

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 131 088**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 13758**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 L 41/08 (2022.01), H 01 L 41/27**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.12.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

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 A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement Public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BENWADIH Mohammed et ALINCANT David.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement Public.

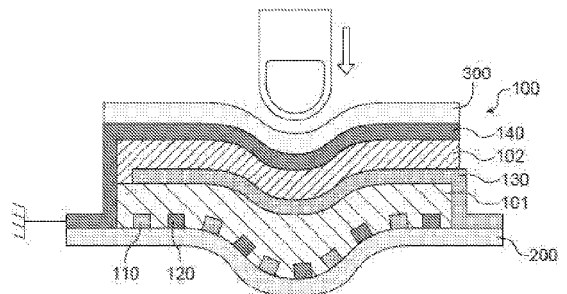
⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 STRUCTURE CAPACITIVE PIEZOELECTRIQUE.

⑤7 Structure capacitive comprenant successivement :

- une première électrode (110) et une deuxième électrode (120) interdigitées,
- une première couche piézoélectrique (101), remplissant l'espace entre la première électrode (110) et la deuxième électrode (120),
- une troisième électrode (130), électriquement connectée à la première électrode (110), la première couche piézoélectrique (101) séparant la troisième électrode (130) de la première électrode (110) et de la deuxième électrode (120),
- une deuxième couche piézoélectrique (102),
- une quatrième électrode (140).

Figure pour l'abrégé : 3



FR 3 131 088 - A1



Description

Titre de l'invention : STRUCTURE CAPACITIVE PIEZOELECTRIQUE

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine général des matériaux composites piézoélectriques.
- [0002] L'invention concerne une structure piézoélectrique.
- [0003] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle structure piézoélectrique.
- [0004] L'invention trouve des applications dans de nombreux domaines industriels, et notamment dans le domaine des capteurs d'empreinte digitale, les capteurs de choc et de pression et pour la récupération de l'énergie électrique, mécanique ou thermique.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

- [0005] 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.
- [0006] 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.
- [0007] 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.
- [0008] 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.
- [0009] Du fait de l'anisotropie des matériaux piézoélectriques, leur déformation, sous l'action d'un champ électrique E , se fait selon une direction privilégiée.
- [0010] 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 : d33, d31 ou d32 et d15. 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.

- [0011] Le mode longitudinal (mode d33) 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.
- [0012] Le mode transversal (mode d31 ou d32) 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.
- [0013] Le mode de cisaillement (mode d15) 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.
- [0014] 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 d33 d31 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.
- [0015] 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.
- [0016] Une structure piézoélectrique 10 classique telle que représentée sur la [Fig.1], comprend une couche de matériau piézoélectrique 11 disposée entre une électrode inférieure 12 et une électrode supérieure 13. L'électrode inférieure 12 est disposée sur un substrat 14. Dans une telle structure, il n'est pas possible d'obtenir les charges liées au d33 (compression) et celle du d31 (flexion) en même temps après sollicitation mécanique car elles sont de signe différent (d33 négatif et d31 positif). Le d31 est positif d'environ 25pC/N tandis que le d33 dans le sens de la compression est de - 25pC/N. la structure plane favorise seulement les sollicitations en compression (d33).

[0017] Par conséquent lors d'une sollicitation mixte (compression et flexion que l'on rencontre souvent avec les substrats flexibles car ils se déforment rapidement) les charges générées en compression et flexion s'annulent pendant un moment à cause du signe opposées du d31 et d33 jusqu'à ce qu'un mode devienne prédominant par rapport à l'autre, ce qui limite considérablement les performances du dispositif.

Exposé de l'invention

[0018] Un but de la présente invention est de proposer une structure piézoélectrique remédiant aux inconvénients de l'art antérieur, et en particulier, présentant de bonnes performances même pour des sollicitations mixtes (compression et flexion).

[0019] Pour cela, la présente invention propose une structure capacitive comprenant successivement :

[0020] - une première électrode et une deuxième électrode interdigitées,

[0021] - une première couche piézoélectrique, remplissant l'espace entre la première électrode et la deuxième électrode,

[0022] - une troisième électrode, la première couche piézoélectrique séparant la troisième électrode de la première électrode et de la deuxième électrode,

[0023] - une deuxième couche piézoélectrique,

[0024] - une quatrième électrode.

[0025] L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par l'utilisation de quatre électrodes formant une capacité planaire et une capacité interdigitée au sein d'une même structure. Les électrodes interdigitées (aussi appelées électrodes en peignes) sont dans un même plan. Les électrodes interdigitées favorisent le mode transversal (mode d31) traduisant les déformations perpendiculaires à l'axe du champ électrique.

[0026] Ainsi, les dipôles de la direction du d31 et celle du d33 sont alignés dans le même sens, ce qui augmente considérablement la récupération des charges électriques. Ceci permet, lors d'une sollicitation mécanique mixte, d'obtenir des charges à la fois liées au d33 (compression) et des charges liées au d31 (flexion).

[0027] Cette structure particulière offre de meilleures performances que les structures individuelles séparées.

[0028] Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux pour des sollicitations fortes en mode flexion.

[0029] Avantagement, la première électrode et la deuxième électrode sont disposées sur un substrat. Le substrat est par exemple en polyimide (PI), en poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), en poly(téraphtalate d'éthylène) (PET), en polycarbonate (PC), en polydiméthylsiloxane (PDMS), en papier, en polyuréthane thermoplastique (TPU), en polyéthylène (PE) ou en polypropylène (PP).

- [0030] On choisira notamment des substrats ayant un module d'Young inférieur ou égal à 100MPa.
- [0031] De préférence, le substrat est en poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), polydiméthylsiloxane (PDMS), polyuréthane thermoplastique (TPU), polyéthylène (PE) ou polypropylène (PP). De tels substrats sont très flexibles voire élastiques. A titre illustratif, le TPU a un module d'Young de 50MPa et le PDMS a un module d'Young de 100MPa.
- [0032] Avantagement, la quatrième électrode est recouverte par une couche d'encapsulation, de préférence en époxy, en PDMS ou en PVDF-TRFE. De tels matériaux sont souples.
- [0033] Par entre X et Y, on entend que les bornes X et Y sont incluses.
- [0034] Avantagement, la troisième électrode et la quatrième électrode sont en PEDOT-PSS.
- [0035] Avantagement, la première électrode et la deuxième électrode sont indépendamment en aluminium, en or, en argent, en nickel ou en chrome.
- [0036] Une sous-couche métallique peut être disposée entre le substrat et la première électrode et/ou entre le substrat et la deuxième électrode. Par exemple pour une électrode en or de 100nm, on pourra utiliser une sous-couche en titane de 10 nm.
- [0037] Avantagement, la première électrode et la deuxième électrode (i. e. les électrodes interdigitées) sont espacées d'une distance d comprise entre $3\ \mu\text{m}$ et $50\ \mu\text{m}$ et préférentiellement entre $3\ \mu\text{m}$ et $10\ \mu\text{m}$, par exemple autour de $5\ \mu\text{m}$. Ceci permet d'avoir une tension de polarisation (aussi appelée tension de poling) inférieure à 1000V. Il est ainsi possible d'aligner les dipôles dans la direction du champ électrique tout en protégeant les zones fragiles, sans endommager la couche de PVDF-TRFE entre les électrodes de la masse et du potentiel.
- [0038] Le peigne (ou la structure interdigitée) formée de la première électrode et la deuxième électrode peut avoir une forme circulaire ou rectangulaire. De préférence, elle est circulaire.
- [0039] Selon une première variante avantageuse, les dipôles de la première couche piézoélectrique sont orientés dans le même sens que les dipôles de la deuxième couche piézoélectrique.
- [0040] Selon cette première variante avantageuse, première électrode et la quatrième électrode sont électriquement connectées au moyen d'une première connexion électrique et la deuxième électrode et la troisième électrode sont électriquement connectées au moyen d'une deuxième connexion électrique.
- [0041] Selon une deuxième variante avantageuse, les dipôles de la première couche piézoélectrique sont orientés dans un sens opposé aux dipôles de la deuxième couche piézoélectrique.

- [0042] Avantageusement, la première couche piézoélectrique et la deuxième couche piézoélectrique sont en une matrice polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF, de préférence en PVDF-TRFE, ou en un terpolymère de PVDF.
- [0043] La première couche piézoélectrique et la deuxième couche piézoélectrique peuvent être en un matériau composite comprenant :
- [0044] - des particules piézoélectriques recouvertes par une couche fluorée, ayant de préférence une épaisseur inférieure à 30nm et encore plus préférentiellement inférieure à 10nm,
- [0045] - des particules de PEDOT-PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) - poly(styrène sulfonate) de sodium),
- [0046] - une matrice polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF, dans laquelle sont dispersées les particules et les particules de PEDOT-PSS,
- [0047] - éventuellement des traces de sorbitan.
- [0048] La présence de particules de PEDOT-PSS, dispersées dans la matrice qui modifient les lignes des champs électriques du matériau composite. En effet, la conductivité du matériau composite est ainsi modifiée localement, ce qui améliore la polarisation et la répartition du champ électrique au sein du matériau. Le déplacement électrique est amélioré grâce à l'augmentation locale de la conductivité électrique, ce qui facilite la polarisation de la couche composite. Les tensions de polarisation globale dans le matériau composite sont donc ainsi diminuées. Du fait que le PEDOT-PSS possède une faible conductivité électrique, l'apparition de courant de fuite et ainsi fortement limité voire éliminé. A titre de comparaison, la différence de conductivité entre le PEDOT-PSS et l'argent varie d'un facteur 100 à 1000.
- [0049] Les particules piézoélectriques et les particules de PEDOT-PSS sont dispersées dans la matrice, de préférence de manière homogène. Les particules piézoélectriques et les particules de PEDOT-PSS sont séparées les unes des autres. Autrement dit, elles ne forment pas un chemin de percolation.
- [0050] Avantageusement, les particules piézoélectriques sont recouvertes par une couche électriquement conductrice, ayant de préférence une épaisseur de 10nm à 300nm, et de préférence de 50nm à 100nm. La couche fluorée est disposée entre la couche électriquement conductrice et les particules piézoélectriques.
- [0051] Avantageusement, les particules piézoélectriques sont en BaTiO₃ et la matrice est en PVDF-TrFE, PVDF-HFP, PVDF ou en PVDF-TrFE-CFE.
- [0052] Avantageusement, les particules piézoélectriques sont des particules de BaTiO₃ recouvertes par une couche d'acide heptafluorobutyrique.
- [0053] Avantageusement, la plus grande dimension des particules piézoélectriques est comprise entre 1 et 15 µm.

