

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

(11) Nº de publication : **2 995 125**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)
(21) Nº d'enregistrement national : **13 58235**
(51) Int Cl⁸ : **H 01 B 1/16** (2017.01), **H 05 K 1/09**

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(54) PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN FILM À MINIFILS D'ARGENT.

(22) Date de dépôt : 28.08.13.

(30) Priorité : 29.08.12 US 61694296.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC — US.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.03.14 Bulletin 14/10.

(45) Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 16.02.18 Bulletin 18/07.

(72) Inventeur(s) : KHANARIAN GARO, O'CONNELL KATHLEEN, M., TREFONAS PETER, CLARACQ JEROME, BU LUJIA et JOO JAKE.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

(73) Titulaire(s) : ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC.

(74) Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.



PROCEDE DE FABRICATION D'UN FILM A MINIFILS D'ARGENT

La présente invention concerne d'une manière générale le domaine de la fabrication des films conducteurs. En particulier, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un film conducteur à minifils d'argent présentant une résistance de feuille réduite.

Les films qui présentent une grande conductivité en combinaison avec une grande transparence sont très intéressants pour être utilisés comme électrodes ou revêtements dans une large gamme d'applications électroniques, incluant, par exemple, les dispositifs d'affichage à écran tactile et les cellules photovoltaïques. La technologie actuelle pour ces applications implique l'utilisation de films contenant de l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) qui sont déposés par des procédés de dépôt physique en phase vapeur. Les coûts d'investissement élevés des procédés de dépôt physique en phase vapeur ont conduit au souhait de trouver des matériaux conducteurs transparents et des approches de revêtement constituant des alternatives.

Une alternative aux films d'ITO est décrite par Hirai dans la demande de brevet US publiée No. 2009/0233086. Hirai décrit un film conducteur transparent incluant des microparticules d'oxyde métallique ayant un diamètre de particule moyen de 2 nm à 1000 nm et des nanofils d'argent ayant un diamètre de petit axe de 2 nm à 100 nm et un rapport d'aspect de 10 à 200.

Cependant il subsiste un besoin de procédés constituant des alternatives pour préparer des films à minifils d'argent conducteurs, en particulier de procédés de fabrication de films à minifils d'argent conducteurs présentant des propriétés de résistance de feuille réduite.

La présente invention fournit un procédé de fabrication d'un film à minifils d'argent comprenant: la fourniture d'une pluralité de minifils d'argent; la fourniture d'une pluralité de sphères non conductrices, où la pluralité de sphères non conductrices ont une dimension de particule moyenne $\leq 300 \mu\text{m}$; éventuellement, la fourniture d'un matériau de matrice; éventuellement, la fourniture d'un véhicule; la fourniture d'un substrat; la combinaison de la pluralité de minifils d'argent, de la pluralité de sphères non conductrices, du matériau de matrice éventuel et du véhicule éventuel pour former une combinaison; l'application de la

combinaison à une surface du substrat pour former un film; le retrait de tous les composants volatils du film formé sur le substrat; où le film formé sur la surface du substrat présente une résistance de feuille réduite.

La présente invention fournit un procédé de fabrication d'un film à minifils d'argent comprenant: la fourniture d'une pluralité de minifils d'argent; la fourniture d'une pluralité de sphères non conductrices, où la pluralité de sphères non conductrices ont une dimension de particule moyenne de $\leq 300 \mu\text{m}$; la fourniture d'un matériau de matrice; éventuellement, la fourniture d'un véhicule; la fourniture d'un substrat; la combinaison de la pluralité de minifils d'argent, de la pluralité de sphères non conductrices, du matériau de matrice et du véhicule éventuel pour former une combinaison; l'application de la combinaison à une surface du substrat pour former un film; le retrait de tous les composants volatils du film formé sur le substrat; où le film formé sur la surface du substrat présente une résistance de feuille réduite.

La présente invention fournit un procédé de fabrication d'un film à minifils d'argent comprenant: la fourniture d'une pluralité de minifils d'argent; la fourniture d'une pluralité de sphères non conductrices, où la pluralité de sphères non conductrices ont une dimension de particule moyenne $\leq 300 \mu\text{m}$; éventuellement, la fourniture d'un matériau de matrice; la fourniture d'un véhicule; la fourniture d'un substrat; la combinaison de la pluralité de minifils d'argent, de la pluralité de sphères non conductrices, du matériau de matrice éventuel et du véhicule pour former une combinaison; l'application de la combinaison à une surface du substrat pour former un film; le retrait de tous les composants volatils du film formé sur le substrat; où le film formé sur la surface du substrat présente une résistance de feuille réduite.

La présente invention fournit un procédé de fabrication d'un film à minifils d'argent comprenant: la fourniture d'une pluralité de minifils d'argent; la fourniture d'une pluralité de sphères non conductrices, où la pluralité de sphères non conductrices ont une dimension de particule moyenne $\leq 300 \mu\text{m}$; la fourniture d'un matériau de matrice; la fourniture d'un véhicule; la fourniture d'un substrat; la combinaison de la pluralité de minifils d'argent, de la pluralité de sphères non conductrices, du matériau de matrice et du véhicule pour former une combinaison; l'application de la combinaison à une surface du substrat pour former un film; le retrait de

tous les composants volatils du film formé sur le substrat; où le film formé sur la surface du substrat présente une résistance de feuille réduite.

La présente invention fournit un procédé de fabrication d'un film à minifils d'argent comprenant: la fourniture d'un composant noyau d'encre d'argent contenant $\geq 60\%$ en poids de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent; la fourniture d'un composant enveloppe contenant un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe; la fourniture d'une cible; le coélectrofilage du composant noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et une enveloppe entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau; le traitement des nanoparticules d'argent pour former une pluralité de minifils d'argent, où la pluralité de minifils d'argent présentent une longueur moyenne, $L, \geq 10\text{ }\mu\text{m}$; la fourniture d'une pluralité de sphères non conductrices, où la pluralité de sphères non conductrices ont une dimension de particule moyenne $\leq 300\text{ }\mu\text{m}$; éventuellement, la fourniture d'un matériau de matrice; éventuellement, la fourniture d'un véhicule; la fourniture d'un substrat; la combinaison de la pluralité de minifils d'argent, de la pluralité de sphères non conductrices, du matériau de matrice éventuel et du véhicule éventuel pour former une combinaison; l'application de la combinaison à une surface du substrat pour former un film; le retrait de tous les composants volatils du film formé sur le substrat; où le film formé sur la surface du substrat présente une résistance de feuille réduite.

