microplot n'apparaît fissuré après le traitement thermique de consolidation à  $130^\circ\text{C}$ , malgré une humidité relative de 50% lors de la fabrication.

Des échantillons similaires à celui présenté à la figure C-48 ont été analysés par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano (figure C-49) afin d'étudier l'incidence de la fonctionnalisation par un groupement thiol sur la structuration des microplots.

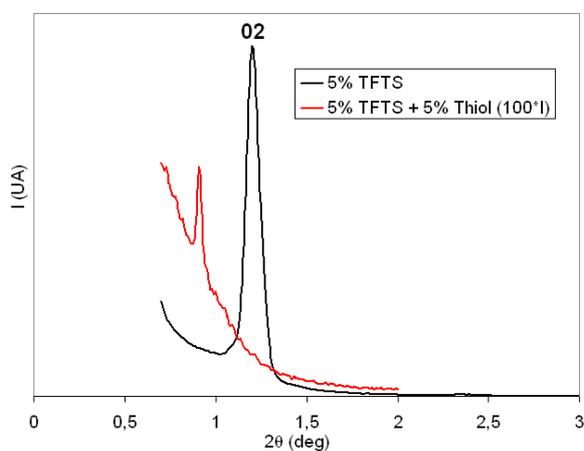


Fig. C-49 : Diagrammes DRX de réseaux de microplots de 25 couches ( $t_{séchage} = 10 \text{ min}$ ) réalisés avec les buses de type II et traités à  $130^\circ\text{C}$ , à partir d'une solution vieillie 48h contenant ou pas 5 mol% de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (« thiol ») ( $HR \approx 50\%$ ).

L'organisation de la porosité au sein des microplots persiste lors de l'incorporation dans la formulation de la solution de 5 mol% de thiol. Cependant, le pic de diffraction est très décalé par

\* Cela définit des épaisseurs par couches respectivement de 300 nm et 180 nm.

rapport à celui obtenu pour un échantillon similaire réalisé à partir de la formulation ne contenant toutefois pas de thiol ; en effet, l'intensité diffractée est maximale pour  $2\theta = 0,91^\circ$  dans le cas de la formulation contenant le thiol tandis que le pic de diffraction est à  $2\theta = 1,20^\circ$  pour la formulation avec 5 mol% de TFTS seulement. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : soit la structuration est du même type dans les deux cas (c'est-à-dire rectangulaire centrée) et le décalage du pic de diffraction correspond à une dilatation importante de cette structure (on passerait ainsi de 14,71 nm à 19,39 nm pour le paramètre  $b$  lors de l'introduction du thiol, ce qui correspond à une augmentation de plus de 30% de ce paramètre), soit il s'agit d'une autre structure. Toutefois, la caractérisation par DRX en géométrie Bragg-Brentano n'est pas suffisante pour pouvoir trancher ; une étude par microscopie électronique en transmission permettrait d'apporter une réponse.

### 2.2.3 Libération de la porosité par traitement thermique

Afin de rendre la fonction thiol accessible en vue de son application en tant que capteur de métaux lourds, il est nécessaire de libérer la porosité en éliminant le tensioactif F127. L'alternative du traitement thermique est adoptée, le lavage dans l'éthanol s'étant révélé inadapté (cf. § C-1.4.1) ; il est cependant nécessaire, comme nous l'avons vu précédemment, d'adapter la température du traitement thermique afin d'éliminer le tensioactif, sans toutefois dégrader le composé organique apportant la fonctionnalité du matériau. Aussi, de nouvelles analyses ADT ont été réalisées sur une poudre obtenue à partir de la formulation contenant 5 mol% TFTS + 5 mol% thiol ( $TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ ) selon le procédé développé au paragraphe B-2.2.2.1.2. Ces analyses thermiques sont réalisées jusqu'à 600°C avec une rampe de 5°C/min. Les résultats obtenus sont présentés à la figure C-50, où ils sont comparés avec l'analyse thermique réalisée sur une poudre contenant 5 mol% de TFTS ( $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ ).

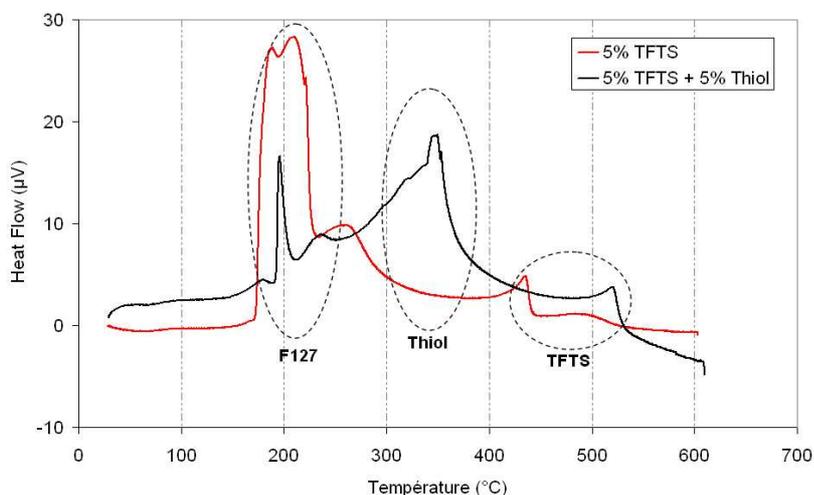


Fig. C-50 : Comparaison des ATD des poudres de formulation  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  et  $TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ .

L'introduction de 5 mol% de thiol dans la formulation de la poudre entraîne plusieurs modifications dans le comportement thermique de cette dernière. On observe que la dégradation du TFTS a lieu à plus haute température en présence de thiol dans la formulation. Cela montre que l'introduction d'un second organosilane dans la formulation modifie les interactions des différentes espèces entre elles.

Par ailleurs, l'ajout de 5 mol% de thiol dans le sol provoque également l'apparition d'un pic supplémentaire à 340°C, caractéristique de la dégradation de l'organosilane. Afin de mettre au point un traitement thermique destiné à éliminer uniquement le F127, une analyse thermo-gravimétrique (ATG) a également été réalisée sur la poudre contenant 5 mol% TFTS + 5 mol% thiol pour déterminer plus précisément la température à laquelle le thiol commence à se dégrader. La figure C-51 présente la dérivée de la courbe d'analyse thermo-gravimétrique.

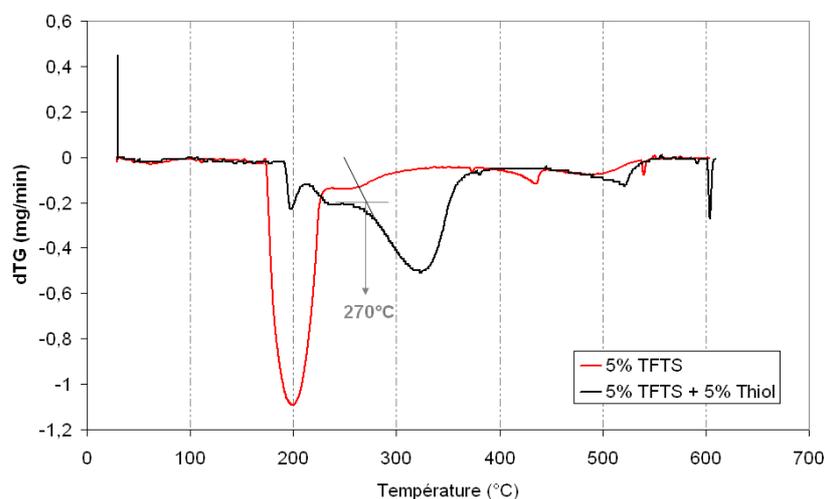


Fig. C-51 : Dérivée de la courbe thermo-gravimétrique obtenue à partir de poudres de formulations  $Tf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  et  $Tf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ .

Il apparaît que la dégradation de la fonction thiol débute vers 270°C : il est donc nécessaire de traiter thermiquement les échantillons comportant du thiol à une température n'excédant pas 240°C afin de ne pas dégrader l'agent de fonctionnalisation. Cependant, à cette température, le tensioactif risque de ne pas être totalement éliminé. Enfin, on peut toutefois noter que le TFTS, quant à lui, ne se dégrade qu'au-delà de 400°C si bien que dans le cas d'un traitement thermique à 240°C, il ne sera pas dégradé ; les microplots conserveront donc les deux fonctions, ce qui peut être un avantage car le TFTS protège la silice de la réhydratation. Aussi des études ultérieures devraient être réalisées afin d'étudier la stabilité dans le temps des réseaux de microplots traités à 240°C.

Un traitement thermique similaire à celui utilisé dans le cas de microplots ne contenant que la fonction TFTS (cf. § C-1.4.2) a été défini, en adaptant la température maximale, compte tenu des résultats des analyses thermiques précédentes :

- montée à 1°C/min jusqu'à 120°C
- montée à 0,1°C/min jusqu'à 240°C
- palier 2h
- descente libre

Ce traitement thermique a été appliqué à des échantillons correspondant à des réseaux de microplots de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ) réalisés à partir de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h avant son éjection. La figure C-52 présente des micrographies optiques de ce type d'échantillon, avant et après le traitement thermique à 240°C.

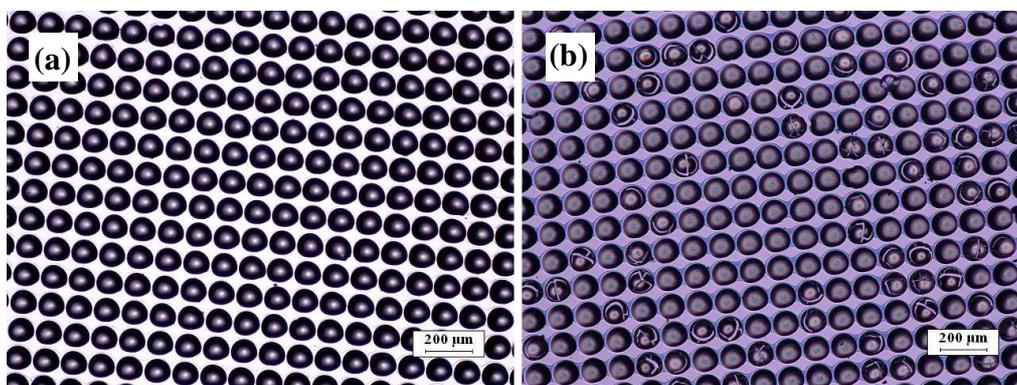


Fig. C-52 : Micrographies optiques de réseaux de microplots de 25 couches obtenus par impression jet d'encre de la solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h (buses type II) (a) après un traitement thermique à 130°C et (b) après un traitement thermique à 240°C.

Le traitement thermique à 240°C appliqué au réseau de microplots contenant la fonction thiol a entraîné, dans quelques dépôts, l'apparition de fissures, inexistantes après le traitement thermique de consolidation à 130°C sans toutefois être fatal à l'échantillon. Par ailleurs, l'élimination du tensioactif et la conservation des deux agents de fonctionnalisation n'ont pu être vérifiées par des analyses de type RMN ou infra-rouge dans le cadre de ces travaux. Cependant, un échantillon ayant subi un traitement thermique à 240°C a été analysé par DRX en géométrie Bragg-Brentano afin de caractériser l'évolution de sa structuration (figure C-53).

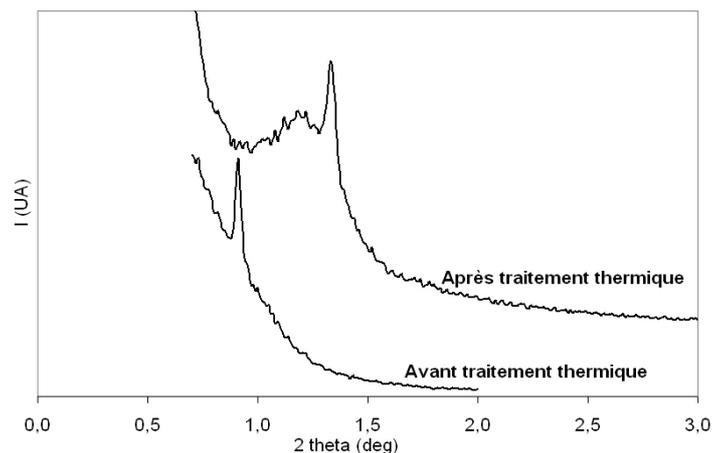


Fig. C-53 : Diagrammes DRX de réseaux de microplots de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 10 \text{ min}$ ) réalisés avec les buses de type II traités à  $130^{\circ}\text{C}$ , à partir de la solution  $\text{TF}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  vieillie 48h, avant et après le traitement thermique à  $240^{\circ}\text{C}$  visant à libérer la porosité.

On constate la présence, après le traitement thermique à  $240^{\circ}\text{C}$ , d'un pic de diffraction dénotant l'existence d'une organisation de la porosité. Cependant, deux modifications majeures sont apparues : on observe un second pic mal défini ( $2\theta \approx 1,2^{\circ}$ ) d'une part, et le pic de diffraction initial est très fortement décalé suite au traitement thermique, puisqu'il passe d'une position angulaire de  $0,91^{\circ}$  à  $1,33^{\circ}$ , ce qui correspond à une contraction de la structure d'un peu plus de 30%. Notons que ce pic bien défini est très proche de celui obtenu pour le système ne comportant pas de thiol, une fois traité à  $300^{\circ}\text{C}$  (cf. figure C-36).

Toutefois, n'ayant pas plus d'information sur ces échantillons, il est difficile d'interpréter plus précisément ces modifications. En particulier, nous ne pouvons identifier ce à quoi correspond le premier pic mal défini, et il n'est pas impossible qu'il soit déjà présent avant le traitement thermique mais à des valeurs angulaires non étudiées. Par ailleurs, une contraction de la structure de 30% est possible sans endommagement de celle-ci, des études antérieures portant sur des films d'alumine et de titane ayant montré que la structuration peut être conservée malgré une contraction de 70% suite à un traitement thermique<sup>232,233</sup>.

