(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
22 mai 2014 (22.05.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/075994 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B41M 5/26 (2006.01) *B22F 3/105* (2006.01)
B22F 7/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/073327

(22) Date de dépôt international :
8 novembre 2013 (08.11.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1260854 14 novembre 2012 (14.11.2012) FR

(71) Déposants : **UNIVERSITÉ JEAN MONNET SAINT ETIENNE** [FR/FR]; Maison de l'Université, 10 rue Trèfilerie, F-42100 Saint Etienne (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **DESTOUCHES, Nathalie**; 17 rue Robert Kahn, F-42000 Saint Etienne (FR). **CRESPO-MONTEIRO, Nicolas**; Chapenas, F-43120 Monistrol-sur-Loire (FR).

(74) Mandataires : **COLOMBO, Michel** et al.; 310 avenue Berthelot, F-69008 Lyon (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR LASER-STRUCTURING A NANOPARTICLE NETWORK AND METHOD FOR MARKING A COLOURED PATTERN ON A SUPPORT

(54) Titre : PROCEDE DE STRUCTURATION PAR LASER D'UN RESEAU DE NANOPARTICULES ET PROCEDE D'INSCRIPTION D'UN MOTIF COLORE SUR UN SUPPORT

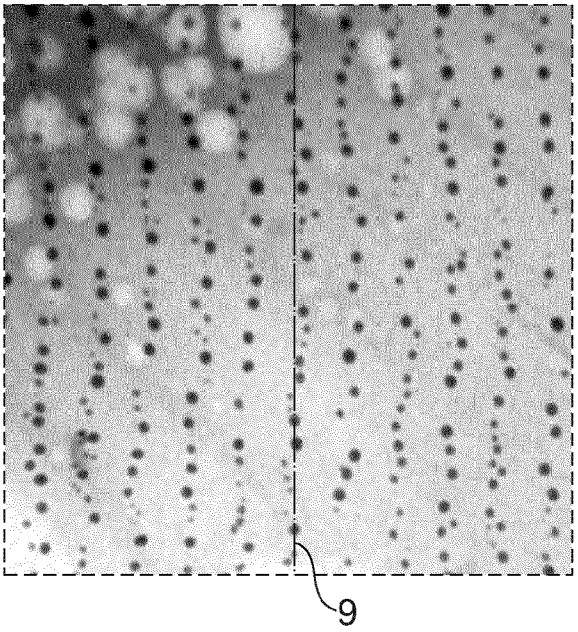


Fig. 3

(57) Abstract : The invention concerns a method for laser-structuring a nanoparticle network, comprising: a] providing (50) a support coated with a layer formed from an essentially inorganic material, b] incorporating (60), into the layer, precursors of nanoparticles giving the material of the layer the property of heating up when said layer is irradiated, for a period of time of less than 10 s, by a linearly polarised laser beam, c] irradiating (64) the layer, with the laser beam, in such a way as to: · transform the precursors of nanoparticles into nanoparticles, and make said nanoparticles grow, and · align the nanoparticles along parallel lines; the support being moved relative to the laser beam, during step c], at a speed of movement of between 50µm.s^{-1} and 5000µm.s-1.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de structuration par laser d'un réseau de nanoparticules, comportant: a] la fourniture (50) d'un support revêtu d'une couche formée d'un matériau essentiellement inorganique,

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/075994 A1

TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

b] l'incorporation (60), dans la couche, de précurseurs de nanoparticules conférant au matériau de la couche la propriété de s'échauffer lorsque cette couche est irradiée, pendant une durée inférieure à 10 s, par un rayonnement laser polarisé linéairement, c] l'irradiation (64) de la couche, par le rayonnement laser, de manière à : · transformer les précurseurs de nanoparticules en nanoparticules, et faire croître ces nanoparticules, et · aligner les nanoparticules le long de lignes parallèles; le support étant déplacé par rapport au rayonnement laser, lors de l'étape c], avec une vitesse de déplacement comprise entre $50\mu m.s^{-1}$ et $5000\mu m.s^{-1}$.

PROCÉDÉ DE STRUCTURATION PAR LASER D'UN RÉSEAU DE NANOPARTICULES ET PROCÉDÉ D'INSCRIPTION D'UN MOTIF COLORÉ SUR UN SUPPORT

[001] L'invention concerne un procédé pour structurer un réseau de nanoparticules. L'invention concerne également un procédé pour inscrire, de manière permanente, un motif coloré sur un support.

[002] Il est intéressant de former des lignes parallèles de nanoparticules en surface d'un support. Une telle structuration permet, par exemple, de modifier des propriétés optiques du support, pour obtenir un effet dichroïque.

[003] Dans cette description, un objet est dit présenter un effet dichroïque s'il présente :

-un premier spectre optique, lorsque cet objet est observé avec un premier rayonnement lumineux possédant une polarisation optique linéaire ;

-un second spectre optique, distinct du premier spectre optique, lorsque cet objet est observé, dans les mêmes conditions, avec un second rayonnement lumineux, identique au premier rayonnement lumineux sauf qu'il possède une polarisation optique linéaire, différente de la polarisation optique du premier rayonnement. Le terme de spectre optique désigne un spectre choisi dans le groupe composé des spectres électromagnétiques de transmission, de réflexion ou de diffusion.

[004] Par exemple, il est connu que l'on peut conférer à un objet un effet dichroïque en disposant à sa surface des nanoparticules métalliques d'une façon spécifique. Notamment, ces nanoparticules doivent être spatialement arrangées de façon à former des lignes, afin de favoriser l'apparition d'un couplage électromagnétique entre les nanoparticules, modifiant ainsi l'effet de résonance de plasmons de surface dû à la présence de ces nanoparticules métalliques en l'absence d'arrangement spatial spécifique. Un exemple en est décrit dans le document de D. Babonneau et al., « Tunable plasmonic dichroism of Au self-aligned on rippled Al_2O_3 films », Euro Physics Letters, vol. 93, 2011. Ce document décrit un procédé d'insertion des nanoparticules dans des rides préalablement formées à la surface d'un objet, pour former des lignes de nanoparticules. Ce procédé présente plusieurs inconvénients. La périodicité de l'espacement des lignes dépend de la périodicité de l'espacement des rides, qui est difficilement contrôlable. De plus, le procédé nécessite de former des rides de dimensions adéquates en surface de l'objet, ce qui peut compliquer la mise en œuvre du procédé.

[005] De l'état de la technique est également connu du brevet FR 2938679 B1. Ce brevet vise à résoudre un problème technique différent de la présente invention. En effet, ce brevet décrit un procédé d'écriture d'un motif sur un objet. Ce motif est effaçable par irradiation avec un rayonnement de lumière visible, mais ne présente pas d'effet dichroïque. En particulier, des paramètres de cette irradiation (tels que

l'intensité ou la durée d'exposition) ne permettent pas d'obtenir une organisation des nanoparticules donnant lieu à des propriétés dichroïques, mais uniquement une distribution homogène et isotrope de nanoparticules au sein de motifs aléatoires définissant une texturation sur la surface du matériau.

[006] De l'état de la technique est également connu de l'article de A . Stalmashonak et al., « Metal-glass nanocomposite for optical storage of information », Applied Physics Letters, vol. 99, p. 201904, 2011. Cet article décrit un procédé pour conférer un effet dichroïque à un verre sodo-calcique dans lequel des ions argent ont été introduits par échange ionique. Ce procédé comporte la formation de nanoparticules sur un support, en vue du marquage permanent de couleurs sur ce support. Ce procédé obtient un effet dichroïque en modifiant la forme des nanoparticules et sans former des lignes de nanoparticules. De plus, ce support ne présente pas de propriétés dichroïques en réflexion optique, mais uniquement en transmission optique.