La présente invention fournit un procédé de fabrication d'un film à minifils d'argent comprenant: la fourniture d'un composant noyau d'encre d'argent contenant $\geq 60\%$ en poids de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent; la fourniture d'un composant enveloppe contenant un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe; la fourniture d'une cible; le coélectrofilage du composant noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et une enveloppe entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau; le traitement des nanoparticules d'argent pour former une pluralité de minifils d'argent, où la pluralité de minifils d'argent présentent une longueur moyenne, $L, \geq 10\text{ }\mu\text{m}$; la fourniture d'une pluralité de sphères

non conductrices, où la pluralité de sphères non conductrices ont une dimension de particule moyenne $\leq 300 \mu\text{m}$; la fourniture d'un matériau de matrice; éventuellement, la fourniture d'un véhicule; la fourniture d'un substrat; la combinaison de la pluralité de minifils d'argent, de la pluralité de sphères non conductrices, du matériau de matrice et du véhicule éventuel pour former une combinaison; l'application de la combinaison à une surface du substrat pour former un film; le retrait de tous les composants volatils du film formé sur le substrat; où le film formé sur la surface du substrat présente une résistance de feuille réduite.

La présente invention fournit un procédé de fabrication d'un film à minifils d'argent comprenant: la fourniture d'un composant noyau d'encre d'argent contenant $\geq 60 \%$ en poids de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent; la fourniture d'un composant enveloppe contenant un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe; la fourniture d'une cible; le coélectrofilage du composant noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et une enveloppe entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau; le traitement des nanoparticules d'argent pour former une pluralité de minifils d'argent, où la pluralité de minifils d'argent présentent une longueur moyenne, L , $\geq 10 \mu\text{m}$; la fourniture d'une pluralité de sphères non conductrices, où la pluralité de sphères non conductrices ont une dimension de particule moyenne $\leq 300 \mu\text{m}$; éventuellement, la fourniture d'un matériau de matrice; la fourniture d'un véhicule; la fourniture d'un substrat; la combinaison de la pluralité de minifils d'argent, de la pluralité de sphères non conductrices, du matériau de matrice éventuel et du véhicule pour former une combinaison; l'application de la combinaison à une surface du substrat pour former un film; le retrait de tous les composants volatils du film formé sur le substrat; où le film formé sur la surface du substrat présente une résistance de feuille réduite.

La présente invention fournit un procédé de fabrication d'un film à minifils d'argent comprenant: la fourniture d'un composant noyau d'encre d'argent contenant $\geq 60 \%$ en poids de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent; la fourniture d'un composant enveloppe contenant un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe; la fourniture d'une cible; le coélectrofilage du composant

noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et une enveloppe entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau; le traitement des nanoparticules d'argent pour former une pluralité de minifils d'argent, où la pluralité de minifils d'argent présentent une longueur moyenne, $L, \geq 10 \mu\text{m}$; la fourniture d'une pluralité de sphères non conductrices, où la pluralité de sphères non conductrices ont une dimension de particule moyenne $\leq 300 \mu\text{m}$; la fourniture d'un matériau de matrice; la fourniture d'un véhicule; la fourniture d'un substrat; la combinaison de la pluralité de minifils d'argent, de la pluralité de sphères non conductrices, du matériau de matrice et du véhicule pour former une combinaison; l'application de la combinaison à une surface du substrat pour former un film; le retrait de tous les composants volatils du film formé sur le substrat; où le film formé sur la surface du substrat présente une résistance de feuille réduite.

La présente invention fournit un film à minifils d'argent préparé au moyen du procédé de la présente invention.

La présente invention fournit un écran tactile contenant un film à minifils d'argent préparé au moyen du procédé de la présente invention.

20

DESCRIPTION DETAILLEE

Le terme "**minifils d'argent**" tel qu'il est utilisé ici désigne des nanostructures d'argent présentant une grande dimension (longueur, L) et une petite dimension (diamètre, D), où le rapport d'aspect moyen, L/D, des minifils d'argent est ≥ 100 .

Le terme "**rapport d'aspect élevé**" tel qu'il est utilisé ici en référence aux minifils d'argent récupérés signifie que le rapport d'aspect moyen, L/D, des minifils d'argent récupérés est > 100 . De préférence, les minifils d'argent récupérés présentent un rapport d'aspect moyen ≥ 200 .
30 De manière particulièrement préférable, les minifils d'argent récupérés présentent un rapport d'aspect moyen ≥ 1000 .

Le terme "**résistance de feuille réduite**" tel qu'il est utilisé ici en référence à un film formé sur la surface d'un substrat signifie que la résistance de feuille du film formé sur la surface du substrat au moyen du procédé de la présente invention ("le procédé de l'invention") est inférieure à la résistance de feuille présentée par un film formé au moyen

d'une combinaison identique de matériaux et de procédé de dépôt à ceci près que le matériau déposé ne contient pas la pluralité de sphères non conductrices ("le procédé comparatif").

Le substrat fourni dans le procédé de la présente invention peut 5 être choisi parmi tous les matériaux connus, conducteurs et non conducteurs. Les substrats préférés incluent le verre (par exemple le verre Willow® disponible auprès de Corning, Inc.), un film plastique (par exemple polyéthylène, polyéthylène téréphthalate, polycarbonate, poly(méthacrylate de méthyle)), les métaux (par exemple aluminium, 10 cuivre), les papiers traités conducteurs, les étoffes non tissées traitées conductrices, les bains liquides conducteurs (par exemple l'eau, les mélanges d'eau et d'électrolyte). De préférence, le substrat fourni dans le procédé de la présente invention est choisi pour une incorporation ultérieure dans un dispositif (par exemple comme partie d'un ensemble 15 conducteur transparent dans un dispositif à écran tactile).

