

Développement d'une encre biosourcée pour le procédé d'Électronique Structurelle Surmoulée en plastronique 3D.

Thomas Guérin^{1,4}, Tony Gerges¹, Philippe Lombard¹, Murat Arli², Hayet Lakhar², Bruno Allard¹, Jean-Yves Charmeau³, Guy Masse⁴, Michel Cabrera¹

¹Université de Lyon, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, École Centrale de Lyon, CNRS, Ampère, UMR 5005, 69621 Villeurbanne, France ; ²INSA Lyon, Département GM Site d'Oyonnax, 85 rue Becquerel 01100 Béllignat, France ;

³Université de Lyon, INSA Lyon, IMP, UMR 5223, 69621 Villeurbanne, France ; ⁴Encres Dubuit, 1 Rue Isaac Newton, 77290 Mitry-Mory

Les encres conductrices pour le procédé d'Électronique Structurelle Surmoulée (ESS), ou d'In Mold Electronics (IME) en anglais, sont majoritairement formulées avec des polymères et des solvants non respectueux de l'environnement. L'originalité de ce travail est de proposer une formulation d'encre conductrice écologiquement plus responsable avec des composants organiques biosourcés.

Mots-clés — Électronique Structurelle Surmoulée (ESS), In-Mold Electronics (IME), plastronique 3D, encre conductrice, thermoformage, surmoulage, biosourcé, Acide PolyLActique (PLA).

1. INTRODUCTION

La plastronique permet d'implémenter des composants électroniques hétérogènes directement sur la surface 3D des systèmes en matériaux polymères thermoplastiques. La surface de l'objet s'enrichit pour devenir à la fois l'objet et le substrat du circuit électronique. Ainsi une économie de matière et de masse est obtenue puisqu'il n'est pas nécessaire de rajouter de circuit imprimé (PCB) comme c'est le cas en électronique conventionnelle [1]. La technologie ESS fait partie des procédés plastroniques 3D. Dérivé de l'électronique imprimée 2D et de procédés de transformation plasturgique en 3D, ce procédé utilise des encres conductrices dont nous étudions une formulation plus écoresponsable.

2. CONTEXTE

Le procédé d'ESS se décompose en trois grandes étapes illustrées en Figure 1.

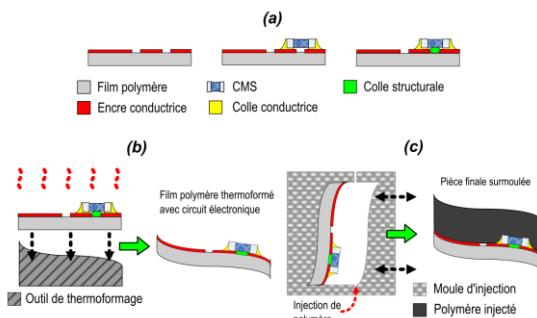


Fig. 1. Étapes de fabrication d'un système ESS : (a) sérigraphie : encres conductrices et diélectriques + report des composants électroniques ; (b) thermoformage ; (c) surmoulage par injection.

La première étape de fabrication, en 2D (Figure 1-(a)), consiste à imprimer (sérigraphie, jet d'encre, jet d'aérosol, etc.) et étuver des couches d'encre conductrices et diélectriques sur un film mince en polymère. Le film mince polymère de référence est le polycarbonate (PC) d'une épaisseur de l'ordre de 100-400 microns d'épaisseur. Des Composants Montés en Surface (CMS) peuvent être reportés sur le réseau conducteur précédemment obtenu. Le film est ensuite thermoformé sur un outillage 3D (Figure 1-(b)), afin d'obtenir une « coque ». Une fois détourné, le motif souhaité est placé dans un moule d'injection afin d'être surmoulé par une couche de polymère thermoplastique (Figure 1-(c)).