## 2.3 Bilan

Dans un premier temps, l'introduction d'une nouvelle fonction hydrophobe apportée par un groupement phényle nous a permis de constater que l'éjection à travers les buses de type II n'est possible qu'en présence d'un composé très hydrophobe, le TFTS dans notre cas. Aussi l'ajustement de la formulation nous a conduit à introduire dans la formulation de base ( $\text{TF}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ) 5 mol% TFTS + 5 mol% phényle. Cependant, la coexistence de ces deux composés dans ces

proportions dans la solution éjectée conduit à des microplots ne présentant aucune méso-organisation de leur porosité, si bien que cet agent de fonctionnalisation n'a pas été conservé. Néanmoins, différentes alternatives sont envisagées pour conservées une structuration, à savoir diminuer la teneur en TFTS tout en la maintenant suffisante pour permettre l'éjection de la solution, d'une part, et minimiser la quantité de phényle, tout en permettant de maintenir sa fonction au sein du dépôt, d'autre part.

Par la suite, une seconde fonction a été incorporée dans la formulation : il s'agit d'un composé présentant une fonction thiol, afin de viser des applications de capteurs de métaux lourds dans une optique environnementale. L'introduction dans la formulation de 5 mol% de thiol en plus des 5 mol% de TFTS a permis de fabriquer des réseaux de microplots parfaitement réguliers, et présentant une organisation de leur porosité ; il est toutefois nécessaire de poursuivre l'étude afin d'identifier le type de structure obtenue : en effet, un décalage important du pic de diffraction obtenu en géométrie Bragg-Brentano ne permet pas de déterminer s'il s'agit d'une structure identique à celle obtenue sans la fonction thiol (rectangulaire centrée).

Enfin, la libération de la porosité des ces dépôts a été effectuée par traitement thermique, en adaptant la température afin de ne dégrader que le tensioactif et garder les deux agents de fonctionnalisation (TFTS + thiol). Une structuration de la porosité persiste après le traitement thermique, sans toutefois que les analyses effectuées jusqu'alors permettent de l'identifier.

# **Conclusion Générale**



L'objectif de ces travaux de thèse, réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC – Paris VI), était de coupler deux techniques maîtrisées individuellement : le procédé d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation (E.I.S.A.) d'une part, permettant la réalisation de matériaux mésoporeux organisés, et le procédé de prototypage rapide par impression jet d'encre d'autre part, permettant la réalisation de pièces céramiques tridimensionnelles. Ainsi nous avons cherché à réaliser, grâce à un procédé de type impression jet d'encre, des réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisée, en étudiant l'incidence du procédé sur la structuration des dépôts. L'objectif à terme est de réaliser des réseaux de microplots multifonctionnels.

Dans un premier temps, **nous avons utilisé un tensioactif cationique, le CTAB (bromure de céthyltriméthylammonium –  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ) comme agent structurant.** Une première étape a consisté à ajouter de l'éthylène glycol (EG/EtOH = 2/3) qui, associé à une augmentation de la concentration des solutions à base de CTAB utilisées pour la réalisation de films mésoporeux, a permis de satisfaire aux conditions requises par le procédé jet d'encre en terme de viscosité ( $5 \leq \eta \leq 20$  mPa.s), de tension de surface ( $30 \leq \gamma \leq 35$  mN/m) et de rapport d'éjection ( $1 \leq \text{Re}/\sqrt{\text{We}} \leq 10$ ). **Des empilements de 25 couches présentent, après un traitement thermique de consolidation du réseau inorganique à 130°C, une structuration seulement partielle de type lamellaire, qui ne persiste pas après un traitement thermique à 500°C, visant à libérer la porosité.**

Dans une seconde étape, une augmentation de la teneur en phase volatile de ce type de formulation, à savoir Solvant/Si = 40 au lieu de 5, tout en conservant un rapport EG/EtOH = 2/3, ainsi qu'une optimisation de la durée de vieillissement du sol par RMN du  $^{29}\text{Si}$  en phase liquide, ont permis de différer la rigidification de la matrice de silice. Cependant, tandis que les dépôts monocouches présentent une structure cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ ), aucune structuration n'est détectée pour des empilements de 25 couches. En effet, la très forte teneur en éthylène glycol ralentit notablement l'évaporation de la phase volatile et donc l'organisation des couches successives. La seule alternative envisageable dans ce cas, qui consisterait à augmenter le temps de séchage entre chaque couche déposée pour

assurer leur structuration avant le dépôt de la goutte suivante, n'a pas été traitée ; en effet, le procédé jet d'encre perdrait ainsi tout intérêt compte tenu des temps de fabrication mis en jeu. Aussi avons-nous décidé d'abandonner pour cette étude les formulations à base de CTAB pour nous orienter vers des formulations pour lesquelles l'agent structurant employé est un copolymère bloc : le Pluronic F127  $[H(OCH_2CH_2)_{106}(OCH_2CHCH_3)_{70}(OCH_2CH_2)_{106}OH]$ , encore noté PEO<sub>106</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>106</sub>.

Après une nouvelle phase d'ajustement de la formulation des solutions à base de F127 utilisées pour la réalisation de films minces mésoporeux, à savoir l'adaptation de la teneur en agent structurant ainsi qu'en éthanol, **une solution de composition molaire TEOS/F127/Eau-HNO<sub>3</sub>/EtOH = 1/0,006/5/20 (notée TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>)** a pu être éjectée correctement pour la réalisation de réseaux de microplots. **Les dépôts monocouches** obtenus présentent, outre une morphologie régulière, **une organisation de leur porosité du type rectangulaire centrée, résultant de l'écrasement de la structure hexagonale 2D perpendiculairement au substrat**, suite au traitement thermique de consolidation du réseau de silice (130°C).

**Concernant les empilements réalisés à partir de la solution de formulation TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>, il est apparu que la structuration de ces dépôts se dégrade lorsque le nombre de couches augmente.** L'accumulation d'éthanol apporté par les gouttes successives constituant l'empilement semble être à l'origine de cette dégradation : l'éthanol ajouté détruit en effet le début de structuration apparue au sein des premières couches et le ralentissement de son évaporation gêne le mécanisme de structuration des couches supérieures. Ce phénomène est de plus exacerbé par une forte humidité relative, ce qui nous contraint à élaborer les microplots avec une humidité relative inférieure à 40%.

Afin d'améliorer la structuration globale des empilements, il est nécessaire d'une part de limiter la dégradation de la structuration des premières couches et de favoriser la structuration des couches supérieures, d'autre part d'améliorer la structuration de chaque couche avant de déposer la goutte suivante. Dans ce but, une voie consistant à allonger le temps de rigidification du réseau de silice a été envisagée afin de laisser plus de temps aux micelles pour s'organiser au sein de la couche. Dans cette optique, nous nous sommes basés sur des travaux antérieurs qui ont montré que la condensation d'un sol hybride préparé par co-condensation de TEOS et de MTEOS (méthyltriéthoxysilane – CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) est ralentie par rapport à un sol obtenu à partir de TEOS seul, ceci conduisant par conséquent à des films mieux organisés.

Aussi nous nous sommes intéressés par la suite à l'ajout d'un agent de fonctionnalisation dans la formulation utilisée pour obtenir des microplots de silice mésoporeuse présentant de nouvelles propriétés d'une part, mais aussi pour retarder la rigidification du réseau de silice d'autre part.

Dans un premier temps, **nous avons introduit un organosilane hydrophobe, le TFTS (tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane –  $F_3C(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ )** déjà utilisé dans des études précédentes faisant appel à l'impression jet d'encre comme procédé de mise en forme.

Il est apparu que **l'introduction de 5 mol% de TFTS permet d'améliorer notablement l'organisation de la porosité d'un dépôt monocouche de silice mésoporeuse obtenu par impression jet d'encre**, probablement **parce qu'il catalyse l'étape d'auto-assemblage des micelles de tensioactif avec les oligomères de silice au cours du mécanisme de structuration**. De plus, les améliorations observées sur des dépôts monocouches persistent dans le cas de microplots constitués de plusieurs gouttes successivement empilées. Aussi, afin d'optimiser la qualité de la structuration obtenue, deux moyens ont été mis en œuvre : dans un premier temps, il a été nécessaire de limiter la dégradation des premières couches déposées en augmentant le délai imposé entre deux couches successives jusqu'à 10 min d'une part, et en diminuant le volume des gouttes de solution éjectées grâce à l'utilisation de buses dont le diamètre d'ouverture est plus faible, d'autre part. **Ceci a permis d'obtenir des microplots organisés dans une structure de type rectangulaire centrée sur environ 80% de leur hauteur**. Dans une seconde étape, la structuration des premières couches a également pu être améliorée en ajustant le temps de vieillissement du sol avant son éjection et en le ramenant de 96h à 48h.

Par ailleurs, **une étude a également été menée sur la libération de la porosité des réseaux de microplots par élimination du tensioactif**. Une première technique de lavage dans l'éthanol s'étant révélée nuisible pour les dépôts, un traitement thermique a été mis au point afin d'éliminer le F127, tout en conservant le TFTS dans le réseau de silice. De plus **suite à ce traitement thermique, il a été montré que la structuration persiste au sein des microplots**. Cependant, il serait nécessaire de réaliser des analyses de RMN ou de spectroscopie IR afin de confirmer la disparition du tensioactif et la conservation du TFTS après le traitement thermique. Enfin, une étude est en cours, en collaboration avec le laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) de Bordeaux, afin de caractériser la porosité des microplots en terme d'accessibilité, de distribution en taille des pores et de volume poreux par une technique de propagation par onde acoustique (SAW).

**Une étude du caractère hydrophobe des dépôts réalisés par impression jet d'encre a été menée** en mesurant l'angle de mouillage d'une goutte d'eau sur des réseaux de microplots, **en faisant varier différents paramètres, à savoir la formulation du sol (0, 5 et 10 mol% de TFTS), la rugosité des microplots et la fraction surfacique occupée par ces derniers.** Ainsi, en incorporant 5 mol% de TFTS dans une solution de type TEOS + F127, en augmentant la rugosité des microplots par dépôt de différentes couches (maximum 25) et en recouvrant l'intégralité du substrat, on peut espérer atteindre **un angle de contact de 131°**. Afin d'améliorer cette valeur, plusieurs alternatives peuvent être envisagées, à savoir augmenter le nombre de couches (et donc la rugosité) et/ou changer la nature de l'agent hydrophobe.

La dernière étape de ces travaux de thèse a consisté à introduire d'autres agents de fonctionnalisation dans la formulation à base de F127. Dans un premier temps, **l'introduction d'une nouvelle fonction hydrophobe apportée par un groupement phényle** sous la forme du (2-phényléthyle)triméthoxysilane ( $C_6H_5-CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$ ) nous a permis de constater que l'éjection à travers les buses possédant le diamètre d'ouverture le plus faible n'est possible qu'en présence d'un composé très hydrophobe, le TFTS dans notre cas. Aussi ceci nous a conduit à introduire dans la formulation de base ( $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ ) 5 mol% TFTS + 5 mol% phényle. Cependant, la coexistence de ces deux composés dans ces proportions dans la solution éjectée conduit à des microplots ne présentant aucune méso-organisation de leur porosité, si bien que cet agent de fonctionnalisation n'a pas été conservé. Néanmoins, différentes alternatives sont envisagées pour conserver une structuration, à savoir diminuer la teneur en TFTS tout en la maintenant suffisante pour permettre l'éjection de la solution, d'une part, et minimiser la quantité de phényle, tout en permettant de maintenir sa fonction au sein du dépôt, d'autre part.

Par la suite, **une seconde fonction a été incorporée dans la formulation** : il s'agit d'un composé présentant **une fonction thiol** (le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane –  $HSC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ ), afin de viser des applications de capteurs de métaux lourds dans une optique environnementale. **L'introduction dans la formulation de 5 mol% de thiol en plus des 5 mol% de TFTS a permis de fabriquer des réseaux de microplots parfaitement réguliers, et présentant une organisation de leur porosité** ; il est toutefois nécessaire de poursuivre l'étude afin d'identifier le type de structure obtenue : en effet, un décalage important du pic de diffraction obtenu en géométrie Bragg-Brentano ne permet pas de

déterminer s'il s'agit d'une structure identique à celle obtenue sans la fonction thiol (à savoir rectangulaire centrée).

Enfin, la libération de la porosité de ces dépôts a été effectuée par traitement thermique, en adaptant la température afin de ne dégrader que le tensioactif et garder les deux agents de fonctionnalisation (TFTS + thiol). **Une structuration de la porosité persiste après le traitement thermique**, sans toutefois que les analyses effectuées jusqu'alors n'aient permis de l'identifier.



# ANNEXES



# Sommaire

Annexe 1 : Préparation des sols pour l'impression jet d'encre.....	209
Annexe 2 : Mesure de la viscosité des solutions.....	213
Annexe 3 : Mesure de la tension de surface des solutions.....	217
Annexe 4 : Analyse structurale mono-dimensionnelle par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano.....	219
Annexe 5 : Analyse structurale bi-dimensionnelle par diffraction des rayons X en incidence rasante (GISAXS).....	223
Annexe 6 : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	227
Annexe 7 : Etude de la taille des oligomères de silice par diffusion dynamique de la lumière.....	229
Annexe 8 : Préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission.....	233
Annexe 9 : Mesure par interférométrie de la hauteur des microplots réalisés par impression jet d'encre.....	235
Annexe 10 : Mesure de l'angle de mouillage sur les réseaux de microplots hydrophobes.....	239



## Annexe 1 : Préparation des sols pour l'impression jet d'encre

### ◆ Les différents constituants pour la formation de matériaux mésoporeux

La préparation de sols pour la formation de matériaux mésoporeux nécessite quatre composés principaux : le précurseur inorganique, le tensioactif (agent structurant), l'eau et le solvant. Dans le cas de matériaux mésoporeux fonctionnalisés *in-situ*, il est nécessaire d'introduire l'agent de fonctionnalisation dès la préparation du sol, sous forme d'un organotrialkoxysilane dans cette étude. Le tableau 1-1 (cf. page suivante) présente la nature et les caractéristiques des différents constituants utilisés au cours de cette étude pour la réalisation de microplots de silice mésoporeuse (fonctionnalisée ou non) par impression jet d'encre.