La pluralité de minifils d'argent utilisés dans le procédé de la présente invention ne sont pas limités particulièrement. L'homme du métier moyen sera capable, compte tenu des enseignements fournis ici, de choisir des minifils d'argent appropriés pour une utilisation dans le 20 procédé de la présente invention. De préférence, les minifils d'argent utilisés dans le procédé de l'invention présenteront un rapport d'aspect élevé. De préférence, les minifils d'argent présentent un diamètre moyen, D, de 10 nm à 5 µm (de préférence de 50 nm à 5 µm; de préférence encore de 75 nm à 5 µm; de préférence encore de 100 nm à 5 µm; de 25 manière particulièrement préférable de 1 µm à 5 µm) et une longueur moyenne, L, \geq 10 µm (de préférence de 10 à 10000 µm; de préférence encore de 20 à 10000 µm; de préférence encore de 60 à 10000 µm; de manière particulièrement préférable de 500 à 10000 µm). De préférence, les minifils d'argent présentent un rapport d'aspect, L/D, \geq 100 (de 30 préférence encore de 200 à 10000; de préférence encore de 500 à 10000; de manière particulièrement préférable de 1000 à 10000).

De préférence, la pluralité de minifils d'argent utilisés dans le procédé de la présente invention sont fournis par un procédé comprenant: la fourniture d'un composant noyau d'encre d'argent contenant \geq 60 % en 35 poids de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent; la fourniture d'un composant enveloppe contenant un polymère filmogène

dispersé dans un vecteur d'enveloppe; la fourniture d'une cible; le coélectrofilage du composant noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et une enveloppe entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau; et le traitement des nanoparticules d'argent pour former une pluralité de minifils d'argent, où la pluralité de minifils d'argent présentent une longueur moyenne, $L, \geq 10 \mu\text{m}$ (de préférence encore $\geq 60 \mu\text{m}$).

De préférence encore, la pluralité de minifils d'argent utilisés dans le procédé de la présente invention sont fournis par un procédé comprenant: la fourniture d'un composant noyau d'encre d'argent contenant $\geq 60 \%$ en poids de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent; la fourniture d'un composant enveloppe contenant un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe; où le vecteur d'argent et le vecteur d'enveloppe sont choisis de telle manière que la tension interfaciale entre le composant enveloppe et le composant noyau d'encre d'argent est 2 à 10 mN/m (de préférence 2 à 5 mN/m); la fourniture d'une cible; le coélectrofilage du composant noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et une enveloppe entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau; et le traitement des nanoparticules d'argent pour former une pluralité de minifils d'argent, où la pluralité de minifils d'argent présentent une longueur moyenne, $L, \geq 10 \mu\text{m}$ (de préférence encore $\geq 60 \mu\text{m}$).

De préférence, les minifils d'argent sont récupérés à partir de la surface de la cible pour fournir la pluralité de minifils d'argent en vue de la combinaison avec la pluralité de sphères non conductrices, le matériau de matrice et le véhicule éventuel pour former la combinaison.

De préférence, le composant noyau d'encre d'argent utilisé dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent comprend $\geq 60 \%$ en poids (de préférence encore $\geq 70 \%$ en poids; de manière particulièrement préférable $\geq 75 \%$ en poids) de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent.

De préférence, les nanoparticules d'argent utilisées dans le composant noyau d'encre d'argent présentent un rapport d'aspect ≤ 2 (de préférence encore $\leq 1,5$; de manière particulièrement préférable $\leq 1,1$).

Les nanoparticules d'argent utilisées comprennent éventuellement un traitement ou revêtement de surface pour faciliter la formation d'une dispersion stable dans le vecteur d'argent et pour inhiber la formation d'agglomérats.

- 5 Le vecteur d'argent utilisé dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent peut être choisi parmi tout liquide dans lequel les nanoparticules d'argent peuvent être dispersées. De préférence, le vecteur d'argent est choisi dans le groupe consistant en l'eau, un alcool et leurs mélanges. De préférence encore, le vecteur d'argent est choisi dans
- 10 le groupe consistant en l'eau; un C₁₋₄ alcool (par exemple méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, butanol); le diméthylsulfoxyde; le N,N-diméthylformamide; la 1-méthyl-2-pyrrolidone; le phosphate de triméthyle et leurs mélanges. De manière particulièrement préférable, le vecteur d'argent est l'eau.
- 15 Le composant noyau d'encre d'argent utilisé dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent, éventuellement, comprend en outre un additif de noyau. Les additifs de noyau peuvent être choisis dans le groupe consistant en les tensioactifs, les antioxydants, les photogénérateurs d'acide, les thermogénérateurs d'acide, les extincteurs, les durcisseurs, les modificateurs de vitesse de dissolution, les agents de photodurcissement, les photosensibilisateurs, les amplificateurs d'acide, les plastifiants, les agents commandant l'orientation et les agents réticulants. Les additifs de noyau préférés incluent les tensioactifs et les antioxydants.
- 20 De préférence, le composant enveloppe utilisé dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent comprend un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe.
- 25 Le polymère filmogène utilisé dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent peut être choisi parmi les matériaux filmogènes électrofilables connus. Les polymères filmogènes préférés incluent le poly(acide acrylique), le poly(oxyde d'éthylène), le poly(alcool vinylique), le polyvinylpropylène, la cellulose (par exemple l'hydroxypropylcellulose, la nitrocellulose), la soie et leurs mélanges. De préférence encore, le polymère filmogène est le poly(oxyde d'éthylène).
- 30 De manière particulièrement préférable, le polymère filmogène est un

poly(oxyde d'éthylène) ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 10000 à 1000000 g/mol.

