

Procédé de fabrication de nanostructures tridimensionnelles présentant un rapport de forme important

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 L'invention concerne la fabrication de nanostructures tridimensionnelles et en particulier de nanostructures présentant un rapport de forme important -supérieur à 1 - comme par exemple des piliers nanostructurés. Ces piliers peuvent notamment avoir la forme de colonnes ayant un diamètre dans le sens de la hauteur sensiblement constant ou de pions coniques arrondis ayant un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur.
- 10 Les nanostructures tridimensionnelles peuvent être utilisées dans les domaines de la microélectronique, de l'optoélectronique, de la conversion énergétique, de la fabrication de nano-dispositifs ou de nano-capteurs notamment pour être intégrés dans des écrans, des processeurs (et en particulier quantiques) ou des dispositifs de diagnostic in vitro.

ETAT DE LA TECHNIQUE

- Différentes techniques existent pour réaliser des nanostructures tridimensionnelles présentant un rapport de forme supérieur à 1.
- Le rapport de forme d'une structure est compris ici comme le rapport de deux dimensions de cette structure. En particulier lorsque la structure s'étend selon une direction
- 20 d'extension et forme par exemple un pilier ou un pion, le rapport de forme est le rapport entre la longueur de la structure selon la direction d'extension et une largeur de la structure dans une direction transverse ou perpendiculaire à cette direction d'extension. Plus le rapport est important, et plus la structure apparaît étirée dans la direction d'extension, et dans le cas d'un pilier, plus son diamètre est faible par rapport à sa
- 25 hauteur.
- Une nanostructure tridimensionnelle présentant un rapport de forme supérieur à 10 :1 peut être fabriquée par impression 3D directe d'une encre newtonienne d'argent qui a la propriété de sécher rapidement. Voir à ce sujet Lee et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 22, 18918-18924. Cette technique produit cependant des structures présentant
- 30 des surfaces très rugueuses.
- Il existe également des techniques fondées sur la polymérisation de solutions photosensibles. Elles nécessitent l'utilisation de mélanges d'une suspension colloïdale métallique et de monomères photosensibles, monomères qui polymérisent au cours de la fabrication. La structure produite est toutefois poreuse et présente de mauvaises
- 35 propriétés de conduction électrique. Ces techniques peuvent aussi être utilisées pour

réaliser des moules pour lithographie par nanoimpression (connue également sous l'expression anglaise « *nanoimprint lithography* » ou NIL). Le procédé de fabrication est alors plus coûteux car il nécessite un moule par taille et par agencement de nanostructures.

- 5 Il existe aussi des techniques fondées sur l'application d'un champ électrique entre un substrat conducteur et une suspension conductrice, comme par exemple des techniques d'électrodéposition ou les techniques électrohydrodynamiques rédox telles que celle décrite par Reiser *et al.* (Nature Communications, vol 10, 1, 2019). Elles nécessitent l'utilisation d'une encre et d'un support conducteurs, notamment à cause de contraintes
- 10 de galvanisation. Les vitesses de fabrication sont lentes car elles sont limitées par la cinétique de la réaction chimique qui a lieu au niveau de la pointe capillaire ou de la pointe AFM utilisée. En outre, dans le cas des techniques électrohydrodynamiques, celles-ci nécessitent un dépôt au goutte-à-goutte (donc discontinu), produisant des gouttelettes satellites qui génèrent des irrégularités de surface indésirables.
- 15 Il existe enfin des techniques fondées sur l'application par impression directe dans lesquelles le dépôt de l'encre métallique est surveillé par une caméra.
- Il existe donc un besoin d'un procédé de fabrication de nanostructures tridimensionnelles présentant un meilleur état de surface, permettant un temps de fabrication plus court ou plus simple en s'affranchissant d'un système de surveillance du dépôt par caméra.

20

EXPOSÉ DE L'INVENTION

- Un but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication de nanostructures tridimensionnelles, et en particulier de nanostructures présentant un rapport de forme supérieur à 1, permettant de produire des nanostructures présentant des surfaces
- 25 pouvant être plus lisses ou pouvant être stratifiées, à une vitesse plus importante que dans l'art antérieur, et ce sans nécessiter un substrat conducteur comme dans certains arts antérieurs.

Ce but est atteint dans le cadre de la présente invention grâce à un procédé de fabrication selon la revendication, c'est-à-dire un procédé comprenant les étapes suivantes :

- 30 - faire osciller un injecteur (100) entre une position basse en contact avec un substrat (20) et une position haute hors de contact avec le substrat (20), l'injecteur (100) comprenant un orifice d'éjection (108) dont le diamètre est supérieur à 0,1 μm ;
- déposer une encre sur le substrat (20) au moyen de l'injecteur lors d'un contact de l'orifice d'éjection (108) de l'injecteur (100) avec le substrat (20), l'encre comprenant,
- 35 en % en volume par rapport au volume total de l'encre :

- moins de 15% de nanoparticules choisies parmi des nanoparticules métalliques, des nanoparticules d'oxydes métallique, des nanoparticules d'oxyde de graphène, des points quantiques (« quantum dots » en anglais) ou leurs combinaisons ;
- 0,5% à 5% de dispersant,
- 5 - au moins 80% d'un solvant apte à disperser les nanoparticules métalliques pour former l'encre à injecter et suffisamment volatil pour permettre la solidification de l'encre une fois qu'elle est déposée ; et
- éloigner l'injecteur (100) par rapport au substrat (20) à une vitesse inférieure ou égale à 10 $\mu\text{m/s}$ selon une direction sensiblement perpendiculaire au substrat tout en
- 10 maintenant un débit d'encre sortant de l'injecteur.
L'expression « sensiblement perpendiculaire » signifie que la direction forme avec le substrat qui lui sert de base un angle de $90^\circ \pm 10^\circ$.
L'étape du procédé consistant à éloigner l'injecteur par rapport au substrat selon une direction non-parallèle au substrat tout en maintenant un débit d'encre sortant de
- 15 l'injecteur permet de fabriquer des piliers nanostructurés présentant un rapport de forme supérieur à 1, comme par exemple des piliers de 1 μm de diamètre et de 30 μm de long. Ces piliers ont en outre avantageusement une faible rugosité de surface. De plus, ce procédé accélère la fabrication des piliers - de quelques secondes par pilier - et peut être mis en œuvre avec n'importe quel substrat, sans contrainte de galvanisation.
- 20 Un tel procédé est avantageusement complété par les différentes caractéristiques suivantes prises seules ou en combinaison :
 - l'encre comprend de 0,05% à 15% en volume, avantageusement de 0,2% à 10% en volume, plus avantageusement 4 à 8%, en volume de nanoparticules, par rapport au volume total de l'encre ;
 - 25 - le diamètre de l'orifice d'éjection (108) va de 0,1 μm à 50 μm , avantageusement de 0,5 μm à 30 μm ;
 - le solvant volatil comprend un solvant choisi parmi l'eau, un alcool, un glycol, un éther de glycol, et les mélanges de ceux-ci ;
 - l'encre comprend de 80% à 99,45% en volume dudit solvant, par rapport au volume total
 - 30 de l'encre ;
 - le solvant volatil comprend en outre un deuxième solvant, ledit deuxième solvant étant du glycérol, avantageusement en une teneur telle que l'encre comprend de 0% à 25% en volume de glycérol, par rapport au volume total de l'encre ;
 - le métal des nanoparticules métalliques est choisi parmi l'argent, le cuivre, l'or, le
 - 35 platine, le nickel, l'aluminium, le cobalt, leurs combinaisons ou leurs alliages ;

- l'oxyde métallique des nanoparticules d'oxyde métallique est choisi parmi ZnO, TiO₂ ou V₂O₅ ;
- l'encre comprend en outre un dispersant, avantageusement choisi parmi la polyvinylpyrrolidone (PVP), la gomme arabique, l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polyacrylique (PAA), la polyallylamine (PAAm), le polysodium styrène sulfonate (PSS), le 3-(aminopropyl)triméthylsilylène (APS), un acide gras, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), le bromure de tétraoctylammonium (TOAB), le citrate de sodium, la lauryl amine, le dodecanethiol, le mercapto-polyéthylène glycol, le mercapto-polypropylène glycol, ou leurs combinaisons ;
- 10 - l'injecteur s'éloigne à une vitesse allant de 1 µm/s à 10 µm/s durant l'étape d'éloigner l'injecteur par rapport au substrat ;
- le procédé comprend une étape de rupture entre la nanostructure tridimensionnelle formée et l'encre à déposer, avantageusement par éloignement de l'injecteur (100) par rapport au substrat (20) à une vitesse supérieure à 10 µm/s ;
- 15 - le procédé comprend l'exécution au moins une fois d'un cycle d'étapes suivantes de sorte à former au moins une deuxième nanostructure tridimensionnelle : déplacement relatif de l'injecteur par rapport au substrat (20) selon une direction parallèle (x,y) au substrat, et réalisation des étapes du procédé précédemment décrit.
- 20 - le procédé comprend une étape de cuisson du substrat contenant la nanostructure formée.

L'invention porte également sur un produit comprenant une nanostructure tridimensionnelle obtenue au moyen d'un procédé tel qu'on vient de le présenter.

- 25 Un tel produit est avantageusement complété par la caractéristique selon laquelle la nanostructure présente une longueur au moins dix fois supérieure à des largeurs de la nanostructure.