- [0054] De préférence, la conductivité des particules de PEDOT-PSS est inférieure à 10^{-4} S/m.
- [0055] Avantageusement, les particules de PEDOT-PSS ont une plus grande dimension comprise entre 50 nm et 500 nm.
- [0056] Selon une première variante de réalisation, les particules de PEDOT-PSS sont fonctionnalisées par des groupements fluorés. Une telle fonctionnalisation est par exemple obtenue grâce à un traitement plasma fluoré.
- [0057] Selon une autre variante de réalisation avantageuse, les particules de PEDOT-PSS sont recouvertes par une couche auto-assemblée (SAM) comprenant un alcoxysilane ayant un groupement fluoré. De préférence, l'alcoxysilane ayant un groupement fluoré est choisi parmi le Triméthoxy(3,3,3-trifluoropropyl)silane, le (3,3,3-trifluoropropyl)triéthoxysilane, le 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriéthoxysilane, le (3,3,3-Trifluoropropyl)triméthoxysilane, et le (3,3,3-Trifluoropropyl)méthyldiméthoxysilane.
- [0058] De préférence, la SAM recouvre complètement les particules de PEDOT-PSS.
- [0059] Ces deux variantes de réalisation sont très avantageuses car ceci améliore la dispersion des particules de PEDOT-PSS dans la matrice fluorée.
- [0060] Avantageusement, le matériau composite comprend (en pourcentage massique) : plus de 20% de particules piézoélectriques recouvertes par la couche fluorée, moins de 20% de particules de PEDOT-PSS et de 10 à 40% de matrice polymérique.
- [0061] On choisira par exemple un matériau composite comprenant 80% de BaTiO₃, 17% de matrice polymérique et 3% de particules de PEDOT-PSS. D'autres rapports massiques peuvent être utilisés selon la valeur de résistance souhaitée ainsi que de l'épaisseur recherchée.
- [0062] Avantageusement, les particules piézoélectriques ont une structure cœur-coquille : le cœur piézoélectrique des particules est recouvert par une couche électriquement conductrice. De préférence, la couche électriquement conductrice recouvre complètement le cœur de la particule.
- [0063] Avantageusement, la couche électriquement conductrice a une épaisseur de 100nm à 300nm, préférentiellement de 50 nm.
- [0064] La coquille (i.e. la couche électriquement conductrice) est de préférence en un matériau polymère électriquement conducteur.
- [0065] Selon une variante avantageuse, les particules piézoélectriques sont recouvertes par une couche de PEDOT-PSS.
- [0066] Selon une autre variante avantageuse, les particules piézoélectriques sont recouvertes par une couche de polyaniline (PANI) ou de polypyrone.
- [0067] Ces particules piézoélectriques sont facilement dispersées dans la matrice polymère à base de PVDF et créent un chemin de conductivité dans le matériau composite. Ainsi,

augmente la permittivité de la matrice et également localement la conductivité électrique de la matrice. On obtient ainsi un matériau dans lequel la distribution du champ électrique est équilibrée dans tous le composite, ce qui facilite encore plus la polarisation du composite (alignement des dipôles sous champ). Les performances piézoélectriques du matériau composite sont ainsi améliorées.

- [0068] Sans la présence de la coquille, le champ électrique serait plus intense dans le polymère à base de PVDF car celui-ci présente généralement des permittivités ϵ_r inférieures à 60 alors que, par exemple, des particules de BaTiO₃ ont une permittivité de l'ordre de 1500.
- [0069] Avantagement, la structure piézoélectrique comprend en outre une couche résistive formée d'un mélange de PEDOT-PSS et d'une molécule diélectrique disposée entre la première couche piézoélectrique et la troisième électrode conductrice et/ou entre la deuxième couche piézoélectrique et la troisième électrode conductrice et/ou entre la deuxième couche piézoélectrique et la quatrième électrode.
- [0070] La couche de PEDOT-PSS modifié permet d'isoler électriquement la couche composite imprimée des électrodes de manière à éviter tout court-circuit. La couche à base de PEDOT-PSS très résistive limite ainsi la propagation des courants électriques à travers les défauts débouchants de la couche de composite pouvant résulter de la fabrication par sérigraphie.
- [0071] Avantagement, la couche résistive remplit les trous présents dans la couche piézoélectrique lorsqu'il y en a.
- [0072] Par résistif, on entend une résistance carrée entre 100 et 50000 Ω/\square , par exemple entre 300 et 50000 Ω/\square , préférentiellement R supérieure à 1000 Ω/\square , et encore plus préférentiellement supérieure à 10000 Ω/\square .
- [0073] La première électrode et/ou la deuxième électrode ont une résistance carrée inférieure à 1000 Ω/\square et de préférence entre 100 et 500 Ω/\square .
- [0074] Avantagement, la molécule diélectrique de la couche résistive est choisie parmi : un époxy, un acrylate, une sulfone et un diglycidyl éther.
- [0075] De manière encore plus avantageuse, la molécule diélectrique est choisie parmi la Divinyl sulfone, le (3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, le 1,2-époxy-5-hexène, le 1,2-Epoxy-9-décène, le 2,2-Bis[4-(glycidyloxy)phényl]propane et le 4,4'-Isopropylidènediphénol diglycidyl éther.
- [0076] Avantagement, la couche résistive a une épaisseur comprise entre 200nm et 2 μ m.
- [0077] La structure présente de nombreux avantages :
- [0078] - la couche résistive de PEDOT-PSS modifiée ne modifie pas les tensions de polarisation (ce qui n'est pas le cas avec une couche diélectrique) ni les propriétés ferroélectriques du dispositif,
- [0079] - la couche résistive est compatible avec la couche de composite, notamment en

terme de mouillabilité,

- [0080] - la couche résistive présente une bonne affinité électrique avec la couche composite,
- [0081] - le courant de fuite est inférieur à $1\mu\text{A}$ même à 50V , notamment pour une couche composite de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur,
- [0082] - la couche composite peut être fortement chargée en particules piézoélectriques : il est possible d'avoir jusqu' à 80% massique de particules, par exemple, en BaTiO_3 dans la matrice polymère, par exemple en PVDF-TRFE ou PVDF-HFP.
- [0083] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle structure piézoélectrique. Le procédé comprend comporte les étapes suivantes :
- [0084] a) former une première électrode et une deuxième électrode sur un substrat, la première électrode et la deuxième électrode étant interdigitées,
- [0085] b) former une première couche piézoélectrique, la première couche piézoélectrique remplissant l'espace entre la première électrode et la deuxième électrode,
- [0086] c) former une troisième électrode, la première couche piézoélectrique séparant la troisième électrode de la première électrode et de la deuxième électrode,
- [0087] d) former une deuxième couche piézoélectrique,
- [0088] e) former une quatrième électrode.
- [0089] Les différentes couches peuvent être déposées par des techniques d'impression. Par exemple, elles sont déposées par sérigraphie, jet d'encre, ou héliogravure.
- [0090] Selon une première variante avantageuse, la première couche piézoélectrique est polarisée en appliquant un premier champ électrique entre la première électrode et la troisième électrode ou entre la deuxième électrode et la troisième électrode et la deuxième couche piézoélectrique est polarisée en appliquant un deuxième champ électrique entre la troisième électrode et la quatrième électrode, le premier champ électrique étant opposé au deuxième champ électrique moyennant quoi les dipôles de la première couche piézoélectrique sont orientés dans le même sens que les dipôles de la deuxième couche piézoélectrique.
- [0091] Avantageusement, le procédé comporte une étape ultérieure au cours de laquelle on connecte électriquement, d'une part, la première électrode et la quatrième électrode au moyen d'une première connexion électrique et, d'autre part, la deuxième électrode et la troisième électrode au moyen d'une deuxième connexion électrique.
- [0092] La structure obtenue avec un tel mode de polarisation présente de remarquables propriétés piézoélectriques.
- [0093] Selon une deuxième variante avantageuse, la première électrode est électriquement connectée à la troisième électrode au moyen d'une connexion électrique, la deuxième électrode est électriquement connectée à la quatrième électrode au moyen d'une connexion électrique additionnelle. La première couche piézoélectrique et la deuxième couche piézoélectrique sont polarisées simultanément en appliquant un champ

électrique entre la connexion électrique et la connexion électrique additionnelle, moyennant quoi les dipôles de la première couche piézoélectrique sont orientés dans un sens opposés aux dipôles de la deuxième couche piézoélectrique.

[0094] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.

[0095] 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

[0096] 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 :

[0097] [Fig.1], précédemment décrite, représente de manière schématique et en coupe une structure piézoélectrique selon l'art antérieur.

[0098] [Fig.2] représente, de manière schématique et en coupe, une structure piézoélectrique selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

[0099] [Fig.3] représente, de manière schématique et en coupe, une structure piézoélectrique, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, sollicitée mécaniquement.

