

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 143 260

②1 N° d'enregistrement national : 22 13075

⑤1 Int Cl⁸ : H 10 N 30/87 (2023.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.12.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public à caractère industriel et commercial — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BENWADIH Mohammed et SZAMBOLICS Helga.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public à caractère industriel et commercial.

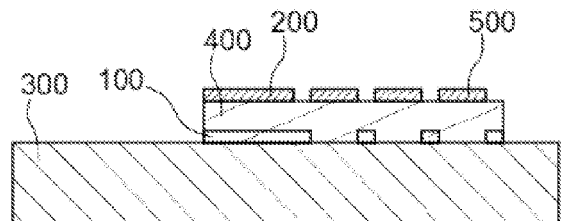
⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 DISPOSITIF PIEZOELECTRIQUE COMPRENANT UNE MATRICE D'ELECTRODES.

⑤7 Dispositif piézoélectrique
comprenant successivement:
- un substrat (300),
- une première électrode (100),
- une couche piézoélectrique organique (400),
- une deuxième électrode (200) formées d'une matrice
de plots électriquement conducteurs,
- des pistes électriques (500) connectant électriquement
les plots électriquement conducteurs, les pistes électriques
étant disposées entre les plots électriquement conducteurs
de la matrice

Caractérisé en ce que la première électrode (100) est
structurée de manière à présenter des zones pleines et des
zones vides, les zones vides étant en regard des pistes
électriques (500), la couche piézoélectrique (400) remplissant
avantageusement les zones vides.

Figure pour l'abrégé : 5A



FR 3 143 260 - A1



Description

Titre de l'invention : DISPOSITIF PIEZOELECTRIQUE COMPRENANT UNE MATRICE D'ELECTRODES

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine général des dispositifs piézoélectriques à base de matériau organique.
- [0002] L'invention concerne plus particulièrement une matrice capacitive.
- [0003] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel dispositif.
- [0004] L'invention trouve des applications dans de nombreux domaines industriels, et notamment dans le domaine des dispositifs électromécaniques, des transducteurs ultrasoniques de diagnostic médical, pour la récupération de l'énergie, dans le domaine des capteurs de force ou de pression.
- [0005] L'invention est particulièrement intéressante pour la fabrication de dispositifs piézoélectriques, comme par exemple des capacitances de type métal/composite/métal.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

- [0006] Les matériaux piézoélectriques sont des matériaux qui se polarisent électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et qui, inversement, peuvent se déformer lorsqu'un champ électrique est appliqué.
- [0007] La technologie piézoélectrique imprimée par sérigraphie sur support flexible est bien connue. Par exemple, l'article de Aliane et al. (« *Impact of crystallization on ferro-, piezo- and pyro-electric characteristics in thin film P(VDF-TrFE)* », Organic Electronics (2015), 25, 92-98) décrit un dispositif piézoélectrique imprimé comprenant un empilement formé d'une couche 40 organique de copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène (P(VDF-TrFE)) disposée entre deux électrodes 10, 20 en poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) (noté PEDOT:PSS) sur un support flexible 30 en polyéthylène naphthalate ou en Polytéraphthalate d'éthylène ([Fig.1]).
- [0008] De manière générale, la piézoélectricité est majoritairement utilisée pour fabriquer des actionneurs ou des moteurs dans le domaine automobile ou aéronautique ou encore dans le domaine de la robotique. Ils sont à la fois rapides (< 1 ms) et possèdent une grande résolution en raison de la conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique.
- [0009] En tant qu'actionneurs, les céramiques sont préférées aux polymères car ils sont capables de supporter une stimulation électrique bien plus élevée. Cet effet ne peut être observé que sur des matériaux non centro-symétriques présentant une polarisation permanente. L'effet sera donc lié à l'angle entre l'orientation de la polarisation et la

contrainte. Une déformation du matériau, lorsque qu'un champ électrique est appliqué, est nommée piézoélectricité inverse.

- [0010] De nos jours, la piézoélectricité suscite un intérêt particulier dans le domaine des énergies renouvelables, avec l'élaboration de dispositifs permettant de récupérer de l'énergie lorsque le matériau est déformé.
- [0011] Du fait de l'anisotropie des matériaux piézoélectriques, leur déformation, sous l'action d'un champ électrique E , se fait selon une direction privilégiée.
- [0012] D'une manière générale, une céramique piézoélectrique peut être symbolisée par un trièdre (O, x_1, x_2, x_3) . Par convention, la direction et le sens de la polarisation sont confondus avec l'axe 3 ou (Oz) . La déformation souhaitée est obtenue en appliquant une différence de potentiel sur les faces perpendiculaires à l'axe 3. Par l'application d'un champ électrique suivant l'axe Oz , trois modes de déformation distincts sont obtenus : d_{33} , d_{31} ou d_{32} et d_{15} . Les modes de couplage sont définis par deux chiffres, le premier correspond à la direction du champ électrique appliqué et le second à l'axe selon lequel a lieu la déformation.
- [0013] Le mode longitudinal (mode d_{33}) traduit des déformations dans la même direction que l'axe du champ électrique. Ce mode possède un bon coefficient de couplage, cependant le placement des électrodes sur les surfaces vibrantes les fragilise.
- [0014] Le mode transversal (mode d_{31} ou d_{32}) traduit des déformations perpendiculaires à l'axe du champ électrique. Dans ce mode, les électrodes ne sont pas placées sur les surfaces subissant les déformations, ce qui présente l'avantage de ne pas soumettre les électrodes à la contrainte. En revanche, il possède un coefficient de couplage moindre que le mode longitudinal.
- [0015] Le mode de cisaillement (mode d_{15}) traduit des déformations perpendiculaires à la direction de polarisation ou autour d'un axe. Le PVDF-TRFE subit alors un phénomène de torsion autour de l'axe choisi. Elle est obtenue lorsque le champ appliqué est perpendiculaire à la polarisation du matériau.
- [0016] La polarisation sous haute tension des films est une étape cruciale puisqu'elle permet l'obtention des propriétés piézoélectriques du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, chaque cristallite constitue un domaine ferroélectrique possédant un dipôle orienté dans une direction donnée. Sans polarisation, les domaines d_{33} d_{31} ferroélectriques sont désordonnés et la somme des dipôles s'annule à l'échelle macroscopique. Sous l'action d'un champ électrique, les domaines s'orientent dans la même direction, formant alors un dipôle total non nul.
- [0017] Le champ coercitif E_c , la polarisation rémanente P_r et la polarisation de saturation P_s du matériau sont directement liées à la facilité d'orientation des cristallites c'est-à-dire à l'orientation du dipôle d'un ensemble de chaînes dans la même direction. Par exemple, la polarisation rémanente P_r est d'autant plus élevée que le nombre de