[007] De l'état de la technique est également connu des documents suivants :

- A. Nahal et al, « Photothermal-induced dichroism and micro-cluster formation in Ag+-doped glasses », Applied Physics B, vol. 79, p. 513-518, juillet 2004 ;
- N. Crespo-Monteiro et al, « Role of silver nanoparticles in the laser-induced reversible colour-marking and controlled crystallization of mesoporous titania films », Proceedings of SPIE vol. 8096, 6 septembre 2011 ;
- N. Crespo-Monteiro et al, « Reversible and irreversible laser microinscription on silver-containing mesoporous titania films », Advanced Materials, vol. 22, juin 2010 ;
- A. Nahal et al, « Linear dichroism, produced by thermo-electric alignement of silver nanopaticles on the surface of ion-exchanged glass », Applied Surface Science, vol. 255, juin 2009 ;
- Kiesow et al, « Generation of wavelength-dependent, periodic line pattern in metal nanoparticle-containing polymer films by femtosecond laser irradiation », Applied Physics Letters, vol. 86, avril 2005 ;
- Kaempfe et al, « Formation of metal particle nanowires induced by ultrashort laser pulses », Applied Physics Letters, vol. 79, septembre 2001.

[008] Il existe donc un besoin pour un procédé de structuration par laser de nanoparticules sur un support, permettant d'obtenir, de manière contrôlée et avec une mise en œuvre simplifiée, une répartition spatiale des nanoparticules de manière à former des lignes espacées périodiquement sur le support et protégées de l'extérieur par un film essentiellement inorganique.

[009] L'invention concerne donc un procédé de structuration par laser d'un réseau de nanoparticules conforme à la revendication 1.

[0010] L'irradiation, à l'aide du rayonnement laser, de la couche comportant les nanoparticules ou les précurseurs de nanoparticules, en choisissant, tel que décrit ci-dessus, l'intensité et la durée d'irradiation, conduit à un échauffement de la couche

irradiée. Dans le cas où ce sont des précurseurs de nanoparticules qui sont présents dans la couche, l'irradiation conduit aussi à la transformation de ces précurseurs en nanoparticules. Le déposant a découvert que, dans ces conditions, l'irradiation résulte en un arrangement des nanoparticules, le long de lignes parallèles et régulièrement espacées, au niveau de l'interface entre le support et la couche irradiée. Dans l'état actuel des connaissances du déposant, les explications des mécanismes physiques qui provoquent l'alignement des nanoparticules ne sont pas encore certaines. De plus, le déposant a constaté qu'en modifiant des paramètres du rayonnement, comme par exemple sa longueur d'onde, l'espacement entre les lignes ou la taille moyenne des particules pouvaient être ajustés. Ainsi, le procédé permet une structuration des nanoparticules de manière simplifiée, fiable et contrôlable.

[0011] Les modes de réalisation de l'invention peuvent présenter une ou plusieurs des caractéristiques des revendications 2 à 7.

[0012] Ces modes de réalisation présentent en outre les avantages suivants :

-la nature métallique des nanoparticules et leur position au niveau de l'interface entre le support et la couche, combinée à la transparence d'au moins l'un ou l'autre de la couche ou du support, permet d'observer l'effet dichroïque dû à l'organisation anisotrope des nanoparticules;

-la rugosité réduite du support revêtu par la couche transparente permet de bénéficier de propriétés dichroïques spécifiques en réflexion spéculaire. Ces propriétés sont notamment rendues possibles par le fait que les nanoparticules, à l'issue de l'étape c], sont essentiellement au niveau de l'interface entre le support et la couche ;

-l'utilisation d'un matériau poreux facilite l'incorporation des précurseurs de nanoparticules dans ce matériau, ce qui simplifie le procédé.

[0013] Selon un autre aspect, l'invention concerne également un procédé d'inscription permanente, sur un support, d'un premier et d'un second motifs présentant des effets dichroïques différents, au moyen d'un procédé de structuration par laser d'un réseau de nanoparticules conforme à la revendication 8.

[0014] Les modes de réalisation de l'invention peuvent présenter les caractéristiques de la revendication 9.

[0015] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif et faite en se référant aux dessins sur lesquels :

-la figure 1 est une illustration schématique d'une pluralité de motifs colorés inscrits par laser sur un support ;

-la figure 2 est une illustration schématique représentant, de manière très simplifiée et suivant une vue du dessus, un agrandissement d'une portion d'un motif coloré de la figure 1 ;

-la figure 3 est un cliché de microscopie électronique en transmission à champ sombre annulaire à angle élevé (« Scanning-Tunneling Electron Microscope – High

Angle Annular Dark Field » en langue anglaise) illustrant plus en détail et suivant une vue du dessus, un agrandissement d'une portion d'un motif coloré de la figure 1.

-la figure 4 est une illustration schématique, suivant une vue en coupe transversale, du support de la figure 1 ;

-les figures 5A, 5B et 5C illustrent schématiquement les différences de couleur apparente que présente un motif coloré de la figure 1, suivant la direction de polarisation de la lumière avec laquelle ce motif est observé en réflexion diffuse;

-la figure 6 est un organigramme d'un procédé d'inscription des motifs de la figure 1 ;

-les figures 7 et 8 illustrent schématiquement le support de la figure 3 pendant des étapes du procédé de la figure 5.

[0016] Dans ces figures, les mêmes références sont utilisées pour désigner les mêmes éléments.

[0017] Dans la suite de cette description, les caractéristiques et fonctions bien connues de l'homme du métier ne sont pas décrites en détails.

[0018] La figure 1 représente un ensemble 2 de motifs colorés inscrits, de manière permanente, sur une surface d'un objet 4. Pour simplifier la figure 1, seuls des motifs 5 et 7 portent une référence et seul le motif 5 sera décrit en détail par la suite. Sauf précision contraire, tout ce qui est dit en référence au motif 5 s'applique également aux autres motifs de l'ensemble 2. Par inscription permanente du motif 5, on entend que ce motif 5 est apte à rester inscrit sur l'objet 4 pendant une durée supérieure à plusieurs mois ou à plusieurs années et, de préférence, supérieure à plusieurs dizaines d'années. En particulier, ce motif 5 n'est pas effaçable par illumination sous une lumière visible ou ultra-violette. Ce motif 5 présente en outre une résistance accrue à des dégradations de la surface de l'objet 4, telle qu'une abrasion mécanique ou une attaque chimique, ces dégradations ne détruisant cependant pas l'objet 4.

[0019] Par motif coloré, on entend que de la lumière transmise, réfléchie ou diffusée par ce motif, en réponse à un éclairement électromagnétique, présente un spectre optique spécifique. Pour simplifier, dans cette description, on considère que le motif est destiné à être observé en lumière visible. Par lumière visible, on désigne ici un rayonnement lumineux dont les longueurs d'onde sont comprises entre 350nm et 780nm. Ainsi, dans la suite de la description, et sauf précision contraire, le terme de couleur sera employé pour désigner les propriétés du spectre de longueurs d'onde que présente le motif. Il est connu qu'une même couleur peut être obtenue avec différents spectres de longueurs d'onde. Toutefois, ici, pour simplifier, on considère qu'à une couleur donnée correspond un et un seul spectre optique.

[0020] Dans cet exemple, le motif 5 présente une forme carrée, de côté égal à 2,5mm. Ce motif 5 n'occupe pas toute la surface de l'objet 4. Dans cet exemple, l'objet 4 présente une forme plane s'étendant dans un plan horizontal.

[0021] Un tel motif coloré, inscrit de manière permanente en surface de l'objet 4, n'est pas obtenu à partir de pigments, mais grâce à la présence, sur cette surface, de

nanoparticules métalliques aptes à engendrer des phénomènes de résonance de plasmons de surface. Ainsi, le motif 5 comporte une pluralité de nanoparticules métalliques, réparties sur la surface de ce motif 5.

[0022] Avantageusement, ce motif 5 présente également un effet dichroïque en transmission optique, en réflexion spéculaire optique et en réflexion diffuse optique. Ainsi, la couleur apparente de ce motif 5 dépend de la polarisation optique avec laquelle ce motif 5 est éclairé ou observé.