[0100] [Fig.4] représente, de manière schématique et en coupe, une structure piézoélectrique ainsi que les dipôles au sein de cette structure selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

[0101] [Fig.5] est un circuit électrique équivalent de la structure piézoélectrique représentée sur la [Fig.4].

[0102] [Fig.6] représente, de manière schématique et en coupe, une structure piézoélectrique ainsi que les dipôles au sein de cette structure selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention.

[0103] [Fig.7] représente, de manière schématique et en coupe, une structure piézoélectrique selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention ; sur la [Fig.7], le d31 est modifié et a un sens opposé à celui de la [Fig.6]) ; le d31 est ici du même signe que le d33.

[0104] [Fig.8] est un circuit électrique équivalent de la structure piézoélectrique représentée sur la [Fig.6].

[0105] [Fig.9] est un circuit électrique équivalent de la structure piézoélectrique représentée sur la [Fig.7].

[0106] [Fig.10] est un cliché photographique d'une structure piézoélectrique selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

- [0107] [Fig.11] est un cliché photographique de deux électrodes interdigitées selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0108] [Fig.12] est un cliché photographique d'une structure piézoélectrique selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0109] [Fig.13] est un cliché photographique de deux électrodes interdigitées selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0110] [Fig.14]
- [0111] [Fig.15]
- [0112] [Fig.16] sont des graphiques représentant les cycles d'hystérésis de structures piézoélectriques dont les électrodes interdigitées ont des espacements de 50, 20 et 10 μ m respectivement.
- [0113] [Fig.17] représente la tension en fonction du temps générée par une structure piézoélectrique selon un mode de réalisation particulier de l'invention, sous sollicitation mécanique ; les échelles correspondent à 200ms et 20V.
- [0114] [Fig.18] représente la tension en fonction du temps générée par une structure piézoélectrique selon l'art antérieur, sous sollicitation mécanique.
- [0115] [Fig.19] est un cliché photographique d'un substrat recouvert par plusieurs structures piézoélectriques selon un mode de réalisation particulier de l'invention ; les échelles correspondent à 500ms et 2V.
- [0116] Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.
- [0117] Les différentes possibilités (variantes et modes de réalisation) doivent être comprises comme n'étant pas exclusives les unes des autres et peuvent se combiner entre elles.
- [0118] En outre, dans la description ci-après, des termes qui dépendent de l'orientation, tels que « dessus », « dessous », etc. d'une structure s'appliquent en considérant que la structure est orientée de la façon illustrée sur les figures.
- [0119] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**
- [0120] Bien que cela ne soit aucunement limitatif, l'invention trouve particulièrement des applications dans le domaine des dispositifs piézoélectriques notamment pour les capteurs d'empreinte digitale, les capteurs de choc et de pression et pour la récupération de l'énergie électrique, mécanique ou thermique.
- [0121] La structure est intéressante pour fabriquer des capteurs très sensibles.
- [0122] La structure peut être fabriquée sur des substrats de grandes dimensions et/ou étirables. Il est ainsi possible de récupérer de l'énergie avec le vent, les frottements, les chocs,.....). Des tensions supérieures à 50V peuvent être générées.
- [0123] De tels capteurs peuvent être positionnés sur des vêtements, ou directement sur un corps humain.
- [0124] Comme représenté sur la [Fig.2] et sur la [Fig.3], la structure piézoélectrique 100

comprend :

- [0125] - une première électrode 110 et une deuxième électrode interdigitées 120,
- [0126] - une première couche piézoélectrique 101, remplissant l'espace entre la première électrode 110 et la deuxième électrode 120,
- [0127] - une troisième électrode 130,
- [0128] - une deuxième couche piézoélectrique 102,
- [0129] - une quatrième électrode 140.
- [0130] La structure comporte quatre électrodes : la première électrode 110, la deuxième électrode 120, la troisième électrode 130 et la quatrième électrode 140.
- [0131] La première électrode 110 et la deuxième électrode 120 sont sous forme de peignes interdigités. L'espacement L entre la première électrode 110 et la deuxième électrode 120 est, de préférence, compris entre 2 et 100 μ m, et encore plus préférentiellement entre 3 et 10 μ m. Par exemple, on peut choisir un espacement de 2, 3, 4, 5, 6, 10, 15, 20, 50 ou 100 μ m. L'espace entre les électrodes 110, 120 est rempli par la première couche piézoélectrique 101.
- [0132] La troisième électrode 130 et la quatrième électrode 140 forment une capacité plane.
- [0133] La première électrode 110 et la troisième électrode 130 peuvent être connectées électriquement au moyen d'une connexion électrique.
- [0134] La deuxième électrode 120 et la quatrième électrode 140 peuvent être connectées électriquement au moyen d'une autre connexion électrique.
- [0135] Alternativement, d'une part, la première électrode 110 et la quatrième électrode 140 peuvent être connectées électriquement et d'autre part la deuxième électrode 120 et la troisième électrode 130 peuvent être connectées électriquement.
- [0136] L'utilisation de telles électrodes permet de récupérer le plus de charges possibles verticalement et horizontalement en même temps.
- [0137] Les électrodes sont reliées électriquement par exemple par au moyen d'une connexion en argent. Il peut s'agir d'un point en argent de quelques micromètres d'épaisseur.
- [0138] Les électrodes 110, 120, 130, 140 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.
- [0139] Par exemple, il peut s'agir d'un oxyde transparent conducteur, tel que l'oxyde d'indium étain (ou ITO).
- [0140] Par exemple, les électrodes peuvent comporter au moins l'un des matériaux suivants : Ti, Pt, Ni, Au, Al, Mo, Ag, MoCr, AlSi, AlCu, ou encore être formée par un empilement de plusieurs matériaux électriquement conducteurs, par exemple un empilement Ti/TiN, Ti/TiN/AlCu, ou Ti/Au.
- [0141] L'épaisseur de chacune des électrodes est par exemple comprise entre environ 0,01

μm et $1\ \mu\text{m}$. L'épaisseur de chacune des électrodes peut être plus importante, allant par exemple jusqu'à environ $5\ \mu\text{m}$, notamment lorsque ces électrodes sont réalisées par impression en utilisant des matériaux tels que l'argent, le cuivre, le carbone ou encore le PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)). Une couche d'or déposée par photolithographie a, par exemple, une épaisseur de 50nm . Une couche de PEDOT-PSS a, par exemple, une épaisseur de $1\ \mu\text{m}$.

- [0142] De préférence, les électrodes sont en Ti-Au ou Au par exemple d'une épaisseur de 15 à 50nm , argent imprimé par exemple d'une épaisseur de $5\ \mu\text{m}$ ou PEDOT-PSS par exemple d'une épaisseur de $1\ \mu\text{m}$.
- [0143] La première électrode et la deuxième électrode peuvent être disposées sur un substrat 200.
- [0144] Une couche d'accroche peut être disposée entre la première électrode 110 et le substrat 200 et/ou entre la deuxième électrode 120 et le substrat 200.
- [0145] Le substrat 200 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), polyéthylène (PE), polypropylène (PP). Il peut également s'agir d'un substrat en papier.
- [0146] Une couche d'encapsulation 300 peut, avantageusement, recouvrir la structure piézo-électrique.
- [0147] La couche d'encapsulation 300 est, par exemple, en époxy, en PDMS ou en PVDF-TRFE. Alternativement, la couche 300 peut être en Polystyrène (PS), PMMA réticulable ou encore en TPU.
- [0148] La couche d'encapsulation 300 a, par exemple, une épaisseur comprise entre 100nm et $50\ \mu\text{m}$ selon la sensibilité désirée. Plus la couche d'encapsulation est fine plus le capteur est sensible.
- [0149] On choisira, avantageusement, un couple d'épaisseur et de matériau de manière à obtenir une couche flexible autorisant les mouvements par exemple en flexion sans être détériorée.
- [0150] La première couche piézoélectrique 101 est en un premier matériau piézoélectrique.
- [0151] La deuxième couche piézoélectrique 102 est en un deuxième matériau piézo-électrique.
- [0152] Les dipôles de la première couche piézoélectrique 101 et les dipôles de la deuxième couche piézoélectrique 102 peuvent être orientés dans le même sens ou dans des sens opposés.
- [0153] Le premier matériau piézoélectrique et le deuxième matériau piézoélectrique peuvent être identiques ou différents.

- [0154] Le premier matériau piézoélectrique et/ou le deuxième matériau piézoélectrique comprennent une matrice polymérique 420 en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF.
- [0155] Le premier matériau piézoélectrique et/ou le deuxième matériau piézoélectrique peuvent être des couches composites et comprendre en outre :
- [0156] - des particules piézoélectriques recouvertes par une couche fluorée, et éventuellement par une couche (ou coquille) électriquement conductrice, et/ou
- [0157] - des particules de PEDOT-PSS, et/ou
- [0158] - des traces de sorbitan.
- [0159] Nous allons maintenant décrire plus en détail les différents éléments pouvant être présents dans les couches piézoélectriques 101, 102.
- [0160] Par la suite nous décrirons la couche piézoélectrique ou la couche composite, mais il peut s'agir de la première couche piézoélectrique et/ou de la deuxième couche piézoélectrique.
- [0161] La couche piézoélectrique comprend un polymère à base de PVDF : un homopolymère du PVDF (c'est-à-dire du PVDF), un copolymère du PVDF ou un terpolymère du PVDF.
- [0162] La matrice polymérique peut être un copolymère du fluorure de vinylidène et d'au moins un autre monomère copolymérisable avec le VDF. Avantagusement, 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.
- [0163] A titre illustratif, le ou les monomères copolymérisables sont, par exemple, choisis 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).
- [0164] De préférence, le copolymère est un copolymère PVDF / TrFe, aussi noté P(VDF-TrFe).
- [0165] Il peut également s'agir d'un terpolymère. On choisira par exemple un terpolymère de PVDF/CTFE/CFE.
- [0166] Selon une première variante de réalisation, le polymère est ferroélectrique. Par exemple il s'agit du PVDF (polyfluorure de vinylidène), d'un poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène), noté P(VDF-TrFE) ou PVDF-CTFE.
- [0167] Selon une autre variante de réalisation, le polymère n'est pas un polymère ferroélectrique : il peut s'agir de PVDF-HFP.
- [0168] A titre illustratif, nous allons donner quelques permittivités de matrice à base de PVDF :
- [0169] - Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene)

(P(VDF-TrFE-CFE) : $\epsilon_r = 60$,

[0170] - Polyvinylidene fluoride trifluoroethylene PVDF-TRFE : $\epsilon_r = 14$,

[0171] - Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) PVDF-HFP : $\epsilon_r = 10$

[0172] Les particules ferroélectriques sont de préférence des particules 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).. De préférence les particules sont des particules de BTO. La permittivité des particules de BTO est $\epsilon_r = 1500$.