dipôles orientés dans une même direction est grand. Le champ coercitif, quant à lui, correspond à l'intensité du champ électrique à partir duquel les cristallites commencent à s'orienter dans la direction de ce champ.

[0018] Dans le cas d'une matrice capacitive imprimée par sérigraphie, le dispositif comprend (figures 2 et 3) :

[0019] - un substrat flexible 30,

[0020] - une première électrode 10 recouvrant le substrat 30,

[0021] - une couche piézoélectrique 40,

[0022] - une deuxième électrode 20 formée d'une matrice de plots électriquement conducteurs et connectés entre eux par des pistes électriques 50 (par exemple en Ag ou PEDOT/Ag/C) disposées sur la couche piézoélectrique 40,

[0023] - une couche d'encapsulation (non représentée).

[0024] La première électrode 10 est suffisamment grande pour couvrir toute la surface de la matrice de plots.

[0025] Cependant, lors de la polarisation de la couche piézoélectrique, il y a une détérioration du dispositif dans les zones de contact entre la couche piézoélectrique 40 et les pistes conductrices 50 (figures 4A et 4B). Pendant l'étape de polarisation, la couche piézoélectrique 40 sous les pistes d'interconnexions 50 claque sous l'effet du champ électrique.

Exposé de l'invention

[0026] Un but de la présente invention est de proposer un dispositif piézoélectrique remédiant aux inconvénients de l'art antérieur, et en particulier, un dispositif piézoélectrique comprenant une matrice d'électrodes pouvant être polarisées sans détérioration de la couche piézoélectrique.

[0027] Pour cela, la présente invention propose un dispositif piézoélectrique comprenant successivement :

[0028] - un substrat,

[0029] - une première électrode,

[0030] - une couche piézoélectrique organique,

[0031] - une deuxième électrode formée d'une matrice de plots électriquement conducteurs,

[0032] - des pistes électriques connectant électriquement les plots électriquement conducteurs, les pistes électriques étant disposées entre les plots électriquement conducteurs de la matrice,

[0033] la première électrode est structurée de manière à présenter des zones pleines et des zones vides, les zones vides étant en regard des pistes électriques, la couche piézoélectrique remplissant, avantageusement, les zones vides.

[0034] L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par l'utilisation d'une

première électrode (électrode inférieure) présentant des zones évidées en regard des lignes d'interconnexion. Ainsi, lors de la polarisation, il n'y a pas de fortes densités de courant localisées sous les pistes électriquement conductrices, les claquages électriques sont évités.

- [0035] En plus d'éviter les phénomènes de claquage électrique, les différences de hauteur de la topologie de la matrice sont diminuées.
- [0036] Le capteur tactile obtenu est performant.
- [0037] Avantagement, la première électrode et la deuxième électrode sont en PEDOT :PSS.
- [0038] Avantagement, les pistes électriques sont en argent, cuivre, or, nickel, aluminium ou en PEDOT/Ag/C. De préférence, elles sont en argent. Elles pourraient également être avantagement en PEDOT/Ag/C.
- [0039] Avantagement, la couche piézoélectrique est en un matériau polymérique choisi parmi le PVDF, un copolymère de PVDF, un terpolymère de PVDF ou une résine, par exemple une résine époxy.
- [0040] Avantagement, le substrat est en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), polyimide (PI), poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), polycarbonate (PC), polyuréthane thermo-plastique (TPU) ou polydiméthylsiloxane (PDMS).
- [0041] Avantagement, la première électrode a la forme d'un peigne, la base du peigne et les branches du peigne formant les zones pleines. L'espace entre les branches du peigne forme les zones vides.
- [0042] Avantagement, les zones vides ont une largeur de 600µm.
- [0043] Avantagement, les pistes sont en argent et en ce que la couche piézoélectrique organique est en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF.
- [0044] Avantagement, les plots électriquement conducteurs sont des carrés, dont le côté est compris entre 3 mm et 10 mm, de préférence entre 3 mm et 9 mm.
- [0045] Avantagement, la couche piézoélectrique a une épaisseur comprise entre 1 et 10 µm, de préférence, entre 3 et 6µm.
- [0046] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.
- [0047] Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

Brève description des dessins

- [0048] La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés à titre purement indicatif et nullement limitatif en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