- Dans une autre variante, un tel produit est avantageusement complété par la caractéristique selon laquelle la nanostructure présente un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur.
- 30

DESCRIPTION DES FIGURES

- D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront encore de la description qui suit, laquelle est purement illustrative et non limitative, et doit être lue en regard des dessins annexés sur lesquels :
- 35

[Fig. 1] est une représentation schématique de la formation des piliers ;

[Fig. 2] est une représentation schématique d'un système de fabrication d'une nanostructure tridimensionnelle selon l'un des modes de l'invention ;

[Fig. 3] donne des clichés des formes de piliers pouvant être obtenus par le procédé selon l'invention.

[Fig. 4] donne des clichés des formes de piliers obtenus à l'essai 3 (4A), à l'essai 4 (4B) ou du dôme aplati selon l'essai 8 (4C).

[Fig. 5] donne un cliché du résultat après mise en œuvre de l'exemple comparatif 1.

[Fig. 6] donne des clichés des formes de piliers obtenus à l'exemple 6 (6A : $D=5\mu\text{m}$, 6B : $D=10\mu\text{m}$) ;

[Fig. 7] donne le cliché du pilier obtenu à l'essai 33.

[Fig. 8] donne deux clichés du résultat après mise en œuvre de l'exemple comparatif 2.

[Fig. 9] donne le cliché du pilier obtenu à l'essai 35.

[Fig. 10] : la figure 10A est une représentation graphique reportant la vitesse maximum d'éloignement de la pipette, V_e en $\mu\text{m/s}$, en fonction du diamètre de la pipette utilisée pour une concentration volumique en particules métalliques dans l'encre de 5,8 % et la figure 10B est une représentation graphique reportant la vitesse maximum d'éloignement de la pipette, V_e en $\mu\text{m/s}$, la pipette ayant un diamètre de $5 \pm 1\mu\text{m}$, en fonction de la concentration volumique en particules métalliques dans l'encre.

[Fig. 11] donne le cliché du pilier obtenu à l'essai 37.

[Fig. 12] donne le cliché du pilier obtenu dans l'exemple 9.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Un système permettant de déposer de manière contrôlée une encre sur n'importe quel substrat a déjà été décrit dans la demande WO2020/128310. Le système décrit dans cette demande permet le dépôt d'une encre présentant une forme définie par une longueur supérieure ou égale à $1\mu\text{m}$. Le système comprend un résonateur mécanique fixé à un injecteur.

Il a maintenant été découvert que dans certaines conditions, il était possible de déposer une encre et de l'étirer dans une direction d'extension pour former une nanostructure telle qu'une colonne ou un pion.

Pour cela, le procédé tel que décrit dans la demande WO 2020/128310 comprend une étape d'éloignement de l'injecteur par rapport au substrat selon une direction non parallèle au substrat, en particulier sensiblement perpendiculaire, à une vitesse inférieure ou égale à $10\mu\text{m/s}$ et l'encre à déposer comprend des nanoparticules

métalliques et/ou des nanoparticules d'oxyde métallique et/ou des particules d'oxyde de graphène et un solvant suffisamment volatil.

Dans la présente invention, le terme « étirement » signifie que le dépôt est continu, contrairement à un dépôt par goutte-à-goutte par exemple.

- 5 La nanostructure tridimensionnelle est formée par l'évaporation localisée en sortie de l'orifice d'éjection du solvant présent dans l'encre. Tel que représenté sur la figure 1 :
- le substrat et l'orifice d'éjection de l'injecteur sont rapprochés l'un de l'autre. Lorsque le contact est fait un ménisque de liquide de l'encre contenue dans l'injecteur apparaît entre la sortie de l'orifice d'éjection et le substrat (1A) ;
 - 10 - l'orifice d'éjection de l'injecteur et le substrat sont éloignés l'un de l'autre à une vitesse inférieure ou égale à 10 $\mu\text{m/s}$, le solvant s'évapore induisant une concentration et/ou une accumulation localisée des nanoparticules les inventeurs pensent à l'interface liquide-gaz du ménisque, ce qui provoque la formation d'une phase solide composée d'un agglomérat dense de nanoparticules (1B et 1C) ;
 - 15 - l'orifice d'éjection de l'injecteur et le substrat sont éloignés l'un de l'autre à une vitesse supérieure à 10 $\mu\text{m/s}$ pour décrocher l'orifice d'éjection de l'injecteur de la nanostructure tridimensionnelle formée (1D).

- L'encre utilisée comprend des nanoparticules métalliques ou des nanoparticules d'oxyde
- 20 métallique ou des nanoparticules d'oxyde de graphène ou éventuellement des points quantiques, aussi dénommées nanoparticules dans ce qui suit, et un solvant volatil.

- Avantageusement, l'encre comprend de 0,05 % à 15 % en volume, avantageusement de 0,2 % à 10 % en volume, plus avantageusement de 4 à 8 %, en volume de nanoparticules,
- 25 par rapport au volume total de l'encre.

- Les nanoparticules ont avantageusement une taille de particule moyenne, D50, allant de 1 nm à 300 nm, avantageusement de 30 nm à 200 nm. La taille des particules peut être déterminée par microscope électronique à balayage à haute résolution (HRSEM pour High Resolution Scanning Electron Microscopy) ou par analyse de transmission de lumière (telle
- 30 qu'avec l'appareil Lumisizer®).

- Les nanoparticules sont avantageusement des nanoparticules conductrices ou semi-conductrices. Il s'agit avantageusement de nanoparticules métalliques dont le métal est choisi parmi l'argent, le cuivre, l'or, le platine, le nickel, l'aluminium, le cobalt, le zinc, l'indium, le palladium, leurs combinaisons ou leurs alliages. En particulier, les
- 35 nanoparticules sont des nanoparticules métalliques dont le métal est choisi parmi

l'argent, le cuivre, l'or, de platine, le nickel, l'aluminium, le cobalt, leurs combinaisons ou leurs alliages.

L'oxyde métallique des nanoparticules d'oxyde métallique est avantageusement choisi parmi ZnO, TiO₂, ITO (oxyde d'indium-étain, en anglais « Indium Tin Oxide »), ou V₂O₅.

- 5 Les quantum dots peuvent être avantageusement tels que décrits dans les documents EP2820108, US2014353579 ou WO2023274486 par exemple.

L'encre comprend avantageusement en outre un dispersant, c'est-à-dire un additif favorisant la dispersion des particules métalliques dans l'encre et permettant notamment la stabilité de l'encre.

- 10 Avantageusement, l'encre comprend de 0,5 % à 5 % en volume, avantageusement de 1 % à 2 % en volume, de dispersant, par rapport au volume total de l'encre.

Le dispersant est avantageusement choisi parmi la polyvinylpyrrolidone (PVP), la gomme arabique, l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polyacrylique (PAA), la polyallylamine (PAAm), le polysodium styrène sulfonate (PSS), le 3-(aminopropyl)triméthylsilane (APS),

- 15 un acide gras, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), le bromure de tétraoctylammonium (TOAB), le citrate de sodium, la lauryl amine, le dodecanethiol, le mercapto-polyéthylène glycol, le mercapto-polypropylène glycol, ou leurs combinaisons.
Le dispersant peut être un polymère ayant un poids moléculaire en nombre, Mw, allant de 5 000 g/mol à 2 000 000 g/mol. De préférence, le dispersant est la PVP. Le poids
20 moléculaire, Mw, du PVP est avantageusement d'au moins 8 000 g/mol, plus avantageusement de 10 000 g/mol à 1 600 000 g/mol, encore plus avantageusement de 10 000 g/mol à 200 000 g/mol.

Lorsque les nanoparticules sont des nanoparticules d'argent ou de cuivre, le dispersant est avantageusement choisi parmi la polyvinylpyrrolidone (PVP), la gomme arabique,
25 l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polyacrylique (PAA), la polyallylamine (PAAm), le polysodium styrène sulfonate (PSS), le 3-(aminopropyl)triméthylsilane (APS), un acide gras, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), le bromure de tétraoctylammonium (TOAB), le citrate de sodium, la lauryl amine ou leurs combinaisons.

- Lorsque les nanoparticules sont des nanoparticules d'or, le dispersant est
30 avantageusement choisi parmi le mercapto-polyéthylène glycol, le mercapto-polypropylène glycol, le dodecanethiol, le citrate de sodium, la polyvinylpyrrolidone (PVP) ou leurs combinaisons. De préférence, le dispersant est le mercapto-polyéthylène glycol. Le poids moléculaire, Mw, du mercapto-polyéthylène glycol est avantageusement d'au moins 100 g/mol, plus avantageusement de 400 g/mol à 2 000 g/mol.

Le solvant est tout d'abord un solvant permettant la dispersion des nanoparticules, sans agglomération notamment, dans l'encre. L'encre étant le plus souvent une encre commerciale, les solvants utilisés sont déjà des solvants permettant la bonne dispersion des nanoparticules. A ces encres commerciales, on va, dans certains cas, ajouter un solvant miscible permettant de modifier la volatilité.

Lorsque les particules métalliques sont en argent ou en cuivre, des exemples de solvant permettant leur bonne dispersion, et adaptés au procédé selon l'invention, sont notamment les alcools, les glycols, les éthers de glycols, et leurs mélanges. Bien entendu, les mélanges pouvant être retenus sont ceux entre solvants miscibles.

Lorsque les particules métalliques sont en or, des exemples de solvant permettant leur bonne dispersion, et adaptés au procédé selon l'invention, sont notamment l'eau, les alcools, le toluène et leurs mélanges. Bien entendu, les mélanges pouvant être retenus sont ceux entre solvants miscibles.

Outre cette capacité à disperser les nanoparticules, le solvant doit être suffisamment volatil pour permettre la formation d'une phase solide. En effet, on souhaite qu'une fois le contact opéré entre l'orifice d'éjection de l'injecteur et le substrat, le solvant s'évapore suffisamment vite pour permettre une concentration/ accumulation localisée des nanoparticules tout en limitant, voire sans, étalement de l'encre sur le substrat.