[0173] Les particules peuvent avoir des tailles et des formes très différentes.

[0174] Le diamètre des particules est par exemple compris entre 1 et 15 μm .

[0175] Les particules sont par exemple sphériques.

[0176] Les particules sont recouvertes par une couche fluorée. La couche fluorée comprend des molécules ayant un groupement fluoré, ce qui améliore la compatibilité entre la particule et la coquille de la particule.

[0177] Avantagement, les molécules de la couche fluorée comprennent en outre un groupement acide carboxylique pour améliorer le greffage du composé sur le cœur des particules.

[0178] La couche fluorée a, par exemple, une épaisseur inférieure à 30 nm et de préférence inférieure à 10 nm.

[0179] La couche fluorée est de préférence continue.

[0180] De préférence, la couche fluorée est une couche d'acide heptafluorobutyrique.

[0181] Selon un mode de réalisation avantageux, les particules sont recouvertes par une coquille électriquement conductrice.

[0182] La couche électriquement conductrice est de préférence continue.

[0183] La couche électriquement conductrice formant la coquille est de préférence un matériau polymère, de préférence choisi parmi le PEDOT-PSS (Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), la polyaniline ou la polypyrone. La coquille est en un polymère compatible avec la matrice polymérique du matériau composite. Ceci évite les phénomènes d'agglomération et donc les points de concentration de contraintes, le courant de fuite ainsi que les pertes diélectriques. De plus, on obtient ainsi un champ électrique plus uniforme.

[0184] De préférence, la coquille 412 est en PEDOT-PSS, un polymère qui présente généralement des conductivités inférieures à 10^{-3} S/cm, voire inférieures à 10^{-4} S/cm voire inférieures à 10^{-5} S/cm.

[0185] La coquille a par exemple une épaisseur comprise entre 100nm et 500nm, de préférence entre 100nm et 300nm.

[0186] Ainsi, on obtient un matériau composite dans lequel la distribution du champ électrique est équilibrée dans tous le composite, ce qui facilite la polarisation du

composite.

- [0187] Le matériau composite comprend des particules de PEDOT-PSS.
- [0188] De préférence, la conductivité des particules de PEDOT-PSS est inférieure à 10^{-4} S/m.
- [0189] Avantageusement, les particules de PEDOT-PSS ont une plus grande dimension comprise entre 50 nm et 500 nm.
- [0190] Selon une première variante de réalisation, les particules de PEDOT-PSS sont fonctionnalisées par des groupements fluorés. Une telle fonctionnalisation est par exemple obtenue grâce à un traitement plasma fluoré.
- [0191] Selon une autre variante de réalisation avantageuse, les particules de PEDOT-PSS sont recouvertes par une couche auto-assemblée (SAM) comprenant un alcoxysilane ayant un groupement fluoré. De préférence, l'alcoxysilane ayant un groupement fluoré est choisi parmi le Triméthoxy(3,3,3-trifluoropropyl)silane, le (3,3,3-trifluoropropyl)triéthoxysilane, le 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriéthoxysilane, le (3,3,3-Trifluoropropyl)triméthoxysilane, et le (3,3,3-Trifluoropropyl)méthyltriméthoxysilane.
- [0192] De préférence, la SAM recouvre complètement les particules de PEDOT-PSS.
- [0193] Du sorbitan peut être présent dans le matériau composite.
- [0194] Le sorbitan représente, par exemple, de 0,1 à 0,5% massique de la couche composite.
- [0195] Le sorbitan peut être à l'état de traces dans le composite. Par trace, on entend moins de 0,2%, et de préférence moins de 0,1%, par exemple de 0,01 à 0,2% et de préférence de 0,01 à 0,1%. Le sorbitan peut se retrouver en surface du matériau. Le cycle benzénique et/ou les groupements OH du sorbitan le rend facilement identifiable, identifiable par exemple par FTIR ou XPS (technique d'analyse chimique).
- [0196] Nous verrons par la suite que la présence du sorbitan résulte du procédé de fabrication du matériau composite.
- [0197] L'épaisseur de la couche en matériau composite pyroélectrique va par exemple de $1\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$, de préférence de 1 à $50\mu\text{m}$, plus préférentiellement de 1 à $10\mu\text{m}$. Elle est, par exemple, de $10\mu\text{m}$. De préférence, elle va de 100 nm à $3\mu\text{m}$, plus préférentiellement de 100 nm à $2\mu\text{m}$ et par exemple égal à environ $1\mu\text{m}$.
- [0198] L'épaisseur de la couche en matériau composite pyroélectrique dépend de la taille des particules et de la concentration de BaTiO_3 . Plus la concentration en BTO diminue, plus l'épaisseur diminue. Par exemple, on aura une épaisseur de $10\mu\text{m}$ quand on a plus de 60% de BTO. Par exemple, on aura une épaisseur entre 2 et $5\mu\text{m}$, pour 20% de BaTiO_3 .
- [0199] La structure piézoélectrique peut comprendre en outre une ou plusieurs couches résistives. On positionnera avantageusement une couche résistive entre une couche piézoélectrique et une électrode, par exemple entre la première couche piézoélectrique et

la troisième électrode, et/ou entre la troisième électrode et la deuxième couche résistive et/ou entre la deuxième couche résistive et la quatrième électrode.

[0200] Chaque couche résistive est formée d'un mélange de PEDOT-PSS et d'une molécule diélectrique.

[0201] La molécule diélectrique est, de préférence, choisie parmi : un époxy, un acrylate, une sulfone et un diglycidyl éther.

[0202] Notamment, on choisira la molécule diélectrique parmi la Divinyl sulfone, le (3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, le 1,2-époxy-5-hexène, le 1,2-Epoxy-9-décène, le 2,2-Bis[4-(glycidyloxy)phényl]propane et le 4,4'-Isopropylidènediphénol diglycidyl éther.

[0203] De préférence, on choisit un époxy (aussi appelé époxyde).

[0204] La molécule diélectrique peut représenter jusqu'à 20% en masse de la couche résistive, par exemple entre 2,5 et 20%, de préférence 10%.

[0205] La résistance de la couche résistive est de préférence supérieure à 10k Ω et préférentiellement comprise entre 1M Ω et 100M Ω . A titre de comparaison, la conductivité du matériau composite est inférieure à 10⁻¹S/cm, encore plus préférentiellement inférieure à 10⁻²S/cm de préférence entre 10⁻⁶ et 10⁻¹² S/m (i.e. une résistivité entre 10⁶ et 10¹² Ω .m).

[0206] La structure piézoélectrique peut être de toute forme. De préférence, elle est circulaire, rectangulaire ou carrée.

[0207] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle structure capacitive. Le procédé comporte les étapes suivantes :

[0208] a) former une première électrode 110 et une deuxième électrode 120 sur un substrat 200, la première électrode 110 et la deuxième électrode 120 étant interdigitées,

[0209] b) former une première couche piézoélectrique 101,

[0210] c) former une troisième électrode 130, sur la première couche piézoélectrique 101,

[0211] d) former une deuxième couche piézoélectrique 102,

[0212] e) former une quatrième électrode 140.

[0213] Les étapes a), b), c), d) et e) peuvent être, indépendamment les unes des autres, réalisées par une technique d'impression, par exemple par sérigraphie, jet d'encre ou héliogravure.