L'acide nitrique est utilisé afin de fixer le pH de la solution finale ( $[H^+]_{sol} = 0,014$  mol/L soit « pH » = 1,85), ce qui permet d'assurer une hydrolyse rapide et une faible condensation du précurseur de silice. Par ailleurs, alors que l'acide chlorhydrique est plus communément utilisé dans la formation de matériaux mésoporeux, l'emploi d'acide nitrique dans notre cas se justifie par l'utilisation de réservoirs en inox lors de l'éjection, sensibles à l'acide chlorhydrique.

### ◆ Préparation des sols pour impression jet d'encre

La préparation des solutions avant l'éjection se fait conformément au protocole qui suit. Les différents constituants sont pesés et introduits dans un flacon, dans cet ordre :

- TEOS,
- agent de fonctionnalisation (TFTS, (2-phényléthyle)triméthoxysilane ou 3-mercaptopropyltriéthoxysilane) dans le cas de silice fonctionnalisée,
- éthanol,
- éthylène glycol éventuellement,
- tensioactif (CTAB ou Pluronic F127),
- le mélange eau/HNO<sub>3</sub>

La solution est alors agitée manuellement puis laissée vieillir le temps souhaité en rotation sur des rouleaux à température ambiante.

Dans le cas du F127 cependant, il est nécessaire de chauffer la solution afin de dissoudre le tensioactif ; le flacon bouché est donc placé, avant l'ajout de l'eau, sur un agitateur magnétique

Annexe 1 : Préparation des sols pour l'impression jet d'encre

Rôle	Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	N° CAS	Autre
Précurseur inorganique	Tétraéthylorthosilicate (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Sigma Aldrich	208,33	78-10-4	Pureté $\geq 99,0\%$
Agent structurant	Hexadécyltriméthylammonium bromide (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Sigma Aldrich	364,46	57-09-0	approx. 99%
Agent structurant	Pluronic F127	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}-$ $(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_{70}-$ $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}\text{OH}$	Sigma Aldrich	$\approx 12\ 600$	9003-11-6	-
Solvant	Ethanol absolu	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	VWR Prolabo	46,07	64-17-5	Normapur 99,99%
Solvant	Ethylène glycol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma Aldrich	62,07	107-21-1	Anhydre 99,8%
Acide	Acide nitrique	$\text{HNO}_3$	VWR Prolabo	63,01	7697-37-2	Normapur 68%
Agent de fonctionnalisation	tridécafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriéthoxysilane (TFTS)	$\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	ABCR	510,36	51851-37-7	Pureté 95%
Agent de fonctionnalisation	(2-phényléthyle)-triméthoxysilane	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	ABCR	226,35	49539-88-0	Pureté 97%
Agent de fonctionnalisation	3-mercaptopropyltriéthoxysilane	$\text{HS}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	ABCR	238,42	14814-09-6	Pureté 95%

Tableau 1-1 : Liste des différents constituants utilisés pour la réalisation de microplots de silice mésoporeuse par impression jet d'encre.

chauffant ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à la dissolution du F127. Le mélange eau/ $\text{HNO}_3$  n'est alors ajouté qu'une fois la solution revenue à température ambiante, afin de ne pas accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation.



## Annexe 2 : Mesure de la viscosité des solutions

La rhéologie traite de l'écoulement et de la déformation des fluides sous l'action de contraintes. L'équation d'état détermine les propriétés rhéologiques du fluide et relie la déformation  $\gamma$  à la contrainte de cisaillement  $\tau$  :  $\tau = f(\gamma)$ .

### ◆ Descriptif de l'appareil

Les propriétés rhéologiques des solutions ont été étudiées avec un rhéomètre à contrainte imposée de modèle AR 2000 TA Instruments (figure 2-1). Cet appareil offre la possibilité de travailler avec différentes géométries.



Fig. 2-1 : Rhéomètre AR 2000 TA Instruments.

Les mesures ont été réalisées en géométrie cône/plan (figure 2-2). Le choix du cône (son diamètre, son angle) dépend de la viscosité de l'échantillon. Un cône de petit diamètre et d'angle élevé sera utilisé pour des échantillons visqueux, tandis qu'un cône de grand diamètre et d'angle faible sera choisi pour des échantillons fluides.

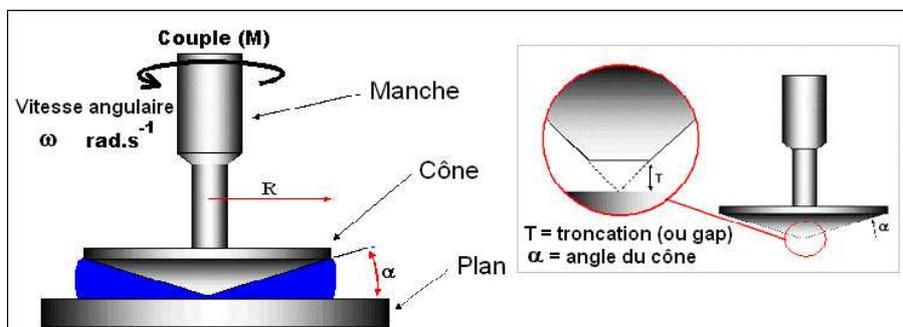


Fig. 2-2 : Géométrie cône/plan.

Au cours de cette étude, un cône de 40 mm de diamètre, avec un angle de  $1^{\circ} 59' 33''$  et un entrefer de  $49 \mu\text{m}$  a été utilisé. La solution dont on souhaite mesurer la viscosité remplit alors l'espace situé entre le plan (fixe) et le cône (mobile). Ce dispositif présente plusieurs avantages, parmi lesquels :

- la vitesse de cisaillement est uniforme sur tout le plan et donc au sein de l'échantillon, ce qui rend le résultat obtenu représentatif de l'échantillon dans son ensemble.
- dans une expérience à contrainte imposée, en réduisant l'angle du cône, il est possible d'atteindre des gradients de vitesse de cisaillement élevés (jusqu'à  $1400 \text{ s}^{-1}$ ).
- une très faible quantité de solution est nécessaire (de l'ordre de 1 mL).

La contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse (qui correspond à la dérivée en fonction du temps de la déformation) pour cette géométrie sont données par les équations suivantes :

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (\text{Equation 2-1})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R \omega}{R \tan \alpha} \approx \frac{\omega}{\alpha} \quad (\text{Equation 2-2})$$

où  $\omega$  est la vitesse angulaire,  $\alpha$  l'angle du cône, M le couple appliqué et R le rayon du plan supérieur.

#### ◆ Protocole de mesure

**Afin de mesurer la viscosité  $\eta$  apparente des solutions, définie en tout point comme le rapport de la contrainte de cisaillement par rapport au gradient de vitesse, des mesures d'écoulement ont été réalisées. Une rampe de contrainte est appliquée au cône entraînant ainsi la solution ; le gradient de vitesse induit est mesuré et permet alors de déterminer la viscosité du fluide.**

Le protocole imposé pour les mesures au cours de ces travaux est le suivant :

- rampe de contrainte logarithmique :  $\tau = 0,03 \rightarrow 30 \text{ Pa}$  ;
- température :  $T = 20^{\circ}\text{C}$  ;
- temps de mesure : 30 s par point ;
- 10 points par décade ;
- mesure arrêtée si  $\dot{\gamma} > 1000 \text{ s}^{-1}$  ;
- saturation de l'atmosphère en éthanol grâce à l'installation d'un piège à solvant afin d'éviter la gélification de la solution.

On peut ainsi tracer les courbes  $\tau = f(\dot{\gamma})$  et  $\eta = f(\tau)$  permettant de déterminer la viscosité de la solution, comme le montre la figure 2-3.

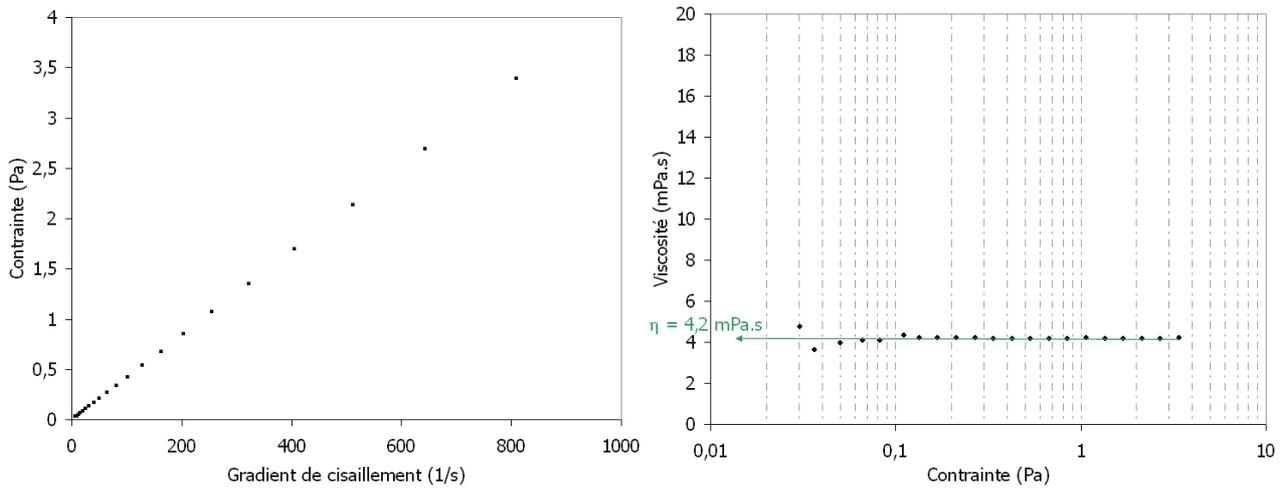


Fig. 2-3 : Courbes de rhéologie obtenues pour une mesure effectuée sur une solution de formulation  $Tf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  vieillie 48h.

On observe que les solutions étudiées au cours de ces travaux ont un comportement Newtonien, c'est-à-dire que leur viscosité est constante, quelle que soit la contrainte imposée. Les valeurs de viscosité relevée au cours de ces mesures sont reportées dans les différents tableaux présentés dans ce manuscrit.



## Annexe 3 : Mesure de la tension de surface des solutions

### ◆ Définition

Une surface est une interface liquide/vapeur. D'un point de vue thermodynamique, elle peut être considérée comme une discontinuité du matériau à laquelle est associée une enthalpie libre d'excès  $G$ . La tension de surface est alors définie comme le travail à fournir pour augmenter cette surface d'une unité d'aire, soit :

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (\text{Equation 3-1})$$

où  $A$  est l'aire de la surface. La tension de surface  $\gamma$  s'exprime ainsi en  $\text{J/m}^2$  ( $1 \text{ J/m}^2 = 1 \text{ N/m} = 1000 \text{ dynes/cm}$ ).

### ◆ Descriptif de l'appareil et méthode de mesure

La tension de surface des solutions a été mesurée grâce à un tensiomètre de modèle DCAT 11 Dataphysics (figure 3-1).

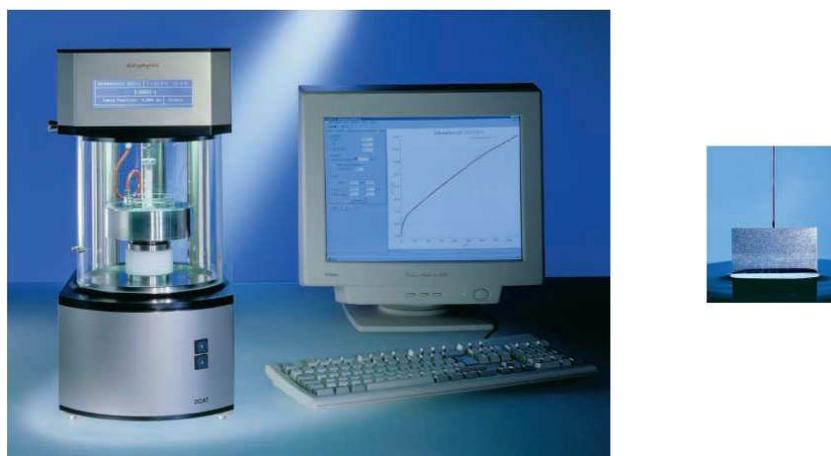


Fig. 3-1 : Tensiomètre DCAT 11 Dataphysics.

Cet appareil est équipé d'une balance de précision et permet ainsi de mesurer la tension de surface des liquides par différentes techniques ; celle employée au cours de ces travaux est la méthode de la plaque de Wilhelmy. Une fine lame de platine est plongée vers la surface du liquide ; lorsqu'elle entre en contact avec ce dernier, l'appareil note un changement dans les forces qui s'exercent sur la plaque à cause de l'intervention de la poussée d'Archimède. Il enregistre alors cette hauteur comme « la profondeur zéro ». La plaque est mouillée jusqu'à une profondeur fixée par l'opérateur pour

assurer un mouillage parfait de la lame (angle de contact nul). Lorsque la plaque est ramenée à la « profondeur zéro », la force est calculée à partir de la variation de masse engendrée par le mouillage de la plaque et mesurée par l'électrobalance (figure 3-2).

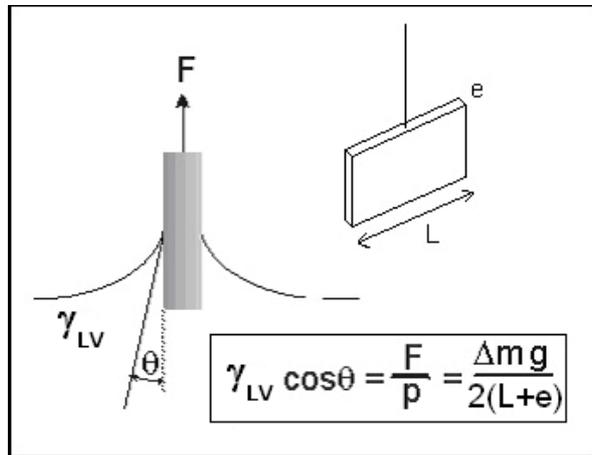


Fig. 3-2 : Schéma de principe de la méthode de la plaque de Wilhelmy. La lettre p dans la formule correspond au périmètre de la tranche de la lame.

