

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : 3 135 828

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

②1 N° d'enregistrement national : 22 04674

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : H 01 L 41/02 (2022.01), H 01 L 41/45

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.05.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 24.11.23 Bulletin 23/47.

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 ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment Public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BENWADIH Mohammed.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment Public.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

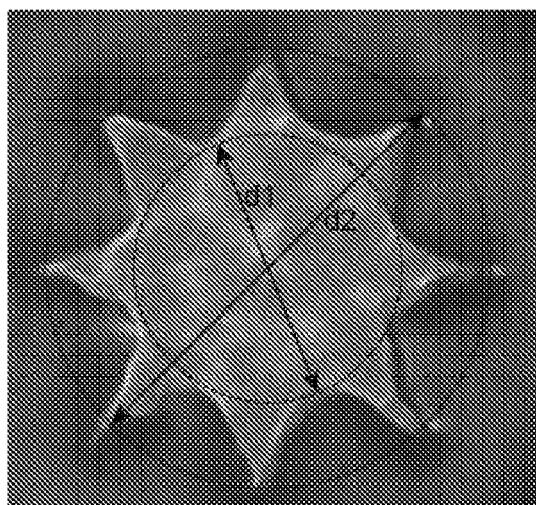
⑤4 DISPOSITIF PIEZOELECTRIQUE MINIATURISE.

⑤7 Dispositif piézoélectrique comprenant un empilement  
comprenant des couches piézoélectriques organiques  
(400), des premières électrodes (100) et des deuxièmes  
électrodes (200), chaque couche piézoélectrique organique  
(400) étant disposée entre une première électrode (100) et  
une deuxième électrode (200),

le dispositif piézoélectrique comprenant en outre des  
vias (510, 520) pour connecter électriquement, d'une part,  
les premières électrodes (200) et, d'autre part, les deu-  
xièmes électrodes (200), disposés dans les couches pié-  
zoélectriques organiques (400) et traversants de part en  
part l'empilement,

les vias (510, 520) ayant une forme de disque, d'hippo-  
drome ou d'ovale présentant des angles ( $\alpha$ ) rentrants supé-  
rieurs à 315°.

Figure pour l'abrégié : 5



FR 3 135 828 - A1



## Description

### Titre de l'invention : DISPOSITIF PIEZOELECTRIQUE MINIATURISE

#### Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine général des dispositifs piézoélectriques à base de matériau organique.
- [0002] L'invention concerne un dispositif piézoélectrique miniaturisé.
- [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 miniaturisés sur support flexible.

#### 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 PEDOT-PSS sur un support flexible 30 en polyéthylène naphthalate ou en Polytéréphtalate 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] La fabrication de technologies de type actuateur nécessite d'empiler verticalement plusieurs capacités piézoélectriques les unes au-dessus des autres ([Fig.2]). Le dispositif comprend alors une alternance de couches piézoélectriques 40 et de première électrode 10 ou de deuxième électrode 20. Le déplacement obtenu est proportionnel au nombre de couches piézoélectriques (noté n). Ce déplacement peut être défini par l'équation (1) suivante :

$$\Delta L_0 = d_{33} nU \quad (1)$$

[0019] Les premières électrodes 10 sont électriquement connectées grâce à un premier via 51 rempli d'un matériau électriquement conducteur. Les deuxième électrodes 20 sont électriquement connectées grâce à un deuxième via 52 rempli d'un matériau électriquement conducteur. Cependant, de nos jours, on utilise de plus en plus de matériaux piézoélectriques organiques, notamment à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF). Il est alors très compliqué de fabriquer des vias 51, 52 pour connecter toutes les électrodes. En effet, au fur et à mesure que l'on superpose les couches piézoélectriques 40, les vias 51, 52 peuvent se boucher à cause :

[0020] - du désalignement entre les couches superposées, et/ou

[0021] - de l'étalement du PVDF-TRFE lors de la formation des couches piézoélectriques, qui tend à obstruer les vias 51, 52.

[0022] A titre illustratif, la [Fig.2] représente des vias alignés mais partiellement et localement obstrués par le P(VDF-TrFE) des couches piézoélectriques.

[0023] Il semble donc très difficile d'obtenir des dispositifs électriques fonctionnels en raison de l'obstruction des vias. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les vias sont de petites dimensions.

[0024] Il n'est également pas possible de former les vias ultérieurement à la formation des différents éléments de l'empilement car le polymère des couches piézoélectriques peut couler et recouvrir la partie latérale des électrodes dans les vias, et donc empêcher la connexion électrique.

### **Exposé de l'invention**

[0025] Un but de la présente invention est de proposer un dispositif piézoélectrique remédiant aux inconvénients de l'art antérieur, et en particulier, présentant des vias non obstrués et pouvant être miniaturisé.

[0026] Pour cela, la présente invention propose un dispositif piézoélectrique comprenant un empilement comprenant des couches piézoélectriques organiques (400), des premières électrodes et des deuxième électrodes, chaque couche piézoélectrique organique étant disposée entre une première électrode et une deuxième électrode,

- [0027] le dispositif piézoélectrique comprenant en outre des vias pour connecter électriquement, d'une part, les premières électrodes et, d'autre part, les deuxièmes électrodes, disposés dans les couches piézoélectriques organiques et traversants de part en part l'empilement,
- [0028] les vias ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles rentrants supérieurs à 315°.
- [0029] L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par la forme particulière des vias. La présence d'angles rentrants freine l'étalement de la couche piézoélectrique organique au moment de sa formation. En effet, cette forme de vias permet de faire sécher très rapidement le matériau de la couche piézoélectrique organique au niveau de la pointe de l'angle rentrant. Ainsi, la progression de l'étalement de ce matériau est considérablement ralentie, et il se solidifie avant de boucher le via. IL est ainsi possible de fabriquer des vias de petites dimensions (typiquement jusqu'à 500  $\mu\text{m}$ ) et/ou d'avoir un dispositif avec de nombreuses couches piézoélectriques organiques empilées (jusqu'à 15 couches).
- [0030] Typiquement le dispositif comporte deux vias.
- [0031] De préférence, les vias comprennent au moins quatre angles et de préférence au moins cinq angles rentrants supérieurs à 315°. Les angles peuvent être identiques ou différents.
- [0032] Avantageusement, les vias ont une forme d'étoile ayant au moins 5 branches.
- [0033] Selon cette variante avantageuse, les vias ont une forme d'étoile ayant au moins 5 branches et au plus 8 branches.
- [0034] Avantageusement, la plus grande dimension de l'étoile est comprise entre 600 et 2000  $\mu\text{m}$ .
- [0035] Avantageusement, la couche piézoélectrique organique comprend 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).
- [0036] Avantageusement, la première électrode conductrice électrique et/ou la deuxième électrode conductrice électrique sont en argent imprimé, en Ti-Au ou en PEDOT-PSS.
- [0037] Avantageusement, l'empilement comporte au moins 5 couches piézoélectriques organiques, et de préférence au moins 10 couches piézoélectriques organiques.
- [0038] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel dispositif piézoélectrique comprenant les étapes suivantes :
- [0039] a) former une première électrode,
- [0040] b) former sur la première électrode, par sérigraphie, une couche piézoélectrique organique à travers un premier masque comprenant une ouverture ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles rentrants supérieurs à 315°, moyennant quoi on forme un via dans la couche piézoélectrique organique, le via ayant

une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles rentrants supérieurs à 315°,