[0214] Le procédé de fabrication des couches piézoélectriques 101, 102 comprend une étape au cours de laquelle on dépose par sérigraphie une solution (ou composition) imprimable comprenant, par exemple :

[0215] - un polymère à base de PVDF,

[0216] - de préférence des particules inorganiques piézoélectriques recouvertes par une couche fluorée, et éventuellement par une couche électriquement conductrice,

[0217] - éventuellement, des particules de PEDOT-PSS,

- [0218] - un solvant,
- [0219] - du sorbitan.
- [0220] Avantageusement, la composition imprimable est obtenue en ajoutant les différents composés dans l'ordre suivant :
- [0221] - les particules de PEDOT-PSS,
- [0222] - le solvant en mélange avec le PVDF, le copolymère de PVDF ou le terpolymère de PVDF,
- [0223] - les particules piézoélectriques recouvertes par une couche fluorée et éventuellement par une couche électriquement conductrice,
- [0224] - le sorbitan.
- [0225] Le sorbitan est ajouté après les autres composés précités. La sorbitan confère une excellente mouillabilité à la composition. Le sorbitan permet à la composition de rester polaire afin d'être imprimable lors du contact avec l'écran de sérigraphie mais également elle améliore la mouillabilité de l'encre sur les substrats, notamment de type flexible. Le solvant joue aussi un rôle important en équilibrant les différentes polarités de la formulation, notamment entre le solvant, les particules et le polymère.
- [0226] De préférence, on n'utilisera pas plus de 10% de sorbitan car celui-ci peut réagir avec un champ électrique. Avantageusement, le sorbitan représente de 0,1 à 10 % en masse de la composition, par exemple 2,5% en masse de la composition.
- [0227] Avec une telle composition, on assure une bonne dispersion des particules dans la matrice. Il n'y a pas de phénomènes de démixtion ni d'agglomération des particules.
- [0228] Le solvant est un solvant pouvant solubiliser le polymère et pouvant disperser les particules.
- [0229] Le solvant est par exemple une cétone ou un N-alkylphosphate. Le solvant est de préférence choisi parmi la γ -butyrolactone, la cyclopentanone, le tétra-éthyl-phosphate et le triéthylphosphate. Encore plus préférentiellement, le solvant est le triéthylphosphate.
- [0230] Avantageusement, les particules sont des particules de ZnO, PZT, AlN ou BaTiO₃ (BTO). De préférence, il s'agit de BTO.
- [0231] L'utilisation de particules inorganiques piézoélectriques recouvertes par une couche fluorée, comprenant des molécules ayant un groupement fluor et, de préférence, en outre un groupement carboxylique, facilite la formation de la coquille sur les particules.
- [0232] Avantageusement, les molécules de la couche fluorée sont des molécules d'acide heptafluorobutyrique.
- [0233] Par exemple, pour recouvrir les particules par une couche fluorée, on peut réaliser les étapes suivantes :
- [0234] - mélanger un solvant (par exemple de l'éthanol), avec les particules (par exemple

- BTO) et le composé fluoré (par exemple l'acide heptafluorobutyrique),
- [0235] - sécher le mélange, par exemple dans une étuve à 100°C, moyennant quoi on obtient une poudre de particules recouvertes par une couche fluorée (molécules piézo-électriques fluorées).
- [0236] Afin de former la coquille métallique sur les particules piézoélectriques recouvertes par le composé fluoré, on peut réaliser les étapes suivantes :
- [0237] - préparer une solution comprenant un polymère électriquement conducteur et un solvant, la solution ayant de préférence une viscosité inférieure à 1000cP (1Cp = 1mPa.s),
- [0238] - ajouter à la solution les particules recouvertes par le composé fluoré,
- [0239] - réaliser un traitement thermique, par exemple à une température comprise entre 50°C et 150°C, pendant une durée, par exemple comprise entre 10min et 5h, moyennant quoi on forme des particules à structure cœur-coquille (par exemple pour un traitement d'une heure à 80°C, on obtient une couche fluorée d'environ 50nm),
- [0240] - filtrer ce mélange pour récupérer les particules à structure cœur-coquille,
- [0241] - sécher les particules pour enlever les traces de solvant résiduel.
- [0242] La solution peut être dispersée mécaniquement soit avec des ultrasons soit en utilisant des billes dans un équipement de type Utraturax®.
- [0243] Les particules de PEDOT-PSS peuvent être élaborées selon les étapes suivantes :
- [0244] - préparer une solution comprenant le PEDOT-PSS et un solvant, la solution ayant avantageusement une viscosité inférieure à 1000 Cp,
- [0245] - éventuellement filtrer la solution,
- [0246] - réaliser un traitement thermique, par exemple sous azote, à une température par exemple de 180°C, de préférence pendant par exemple 5h, moyennant quoi on obtient du PEDOT-PSS solide,
- [0247] - broyer le PEDOT-PSS solide pour obtenir des particules de PEDOT-PSS,
- [0248] - de préférence, fonctionnaliser les particules de PEDOT-PSS avec un groupement fluoré ou former une couche auto-assemblée (SAM pur 'self-assembled monolayer') sur les particules de PEDOT-PSS.
- [0249] Les particules de PEDOT-PSS peuvent être fonctionnalisées en utilisant un plasma fluoré, par exemple CF₄.
- [0250] La couche auto-assemblée est, de préférence, une couche d'un alcoxysilane ayant avantageusement un groupement fluoré. On choisira par exemple le Triméthoxy(3,3,3-trifluoropropyl)silane, le (3,3,3-trifluoropropyl) triéthoxysilane, le 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriéthoxysilane, le (3,3,3-Trifluoropropyl)triméthoxysilane ou le (3,3,3-Trifluoropropyl)méthyl diméthoxysilane.
- [0251] La formation de la SAM peut être réalisée par :

- [0252] - évaporation de la SAM qui se condense sur les particules (par exemple en plaçant, d'une part une solution de SAM liquide, et d'autre part, les particules de PEDOT-PSS dans une étuve ; après sublimation de la SAM les particules se recouvre d'une SAM fluoré), ou
- [0253] - une approche par voie liquide, dans laquelle on plonge les particules de PEDOT-PSS dans une solution de SAM, par exemple diluée dans de l'éthanol à 10^{-2} ou 10^{-3} en volume, par exemple pendant une durée de 5min à 1 heure ; après rinçage par exemple à l'éthanol et séchage par exemple dans une étuve à 180°C pendant 1h ou à 100°C pendant 5h, on obtient des particules fonctionnalisées.
- [0254] Avantageusement, la composition imprimable pour former le matériau composite par sérigraphie comprend :
- [0255] - de 40% à 80% massique de particules piézoélectriques recouvertes par la couche fluorée 411, et éventuellement par une couche électriquement conductrice,
- [0256] - de 1 à 15 % de particules de PEDOT-PSS ; par exemple on choisira 2,5% de particules de PEDOT-PSS pour 80% massique de particules piézoélectriques ou 10% de particules de PEDOT-PSS pour 40% massique de particules piézoélectriques,
- [0257] - de 10% à 60% massique de PVDF, un copolymère de PVDF ou un terpolymère de PVDF,
- [0258] - de 5% à 40% massique de solvant,
- [0259] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan, par exemple 2,5% massique.
- [0260] De manière encore plus avantageuse, la composition comprend :
- [0261] - de 40% à 80% massique de particules 410 de BaTiO_3 recouvertes par la couche fluoré, et recouvertes d'une couche électriquement conductrice,
- [0262] - de 1 à 15 % de particules de PEDOT-PSS ; par exemple on choisira 5% de particules de PEDOT-PSS pour 80% massique de particules piézoélectriques de BTO ou 10% de particules de PEDOT-PSS pour 40% massique de particules piézo-électriques de BTO,
- [0263] - de 10% à 60% massique de PVDF, d'un copolymère de PVDF ou d'un terpolymère de PVDF ; de préférence de 10% à 60% massique de PVDF-TRFE ou de PVDF-HFP,
- [0264] - de 5% à 40% massique de tétra-éthyl-phosphate,
- [0265] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan par exemple 2,5% massique.
- [0266] Cette composition (ou formulation) est compatible avec les techniques de dépôt par sérigraphie.
- [0267] Le dispositif de dépôt par sérigraphie peut comprendre un écran en tissu ou un pochoir métallique ('stencil').
- [0268] L'épaisseur de la couche composite 101, 102 déposée par sérigraphie en une passe est comprise entre 1 et $20\mu\text{m}$. Il est possible de superposer plusieurs couches par sérigraphie jusqu'à l'épaisseur finale désirée.

- [0269] Pour les actionneurs, on déposera, avantageusement, au minimum cinq couches et, de préférence, dix couches de composites intercalées entre deux électrodes, selon la séquence suivante : N x (électrode inférieure / composite / électrode supérieure).
- [0270] Après avoir été déposé, on réalise avantageusement un recuit, 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. En fonction des températures utilisées et de la durée du traitement thermique, des traces de sorbitan peuvent être présentes dans le matériau composite 400 obtenu.
- [0271] Entre les étapes b) et c), et/ou entre les étapes d) et e), il est possible de déposer sur la couche piézoélectrique une couche résistive par voie liquide de préférence par sérigraphie. Le liquide peut ainsi pénétrer dans les trous de taille micrométrique éventuellement présent dans la couche composite et les remplir partiellement voire totalement.
- [0272] La solution utilisée pour former la couche résistive comprend un solvant aqueux ou organique (de préférence un alcool).
- [0273] De préférence, la solution a une viscosité comprise entre 500 et 25000cP préférentiellement entre 5000 et 10000cP.
- [0274] Une fois l'étape e) réalisée, le procédé comporte en outre une étape au cours de laquelle on polarise la première couche piézoélectrique 101 et une étape au cours de laquelle on polarise la deuxième couche piézoélectrique 102. Ces deux étapes peuvent être réalisées simultanément ([Fig.4]) ou successivement ([Fig.6]).
- [0275] Selon un premier mode de réalisation, représenté sur la [Fig.4], la première électrode 110 est électriquement connectée à la troisième électrode 130 au moyen d'une connexion électrique, la deuxième électrode 120 est électriquement connectée à la quatrième électrode 140 au moyen d'une connexion électrique additionnelle ([Fig.4]). La [Fig.5] représente le schéma électrique équivalent.
- [0276] La première couche piézoélectrique 101 et la deuxième couche piézoélectrique 102 sont polarisées simultanément en appliquant un champ électrique entre la connexion électrique et la connexion électrique additionnelle, moyennant quoi les dipôles de la première couche piézoélectrique 101 sont orientés dans un sens opposé aux dipôles de la deuxième couche piézoélectrique 102.
- [0277] Selon un deuxième mode de réalisation, représenté sur la [Fig.6], la première couche piézoélectrique 101 est polarisée en appliquant un premier champ électrique entre la première électrode 110 et la troisième électrode 130 ou entre la deuxième électrode 120 et la troisième électrode 130. Puis la deuxième couche piézoélectrique 102 est polarisée en appliquant un deuxième champ électrique entre la troisième électrode 130 et la quatrième électrode 140. Les quatre électrodes 110, 120, 130, 140 sont isolées électriquement les unes des autres ([Fig.6]).