- [0049] La [Fig.1], précédemment décrite, est une représentation schématique en coupe d'un dispositif piézoélectrique ayant une couche de matériau piézoélectrique selon l'art antérieur,
- [0050] La [Fig.2], précédemment décrite, est une représentation schématique en coupe d'une matrice piézoélectrique selon l'art antérieur,
- [0051] La [Fig.3], précédemment décrite, est une représentation schématique en vue de dessus d'une matrice piézoélectrique selon l'art antérieur,
- [0052] La [Fig.4A]
- [0053] La [Fig.4B] sont des clichés obtenus au microscope optique de pistes électriques sur une couche de PVDF-TRFE après polarisation selon l'art antérieur,
- [0054] La [Fig.5A]
- [0055] La [Fig.5B] sont des représentations schématiques, en coupe, de différents dispositifs piézoélectriques, selon différents modes de réalisation particuliers de l'invention,
- [0056] La [Fig.6A] est une représentation schématique, en vue de dessus, d'un dispositif piézoélectrique, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention,
- [0057] La [Fig.6B] est une représentation schématique, en vue de dessus, d'un dispositif piézoélectrique comprenant une première électrode et des pistes électriques, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention,
- [0058] La [Fig.7A] est un cliché photographique d'une matrice capacitive, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention,
- [0059] La [Fig.7B] est un cliché obtenu au microscope optique d'une matrice capacitive, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention,
- [0060] La [Fig.8] est un graphique représentant la polarisation d'un capteur de la matrice capacitive représentée sur la [Fig.7A],
- [0061] La [Fig.9] est un graphique représentant la capacité et la résistance en fonction de la fréquence d'un capteur de la matrice capacitive représentée sur la [Fig.7A].
- [0062] Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.
- [0063] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**
- [0064] Bien que cela ne soit aucunement limitatif, l'invention trouve particulièrement des applications dans le domaine des dispositifs piézoélectriques notamment des capacitances de type métal/Composite/métal, des capteurs pyroélectriques, des actuateurs.
- [0065] L'invention est particulièrement intéressante pour des applications de sonar sous-marin et de transducteur ultrasonique de diagnostic médical, mais aussi pour la récupération de l'énergie ou encore pour des capteurs de force ou de pression.
- [0066] Nous allons maintenant décrire plus en détail le dispositif piézoélectrique en faisant référence aux figures 5A, 5B, 6A et 6B.
- [0067] Le dispositif piézoélectrique comprend successivement :

- [0068] - un substrat 300,
- [0069] - une première électrode 100 (électrode inférieure) formant un premier niveau conducteur, de préférence imprimé,
- [0070] - un matériau piézoélectrique 400, par exemple sous la forme d'une ou deux couches imprimées de matériau piézoélectrique,
- [0071] - une deuxième électrode 200 formant un deuxième niveau conducteur,
- [0072] - des pistes 500 électriquement conductrices d'interconnexion,
- [0073] - éventuellement une couche d'encapsulation ou de protection (non représentée).
- [0074] Le substrat 300 est, avantageusement, un substrat de type flexible. Par exemple il s'agit d'un substrat plastique simple tel qu'un film de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), de polyimide (PI), de poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), de polycarbonate (PC), en polyuréthane thermoplastique (TPU) ou en polydiméthylsiloxane (PDMS). Il peut également s'agir d'un substrat en papier.
- [0075] De préférence, il s'agit de PEN, TPU ou PI.
- [0076] Le substrat 300 a par exemple une épaisseur de 100µm.
- [0077] Le matériau piézoélectrique organique 400 comprend, de préférence, une matrice polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF, ou en une résine par exemple époxy ou un polyuréthane thermoplastique (TPU).
- [0078] Il peut s'agir d'un copolymère du fluorure de vinylidène et d'au moins un autre monomère copolymérisable avec le VDF. Avantageusement, le copolymère comprend au moins 50% en mole, de préférence au moins 70% en poids, encore plus préférentiellement au moins 90% en mole de VDF.
- [0079] A titre illustratif, le ou les monomères copolymérisables sont, par exemple, choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le chlorofluoroéthylène (CFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF₃), le méthacrylate de méthyle (MMA), le tétrafluoroéthylène (TFE), et les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE).
- [0080] Par exemple, le copolymère est un copolymère. Il peut s'agir du poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène) PVDF / TrFe, aussi noté P(VDF-TrFe).
- [0081] Il peut également s'agir d'un terpolymère. On choisira par exemple un terpolymère de PVDF/CTFE/CFE.
- [0082] Selon une première variante de réalisation, le polymère est ferroélectrique. Par exemple il s'agit du PVDF (polyfluorure de vinylidène), du P(VDF-TrFE) ou du PVDF-CTFE.
- [0083] Selon une autre variante de réalisation, le polymère n'est pas un polymère ferroélectrique : il peut s'agir de PVDF-HFP.
- [0084] De préférence, la couche piézoélectrique organique 400 est en P(VDF-TrFE).
- [0085] La couche piézoélectrique organique 400 peut être un matériau composite. Par

exemple, la couche peut comprendre une matrice de P(VDF-TrFE) et également des particules ferroélectriques et, éventuellement, des particules de PEDOT:PSS.

- [0086] Par exemple, les particules ferroélectriques sont en BaTiO₃ (BTO), PZT (titano-zirconate de plomb, ou « Lead Zirconate Titanate » en anglais), AlN, ZnO, ou encore en SBN (oxyde de Sr-Ba-Nb) ou SBT (oxyde de Sr-Ba-Ti).
- [0087] L'épaisseur de la couche en matériau piézoélectrique 400 va par exemple de 1µm à 100µm, de préférence de 1 à 50µm, plus préférentiellement de 3 à 10µm. Elle est, par exemple, comprise entre 4 µm et 6µm.
- [0088] Le matériau piézoélectrique 400 est disposé entre la première électrode 100 dite électrode inférieure et la deuxième électrode 200 dite électrode supérieure.
- [0089] La première électrode 100 et la deuxième électrode 200 de la capacitance comportent chacune au moins un matériau électriquement conducteur. Le matériau électriquement conducteur peut être choisi parmi un métal, un alliage, un oxyde métallique ou un oxyde d'un alliage métallique. Par exemple, il peut s'agir d'un oxyde transparent conducteur, tel que l'oxyde d'indium étain (ou ITO).
- [0090] Les électrodes peuvent comporter au moins l'un des matériaux suivants : Ti, Pt, Ni, Au, Al, Mo, Ag, MoCr, AlSi, AlCu. L'une des électrodes ou les deux électrodes peuvent être formées par un empilement de plusieurs matériaux électriquement conducteurs, par exemple un empilement Ti/TiN, Ti/TiN/AlCu, ou Ti/Au.
- [0091] L'épaisseur de chacune des électrodes 100, 200 est par exemple comprise entre environ 0,01 µm et 1 µm. L'épaisseur de chacune des électrodes 100, 200 peut être plus importante, allant par exemple jusqu'à environ 5 µm, notamment lorsque ces électrodes sont réalisées par impression en utilisant des matériaux tels que l'argent, le cuivre, le carbone ou encore le PEDOT : PSS (mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et de poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS)).
- [0092] Les électrodes 100, 200 sont, de préférence, à base de PEDOT : PSS. Par à base de PEDOT :PSS, on entend que le matériau formant l'électrode comprend au moins 50% massique de PEDOT :PSS. De préférence, le matériau formant l'électrode comprend au moins 70% massique de PEDOT :PSS.
- [0093] Une couche à base de PEDOT:PSS a, par exemple, une épaisseur de 1 µm.
- [0094] La première électrode 100 présente des zones vides et des zones pleines.
- [0095] Les zones vides sont disposées en regard des pistes électriques. Ainsi, il n'y a pas d'élément électriquement conducteur sous les pistes 500 (i.e. entre les pistes 500 et le substrat 300).
- [0096] La première électrode 100 a, de préférence, une forme de peigne (figures 6A et 6B).
- [0097] Le peigne comprend une base et une pluralité de branches, sensiblement parallèles entre elles, s'étendant sensiblement orthogonalement à partir de la base.