Cette méthode permet d'atteindre une grande précision mais nécessite un angle de mouillage de la solution sur la plaque quasi nul (inférieur à 30°) afin que le calcul reste valable. C'est pourquoi la plaque utilisée est en platine, reconnu pour rendre la plupart des liquides mouillants.

## Annexe 4 : Analyse structurale monodimensionnelle par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano

### 1. Principe

La diffraction des rayons X fournit des informations sur la périodicité de la structure d'un matériau. Dans le cas de dépôts mésostructurés, la différence de densité électronique détectée par le faisceau de rayons X provient du réseau inorganique et de l'assemblage micellaire du tensioactif (ou de la porosité après l'élimination de ce dernier). Si les micelles (ou les pores) sont réparties de manière aléatoire dans le dépôt, le faisceau RX est diffusé ; cependant, quand elles présentent une répartition périodique, le faisceau est diffracté lorsqu'il remplit les conditions de Bragg, à savoir  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Il est ainsi possible d'accéder à la distance entre les plans réticulaires.

Dans la géométrie Bragg-Brentano, le détecteur est un détecteur ponctuel qui ne récupère que les faisceaux diffractés qui se trouvent dans une position  $2\theta$ , en considérant  $\theta$  comme l'angle formé entre le faisceau incident et le plan du film (figure 4-1).

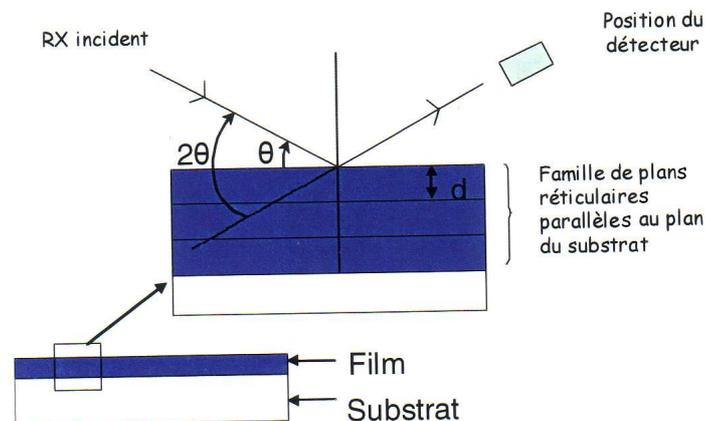


Fig. 4-1 : Dispositif de diffraction en géométrie Bragg-Brentano<sup>26</sup>.

Cette technique est facile et rapide à mettre en œuvre, et permet d'obtenir des informations sur le degré de structuration des dépôts, mais ne renseigne pas sur la nature de la phase organisée. En effet, dans cette configuration, seules les familles de plans réticulaires parallèles au substrat induisent l'apparition d'un pic de diffraction. Or toutes les familles de plans réticulaires ne sont pas obligatoirement en position de diffraction. Ainsi les diagrammes de diffraction envisageables selon la texture d'une structure hexagonale 2D sont représentés à la figure 4-2.

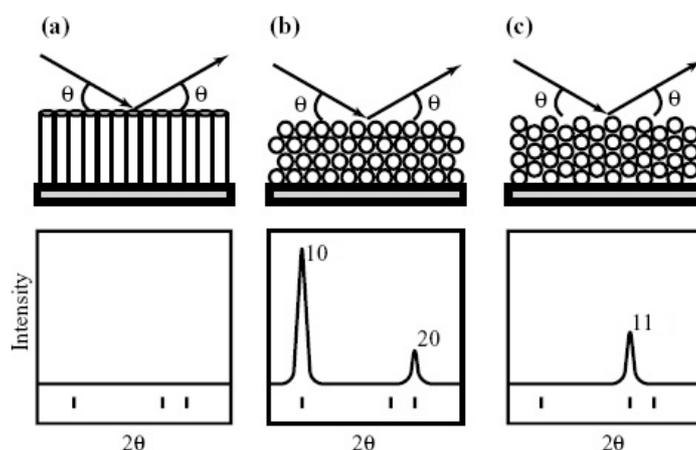


Fig. 4-2 : Diagrammes de diffraction prévisibles selon l'orientation d'une structure hexagonale 2D  $\rho 6m$ . (a) Mésophase avec les canaux orientés perpendiculairement au substrat. (b) Mésophase avec les canaux et le plan (10) orientés parallèlement au substrat. (c) Mésophase avec les canaux et le plan (11) orientés parallèlement au substrat<sup>234</sup>.

Cependant, les films minces mésoporeux structurés dans une phase hexagonale 2D présentent toujours une texturation avec les plans compacts (10) parallèles au substrat<sup>193</sup>.

Avec un tel dispositif, des pics de diffraction d'intensité proches ne sont pas comparables, et il est alors préférable de comparer leur largeur à mi-hauteur : plus un pic de diffraction est fin, meilleure sera la structuration au sein du dépôt.

Néanmoins, ce type de diagramme permet, si les pics peuvent être indexés dans une structure donnée par le biais d'une autre technique d'investigation, d'obtenir assez précisément les paramètres moyens de la structure formée grâce à la position angulaire des pics de diffraction.

## 2. Conditions expérimentales utilisées

Toutes les analyses de DRX ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC – Paris VI) sur un diffractomètre de modèle D8 (Bruker) en utilisant une longueur d'onde  $\lambda = 0,154$  nm, correspondant à la raie  $K\alpha$  du cuivre (figure 4-3).



Fig. 4-3 : Diffractomètre D8 (Bruker).

Compte tenu de la périodicité des structures observées pour des matériaux mésoporeux, les diagrammes ont par ailleurs été réalisés en incidence rasante, c'est-à-dire pour des angles très faibles : entre  $1,5^\circ$  et  $5^\circ$  dans le cas d'échantillons structurés à base de CTAB, et entre  $0,5^\circ$  et  $4^\circ$  dans le cas d'échantillons structurés à base du copolymère bloc Pluronic F127. Dans tous les cas, l'incrément au cours des mesures était fixé à  $0,01^\circ$ .



## Annexe 5 : Analyse structurale bidimensionnelle par diffraction des rayons X en incidence rasante (GISAXS)

### 1. Principe

Cette technique travaillant en réflexion sur l'échantillon a été initialement développée afin d'étudier la taille, la forme ainsi que la distribution de petits agrégats dans un film mince<sup>235,236</sup>. En effet, elle présente plusieurs avantages pour ce type de système par rapport à une caractérisation en transmission, parmi lesquelles :

- l'augmentation importante du faisceau de rayons X dans la couche,
- la possibilité d'explorer soit la surface ou bien toute l'épaisseur de la couche, uniquement en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau.

Ainsi, le faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon sous une incidence rasante  $\alpha$  (de l'ordre de  $0,5^\circ$  dans le cas de la silice), c'est-à-dire légèrement supérieur à l'angle critique  $\alpha_c$  qui correspond à l'angle au-dessous duquel il y a réflexion totale du faisceau incident (figure 5-1).

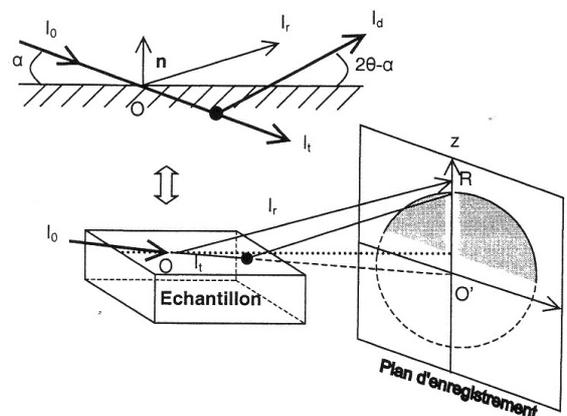


Fig. 5-1 : Principe du GISAXS<sup>31</sup>.

Dans cette configuration, le faisceau transmis se propage à l'intérieur de la couche ; son intensité est alors supérieure à celle du faisceau réfléchi. Puis, lorsqu'il rencontre une entité possédant un contraste électronique avec la matrice (comme c'est le cas des micelles de tensioactif ou des pores si ce dernier a été éliminé), le faisceau est diffusé. Si le contraste est reproduit périodiquement et qu'on se trouve dans les conditions de Bragg, on peut obtenir un pic de diffraction. Enfin, un détecteur bi-dimensionnel, placé perpendiculairement au faisceau de rayons X, enregistre les

projections du réseau réciproque associées aux différents domaines qui diffractent ou diffusent dans la couche. Cependant, seule la moitié supérieure de la figure de diffusion est accessible du fait de l'absorption du substrat. De plus, un puits est placé selon l'axe z avant le détecteur de manière à récupérer le faisceau direct (position O') et la réflexion directe. En effet, ces deux faisceaux sont extrêmement intenses et risquent d'endommager la caméra CCD qui sert de détecteur, si aucune précaution n'est prise.

Enfin, le cliché de GISAXS obtenu donne des informations sur la texturation des dépôts. En effet, si les couches ne sont pas du tout texturées, on obtient uniquement des anneaux de diffusion sur le cliché, comme dans le cas d'une poudre ; par contre, si les couches sont texturées, on observe des taches de Bragg qu'il faut indexer pour remonter à la structure cristallographique et à son orientation.

## **2. Le rayonnement synchrotron**

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement dipolaire émis par une particule chargée (électrons ou positrons) relativiste soumise à une accélération perpendiculaire à sa vitesse. Dans l'anneau de stockage, la trajectoire des particules se décompose en sections droites et courbes. Ces dernières sont créées par des champs magnétiques qui imposent l'accélération centripète responsable de l'émission du rayonnement synchrotron dans un plan tangentiel à la trajectoire des particules. Dans les sections droites sont insérés plusieurs dispositifs qui permettent d'assurer la stabilité du faisceau et de compenser la perte d'énergie cinétique des particules.

Ce rayonnement présente plusieurs avantages, parmi lesquels :

- une très forte intensité,
- une très large gamme de longueur d'onde couverte (de l'infrarouge au rayon X),
- un cône d'ouverture du faisceau très faible.

Grâce à la forte intensité de ce rayonnement, cette technique permet d'étudier des échantillons de petite taille (masse très faible) et d'enregistrer des diagrammes de diffraction bidimensionnels dans un délai extrêmement court (moins d'une seconde). C'est pourquoi elle est particulièrement bien adaptée à l'étude des dépôts de microplots, dont la masse sur un substrat de  $2 \times 4 \text{ cm}^2$  n'excède pas le milligramme.

Annexe 5 : Analyse structurale bidimensionnelle par diffraction des rayons X en incidence rasante (GISAXS)

Au cours de ces travaux, les manipulations ont été réalisées avec Cédric Boissière et David Grosso (LCMC) sur le site d'Elettra (Trieste, Italie), source de rayonnement synchrotron de troisième génération, en utilisant la ligne autrichienne de SAXS d'une puissance de 8 kW ( $\lambda = 0,154$  nm).



## Annexe 6 : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

### 1. RMN du $^{29}\text{Si}$ en phase liquide

Les analyses RMN  $^{29}\text{Si}$  en phase liquide ont été réalisées avec François Ribot et Marie-Noëlle Rager à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) sur un spectromètre Bruker Avance 400MHz, à 25°C.

Le tétraméthylsilane (TMS) a été utilisé comme référence ( $\delta = 0$  ppm). Pour les mesures, la solution est placée dans un tube de 10 mm de diamètre, dans lequel on place un second tube de 5 mm qui contient un « solvant de lock » (acétone  $d_6$ ) et la référence (TMS) ; ce mélange permet, avant de lancer la mesure, d'effectuer les réglages d'homogénéité du champ magnétique.

Les premières solutions analysées par RMN du  $^{29}\text{Si}$  en phase liquide ( $\text{TC}_{0,16}\text{E}_5\text{Et}_4\text{Eg}_1$  et  $\text{TC}_{0,16}\text{E}_5\text{Et}_3\text{Eg}_2$ ) sont assez concentrées en silicium ( $[\text{Si}] \approx 1,5$  mol/L) pour permettre d'obtenir un spectre en quelques minutes (nombre d'acquisitions  $\text{NS} = 128$ ). En ce qui concerne les autres solutions analysées (solutions « diluées » à base de CTAB et solutions à base de Pluronic F127), la concentration en silicium est beaucoup plus faible ( $[\text{Si}] \approx 0,5$  mol/L) et il a fallu introduire dans la solution à analyser de l'acétylacétonate de chrome III ( $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , noté  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) à une teneur de 20 mg pour un échantillon de 2,3 mL de solution afin de diminuer le temps de relaxation de la solution (le  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  n'est alors pas entièrement dissout mais cela ne perturbe pas la mesure ultérieure). Dans ces conditions, l'acquisition d'un spectre ne nécessite que 30 minutes d'accumulation ( $\text{NS} = 1600$ ) afin d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant, contre 6 heures environ en l'absence de  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  ; en effet, le temps  $D_1$  correspondant au délai imposé entre deux acquisitions et devant être au moins aussi important que le temps de relaxation des espèces présentes en solution, est fixé à 10 s.

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont utilisé un écho de spin basé sur deux impulsions radio fréquence espacées d'un temps mort  $\tau = 10$  ms ; la séquence appliquée est du type  $\pi/2 - \tau - \pi$ . Cette pratique a pour but d'éliminer le signal du verre des deux tubes contenant la solution et la référence. Cependant, ce signal éliminé apparaît au même endroit que les espèces  $\text{Q}_4$  issues de la condensation du TEOS. Aussi cette méthode ne constitue qu'une analyse qualitative et non quantitative puisqu'elle ne tient pas compte de toutes les espèces.