D'un autre côté, pour éviter tout phénomène de bouchon à la sortie de l'orifice d'éjection de l'injecteur, le solvant ne doit pas non plus s'évaporer trop rapidement.

Le solvant ou mélange de solvant est donc avantageusement adapté pour permettre la formation d'une phase solide, tout en évitant d'une part la formation d'un bouchon ou la rupture du dépôt, et d'autre part en évitant ou en limitant l'étalement de l'encre sur le substrat.

La vitesse d'évaporation du solvant dépend bien entendu de la volatilité du solvant, qui dépend elle-même des conditions opératoires (température, pression, humidité ambiante, vitesse d'éloignement substrat/orifice d'éjection et diamètre de l'orifice d'éjection) mais également de la fraction volumique en nanoparticules dans l'encre.

Ainsi, en fonction des conditions opératoires, l'encre va comprendre un solvant ou plusieurs solvants, les solvants étant dans ce cas miscibles entre eux.

En particulier, on peut prévoir d'ajouter un second solvant de volatilité moindre permettant d'assurer un temps de manipulation suffisant entre la formation de deux structures.

Sans vouloir se limiter, les inventeurs pensent que le temps caractéristique de l'évaporation du solvant τ répond à la formule suivante

[Math. 2]

$$\tau^2 \sim \frac{D^2}{P_{vap}} \cdot \frac{\rho_{sol}}{x_v^{NPs}}$$

avec D le diamètre de l'orifice d'éjection (108),

P_{vap} la pression de vapeur saturante du solvant ou du mélange de solvants à la

5 température d'impression, généralement la température ambiante,

ρ_{sol} la masse volumique du solvant ou du mélange de solvants à la température d'impression, généralement la température ambiante,

x_v^{NPs} la fraction volumique des nanoparticules.

Alternativement, et sans vouloir être lié par la théorie, sur la base des travaux de Davis

10 et Ray (J. Chem. Phys. 67, 414 (1977)), les inventeurs postulent que la vitesse d'évaporation du solvant dans une goutte d'encre suit l'équation suivante :

[Math. 3]

$$(1 - x_{NP}) \frac{da}{dt} = - \frac{D_{12} p_{vap} M_1}{a \rho_{liq} RT}$$

dans laquelle

15 x_{NP} représente la fraction volumique des nanoparticules dans l'encre,

a représente le rayon d'une goutte (en m),

D_{12} représente le coefficient de diffusion du solvant (1) dans le gaz (2) (en $m^2 \cdot s^{-1}$),

p_{vap} représente la pression de vapeur saturante du solvant à la température T (en Pa),

M_1 représente la masse molaire du solvant (en $kg \cdot mol^{-1}$)

20 ρ_{liq} représente la masse volumique du solvant de l'encre à la température T (en $kg \cdot m^{-3}$)

R représente la constante universelle des gaz parfaits (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T représente la température (en Kelvin).

Le gaz (2) est généralement l'air.

Après intégration, on en déduit que le temps caractéristique de l'évaporation du solvant

25 τ est proportionnel à la formule suivante :

[Math. 4]

$$\tau \sim \frac{r^2 \rho_{liq} RT}{2 D_{12} p_{vap} M_1} (1 - x_{NP})$$

dans laquelle

x_{NP} représente la fraction volumique des nanoparticules dans l'encre,

30 r représente le rayon de l'orifice d'éjection (108) (en m),

D_{12} représente le coefficient de diffusion du solvant (1) dans le gaz (2) (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
 p_{vap} représente la pression de vapeur saturante du solvant à la température T (en Pa),
 M_1 représente la masse molaire du solvant (en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 ρ_{liq} représente la masse volumique du solvant de l'encre à la température T (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 5 R représente la constante universelle des gaz parfaits (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 T représente la température (en Kelvin).

Le gaz (2) est généralement l'air.

Dans le cas où le solvant est un mélange, on utilisera bien entendu les valeurs moyennes pondérées en fonction de la fraction volumique de chaque solvant pour les valeurs de

10 p_{vap} , ρ_{liq} , et D_{12} .

Ces lois ont été vérifiées par des mesures expérimentales, qui semblent indiquer que le coefficient de proportionnalité est sensiblement égal à 1.

Avantageusement, les conditions de diamètre de l'orifice d'éjection, de pression de
 15 vapeur saturante du solvant ou du mélange de solvants, de masse volumique du solvant
 ou du mélange de solvants et de fraction volumique des nanoparticules sont telles que le
 temps caractéristique de l'évaporation du solvant, τ , varie de 0,1 s à 1000 s, notamment
 de 0,1 à 300 s, avantageusement de 1 s à 30 s, plus avantageusement de 2 s à 10 s. De
 préférence, les conditions de rayon de l'orifice d'éjection, de pression de vapeur
 20 saturante du solvant ou du mélange de solvants, la masse volumique du solvant ou du
 mélange de solvants et la fraction volumique des nanoparticules sont telles que le temps
 caractéristique de l'évaporation du solvant, τ , avantageusement tel que déterminé selon
 l'équation Math4, varie de 10s à 300s, notamment de 30s à 300s.

Suivant les deux équations Math2 et Math 4, on constate que lorsque la fraction volumique
 25 en nanoparticules dans l'encre augmente, il faut réduire la volatilité du solvant.

On constate également qu'il faut réduire la vitesse d'éloignement lorsque le solvant a
 une vitesse d'évaporation plus faible.

Avantageusement, on choisira la fraction volumique des nanoparticules dans l'encre, le
 rayon de l'orifice d'éjection (108), et le solvant (la température et le gaz étant fixé,
 30 généralement à 300 Kelvin et à l'air respectivement) de manière que le temps
 caractéristique de l'évaporation du solvant, τ , avantageusement tel que déterminé selon
 l'équation Math4, varie de 10s à 300s, notamment de 30s à 300s.

Avantageusement, le solvant volatil comprend un solvant choisi parmi l'eau, un alcool,
 un glycol, un éther de glycol, et les mélanges de ceux-ci. En cas de mélanges de solvants,

bien entendu les solvants doivent être miscibles et le mélange continue à assurer son rôle de dispersion des nanoparticules.

A titre d'exemple d'alcool, on peut notamment citer le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 1-propanol, l'alcool benzylique et le terpinéol.

- 5 A titre d'exemple de glycol, on peut notamment citer l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylène glycol.

A titre d'exemple d'éther de glycol, on peut notamment citer :
- l'éthylène glycol éther, le propylène glycol éther ;

- 10 - le propylène glycol monométhyl éther, le propylène glycol monoéthyl éther, le propylène glycol monopropyl éther, le propylène glycol monobutyl éther, le propylène glycol mono-t-butyl éther, le propylène glycol monophényl éther, le dipropylène glycol monométhyl éther, le dipropylène glycol monoéthyl éther, le dipropylène glycol monopropyl éther, le dipropylène glycol monobutyl éther, le propylène glycol mono-t-butyl éther, le tripropylène glycol monoéthyl éther, le tripropylène glycol monopropyl éther et le tripropylène glycol monobutyl éther ;
- 15 - l'éthylène glycol monométhyl éther, l'éthylène glycol monoéthyl éther, l'éthylène glycol monopropyl éther, l'éthylène glycol monobutyl éther, l'éthylène glycol monophényl éther, le diéthylène glycol monométhyl éther, le diéthylène glycol monoéthyl éther, le diéthylène glycol monopropyl éther, le diéthylène glycol monobutyl éther, le diéthylène glycol mono-t-butyl éther, le triéthylène glycol monopropyl éther et le triéthylène glycol monobutyl éther.

- En particulier, le solvant est choisi parmi l'eau, l'éthanol, l'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol méthyl éther (DGME), le diéthylène glycol éthyl éther (DGEE), le diéthylène glycol butyl éther (DGBE), le triéthylène glycol méthyl éther (TGME), le propylène glycol méthyl éther (PGME), le tripropylène glycol méthyl éther (TPME), et les mélanges de ceux-ci.
- 25

- Avantageusement, l'encre comprend de 80 % à 99,45 % en volume dudit solvant, par rapport au volume total de l'encre. Cette teneur correspond à la teneur en 1^{er} solvant et en deuxième solvant, lorsqu'il est présent, tels que définis ci-après.
- 30

Ce solvant, encore appelé 1^{er} solvant, peut être utilisé seul. Alternativement, il peut être mélangé à un solvant moins volatil, appelé 2^{ème} solvant.

- Tel qu'indiqué, l'encre peut comprendre un second solvant de volatilité bien moindre par rapport au premier solvant. Ce deuxième solvant est avantageusement hygroscopique.
- 35

Ainsi, avantageusement, le solvant volatil comprend un deuxième solvant choisi parmi le glycérol, avantageusement en une teneur telle que l'encre comprend plus de 0% à 25% en volume de glycérol, par rapport au volume total de l'encre.

La présence du second solvant a pour but de prévenir le séchage et le bouchage trop
5 rapide de l'orifice d'éjection. Suivant le taux d'humidité de l'air et la fraction volumique du second solvant, l'orifice d'éjection peut être laissé inusité à l'air pendant 1 min à 30 min, avant de reprendre la formation de nanostructures.

Ainsi, il est par exemple possible de créer des nanostructures les unes après les autres avec un intervalle de temps allant de 30 s à 30 min entre chaque, sans que l'orifice
10 d'éjection ne se bouche entre deux nanostructures.