[0023] Les figures 2 et 3 décrivent plus en détail la disposition des nanoparticules du motif 5. Pour plus de clarté, les couleurs de la figure 3 ont été inversées. Dans la portion de l'objet 4 sur laquelle est formé le motif 5, ces nanoparticules sont disposées, dans le plan horizontal, de manière à former une pluralité de lignes essentiellement parallèles les unes aux autres et espacées périodiquement. Par exemple, le nombre de ces lignes est supérieur à plusieurs centaines. Pour simplifier, seules deux lignes 6, 8, immédiatement voisines l'une de l'autre, sont représentées sur la figure 2. Ces lignes 6 et 8 étant ici statistiquement identiques, seule la ligne 6 sera décrite en détail. La ligne 6 s'étend dans le plan horizontal. Deux lignes immédiatement voisines l'une de l'autre sont séparées l'une de l'autre d'une distance égale, à 2 % près ou à 5 % près, à une valeur d'espacement L. Cette distance est définie comme étant la plus petite distance, mesurée dans le plan horizontal, séparant deux lignes immédiatement voisines l'une de l'autre. Cette valeur L est ici strictement inférieure à la longueur d'onde du rayonnement laser utilisé pour former les lignes. Cette valeur L est avantageusement comprise entre 150 nm et 800nm. Ici, la valeur L est comprise entre 260nm et 440nm.

[0024] Pour simplifier la figure 2, les nanoparticules sont dessinées à l'identique. Seules des nanoparticules 10 et 12 de la ligne 6, immédiatement voisines l'une de l'autre, portent une référence numérique. Par la suite, dans le reste de la description, la référence 10 est aussi utilisée pour référencer les nanoparticules des lignes du motif 5. Dans cet exemple, les nanoparticules présentent une forme essentiellement sphérique. Les diamètres des nanoparticules d'une ligne donnée présentent une distribution statistique identique ou très proche de celle des autres lignes. Par « très proche », on entend que le diamètre moyen varie d'une ligne à l'autre de moins de 10 % ou de 5 %. On désigne par D le diamètre moyen des nanoparticules de cette ligne 6. Ce diamètre D est ici supérieur ou égal à 10nm ou à 25nm et inférieur ou égal à 200nm ou à 400nm. Le diamètre d'une nanoparticule est ici défini comme étant le diamètre maximal de cette nanoparticule parmi tous les diamètres mesurés dans des plans de coupe de la nanoparticule parallèles au plan horizontal. Ici, les nanoparticules formant la ligne 6 sont essentiellement alignées le long de et de part et d'autre d'une droite 9 du plan horizontal. Plus exactement, les nanoparticules formant la ligne 6 sont typiquement éloignées de cette droite 9 d'au plus deux fois le diamètre moyen D. Plus de 80 % ou de 90 % ou de 95 % des nanoparticules de la

ligne 6 sont ici entièrement comprises dans une zone s'étendant le long de cette droite 9, symétriquement de part et d'autre de la droite 9 avec une largeur égale à 2*D. Les nanoparticules 10 et 12 sont, en moyenne, séparées les unes des autres par une distance W qui est de l'ordre de grandeur du diamètre moyen D. Cette distance W est ici supérieure à 10nm et inférieure à 250nm. Ces nanoparticules sont ici réalisées dans un métal noble, tel que de l'argent ou de l'or.

[0025] Le motif 5 est ainsi défini à la surface de l'objet 4 en disposant les nanoparticules 10 de façon à former les lignes 6 et 8. Cette organisation des nanoparticules 10 permet au motif 5 de présenter un effet dichroïque. Ainsi, lorsqu'il est éclairé par de la lumière visible, ce motif 5 présente, en réflexion spéculaire, en réflexion diffuse et en transmission, dans le domaine du visible, une couleur apparente qui dépend de la polarisation de la lumière avec laquelle il est éclairé. Cette couleur apparente dépend en outre des valeurs de D et de W.

[0026] La figure 4 représente plus en détail le motif 5. Un support 14 est recouvert d'une couche 16 comportant les nanoparticules 10. Ici, la surface de l'objet 4 est formée par le support 14.

[0027] Le support 14 est apte à être recouvert par la couche 16. Ici, le support 14 est un support rigide, s'étendant dans le plan horizontal. Avantageusement, les propriétés mécaniques et structurelles du support 14 ne sont pas altérées lorsque ce support 14 est porté à une température comprise entre 340°C et 400°C. Par exemple, le support 14 est une couche de verre sodo-calcique. Ce support présente ici une épaisseur supérieure ou égale à 0,5mm ou à 1mm.

[0028] La couche 16 est formée d'un matériau essentiellement inorganique. Dans cet exemple, la couche 16 est transparente pour des rayonnements dont la longueur d'onde correspond à la lumière visible, de manière à permettre l'observation de l'effet dichroïque en réflexion optique. La couche 16 est ici une couche de dioxyde de titane nanocristallisée. Cette couche 16 présente ici une épaisseur supérieure ou égale à 50nm ou à 100nm. Cette épaisseur est, par exemple, inférieure ou égale à 100µm ou à 10µm ou à 1µm et, de préférence, inférieure ou égale à 500nm. C'est une condition nécessaire pour obtenir des interférences en lumière blanche en réflexion spéculaire et ainsi un effet de lustre coloré. Cet effet de lustre coloré sera décrit plus en détail dans ce qui suit.

[0029] Les nanoparticules 10 se situent au niveau de l'interface entre le support 14 et la couche 16. Par exemple, plus de 90 % des nanoparticules 10 sont situées dans les 50 % d'épaisseur de la couche 16 qui se trouvent au plus près de l'interface entre le support 14 et la couche 16. Les nanoparticules 10 peuvent être partiellement comprises dans le support 14.

[0030] Avantageusement, pour que le motif 5 présente l'effet dichroïque visible en transmission optique, le support 14 est transparent, pour permettre la transmission de lumière au travers de l'objet 4.

[0031] Avantageusement, le support 14 présente une rugosité de surface (« surface roughness » en langue anglaise) inférieure à la longueur d'onde de la lumière avec laquelle on souhaite observer un effet dichroïque. Ici, cette rugosité de surface est inférieure ou égale à 200nm et, de préférence, inférieure ou égale à 50nm ou à 20nm. Dans cette description, la rugosité d'une surface colorée est définie comme la rugosité RMS (« root mean square » en langue anglaise) de cette surface. Cette rugosité confère au support 14 la capacité de réfléchir un flux lumineux au moins dix fois plus important dans la direction spéculaire que dans la direction non spéculaire. Dans ce cas, la combinaison des propriétés optiques de la couche 16 et des particules 10, confère au motif 5 un effet dit de « lustre coloré » (encore appelé « éclat coloré »), c'est-à-dire que la lumière réfléchie par le motif 5, dans une direction de réflexion spéculaire, présente une couleur différente de la lumière réfléchie par ce motif 5 selon une direction non spéculaire.

[0032] Les figures 5A, 5B et 5C illustrent un exemple de l'effet dichroïque du motif 5. Dans cet exemple, seul l'effet dichroïque en réflexion diffuse est considéré. Cet effet dichroïque se manifeste par une différence de couleur apparente du motif 5 lorsque ce motif 5 est éclairé par, successivement, des lumières présentant des polarisations optiques linéaires différentes et observé selon une même direction. Ici, la lumière éclairant le motif 5 est polychromatique et ses composantes spectrales sont comprises dans la gamme des longueurs d'onde correspondant à la lumière visible. Cette lumière est ici de la lumière blanche. Dans un premier cas (figure 5A), le motif 5 est éclairé par de la lumière blanche non polarisée. Le motif 5 présente alors, en réflexion diffuse, une première couleur 20. Dans un second cas (figure 5B), le motif 5 est éclairé par de la lumière blanche présentant une polarisation linéaire orientée suivant une première direction, par exemple parallèle aux lignes de nanoparticules, symbolisée par la flèche 22. Le motif 5 présente alors, en réflexion diffuse, une couleur 24, différente de la couleur 20. Dans un troisième cas (figure 5C), le motif 5 est éclairé par de la lumière blanche présentant une polarisation linéaire orientée suivant une seconde direction, par exemple perpendiculaire à la première direction, symbolisée par la flèche 26, orthogonale à la direction 24. Le motif 5 présente alors, en réflexion diffuse, une couleur 28 différente des couleurs 20 et 24.