Le vecteur d'enveloppe utilisé dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent peut être choisi parmi tout liquide dans lequel 5 le polymère filmogène est dispersible. De préférence, le vecteur d'enveloppe peut être tout bon solvant pour le polymère filmogène. De préférence encore, le vecteur d'enveloppe est choisi de telle manière que la tension interfaciale entre le composant enveloppe et le composant noyau d'encre d'argent est $> 0,1 \text{ mN/m}$ (de préférence, $> 1 \text{ mN/m}$; de 10 préférence encore, $> 2 \text{ mN/m}$; de préférence encore, de 2 à 10 mN/m; de manière particulièrement préférable, de 2 à 5 mN/m). Quand il est utilisé en combinaison avec un composant noyau d'encre d'argent ayant l'eau comme vecteur d'argent, le vecteur d'enveloppe est choisi de préférence dans le groupe consistant en un mélange d'eau et d'alcool où l'alcool est 15 choisi dans le groupe consistant en l'acétone, les C₁₋₄ alcools (par exemple méthanol, éthanol, isopropanol, propanol, butanol, tert-butanol) et leurs mélanges; et où le mélange d'eau et d'alcool présente une concentration d'alcool $\geq 50\%$ en poids (de préférence encore $> 50\%$ en poids).

Le composant enveloppe utilisé dans le procédé pour fournir la 20 pluralité de minifils d'argent comprend éventuellement en outre un additif d'enveloppe. Les additifs d'enveloppe peuvent être choisis dans le groupe consistant en les tensioactifs, les antioxydants, les photogénérateurs d'acide, les thermogénérateurs d'acide, les extincteurs, les durcisseurs, les modificateurs de vitesse de dissolution, les agents de photodurcissement, 25 les photosensibilisateurs, les amplificateurs d'acide, les plastifiants, les agents commandant l'orientation et les agents réticulants. Les additifs d'enveloppe préférés incluent les tensioactifs et les antioxydants.

Un composant enveloppe utilisé dans le procédé pour fournir la 30 pluralité de minifils d'argent de la présente invention qui est particulièrement préféré comprend 1 à 25 % en poids (de préférence encore 1 à 15 % en poids; de manière particulièrement préférable 2 à 10 % en poids) de polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe qui est un mélange d'eau et de C₁₋₄ alcool. De préférence, le vecteur d'enveloppe est un mélange d'eau et de C₁₋₄ alcool ayant une 35 concentration d'alcool $\geq 50\%$ en poids (de manière particulièrement préférable $\geq 60\%$ en poids d'alcool). De manière particulièrement

préférable, le composant enveloppe comprend 2 à 10 % en poids de poly(oxyde d'éthylène) dans un vecteur d'enveloppe, où le vecteur d'enveloppe est un mélange d'eau et d'éthanol ayant une teneur en éthanol de ≥ 50 % en poids.

5 Éventuellement, le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent de la présente invention comprend en outre: la fourniture d'au moins un composant enveloppe supplémentaire contenant un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe; et le coélectrofilage d'au moins un composant enveloppe supplémentaire avec le composant noyau 10 d'encre d'argent et le composant enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et au moins deux enveloppes entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau.

La cible utilisée dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent peut être choisie parmi des matériaux connus 15 quelconques conducteurs et non conducteurs. Les cibles préférées incluent le verre (par exemple le verre Willow[®] disponible auprès de Corning, Inc.), un film plastique (par exemple polyéthylène, polyéthylène téraphthalate, polycarbonate, poly(méthacrylate de méthyle), les métaux (par exemple aluminium, cuivre), les papiers traités conducteurs, les étoffes non tissées 20 traitées conductrices, les bains liquides conducteurs (par exemple l'eau, les mélanges d'eau et d'électrolyte).

De préférence, le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent de la présente invention comprend: la fourniture d'un composant noyau d'encre d'argent contenant ≥ 60 % en poids (de préférence encore 25 ≥ 70 % en poids; de manière particulièrement préférable ≥ 75 % en poids) de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent; la fourniture d'un composant enveloppe contenant un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe; la fourniture d'une cible; le coélectrofilage du composant noyau d'encre d'argent et du composant 30 enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et une enveloppe entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau; et le traitement des nanoparticules d'argent pour former une pluralité de minifils d'argent, où la pluralité de minifils d'argent présentent une longueur moyenne, L, ≥ 10 μm (de préférence, \geq 35 60 μm ; de préférence encore de 60 à 10000 μm ; de manière particulièrement préférable de 100 à 10000 μm).

De préférence, le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent comprend: la fourniture d'un composant noyau d'encre d'argent contenant $\geq 60\%$ en poids (de préférence encore $\geq 70\%$ en poids; de manière particulièrement préférable $\geq 75\%$ en poids) de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent; la fourniture d'un composant enveloppe contenant un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe; la fourniture d'une cible; le coélectrofilage du composant noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et une enveloppe entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau; et le traitement des nanoparticules d'argent pour former une pluralité de minifils d'argent, où la pluralité de minifils d'argent présentent un diamètre moyen, D, de 10 nm à 5 μm (de préférence de 100 nm à 5 μm ; de préférence encore de 1 à 5 μm) et une longueur moyenne, L, $\geq 10 \mu\text{m}$ (de préférence, ≥ 60 ; de préférence encore de 60 à 10000 μm ; de manière particulièrement préférable de 100 à 10000 μm). De préférence, les minifils d'argent présentent un rapport d'aspect, L/D, ≥ 100 (de préférence encore ≥ 150 ; de préférence encore ≥ 200 ; de manière particulièrement préférable de 200 à 10000).

De préférence, dans le procédé pour préparer la pluralité de minifils d'argent, les nanoparticules d'argent dans la fibre noyau enveloppe déposée sur la cible sont traitées au moyen d'une technique choisie dans le groupe consistant en le frittage (par exemple photofrittage, frittage thermique); le chauffage (par exemple calcination, chauffage photonique à micro-impulsions, chauffage photonique continu, chauffage hyperfréquence, chauffage à l'étuve, chauffage au four) et une combinaison de ceux-ci. De préférence, les nanoparticules d'argent dans la fibre noyau enveloppe déposée sur la cible sont traitées par photofrittage.