- [0098] La largeur (notée L) de la zone vide (i.e. l'espace dépourvu de matériau électriquement conducteur) entre les branches est, par exemple comprise entre 50 μ m et 1mm, préférentiellement entre 50 μ m et 300 μ m pour laisser suffisamment de place pour les pistes en Ag.
- [0099] La longueur (notée l) des branches est, par exemple, comprise de 1mm à plusieurs cm. La longueur des branches va de la base à l'extrémité libre des branches.
- [0100] La zone vide a au moins la largeur des pistes électriques disposées au-dessus de la couche piézoélectrique 400. Elle peut avoir une largeur légèrement supérieure (par exemple de 5 à 10% supérieure).
- [0101] La zone vide est, avantageusement, remplie par le matériau piézoélectrique. Alternativement, il pourrait être rempli par un autre matériau non électriquement conducteur. La zone vide peut être remplie par un matériau diélectrique.
- [0102] La deuxième électrode 200 est une matrice de plots électriquement conducteurs. Les plots sont, de préférence, identiques.
- [0103] Les plots sont de préférence carrés. Le côté des carrés est, par exemple, compris entre 100 μ m et 1cm.
- [0104] Ils sont avantageusement régulièrement espacés.
- [0105] La matrice est, par exemple, une matrice 4x4 plots. Il pourrait s'agir d'une autre matrice, par exemple, une matrice 7x7 plots.
- [0106] Les pistes 500 sont, de préférence, des lignes métalliques parallèles les unes aux autres. De telles lignes sont, par exemple, en argent, cuivre, or, nickel ou aluminium. De préférence, elles sont en argent.
- [0107] Les pistes 500 sont disposées entre les plots de la matrice formant la deuxième électrode 200. Les pistes permettent de connecter électriquement les plots.
- [0108] Les pistes ont, par exemple, une épaisseur comprise entre 0,2 μ m et 10 μ m.
- [0109] La couche d'encapsulation est, par exemple, en P(VDF-TrFe). Elle a par exemple une épaisseur comprise entre 1 et 3 μ m.
- [0110] A titre illustratif et non limitatif, le dispositif piézoélectrique comprend :
- [0111] - un substrat 300 en polyéthylène naphthalate, polyéthylène téréphtalate, polyimide, polycarbonate, papier, verre, céramique, ou TPU
- [0112] - une première électrode 100 en PEDOT :PSS en forme de peigne (comme représenté sur les figures 6A et 6B) comprenant des zones pleines et des zones évidées, la première électrode ayant une épaisseur de 1 μ m, la largeur de l'espace entre les branches du peigne étant de 800 μ m de large et la longueur des branches étant de 30 mm,
- [0113] - une couche 400 de PVDF-TRFE ayant une épaisseur de 4 μ m,
- [0114] - une deuxième électrode 200 en PEDOT :PSS formée d'une matrice de 4 x 4 de plots carrés électriquement conducteurs de 0,5 μ m à 2 μ m d'épaisseur et de 6mm de

côté,

- [0115] - des pistes 500 électriquement conductrices en argent reliant les plots de la deuxième électrode 200.
- [0116] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel dispositif. Le procédé comprend les étapes suivantes :
- [0117] a) former une première électrode 100, sur un substrat 100, la première électrode 100 comprenant des zones vides et des zones pleines,
- [0118] b) former sur la première électrode 100, une couche piézoélectrique organique 400, la couche piézoélectrique organique 400 remplissant avantageusement les zones vides de la première électrode 100,
- [0119] c) former une deuxième électrode 200 sur la couche piézoélectrique organique 400, la deuxième électrode 200 étant sous forme d'une matrice de plots électriquement conducteurs,
- [0120] d) former les pistes 500 sur l'ensemble obtenu à l'étape c), les pistes connectant électriquement les plots de la deuxième électrode 200, les pistes 500 étant disposées en regard des zones vides de la première électrode 100.
- [0121] Le dispositif est réalisé à partir du substrat 300. Le matériau du substrat 300 peut être tout d'abord nettoyé afin d'éliminer les résidus organiques présents sur celui-ci. Le type de nettoyage mis en œuvre sera fonction du matériau du substrat.
- [0122] L'étape a) et/ou l'étape c) peuvent être réalisées par dépôt en phase vapeur (PVD) par évaporation (« sputtering » en anglais), sérigraphie, pulvérisation (« spray » en anglais) ou même par jet d'encre.
- [0123] De préférence, l'étape a) et/ou l'étape c) sont réalisées en déposant, par sérigraphie, une composition (ou formulation) comprenant les différents constituants de l'électrode indiqués précédemment et un solvant. Le dispositif de dépôt par sérigraphie peut comprendre un écran en tissu ou un pochoir métallique ('stencil').
- [0124] La composition peut être mélangée avec des billes en verre.
- [0125] Le solvant est, par exemple, du tétrahydrofurane, du triéthylphosphate, ou du triméthylphosphate.
- [0126] Lors de l'étape a), il est possible de déposer le matériau de la première électrode 100 pleine plaque puis de la graver pour former des zones pleines et des zones vides.
- [0127] Alternativement, il est possible de déposer la première électrode 100 à travers un masque pour obtenir directement la forme désirée. Les zones pleines du masque correspondant aux zones vides de la première électrode et les zones vides du masque correspondant aux zones pleines de la première électrode.
- [0128] Lors de l'étape b), la couche en matériau piézoélectrique 400 peut également être déposée par « spin coating » (dépôt à la tournette). D'autres types de dépôts localisés peuvent être utilisés comme la sérigraphie ou la pulvérisation ou même le dépôt par jet