Avantageusement, l'encre comprend, plus avantageusement consiste en, quatre familles d'ingrédients :

- les nanoparticules tels que précédemment décrites, en une concentration volumique
15 allant de 0,05 %vol à 15 %vol, préférablement entre 4 %vol et 8 %vol ;
- le dispersant tel que précédemment décrit en une concentration volumique allant de 0,5 %vol à 5 %vol, préférablement de 1 %vol à 2 %vol ;
- un premier solvant choisi parmi l'eau, l'éthanol, l'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol méthyl éther (DGME), le diéthylène glycol éthyl éther (DGEE), le diéthylène glycol
20 butyl éther (DGBE), le triéthylène glycol méthyl éther (TGME), le propylène glycol méthyl éther (PGME), le tripropylène glycol méthyl éther (TPME), et les mélanges de ceux-ci ;
- 0 à 25 %vol de glycérol.

Les pourcentages sont exprimés en volume par rapport au volume total de l'encre. Lorsque l'encre consiste en ces quatre familles d'ingrédient, elle comprend de 55 % à
25 99,45 % vol dudit premier solvant.

Système de fabrication d'une nanostructure tridimensionnelle

La figure 2 représente un mode de réalisation d'un système 10 pour fabriquer une
30 nanostructure tridimensionnelle sur un substrat 20.

En l'espèce, le système 10 comprend toutes les caractéristiques du système pour déposer de manière contrôlée une encre sur un substrat telles qu'elles ont été présentées dans la demande WO2012/078590. Cette dernière est incorporée par référence. On pourra se
référer à cette demande pour plus de détails sur les aspects connus de la technique mise
35 en œuvre.

Le système 10 pour fabriquer une nanostructure tridimensionnelle sur un substrat 20 comprend un injecteur 100 de taille nanométrique.

L'injecteur 100 comprenant un réservoir 102 destiné à stocker l'encre et une protubérance 104 non déformable. L'injecteur 100 comprend un orifice d'éjection 108
5 pour extraire l'encre du réservoir 102.

Le diamètre de l'orifice d'éjection 108 va de 0,1 à 50 microns, avantageusement de 0,5 μm à 30 μm .

Le système 10 comprend également un convoyeur ou moyen de déplacement 160 adapté
10 pour déplacer relativement le substrat 20 par rapport à l'injecteur 100. Le déplacement peut être effectué selon une direction z non-parallèle au substrat, ainsi que selon des directions x et y parallèles au substrat. Le moyen de déplacement 160 peut être un piezoscanner sur lequel est déposé le substrat 20. Il peut être en particulier un piezoscanner à trois axes avec une résolution sub-nanométrique en déplacement.

15

Le système 10 comprend en outre un résonateur mécanique fixé à l'injecteur 100.

Le résonateur mécanique peut se présenter sous la forme d'un diapason dont le corps est vissé à sa base sur un bloc qui peut se déplacer selon les trois axes de l'espace par un système de vis micrométriques.

20 Le système 10 comprend en outre un contrôleur ou moyen de contrôle 148 du résonateur mécanique. Le contrôleur 148 comprend un premier correcteur PID 1 relié à un excitateur ou moyen excitateur 142 adapté pour exciter le résonateur mécanique.

Le système 10 comprend le moyen excitateur 142, qui peut être un excitateur piézoélectrique. Cet excitateur est collé sur le résonateur mécanique.

25 Le moyen de contrôle 148 est en outre relié à un détecteur ou moyen détecteur 144 adapté à détecter l'oscillation du résonateur mécanique de façon à lire la réponse du résonateur mécanique à l'excitation du moyen excitateur 142. Le système 10 comprend le détecteur 144 qui peut être un accéléromètre collé sur le résonateur mécanique.

Le détecteur 144 est capable de détecter des variations d'oscillation, et notamment des
30 variations dans la fréquence d'oscillation de l'injecteur inférieures à 1 Hz, avantageusement entre 10 mHz et 200 mHz.

Le moyen de contrôle 148 est en outre relié à un régulateur ou moyen régulateur 146 adapté à ajuster le contact entre la protubérance 104 et le substrat 20 en contrôlant l'oscillation du résonateur mécanique.

Le système 10 comprend le régulateur 146 qui est un deuxième correcteur PID 2 et permet l'ajustement du contact à l'aide du convoyeur ou moyen de déplacement 160 auquel il est relié.

Concernant l'excitation du résonateur, il est à noter que l'excitateur piézoélectrique peut
5 être alimenté par un signal électrique dont la fréquence correspond à sa fréquence d'excitation mécanique. La fréquence de ce signal électrique est ajustée par le premier correcteur PID 1 pour contrôler l'oscillation du diapason de telle sorte que la réponse détectée du diapason par l'accéléromètre soit en phase avec le signal de l'excitateur piézoélectrique de façon à ce que le diapason oscille selon l'oscillation de l'excitateur
10 piézoélectrique. La consigne de cette boucle de rétroaction est donc que le déphasage entre l'oscillation de l'excitateur piézoélectrique et celle du diapason est nul. Le diapason est alors en phase avec l'excitateur piézoélectrique. Le diapason est ainsi excité à sa fréquence de résonance, qui dépend de ses propriétés mécaniques mais aussi des interactions avec son environnement.

15

Le moyen de contrôle 148 est adapté pour déposer l'encre précédemment décrite sur le substrat 20 au moyen de l'injecteur lors d'un contact de l'injecteur 100 avec le substrat 20.

Le moyen de contrôle 148 est relié au convoyeur 160 et est adapté pour éloigner
20 l'injecteur par rapport au substrat 20 selon la direction z non-parallèle au substrat tout en maintenant un débit d'encre sortant de l'injecteur. La direction z peut être la direction perpendiculaire au plan du substrat 20.

Procédé de fabrication d'une nanostructure tridimensionnelle

25

Un système de fabrication comme on vient de le présenter permet de mettre en œuvre un procédé selon l'invention pour fabriquer une nanostructure tridimensionnelle.

Nous allons présenter un mode de mise en œuvre de ce procédé.

Une première étape du procédé consiste à faire osciller l'injecteur 100 entre une position
30 basse en contact avec un substrat 20 et une position haute hors de contact avec le substrat 20.

Typiquement, l'injecteur oscille sur une amplitude allant de 0,5 à 100 nm, avantageusement de 1 à 20 nm, durant cette étape.

A cet effet, le moyen de contrôle 148 peut commander le moyen excitateur 142 pour exciter le résonateur mécanique qui fait lui-même osciller l'injecteur 100. La protubérance 104 oscille alors entre une position basse dans laquelle la protubérance 104 est en contact avec le substrat 20 et une position haute dans laquelle la protubérance 5 104 et le substrat 20 ne sont pas en contact.

La résonance du système constitué du diapason, de l'excitateur piézoélectrique et de l'accéléromètre peut être mesurée de manière à déterminer la fréquence de résonance du diapason et son facteur de qualité.

On peut également prédéfinir un déphasage d'oscillation de consigne du deuxième 10 correcteur PID 2, ce déphasage correspondant à un déphasage induit par un contact prédéfini entre la protubérance et le substrat 20. Par exemple, ce déphasage peut être inférieur à 1 Hz, avantageusement allant de 10 mHz à 200 mHz (milliHerz).

On rapproche le substrat 20 de la protubérance 104 à l'aide du convoyeur 160 de manière à ce que la protubérance 104 oscille entre une position basse dans laquelle elle est en 15 contact avec le substrat 20 et une position haute dans laquelle elle n'est pas en contact avec le substrat 20. Dans cette configuration particulière de la protubérance 104 et du substrat 20, les forces appliquées à l'ensemble constitué par le diapason et l'injecteur 100 sont modifiées. Ceci crée une modification de la fréquence de résonance, et donc de la fréquence d'excitation de l'excitateur piézoélectrique qui est maintenue à 20 la fréquence de résonance du diapason.

On peut choisir de définir cette configuration par une modification particulière de la fréquence de résonance de l'ensemble constitué par le diapason et l'injecteur 100, par exemple une modification inférieure à 1 Hz, avantageusement allant de 10 mHz à 200 mHz. Cette modification est le déphasage induit évoqué plus haut.

25 Le système 10, grâce au détecteur 144, est adapté pour identifier cette configuration particulière entre l'injecteur et le substrat qui implique une variation d'oscillations inférieure à 1 Hz, avantageusement allant de 10 mHz à 200 mHz.

Il est possible d'ajuster à l'aide du deuxième correcteur PID 2 et en fonction des variations d'oscillations, la configuration de manière à former un ménisque d'encre entre la 30 protubérance 104 et le substrat 20. Le régulateur ou deuxième correcteur PID 2 contrôle l'approche fine entre le substrat 20 et l'injecteur 100 grâce à une boucle de rétrocontrôle, jusqu'à ce que la modification de la fréquence de résonance soit inférieure à 1 Hz, avantageusement allant de 10 mHz à 200 mHz.

Une deuxième étape du procédé consiste à déposer l'encre précédemment décrite sur le 35 substrat 20 au moyen de l'injecteur lors d'un contact de l'injecteur 100 avec le substrat 20.

Lorsque le contact est fait, un ménisque du liquide contenu dans la pipette (l'encre précédemment décrite) apparaît entre l'orifice d'éjection 108 et le substrat 20 (cf. figure 1).

Le contact est maintenu en appliquant une contrainte sur le déplacement en fréquence (frequency shift) de la résonance, shift résultant de l'interaction entre l'orifice d'éjection 108 et le substrat 20. Les valeurs de « frequency shift » utilisées vont avantageusement de 40 mHz à 500 mHz.