- [0278] Le premier champ électrique est opposé au deuxième champ électrique moyennant quoi les dipôles de la première couche piézoélectrique 101 sont orientés dans le même sens que les dipôles de la deuxième couche piézoélectrique 102.
- [0279] Il est possible de polariser en premier la deuxième couche piézoélectrique et en deuxième la première couche piézoélectrique.
- [0280] Avantagement, selon ce deuxième mode de réalisation, le procédé comporte une étape ultérieure au cours de laquelle on connecte électriquement, d'une part, la première électrode 110 et la quatrième électrode 140 au moyen d'une première connexion électrique 150 et, d'autre part, la deuxième électrode 120 et la troisième électrode 130 au moyen d'une deuxième connexion électrique 160 ([Fig.7] schématisant cette inversion de signe).
- [0281] Les schémas électriques équivalents de la structure capacitive avant la connexion électrique des électrodes deux à deux et après la connexion électrique des électrodes deux à deux sont représentés respectivement sur les figures 8 et 9.
- [0282] La tension de polarisation ('poling') est par exemple comprise entre 400V et 1000V.
- [0283] Exemples illustratifs et non limitatifs d'un mode de réalisation :
- [0284] Différentes structures piézoélectriques ont été fabriquées : des structures circulaires (figures 10 et 11) et des structures de forme rectangulaire (figures 12 et 13).
- [0285] Les structures sont fonctionnelles et présentent de bonnes propriétés piézoélectriques.
- [0286] Trois structures piézoélectriques circulaires avec différents espacements entre les électrodes interdigitées (50, 20 et 10 μ m) ont été étudiées plus en détail.
- [0287] Les couches piézoélectrique 101, 102 sont en PVDF-TRFE et ont une épaisseur de 3 μ m.
- [0288] Les première 110 et deuxième 120 électrodes sont en or et ont une épaisseur de 100 nm. Une couche de titane de 10nm est disposée entre les première et deuxième électrodes et le substrat. Cette épaisseur permet de polariser sous des tensions comprises entre 100 et 1000V.
- [0289] Les troisième 130 et quatrième électrode 140 sont en PEDOT-PSS et ont une épaisseur de 1 μ m.
- [0290] Les couches piézoélectriques 101, 102 des structures ont été polarisées l'une après l'autre de manière à avoir des dipôles opposés. La tension de polarisation peut aller jusqu'à 1000V.
- [0291] Les cycles d'hystérésis ferroélectriques des trois structures à différentes tensions de polarisation sont représentés sur les figures 14, 15 et 16.
- [0292] Le tableau ci-dessous répertorie les performances ferroélectriques en fonction de l'espacement L entre les électrodes interdigitées 110, 120.
- [Table 1]

	Tension (V)	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ec (V)
L=50 μm	1000	12	13	200
L=20 μm	1000	14	16	160
L=10 μm	400	11	13	170

Le fait de diminuer l'espacement permet de diminuer fortement la tension de polarisation et, à tension constante, d'augmenter les performances de la structure capacitive.

- [0293] Un espacement de 10 μm permet d'avoir une polarisation rémanente Pr de 11 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif Ec de 170V avec une tension d'alignement des dipôles de 400V.
- [0294] La structure avec un espacement de 20 μm a également été testée pour la récupération de l'énergie ([Fig.17]). Des tensions de l'ordre de 60V sous faible sollicitation mécanique ont été générées en utilisant un circuit en mode suiveur (pour avoir la tension réelle générée).
- [0295] Nous avons testé une structure classique avec les mêmes dimensions, épaisseurs, surfaces et tensions de polarisation. Avec le même protocole de mesure et les mêmes sollicitations, seulement 6V ont été obtenues ([Fig.18]).
- [0296] La [Fig.19] représente plusieurs capacités piézoélectriques sur un substrat flexible.
- [0297] Les performances obtenues avec les structures capacitatives selon l'invention sont remarquables et permettent d'envisager d'utiliser cette structure pour des applications marines (utilisation des courants sous-marins pour générer de l'électricité), ou pour des applications où les sollicitations mécaniques sont répétitives, par exemple dans des installations soumises au vent, aux frottements et/ou aux chocs.

Revendications

- [Revendication 1] Structure capacitive comprenant successivement :
- une première électrode (110) et une deuxième électrode (120) interdigitées,
 - une première couche piézoélectrique (101), remplissant l'espace entre la première électrode (110) et la deuxième électrode (120),
 - une troisième électrode (130), la première couche piézoélectrique (101) séparant la troisième électrode (130) de la première électrode (110) et de la deuxième électrode (120),
 - une deuxième couche piézoélectrique (102),
 - une quatrième électrode (140).
- [Revendication 2] Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quatrième électrode (140) est recouverte par une couche d'encapsulation (300) en époxy, en PDMS ou en PVDF-TRFE.
- [Revendication 3] Structure selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la première électrode (110) et la deuxième électrode (120) sont disposées sur un substrat (200) en poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), polydiméthylsiloxane (PDMS), polyuréthane thermoplastique (TPU), polyéthylène (PE) ou polypropylène (PP).
- [Revendication 4] Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la première couche piézoélectrique (101) et la deuxième couche piézoélectrique (102) sont en une matrice polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF, de préférence en PVDF-TRFE, ou en un terpolymère de PVDF.
- [Revendication 5] Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la troisième électrode (130) et la quatrième électrode sont en PEDOT-PSS (140).
- [Revendication 6] Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la première électrode (110) et la deuxième électrode (120) sont indépendamment en aluminium, en or, en argent, en nickel ou en chrome.
- [Revendication 7] Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les dipôles de la première couche piézoélectrique (101) sont orientés dans le même sens que les dipôles de la deuxième couche piézoélectrique (102) ou en ce que les dipôles de la première couche piézoélectrique (101) sont orientés dans un sens opposé aux dipôles de la deuxième couche piézoélectrique (102).

- [Revendication 8] Procédé de fabrication d'une structure capacitive selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé comporte les étapes suivantes :
- a) former une première électrode (110) et une deuxième électrode (120) sur un substrat (300), la première électrode (110) et la deuxième électrode (120) étant interdigitées,
 - b) former une première couche piézoélectrique (101), la première couche piézoélectrique (101) remplissant l'espace entre la première électrode (110) et la deuxième électrode (120),
 - c) former une troisième électrode (130), la première couche piézoélectrique (102) séparant la troisième électrode (130) de la première électrode (110) et de la deuxième électrode (120),
 - d) former une deuxième couche piézoélectrique (102),
 - e) former une quatrième électrode (140).
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la première couche piézoélectrique (101) est polarisée en appliquant un premier champ électrique entre la première électrode (110) et la troisième électrode (130) ou entre la deuxième électrode (120) et la troisième électrode (130) et en ce que la deuxième couche piézoélectrique (102) est polarisée en appliquant un deuxième champ électrique entre la troisième électrode (130) et la quatrième électrode (140), le premier champ électrique étant opposé au deuxième champ électrique moyennant quoi les dipôles de la première couche piézoélectrique (101) sont orientés dans le même sens que les dipôles de la deuxième couche piézoélectrique (102).
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le procédé comporte une étape ultérieure au cours de laquelle on connecte électriquement, d'une part, la première électrode (110) et la quatrième électrode (140) au moyen d'une première connexion électrique (150) et, d'autre part, la deuxième électrode (120) et la troisième électrode (130) au moyen d'une deuxième connexion électrique (160).
- [Revendication 11] Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la première électrode (110) est électriquement connectée à la troisième électrode (130) au moyen d'une connexion électrique, en ce que la deuxième électrode (120) est électriquement connectée à la quatrième électrode (140) au moyen d'une connexion électrique additionnelle et en ce que la première couche piézoélectrique (101) et la deuxième couche piézoélectrique (102) sont polarisées simultanément en appliquant un champ

électrique entre la connexion électrique et la connexion électrique additionnelle, moyennant quoi les dipôles de la première couche piézoélectrique (101) sont orientés dans un sens opposé aux dipôles de la deuxième couche piézoélectrique (102).