De préférence, le procédé pour préparer la pluralité de minifils d'argent comprend l'introduction du composant noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe dans une buse coannulaire ayant une ouverture centrale et une ouverture annulaire périphérique, où le composant noyau d'encre d'argent est introduit dans l'ouverture centrale et le composant enveloppe est introduit dans l'ouverture annulaire périphérique. De préférence, le rapport du débit volumétrique du matériau d'enveloppe,

- $DV_{enveloppe}$, introduit dans l'ouverture annulaire périphérique au débit volumétrique du matériau de noyau, DV_{noyau} , introduit dans l'ouverture centrale est supérieur ou égal au rapport de l'aire en section droite de l'ouverture annulaire périphérique perpendiculaire à la direction d'écoulement, $ASD_{annulaire}$, à l'aire en section droite de l'ouverture centrale perpendiculaire à la direction d'écoulement, $ASD_{centrale}$. De préférence encore, l'expression suivante est satisfaite par les conditions du procédé :

$$\frac{DV_{enveloppe}}{DV_{noyau}} \geq 1,2 * \left(\frac{ASD_{annulaire}}{ASD_{centrale}} \right).$$

- 10 De manière particulièrement préférable, l'expression suivante est satisfaite par les conditions du procédé :

$$\frac{DV_{enveloppe}}{DV_{noyau}} \geq 1,4 * \left(\frac{ASD_{annulaire}}{ASD_{centrale}} \right).$$

- 15 De préférence, dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent, le composant noyau d'encre d'argent est introduit dans l'ouverture centrale à un débit volumétrique de 0,1 à 3 $\mu\text{L}/\text{min}$ (de préférence de 0,1 à 1 $\mu\text{L}/\text{min}$; de préférence encore de 0,1 à 0,7 $\mu\text{L}/\text{min}$; de manière particulièrement préférable de 0,4 à 0,6 $\mu\text{L}/\text{min}$).
 20 De préférence, dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent, le composant enveloppe est introduit dans l'ouverture annulaire périphérique à un débit de 1 à 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ (de préférence de 1 à 10 $\mu\text{L}/\text{min}$; de préférence encore de 1 à 7 $\mu\text{L}/\text{min}$; de manière particulièrement préférable de 4 à 6 $\mu\text{L}/\text{min}$).
 25 De préférence, dans le procédé pour fournir la pluralité de minifils d'argent, la buse coannulaire est réglée à une différence de potentiel électrique positive appliquée par rapport au substrat. De préférence encore, la différence de potentiel électrique appliquée est 3 à 50 kV (de préférence, 4 à 30 kV; de préférence encore, 5 à 25 kV; de manière particulièrement préférable, 5 à 10 kV).
 30

La pluralité de sphères non conductrices utilisées dans le procédé de la présente invention ne sont pas particulièrement limitées. L'homme du métier moyen sera capable, compte tenu des enseignements

fournis ici, de choisir des sphères non conductrices appropriées pour une utilisation dans le procédé de la présente invention. De préférence, la pluralité de sphères non conductrices sont choisies parmi les sphères de polystyrène et les sphères de verre. De préférence encore, la pluralité de sphères non conductrices sont des sphères de verre.

De préférence, la pluralité de sphères non conductrices utilisées dans le procédé de la présente invention ont une dimension de particule moyenne de 0,1 à 300 µm. De préférence encore, la pluralité de sphères non conductrices utilisées dans le procédé de la présente invention ont une dimension de particule moyenne de 10 à 300 µm. De préférence encore, la pluralité de sphères non conductrices utilisées dans le procédé de la présente invention ont une dimension de particule moyenne de 20 à 200 µm. De préférence encore, la pluralité de sphères non conductrices utilisées dans le procédé de la présente invention ont une dimension de particule moyenne de 50 à 200 µm. De manière particulièrement préférable, la pluralité de sphères non conductrices utilisées dans le procédé de la présente invention ont une dimension de particule moyenne de 70 à 200 µm. La dimension de particule moyenne des sphères non conductrices peut être mesurée au moins de la diffraction laser à dispersion de la lumière laser à petit angle bien connue.

Le matériau de matrice éventuel utilisé dans le procédé de la présente invention n'est pas limité particulièrement. L'homme du métier moyen sera capable de choisir un matériau de matrice approprié sur la base de l'application d'utilisation finale souhaitée pour le film préparé au moyen du procédé de la présente invention. De préférence, le matériau de matrice est choisi dans le groupe consistant en le polyéthylène, le polypropylène, le poly(chlorure de vinyle), le polystyrène, le polyuréthane, le polyimide, le polycarbonate, le polyéthylène téraphthalate, la cellulose, la gélatine, la chitine, les polypeptides, les polysaccharides et leurs mélanges. De préférence encore, le matériau de matrice est choisi dans le groupe consistant en les polymères d'esters de cellulose transparents et les polymères d'éthers de cellulose transparents.

Le véhicule éventuel utilisé dans le procédé de la présente invention n'est pas limité particulièrement. L'homme du métier moyen sera capable de choisir un véhicule approprié pour une utilisation avec le procédé de la présente invention. De préférence, le véhicule est choisi

dans le groupe consistant en les solvants organiques et les solvants aqueux. De préférence encore, le véhicule est choisi parmi les C₁₋₅ alcools, le toluène, le xylène, la méthyléthylcétone (MEK), l'eau et leurs mélanges. De manière particulièrement préférable, le véhicule est l'eau.

5 La pluralité de minifils d'argent, la pluralité de sphères non conductrices, le matériau de matrice éventuel et le véhicule éventuel peuvent être combinés pour former la combinaison au moyen de techniques de mélange bien connues.

De préférence, la combinaison utilisée dans le procédé de la 10 présente invention inclut 2 à 15 % en poids (de préférence encore 2 à 10 % en poids) de minifils d'argent; 10 à 20 % en poids de sphères non conductrices; 5 à 70 % en poids (de préférence encore 5 à 20 % en poids) de matériau de matrice; 0 à 85 % en poids (de préférence encore 50 à 75 % en poids) de véhicule.

15 La combinaison peut être appliquée à la surface du substrat au moyen de procédés de dépôt bien connus. De préférence, la combinaison est appliquée à une surface du substrat au moyen d'un procédé choisi dans le groupe consistant en la peinture par pulvérisation, le revêtement par immersion, le revêtement centrifuge, le revêtement à la lame, le 20 revêtement par léchage, le revêtement par gravure, la sérigraphie, l'impression par jet d'encre et l'impression au tampon. De préférence encore, la combinaison est appliquée à une surface du substrat au moyen d'un procédé choisi dans le groupe consistant en le revêtement par immersion, le revêtement centrifuge, le revêtement à la lame, le 25 revêtement par léchage et le revêtement par gravure. De manière particulièrement préférable, la combinaison est appliquée à une surface du substrat par revêtement centrifuge.