- [0041] c) former une deuxième électrode sur la couche piézoélectrique organique,
- [0042] d) former sur la deuxième électrode, par sérigraphie, une couche piézoélectrique organique à travers un deuxième masque comprenant une ouverture ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles rentrants supérieurs à 315°, moyennant quoi on forme un via dans la couche piézoélectrique organique, le via ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles rentrants supérieurs à 315°,
- [0043] e) éventuellement répéter les étapes a), b), c) et d) jusqu'à former un empilement avec le nombre de couches piézoélectriques désiré.
- [0044] Avantageusement, l'ouverture du premier masque et/ou l'ouverture du deuxième masque ont une forme d'étoile ayant au moins 5 branches.
- [0045] Avantageusement, la plus grande dimension de l'étoile est comprise entre 600 µm et 2000 µm, et de préférence entre 600 µm et 1000 µm.
- [0046] Avec un tel procédé, il est aisé de réaliser des empilements avec au moins 10 couches de matériau piézoélectrique organique et/ou avec des vias ayant une plus grande dimension inférieure à 600µm (par exemple 500µm).
- [0047] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.
- [0048] 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**

- [0049] 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 :
- [0050] [Fig.1] précédemment décrite, est une représentation schématique en coupe d'un dispositif piézoélectrique ayant une couche de matériau piézoélectrique selon l'art antérieur.
- [0051] [Fig.2] précédemment décrite, est une représentation schématique en coupe d'un dispositif piézoélectrique ayant plusieurs couches de matériau piézoélectrique organique selon l'art antérieur.
- [0052] [Fig.3] est une représentation schématique en coupe d'un dispositif piézoélectrique ayant plusieurs couches de matériau piézoélectrique organique selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0053] [Fig.4A]

[0054] [Fig.4B]

[0055] [Fig.4C]

[0056] [Fig.4D] ont des représentations schématiques de vias de différentes formes selon différents modes de réalisation de l'invention.

[0057] [Fig.5] est un cliché obtenu au microscope optique d'un via en forme d'étoile dans une couche de P(VDF-TrFE), selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

[0058] [Fig.6A]

[0059] [Fig.6B] sont des clichés obtenus au microscope optique de vias en forme d'étoile à 4 branches de différentes dimensions (900 $\mu$ m et 600 $\mu$ m de diamètre respectivement).

[0060] [Fig.7A]

[0061] [Fig.7B]

[0062] [Fig.7C]

[0063] [Fig.7D] sont des clichés obtenus au microscope optique de vias en forme d'étoile à 8 branches de différentes dimensions (2000 $\mu$ m, 1500 $\mu$ m, 1000 $\mu$ m et 500 $\mu$ m de diamètre respectivement), selon différents modes de réalisation de l'invention,

[0064] [Fig.8A]

[0065] [Fig.8B]

[0066] [Fig.8C]

[0067] [Fig.8D] sont des clichés obtenus au microscope optique de vias en forme d'hippodrome de différentes dimensions (2000 $\mu$ m, 1500 $\mu$ m, 1000 $\mu$ m et 500 $\mu$ m de diamètre respectivement).

[0068] [Fig.9A]

[0069] [Fig.9B]

[0070] [Fig.9C]

[0071] [Fig.9D] sont des clichés obtenus au microscope optique de vias en forme de disque de différentes dimensions (2000 $\mu$ m, 1500 $\mu$ m, 1000 $\mu$ m et 500 $\mu$ m de diamètre respectivement).

[0072] Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.

[0073] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

[0074] Bien que cela ne soit aucunement limitatif, l'invention trouve particulièrement des applications dans le domaine des dispositifs piézoélectriques notamment des capacités de type Métal/Composite/métal.

[0075] 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.

[0076] Pour cela, la présente invention propose un dispositif piézoélectrique comprenant un empilement formé de plusieurs couches de matériaux piézoélectriques 400-412 ([Fig.3]

). Douze couches piézoélectriques organiques sont représentées sur la [Fig.3], mais l'empilement pourrait comporter plus de douze couches piézoélectriques organiques ou moins de douze couches piézoélectriques organiques. L'empilement comporte au moins deux couches piézoélectriques organiques.

- [0077] Chaque couche piézoélectrique organique 400 est disposée entre une première électrode conductrice électrique 100 et une deuxième électrode conductrice électrique 200.
- [0078] Les électrodes de l'empilement sont donc alternativement des premières électrodes 100-106 puis des deuxièmes électrodes 200-206.
- [0079] Autrement dit, l'empilement comporte successivement :
- [0080] - une première électrode, de préférence positionnée sur un substrat, de préférence un substrat flexible,
- [0081] - N x (un sous-empilement formé d'une couche piézoélectrique organique, une deuxième électrode, une couche piézoélectrique organique, une première électrode, une couche piézoélectrique organique), et
- [0082] - une deuxième électrode.
- [0083] N est un entier supérieur ou égal à 1.
- [0084] Les premières électrodes 100-106 et les deuxièmes électrodes 200-206 recouvrent localement les couches de matériaux piézoélectriques.
- [0085] Avantagement, les premières électrodes 100-106 et les deuxièmes électrodes 200-206 sont en un même matériau.
- [0086] Toutes les premières électrodes 100-106 sont connectées électriquement au moyen d'un premier via 510 rempli d'un premier matériau électriquement.
- [0087] Toutes les deuxièmes électrodes 200-206 sont connectées électriquement au moyen d'un deuxième via 520 rempli d'un deuxième matériau électriquement conducteur.
- [0088] Les premières électrodes 100-106 sont isolées électriquement des deuxièmes électrodes 200-206.
- [0089] Les vias 510, 520 traversent l'empilement de part en part. Le premier via 510 traverse toutes les couches piézoélectriques organiques 400-412. Le deuxième via 520 traverse toutes les couches piézoélectriques organiques 400-412.
- [0090] Le remplissage des vias 510, 520 est, de préférence, réalisé lors du dépôt des premières électrodes 100-106 et lors du dépôt des deuxièmes électrodes 200-206. Autrement dit, le matériau formant les premières électrodes 100-106 et le matériau formant les deuxièmes électrodes 200-206 remplit les vias 510, 520 au fur et à mesure de la formation des électrodes.
- [0091] Avantagement, le premier matériau électriquement conducteur et le deuxième matériau électriquement conducteur sont identiques.
- [0092] De manière encore plus avantageuse, le matériau des premières électrodes 100-106,

le matériau des deuxièmes électrodes 200-206, le premier matériau électriquement conducteur remplissant le premier via 510 et le deuxième matériau électriquement conducteur remplissant le deuxième via 520 sont identiques. De préférence, il s'agit de PEDOT-PSS. La partie supérieure des vias 510,520 peut être en un autre matériau électriquement conducteur (par exemple en argent), si les vias ne sont pas complètement remplis après la formation de l'empilement.