[0033] Un exemple d'un procédé pour inscrire le motif 5 sur l'objet 4 va maintenant être décrit, en référence à l'organigramme de la figure 6 et à l'aide des figures 1 à 4, 7 et 8.

[0034] Ce procédé comporte la structuration, par laser, de nanoparticules 10 pour former des lignes 6 et 8.

[0035] A cet effet, lors d'une étape 50, le support 14 est fourni, revêtu d'une couche 54 (figure 7) d'un matériau essentiellement inorganique apte à former la couche 16 après irradiation par un rayonnement laser. Le support 14 forme ici l'objet 4.

[0036] La couche 54 est notamment apte à cristalliser localement, en réponse à un échauffement induit au moyen d'une irradiation par un rayonnement laser. Cette couche 54 est notamment apte à former la couche 16 après cristallisation. Dans cet exemple, la couche 54 est transparente pour des rayonnements dont la longueur d'onde correspond à la longueur d'onde du rayonnement laser utilisé pour l'irradiation qui sera décrite dans ce qui suit. Ici, la couche 54 est transparente pour la lumière visible. Cette couche présente ici une structure amorphe et comporte une pluralité de pores dont le diamètre est compris entre 1nm et 100nm. Par exemple, la couche 54 est une couche mésoporeuse de dioxyde de titane (TiO_2) à l'état amorphe. Cette couche 54 présente une épaisseur supérieure ou égale à 100nm. Cette couche 54 s'étend ici dans le plan horizontal.

[0037] L'étape 50 comporte une opération 56 de fourniture du support 14, puis une opération 58 de dépôt de la couche 54 sur le support 14.

[0038] Dans cet exemple, la couche 54 est élaborée par un procédé sol-gel. A cet effet, l'opération 58 comporte la préparation d'une solution de la manière suivante :

-la fourniture d'une quantité molaire N_0 (exprimée en mole) d'un précurseur de titane, par exemple du tétra-isopropoxide de titane (TTIP) ;

-l'ajout, au précurseur de titane, de $0,5*N_0$ mole d'acétylacétone (AcAc) puis de $0,015*N_0$ mole d'acide chloridrique (HCl) ;

-l'ajout d'une quantité de $0,025*N_0$ mole d'un copolymère tribloc, par exemple le copolymère tribloc commercialisé par la société BASF sous la référence « Pluronic P-123 », préalablement dissoute dans $28,5*N_0$ mole d'éthanol ;

-l'ajout de $29,97*N_0$ mol d'eau ultra-pure, le mélange de ces produits formant la solution.

[0039] La quantité N_0 est choisie en fonction du volume de la couche 54 devant revêtir le support 14. Par exemple, N_0 est supérieure ou égale à 1 mol.

[0040] La solution ainsi formée est ensuite déposée sur le support 14, au moyen d'un procédé dit de trempage-retrait (« dip coating » en langue anglaise), pour former des films dits « hybrides organiques-inorganiques ». Par « hybride organique-inorganique », on désigne un matériau composite qui comporte deux composants distincts qui sont de nature, respectivement, organique et inorganique. Le support 14 est ainsi immergé dans la solution, puis retiré avec une vitesse de tirage comprise entre $10mm.min^{-1}$ et $100mm.min^{-1}$, en présence d'un taux d'humidité ambiante compris entre 20% et 80% et, de préférence, compris entre 40% et 50%. Ces films hybrides sont ensuite chauffés, afin de calciner le copolymère présent dans ces films. Par exemple, ces films sont portés à une température de 340°C pendant une durée de 4h. A l'issue de l'opération 58, la couche 54 est formée sur le support 14.

[0041] Puis, lors d'une étape 60 (figure 6), des précurseurs de nanoparticules 62 (figure 8) sont incorporés dans la couche 54. Ces précurseurs 62 sont aptes à former les nanoparticules 10 lorsque la couche 54 est irradiée par un rayonnement laser

polarisé linéairement. Ces précurseurs 62 (et, le cas échéant, ces nanoparticules 10) confèrent notamment à la couche 54 la propriété de s'échauffer lorsqu'elle est irradiée, pendant une durée inférieure à 10 s, par un rayonnement laser polarisé linéairement, présentant une intensité supérieure ou égale à $1kW.cm^{-2}$. Ces nanoparticules ou précurseurs 62 sont ici répartis de manière homogène et aléatoire dans la couche 54.

[0042] Dans cet exemple, l'étape 60 est réalisée en incorporant les précurseurs 62 dans la couche 54 par imprégnation de la couche 54 avec une solution aqueuse comportant les précurseurs 62, de façon à ce que ces précurseurs 62 remplissent les pores de la couche 54.

[0043] Ici, les précurseurs 62 comportent des cations métalliques d'une même espèce chimique. Les nanoparticules 10 formées à partir de ces précurseurs 62 sont donc des nanoparticules métalliques. De préférence, ces cations métalliques sont choisis dans le groupe composé des cations des métaux nobles. Dans cet exemple, les précurseurs 62 comportent une solution aqueuse de nitrate d'argent. Les cations métalliques sont des ions argent Ag^+ ou des complexes d'argent comme le composé chimique de formule $[Ag(NH_3)_2]^+NO_3^-$; les nanoparticules 10 sont donc formées d'argent métallique.

[0044] L'imprégnation de la couche 54 est ainsi réalisée de la manière suivante :

-d'abord, en préparant une solution aqueuse, par mélange de sels de nitrate d'argent dans de l'éthanol dilué dans de l'eau avec une concentration supérieure ou égale à $0,5\ mol.l^{-1}$ ou à $1,5\ mol.l^{-1}$ ou à $3\ mol.l^{-1}$, puis par ajout d'ammoniaque ($NH_4^+{}_{aq}$ + $HO^-{}_{aq}$) dans cette solution, de telle sorte que la concentration molaire en ions argent dans la solution soit supérieure à $0,5\ mol.l^{-1}$ ou à $1\ mol.l^{-1}$ et, de préférence, à $1,5mol.l^{-1}$;

-puis, en immergeant le support 14 revêtu de la couche 54 dans cette solution pendant une durée supérieure ou égale à 30 minutes.

[0045] Dans cet exemple, la concentration atomique, dans la couche 54, des précurseurs 62 est suffisante pour que, à l'issue de l'irradiation, la distance W soit de l'ordre de grandeur du diamètre D de ces nanoparticules dans un plan parallèle aux lignes. Ici, la concentration atomique, dans la couche 54, de l'élément argent est supérieure à 0,01 fois ou à 0,1 fois la concentration atomique de l'élément titane dans la couche 54. Le rapport de ces concentrations atomiques peut être déterminé expérimentalement, par exemple au moyen de techniques d'analyse élémentaires, telles que la technique dite de « microsonde de Castaing » (« electron probe microanalysis » en langue anglaise).

[0046] Ensuite, lors d'une étape 64, la couche 54 est irradiée par un rayonnement laser polarisé linéairement, pour obtenir les nanoparticules 10 disposées le long des lignes 6, 8. Ici, seule une portion de la couche 54, correspondant à l'emplacement du motif 5, est irradiée.

[0047] A cet effet, cette étape 64 comporte ici :

-une opération 66 de calibration de paramètres physiques du rayonnement laser et de l'irradiation, afin que le motif 5 présente une couleur spécifique, puis
-une opération 68 d'application du rayonnement laser sur la couche 54.

[0048] Les paramètres physiques du rayonnement calibrés lors de l'opération 66 sont choisis dans le groupe composé de l'intensité, de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence du rayonnement par rapport à la normale au support, et de la direction de la polarisation optique du rayonnement laser. Les paramètres de l'irradiation comportent notamment la durée d'irradiation de la couche 54 par le rayonnement laser. Une modification d'un ou plusieurs de ces paramètres entraîne une modification de la valeur L de l'espacement des lignes 6, 8, de D et de W.