d'encre. De préférence, la couche piézoélectrique 400 peut être déposée par sérigraphie. En une passe, l'épaisseur déposée est comprise entre 1 et 20 μm . Il est possible de superposer plusieurs couches par sérigraphie jusqu'à l'épaisseur finale désirée.

- [0129] Le procédé comporte également une étape de cristallisation de la couche en matériau pyroélectrique, pour améliorer ses performances pyroélectriques. Cette irradiation est par exemple mise en œuvre avec une lumière flash UV, avec une durée du flash, ou de l'impulsion, comprise entre environ 500 μs à 2 ms, une fluence (énergie délivrée par unité d'aire) comprise entre environ 15 J/cm² et 25 J/cm², et avec une lumière de longueur d'onde comprise entre environ 200 nm et 380 nm. Le nombre de flashes, ou impulsions, de lumière UV réalisés lors de cette irradiation varie en fonction de l'épaisseur sur laquelle le matériau pyroélectrique doit être cristallisé. Par exemple, pour une épaisseur de P(VDF-TrFe) égale à environ 2 μm , l'irradiation peut être mise en œuvre avec une fluence égale à environ 17 J/cm², une durée d'impulsion égale à environ 2 ms et un nombre d'impulsions égal à 5.
- [0130] Le matériau pyroélectrique, ayant éventuellement subi une précédente cristallisation, est ensuite soumis à un recuit, par exemple, réalisé à environ 130°C pendant environ 60 min, pour finaliser la cristallisation totale du matériau pyroélectrique.
- [0131] La cristallisation du matériau pyroélectrique peut donc être réalisée en deux temps : tout d'abord l'irradiation par impulsion lumineuse UV pour bien cristalliser la seconde face de la couche en matériau pyroélectrique afin d'augmenter sa conductivité thermique, puis un recuit thermique achevant la cristallisation pour le reste de matériau pyroélectrique non cristallisé par la précédente irradiation.
- [0132] Lorsque le matériau pyroélectrique est un copolymère à base de P(VDF-TrFe), une étape de polarisation du matériau pyroélectrique est réalisée avant son utilisation. Cette étape peut être réalisée, par exemple, en appliquant une tension électrique continue à ses bornes, via les électrodes, afin d'améliorer le coefficient pyroélectrique de ce matériau. Cette polarisation est réalisée une seule fois pour toute la durée de vie du matériau pyroélectrique. Cette polarisation par courant continu peut se faire à une température ambiante ou à chaud (jusqu'à environ 100°C). Lorsque la polarisation est réalisée à une température ambiante, il est possible d'appliquer une tension continue jusqu'à environ 150V/ μm d'épaisseur de la couche pyroélectrique pendant une durée par exemple comprise entre quelques secondes et quelques minutes. Par exemple, on appliquera une tension de 120V/ μm pendant 20s. Lorsque la polarisation est réalisée à chaud, par exemple à une température d'environ 90°C, une tension continue par exemple comprise entre environ 50 V et 80 V par micron d'épaisseur de la couche pyroélectrique peut être appliquée pendant une durée par exemple comprise entre environ 1 min et 5 min. La température est ensuite abaissée

jusqu'à atteindre la température ambiante, puis le champ électrique appliqué sur le matériau pyroélectrique, via la tension continue appliquée, est stoppé. De telles polarisations permettent au PVDF d'atteindre des coefficients pyroélectriques compris entre environ 20 et 45 $\mu\text{C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$.

- [0133] Les molécules à l'intérieur de la couche pyroélectrique 400 restent orientées ainsi, même lorsque le matériau n'est plus soumis à ce champ électrique. Le matériau peut être ainsi polarisé en appliquant une tension de polarisation initiale aux bornes des électrodes 100, 200. On choisira, de préférence, une épaisseur de matériau pyroélectrique inférieure ou égale à environ 2 μm afin de favoriser la polarisation du matériau pyroélectrique de cette capacité, et le niveau de la tension électrique appliquée entre les électrodes 100, 200 pour réaliser la polarisation initiale du matériau pyroélectrique (lorsque le matériau pyroélectrique doit être initialement polarisé).
- [0134] Les pistes électriquement conductrices 500 sont de préférence déposées par sérigraphie. Par exemple, elles sont obtenues à partir d'une encre comprenant des particules métalliques et un solvant.
- [0135] On réalise avantageusement un recuit, à la fin du procédé, ou entre les différentes étapes. Le recuit est, par exemple, à une température comprise entre 100°C et 150°C, de préférence autour de 100°C pour enlever les traces résiduelles de solvant et/ou finaliser la cristallisation du matériau pyroélectrique 400.
- [0136] Exemple illustratif et non limitatif d'un mode de réalisation :
- [0137] Dans l'exemple qui va suivre, le dispositif comprend :
- [0138] - un substrat 300 en polyéthylène naphthalate, polyéthylène téréphtalate, polyimide, polycarbonate, papier, verre, céramique, ou encore TPU,
- [0139] - une première électrode 100 en PEDOT :PSS en forme de peigne (comme représenté sur les figures 6A et 6B) comprenant des zones pleines et des zones évidées, la première électrode ayant une épaisseur de 1 μm , la largeur de l'espace entre les branches du peigne étant de 800 μm de large et la longueur des branches étant de 30 mm,
- [0140] - une couche 400 de PVDF-TRFE ayant une épaisseur de 4 μm ,
- [0141] - une deuxième électrode 200 en PEDOT :PSS formée d'une matrice de 4 x 4 de plots carrés électriquement conducteurs de 0,5 μm à 2 μm d'épaisseur et de 6mm de côté,
- [0142] - des pistes 500 électriquement conductrices en argent reliant les plots de la deuxième électrode 200.
- [0143] Le dispositif obtenu présente une bonne tenue mécanique (figures 7A et 7B).
- [0144] Le dispositif de la [Fig.7A] obtenu a été polarisé ([Fig.8]) : $P_r = 7,3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $E_c = 56\text{V}/\mu\text{m}$.
- [0145] La capacité et la résistance d'un capteur de la matrice 4x4 ont été mesurés ([Fig.9]).