- [0093] Avantagement, le premier via 510 et le deuxième via 520 ont la même forme et/ou la même dimension.
- [0094] Les vias 510, 520 ont une forme d'ovale ([Fig.4A]), de cercle (figures 4B, 4D) ou d'hippodrome (« racetrack » en terminologie anglo-saxonne, [Fig.4C]) présentant plusieurs angles  $\alpha$  rentrants supérieurs à  $315^\circ$ . De préférence, il y a au moins cinq angles  $\alpha$  rentrants supérieurs à  $315^\circ$ .
- [0095] Les angles peuvent être disposés de manière homogène ou de manière aléatoire.
- [0096] Selon un mode de réalisation avantageux, les vias 510, 520 ont une forme régulière. Autrement dit, les angles rentrants sont répartis régulièrement (figures 4B, 4D).
- [0097] De manière encore plus avantageuse, les vias 510, 520 ont une forme d'étoile ([Fig.4D]) : tout le pourtour de la forme présente des angles rentrants. Autrement dit, les vias 510, 520 comprennent une partie centrale, par exemple circulaire, ou en forme d'ovale ou d'hippodrome, entourée d'une partie extérieure, la partie extérieure formant des protubérances autour de la partie centrale, l'angle  $\beta$  entre deux protubérances adjacentes étant inférieur à  $45^\circ$ , les protubérances recouvrant avantageusement tout le pourtour de la partie centrale. L'angle  $\beta$  est défini par  $\beta = 360^\circ - \alpha$ .
- [0098] L'étoile a, de préférence, au moins 5 branches. Encore plus préférentiellement, les vias 510, 520 ont une forme d'étoile ayant au moins 5 branches et au plus 8 branches. A titre illustratif et non limitatif, les figures 4D et 5 représentent une étoile à 8 branches avec une partie centrale circulaire.
- [0099] Encore plus avantageusement, la partie centrale est en forme de disque. Le disque de la partie centrale a, de préférence, un diamètre entre  $200\ \mu\text{m}$  et  $1000\ \mu\text{m}$ , de préférence entre  $200\ \mu\text{m}$  et  $500\ \mu\text{m}$ . Ce diamètre est représenté par la référence d1 sur la [Fig.5]. La plus grande dimension de l'étoile (diamètre extérieur d2 sur la [Fig.5]) est par exemple comprise entre  $600\ \mu\text{m}$  et  $2000\ \mu\text{m}$ .
- [0100] De préférence, les protubérances (i.e. les branches de l'étoile) dépassent de la partie centrale d'une hauteur comprise entre  $100\ \mu\text{m}$  et  $1500\ \mu\text{m}$ .
- [0101] La plus grande dimension de l'étoile est, de préférence, comprise entre 600 et 2000  $\mu\text{m}$ .
- [0102] Nous allons maintenant décrire plus en détail les différents éléments du dispositif piézoélectrique.
- [0103] La couche piézoélectrique organique 400 comprend, de préférence, une matrice po-

lymérique 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).

- [0104] 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.
- [0105] A titre illustratif, le ou les monomères copolymérisables sont, par exemple, choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le chlorofluoroéthylène (CFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène ( $\text{VF}_3$ ), le méthacrylate de méthyle (MMA), le tétrafluoroéthylène (TFE), et les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE).
- [0106] De préférence, le copolymère est un copolymère PVDF / TrFe, aussi noté P(VDF-TrFe).
- [0107] Il peut également s'agir d'un terpolymère. On choisira par exemple un terpolymère de PVDF/CTFE/CFE.
- [0108] 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.
- [0109] Selon une autre variante de réalisation, le polymère n'est pas un polymère ferroélectrique : il peut s'agir de PVDF-HFP.
- [0110] A titre illustratif, nous allons donner quelques permittivités de matrice à base de PVDF :
- [0111] - Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) (P(VDF-TrFE-CFE)) :  $\epsilon_r = 60$ ,
- [0112] - Polyvinylidene fluoride trifluoroethylene PVDF-TRFE :  $\epsilon_r = 14$ ,
- [0113] - Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) PVDF-HFP :  $\epsilon_r = 10$
- [0114] La couche piézoélectrique organique 400 peut être un matériau composite. Par exemple, la couche peut comprendre également des particules ferroélectriques et, éventuellement, des particules de PEDOT-PSS.
- [0115] Par exemple, les particules ferroélectriques sont en  $\text{BaTiO}_3$  (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).
- [0116] De préférence les particules sont des particules de BTO. La permittivité des particules de BTO est  $\epsilon_r = 1500$ .
- [0117] Les particules peuvent avoir des tailles et des formes très différentes. Le diamètre des particules est par exemple compris entre 1 et 15  $\mu\text{m}$ .
- [0118] Les particules sont par exemple sphériques.
- [0119] Avantageusement, les particules sont des particules de ZnO, PZT, AlN ou  $\text{BaTiO}_3$

(BTO). De préférence, il s'agit de BTO.

- [0120] Les particules peuvent être 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.
- [0121] 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.
- [0122] La couche fluorée a, par exemple, une épaisseur inférieure à 30 nm et de préférence inférieure à 10 nm.
- [0123] La couche fluorée est de préférence continue.
- [0124] De préférence, la couche fluorée est une couche d'acide heptafluorobutyrique.
- [0125] 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.
- [0126] Selon une variante de réalisation, les particules sont recouvertes par une couche électriquement conductrice.
- [0127] Avantagement, la couche électriquement conductrice est continue.
- [0128] 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 polypyrrone. 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.
- [0129] La couche électriquement conductrice est de préférence continue.
- [0130] De préférence, la coquille 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.
- [0131] La coquille a par exemple une épaisseur comprise entre 100nm et 500nm, de préférence entre 100nm et 300nm.
- [0132] 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.
- [0133] La présence de particules de PEDOT-PSS, dispersées dans la matrice 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.