De préférence, tous les composants volatils contenus dans la combinaison déposée sur la surface du substrat sont retirés du film formé 30 sur le substrat. De préférence, les composants volatils sont retirés par cuisson du film formé sur le substrat. De préférence, la concentration de minifils d'argent dans le film après le retrait des composants volatils est 10 à 40 % en poids (de préférence encore 15 à 35 % en poids; de manière particulière préférable 15 à 25 % en poids).

35 De préférence, le film formé sur la surface du substrat au moyen du procédé de la présente invention présente une résistance de

feuille réduite. De préférence, la résistance de feuille présentée par le film déposé au moyen du procédé de la présente invention est inférieure d'au moins 30% (de préférence encore, inférieure d'au moins 50%; de manière particulièrement préférable inférieure d'au moins 80%) à celle d'un film déposé au moyen du procédé comparatif.

Certains modes de réalisation de la présente invention vont maintenant être décrits en détail dans les exemples suivants.

La pluralité de sphères de verre non conductrices utilisées dans les exemples suivants ont été obtenues auprès de Prixmalite (P2075SL).
10 Les sphères de verre étaient décrites comme ayant un diamètre moyen de 67 µm et présentaient un indice de réfraction de 1,5.

La pluralité de sphères de polystyrène (PS) non conductrices utilisées dans les exemples suivants ont été préparées au moyen de techniques conventionnelles. La pluralité de sphères de polystyrène non 15 conductrices utilisées présentaient des diamètres moyens de 20 µm, 45 µm, 73 µm, 100 µm, 156 µm et 200 µm. La pluralité de sphères de polystyrène non conductrices utilisées présentaient toutes un indice de réfraction de 1,59.

Les minifils d'argent utilisés dans les exemples suivants ont été 20 obtenus auprès de Blue Nano (SLV BN 90). Les minifils d'argent utilisés étaient décrits par Blue Nano comme présentant un diamètre moyen de 90 nm et des longueurs de 20 à 60 µm. Les minifils d'argent étaient fournis en combinaison avec un véhicule éventuel, une solution dans l'alcool isopropylique, à une concentration d'argent de 2,5 % en poids.
25

Le matériau de matrice utilisé dans les exemples suivants était Methocel® K100M (disponible auprès de Dow Wolff Cellulosics) dilué dans l'eau à une concentration de 0,5 % en poids.

Exemples comparatifs C1-C5 et exemples 1-19

30 **Préparation d'une combinaison pour dépôt de film**

Dans les exemples comparatifs C1-C5 et les exemples 1-19, une combinaison comprenant une pluralité de minifils d'argent, une pluralité de sphères non conductrices, un matériau de matrice (Methocel®) et de l'eau a été préparée en combinant physiquement dans un ballon équipé 35 d'un barreau d'agitateur magnétique les matériaux identifiés et en les quantités notées dans le tableau 1. Spécifiquement, la solution de minifils

d'argent dans l'alcool isopropylique obtenue auprès de Blue Nano a été mesurée et ajoutée au ballon pour fournir la masse de minifils d'argent indiquée dans le tableau 1. La pluralité de sphères non conductrices indiquée dans le tableau 1 sous forme sèche a ensuite été ajoutée à la solution de minifils d'argent dans le ballon. Le Methocel® a été combiné avec de l'eau puis ajouté au contenu du ballon pour former la combinaison souhaitée.

TABLEAU 1

Ex.	Matériau des sphères	Diam. moyen des sphères (μm)	Minifils d'argent (g)	Sphères (g)	Methocel® (g)	Eau (g)
C1	--	--	0,35	--	3,2	0,44
C2	--	--	0,21	--	3,2	0,58
C3	--	--	0,16	--	3,2	0,63
C4	--	--	0,16	--	3,2	0,63
C5	--	--	0,11	--	3,2	0,68
1	PS	73	0,39	0,64	0,4	2,6
2	PS	156	0,39	0,64	0,4	2,6
3	PS	200	0,39	0,64	0,4	2,6
4	PS	73	0,24	0,64	0,4	2,7
5	PS	156	0,24	0,64	0,4	2,7
6	PS	200	0,24	0,64	0,4	2,7
7	PS	73	0,18	0,64	0,4	2,8
8	PS	156	0,18	0,64	0,4	2,8
9	PS	200	0,18	0,64	0,4	2,8
10	PS	73	0,13	0,64	0,4	2,8
11	PS	156	0,13	0,64	0,4	2,8
12	PS	200	0,13	0,64	0,4	2,8
13	verre	67	0,24	0,02	0,4	3,3
14	verre	20	0,16	0,64	--	3,2
15	verre	45	0,16	0,64	--	3,2
16	verre	73	0,16	0,64	--	3,2

17	verre	100	0,16	0,64	--	3,2
18	verre	156	0,16	0,64	--	3,2
19	verre	200	0,16	0,64	--	3,2

Exemples 20-43: application de films par revêtement centrifuge

La combinaison préparée selon chacun des exemples comparatifs C1-C5 et des exemples 1-13 a été appliquée par revêtement centrifuge sur une lame de verre à 1500 tr/min puis séchée dans une étuve réglée à 120°C pendant 5 minutes pour former un film produit dans les exemples 20-37, respectivement.

La combinaison préparée selon chacun des exemples 14-19 a été appliquée par revêtement centrifuge sur une lame de verre à 1000 tr/min puis séchée dans une étuve réglée à 120°C pendant 5 minutes pour former un film produit dans les exemples 38-43, respectivement.

Exemple 44: propriétés des films

Les films déposés dans les exemples 20-43 ont été analysés concernant le voile, la transmission totale et la résistance de feuille. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 2.

Les valeurs de voile et de transmission totale pour les films indiqués dans le tableau 2 ont été mesurées au moyen d'un spectrophotomètre HunterLab Ultra Scan XE selon ASTM D1003 - 11e1.

Les valeurs de transmission directe pour les films ont été mesurées au moyen d'un spectromètre Hewlett Packard 8453 UV vis, avec soustraction du bruit de fond du verre.