[0049] Dans cet exemple, le rayonnement laser est généré, de manière continue, par une source laser argon-krypton. Ce rayonnement laser est réglé de façon à présenter :
-une longueur d'onde ici comprise dans le domaine de la lumière visible et, de préférence, égale à 488nm,
-une intensité supérieure ou égale à $1kW.cm^{-2}$ ou à $5kW.cm^{-2}$ et, de préférence, supérieure ou égale à $10kW.cm^{-2}$;
-un angle d'incidence nul par rapport à une direction perpendiculaire à la surface de la couche 54 irradiée.

[0050] La durée d'irradiation est inférieure à 10s ou à 1s ou à 10^{-1}s et, de préférence, inférieure à $5*10^{-2}$ s. La durée d'irradiation est ici comprise entre $4,5*10^{-3}$s et $2*10^{-1}$s et, de préférence, entre $5*10^{-3}$s et $5*10^{-2}$ s.

[0051] Lors de l'opération 68, la couche 54 est irradiée par le rayonnement laser. Dans cet exemple, cette irradiation permet :
-de transformer les précurseurs 62 en nanoparticules 10, et
-de provoquer la formation des lignes 6, 8.

[0052] La formation des nanoparticules 10 par transformation des précurseurs 62 en nanoparticules est ici obtenue par une réduction des précurseurs 62, déclenchée par l'irradiation. Ici, les cations Ag^+ sont réduits en atomes d'argent Ag, formant les nanoparticules 10.

[0053] D'autre part, l'irradiation conduit à l'absorption, par des précurseurs 62, d'une partie du rayonnement laser. Cette absorption conduit à un échauffement de la couche 54. Le déposant estime que c'est cet échauffement de la couche 54 qui, une fois dépassé un certain seuil, déclenche :
-la cristallisation d'une partie de la couche 54 pour former la couche 16, et
-la croissance des nanoparticules 10 et un alignement spontané de ces nanoparticules 10.

[0054] Dans cet exemple, les précurseurs 62 comportent, en plus des cations métalliques, une pluralité de petites nanoparticules métalliques, formées

spontanément à partir d'une partie de ces cations métalliques. Ces petites nanoparticules sont aptes à absorber une partie du rayonnement laser. Ces petites nanoparticules présentent un diamètre moyen inférieur ou égal à 5nm ou à 3nm. Ces petites nanoparticules sont formées dans un même matériau que les nanoparticules 10, mais sont distinctes de ces nanoparticules 10, notamment, du fait de leur diamètre moyen inférieur à celui des nanoparticules 10, mais aussi de leur agencement spatial homogène et désordonné dans la couche 54. Il n'y a, notamment, aucun effet dichroïque associé à la présence de ces petites nanoparticules.

[0055] Lors de l'irradiation, les nanoparticules 10 sont générées vers l'interface entre le support 14 et la couche 54 de sorte à former ces lignes 6 et 8. Ici, des amas de précurseurs 62 peuvent également, selon leurs conditions d'exposition au rayonnement laser, croître ou décroître en volume en réponse à l'irradiation. Toutefois, dans l'état actuel des connaissances du déposant, l'explication des mécanismes physiques qui provoquent l'alignement des nanoparticules n'est pas encore certaine.

[0056] Il en résulte une organisation spontanée des nanoparticules 10 qui forment les lignes 6 et 8, au niveau de l'interface entre le support 14 et la couche 16. La direction dans laquelle se forment les lignes 6 et 8 correspond à la direction d'orientation de la polarisation du rayonnement laser.

[0057] Avantageusement, le rayonnement laser est focalisé sur la couche 54 de manière à former un faisceau présentant un diamètre supérieur ou égal à 1 µm ou à 5µm ou à 10µm. Ici, le rayonnement laser est focalisé à l'aide d'un objectif possédant un grossissement x10.

[0058] Dans cet exemple, le motif 5 présente une superficie supérieure à la superficie directement éclairée par le faisceau. Aussi, l'objet 4 doit être déplacé par rapport au faisceau pour éclairer successivement différentes portions de la couche 54, de façon à former l'intégralité du motif 5. Par exemple, l'objet 4 est déplacé par rapport au faisceau selon une direction de déplacement qui est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau. Ce déplacement est ici réalisé horizontalement. Dans cet exemple, pour réduire la durée du procédé d'inscription, seule une partie de la couche 54 est irradiée pour y structurer les nanoparticules 10. Plus exactement, l'objet 4 est déplacé, de façon à former une pluralité de bandes distinctes, espacées les unes des autres et essentiellement parallèles entre elles. Dans chacune de ces bandes, les nanoparticules 10 forment, après irradiation, les lignes 6 et 8. Ces bandes sont ici réalisées dans des mêmes conditions expérimentales et, notamment, avec des paramètres physiques du rayonnement identiques. Chacune de ces bandes constitue ainsi un motif coloré présentant les mêmes propriétés que le motif 5. La réunion de ces bandes forme ainsi le motif 5.

[0059] La distance d'espacement entre ces bandes est ici choisie pour que les bandes soient contiguës. La largeur des bandes peut être ajustée en modifiant la focalisation du laser. Cette largeur est choisie en fonction du pouvoir de résolution optique du récepteur optique auquel la visualisation du motif 5 est destinée, de façon à ce que les bandes ne soient pas perceptibles par ce récepteur optique. Par exemple, la distance peut être choisie pour que le motif 5 soit visible par un être humain emmétrope non muni d'instrument optique. Ici, la distance entre deux bandes consécutives est choisie inférieure ou égale à 50µm ou à 25µm et, de préférence, inférieure ou égale à 20µm. Ici, les bandes sont espacées deux à deux par une même distance.

[0060] La vitesse de déplacement de l'objet 4 est déterminée par la durée d'irradiation choisie lors de l'opération 66. Ici, cette vitesse de déplacement est comprise entre 50µm.s^{-1} et 5000µm.s^{-1}.

[0061] Par exemple, les paramètres suivants sont choisis pour former le motif 5 :
-vitesse de déplacement : 1000µm.s^{-1},
-intensité : 196kW.cm^{-2},
-largeur de la bande : 18µm,
-espacement entre deux bandes consécutives : 18µm.

[0062] Avantageusement, lors d'une étape 70, le motif 7 de l'ensemble 2 (figure 1) est inscrit sur l'objet 4. Cette étape 70 comporte des opérations 72 et 74, respectivement, identiques aux opérations 66 et 68, sauf que :
-lors de l'opération 72, au moins un des paramètres du rayonnement laser ou de l'irradiation est modifié, de manière à ce que les paramètres du rayonnement et de l'irradiation utilisés lors de l'opération 74 soient différents de ceux utilisés lors de l'opération 68 pour former le motif 5 ;
-lors de l'opération 74, le rayonnement laser irradie un emplacement de la couche 54 distinct de l'emplacement irradié lors de l'opération 68 pour former le motif 5.

[0063] La vitesse de déplacement de l'objet 4 par rapport au faisceau lors de l'étape 70 peut également être différente de la vitesse de déplacement lors de l'étape 60, tout en restant comprise entre 50µm.s^{-1} et 5000µm.s^{-1}. Par exemple, les paramètres suivants sont choisis pour former le motif 7 :
-vitesse de déplacement : 700µm.s^{-1},
-intensité : 196kW.cm^{-2},
-largeur de la bande : 18µm,
-espacement entre deux bandes consécutives : 18µm.

[0064] Ainsi, le motif 7 présente une couleur distincte du motif 5.

[0065] De nombreux autres modes de réalisation sont possibles.

[0066] En variante, le motif 5 ne présente pas d'effet de lustre coloré. Dans ce cas, la rugosité du support 14 présente une valeur supérieure à la longueur d'onde à laquelle on souhaite observer un effet dichroïque.

[0067] L'objet 4 ne présente pas forcément une forme plane. Par exemple, l'objet 4 présente une forme courbée.