- [0134] 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.
- [0135] De préférence, la conductivité des particules de PEDOT-PSS est inférieure à  $10^{-4}$  S/m.
- [0136] Avantageusement, les particules de PEDOT-PSS ont une plus grande dimension comprise entre 50 nm et 500 nm.
- [0137] 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.
- [0138] 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)méthyl diméthoxysilane.
- [0139] De préférence, la SAM recouvre complètement les particules de PEDOT-PSS.
- [0140] Ces deux variantes de réalisation sont très avantageuses car ceci améliore la dispersion des particules de PEDOT-PSS dans la matrice fluorée.
- [0141] Du sorbitan peut être présent dans le matériau composite.
- [0142] Le sorbitan représente, par exemple, de 0,1 à 0,5% massique de la couche composite.
- [0143] 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 par exemple par FTIR ou XPS (technique d'analyse chimique).
- [0144] Nous verrons par la suite que la présence du sorbitan résulte du procédé de fabrication du matériau composite 400.
- [0145] L'épaisseur de la couche en matériau composite pyroélectrique 400 va par exemple de 1µm à 100µm, de préférence de 1 à 50µm, plus préférentiellement de 1 à 10µm. Elle

est, par exemple, de 10 $\mu$ m. De préférence, elle va de 100 nm à 3  $\mu$ m, plus préférentiellement de 100 nm à 2  $\mu$ m et par exemple égal à environ 1  $\mu$ m.

- [0146] L'épaisseur de la couche en matériau composite pyroélectrique 400 dépend, notamment, de la présence et de la taille des particules et de la concentration de BaTiO<sub>3</sub>. Plus la concentration en BTO diminue, plus l'épaisseur diminue. Par exemple, on aura une épaisseur de 10 $\mu$ m quand on a plus de 60% de BTO. Par exemple, on aura une épaisseur entre 2 et 5 $\mu$ m, pour 20% de BaTiO<sub>3</sub>.
- [0147] La ou les couches résistives sont formées d'un mélange de PEDOT-PSS et d'une molécule diélectrique. La molécule diélectrique est, de préférence, choisie parmi : un époxy, un acrylate, une sulfone et un diglycidyl éther.
- [0148] 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.
- [0149] De préférence, on choisit un époxy (aussi appelé époxyde).
- [0150] La molécule diélectrique peut représenter jusqu'à 20% en masse de la couche résistive, par exemple entre 2,5 et 20%, de préférence 10%.
- [0151] La résistance de la couche résistive est de préférence supérieure à 10k $\Omega$  et préférentiellement comprise entre 1M $\Omega$  et 100M $\Omega$ . A titre de comparaison, la conductivité du matériau composite 400 est inférieure à 10<sup>-1</sup>S/cm, encore plus préférentiellement inférieure à 10<sup>-2</sup>S/cm de préférence entre 10<sup>-6</sup> et 10<sup>-12</sup>S/m (i.e. une résistivité entre 10<sup>6</sup> et 10<sup>12</sup>  $\Omega$ .m).
- [0152] Le matériau composite pyroélectrique 400 est disposé entre la première électrode 100 dite électrode inférieure et la deuxième électrode 200 dite électrode supérieure.
- [0153] Les électrodes 100, 200 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.
- [0154] Par exemple, il peut s'agir d'un oxyde transparent conducteur, tel que l'oxyde d'indium étain (ou ITO).
- [0155] Par exemple, les électrodes 100, 200 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.
- [0156] L'épaisseur de chacune des électrodes 100, 200 est par exemple comprise entre environ 0,01  $\mu$ m et 1  $\mu$ m. L'épaisseur de chacune des électrodes peut être plus importante, allant par exemple jusqu'à environ 5  $\mu$ 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  $\mu\text{m}$ .

- [0157] De préférence, l'électrode inférieure 100 et/ou l'électrode supérieure 200 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 $\mu\text{m}$ .
- [0158] La première électrode 100 peut être disposée sur un substrat 300.
- [0159] 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.
- [0160] De préférence, les premières électrodes 100-106 et les deuxièmes électrodes 200-206 sont en PEDOT-PSS et les couches piézoélectriques organiques 400-412 sont en P(VDF-TrFE) ou à base de P(VDF-TrFE).
- [0161] Par exemple, les premières électrodes 100-106 et les deuxièmes électrodes 200-206 ont une épaisseur de 1 $\mu\text{m}$  et/ou les couches piézoélectriques organiques 400-412 ont une épaisseur de 3,6 $\mu\text{m}$ . On peut ainsi obtenir un empilement d'une épaisseur d'environ 70 $\mu\text{m}$ .
- [0162] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel dispositif.
- [0163] Le procédé comprend les étapes suivantes :
- [0164] a) former une première électrode 100,
- [0165] b) former sur la première électrode 100, par sérigraphie, une couche piézoélectrique organique 400 à travers un premier masque comprenant une ouverture ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles  $\alpha$  rentrants supérieurs à 315°, moyennant quoi on forme un via 510 dans la couche piézoélectrique organique 400, le via 510 ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles  $\alpha$  rentrants supérieurs à 315°,
- [0166] c) former une deuxième électrode 200 sur la couche piézoélectrique organique 400,
- [0167] d) former sur la deuxième électrode 200, par sérigraphie, une couche piézoélectrique organique 400 à travers un deuxième masque comprenant une ouverture ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles  $\alpha$  rentrants supérieurs à 315°, moyennant quoi on forme un via 520 dans la couche piézoélectrique organique 400, le via 520 ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles  $\alpha$  rentrants supérieurs à 315°,
- [0168] e) éventuellement répéter les étapes a), b), c) et d) jusqu'à former un empilement avec le nombre de couches piézoélectriques 400 désiré.
- [0169] Il est possible d'obtenir des empilements comprenant jusqu'à 15 couches de matériau composite, les vias 510, 520 n'étant pas bouché par le matériau composite même pour

de faibles dimensions (inférieures à 1000µm et de préférence inférieures à 600 µm).