[Fig. 1]

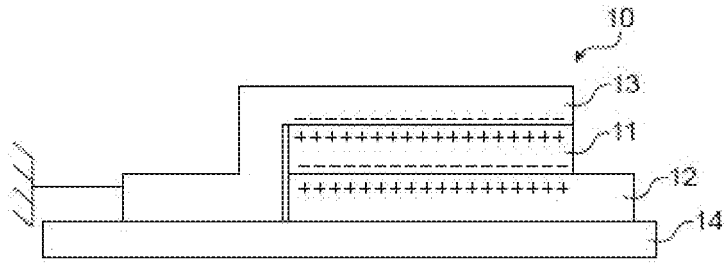


FIG. 1
(art antérieur)

[Fig. 2]

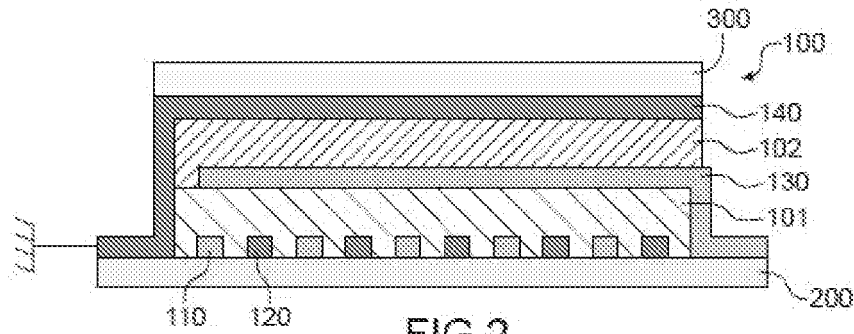


FIG. 2

[Fig. 3]

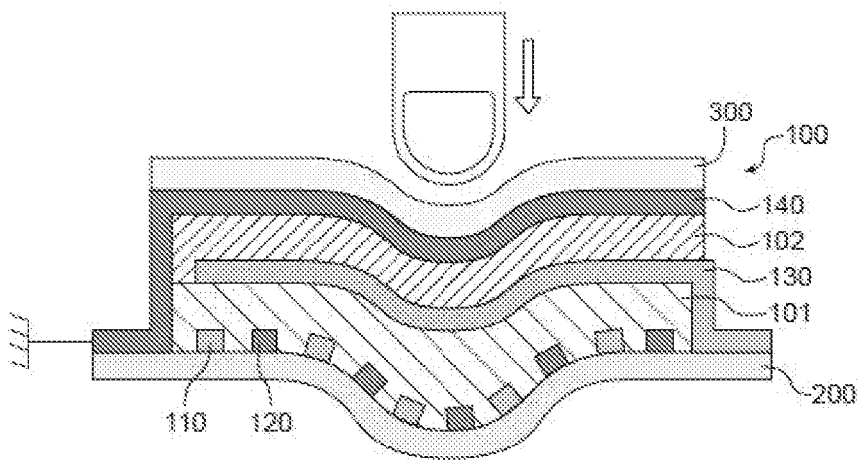


FIG. 3

[Fig. 4]

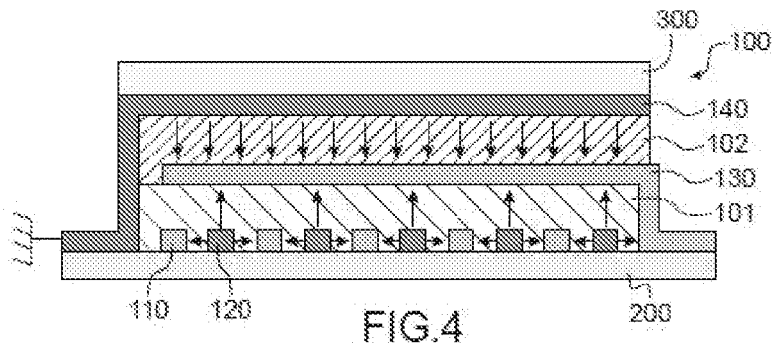


FIG. 4

[Fig. 5]

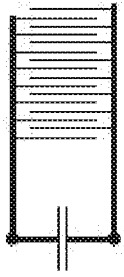


FIG.5

[Fig. 6]

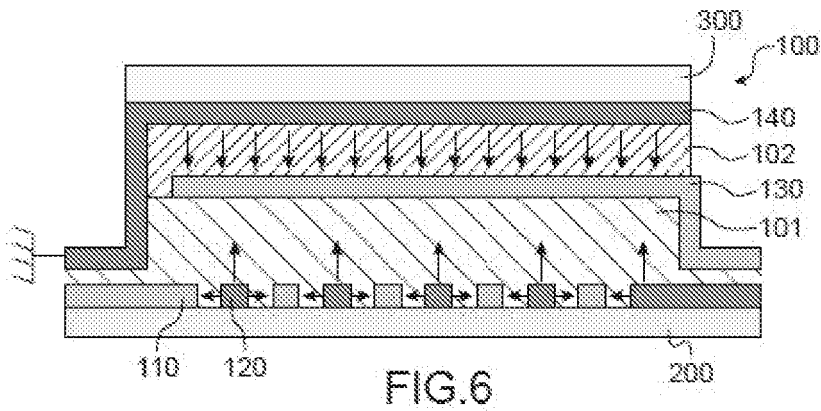


FIG.6

[Fig. 7]

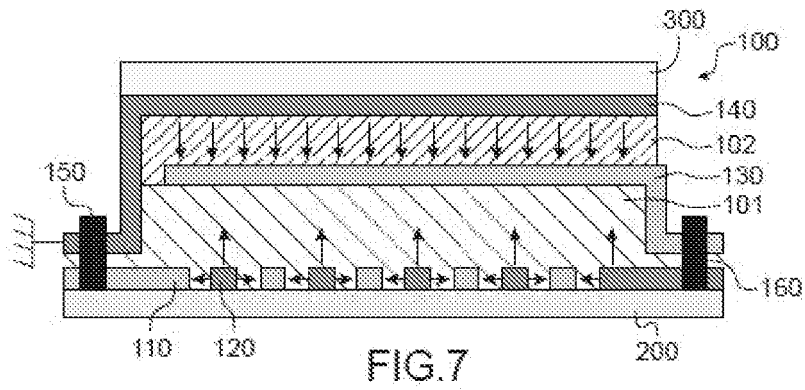


FIG.7

[Fig. 8]

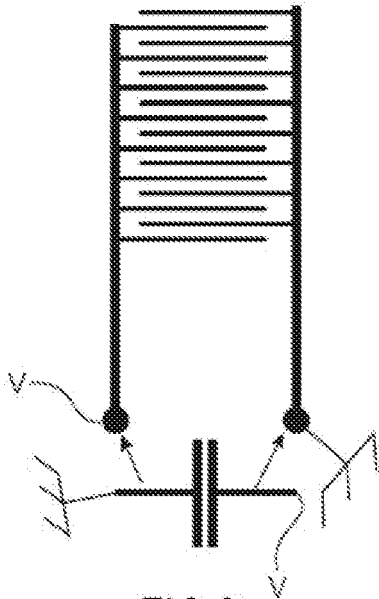


FIG.8

[Fig. 9]

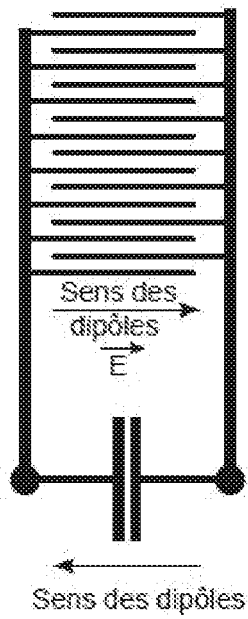


FIG.9

[Fig. 10]

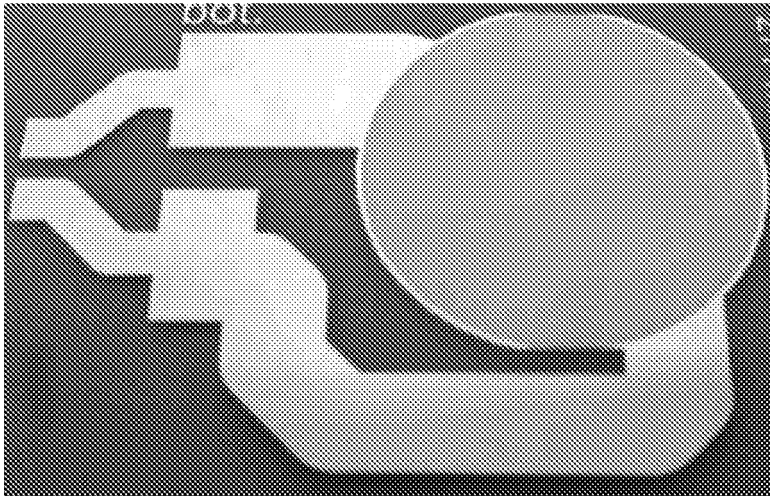


FIG.10

[Fig. 11]

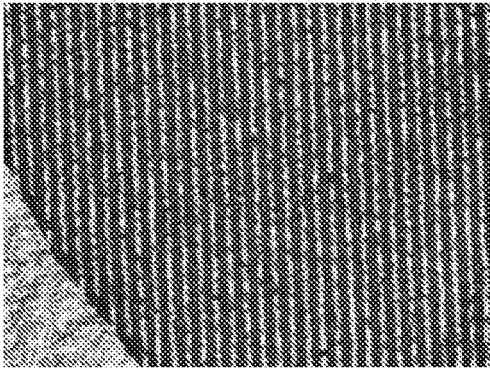


FIG.11

[Fig. 12]

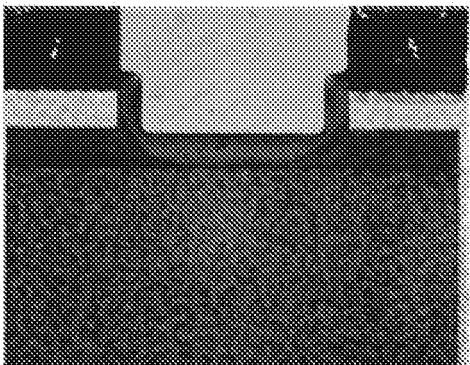


FIG.12

[Fig. 13]

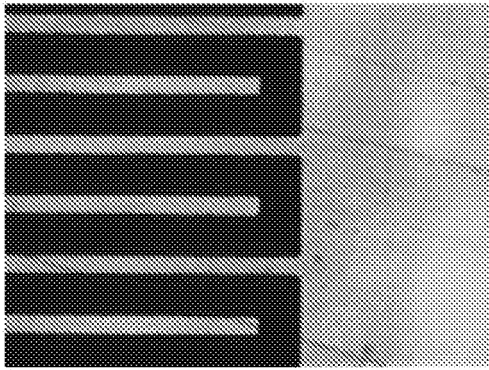


FIG.13

[Fig. 14]