Pour $f = 20$ Hz, $\epsilon_r = 13$.

Revendications

- [Revendication 1] Dispositif piézoélectrique comprenant successivement :
- un substrat (300),
 - une première électrode (100),
 - une couche piézoélectrique organique (400),
 - une deuxième électrode (200) formée d'une matrice de plots électriquement conducteurs,
 - des pistes électriques (500) connectant électriquement les plots électriquement conducteurs, les pistes électriques (500) étant disposées entre les plots électriquement conducteurs de la matrice
- Caractérisé en ce que la première électrode (100) est structurée de manière à présenter des zones pleines et des zones vides, les zones vides étant en regard des pistes électriques (500), la couche piézoélectrique (400) remplissant avantageusement les zones vides.
- [Revendication 2] Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première électrode (100) et la deuxième électrode (200) sont en PEDOT :PSS.
- [Revendication 3] Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les pistes électriques (500) sont en argent, cuivre, or, nickel, aluminium ou en PEDOT/Ag/C.
- [Revendication 4] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche piézoélectrique est en un matériau polymérique choisi parmi le PVDF, un copolymère de PVDF, un terpolymère de PVDF ou une résine, par exemple une résine époxy.
- [Revendication 5] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat (300) est en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), polyimide (PI), poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), polycarbonate (PC), polyuréthane thermoplastique (TPU) ou polydiméthylsiloxane (PDMS).
- [Revendication 6] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première électrode (100) a la forme d'un peigne, la base du peigne et les branches du peigne formant les zones pleines, les zones vides correspondant à l'espace entre les branches.
- [Revendication 7] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les zones vides ont une largeur de 600µm.
- [Revendication 8] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les pistes (500) sont en argent et en ce que la couche piézoélectrique organique (400) est en PVDF, en un copolymère de

PVDF ou en un terpolymère de PVDF.

- [Revendication 9] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les plots électriquement conducteurs sont des carrés, dont le côté est compris entre 3 mm et 10 mm, de préférence entre 3 mm et 9 mm.
- [Revendication 10] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche piézoélectrique (400) a une épaisseur comprise entre 1 et 10 μm , de préférence, entre 3 et 6 μm .

[Fig. 1]

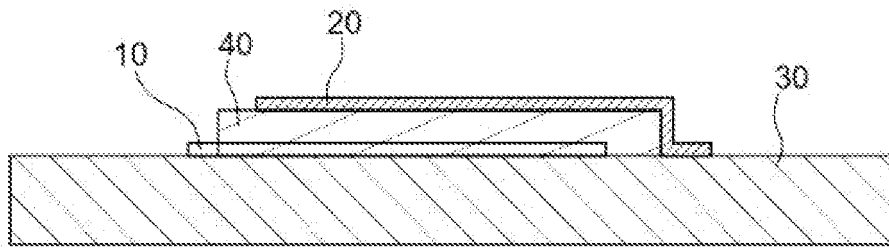


FIG. 1 (art antérieur)

[Fig. 2]

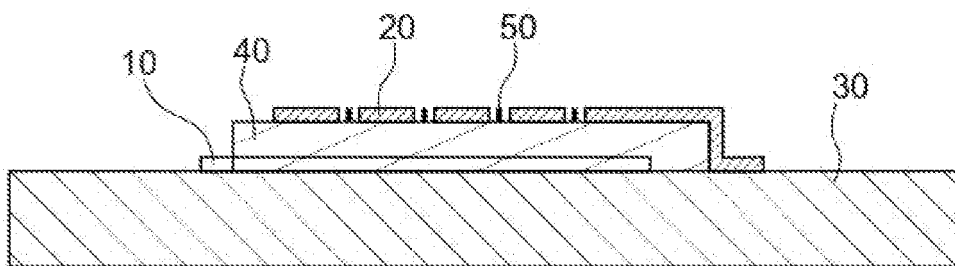


FIG. 2 (art antérieur)

[Fig. 3]

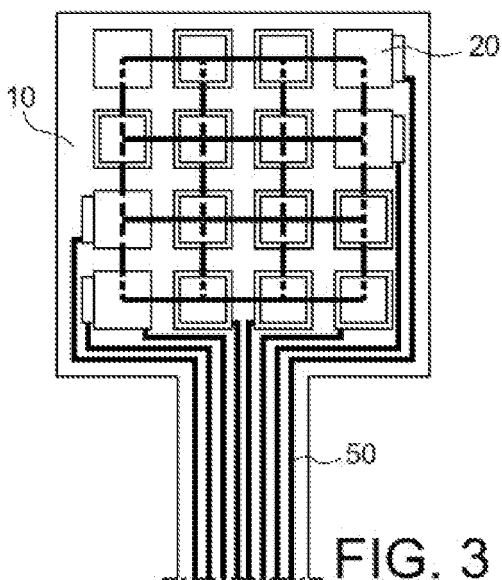


FIG. 3 (art antérieur)

[Fig. 4A]