Tel qu'indiqué précédemment, l'amplitude d'oscillation du diapason, et donc de la protubérance 104, est fixée entre 0,5 nm et 100 nm.

10 L'encre ainsi déposée sur le substrat compose la base de la nanostructure tridimensionnelle fabriquée.

Le procédé peut comprendre, avant la troisième étape qui suit, une étape durant laquelle le contact est maintenu sans éloignement de l'injecteur 100. Cette étape, correspondant à un temps d'amorce, permet de concentrer le ménisque formé en nanoparticules. Ainsi, 15 plus l'encre est diluée, plus on aura intérêt à observer un temps d'amorce. Ce temps d'amorce varie avantageusement de 1 s à 180 s.

Une troisième étape du procédé consiste à éloigner l'injecteur 100 par rapport au substrat 20 selon une direction non-parallèle, avantageusement sensiblement perpendiculaire, au substrat tout en maintenant un débit d'encre sortant de l'injecteur.

20 L'encre sortant de l'injecteur au cours de cette étape se dépose sur l'encre précédemment déposée de sorte à composer au fur et à mesure la nanostructure tridimensionnelle. La nanostructure produite comprend ainsi une partie qui s'étend selon la direction non-parallèle, avantageusement sensiblement perpendiculaire, au substrat. Tel qu'indiqué précédemment, la vitesse d'éloignement de l'injecteur est ajustée pour 25 que l'encre sortant se solidifie assez vite pour servir de base de dépôt à l'encre sortant ultérieurement.

Par exemple le système peut être ajusté pour que l'injecteur s'éloigne à une vitesse prédéterminée inférieure ou égale à 10 $\mu\text{m/s}$, avantageusement allant de 1 $\mu\text{m/s}$ à 10 $\mu\text{m/s}$ durant cette étape.

30

Avantageusement, une fois le contact établi, le substrat 20 est éloigné de la protubérance 104 selon l'un des deux modes suivants :

1) la boucle d'asservissement de moyen de déplacement 160 via le régulateur 146 (correcteur PID 2) est maintenue active :

L'apparition de la phase solide induit une dénivellation locale sur le substrat, qui entraîne un déplacement en fréquence (frequency shift), détecté par la boucle à phase asservie. Le moyen de déplacement 160 répond à cette augmentation du déplacement en fréquence (frequency shift) en éloignant suffisamment le substrat 20 pour retrouver la

5 valeur de consigne du déplacement en fréquence fixée à une valeur allant de 40 mHz à 500 mHz. Ainsi, la création du pilier est amorcée. Cette routine continue de façon autonome tant que l'opérateur laisse la boucle d'asservissement active et le pilier est tiré continuellement depuis la pointe de l'orifice d'éjection 108. La désactivation de la boucle d'asservissement du moyen de déplacement 160 suspend la génération du pilier.

- 10 Les piliers obtenus selon cette variante ont avantageusement une apparence lisse (figures 3A, 3C). Si on fait varier la valeur de consigne, on peut donner une forme ondulée au pilier (figure 3E).

- 2) la boucle d'asservissement du moyen de déplacement 160 via le régulateur 146 (correcteur PID 2) est désactivée :
- 15

Juste après la formation du ménisque, l'opérateur patiente 1 s à 60 s au contact pour amorcer la formation du pilier avant d'éloigner à la main le substrat 20 de la protubérance 104 à l'aide du logiciel de contrôle. Les incréments de distance vont de 0,01 μm à 10 μm , donnant des vitesses d'éloignement allant de 0,01 $\mu\text{m/s}$ à 10 $\mu\text{m/s}$. On peut prévoir un

20 temps d'amorce, avantageusement de 0.1 s à 60 s, entre chaque incrément de distance. Les piliers obtenus selon cette variante ont avantageusement une apparence stratifiée (figures 3B, 3D). Si on fait varier la vitesse d'éloignement, on peut donner une forme ondulée au pilier.

- 25 Dans tous les cas, pour décrocher la protubérance 104 du pilier, dans une quatrième étape également appelée étape de rupture, le substrat est éloigné à une vitesse d'au moins 10 $\mu\text{m/s}$. Sachant que le plus rapide est l'éloignement ($>500 \mu\text{m/s}$), le plus plat sera le toit du pilier (figures 3C, 3D). A l'inverse un éloignement plus lent ($<20 \mu\text{m/s}$) donne au
- 30 (figures 3A, 3B).

Le procédé permet un temps de fabrication d'un pilier de quelques secondes environ.

Ce procédé permet de s'affranchir de l'usage d'une caméra pour surveiller et contrôler le dépôt. Ce procédé permet de s'affranchir d'une force de pression sur l'encre à déposer.

Il est ainsi possible de fabriquer des piliers nanostructurés présentant un rapport de forme supérieur à 1, avantageusement allant de 10 :1 à 50 :1, comme par exemple des piliers de 1 μm de diamètre et de 30 μm de long.

De tels piliers sont notamment obtenus avec des injecteurs dont l'orifice d'éjection 108
5 présente un diamètre allant de 0,1 μm à 50 μm , avantageusement de 0,5 μm à 30 μm , plus avantageusement de 1 μm à 15 μm .

La forme des piliers va dépendre des conditions opératoires. Tel qu'illustré à l'exemple 1 et sur la figure 3, on peut former des piliers ayant les formes caractéristiques suivantes :

- Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit de forme
10 conique (figure 3A) ;
- Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit de forme conique (figure 3B) ;
- Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat (figure 3C) ;
- 15 - Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat (figure 3D) ;
- Colonne lisse avec un diamètre variant donnant une forme ondulée (figure 3E) ;
- Colonne présentant une alternance de zones lisses et de zones stratifiées (figure 3F) ;
- Pilier sous forme de pion conique arrondi ayant un diamètre qui diminue dans le sens de
20 la hauteur (figure 3G).

Le procédé comprend avantageusement en outre l'exécution d'un déplacement relatif de l'injecteur par rapport au substrat (20) selon une direction parallèle (x,y) au substrat, pour déposer l'encre pour former au moins une ligne, selon le procédé décrit dans
25 WO 2020/128310.

Le procédé peut être adapté pour fabriquer plusieurs nanostructures successivement. A cet effet, le procédé peut comprendre en outre l'exécution au moins une fois d'un cycle d'étapes suivantes de sorte à former au moins une deuxième nanostructure tridimensionnelle :

- 30 - déplacement relatif de l'injecteur par rapport au substrat 20 selon une direction parallèle (x,y) au substrat, et
- réalisation des étapes du procédé tel qu'on l'a présenté précédemment.

Le déplacement relatif est assuré par le moyen de déplacement 160. Lors de déplacement relatif de l'injecteur par rapport au substrat (20) selon une direction parallèle (x,y) au

substrat, il est possible de déposer l'encre pour former au moins une ligne, selon le procédé décrit dans WO 2020/128310.

A chaque exécution du cycle d'étapes, une nouvelle nanostructure est fabriquée.

- 5 Une fois le ou les piliers formés, le procédé comprend avantageusement une étape de cuisson. Les conditions de cette étape pourront être adaptées en fonction de la nature du métal ou de l'oxyde des nanoparticules. Par exemple, les piliers en or ou en argent sont chauffés à une température allant de 130°C à 200°C pendant une durée pouvant varier de 10 min à 2h. Pour des piliers en cuivre, les conditions de température et de
- 10 durée peuvent être les mêmes, il convient juste d'opérer sous atmosphère non oxydante, par exemple sous argon, azote, hydrogène. On peut également réaliser une cuisson photonique qui elle peut être mise en œuvre sous atmosphère ambiante même pour des piliers en cuivre.
- Avantageusement, toutes les étapes du procédé sont conduites à température ambiante
- 15 (18-22°C) et à pression atmosphérique.

Enfin, l'invention porte sur un produit comprenant un substrat sur lequel est déposée une nanostructure tridimensionnelle obtenue au moyen d'un procédé tel qu'on vient de le présenter.

- 20 Selon une variante, une telle nanostructure est une colonne telle que décrite précédemment. Une telle colonne présente avantageusement un rapport de forme supérieur à 10 :1, plus avantageusement supérieur à 15 :1, encore plus avantageusement allant jusqu'à 50 :1, de sorte que la colonne s'étend selon une direction d'extension sur une longueur d'extension au moins dix fois supérieure à des largeurs de la nanostructure
- 25 selon des directions perpendiculaires à la direction d'extension.

La direction d'extension correspond à la direction z non parallèle au substrat, avantageusement sensiblement perpendiculaire, selon laquelle l'injecteur est éloigné par rapport au substrat durant le procédé.

- Le diamètre de base de la colonne, correspondant à sa plus grande largeur, est
- 30 avantageusement inférieur à 10 µm, plus avantageusement inférieur à 5 µm, encore plus avantageusement inférieur à 2 µm, tel que par exemple de 1 µm.

Selon une autre variante, une telle nanostructure est un pion tel que décrit précédemment.

- Les paramètres contrôlables sont les diamètres de la base et du sommet du pion, ainsi
- 35 que l'angle de la pente formé entre sa paroi verticale et l'axe perpendiculaire au

- substrat. Le diamètre de la base varie avantageusement de 0,5 µm à 50 µm, plus avantageusement de 1 à 30 µm. Le diamètre du sommet varie avantageusement de 0,2 µm à 30 µm, plus avantageusement de 0,5 µm à 10 µm. L'angle de la pente formé entre sa paroi verticale et l'axe perpendiculaire au substrat varie avantageusement de 0,1° à 70°, plus avantageusement de 10° à 45°.
- Une telle forme présente un intérêt pour la réalisation de bosses de soudure (en anglais : « solder bumps ») dans les étapes de conditionnement (en anglais : « packaging ») de puces électroniques. Le pion conique est mécaniquement plus stable qu'une colonne lorsqu'une contrainte de cisaillement y est appliquée. Typiquement lors d'une étape de liaison de tranches de silicium (en anglais : « wafer bonding ») où le pion déposé sur la tranche de silicium (en anglais : « wafer ») 1 est comprimé verticalement par pression d'une tranche de silicium (en anglais : « wafer ») 2. Les petits déplacements en x-y desdites tranches de silicium (en anglais : « wafers ») lors de la compression peuvent désaxer la colonne et compromettre le bon collage des deux tranches de silicium (en anglais : « wafers »). Le pion conique est, de par sa morphologie, moins sujet à ce phénomène.