[0068] Le motif 5 peut ne pas présenter d'effet dichroïque en transmission. Dans ce cas, au moins l'un ou l'autre du support 14 ou de la couche 16 n'est pas transparent.

[0069] La droite 9 n'est pas forcément rectiligne. En variante, la droite 9 présente une courbure non nulle et ne possède aucun point d'inflexion. Dans ce cas, la ligne 6 présente une courbure.

[0070] Pour simplifier, les nanoparticules 10 ont été décrites comme étant de forme sphérique. En réalité, ces nanoparticules 10 peuvent différer les unes des autres par leur forme et notamment peuvent présenter une forme autre que sphérique, telle qu'une forme d'ellipsoïde. Lorsque ces nanoparticules 10 ne sont pas sphériques, le diamètre d'une nanoparticule est remplacé, par exemple, par le diamètre de Féret ou le diamètre hydraulique de cette nanoparticule.

[0071] Les nanoparticules 10 peuvent être formées d'un alliage de différents métaux dans la même zone, par exemple d'or et d'argent.

[0072] Les nanoparticules 10 ne sont pas forcément réalisées dans un métal noble. Par exemple, les nanoparticules 10 sont formées à base de cobalt.

[0073] Le support 14 n'est pas forcément rigide et peut être formé d'un matériau souple. Ainsi, le support 14 peut être réalisé dans un autre matériau que le verre. Par exemple, le support 14 est une céramique ou un métal ou encore comporte un matériau organique, tel que du plastique. De préférence, le matériau formant le support 14 est choisi de sorte à ce que ses propriétés structurelles ne soient pas dégradées lors du chauffage destiné à calciner le copolymère. En effet, certains matériaux, comme les matériaux organiques, risquent d'être dégradés s'ils sont portés à une température de plusieurs centaines de degrés Celsius. Alternativement, le chauffage est remplacé par un recuit rapide réalisé au moyen d'un four à recuit rapide (« rapid thermal annealing » en langue anglaise) par exposition à un rayonnement infra-rouge pendant une durée inférieure à 10 secondes ou à 1 minute ou à 5 minutes. Dans ce cas, le matériau organique présent dans la couche est formé d'un matériau absorbant les rayonnements infra-rouges. Ainsi, la couche 54 peut être formée sans endommager les matériaux organiques du support 14.

[0074] Le support 14 peut être formé de plusieurs couches.

[0075] En variante, la couche 54 est recouverte d'une couche de protection, de préférence transparente. La couche 16 peut également être recouverte d'une telle couche de protection.

[0076] Le procédé de formation de la couche 54 de TiO_2 peut être différent. Par exemple, la couche 54 est déposée par procédé jet d'encre ou par centrifugation.

[0077] En variante, la couche 54 de TiO_2 n'est pas poreuse. Le procédé d'élaboration de cette couche 54 est alors modifié pour permettre l'incorporation des précurseurs 62 lors de l'élaboration de cette couche 54. Par exemple, le support 14

est revêtu d'un matériau hybride comportant un précurseur de titane et un matériau organique apte à s'auto-organiser. Les précurseurs 62 sont ainsi incorporés directement dans ce matériau hybride. Dans ce cas, l'opération 58 et l'étape 60 sont réalisées simultanément. Par exemple, ce matériau hybride est réalisé suivant un procédé identique au procédé décrit en référence à l'opération 58, sauf que :

- une quantité molaire 0,2 N_0 de nitrate d'argent $AgNO_3$ est incorporé dans la solution après 4h d'agitation de la solution,
-la calcination de la couche déposée est omise.

[0078] La couche 54 peut être réalisée dans un matériau différent du TiO_2. Par exemple, la couche 54 est réalisée en oxyde de zinc ZnO.

[0079] La couche 54 n'est pas forcément amorphe, mais peut être réalisée dans un matériau présentant déjà, au moins dans une partie de son volume, des propriétés cristallines, par exemple une couche contenant des nanoparticules de TiO_2 cristallisée dans la phase anatase.

[0080] La solution de nitrate d'argent utilisée pour le remplissage des pores de la couche 54 peut présenter une composition différente. Par exemple, le nitrate d'argent peut être dissout dans de l'eau (et non dans un mélange eau-éthanol) avec ou sans ajout d'ammoniaque. La concentration d'argent dans la solution peut varier.

[0081] En variante, des nanoparticules métalliques, dites nanoparticules intermédiaires, sont formées dans la couche 54, à partir des cations métalliques, avant génération des nanoparticules 10. Ces nanoparticules intermédiaires sont distinctes des nanoparticules 10, pour les mêmes raisons que ce qui a été précédemment décrit en référence aux petites nanoparticules. Ces nanoparticules intermédiaires présentent un diamètre moyen inférieur à 20nm ou à 15nm et sont distribuées spatialement de manière désordonnée et homogène dans la couche 14. La formation de ces nanoparticules intermédiaires peut être déclenchée au moyen d'une illumination par un rayonnement UV d'intensité inférieure à $1kW.cm^{-2}$, ou au moyen d'un traitement thermique dont la température se situe par exemple entre 100°C et 300°C, ou encore d'une réduction chimique, avec par exemple un agent réducteur tel que le tetrahydruroborate de sodium $NaBH_4$. Lors de l'étape 64, les nanoparticules 10 sont alors formées à partir de ces nanoparticules intermédiaires.

[0082] Lors des étapes 64 et/ou 70, les paramètres physiques du rayonnement laser peuvent être plus finement réglés, afin de contrôler plus précisément la phase cristalline obtenue pour la couche 16. En effet, le TiO_2 peut cristalliser dans plusieurs phases distinctes, dites rutile, brookite et anatase. Chacune de ces phases présente des propriétés optiques distinctes (comme l'indice de réfraction ou la distance optique) qui peuvent modifier la couleur du motif 5.

[0083] Le procédé de structuration des nanoparticules 10 peut être mis en œuvre indépendamment du procédé d'inscription du motif 5. Par exemple, ce procédé peut être utilisé pour disposer des nanoparticules arrangées spatialement sous forme de

lignes 6, 8 mais sans que l'on cherche à obtenir d'effet dichroïque ou même d'inscription d'un motif coloré. Dans ce cas, les nanoparticules 10 ne sont alors pas forcément métalliques. La longueur d'onde du rayonnement laser irradiant la couche 54 est alors choisie en fonction du spectre d'absorption optique du matériau formant les précurseurs 62 de ces nanoparticules 10, de manière à ce que ces précurseurs 62 soient aptes à engendrer l'échauffement de la couche 54 lors de l'irradiation par ce rayonnement laser. Toujours dans ce cas, l'opération 66 peut être omise. Enfin, la couche 16 peut ne pas être transparente.

[0084] La longueur d'onde du rayonnement laser peut être choisie hors de la gamme de la lumière visible. Par exemple, la longueur d'onde est choisie dans le domaine de l'ultra-violet. Dans ce cas, les propriétés optiques de la couche 54 (notamment la gamme de longueurs d'onde pour laquelle elle présente une transparence) peuvent être différentes.

[0085] En variante, les nanoparticules 10 peuvent être alignées sur toute la superficie de la couche 54. Le motif 5 peut donc occuper toute la superficie de l'objet 4.

[0086] Le motif 5 n'est pas forcément visible à l'œil nu et peut donc présenter une superficie plus petite que celle décrite. Par exemple, le motif 5 présente une superficie inférieure à 100µm².

[0087] En variante, le rayonnement laser n'est pas appliqué continûment mais comporte une succession d'impulsions. Le laser est par exemple un laser femtoseconde.

[0088] Le diamètre du faisceau laser focalisé peut être différent.

[0089] L'étape 70 peut être omise. Dans ce cas, seul un unique motif 5 est inscrit sur l'objet 4.