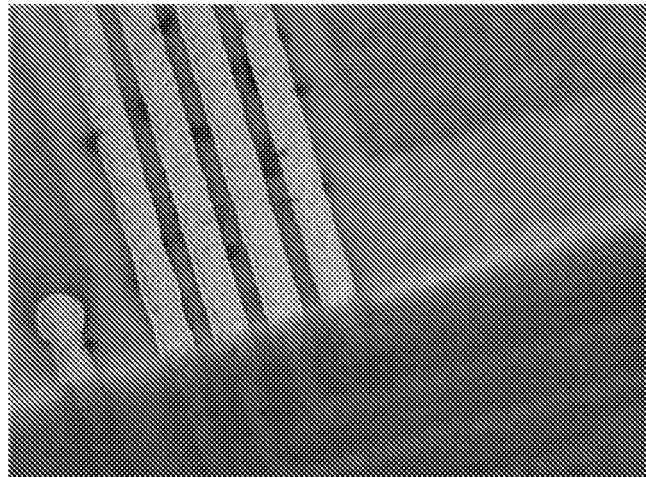


FIG. 4A (art antérieur)

[Fig. 4B]

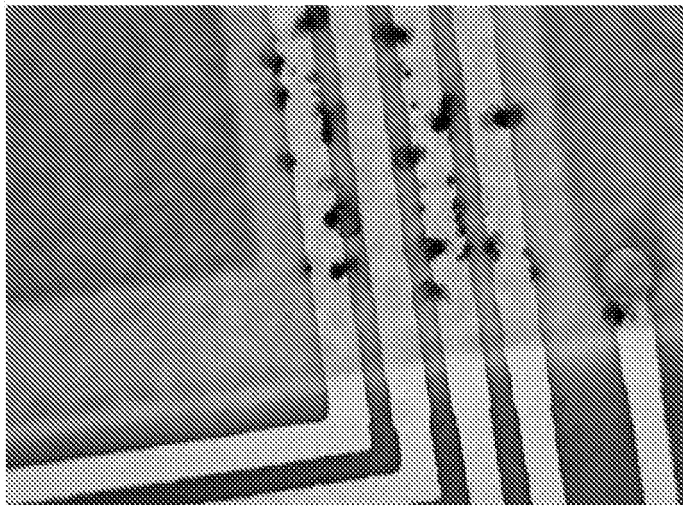


FIG. 4B (art antérieur)

[Fig. 5A]

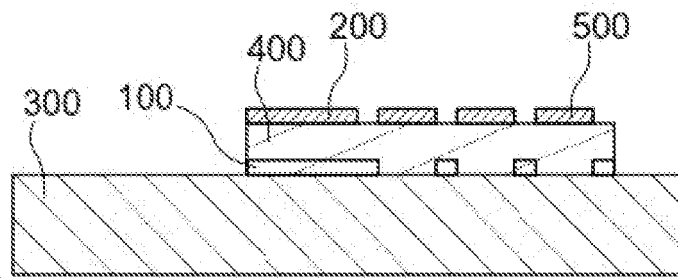


FIG. 5A

[Fig. 5B]

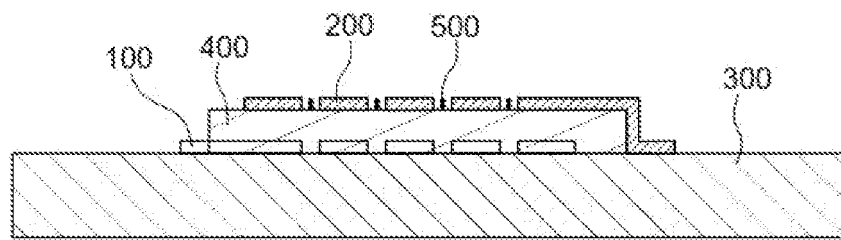


FIG. 5B

[Fig. 6A]

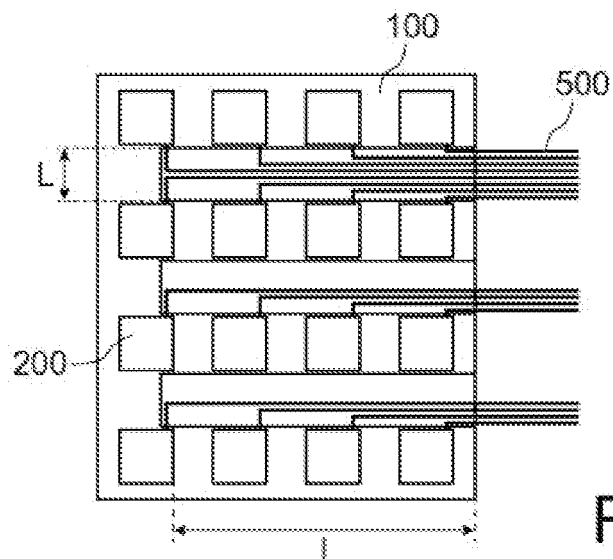


FIG. 6A

[Fig. 6B]

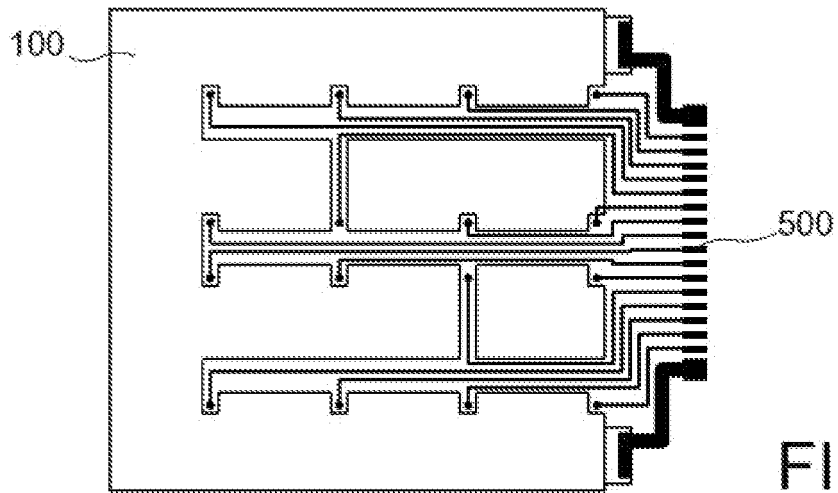


FIG. 6B

[Fig. 7A]