Avantageusement, dans l'une quelconque des variantes, le substrat est non conducteur.

- Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Temps caractéristique de l'évaporation de plusieurs solvants

En utilisant la formule Math4 avec les paramètres suivants :

x_{NP} est fixée à 0.06.

2a (diamètre de la pipette) = $1,5 \times 10^{-5}$ m

- $R = 8.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$T = 300 \text{ K}$

D_{12} représente le coefficient de diffusion du solvant (1) dans l'air (gaz (2)). Il a été calculé suivant la formule de Chapman-Enskog :

$$D_{12} = \frac{3}{8} \left(\frac{N}{2\pi} \left(\frac{1}{M_{sol}} + \frac{1}{M_{air}} \right) \right)^{1/2} \frac{kT^{3/2}}{p\sigma^2\Omega}$$

- dans laquelle

N représente le Nombre d'Avogadro ($6,022 \ 140 \ 76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

k représente la Constante de Boltzmann ($1,380 \ 649 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T représente température, en Kelvin (300 K)

M_{sol} représente la masse molaire du solvant, en kg.mol^{-1}

M_{air} représente la masse molaire de l'air en kg.mol^{-1} ($0.029 \text{ kg.mol}^{-1}$)

p représente la pression en Pa ($1.01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)

σ représente le diamètre correspondant à la section efficace d'une molécule de solvant, en m

Ω représente l'intégrale de collision réduite par sa valeur pour la collision de sphères dures, approximé à 1

p_{vap} représente la pression de vapeur saturante du solvant à la température de 300K.

ρ_{liq} représente la masse volumique du solvant de l'encre à la température de 300K.

	Ethanol	DGEE (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol)	Ethylène Glycol (EG)	Glycérol	TEG (triéthylène glycol)
$M_{\text{sol}} (\text{kg.mol}^{-1})$	0.046	0.134	0.062	0.15	0.92
$\sigma (\text{m})$	$4.70 \cdot 10^{-10}$	$1.20 \cdot 10^{-09}$	$6.50 \cdot 10^{-10}$	$1.20 \cdot 10^{-09}$	$1.00 \cdot 10^{-09}$
D_{12}	0.0000104	0.00000137	0.00000514	0.00000206	0.00000136
$\rho_{\text{liq}} (\text{en kg.m}^{-3})$	789	999	1100	1 261.3	1125.5
$p_{\text{vap}} (\text{en Pa})$	6000	19	11	0.01	0.02
$\tau (\text{en s})$	0.1	75	83	175063	72638

- 5 Les valeurs de temps caractéristique d'évaporation des solvants ci-dessus ont été mesurées sur un dispositif expérimental tel que décrit dans les exemples 1 à 10. Les valeurs expérimentales sont bien en accord avec les valeurs théoriques obtenues selon l'équation Math4. En particulier, avec un diamètre de la pipette de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, le TEG seul ou le glycérol seul constituent des solvants qui ne sont pas suffisamment volatil pour
- 10 permettre la solidification de l'encre une fois qu'elle est déposée.

Exemple 1 : Nanoparticules d'argent - encre commerciale

Une encre commerciale PVnanocell ref (Sycris™ I40DM-106), dont la composition indiquée par le fournisseur comprend :

- 15 - des nanoparticules d'argent ($d_{50}=70 \text{ nm}$, $d_{90} = 152 \text{ nm}$, déterminés par Lumisizer®) enrobées d'une couche de polyvinylpyrrolidone; leur concentration massique est comprise entre 38 % et 42 % en poids, soit **5,8 %vol** environ.
- le solvant DGME,

est injectée dans un capillaire en verre étiré (= pipette) dont le diamètre de la pointe est tel qu'indiqué dans le tableau 1, en prenant soin à ce que le liquide atteigne bien le bout de la pointe de la pipette.

La pipette est fixée sur une des deux dents du diapason et sa pointe est approchée selon
5 le procédé décrit dans la figure 2 de la demande WO 2020/128310. Dans un premier temps, la pointe de la pipette est approchée mécaniquement à l'aide de verniers micrométriques, à une distance inférieure à 300 μm du substrat, ici un wafer de silicium. Puis, l'approche au contact du substrat est réalisée à l'aide de la boucle qui entretient la résonance du diapason (en anglais "phase locked loop" abrégé en PLL) et de la boucle
10 d'asservissement sur le piezoscanner pour atteindre le contact entre la pointe de la pipette et le substrat. Ici le substrat est posé sur le piezoscanner, la pipette est donc fixe et c'est le substrat qui s'approche d'elle.

Le contact est maintenu en appliquant une contrainte sur le déplacement en fréquence (frequency shift, FS) de la résonance, shift résultant de l'interaction entre la pipette et
15 le substrat. La valeur de "frequency shift", FS, utilisée est de 150 mHz (milliHerz).

L'amplitude d'oscillation du diapason (et donc de la pipette) est fixée à 10 nm.

Lorsque le contact est fait, un ménisque du liquide contenu dans la pipette (l'encre) apparaît entre la pointe de la pipette et le substrat.

Une fois le contact établi, le substrat est éloigné de la pipette selon l'un des deux modes
20 suivants :

1) la boucle d'asservissement du piezoscanner est maintenue active :

L'apparition de la phase solide induit une dénivellation locale sur le substrat, qui entraîne un FS, détecté par la PLL. Le piezoscanner répond à cette augmentation du FS en éloignant suffisamment le substrat pour retrouver la valeur de consigne du FS fixée à 150
25 mHz. Ainsi la création du pilier est amorcée. Cette routine continue de façon autonome tant que l'opérateur laisse la boucle d'asservissement active et le pilier est tiré continuellement depuis la pointe de la pipette. La désactivation de la boucle d'asservissement du piezoscanner suspend la génération du pilier.

Pour décrocher la pipette du pilier, celle-ci est éloignée à une vitesse d'au moins 10
30 $\mu\text{m/s}$.

2) la boucle d'asservissement du piezoscanner est désactivée :

Juste après la formation du ménisque, l'opérateur patiente 1s à 60 s au contact pour amorcer la formation du pilier avant d'éloigner à la main le substrat de la pipette à l'aide du logiciel de contrôle. Les incréments de distance vont de 0,01 à 10 μm , donnant des
35 vitesses d'éloignement allant de 0,01 à 10 $\mu\text{m/s}$.

Pour détacher la pipette du pilier une fois la bonne taille obtenue, on procède comme au point précédent.

Toutes les étapes du procédé sont conduites à température ambiante (18-22°C) et à pression atmosphérique.

- 5 Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

[Table 1]

Essai	D	Ve	Asservissement	Vr	Forme	Hauteur (µm)	Diamètre de la base
1	1	0,1	Oui	10	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	10	1
2	1	0,1	Non, incréments de 100 nm	10	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit conique	8	1
3	7	2	Oui	100	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant d'environ 7µm, se terminant par un toit plat	55	10
4	7	1	Non avec incréments de 1 µm	100	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant d'environ 8 µm se terminant par un toit plat	40	10

5	7	1	Non avec incréments de 1 μm	10	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant d'environ 8 μm se terminant par un toit de forme conique	50	10
6	7	3,2	Non avec incréments de 100 nm	100	Colonne lisse avec un diamètre variant de 6 à 10 μm donnant une forme ondulée	105	10
7	7	5	Non avec incréments de 100 nm	10	Pion conique arrondi ayant un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur. Pente verticale de 30°.	22	10
8	7	20	Non	20	Pas de colonne ni de pion. Dôme aplati	3	10
9	10	10	Non avec incréments de 100 nm	10	Pion conique arrondi ayant un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur. Pente verticale de 20°.	22	14
10	10	1	Non avec incréments de 1 μm	10	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant d'environ 11 μm se terminant	55	15

					par un toit de forme conique arrondie		
11	10	1	Non avec incréments de 1 μm	100	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant d'environ 11 μm se terminant par un toit plat	50	15
12	30	0,01	Oui	10	Pion conique arrondi ayant un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur. Pente verticale de 15°.	50	150
13	30	10	Non	10	Pas de colonne ni de pion. Dôme aplati	3	100

D = Diamètre pipette (μm)

Ve = Vitesse éloignement ($\mu\text{m/s}$)

Vr = Vitesse de rupture ($\mu\text{m/s}$)

5 On donne sur les figures suivantes :

- Figure 4A : Un pilier obtenu selon l'essai 3 ;
- Figure 4B : Un pilier obtenu selon l'essai 4 ;
- Figure 4C : le dôme aplati selon l'essai 8

10 Avec une pipette de diamètre 30 μm , le rapport surface de dépôt sur volume d'encre à déposer est plus élevé. Pour permettre une solidification plus rapide des nanoparticules et ainsi l'obtention de pilier ayant sur toute sa hauteur un diamètre constant, il faut un solvant plus volatil que le DGME.

Lors de l'essai 8, la vitesse d'éloignement est trop rapide pour former un pilier.