[0090] L'étape 70 peut être appliquée de manière répétée afin de former plusieurs motifs. Par exemple, pour former les différents motifs de l'ensemble 2 autres que les motifs 5 et 7, l'étape 70 est appliquée de manière répétée, en modifiant, à chaque fois, un paramètre physique du rayonnement laser ou de l'irradiation. La vitesse de déplacement de l'objet 4 par rapport au faisceau peut également être modifiée. Par exemple, les combinaisons de paramètres décrites dans le tableau ci-après peuvent être utilisées pour former ces motifs :

vitesse	intensité	largeur bande	espacement
1000	95	20	20
600	95	20	20
100	191	20	20
200	95	20	20
900	157	18	18
1000	157	18	18
2000	157	18	18
3000	118	18	18
3000	157	18	18
4000	157	18	18

[0091] où :

-« vitesse » désigne la vitesse de déplacement de l'objet 4 par rapport au faisceau, exprimée en $\mu m.s^{-1}$;

- « intensité » désigne l'intensité du rayonnement laser sur l'objet 4, exprimée en $kW.cm^{-2}$;

- « largeur bande » désigne la largeur d'une bande tracée à l'aide du faisceau laser, exprimée en µm ;

- « espacement » désigne la distance séparant deux bandes immédiatement voisines l'une de l'autre, exprimée en µm.

REVENDICATIONS

1. Procédé de structuration par laser d'un réseau de nanoparticules, caractérisé en ce qu'il comporte :

a] la fourniture (50) d'un support revêtu d'une couche formée d'un matériau essentiellement inorganique,

b] l'incorporation (60), dans la couche, de précurseurs de nanoparticules, ces précurseurs de nanoparticules étant répartis de manière homogène et désorganisée dans la couche et conférant au matériau de la couche la propriété de s'échauffer lorsque cette couche est irradiée, pendant une durée inférieure à 10 s, par un rayonnement laser polarisé linéairement, présentant une intensité supérieure ou égale à $1kW.cm^{-2}$,

c] l'irradiation (64) de la couche, par le rayonnement laser défini à l'étape b], de manière à :

- transformer les précurseurs de nanoparticules en nanoparticules, et faire croître la taille de ces nanoparticules, et
- aligner les nanoparticules le long de lignes parallèles entre elles, dont la périodicité de l'espacement est notamment fonction de la longueur d'onde du rayonnement laser et dont l'orientation est fonction de l'orientation de la polarisation du rayonnement laser ;

le support étant déplacé par rapport au rayonnement laser, lors de l'étape c], avec une vitesse de déplacement comprise entre $50\mu m.s^{-1}$ et $5000\mu m.s^{-1}$.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel :

- l'étape b] comporte l'incorporation (60), dans la couche, de précurseurs (62) de nanoparticules métalliques, de manière à obtenir, à l'issue de l'étape c], un réseau de nanoparticules présentant un effet dichroïque ;

-l'étape a] comporte la fourniture du support ou de la couche formée dans un matériau transparent dans la gamme de longueurs d'ondes pour laquelle on souhaite observer l'effet dichroïque.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'étape b] comporte l'incorporation (60), dans la couche, de précurseurs (62) de nanoparticules métalliques, comportant des cations métalliques choisis dans le groupe composé des cations des métaux nobles.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel :

-l'étape a] comporte la fourniture d'un support dont la rugosité de la face revêtue par la couche est inférieure ou égale à X nm RMS, où X est égal à la longueur d'onde pour laquelle on souhaite observer un effet dichroïque, de manière à obtenir un effet dichroïque en réflexion spéculaire ;
-à l'issue de l'étape c], les nanoparticules sont alignées au niveau de l'interface entre le support et la couche irradiée.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel :
-l'étape a] comporte la fourniture d'un support revêtu d'une couche de matériau essentiellement inorganique, cette couche étant en outre poreuse ;
-l'étape b] comporte le remplissage des pores de la couche du matériau essentiellement inorganique par les précurseurs de nanoparticules.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche est amorphe et est apte à cristalliser localement en réponse à l'échauffement de la couche, lors de l'étape c].

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a] comporte la fourniture d'un support revêtu d'une couche (54) de dioxyde de titane mésoporeux.

8. Procédé d'inscription permanente, sur un support, d'un premier et d'un second motifs présentant des effets dichroïques différents, au moyen d'un procédé de structuration par laser d'un réseau de nanoparticules, caractérisé en ce que ce procédé comporte :
a] la fourniture (50) d'une couche formée d'un matériau essentiellement inorganique sur le support,
b] l'incorporation (60), dans la couche, de précurseurs de nanoparticules métalliques, ces précurseurs de nanoparticules métalliques étant répartis de manière homogène et désorganisée dans la couche et conférant au matériau de la couche la propriété de s'échauffer lorsque cette couche est irradiée, pendant une durée inférieure à 10s, par un premier et, en alternance, un second rayonnement laser polarisé linéairement, présentant une intensité supérieure ou égale à $1kW.cm^{-2}$,
c] l'irradiation (64) de la couche, à l'emplacement du premier motif, par le premier rayonnement laser défini à l'étape b], de manière à :

- transformer, à l'emplacement du premier motif, ces précurseurs de nanoparticules métalliques en nanoparticules métalliques et faire croître la taille de ces nanoparticules métalliques, et

- aligner, uniquement à l'emplacement du premier motif, les nanoparticules métalliques le long de lignes parallèles entre elles ;

d] l'irradiation (70) de la couche, à l'emplacement du second motif, par le second rayonnement laser défini à l'étape b], de manière à :

- transformer, à l'emplacement du second motif, ces précurseurs de nanoparticules métalliques en nanoparticules métalliques et faire croître la taille de ces nanoparticules métalliques, et
- aligner, uniquement à l'emplacement du second motif, les nanoparticules métalliques le long de lignes parallèles entre elles ;

-le support étant déplacé par rapport au rayonnement laser, lors des étapes c] et d], avec une vitesse de déplacement comprise entre 50µm.s^{-1} et 5000µm.s^{-1} ;

-les étapes c] et d] différant l'une de l'autre également par la durée d'irradiation ou par un paramètre physique des, respectivement, premier ou second rayonnements laser, ce paramètre physique étant choisi dans le groupe composé de l'intensité, de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence du rayonnement par rapport à la normale au support, et de la direction de la polarisation optique, de sorte que à l'issue des étapes, respectivement, c] et d], les premier et second motifs présentent des spectres de réflexion, de transmission ou de diffusion optique distincts.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel les étapes c] et d] diffèrent en outre l'une de l'autre par la vitesse de déplacement du support par rapport au rayonnement laser.