## 2. RMN du $^1\text{H}$ en phase solide

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  en phase solide ont été réalisées avec Dominique Massiot au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température (CRMHT) à Orléans sur un spectromètre Bruker 750MHz en rotation haute vitesse ( $\approx 31$  kHz) afin d'obtenir une bonne résolution dans la partie centrale du spectre qui nous intéresse, à 25°C. L'échantillon analysé correspond à une poudre obtenue en grattant une vingtaine de wafers de silicium ( $2 \times 4 \text{ cm}^2$ ) entièrement recouverts de microplots de 25 couches réalisés à partir d'une solution  $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$  (vieillie 48h), soit environ 15 mg.

Le spectre du proton a été obtenu en appliquant un écho de spin de 0,033 ms (correspondant à un tour de rotor) afin de récupérer une ligne de base plane sur toute la largeur du spectre. Le temps  $D_1$  entre deux acquisitions est fixé à 1 seconde.

Une étude de diffusion de spin a également été effectuée : les expériences réalisées consistent en des expériences simples d'échanges (identiques à des NOESY liquide). On a fait varier les temps de mélange (ou temps de diffusion de spin) entre 0,033 ms (valeur minimale correspondant à un tour de rotor) et 33 ms.

## Annexe 7 : Etude de la taille des oligomères de silice par diffusion dynamique de la lumière

La diffusion de la lumière permet la caractérisation de systèmes divisés. Elle est due à des fluctuations d'indice optique provenant de fluctuations de concentration dans le milieu analysé. La technique de diffusion quasi-élastique de la lumière permet l'analyse des variations temporelles de la lumière diffusée. Il est ainsi possible d'estimer la taille des oligomères de silice au cours du vieillissement du sol, dès lors qu'elle est supérieure à 1 nm, seuil de détection de l'appareillage ; c'est en ce sens que cette technique a été utilisée au cours de la présente étude.

### 1. Principe

Un faisceau laser est dirigé à l'aide de miroirs et focalisé grâce à différentes lentilles sur la cellule de mesure contenant la solution à analyser ( $V = 5 \text{ mL}$ ). Le rayonnement diffusé est ensuite recueilli par un détecteur, placé à  $90^\circ$  du faisceau transmis. Enfin, ces informations sont réceptionnées par un ordinateur et traitées au moyen d'un corrélateur (figure 7-1a).

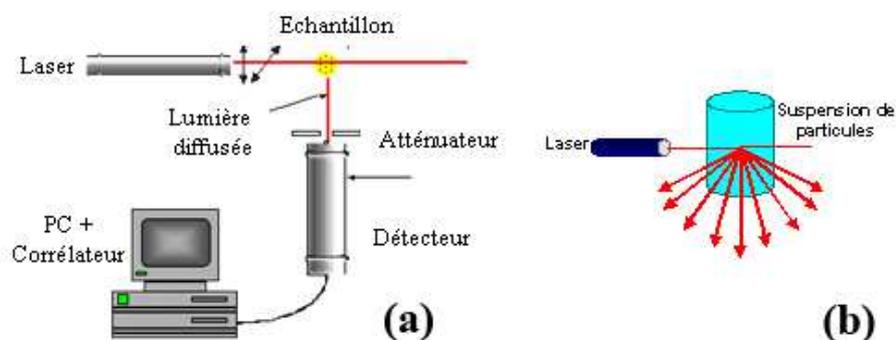


Fig. 7-1 : Schéma de principe du banc de mesure de diffusion dynamique de la lumière.

Lorsqu'un échantillon de matière est illuminé par un rayonnement monochromatique de lumière visible, l'interaction entre le champ électrique du rayonnement et les molécules du matériau diffusant induit localement une polarisation oscillante<sup>237</sup>. Les molécules se comportent alors comme des sources secondaires qui vont réémettre dans toutes les directions avec une longueur d'onde proche de celle du faisceau incident. Les ondes diffusées par chacune des particules interfèrent pour donner une intensité totale diffusée. A partir de cette dernière, par auto-corrélation du faisceau avec lui-même, il est possible de remonter au diamètre des particules présentes dans la solution et, par

conséquent, à une distribution en taille des objets présents dans cette dernière, comme présentée à la figure 7-2.

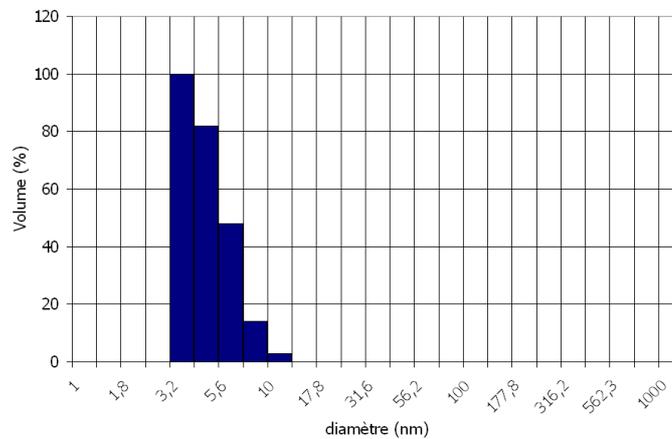


Fig. 7-2 : Exemple de distribution volumique de la taille des objets présents dans un sol (ici correspondant à une formulation de type TEOS + 5 mol% TFS vieille 96h).

Dans le cas de la diffusion quasi-élastique de la lumière, les énergies échangées entre l'onde incidente et les particules en mouvement sont beaucoup plus faibles que celles de la radiation lumineuse incidente, ce qui conduit à un faible élargissement de la raie spectrale incidente (appelé effet Doppler). Dans la pratique, afin de déterminer ce faible élargissement, il est nécessaire de faire appel à la technique de corrélation du photon. Celle-ci consiste à étudier l'élargissement grâce à une analyse temporelle de l'intensité diffusée. Le signal de cette dernière est alors corrélé avec lui-même :

$$\langle A(0); A(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) \cdot A(t + \tau) \cdot dt \quad (\text{Equation 7-1})$$

Il est alors possible d'extraire de cette fonction d'auto-corrélation des temps d'échantillonnage caractéristiques  $\tau$ . Par ailleurs, il faut pouvoir les relier à la dynamique du système. Dans le cas de solutions colloïdales, il existe un modèle simple permettant de relier les temps d'échantillonnage déterminés expérimentalement au diamètre des particules diffusantes.

#### ◆ Diffusion de la lumière pour une suspension colloïdale diluée

Dans le cas de particules colloïdales, la diffusion est principalement liée à des fluctuations locales de la concentration en particules sous l'effet de l'agitation thermique. Dans le cas d'une suspension de particules colloïdales sans interaction (ce qui est le cas lorsque la suspension est diluée), l'expression de la fonction d'auto-corrélation est calculée en écrivant la contribution de chaque particule diffusante indépendamment.

La fonction d'auto-corrélation de la lumière totale diffusée pour un système monodisperse est de la forme :

$$G(t) = e^{-\Gamma t} \text{ avec } \Gamma = Dq^2 \quad (\text{Equation 7-2})$$

où  $\Gamma$  : inverse d'un temps de relaxation

$D$  : coefficient de diffusion translationnelle

$$q : \text{vecteur de diffusion} : q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

avec  $n$  : indice de réfraction,  $\theta$  : angle de diffusion,  $\lambda_0$  : longueur d'onde du faisceau incident.

Le coefficient de diffusion translationnelle  $D$  présent dans l'équation 7-2 est relié au rayon hydrodynamique des particules, comprenant à la fois la taille de la particule mais aussi l'épaisseur de la couche de solvation, par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (\text{Equation 7-3})$$

avec  $k_B$  : constante de Boltzmann

$T$  : température

$\eta$  : viscosité du solvant

$R_H$  : rayon hydrodynamique de la particule

Enfin, dans le cas d'une suspension polydisperse, la contribution de chaque famille de particules de diamètre  $d_i$  s'ajoute à l'intensité totale diffusée. La fonction d'auto-corrélation est alors la somme des fonctions d'auto-corrélation pour chaque taille de particules, soit :

$$G_{\text{totale}}(t) = \int_0^\infty G(t).e^{-\Gamma t}.d\Gamma \quad (\text{Equation 7-4})$$

L'étude du vieillissement des solutions par diffusion dynamique de la lumière a été réalisée par Bruno Fousseret au cours de ses travaux de Master Recherche au sein du laboratoire SPCTS. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC – Paris VI) sur des sols de différentes formulations (TF<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub> et TTf<sub>0,05</sub>F<sub>0,006</sub>E<sub>5</sub>Et<sub>20</sub>) pour des temps de vieillissement compris entre 24h et 96h.



## Annexe 8 : Préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'observer et de déterminer la structure locale d'une partie amincie du dépôt (figure 8-1). Dans notre cas, **il s'agit de la section transverse de microplots, permettant de visualiser l'évolution de la structuration dans l'épaisseur du dépôt, et de déterminer ainsi localement les différentes structures observées.**

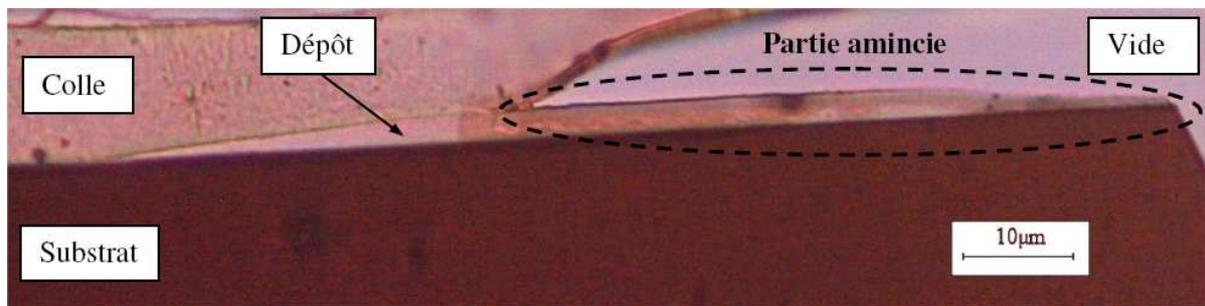


Fig. 8-1 : Micrographie optique d'une section transverse d'un microplot réalisé par impression jet d'encre préparée en vue d'une observation en MET.

Afin de parvenir au résultat visible sur la figure 8-1, plusieurs étapes sont nécessaires ; elles sont décrites à la figure 8-2.

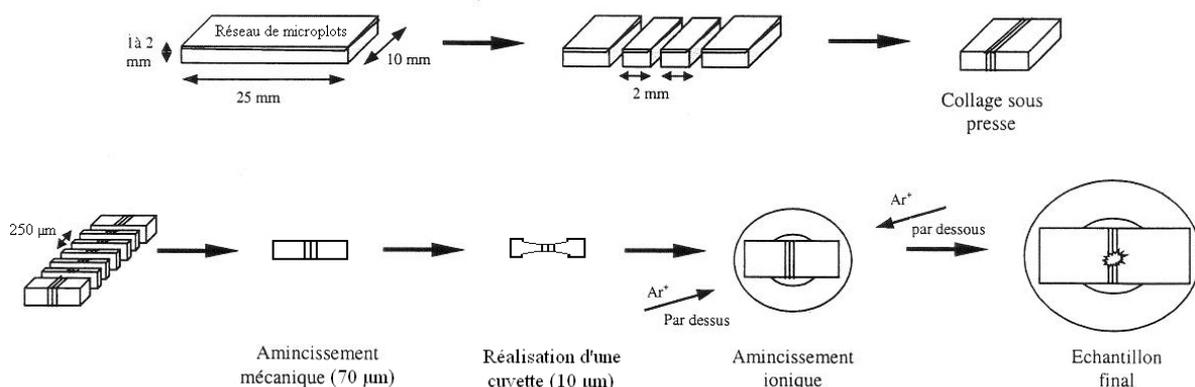


Fig. 8-2 : Préparation d'une lame mince pour observer les microplots en section transverse.

Dans un premier temps, les rectangles de  $10 \times 2 \text{ mm}^2$  sont découpés, grâce à un fil diamanté, dans un wafer de silicium recouvert d'un réseau de microplots. On colle ensuite, en regard, les deux faces possédant les microplots avec de la colle époxy (durcisseur + résine). Ce « sandwich » une fois collé (1/2 heure à  $130^\circ\text{C}$ ) est alors découpé en tranches de  $250 \mu\text{m}$ , puis chacune est amincie

mécaniquement grâce à un disque diamanté jusqu'à atteindre une épaisseur de 70  $\mu\text{m}$ . Une cuvette est alors réalisée au centre de la lame laissant une épaisseur d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Enfin, par bombardement d'ions argons accélérés sous une D.D.P. de 5 kV, on obtient un trou au bord duquel l'échantillon est suffisamment mince pour être observé en transmission.

La préparation des échantillons pour la microscopie en transmission a été réalisée par Bernard Soulestin au SPCTS, tandis que les observations ont été réalisées avec Dominique Jalabert sur un microscope haute résolution à l'Université d'Orléans, au Centre de Microscopie Electronique (CME).

## Annexe 9 : Mesure par interférométrie de la hauteur des microplots réalisés par impression jet d'encre

### 1. Principe

La microscopie interférométrique est basée sur le phénomène d'interférence qui résulte de la superposition en un point de l'espace de deux ondes émises par des sources synchrones et spatialement cohérentes. La visibilité des franges est maximale lorsque la différence de chemin optique des deux bras de l'interféromètre est nulle et décroît de part et d'autre<sup>238</sup>. C'est pourquoi le déplacement d'un échantillon à travers cette frange, en encadrant les franges, permet d'encadrer les interférences en  $z$  ; il est alors possible de reconstruire la topographie du relief qui repose sur l'analyse des interférences et la visibilité des franges.