15 Lors de l'essai 9, on arrive à tirer un pilier mais pas à former une colonne de diamètre sensiblement constant.

Les piliers sont ensuite cuits à 150°C pendant 30 min sur plaque chauffante.

Exemple 2 : Nanoparticules d’argent - encre commerciale diluée

L'encre de l'exemple 1 est diluée avec un solvant similaire, DGEE, pour obtenir une concentration volumique en nanoparticules de 5%vol (= 35% en poids).

- 5 L'approche et le contact sont réalisés comme décrit à l'exemple 1, avec une pipette dont le diamètre de la pointe est de 1,5 µm ou 8 µm. La boucle d'asservissement n'est pas activée.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

[Table 2]

Essai	D	Ve	Incréments	Vr	Forme	Hauteur (µm)	Diamètre de la base (µm)
14	1,5	3	100 nm	10	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit de forme conique arrondie	5,5	1,5
15	8	1	1 µm	100	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	30	10
16	8	1	10 nm	100	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	22	9
17	8	10	100 nm	10	Pas de colonne Pion conique arrondi ayant un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur. Pente verticale de 18°.	10	10
18	8	20	100 nm	20	Pas de colonne ni même de pion Lentille aplatie	1	9

D = Diamètre pipette (µm)

Ve = Vitesse éloignement (µm/s)

Vr = Vitesse de rupture (µm/s)

L'encre étant plus diluée, et la quantité de liquide à évaporer pour obtenir la phase solide

5 des nanoparticules étant plus importante, la vitesse d'éloignement est plus faible.

Les piliers sont ensuite cuits à 150°C pendant 30 min sur plaque chauffante.

Exemple 3 : Nanoparticules d'argent - encre commerciale concentrée

L'encre de l'exemple 1 est centrifugée 30 min à 7000 tour/min de manière à pouvoir

10 enlever du solvant DGME et augmenter la concentration en nanoparticules.

Du glycérol est ajouté comme second solvant afin d'atteindre la formulation suivante :

- nanoparticules : **10 % vol** ;
- DGME : 65 % vol ;
- glycérol : 25 % vol.

15 L'approche et le contact sont réalisés comme décrit à l'exemple 1, avec une pipette dont le diamètre de la pointe est de 1,5 µm ou 8 µm. La boucle d'asservissement est désactivée.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

[Table 3]

Essai	D	Ve	Vr	Forme	Hauteur (µm)	Diamètre de la base (µm)
19	1,5	0,4	10	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit de forme conique arrondie	12	1,5
20	8	0,1	100	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	35	11
21	8	0,1	10	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit de forme conique arrondie	11	12

D = Diamètre pipette (μm)

Ve = Vitesse éloignement ($\mu\text{m/s}$)

Vr = Vitesse de rupture ($\mu\text{m/s}$)

- 5 On arrive à déposer l'encre et à la tirer pour former des colonnes sans que la pipette ne se bouche. La faible volatilité du glycérol compense la fraction volumique accrue de nanoparticules.

Les piliers sont ensuite cuits à 150°C pendant 30 min sur plaque chauffante.

10 **Exemple 4: nanoparticules d'argent - encre commerciale**

L'encre utilisée est l'encre commerciale PVnanocell ref (Sycris™ P75DB-1), dont la composition indiquée par le fournisseur comprend :

- des nanoparticules d'argent ($d_{50}=70\text{ nm}$, $d_{90} = 130\text{ nm}$, déterminés par Lumisizer®) enrobées d'une couche de polyvinylpyrrolidone; leur concentration massique est comprise entre 72 et 78 % en poids, soit 10 %vol environ.

- le solvant DGBE,

L'approche et le contact sont réalisés comme décrit à l'exemple 1, avec une pipette dont le diamètre de la pointe est donné dans le tableau suivant. La boucle d'asservissement est désactivée.

- 20 Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

[Table 4]

Essai	D	Ve	Vr	Forme	Hauteur (μm)	Diamètre de la base (μm)
22	1,5	1	10	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit de forme conique arrondie	4,5	2
23	5	0.3	10	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit de forme conique arrondie	36	7

24	5	0.2	100	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	42	8
25	8	0,01	10	Pion conique arrondi ayant un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur. Pente verticale de 22°.	10	11

D = Diamètre pipette (μm)

Ve = Vitesse éloignement ($\mu\text{m/s}$)

Vr = Vitesse de rupture ($\mu\text{m/s}$)

- 5 Le solvant DGBE est moins volatil que le DGME, dans les mêmes conditions de température et pression atmosphérique il s'évapore moins vite que le DGME, d'où la vitesse d'éloignement plus faible.

Les piliers sont ensuite cuits à 150°C pendant 30 min sur plaque chauffante.

10 Essai comparatif 1 :

L'encre de l'exemple 1 est centrifugée 30 min à 7000 tour/min de manière à pouvoir enlever du solvant DGME et augmenter la concentration en nanoparticules.

- nanoparticules : 16 % vol ;
- DGME : 84 % vol ;

- 15 L'approche et le contact sont réalisés comme décrit à l'exemple 1, avec une pipette dont le diamètre de la pointe est de 8 μm . La pipette se bouche trop rapidement pour parvenir à former des piliers. Peu importe la vitesse d'éloignement de la pipette, on ne dépose que quelques particules sur le substrat (cf. figure 5).

20 Exemple 5 : nanoparticules de cuivre - encre commerciale diluée

L'encre commerciale PVnanocell ref (Sycris™ IC50DM-7), dont la composition indiquée par le fournisseur comprend :

- des nanoparticules de cuivre ($d_{50}=50\text{ nm}$, $d_{90} = 120\text{ nm}$, déterminés par Lumisizer®) enrobées d'une couche de polyvinylpyrrolidone; leur concentration massique est comprise entre 48% et 52% en poids, soit 9,8 %vol.
- le solvant DGME,

est diluée avec du DGME ou DGEE et du glycérol, avec comme proportions volumiques 70:15:15 - encre:DGEE/DGME:glycérol. La fraction volumique ainsi atteinte est de 6,5 %vol en nanoparticules de cuivre.

L'approche et le contact sont réalisés comme décrit à l'exemple 1, avec une pipette dont le diamètre de la pointe est de 5 ou 10 µm. La boucle d'asservissement est désactivée. Les piliers sont ensuite cuits à 150°C pendant 30 min sur plaque chauffante sous atmosphère d'azote.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

[Table 5]

Essai	D	Ve	Vr	Forme	Hauteur (µm)	Diamètre de la base (µm)
26	5	10	10	Pion conique arrondi ayant un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur Pente verticale de 16°.	7	5
27	5	1	10	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit de forme conique arrondie	48	7
28	5	1	100	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	42	7
29	10	10	10	Pion conique arrondi ayant un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur. Pente verticale de 26°.	10	12
30	10	100	100	Pas de colonne ni même de pion Dôme aplati	3	11
31	10	1	100	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	40	13

D = Diamètre pipette (µm)
Ve = Vitesse éloignement (µm/s)
Vr = Vitesse de rupture (µm/s)
Des exemples de photos sont donnés en figure 6. Figure 6A : D=5µm, figure 6B :
5 D=10 µm.

Exemple 6 : nanoparticules de cuivre - encre commerciale diluée

L'encre commerciale PVnanocell ref (Sycris™ IC50DM-7), dont la composition indiquée par le fournisseur comprend :

- 10 - des nanoparticules de cuivre (d50 = 50 nm, d90 = 120 nm, déterminés par Multisizer®) enrobées d'une couche de polyvinylpyrrolidone; leur concentration massique est comprise entre 48% et 52% en poids, soit 9,8%vol.
- le solvant DGME,
est diluée avec du DGME ou DGEE et du glycérol, avec comme proportions volumiques
15 50:40:10 - encre:DGEE/DGME:glycérol. La fraction volumique ainsi atteinte est de 4,9%vol en nanoparticules de cuivre.

L'approche et le contact sont réalisés comme décrit à l'exemple 1, avec une pipette dont le diamètre de la pointe est de 5 µm. La boucle d'asservissement est désactivée.

Les piliers sont ensuite cuits à 150°C pendant 30 min sur plaque chauffante sous
20 atmosphère d'azote.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :
[Table 6]

Essai	Ve	Incréments	Vr	Forme	Hauteur (µm)	Diamètre de la base (µm)
32	0,15	10 nm	20	Colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit arrondi	22 µm	7
33	1	1 µm	100	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	20 µm	6

Ve = Vitesse éloignement (µm/s)

Vr = Vitesse de rupture ($\mu\text{m/s}$)

La figure 7 donne la photo correspondant à l'essai 32.

Exemple comparatif 2

- 5 L'encre commerciale PVnanocell ref (Sycris IC50DM-7) dont la composition indiquée par le fournisseur comprend :
- des nanoparticules de cuivre ($d_{50} = 50 \text{ nm}$, $d_{90} = 120 \text{ nm}$, déterminés par Multisizer®) enrobées d'une couche de polyvinylpyrrolidone; leur concentration massique est comprise entre 48% et 52% en poids, soit 9,8 %vol.
- 10 - le solvant DGME, est diluée avec du glycérol à 50-50 en proportions volumiques.

La fraction volumique ainsi atteinte est de 4,9 %vol en nanoparticules de cuivre.

Suivant la même routine que précédemment pour former des piliers, nous parvenons à déposer des traits et points d'encre (cf figures 8A, 8B) contenant des nanoparticules avec

15 une pipette 5 μm mais ne parvenons pas à créer des piliers, même à des vitesses d'éloignement aussi petites que 0,01 $\mu\text{m/s}$.