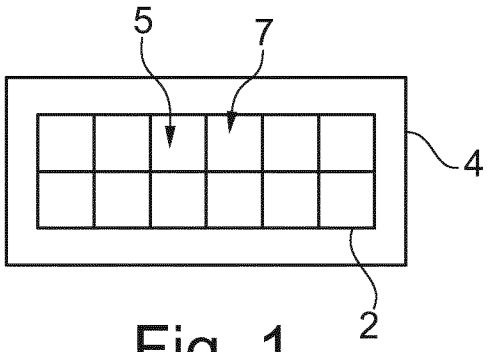


Fig. 1

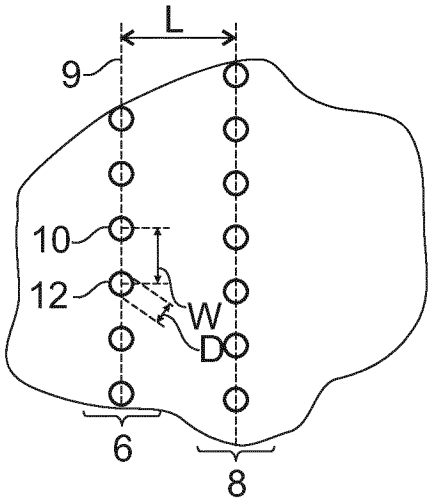


Fig. 2

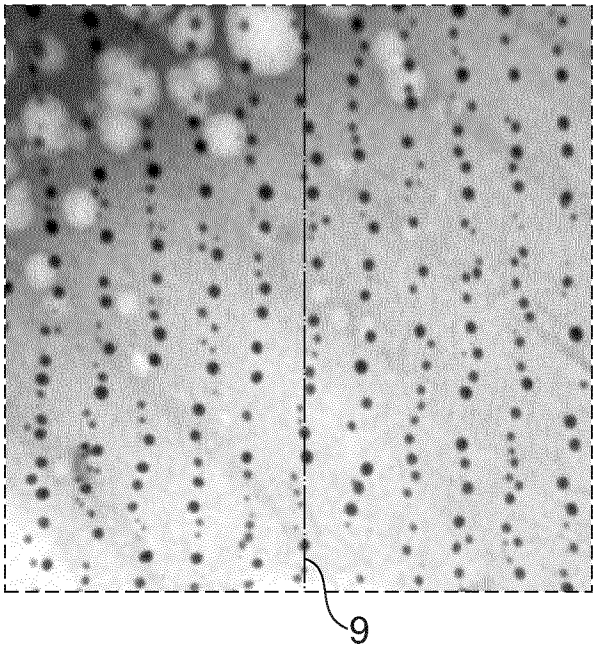


Fig. 3

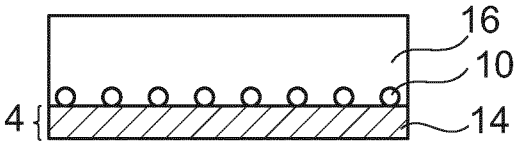


Fig. 4

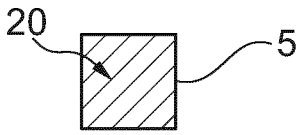


Fig. 5A

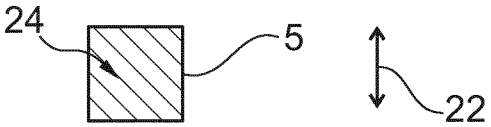


Fig. 5B

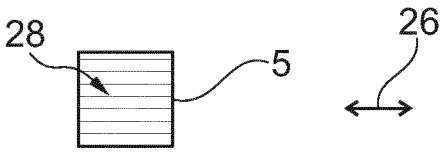


Fig. 5C

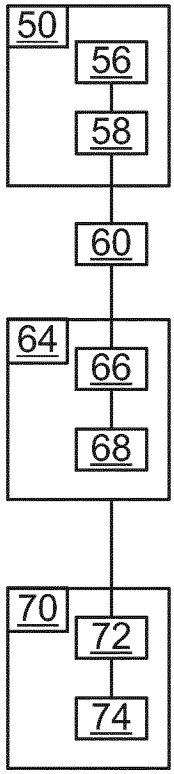


Fig. 6

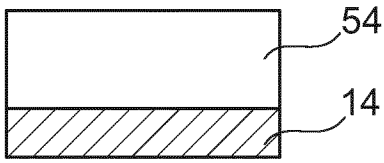


Fig. 7

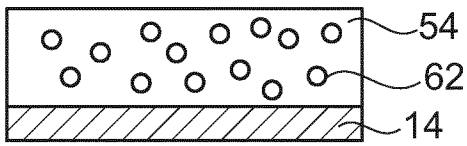


Fig. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/073327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B41M5/26 B22F7/08 B22F3/105
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B41M B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A. NAHAL ET AL: "Photothermal-induced dichroism and micro-cluster formation in Ag+-doped glasses", APPLIED PHYSICS B: LASERS AND OPTICS, vol. 79, no. 4, 29 July 2004 (2004-07-29), pages 513-518, XP055074038, ISSN: 0946-2171, DOI: 10.1007/s00340-004-1578-3 section experimentale; page 513 - page 514 introduction; page 513 page 514, column gauche, lines 19-24 page 517 - page 518 ----- -/--	1,9

X Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 January 2014	17/01/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Forestier, Gilles

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	N. CRESPO-MONTEIRO ET AL: "<title>Role of silver nanoparticles in the laser-induced reversible colour-marking and controlled crystallization of mesoporous titania films</title>", PROCEEDINGS OF SPIE, vol. 8096, 6 September 2011 (2011-09-06), pages 80962J-80962J-7, XP055073718, ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.893090 section expérimentale; page 2 alinéa 3.2; page 3 figures 3, 4, 6 alinéa 3.1; page 2 - page 3	1-9
A	NICOLAS CRESPO-MONTEIRO ET AL: "Reversible and Irreversible Laser Microinscription on Silver-Containing Mesoporous Titania Films", ADVANCED MATERIALS, vol. 22, no. 29, 8 June 2010 (2010-06-08), pages 3166-3170, XP055073932, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/adma.201000340 the whole document	1-8
A	NAHAL A ET AL: "Linear dichroism, produced by thermo-electric alignment of silver nanoparticles on the surface of ion-exchanged glass", APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 255, no. 18, 30 June 2009 (2009-06-30), pages 7946-7950, XP026221204, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2009.04.177 [retrieved on 2009-05-03] the whole document	1-9
Y	KIESOW A ET AL: "Generation of wavelength-dependent, periodic line pattern in metal nanoparticle-containing polymer films by femtosecond laser irradiation", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 86, no. 15, 5 April 2005 (2005-04-05) , pages 153111-153111, XP012065047, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.1897052 pages 1-3	1-9

-/--

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/073327

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KAEMPFE M ET AL: "FORMATION OF METAL PARTICLE NANOWIRES INDUCED BY ULTRASHORT LASER PULSES", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 79, no. 12, 17 September 2001 (2001-09-17), pages 1876-1878, XP001083156, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.1403661 page 1876 - page 1878 -----	1-9

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2013/073327

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B41M5/26 B22F7/08 B22F3/105
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B41M B22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	A. NAHAL ET AL: "Photothermal-induced dichroism and micro-cluster formation in Ag+-doped glasses", APPLIED PHYSICS B: LASERS AND OPTICS, vol. 79, no. 4, 29 juillet 2004 (2004-07-29), pages 513-518, XP055074038, ISSN: 0946-2171, DOI: 10.1007/s00340-004-1578-3 section experimentale; page 513 - page 514 introduction; page 513 page 514, colonne gauche, ligne 19-24 page 517 - page 518 ----- -/--	1,9

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[ ] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 janvier 2014	17/01/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Forestier, Gilles

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	N. CRESPO-MONTEIRO ET AL: "<title>Role of silver nanoparticles in the laser-induced reversible colour-marking and controlled crystallization of mesoporous titania films</title>", PROCEEDINGS OF SPIE, vol. 8096, 6 septembre 2011 (2011-09-06), pages 80962J-80962J-7, XP055073718, ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.893090 section expérimentale; page 2 alinéa 3.2; page 3 figures 3, 4, 6 alinéa 3.1; page 2 - page 3	1-9
A	NICOLAS CRESPO-MONTEIRO ET AL: "Reversible and Irreversible Laser Microinscription on Silver-Containing Mesoporous Titania Films", ADVANCED MATERIALS, vol. 22, no. 29, 8 juin 2010 (2010-06-08), pages 3166-3170, XP055073932, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/adma.201000340 le document en entier	1-8
A	NAHAL A ET AL: "Linear dichroism, produced by thermo-electric alignment of silver nanoparticles on the surface of ion-exchanged glass", APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 255, no. 18, 30 juin 2009 (2009-06-30), pages 7946-7950, XP026221204, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2009.04.177 [extrait le 2009-05-03] le document en entier	1-9
Y	KIESOW A ET AL: "Generation of wavelength-dependent, periodic line pattern in metal nanoparticle-containing polymer films by femtosecond laser irradiation", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 86, no. 15, 5 avril 2005 (2005-04-05) , pages 153111-153111, XP012065047, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.1897052 pages 1-3	1-9

-/--

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	KAEMPFE M ET AL: "FORMATION OF METAL PARTICLE NANOWIRES INDUCED BY ULTRASHORT LASER PULSES", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 79, no. 12, 17 septembre 2001 (2001-09-17), pages 1876-1878, XP001083156, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.1403661 page 1876 - page 1878 -----	1-9

1