Un microscope interférométrique est constitué d'un microscope optique associé à un interféromètre à deux faisceaux pour lequel le chemin optique d'un des bras peut être ajusté avec précision, à l'aide d'un actionneur piézoélectrique par exemple.

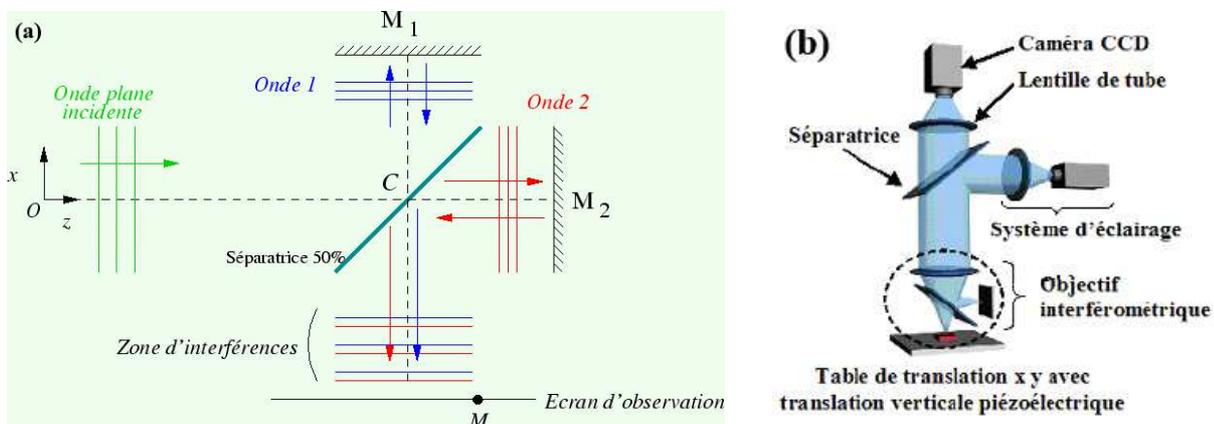


Fig. 9-1 : Principe général d'un microscope interférométrique.

Plus précisément, le front d'onde incident est divisé en deux par la séparatrice, les deux faisceaux identiques parcourent des distances différentes et sont ensuite réfléchis à l'incidence normale sur chacun des deux miroirs  $M_1$  et  $M_2$  (figure 9-1). La recombinaison du faisceau réfléchi par le miroir interne de l'interféromètre et du faisceau réfléchi par la surface à mesurer produit un interférogramme, c'est-à-dire l'observation de l'interaction entre les différentes ondes, enregistrée par une caméra CCD (figure 9-1).

En balayant l'échantillon le long de l'axe optique du microscope, un paquet de franges est détecté à chaque pixel. La position du pic de l'enveloppe de franges sur l'axe du microscope correspond à la position de la surface en ce point. En utilisant des algorithmes permettant de détecter le pic de l'enveloppe de franges d'interférences à chaque pixel dans l'image, la forme tridimensionnelle complète d'une surface peut être reconstituée.

La source de lumière peut être, selon le type de mesure souhaité, une source quasi-monochrome ou de lumière blanche<sup>238</sup>. Cette méthode permet de caractériser des motifs submicroniques avec une résolution axiale de l'ordre de 5 nm.

## 2. Le système de mesure

Le système de mesure utilisé pour cette étude, représenté à la figure 9-2, est composé de deux parties. La partie optique, constituée d'un microscope avec un objectif interférentiel, d'une source de lumière, d'une caméra CCD, d'une table piézoélectrique et d'une platine motorisée XY permet d'obtenir des franges interférentielles superposées sur l'image de la surface de l'échantillon au niveau du détecteur. La seconde partie sert à contrôler le microscope et à assurer l'acquisition, le stockage ainsi que le traitement informatique des données expérimentales.

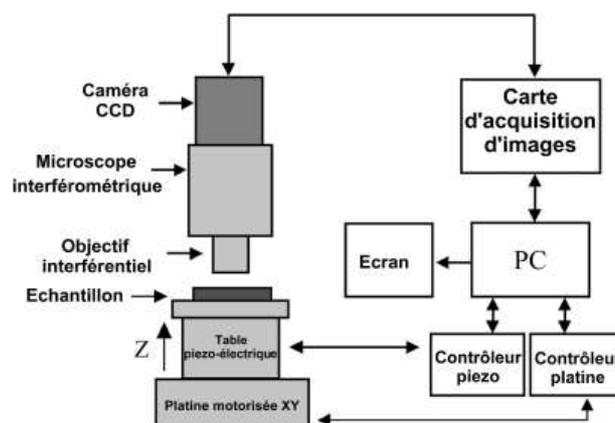


Fig. 9-2 : Description générale du système de mesure utilisé pour cette étude.

## 3. Types de résultats obtenus

Grâce à cette technique d'interférométrie, il est possible de reconstituer la surface des réseaux de microplots (figure 9-3a), et donc d'en extraire le profil d'une coupe (figure 9-3b), permettant de déterminer la hauteur des microplots réalisés par impression jet d'encre.

Annexe 9 : Mesure par interférométrie de la hauteur des microplots réalisés par impression jet d'encre

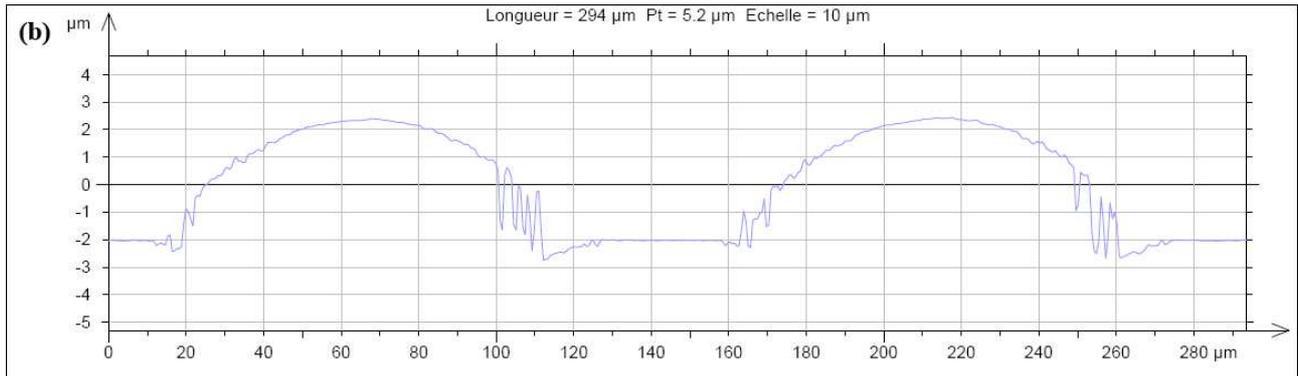
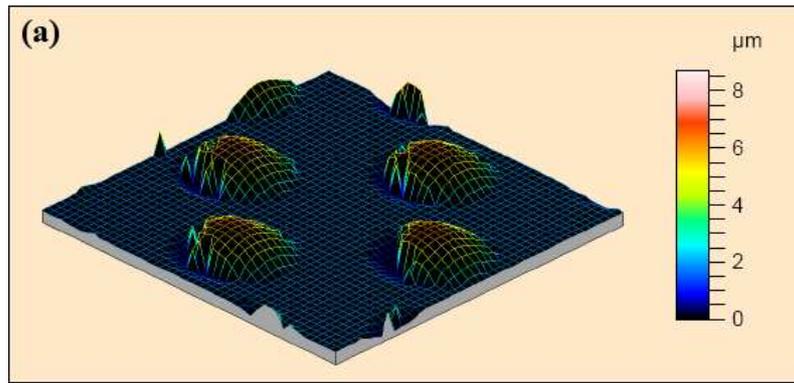


Fig. 9-3 : (a) Reconstruction 3D et (b) profil extrait obtenus à partir d'un réseau de microplots de 25 couches ( $t_{\text{séchage}} = 1 \text{ min}$ ) réalisé par impression jet d'encre d'une solution de formulation  $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$  vieillie 48h.



## Annexe 10 : Mesure de l'angle de mouillage sur les microplots hydrophobes

La mesure de l'angle de mouillage pour l'étude du caractère hydrophobe des réseaux de microplots fonctionnalisés avec du TFTS repose sur un principe similaire à la méthode de la goutte sessile utilisée pour mesurer la tension superficielle d'un liquide : elle se fait à partir de l'étude du profil de la goutte.

A l'aide d'une micropipette, une goutte d'eau déionisée de 2,5  $\mu\text{L}$  est déposée sur un échantillon ; pour notre étude, ce dernier correspond à un réseau de microplots réalisés par impression jet d'encre, traités à 130°C et comportant un nombre de couche variable entre 1 et 25. La goutte n'est pas projetée sur l'échantillon, elle est approchée du substrat et arrachée de la micropipette par l'échantillon. Une image de la goutte est alors obtenue grâce à une caméra devant laquelle est positionné le substrat recouvert de microplots, telle que celle présentée à la figure 10-1.



Fig. 10-1 : Profil d'une goutte d'eau ( $V = 2,5 \mu\text{L}$ ) sur un réseau de microplots de 25 couches réalisés avec les buses de type II à partir d'une solution du type  $\text{Tf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ .

A partir de ce profil, l'angle de contact  $\theta$  de la goutte d'eau est déterminé grâce à un logiciel informatique permettant de mesurer les deux angles notés  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sur la figure 10-2, en utilisant la relation suivante :

$$\theta = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (\text{Equation 10-1})$$

Chaque mesure est répétée trois fois, la valeur conservée correspondant à la moyenne de ces mesures.

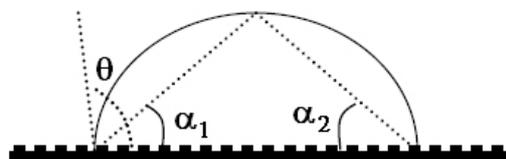


Fig. 10-2 : Mesure de l'angle de mouillage sur les réseaux de microplots réalisés par impression jet d'encre.



# **Bibliographie**



## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> J.C. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, *The Physics and the Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, **1990**.
- <sup>2</sup> J-P. Boilot, J. Mugnier, *Ceramic Materials (Processes, Properties and Applications)*, Philippe Boch, ISTE Ltd, **2007**, Chapter 14, 539-567.
- <sup>3</sup> Kresge et al., *United State Patent*, n°5098684, 24 mars **1992**.
- <sup>4</sup> D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, 222, 299-357.
- <sup>5</sup> D. Park, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 6105-6110.
- <sup>6</sup> X. Feng, G. Fryxell, L. Wang, A. Kim, J. Liu, K. Kemner, *Science*, **1997**, 276, 923-926.
- <sup>7</sup> J. Bertolo, A. Bearzotti, A. Generosi, L. Palumbo, V. Albertini, *Sens. Actuators B Chem.*, **2005**, 111-112, 145-149.
- <sup>8</sup> J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.
- <sup>9</sup> J. Vartuli, K. Schmitt, C. Kresge, W. Roth, M. Leonowicz, S. McCullen, S. Hellring, J. Beck, J. Schlenker, D. Olson, E. Sheppard, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2317-2326.
- <sup>10</sup> C. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 579-585.
- <sup>11</sup> H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou, *Thin Solid Films*, **2006**, 510, 107-114.
- <sup>12</sup> E. Crepaldi, G. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9770-9786.
- <sup>13</sup> L. D'Souza, A. Suchopar, K. Zhu, D. Balyozova, M. Devadas, R. Richards, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 88, 22-30.
- <sup>14</sup> E. Zayim, P. Liu, S. Lee, C. Edwin Tracy, J. Turner, J. Roland Pitts, S. Deb, *Solid State Ionics*, **2003**, 156, 65-72.
- <sup>15</sup> N. Raman, M. Anderson, C. Brinker, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1682-1701.
- <sup>16</sup> Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, D. Demuth, P. Feng, T. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. Chmelka, F. Schüth, G. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1176-1191.
- <sup>17</sup> D. Antonelli, J. Ying, *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*, **1995**, 34, 2014-2017.
- <sup>18</sup> P. Tanev, T. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 267, 865-867.
- <sup>19</sup> M. Kruk, M. Jaroniec, C. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1961-1968.
- <sup>20</sup> G. Wanka, H. Hofmann, W. Ulbricht, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4145-4159.
- <sup>21</sup> D. Grosso, A. Balkenende, P. Albouy, A. Ayrat, H. Amenitsch, F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1848-1856.
- <sup>22</sup> D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024-6036.
- <sup>23</sup> D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melsh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548-552.
- <sup>24</sup> D. Grosso, F. Cagnol, G. Soler-Illia, E. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 309-322.