Ici le solvant n'est pas assez volatil : même après évaporation complète du DGME il reste suffisamment de glycérol pour maintenir l'encre liquide et empêcher la solidification des nanoparticules.

20

Exemple 7 : nanoparticules d'or - encre commerciale

Une encre d'or fabriquée au laboratoire et composée :

- des nanoparticules d'or ($d_{50} = 6 \text{ nm}$ et $d_{90} = 10 \text{ nm}$, déterminés par diffraction dynamique de la lumière - DLS) enrobées d'une couche de dispersant ; leur concentration
- 25 volumique est de 0,4 %vol.
- de l'éthanol comme composant 1 du premier solvant, à hauteur de 59,6 %vol,
 - de l'eau comme composant 2 du premier solvant, à hauteur de 30 %vol,
 - du glycérol comme deuxième solvant, à hauteur de 10 %vol,
- est injectée dans une pipette de diamètre 1,5 ou 8 μm , en suivant le protocole détaillé à
- 30 l'exemple 1. La boucle d'asservissement est désactivée. La vitesse de rupture est de 100 $\mu\text{m/s}$.

Les piliers sont ensuite cuits à 200°C pendant 30 min sur plaque chauffante.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

[Table 7]

Essai	D	Ve	Forme	Hauteur (μm)	Diamètre de la base (μm)
34	1,5	0,15	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit conique	8	5
35	8	0,05	Colonne stratifiée de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	17	9

D = Diamètre pipette (μm)

Ve = Vitesse éloignement ($\mu\text{m/s}$)

La figure 9 donne la photo correspondant à l'essai 35.

5

Exemple 8 : variation de la vitesse d'éloignement en fonction du diamètre de la pipette

L'encre de l'exemple 1 est utilisée pour former des piliers en suivant le protocole détaillé à l'exemple 1. La vitesse maximale de formation d'un pilier sans rupture du ménisque est renseignée dans le graphique en figure 10A en fonction du diamètre de la pipette utilisée, et dans le graphique en figure 10B en fonction de la fraction volumique en nanoparticules. Le diamètre de la pipette varie de 1 à 30 μm . On constate que plus le diamètre de la pipette augmente, plus il faut ralentir la vitesse d'éloignement pour pouvoir former des piliers. Le rapport surface/volume augmente et le temps nécessaire pour évaporer le solvant augmente avec la taille du ménisque, donc du diamètre de la pipette.

La fraction volumique varie entre 0 et 6%vol. Plus la fraction volumique occupée par les nanoparticules est élevée, plus la vitesse d'éloignement est rapide pour former un pilier. La quantité de solvant à évaporer étant moindre quand la fraction volumique en nanoparticules augmente, la solidification de l'encre dans le ménisque est atteinte plus rapidement.

Exemple 9 : ligne conductrice connectée à un pilier, en argent ou cuivre

Les encres des exemples 4 (pour l'argent) et 6 (pour le cuivre) sont utilisées ici pour déposer une ligne conductrice puis un pilier ; respectivement essais 36 et 37.

L'approche et le contact sont réalisés comme décrit à l'exemple 1, avec une pipette dont le diamètre de la pointe est de 5 μm . Une fois la pipette au contact, la boucle PLL est maintenue active afin de maintenir la pipette proche de la surface et donc d'éviter la

25

rupture du ménisque. Le substrat est déplacé horizontalement à une vitesse allant de 1 à 1000 $\mu\text{m/s}$ de façon à déposer l'encre le long du trajet dessiné par la pipette sur le substrat. Une fois la ligne de nanoparticules formée, la pipette est maintenue au contact de 1 s à 30 s immobile puis le substrat est éloigné de la pipette comme décrit dans l'exemple 1 (la boucle d'asservissement est désactivée). Un pilier est ainsi obtenu. Les piliers sont ensuite cuits à 150°C pendant 30 min (sous atmosphère d'azote pour le cuivre) sur plaque chauffante.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

[Table 8]

Essai	Ve	Incréments	Vr	Forme	Hauteur (μm)	Diamètre de la base (μm)
36	0,2	10 nm	100	Ligne conductrice d'argent connectée à une colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	26	9
37	1	100 nm	100	Ligne conductrice de cuivre connectée à une colonne lisse de diamètre sensiblement constant se terminant par un toit plat	20	7

Ve = Vitesse éloignement ($\mu\text{m/s}$)
Vr = Vitesse de rupture ($\mu\text{m/s}$)
La figure 11 donne la photo correspondant à l'essai 37.

Exemple 10 : nanoparticules d'argent - encre commerciale

L'encre de l'exemple 1 est utilisée dans cet exemple. Elle est injectée dans une pipette de diamètre 4 μm , en suivant le protocole détaillé à l'exemple 1. La boucle d'asservissement est activée. La vitesse de rupture est de 100 $\mu\text{m/s}$. Les piliers sont ensuite cuits à 200°C pendant 30 min sur plaque chauffante.

On obtient un pilier de diamètre 4 μm et hauteur 280 μm (rapport d'aspect 70). Une image SEM de ce pilier est représentée sur la figure 12.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une nanostructure tridimensionnelle, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- 5 - faire osciller un injecteur (100) entre une position basse en contact avec un substrat (20) et une position haute hors de contact avec le substrat (20), l'injecteur (100) comprenant un orifice d'éjection (108) dont le diamètre est supérieur à 0,1 μm ;
- déposer une encre sur le substrat (20) au moyen de l'injecteur lors d'un contact de l'orifice d'éjection (108) de l'injecteur (100) avec le substrat (20), l'encre comprenant,
- 10 en % en volume par rapport au volume total de l'encre :
- moins de 15% de nanoparticules choisies parmi des nanoparticules métalliques, des nanoparticules d'oxydes métallique, des nanoparticules d'oxyde de graphène, des quantum dots, ou leurs combinaisons ;
- 0,5% à 5% de dispersant,
- 15 - au moins 80% d'un solvant apte à disperser les nanoparticules métalliques pour former l'encre à injecter et suffisamment volatil pour permettre la solidification de l'encre une fois qu'elle est déposée ; et
- éloigner l'injecteur (100) par rapport au substrat (20) à une vitesse inférieure ou égale à 10 $\mu\text{m/s}$ selon une direction sensiblement perpendiculaire au substrat tout en
- 20 maintenant un débit d'encre sortant de l'injecteur.

2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'encre comprend de 0,05 % à 15 % en volume, avantageusement de 0,2 % à 10 % en volume, plus avantageusement 4 à 8 %, en volume de nanoparticules, par rapport au volume total de l'encre.

25

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le diamètre de l'orifice d'éjection (108) va de 0,1 μm à 50 μm , avantageusement de 0,5 μm à 30 μm .

30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant volatil comprend un solvant choisi parmi l'eau, un alcool, un glycol, un éther de glycol, et les mélanges de ceux-ci.

5. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'encre comprend de 80 % à 35 99,45 % en volume dudit solvant, par rapport au volume total de l'encre.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, dans lequel le solvant volatil comprend en outre un deuxième solvant, ledit deuxième solvant étant le glycérol, avantageusement en une teneur telle que l'encre comprend de 0 % à 25 % en volume de glycérol, par rapport au volume total de l'encre.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le métal des nanoparticules métalliques est choisi parmi l'argent, le cuivre, l'or, le platine, le nickel, l'aluminium, le cobalt, le zinc, l'indium, le palladium, leurs combinaisons ou leurs alliages.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'oxyde métallique des nanoparticules d'oxyde métallique est choisi parmi ZnO, TiO₂, ITO (oxyde d'indium-étain) ou V₂O₅.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'encre comprend en outre un dispersant, avantageusement choisi parmi la polyvinylpyrrolidone (PVP), la gomme arabique, l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polyacrylique (PAA), la polyallylamine (PAAm), le polysodium styrène sulfonate (PSS), le 3-(aminopropyl)triméthylsilane (APS), un acide gras, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), le bromure de tétraoctylammonium (TOAB), le citrate de sodium, la lauryl amine, le dodecanethiol, le mercapto-polyethylene glycol, le mercapto-polypropylene glycol, ou leurs combinaisons.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'injecteur s'éloigne à une vitesse allant de 1 µm/s à 10 µm/s durant l'étape d'éloigner l'injecteur par rapport au substrat.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape de rupture entre la nanostructure tridimensionnelle formée et l'encre à déposer, avantageusement par éloignement de l'injecteur (100) par rapport au substrat (20) à une vitesse supérieure à 10 µm/s.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre l'exécution au moins une fois d'un cycle d'étapes suivantes de sorte à former au moins une deuxième nanostructure tridimensionnelle :

- déplacement relatif de l'injecteur par rapport au substrat (20) selon une direction
- 5 parallèle (x,y) au substrat, et
- réalisation des étapes de l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape de cuisson du substrat contenant la nanostructure formée.

10

14. Produit comprenant un substrat sur lequel est déposé au moins une nanostructure tridimensionnelle obtenue au moyen d'un procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la nanostructure est sous forme de pion conique ayant un diamètre qui diminue dans le sens de la hauteur et répondant à au moins une des

15 caractéristiques suivantes :

- le diamètre de la base varie de 0,5 μm à 50 μm ;
- le diamètre du sommet varie de 0,2 μm à 30 μm ;
- l'angle de la pente avec la verticale varie de 0,1° à 70°.

20 15. Produit comprenant un substrat sur lequel est déposé au moins une nanostructure tridimensionnelle obtenue au moyen d'un procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel la nanostructure est sous forme de colonne ayant une hauteur au moins quinze fois supérieure au diamètre de la base, le diamètre de la base étant avantageusement inférieur à 1 μm .