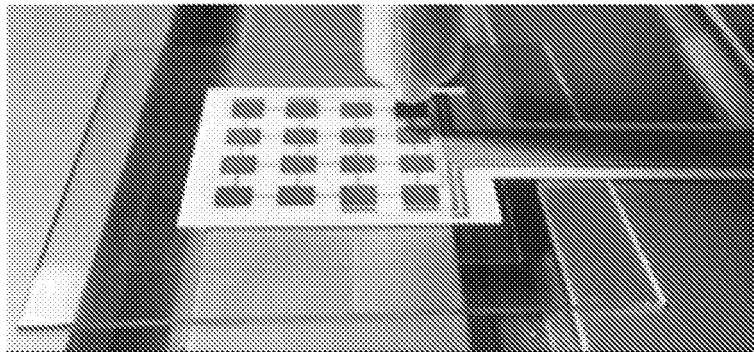


FIG. 7A

[Fig. 7B]

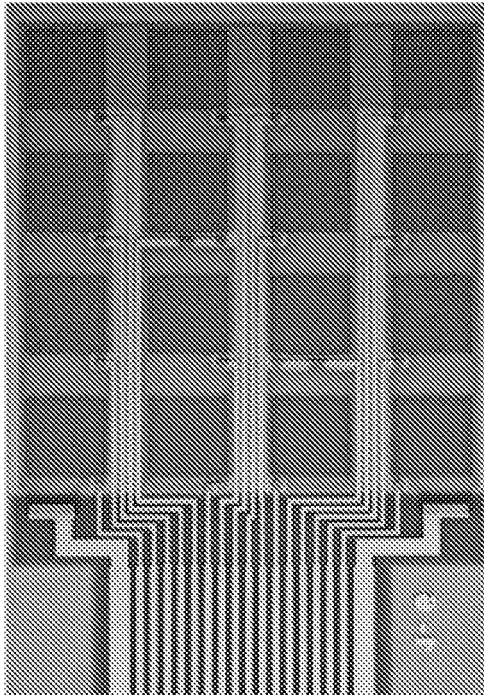


FIG. 7B

[Fig. 8]

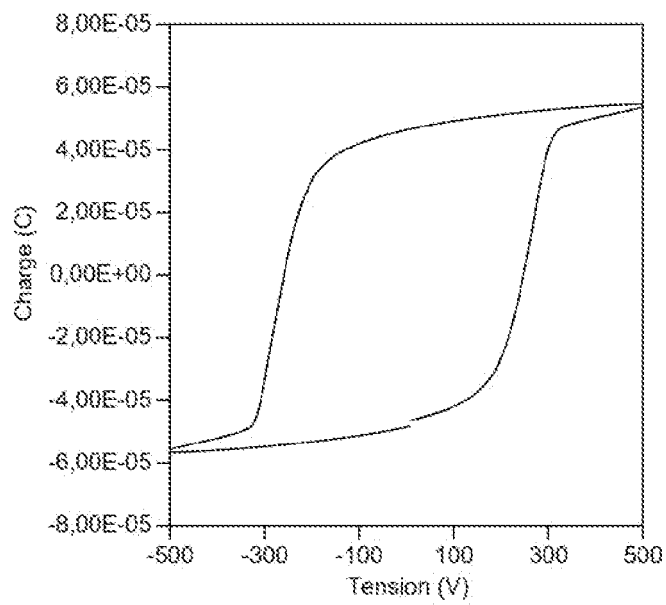


FIG. 8

[Fig. 9]

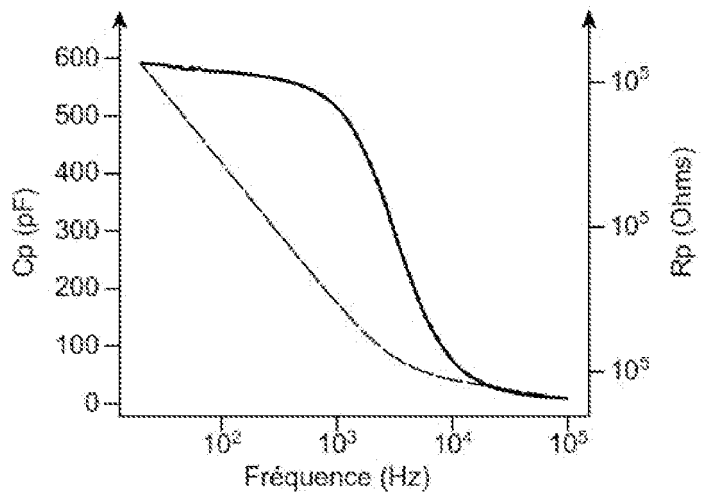


FIG. 9



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 913743
FR 2213075

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2019/214544 A1 (MORI KENICHI [JP] ET AL) 11 juillet 2019 (2019-07-11) * alinéa [0037] - alinéa [0074]; figures 13,14 * -----	1, 3, 4, 7-10	H10N30/87
A	US 2015/192482 A1 (ARAKI KEISUKE [JP] ET AL) 9 juillet 2015 (2015-07-09) -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H10N
A	JP 2015 184122 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 22 octobre 2015 (2015-10-22) -----	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 juin 2023		Koskinen, Timo	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213075 FA 913743**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-06-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2019214544 A1	11-07-2019	CN 109791081 A	21-05-2019
		JP 6468403 B2	13-02-2019
		JP WO2018056165 A1	07-03-2019
		US 2019214544 A1	11-07-2019
		WO 2018056165 A1	29-03-2018

US 2015192482 A1	09-07-2015	JP 5733479 B2	10-06-2015
		JP WO2014017407 A1	11-07-2016
		US 2015192482 A1	09-07-2015
		US 2016018276 A1	21-01-2016
		WO 2014017407 A1	30-01-2014

JP 2015184122 A	22-10-2015	JP 6234858 B2	22-11-2017
		JP 2015184122 A	22-10-2015