- [0170] Les étapes a) et c) sont réalisées de manière à former des électrodes continues, dépourvues de trous.
- [0171] Lors de l'étape c), le matériau de la deuxième électrode 200 est déposé non seulement sur la couche piézoélectrique organique 400 mais également dans le trou (via) traversant cette couche.
- [0172] Lors de l'étape d), lorsque l'on forme la première électrode 100 sur la couche la couche piézoélectrique organique 400 : le matériau de la première électrode est déposé dans le trou de la couche piézoélectrique 400 et vient ainsi en contact avec le matériau de la première électrode sous-jacente, formée lors de l'étape a).
- [0173] Au fur et à mesure, de la formation l'empilement du dispositif piézoélectrique, les matériaux des premières électrodes 100-106 et les matériaux des deuxièmes électrodes 200-206 remplissent, respectivement, le premier via 510 et le deuxième via 520.
- [0174] Si les vias 510,520 ne sont pas complètement remplis, il est possible de rajouter un autre élément électriquement conducteur, par exemple une encre d'argent.
- [0175] L'étape b) est réalisée en déposant par sérigraphie une composition imprimable comprenant au moins un polymère à base de PVDF.
- [0176] Avantagement, la composition imprimable est obtenue en ajoutant les différents composés dans l'ordre suivant :
- [0177] - les particules recouvertes par la couche fluorée et éventuellement par la couche électriquement conductrice,
- [0178] - le solvant en mélange avec le PVDF, le copolymère de PVDF ou le terpolymère de PVDF,
- [0179] - le sorbitan.
- [0180] Le sorbitan est ajouté après les autres composés précités. Le 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.
- [0181] De préférence, on n'utilisera pas plus de 10% de sorbitan car celui-ci peut réagir avec un champ électrique. Avantagement, le sorbitan représente de 0,1 à 10 % en masse de la composition, par exemple 2,5% en masse de la composition.
- [0182] 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.
- [0183] Le solvant est un solvant pouvant solubiliser le polymère et pouvant disperser les particules.
- [0184] Le solvant est par exemple une cétone ou un N-alkylphosphate. Le solvant est de

préférence choisi parmi la  $\gamma$ -butyrolactone, la cyclopentanone, le tétra-éthyl-phosphate et le triéthylphosphate. Encore plus préférentiellement, le solvant est le triéthyl-phosphate.

[0185] Par exemple, pour recouvrir les particules par une couche fluorée, on peut réaliser les étapes suivantes :

[0186] - mélanger un solvant (par exemple de l'éthanol), avec les particules (par exemple BTO) et le composé fluoré (par exemple l'acide heptafluorobutyrique),

[0187] - 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).

[0188] Afin de former la coquille métallique sur les particules piézoélectriques recouvertes par le composé fluoré, on peut réaliser les étapes suivantes :

[0189] - préparer une solution comprenant un polymère électriquement conducteur et un solvant, la solution ayant de préférence une viscosité inférieure à 1000cP (soit 1Pa.s),

[0190] - ajouter à la solution les particules recouvertes par le composé fluoré,

[0191] - 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),

[0192] - filtrer ce mélange pour récupérer les particules à structure cœur-coquille,

[0193] - sécher les particules pour enlever les traces de solvant résiduel.

[0194] La solution peut être dispersée mécaniquement soit avec des ultrasons soit en utilisant des billes dans un équipement de type Utraturax®.

[0195] Avantagement, la composition imprimable pour former le matériau composite par sérigraphie comprend :

[0196] - de 40% à 90% massique de particules piézoélectriques recouvertes d'une couche fluorée 411 et d'une couche électriquement conductrice,

[0197] - de 10% à 60% massique de PVDF, un copolymère de PVDF ou un terpolymère de PVDF,

[0198] - de 5% à 40% massique de solvant,

[0199] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan.

[0200] De manière encore plus avantageuse, la composition comprend :

[0201] - de 40% à 90% massique de particules de BaTiO<sub>3</sub> recouvertes d'une couche fluorée et d'une couche électriquement conductrice,

[0202] - 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,

[0203] - de 5% à 40% massique de tétra-éthyl-phosphate,

[0204] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan par exemple 2,5% massique.

- [0205] Selon une variante de réalisation, les particules de PEDOT-PSS peuvent être élaborées selon les étapes suivantes :
- [0206] - préparer une solution comprenant le PEDOT-PSS et un solvant, la solution ayant avantageusement une viscosité inférieure à 1000 Cp (soit 1Pa.s),
- [0207] - éventuellement filtrer la solution,
- [0208] - 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,
- [0209] - broyer le PEDOT-PSS solide pour obtenir des particules de PEDOT-PSS,
- [0210] - 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.
- [0211] Les particules de PEDOT-PSS peuvent être fonctionnalisées en utilisant un plasma fluoré, par exemple CF<sub>4</sub>.
- [0212] La couche auto-assemblée est, de préférence, une couche d'un alcoxy silane 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)méthyldiméthoxysilane.
- [0213] La formation de la SAM peut être réalisée par :
- [0214] - 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
- [0215] - 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<sup>-2</sup> ou 10<sup>-3</sup> 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.
- [0216] Avantageusement, la composition imprimable pour former le matériau composite, lorsqu'elle comprend des particules de PEDOT-PSS, par sérigraphie comprend :
- [0217] - de 40% à 80% massique de particules piézoélectriques recouvertes par la couche fluorée 411, et éventuellement par la couche électriquement conductrice,
- [0218] - 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 ou 10% de particules de PEDOT-PSS pour 40% massique de particules piézoélectriques,
- [0219] - de 10% à 60% massique de PVDF, un copolymère de PVDF ou un terpolymère de

PVDF,

- [0220] - de 5% à 40% massique de solvant,
- [0221] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan, par exemple 2,5% massique.
- [0222] De manière encore plus avantageuse, la composition comprend :
- [0223] - de 40% à 80% massique de particules de BaTiO<sub>3</sub> recouvertes par la couche fluoré, et éventuellement par la couche électriquement conductrice,
- [0224] - 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 de BTO ou 10% de particules de PEDOT-PSS pour 40% massique de particules piézo-électriques de BTO,
- [0225] - 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,
- [0226] - de 5% à 40% massique de tétra-éthyl-phosphate,
- [0227] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan par exemple 2,5% massique.
- [0228] Ces différentes compositions (ou formulations) sont compatibles avec les techniques de dépôt par sérigraphie.
- [0229] Le dispositif de dépôt par sérigraphie peut comprendre un écran en tissu ou un pochoir métallique ('stencil').
- [0230] L'épaisseur de la couche composite déposée par sérigraphie en une passe est comprise entre 1 et 20µm. Il est possible de superposer plusieurs couches par sérigraphie jusqu'à l'épaisseur finale désirée.
- [0231] 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 / composite / électrode).
- [0232] 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.
- [0233] Avant de réaliser l'étape c), il est possible de déposer sur la couche de matériau composite 400 une couche résistive par voie liquide, de préférence par sérigraphie. Le liquide peut ainsi pénétrer dans les trous de taille micrométrique présent dans la couche composite et les remplir partiellement voire totalement.
- [0234] Alternativement, la couche résistive peut être déposée par dépôt à la tournette (ou 'spin-coating') ou par d'autres techniques d'impression.
- [0235] Les trous présents dans la couche composite imprimée sont remplis par le PEDOT-PSS modifié au cours de son dépôt par sérigraphie.
- [0236] La solution utilisée pour former la couche résistive 500 comprend un solvant aqueux

ou organique (de préférence un alcool).