Les encres conductrices ont pour fonction de créer un réseau conducteur. Leurs propriétés et performances doivent répondre à de fortes contraintes aussi bien électriques que mécaniques durant les différentes phases du procédé de fabrication : conductivité ; résistance à la déformation et l'étirement lors du thermoformage ; résistance au délavage lors du surmoulage, etc. Les propriétés de l'encre, en particulier sa conductivité, doivent perdurer toute la vie du système. Les systèmes obtenus par ESS sont d'avantage dédié pour des applications d'électronique de signal basse tension et concernent de nombreux domaines d'activité : médical, automobile, aéronautique, etc.

Une encre ESS est usuellement formulée à partir d'une matrice organique, appelée également vernis, constituée d'une résine polymérique, également appelée liant, et d'un solvant de dilution. Une fraction inorganique, appelée charge, assure la conductivité électrique.

Traditionnellement, les encres ESS sont composées de résine polymérique de type polyuréthane (PU), polycarbonate (PC) ou encore poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) [2], diluée dans des solvants variés comme le toluène [3], le tétrahydrofurane [4] ou le N-méthyle pyrrolidone (NMP) [5]. La charge est constituée de matériaux comme le cuivre, l'argent ou l'or sous forme de particules de modalité et de forme variées. Ces produits sont généralement non biosourcés et dangereux pour l'environnement en cas d'exposition. Certains d'entre eux sont à ce titre classé CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique).

3. OBJECTIF

Dans ce contexte, notre objectif est de développer une encre conductrice compatible avec le procédé ESS et ne contenant que des composants organiques biosourcés (résines polymériques, solvants). La charge métallique retenue est une poudre micrométrique d'argent.

Pour être soutenable, la formulation repose sur l'utilisation d'Acide PolyLactique (PLA). Il s'agit d'un bioplastique, issu généralement d'amidon de maïs, mais aussi de cannes à sucre, ou encore de betterave. Il est biodégradable en compost industriel et ouvre la voie au recyclage, en particulier de la poudre d'argent en plus des composants électroniques.

Pour formuler l'encre, un solvant est nécessaire pour disperser le PLA et composer un vernis (mélange résine + solvant). Ce vernis doit être compatible avec le procédé de séigraphie, qui est le choix qui a été retenu comme méthode d'impression. Ce choix induit la nécessité d'un comportement rhéologique rhéofluidifiant [6] et une viscosité compatible (1,5-2 Pa.s minimum) [7]. Nous avons, au cours du développement de la formulation, testé différents solvants biosourcés, parmi lesquels : l'eau, le glycérol, le 2-éthylhexyle L-lactate, le lactate d'éthyle ou encore le dihydrolévoglucosénone (cyrène™).

4. RESULTATS

Le vernis ainsi réalisé est composé d'un ou de plusieurs solvants biosourcés. Ce dernier est utilisé comme milieu de dispersion pour la poudre d'argent, de taille micrométrique. La dispersion a été étudiée pour maximiser les performances électriques nous permettant d'obtenir une résistivité comprise entre 100 et 150 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. En comparaison la conductivité obtenue dans ces travaux, en 2D, est 3 fois plus faible que l'encre de référence ME603 de DuPont dans les mêmes conditions. Les performances au thermoformage 3D ont également été validées avec une résistivité n'excédant pas 250 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ sur plusieurs rayons de courbure allant d'un à plusieurs millimètres et un étirement relatif jusqu'à 25 % (Figure 2). Les résultats obtenus ont montré une conductivité supérieure d'un coefficient 5 à l'encre de référence ME603 dans les mêmes conditions.

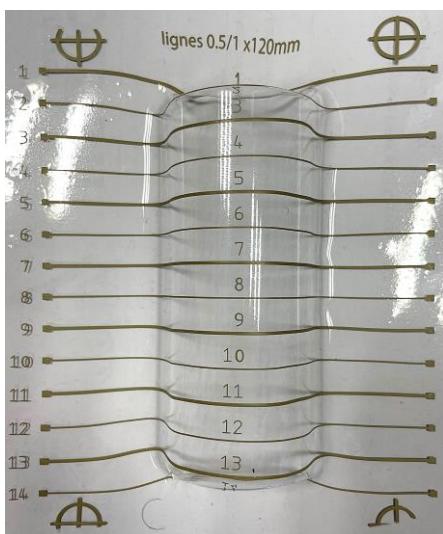


Fig. 2. Thermoformage de pistes conductrices à base d'encre PLA sur film PC. Le motif est un demi-cylindre de rayon de 22,5 mm.