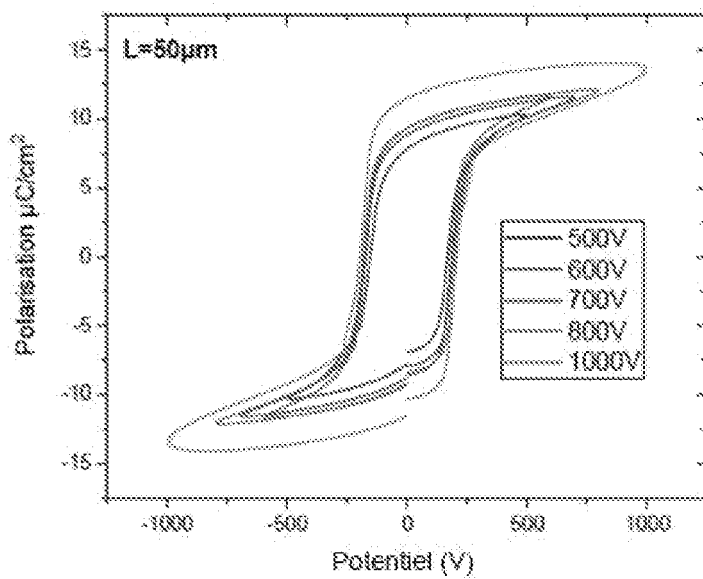


FIG.14

[Fig. 15]

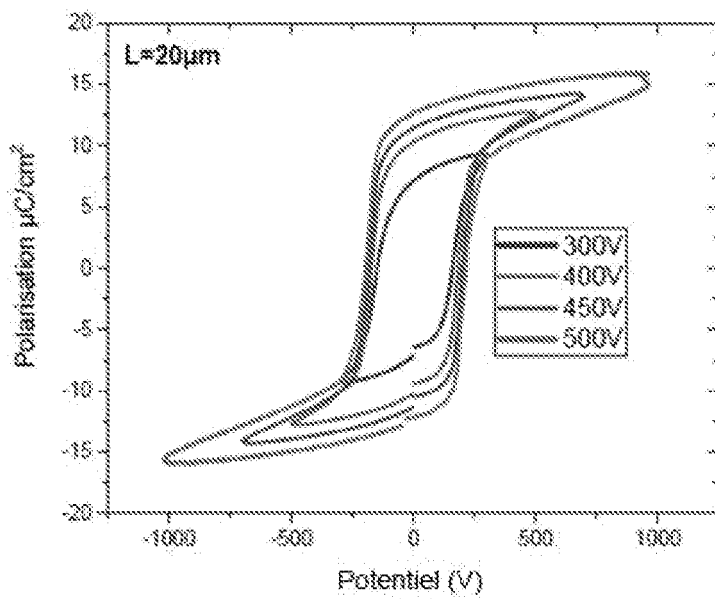


FIG.15

[Fig. 16]

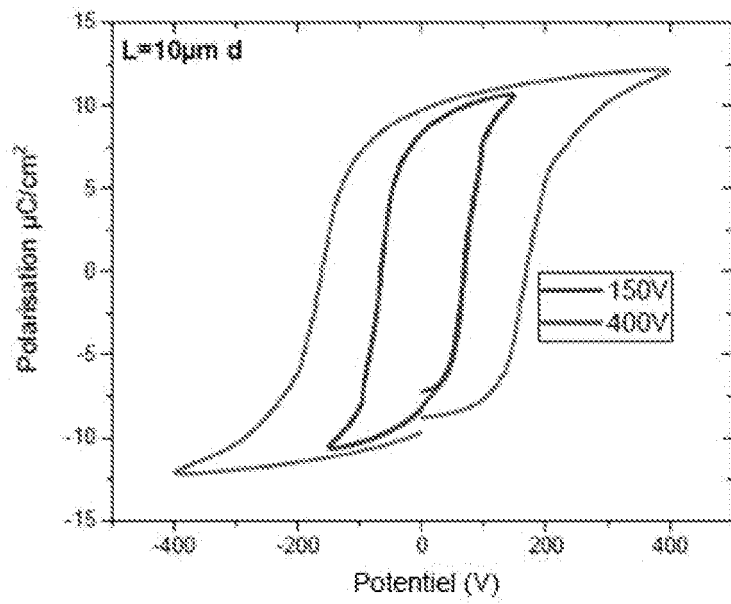


FIG.16

[Fig. 17]

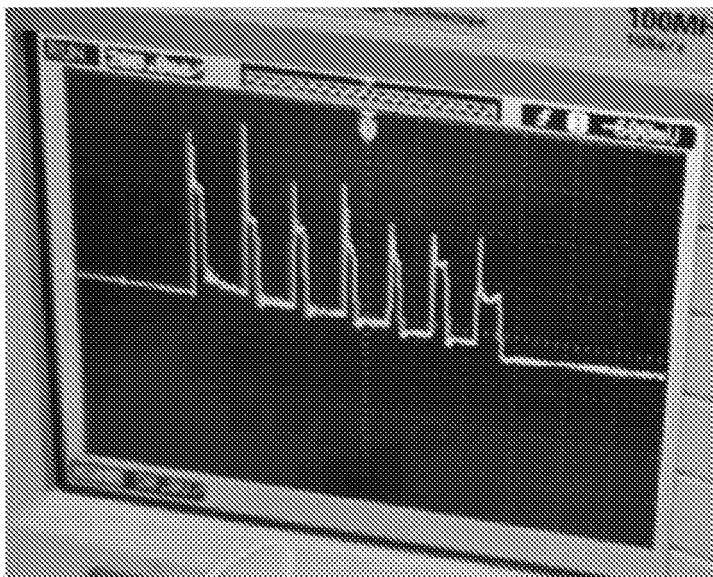


FIG.17

[Fig. 18]

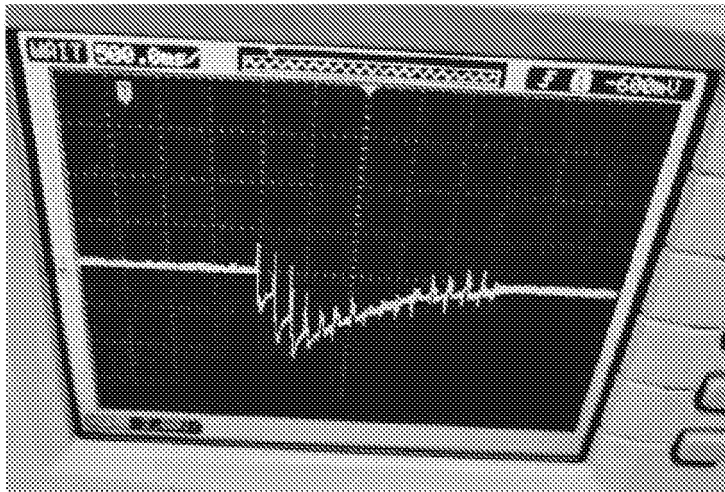


FIG.18

[Fig. 19]

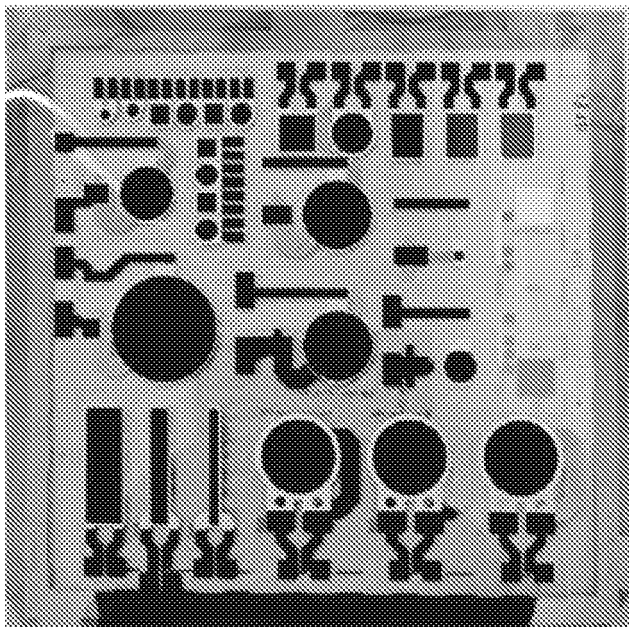


FIG.19

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 903952
FR 2113758

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	WO 2007/104784 A1 (CERAMTEC AG [DE]; SCHREINER HANS-JUERGEN [DE] ET AL.) 20 septembre 2007 (2007-09-20)	1, 6-11	H01L41/08 H01L41/27
Y	* page 5, ligne 19 - page 6, ligne 20; figures 2-6 *	2-5	
Y	----- US 2021/126182 A1 (PARK KANG-HO [KR] ET AL) 29 avril 2021 (2021-04-29) * alinéa [0049] * * alinéa [0051] *	2-5	
A	----- WO 2015/077200 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 28 mai 2015 (2015-05-28) * le document en entier * -----	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 septembre 2022		Gröger, Andreas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention 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. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2113758 FA 903952**

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 **15-09-2022**
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
WO 2007104784 A1	20-09-2007	DE 102006051080 A1	04-10-2007
		EP 1999802 A1	10-12-2008
		JP 2009530799 A	27-08-2009
		US 2009243437 A1	01-10-2009
		WO 2007104784 A1	20-09-2007

US 2021126182 A1	29-04-2021	CN 112737400 A	30-04-2021
		DE 102020126959 A1	29-04-2021
		US 2021126182 A1	29-04-2021

WO 2015077200 A1	28-05-2015	CN 105765750 A	13-07-2016
		EP 3072169 A1	28-09-2016
		JP 6420341 B2	07-11-2018
		JP 2017503241 A	26-01-2017
		KR 20160088893 A	26-07-2016
		US 2016291729 A1	06-10-2016
		WO 2015077200 A1	28-05-2015