- [0237] De préférence, la solution utilisée pour former la couche résistive 500 a une viscosité comprise entre 500 et 25000cP (soit entre 0,5 Pa.s et 25Pa.s) préférentiellement entre 5000 et 10000cP (soit entre 5Pa.s et 10Pa.s).
- [0238] Entre l'étape a) et l'étape b), il est possible de déposer une couche résistive additionnelle.
- [0239] Avantagement, le procédé comprend une étape préalable au cours de laquelle on forme la première électrode 100 sur le substrat 300.
- [0240] A l'issue du procédé, on réalise avantagement des reprises de contact 530, 540 ([Fig.3]).
- [0241] Exemples illustratifs et non limitatifs d'un mode de réalisation :
- [0242] Dans tous les exemples qui vont suivre, les couches de P(VDF-TrFE) sont déposées par sérigraphie à travers un masque.
- [0243] Un motif d'étoile à 4 pointes a été utilisé avec des ouvertures de 900 $\mu$ m ([Fig.6A]) et de 600 $\mu$ m ([Fig.6B]). Cette géométrie ne freine pas assez l'étalement du P(VDF-TrFE), notamment pour des ouvertures inférieures à 600 $\mu$ m.
- [0244] Différentes géométries ont été testées : étoile à 8 branches (figures 7A à 7D), fente (figures 8A à 8D), et cercle (figures 9A à 9D). Les dimensions des ouvertures sont de 2000 $\mu$ m (figures 7A, 8A et 9A), 1500 $\mu$ m (figures 7B, 8B et 9B), 1000 $\mu$ m (figures 7C, 8C et 9C) et 500 $\mu$ m (figures 7D, 8D et 9D).
- [0245] Les motifs en forme de cercle plein ou d'hippodrome plein se bouchent totalement pour des raisons d'étalement du PVDF-TRFE à partir de 600 $\mu$ m.
- [0246] On remarque que seules les structures avec un nombre de 8 pointes permet d'avoir un via ouvert même pour des ouvertures de 500 $\mu$ m.

## Revendications

- [Revendication 1] Dispositif piézoélectrique comprenant un empilement comprenant des couches piézoélectriques organiques (400), des premières électrodes (100) et des deuxièmes électrodes (200), chaque couche piézoélectrique organique (400) étant disposée entre une première électrode (100) et une deuxième électrode (200),  
le dispositif piézoélectrique comprenant en outre des vias (510, 520), pour connecter électriquement, d'une part, les premières électrodes (200) et, d'autre part, les deuxièmes électrodes (200), les vias (510, 520) étant disposés dans les couches piézoélectriques organiques (400) et traversants de part en part l'empilement,  
caractérisé en ce que les vias (510, 520) ont une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles ( $\alpha$ ) rentrants supérieurs à 315°.
- [Revendication 2] Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les vias (510, 520) ont une forme d'étoile ayant au moins 5 branches.
- [Revendication 3] Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que les vias (510, 520) ont une forme d'étoile ayant au moins 5 branches et au plus 8 branches.
- [Revendication 4] Dispositif selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que la plus grande dimension de l'étoile est comprise entre 600 et 2000  $\mu\text{m}$ .
- [Revendication 5] Dispositif piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche piézoélectrique organique (400) comprend 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.
- [Revendication 6] Dispositif piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première électrode conductrice électrique (100) et/ou la deuxième électrode conductrice électrique (200) sont en argent imprimé, en Ti-Au ou en PEDOT-PSS.
- [Revendication 7] Dispositif piézoélectrique selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'empilement comporte au moins 5 couches piézoélectriques organiques et, de préférence, au moins 10 couches piézoélectriques organiques.
- [Revendication 8] Procédé de fabrication d'un dispositif piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) former une première électrode (100),
- b) former sur la première électrode (100), par sérigraphie, une couche piézoélectrique organique (400) à travers un premier masque comprenant une ouverture ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles ( $\alpha$ ) rentrants supérieurs à  $315^\circ$ , moyennant quoi on forme un via (510) dans la couche piézoélectrique organique (400), le via (510) ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles ( $\alpha$ ) rentrants supérieurs à  $315^\circ$ ,
- c) former une deuxième électrode (200) sur la couche piézoélectrique organique (400),
- d) former sur la deuxième électrode (200) obtenue à l'étape c), par sérigraphie, une couche piézoélectrique organique (400) à travers un deuxième masque comprenant une ouverture ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles ( $\alpha$ ) rentrants supérieurs à  $315^\circ$ , moyennant quoi on forme un via (520) dans la couche piézoélectrique organique (400), le via (520) ayant une forme de disque, d'hippodrome ou d'ovale présentant des angles ( $\alpha$ ) rentrants supérieurs à  $315^\circ$ ,
- e) éventuellement répéter les étapes a), b), c) et d) jusqu'à former un empilement avec le nombre de couches piézoélectriques (400) désiré.

[Revendication 9]

Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'ouverture du premier masque et/ou l'ouverture du deuxième masque ont une forme d'étoile ayant au moins 5 branches.

[Revendication 10]

Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la plus grande dimension de l'étoile est comprise entre  $600\ \mu\text{m}$  et  $2000\ \mu\text{m}$ , et de préférence entre  $600\ \mu\text{m}$  et  $1000\ \mu\text{m}$ .

[Fig. 1]

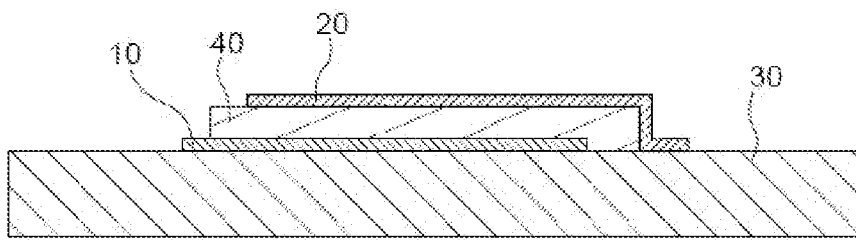


FIG. 1 (art antérieur)

[Fig. 2]

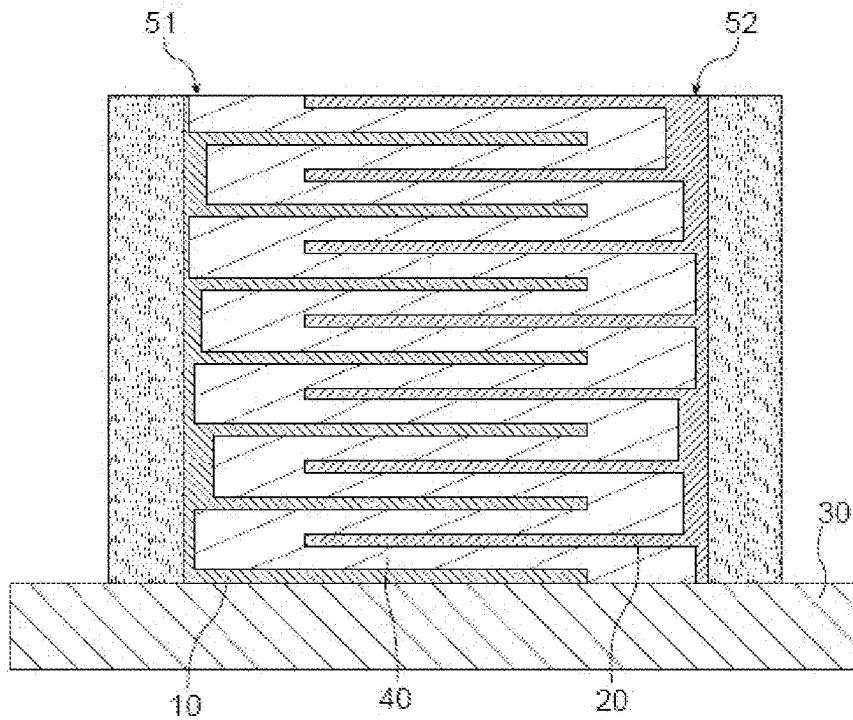


FIG. 2 (art antérieur)

[Fig. 3]

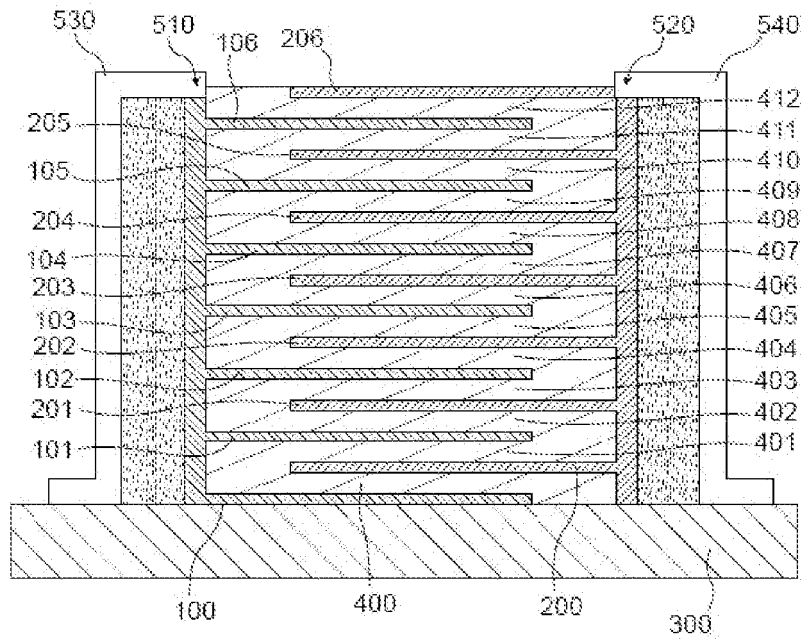


FIG. 3

[Fig. 4A]

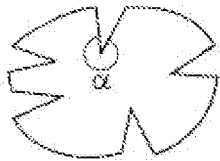


FIG. 4A

[Fig. 4B]

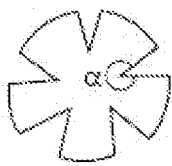


FIG. 4B

[Fig. 4C]

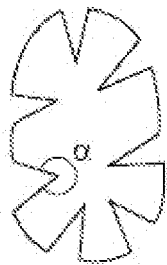


FIG. 4C

[Fig. 4D]

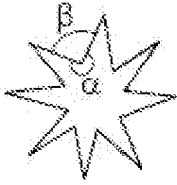


FIG. 4D

[Fig. 5]

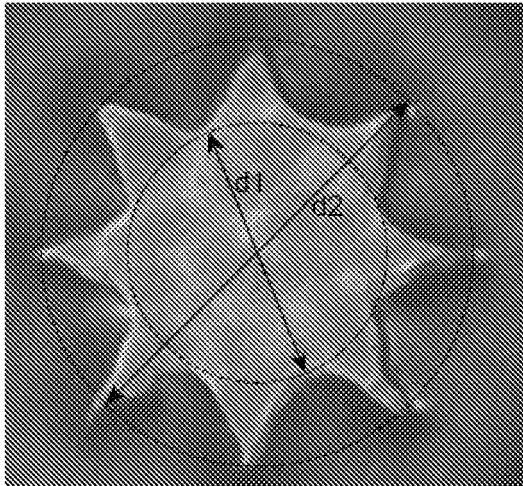


FIG. 5

[Fig. 6A]

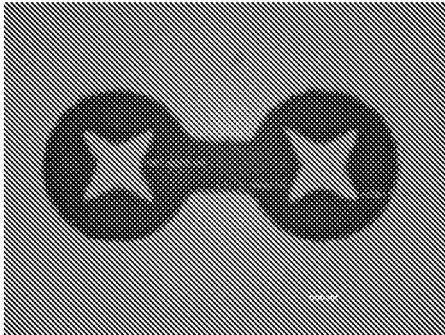


FIG. 6A

[Fig. 6B]

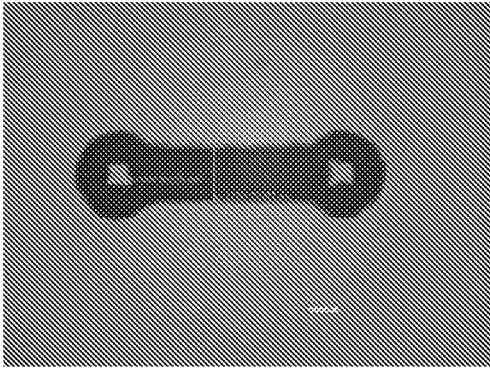


FIG. 6B

[Fig. 7A]

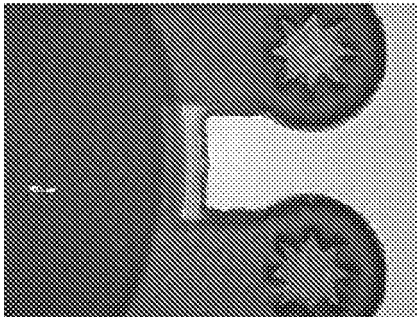


FIG. 7A

[Fig. 7B]

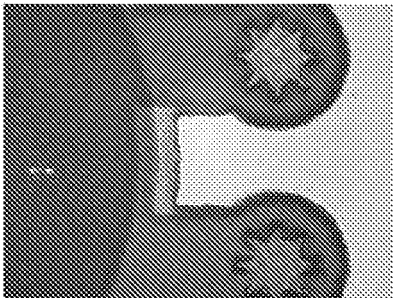


FIG. 7B

[Fig. 7C]

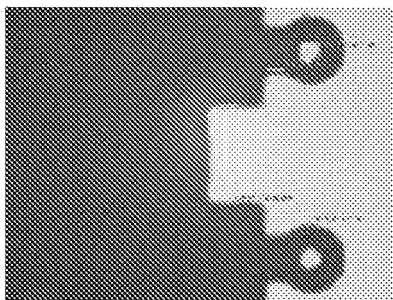


FIG. 7C

[Fig. 7D]

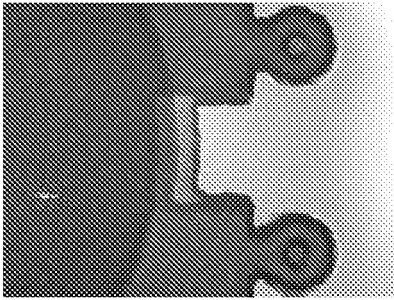


FIG. 7D

[Fig. 8A]

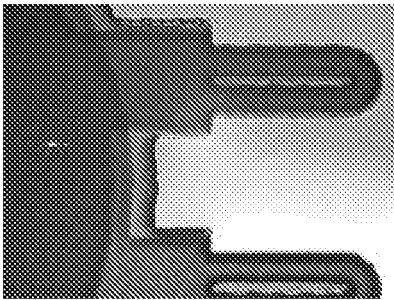


FIG. 8A

[Fig. 8B]

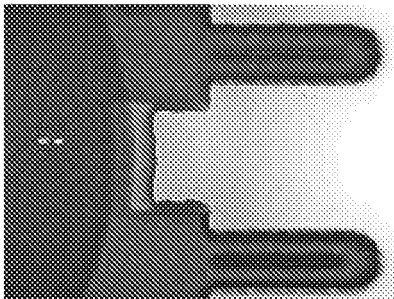


FIG. 8B

[Fig. 8C]

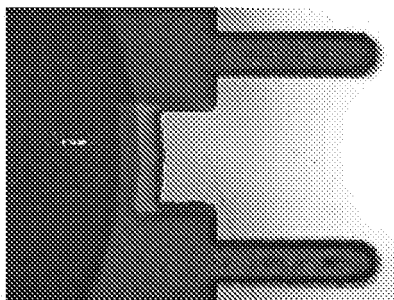


FIG. 8C

[Fig. 8D]

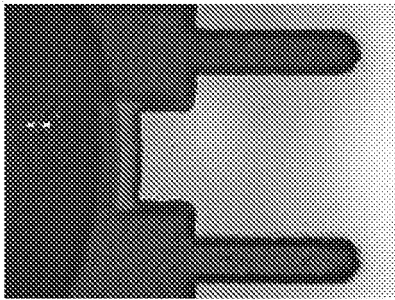


FIG. 8D

[Fig. 9A]

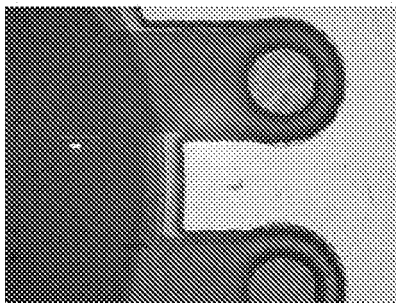


FIG. 9A

[Fig. 9B]

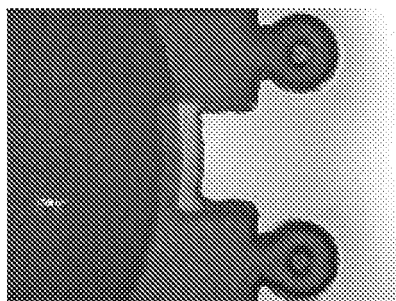


FIG. 9B

[Fig. 9C]

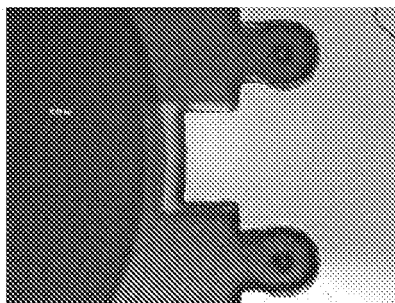


FIG. 9C

[Fig. 9D]

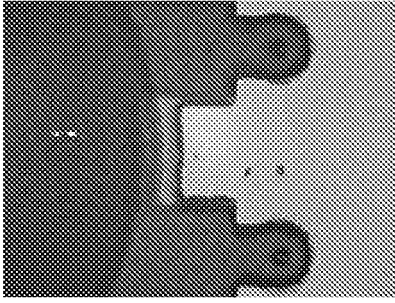


FIG. 9D

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 907648**  
**FR 2204674**

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		
<b>A</b>	<b>FR 3 103 060 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 14 mai 2021 (2021-05-14)</b> -----	<b>1-10</b>	<b>H01L41/02</b> <b>H01L41/45</b>
<b>A</b>	<b>WO 2017/165282 A1 (HARVARD COLLEGE [US]) 28 septembre 2017 (2017-09-28)</b> -----	<b>1-10</b>	
<b>A</b>	<b>WO 2021/078589 A1 (UNIV SAARLAND [DE]) 29 avril 2021 (2021-04-29)</b> -----	<b>1-10</b>	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b>
			<b>H01L</b>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>30 janvier 2023</b>		<b>Koskinen, Timo</b>	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2204674 FA 907648**

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 **30-01-2023**  
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
<b>FR 3103060 A1</b>	<b>14-05-2021</b>	<b>EP 3819951 A1</b>	<b>12-05-2021</b>
		<b>FR 3103060 A1</b>	<b>14-05-2021</b>
		<b>US 2021143317 A1</b>	<b>13-05-2021</b>
-----			
<b>WO 2017165282 A1</b>	<b>28-09-2017</b>	<b>US 2019103549 A1</b>	<b>04-04-2019</b>
		<b>WO 2017165282 A1</b>	<b>28-09-2017</b>
-----			
<b>WO 2021078589 A1</b>	<b>29-04-2021</b>	<b>EP 4049323 A1</b>	<b>31-08-2022</b>
		<b>WO 2021078589 A1</b>	<b>29-04-2021</b>
-----			