Des tests d'adhésion de classe 0 ont été obtenus selon la norme ISO2409 : les contours du trait d'encre déposé sont nets et sans pertes sur substrat PC et PLA. Le motif électronique résiste au surmoulage de PLA, avec une feuille de PLA comme substrat. Le surmoulage avec du PC est en cours d'étude, sur substrat en PC. Des tests ont été menés, il s'avère qu'une feuille de PLA ne peut pas être surmoulée par du PC, au risque de créer un fort délavage de l'encre. Inversement, une feuille de PC, ne peut être surmoulée par du PLA, car l'ensemble n'est pas cohésif mécaniquement.

Notre bibliographie montre qu'il s'agit d'une première formulation d'encre biosourcée pour le procédé ESS. Les plus proches travaux sont ceux de Pan et al. [8] qui utilisent le solvant cyrène™ dans la réalisation du vernis, où est dispersé du graphène. Également, plus récemment, Forestier et al. [9] proposent une formulation d'encre à base de PLA et de graphène avec l'utilisation de solvants écoresponsables acétate d'éthyle et d'alcool benzylique. Les charges étant de nature différente, aucune comparaison ne peut être effectuée sur les propriétés de résistivité et d'étirement.

5. CONCLUSIONS

L'encre conductrice à base de PLA permet de proposer une alternative plus responsable aux encres conductrices traditionnelles pour l'ESS. Cette formulation plus verte permet l'utilisation d'un polymère et d'un solvant biosourcés. Après compostage industriel, la charge d'argent, toxique pour la faune et la flore, pourra être recyclée et réutilisée pour un nouveau cycle de conception. Cela représente un argument écologique et économique non négligeable. La formulation a été travaillée pour proposer des performances compatibles sur le plan de la conductivité et du thermoformage, à une utilisation dans l'objet fabriqué via le procédé ESS. Le surmoulage par injection est en cours de test avec deux matériaux, du PC et du PLA.

6. REFERENCES

- [1] M. Beltrão, F. M. Duarte, J. C. Viana, et V. Paulo, « A review on in-mold electronics technology », *Polymer Engineering & Sci.*, vol. 62, n° 4, p. 967-990, avr. 2022, doi: 10.1002/pen.25918.
- [2] Y. Zhang et al., « Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 63, p. 498-513, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jecchem.2021.08.011.
- [3] R. Kumar, J. Shin, L. Yin, J. You, Y. S. Meng, et J. Wang, « All-Printed, Stretchable Zn-Ag₂O Rechargeable Battery via Hyperelastic Binder for Self-Powering Wearable Electronics », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 8, p. 1602096, avr. 2017, doi: 10.1002/aenm.201602096.
- [4] D. Janczak et al., « Stretchable and Washable Electroluminescent Display Screen-Printed on Textile », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 9, p. 1276, sept. 2019, doi: 10.3390/nano9091276.
- [5] J. Shin et al., « Deposition of ZnO on bismuth species towards a rechargeable Zn-based aqueous battery », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 38, p. 26376-26382, 2016, doi: 10.1039/C6CP04566A.
- [6] B. Rivière, « Optimisation du procédé de séigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisseEtude de la compatibilité avec la technologieMicroélectronique ».
- [7] A. Blayo, « Formulation des encres pour l'impression », *Formulation*, mars 2007, doi: 10.51257/a-v1-j2290.
- [8] K. Pan et al., « Sustainable production of highly conductive multilayer graphene ink for wireless connectivity and IoT applications », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, p. 5197, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07632-w.
- [9] E. Forestier, M. Najafi, S. Dussoni, M. Maggiali, A. Athanassiou, et I. S. Bayer, « Characterization and performance of silicone modified Polylactic acid (PLA)-graphene nanoplatelet ink coatings for flexible elastomeric substrates », *Progress in Organic Coatings*, vol. 174, p. 107251, janv. 2023, doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.107251.