Les valeurs de résistance de feuille pour les films indiqués dans le tableau 2 ont été mesurées au moyen d'un appareil avec sonde à 4 points selon SEMI MF84-02: Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafers With an In-Line Four-Point Probe (procédé de test pour mesurer la résistivité de plaquettes de silicium avec une sonde à quatre points en ligne), qui a été publié pour la dernière fois par ASTM International sous ASTM F 84-02. Plusieurs mesures ont été faites par échantillon et les valeurs moyennes sont indiquées dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Ex.	Matériaux des films	Voile (%)	Transmission totale (%)	Transmission directe (%)	Résistance de feuille (Ω/sq)
20	Ex. C1	3,83	88,40	92,50	37,4
21	Ex. C2	2,57	89,94	95,38	361,0
22	Ex. C3	2,22	90,19	96,11	125000,0
23	Ex. C4	1,59	90,14	97,48	2520,0
24	Ex. C5	1,20	90,50	98,56	--
25	Ex. 1	4,51	87,54	89,60	24,3
26	Ex. 2	3,28	88,58	93,64	36,8
27	Ex. 3	3,75	87,99	92,01	25,6
28	Ex. 4	2,11	89,94	95,66	149,0
29	Ex. 5	2,33	89,95	94,82	165,0
30	Ex. 6	3,29	88,58	92,88	27,1
31	Ex. 7	1,96	90,17	96,27	183,0
32	Ex. 8	1,89	90,30	96,61	207,0
33	Ex. 9	1,66	90,41	97,09	283,0
34	Ex. 10	1,43	90,75	97,26	614,0
35	Ex. 11	1,46	90,63	97,74	474,0
36	Ex. 12	1,43	90,64	97,37	652,0
37	Ex. 13	1,31	90,09	98,03	195,0
38	Ex. 14	3,65	88,70	93,54	59,3
39	Ex. 15	3,20	89,11	93,51	620,0
40	Ex. 16	3,14	88,66	93,49	63,6
41	Ex. 17	2,90	89,04	93,95	70,4
42	Ex. 18	3,85	88,41	91,75	45,5
43	Ex. 19	3,28	88,64	92,79	49,5

Exemples de minifils électrofilés

- Une machine d'électrofilage à deux buses modèle EC-DIG de IME Technologies a été utilisée pour électrofiler des minifils d'argent dans les exemples. La buse utilisée dans les exemples était une buse coaxiale (EM-CAX de IME Technologies) ayant une ouverture interne ayant une

section droite circulaire perpendiculaire à la direction d'écoulement des matériaux d'un diamètre de 0,4 mm ; et une ouverture externe ayant une section droite annulaire perpendiculaire à la direction d'écoulement des matériaux et concentrique avec l'ouverture interne ; et ayant un diamètre 5 interne de 0,6 mm et un diamètre externe de 1,2 mm. Lors du filage de matériaux, le composant noyau d'encre d'argent était introduit dans l'ouverture interne de la buse coaxiale et le composant enveloppe était introduit dans l'ouverture externe de la buse coaxiale. Le composant noyau d'encre d'argent et le composant enveloppe étaient introduits dans 10 la buse coaxiale au moyen de pompes à seringue indépendantes (EP-NE1 de IME Technologies) régulant le débit volumétrique du composant noyau d'encre d'argent, DV_{noyau} , à 0,5 $\mu\text{L}/\text{min}$ et le débit volumétrique du composant enveloppe, $DV_{enveloppe}$, à 5 $\mu\text{L}/\text{min}$. Le processus d'électrofilage dans les exemples a été mis en œuvre dans des conditions 15 atmosphériques ambiantes dans un laboratoire à climat contrôlé à 20°C et une humidité relative de 25-35 %.

Le substrat utilisé pour recueillir les fibres dans les exemples était une lame de verre épaisse de 0,16-0,19 mm ayant un diamètre de 20 60 mm. Pendant l'opération de filage, la plaque de verre était placée sur le dessus d'une électrode reliée à la masse tandis que la tête de filage était située verticalement au-dessus du substrat. Un potentiel électrique positif était appliqué à la tête de filage pendant le filage. La tension utilisée dans les exemples variait de 9 kV au début du filage à 7 kV lorsque le processus 25 de filage devenait stable.

Le frittage photonique évoqué dans les exemples a été accompli au moyen d'un générateur de photons Pulseforge 3100 disponible auprès de Novacentrix. Le générateur de photons était muni d'une lampe à xénon de haute intensité capable d'émettre de la lumière 30 sur un large spectre des UV aux IR courts. Le générateur de photons était réglé à 350 V pour produire des impulsions de 400 μs à une fréquence de 5 Hz en mode continu générant 2,46 J/cm^2 . Les échantillons étaient introduits dans le générateur de photons sur une bande transporteuse à une vitesse de 7,62 m/min.

Exemple 45: préparation de minifils d'argent par électrofilage coaxial

Des minifils d'argent ont été électrofilés et déposés sur un substrat constitué par une lame de verre. Le composant noyau d'encre d'argent utilisé comprenait 75 % en poids de nanoparticules d'argent ayant une dimension de particule nominale de 50 nm dispersées dans l'eau (disponible auprès de Cabot Corporation sous CSD-95). Le composant enveloppe utilisé comprenait 6 % en poids de poly(oxyde d'éthylène) (400000 g/mol de Aldrich) dissous dans une solution eau/éthanol 40/60 % en poids ; où la tension interfaciale entre le composant noyau d'encre d'argent et le composant enveloppe a été mesurée comme étant 2-5 mN/m.

Les minifils d'argent produits après frittage ont été analysés par microscopie optique et on a observé qu'ils présentaient des minifils d'argent ayant des diamètres dans la plage de 1-5 µm et des longueurs dans la plage de 800-1000 µm.