- <sup>25</sup> Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soye, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink, *Nature*, **1997**, 389, 364-368.
- <sup>26</sup> F. Cagnol, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*, **2004**.
- <sup>27</sup> D. Grosso, F. Babonneau, P. Albouy, H. Amenitsch, A. Balkenende, A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 931-939.
- <sup>28</sup> M. Matheron, *Thèse de l'Ecole Polytechnique*, **2005**.
- <sup>29</sup> B. Alonso, A. Balkenende, P. Albouy, D. Durand, F. Babonneau, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1270-1272.
- <sup>30</sup> M. Klotz, A. Ayrat, C. Guizard, L. Cot, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 663-669.
- <sup>31</sup> S. Besson, *Thèse de l'Ecole Polytechnique*, **2002**.
- <sup>32</sup> J. Pouxviel, J.P. Boilot, J. Beloeil, J. Lallemand, *J. Non Cryst. Solids*, **1987**, 89, 345-360.
- <sup>33</sup> J. Pouxviel, J.P. Boilot, *J. Non Cryst. Solids*, **1987**, 89, 374-386.
- <sup>34</sup> F. Cagnol, D. Grosso, G. Soler-Illia, E. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 61-66.
- <sup>35</sup> A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, J. Rivory, *Thin Solid Films*, **2004**, 455-456, 656-660.
- <sup>36</sup> G. Soller-Illia, E. Crepaldi, D. Grosso, D. Durand, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2002**, 2298-2299.
- <sup>37</sup> F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 65, 1-29.
- <sup>38</sup> Z. Hua, J. Shi, L. Wang, W. Zhang, *J. Non Cryst. Solids*, **2001**, 292, 177-183.
- <sup>39</sup> D. Grosso, A. Balkenende, P. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles, F. Babonneau, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2085-2089.
- <sup>40</sup> D. Grosso, A. Balkenende, P. Albouy, F. Babonneau, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 129, 673-682.
- <sup>41</sup> L. Huang, C. Poh, S. Ng, K. Hidajat, S. Kawi, *Langmuir*, **2005**, 21, 1171-1174.
- <sup>42</sup> R. Van Grieken, G. Galleja, G. Stucky, J. Melero, R. Garcia, J. Iglesias, *Langmuir*, **2003**, 19, 3966-3973.
- <sup>43</sup> A. Hozumi, H. Sugimura, K. Hiraku, T. Kameyama, O. Takai, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3842-3847.
- <sup>44</sup> T. Clark, J. Ruiz, H. Fan, C. Brinker, B. Swanson, A. Parikh, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3879-3884.
- <sup>45</sup> M. Keene, R. Denoyel, P. Llewellyn, *Chem. Commun.*, **1998**, 2203-2204.
- <sup>46</sup> J. Gomez-Vega, K. Teshima, A. Hozumi, H. Sugimura, O. Takai, *Surf. Coat. Technol.*, **2003**, 169-170, 504-507.
- <sup>47</sup> A. Palaniappan, J. Zhang, X. Su, F. Tay, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 395, 70-74.
- <sup>48</sup> M. Lim, C. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 467-470.
- <sup>49</sup> F. Goettmann, D. Grosso, F. Mercier, F. Mathey, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2004**, 10, 1240-1241.
- <sup>50</sup> D. Brunel, A. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today*, **2002**, 73, 139-152.
- <sup>51</sup> H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. Lopez, C. Brinker, *Nature*, **2000**, 405, 56-60.
- <sup>52</sup> Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S. Buratto, G. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 974-978.
- <sup>53</sup> F. Marlow, M. McGehee, D. Zhao, B. Chmelka, G. Stucky, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 632-636.
- <sup>54</sup> L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, P. Hesemann, J. Moreau, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2004**, 10, 2312-2313.
- <sup>55</sup> A. Stein, B. Melde, R. Schrodin, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1403-1419.

- <sup>56</sup> B. Lindlar, M. Lüchinger, A. Röthlisberger, M. Haouas, G. Pirngruber, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 528-533.
- <sup>57</sup> X. Zhao, G. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 1556-1561.
- <sup>58</sup> C. Tripp, M. Hair, *Langmuir*, **1992**, 8, 1120-1126.
- <sup>59</sup> M. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3285-3295.
- <sup>60</sup> S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, JP. Boilot, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 60, 43-49.
- <sup>61</sup> S. Dai, Y. Shin, Y. Ju, M. Burleigh, J. Lin, C. Barnes, Z. Xue, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1226-1230.
- <sup>62</sup> V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, **1999**, 2373-2374.
- <sup>63</sup> V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2496-2501.
- <sup>64</sup> F. Babonneau, L. Leite, S. Fontlupt, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 175-178.
- <sup>65</sup> F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, *Chem. Commun*, **2004**, 10, 1742-1743.
- <sup>66</sup> A. Gibaud, J. Bardeau, M. Dutreilh-Colas, M. Bellour, V. Balasubramanian, A. Robert, A. Mehdi, C. Reyé, R. Corriu, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1854-1860.
- <sup>67</sup> J. Jung, Y. Jae, B. Bae, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1988-1994.
- <sup>68</sup> B. Alonso, A. Balkenende, P. Albouy, H. Amenitsch, M. Rager, F. Babonneau, *J. Sol Gel Sci. Technol.*, **2003**, 26, 587-591.
- <sup>69</sup> A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3151-3168.
- <sup>70</sup> F. De Theije, A. Balkenende, M. Verheijen, M. Baklanov, K. Mogilnikov, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4280-4289.
- <sup>71</sup> A. Balkenende, F. De Theije, J. Kriege, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 139-143.
- <sup>72</sup> R. Hernandez, A. Franville, P. Minoofar, B. Dunn, J. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1248-1249.
- <sup>73</sup> P. Minoofar, R. Hernandez, S. Chia, B. Dunn, J. Zink, A. Franville, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14388-14396.
- <sup>74</sup> V. Goletto, V. Dagry, F. Babonneau, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1999**, 576, 229-233.
- <sup>75</sup> B. Melde, B. Holland, C. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3302-3308.
- <sup>76</sup> Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. Ward, C. Brinker, *Nature*, **1999**, 398, 223-226.
- <sup>77</sup> P. Bruinsma, A. Kim, J. Liu, S. Baskaran, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2507-2512.
- <sup>78</sup> P. Yang, D. Zhao, B. Chmelka, G. Stucky, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2033-2036.
- <sup>79</sup> P. Selvam, S. Bhatia, C. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 3237-3261.
- <sup>80</sup> Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, S. Suib, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 37, 243-252.
- <sup>81</sup> W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloids Interface Sci.*, **1968**, 26, 62-69.
- <sup>82</sup> K. Schumacher, M. Grün, K. Unger, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 201-206.
- <sup>83</sup> G. Buchel, M. Grün, K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Supramol. Sci., Proceedings of the 11th Toyota Conference on Nanostructured Materials in Biological and Artificial Systems*, **1998**, 5, 253-259.
- <sup>84</sup> Q. Huo, J. Feng, F. Schuth, G. Stucky, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 14-17.
- <sup>85</sup> N. Andersson, B. Kronberg, R. Corkery, P. Alberius, *Langmuir*, **2007**, 23, 1459-1464.
- <sup>86</sup> F. Nishida, J.M. McKiernan, B. Dunn, J.I. Zink, C. Brinker, A.J. Hurd, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, 78, 1640-1648.
- <sup>87</sup> G. Rama Rao, G. Lopez, J. Bravo, H. Pham, A. Datye, H. Xu, T. Ward, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1301-1304.

- <sup>88</sup> S. Rathod, G. Rama Rao, B. Andrzejewski, B. Lopez, T. Ward, C. Brinker, A. Datye, *Self-Assembled Nanostructured Materials*, **2003**, 775, 15-20.
- <sup>89</sup> M. Bore, R. Marzke, T. Ward, A. Datye, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 5022-5028.
- <sup>90</sup> X. Ji, Q. Hu, J. Hampsey, X. Qiu, L. Gao, J. He, Y. Lu, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2265-2274.
- <sup>91</sup> J. Eric Hampsey, S. Arsenault, Q. Hu, Y. Lu, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2475-2480.
- <sup>92</sup> B. Julián-López, C. Boissière, C. Chanéac, D. Grosso, S. Vasseur, S. Miraux, E. Duguet, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1563-1569.
- <sup>93</sup> J.Y.B. Ji-In Jung, B. Bae, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1988-1994.
- <sup>94</sup> P. Bruinsma, N. Hess, J. Bontha, J. Liu, S. Baskaran, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1997**, 443, 105-110.
- <sup>95</sup> D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. Chmelka, G. Stucky, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 1380-1385.
- <sup>96</sup> N. Uekawa, K. Kanko, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8719-8724.
- <sup>97</sup> M. Ogawa, H. Ishikawa, T. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1783-1786.
- <sup>98</sup> D. Zhao, P. Yang, D. Margolese, B. Chmelka, G. Stucky, *Chem. Commun.*, **1998**, 2499-2500.
- <sup>99</sup> P. Angelome, M. Cecilia Fuentes, G. Soler-Illia, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2397-2402.
- <sup>100</sup> S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1331-1336.
- <sup>101</sup> D. Bornside, C. Makosco, L. Scriven, *J. Imaging Technol.*, **1987**, 13, 122-130.
- <sup>102</sup> L.E. Scriven, *Better Ceramics Through Chemistry III*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa.), **1988**, pp. 717-729.
- <sup>103</sup> A. Emslie, F. Bonner, L. Peck, *J. Appl. Phys.*, **1958**, 29, 858-862.
- <sup>104</sup> N. Nishiyama, S. Tanaka, Y. Egashira, Y. Oku, K. Ueyama, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1006-1011.
- <sup>105</sup> S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, Y. Oku, K. Uegama, *Self-Assembled Nanostructured Materials*, **2003**, 775, 41-46.
- <sup>106</sup> D. Doshi, N. Huesing, M. Lu, H. Fan, Y. Lu, K. Simmons-Potter, J. Potter B.G., A. Hurd, C. Brinker, *Science*, **2000**, 290, 107-111.
- <sup>107</sup> H. Fan, D. Doshi, Y. Lu, G. Lopez, C. Brinker, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2000**, 628, CC6.33.1-CC6.33.6.
- <sup>108</sup> H. Fan, S. Reed, T. Baer, R. Schunk, G. Lopez, C. Brinker, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 44-45, 625-637.
- <sup>109</sup> P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. Chmelka, G. Whitesides, G. Stucky, *Science*, **1998**, 282, 2244-2246.
- <sup>110</sup> J. Fendler, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1616-1624.
- <sup>111</sup> M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G. Whitesides, I. Aksay, *Nature*, **1997**, 390, 674-676.
- <sup>112</sup> Y. Xia, G. Whitesides, *Angew. Cham. Int. Ed.*, **1998**, 37, 551-575.
- <sup>113</sup> J. Wilbur, A. Kumar, H. Biebuyck, E. Kim, G. Whitesides, *Nanotechnology*, **1996**, 7, 452-457.
- <sup>114</sup> Y. Xia, X. Zhao, G. Whitesides, *Microelectron. Eng.*, **1996**, 32, 255-268.
- <sup>115</sup> H. Biebuyck, N. Larsen, E. Delamarche, B. Michel, *IBM J. Res. Dev.*, **1997**, 41, 159-170.
- <sup>116</sup> Y. Xia, D. Qin, G. Whitesides, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 1015-1017.
- <sup>117</sup> R. Jackman, J. Wilbur, G. Whitesides, *Science*, **1995**, 269, 664-666.
- <sup>118</sup> J. Lewis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, 245-250.
- <sup>119</sup> R. Noguera, M. Lejeune, T. Chartier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**, 25, 2055-2059.

- <sup>120</sup> B. Derby, N. Reis, *MRS Bull.*, **2003**, 28, 815-818.
- <sup>121</sup> K. Seerden, N. Reis, J. Evans, P. Grant, J. Halloran, B. Derby, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**, 84, 2514-2520.
- <sup>122</sup> S. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara, J. Kido, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 734-737.
- <sup>123</sup> M. Mougnot, M. Lejeune, J.F. Baumard, C. Boissière, F. Ribot, D. Grosso, C. Sanchez, R. Noguera, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, 89, 1876-1882.
- <sup>124</sup> P. Calvert, R. Crockett, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 650-663.
- <sup>125</sup> E. Sachs, M. Cima, P. Williams, D. Branzio, J. Cornie, *J. Eng. Ind. Trans. ASME*, **1992**, 114, 481-488.
- <sup>126</sup> Site internet <http://web.mit.edu/tdp/www/index.html>
- <sup>127</sup> R. Holman, M. Cima, R. Uhlend, E. Sachs, *J. Colloids Interface Sci.*, **2002**, 249, 432-440.
- <sup>128</sup> R. Holman, R. Uhlend, M. Cima, E. Sachs, *J. Colloids Interface Sci.*, **2002**, 247, 266-274.
- <sup>129</sup> W. Teng, M. Edirisinghe, J. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, 80, 486-494.
- <sup>130</sup> Q. Xiang, J. Evans, M. Edirisinghe, P. Blazdell, *Proc. Inst. Mech. Eng. B-J. Eng. Manuf.*, **1997**, 211, 211-214.
- <sup>131</sup> C. Slade, J. Evans, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1998**, 17, 1669-1671.
- <sup>132</sup> M. Mott, J. Song, J. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82, 1653-1658.
- <sup>133</sup> M. Mott, J. Evans, *Mat. Sci. Eng. A*, **1999**, 271, 344-352.
- <sup>134</sup> W. Wong, S. Ready, R. Matusiak, S. White, J. Lu, J. Ho, R. Street, *J. Non Cryst. Solids*, **2002**, 299-302, 1335-1339.
- <sup>135</sup> W. Shen, Y. Zhao, C. Zhang, *Thin Solid Films*, **2005**, 483, 382-387.
- <sup>136</sup> X. Ding, Y. Li, D. Wang, Q. Yin, *Ceram. Int.*, **2004**, 30, 1885-1887.
- <sup>137</sup> C. Lee, D. Nam, Y. Han, K. Chung, M. Gong, *Sens. Actuators B*, **2005**, 109, 334-340.
- <sup>138</sup> R. Noguera, M. Lejeune, C. Dossou-Yovo, T. Chartier, *J. Phy. IV J P*, **2005**, 128, 87-93.
- <sup>139</sup> R. Noguera, M. Lejeune, T. Chartier, M. Oudjedi, brevet français n° 03 10300, 29 août **2003**.
- <sup>140</sup> M. Lejeune, R. Noguera, C. Dossou-Yovo, T. Chartier, *Adv. Sci. Tech.*, **2006**, 45, 413-420.
- <sup>141</sup> J.W.S. Rayleigh, *Proc. London Math Soc.*, **1879**, 10 4, 4-13.
- <sup>142</sup> P. Cooley, D. Wallace, B. Antohe, *JALA J. Assoc. Lab. Autom.*, **2002**, 7, 33-39.
- <sup>143</sup> R. Noguera, *Thèse de l'Université de Limoges*, **2004**.
- <sup>144</sup> D. Bogy, F. Talke, *IBM J. Res. Dev.*, **1984**, 29, 314-321.
- <sup>145</sup> J. Diksmen, *J. Fluid Mech.*, **1984**, 139, 173-191.
- <sup>146</sup> R. Adams, J. Roy, *J. Appl. Mech.*, **1986**, 53, 193-197.
- <sup>147</sup> J. Aden, J. Bohorquez, D. Collins, M. Crook, A. Garcia, U. Hess, *Hewlett-Packard Journal*, **1994**, 45, 41-45.
- <sup>148</sup> N. Reis, C. Ainsley, B. Derby, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97, 1-6.
- <sup>149</sup> P. Blazdell, J. Evans, M. Edirisinghe, P. Shaw, M. Binstead, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1995**, 14, 1562-1565.
- <sup>150</sup> G. Thornell, L. Klintberg, T. Laurell, J. Nilsson, S. Johansson, *J. Micromech. Microengineering*, **1999**, 9, 434-437.
- <sup>151</sup> K. Seerden, N. Reis, B. Derby, P. Grant, J. Halloran, J. Evans, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1999**, 542, 141-146.
- <sup>152</sup> P. Calvert, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3299-3305.

- <sup>153</sup> B. De Gans, P. Duineveld, U. Schubert, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 203-213.
- <sup>154</sup> D. Pede, G. Serra, D. De Rossi, *Mater. Sci. Eng. C*, **1998**, 5, 289-291.
- <sup>155</sup> R. Danzebrink, M. Aegerter, *Thin Solid Films*, **1999**, 351, 115-118.
- <sup>156</sup> J. Mendel, D. Bugner, A. Berme, *J. Nanopart. Res.*, **1999**, 1, 421-424.
- <sup>157</sup> X. Zhao, J. Evans, M. Edirisinghe, J. Song, *J. Mater. Synth. Proc.*, **2001**, 9, 319-327.
- <sup>158</sup> A. Bermel, D. Bugner, *J. Imaging Sci. Technol.*, **1999**, 43, 320-324.
- <sup>159</sup> J. Mendel, D. Bugner, *J. Nanopart. Res.*, **1999**, 4, 419.
- <sup>160</sup> E. Fuchita, *Denshi Zairyo*, **2000**, 39, 95-100.
- <sup>161</sup> H. Fuchida, K. Setogushi, M. Oda, *Shinsozai*, **1993**, 4, 58-62.
- <sup>162</sup> V. Kapur, R. McConnell, D. Carlson, G. Ceasar, A. Roghati, *Photovoltaics for the 21st century, Proceedings for the ECS*, **1999**, PV 99-11.
- <sup>163</sup> C. Ainsley, N. Reis, B. Derby, *Electronactive Polymers and Rapid Prototyping*, **2002**, 698, 309-314.
- <sup>164</sup> G. Senlis, *Thèse de l'Université de Limoges*, **2003**.
- <sup>165</sup> W. Wong, S. Ready, R. Matusiak, S. White, J. Lu, J. Ho, R. Street, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 610-612.
- <sup>166</sup> Z. Bao, J. Rogers, H. Katz, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1895-1904.
- <sup>167</sup> A. Pierik, F. Dijkman, T. Wismans, M. Vernhout, *Printing of Functional Materials : Fundamental Chemistry and Materials Science*, Manchester (UK), **2006**.
- <sup>168</sup> E. Haskal, M. Büchel, P. Duineveld, A. Sempel, P. Van de Weijer, *MRS Bull.*, **2002**, 27, 864-869.
- <sup>169</sup> J. Barathan, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 2660-2662.
- <sup>170</sup> P. Duineveld, M. De Kok, M. Buechel, A. Sempel, K. Mutsaers, P. Van de Weijer, I. Camps, T. Van den Biggelaar, J. Rubingh, E. Haskal, *Organic Light-Emitting Materials and Devices V*, **2002**, 4464, 59-67.
- <sup>171</sup> C. Madigan, T. Hebner, J. Sturm, R. Register, S. Troian, *Solid Freeform and Additive Fabrication*, **2000**, 625, 123-128.
- <sup>172</sup> S. Holdcroft, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1753-1765.
- <sup>173</sup> H. Sirringhaus, T. Kawase, R. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. Woo, *Science*, **2000**, 290, 2123-2126.
- <sup>174</sup> H. Sirringhaus, T. Kawase, R. Friend, *MRS Bull.*, **2001**, 26, 639-543.
- <sup>175</sup> P. Cooley, D. Hinson, H. Trost, B. Antohe, D. Wallace, *Methods in Molecular Biology*, Vol. 170 : DNA Arrays : Methods and Protocols, Human Press Totowa, **2001**.
- <sup>176</sup> T. Goldmann, J. Gonzalez, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2000**, 42, 105-110.
- <sup>177</sup> A. Atkinson, J. Doorbar, A. Hudd, D. Segal, P. White, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1997**, 8, 1093-1097.
- <sup>178</sup> S. Biehl, R. Danzebrink, P. Oliveira, M. Aegerter, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1999**, 13, 177-182.
- <sup>179</sup> X. Zhao, J. Evans, M. Edirisinghe, J. Song, *J. Mater. Sci.*, **2002**, 37, 1987-1992.
- <sup>180</sup> X. Zhao, J. Evans, M. Edirisinghe, J. Song, *Ceram. Int.*, **2003**, 29, 887-892.
- <sup>181</sup> J. Fromm, *IBM J. Res. Dev.*, **1984**, 28, 322-333.
- <sup>182</sup> R. Ivanova, B. Lindman, P. Alexandridis, *Langmuir*, **2000**, 16, 3660-3675.
- <sup>183</sup> P. Alexandridis, R. Ivanova, B. Lindman, *Langmuir*, **2000**, 16, 3676-3689.
- <sup>184</sup> N. Hüsing, D. Brandhuber, P. Kaiser, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, 40, 131-139.

## Bibliographie

- <sup>185</sup> D. Brandhuber, V. Torma, C. Raab, H. Peterlik, A. Kulak, N. Hüsing, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 4262-4271.
- <sup>186</sup> R. Bholra, S. Chandra, *J. Mater. Sci.*, **1999**, 34, 4883-4894.
- <sup>187</sup> S. Aziz, S. Chandra, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2000**, 43, 2841-2857.
- <sup>188</sup> P. Lenormand, *Thèse de l'Université de Limoges*, **2001**.
- <sup>189</sup> S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.*, **1997**, 168, 194-206.
- <sup>190</sup> M. Keene, R. Gougeon, R. Denoyel, R. Harris, J. Rouquerol, P. Llewellyn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2843-2850.
- <sup>191</sup> D. Desplandier-Giscard, *Thèse de l'Université de Montpellier II*, **2000**.
- <sup>192</sup> M. Klotz, *Thèse de l'Université de Montpellier II*, **2000**.
- <sup>193</sup> M. Klotz, P. Albouy, A. Ayrat, C. Menager, D. Grosso, A. Van Der Lee, V. Cabuil, F. Babonneau, C. Guizard, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1721-1728.
- <sup>194</sup> P. Falcaro, S. Costacurta, G. Mattei, H. Amenitsch, A. Marcelli, M. Guidi, M. Piccinini, A. Nucara, L. Malfatti, T. Kidchob, P. Innocenzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3838-3846.
- <sup>195</sup> P. Innocenzi, L. Malfatti, T. Kidchob, P. Falcaro, M. Guidi, M. Piccinini, A. Marcelli, *Chem. Commun.*, **2005**, 2384-2386.
- <sup>196</sup> L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3598-3627.
- <sup>197</sup> Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. Loy, R. Assink, D. LaVan, C. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5258-5261.
- <sup>198</sup> H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non Cryst. Solids*, **1983**, 63, 1-11.
- <sup>199</sup> S. Burkett, S. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.*, **1996**, 11, 1367-1368.
- <sup>200</sup> G. Wirnsberger, B. Scott, G. Stucky, *Chem. Commun.*, **2001**, 119-120.
- <sup>201</sup> D. Margolese, J. Melero, S. Christiansen, B. Chmelka, G. Stucky, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2448-2459.
- <sup>202</sup> Q. Wei, Z. Nie, Y. Hao, Z. Chen, J. Zou, W. Wang, *Mater. Lett.*, **2005**, 59, 3611-3615.
- <sup>203</sup> A. Doyle, B. Hodnett, *J. Non Cryst. Solids*, **2006**, 352, 2193-2197.
- <sup>204</sup> N. Liu, R. Assink, C. Brinker, *Chem. Commun.*, **2003**, 9, 370-271.
- <sup>205</sup> J. Melero, G. Stucky, R. Van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1664-1670.
- <sup>206</sup> C. Picard, A. Larbot, E. Tronel-Peyros, R. Berjoan, *Solid States Sci.*, **2004**, 6, 605-612.
- <sup>207</sup> Y. Han, J. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 288-292.
- <sup>208</sup> W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta*, **1997**, 202, 1-8.
- <sup>209</sup> N. Patankar, *Langmuir*, **2003**, 19, 1249-1253.
- <sup>210</sup> Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Langmuir*, **2002**, 18, 5818-5822.
- <sup>211</sup> D. Quéré, *Nat. Mat.*, **2002**, 1, 14-15.
- <sup>212</sup> R. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, 28, 988-994.
- <sup>213</sup> A. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, 546-551.
- <sup>214</sup> M. Iwamatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 294, 176-181.
- <sup>215</sup> D. Quéré, *Image de la Physique*, **2005**, 239-245.
- <sup>216</sup> R. Wenzel, *J. Phys. Colloid Chem.*, **1949**, 53, 1466-1467.
- <sup>217</sup> M. Callies, Y. Chen, F. Marty, A. Pépin, D. Quéré, *Microelectron. Eng.*, **2005**, 78-79, 100-105.
- <sup>218</sup> S. Shibuishi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 19512-19517.

- <sup>219</sup> N. Patankar, *Langmuir*, **2004**, 20, 8209-8213.
- <sup>220</sup> B. He, N. Patankar, J. Lee, *Langmuir*, **2003**, 19, 4999-5003.
- <sup>221</sup> D. Öner, T. McCarthy, *Langmuir*, **2000**, 16, 7777-7782.
- <sup>222</sup> B. He, J. Lee, N. Patankar, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Asp.*, **2004**, 248, 101-104.
- <sup>223</sup> S. Parambadath, M. Chidambaram, A. Singh, *Catal. Today*, **2004**, 97, 233-240.
- <sup>224</sup> Z. Wang, J. Heising, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10375-10383.
- <sup>225</sup> B. Soresi, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, G. Chiodelli, *Solid State Ionic*, **2004**, 166, 383-389.
- <sup>226</sup> N. Petkov, S. Mintova, B. Jean, T. Metzger, T. Bein, *Mater. Sci. Eng. C*, **2003**, 23, 827-831.
- <sup>227</sup> R. Richer, L. Mercier, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2999-3008.
- <sup>228</sup> L. Mercier, T. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 500-503.
- <sup>229</sup> J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 37, 41-48.
- <sup>230</sup> L. Mercier, T. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 2749-2754.
- <sup>231</sup> J. Brown, L. Mercier, T. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, **1999**, 69-70.
- <sup>232</sup> D. Grosso, G. Soller-Illia, E. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P. Albouy, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4562-4570.
- <sup>233</sup> M. Kuemmel, D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, P. Albouy, H. Amenitsch, C. Sanchez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4589-4592.
- <sup>234</sup> H. Hillhouse, J. Van Egmond, M. Tsapatsis, J. Hanson, J. Larese, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 44-45, 639-643.
- <sup>235</sup> A. Naudon, D. Babonneau, *Z. Metallkd.*, **1997**, 88, 596-600.
- <sup>236</sup> A. Naudon, D. Thiaudiere, *J. Appl. Crystallog.*, **1997**, 30, 822-827.
- <sup>237</sup> N. Ford, *Dynamic Light Scattering, Application of Photocorrelation Spectroscopy*, R. Pecora (ed.), Plenum, **1985**.
- <sup>238</sup> C. Bréluzeau, A. Bosseboeuf, S. Petitgrand, *MajeSTIC 2005 : Manifestation des Jeunes Chercheurs francophones dans les domaines des STIC*, **2005**, 3-18.

# Réalisation par un procédé d'impression jet d'encre de réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisée

## Résumé :

Des réseaux de microplots de silice mésoporeuse ont été réalisés en combinant un procédé d'auto-assemblage et l'impression jet d'encre, après ajustement de la formulation, pour la rendre compatible avec ces procédés. Dans un premier temps, les microplots élaborés en utilisant le CTAB comme agent structurant ne présentent aucune organisation, du fait de l'incorporation d'un co-solvant peu volatil. Un tensioactif de type copolymère bloc (Pluronic F127) a été testé, conduisant à une structuration partielle de la porosité, de type rectangulaire centrée. L'introduction d'un organosilane hydrophobe fluoré a permis d'améliorer sensiblement cette organisation. Grâce à l'ajustement de paramètres liés à la formulation (vieillessement) et au procédé jet d'encre (temps par couche, volume éjecté), des microplots structurés sur près de 80% de leur volume ont ainsi été obtenus. L'hydrophobie de ces dépôts a été caractérisée, et l'étude portant sur l'introduction d'une fonction thiol a été amorcée.

*Mots clé : Mésoporeux, Silice, Impression jet d'encre, Auto-Assemblage, Fonctionnalisation, Réseau de microplots*

## Summary :

Mesoporous silica micropillars arrays have been achieved by combining self-assembly process and ink-jet printing, after formulation adjustment, to make it compatible with these processes. As a first step, the micropillars synthesized using CTAB as structuring agent have no organisation, as a result of the introduction of a low-volatile co-solvent. A block copolymer surfactant (Pluronic F127) has been tested, leading to a partial structuration of the porosity, centered rectangular. The introduction of a hydrophobic fluoride organosilane has significantly improved this organisation. Thanks to the adjustment of parameters related to the formulation (aging) and ink-jet process (time per layer, ejected volume), structured micropillars of nearly 80% of their volume were obtained. The hydrophobicity of these deposits has been characterised, and the study on the introduction of a thiol function was initiated.

*Keywords: Mesoporous, Silica, Ink-Jet Printing, EISA, Fonctionnalisation, Patterning*