Exemple comparatif A1

Le composant noyau d'encre d'argent utilisé comprenait 60 % en poids de nanoparticules d'argent dispersées dans l'eau (disponible auprès de PChem Associates, Inc. sous la dénomination encre PFI-722). Différents composants enveloppe ont été utilisés incluant les suivants:

- 6 % en poids de poly(acide acrylique) dans l'eau;
- 4 % en poids de poly(oxyde d'éthylène) dans un mélange éthanol/eau 60/40 % en poids;
- 25 6 % en poids de poly(oxyde d'éthylène) dans un mélange isopropanol/eau 60/40 % en poids;
- 8 % en poids de poly(acide acrylique) dans un mélange eau/isopropanol/butanol 30/20/50 % en poids;
- 4-6 % en poids de poly(oxyde d'éthylène) dans un mélange éthanol/eau 60/40 % en poids;
- 30 4-8 % en poids de poly(acide acrylique) dans un mélange éthanol/eau 60/40 % en poids; et
- 4-8 % en poids de poly(acide acrylique) dans un mélange éthanol/eau 40/60 % en poids.

La tension interfaciale entre le composant noyau d'encre d'argent et le composant enveloppe dans chacun de ces systèmes a été mesurée comme étant 0,4-2 mN/m.

Les efforts pour produire des minifils d'argent au moyen de ce composant noyau d'encre d'argent combiné avec les composants enveloppe énumérés se sont tous soldés par des échecs.

Exemple comparatif A2

Le composant noyau d'encre d'argent utilisé comprenait 60 % en poids de nanoparticules d'argent dispersées dans l'eau (disponible auprès de PChem Associates, Inc. sous la dénomination encre PFI-722). Différents composants enveloppe ont été utilisés incluant les suivants:

- 6 % en poids de poly(acide acrylique) dans l'eau;
 - 4 % en poids de poly(oxyde d'éthylène) dans un mélange éthanol/eau 60/40 % en poids;
 - 15 6 % en poids de poly(oxyde d'éthylène) dans un mélange isopropanol/eau 60/40 % en poids;
 - 8 % en poids de poly(acide acrylique) dans un mélange eau/isopropanol/butanol 30/20/50 % en poids;
 - 20 4-6 % en poids de poly(oxyde d'éthylène) dans un mélange éthanol/eau 60/40 % en poids;
 - 4-8 % en poids de poly(acide acrylique) dans un mélange éthanol/eau 60/40 % en poids; et
 - 4-8 % en poids de poly(acide acrylique) dans un mélange éthanol/eau 40/60 % en poids.
- 25 La tension interfaciale entre le composant noyau d'encre d'argent et le composant enveloppe dans chacun de ces systèmes a été mesurée comme étant 0,4-2 mN/m.

Les efforts pour produire des minifils d'argent au moyen de ce composant noyau d'encre d'argent en combinaison individuellement avec 30 chacun des composants enveloppe énumérés par le procédé de coélectrofilage (tel qu'il est décrit ci-dessus et tel qu'il est utilisé dans l'exemple 21) se sont tous soldés par des échecs.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un film à minifils d'argent caractérisé en ce qu'il comprend:
 - 5 la fourniture d'un substrat;
 - la fourniture d'une pluralité de minifils d'argent;
 - la pluralité de minifils d'argent sont fournis par:
 - la fourniture d'un composant noyau d'encre d'argent contenant $\geq 60\%$ en poids de nanoparticules d'argent dispersées dans un vecteur d'argent;
 - le vecteur d'argent étant l'eau ;
 - la fourniture d'un composant enveloppe contenant un polymère filmogène dispersé dans un vecteur d'enveloppe;
 - le vecteur d'enveloppe étant un mélange d'eau et d'alcool, où le mélange d'eau et d'alcool contient $\geq 50\%$ en poids d'alcool ;
 - où le vecteur d'argent et le vecteur d'enveloppe sont choisis de telle manière que la tension interfaciale entre le composant enveloppe et le composant noyau d'encre d'argent est de 2 à 10 mN/m ;
 - la fourniture d'une cible;
 - 20 le coélectrofilage du composant noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe en déposant sur la cible une fibre noyau enveloppe ayant un noyau et une enveloppe entourant le noyau, où les nanoparticules d'argent sont dans le noyau;
 - le traitement des nanoparticules d'argent pour former une pluralité de minifils d'argent, où la pluralité de minifils d'argent présentent une longueur moyenne, L, $\geq 10 \mu\text{m}$; et
 - la récupération des minifils d'argent à partir de la surface de la cible ;
 - 30 la fourniture d'une pluralité de sphères non conductrices, où la pluralité de sphères non conductrices ont une dimension de particule moyenne $\leq 300 \mu\text{m}$;
 - éventuellement, la fourniture d'un matériau de matrice;
 - éventuellement, la fourniture d'un véhicule;
 - la combinaison de la pluralité de minifils d'argent, de la pluralité de sphères non conductrices, du matériau de matrice éventuel et du véhicule éventuel pour former une combinaison;

l'application de la combinaison à une surface du substrat pour former un film;

le retrait de tous les composants volatils du film formé sur le substrat;

5 où le film formé sur la surface du substrat présente une résistance de feuille réduite.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les nanoparticules d'argent sont traitées par photofrittage.

3. Procédé selon la quelconque des revendications 1 ou 2
10 caractérisé en ce que le coélectrofilage comprend l'introduction du composant noyau d'encre d'argent et du composant enveloppe dans une buse coannulaire ayant une ouverture centrale et une ouverture annulaire périphérique, où le composant noyau d'encre d'argent est introduit dans l'ouverture centrale et le composant enveloppe est introduit dans
15 l'ouverture annulaire périphérique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que les nanoparticules d'argent présentent un rapport d'aspect (L/D) < 2.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1
20 à 4 caractérisé en ce que le composant noyau d'encre d'argent est introduit dans l'ouverture centrale à un débit de 0,1 à 3 µL/min et le composant enveloppe est introduit dans l'ouverture annulaire périphérique à un débit de 1 à 30 µL/min.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5
25 caractérisé en ce que la buse est réglée à une différence de potentiel électrique positive appliquée par rapport au substrat.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la buse est réglée à une différence de potentiel électrique positive appliquée par rapport à la cible de 3 à 50 kV.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

US 2010307792 A1 (ALLEMAND PIERRE-MARC [US] ET AL.)
09 décembre 2010 (2010-12-09)

EP 1944346 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP])
16 juillet 2008 (2008-07-16)

US 2012055013 A1 (FINN DAVID [IE])
08 mars 2012 (2012-03-08)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT