

THESE

Pour obtenir le titre de

Docteur en sciences et ingénierie de l'Université de Cergy-Pontoise

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue publiquement par

Ali Maziz

**Microactionneurs à base de polymères conducteurs
électroniques : Vers l'intégration aux microsystèmes par de
nouveaux procédés d'élaboration**

Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces (LPPI)

Institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologies (IEMN)

Le 13 Février 2014

Devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Pr. Herbert Shea	EPFL, Neuchâtel, Suisse
	DR. Philippe Poulin	CRPP-CNRS, Bordeaux
Examineurs :	Pr. John D.W. Madden	UBC, British Columbia, Canada
	Dr. Éric Cloutet	LCPO-CNRS, Bordeaux
	Dr. Cédric Chappaz	ST Microelectronics
	Dr. Vincent Senez	IEMN-CNRS, Villeneuve d'Ascq
Directeurs de thèse:	Pr. Frédéric Vidal	LPPI, Cergy-Pontoise
Co-encadrant :	Pr. Éric Cattan	IEMN-CNRS, Villeneuve d'Ascq
	Dr. Cédric Plesse	LPPI, Cergy-Pontoise

Sommaire

Sommaire	2
Abréviations	5
Introduction générale.....	8
Chapitre 1 : Bibliographie	16
I. Introduction	17
II. Polymères Conducteurs Électroniques (PCEs)	18
II.1 Histoire des polymères conducteurs.....	18
II.2 Structures et conductivité électronique des polymères conducteurs	19
II.3 Synthèse des polymères conducteurs électroniques	21
II.3.1 Polymérisation chimique.....	21
II.3.2 Polymérisation électrochimique.....	22
III. Polymères conducteurs électroniques pour l'élaboration d'actionneurs	23
III.1 Mécanismes de variation de volume des polymères conducteurs électronique.....	23
III.2 Facteurs gouvernant la variation de volume des PCEs	24
IV. État de l'art des actionneurs à base de PCEs	25
IV.1 Actionneurs bicouches fonctionnant en solution.....	26
IV.2 Actionneurs tricouches fonctionnant en solution	26
IV.3 Actionneurs fonctionnant à l'air	27
IV.3.1 Polymère support d'électrolyte (PSE).....	28
IV.3.2 Actionneurs fonctionnant à l'air.....	31
IV.3.3 Actionneurs à base de PCEs fonctionnant à grande vitesse	34
IV.4 Conclusion.....	36
V. Étude bibliographique sur les microactionneurs à base de polymères conducteurs.....	37
V.1 Introduction.....	37
V.2 Microactionneurs bicouches à base de PCEs opérant en solution électrolytique	38
V.3 Microactionneur tricouches fonctionnant à l'air	43
V.3.1 Microactionneurs tricouches à base PPy obtenus par ablation laser	44
V.3.2 Microactionneurs tricouches à base PEDOT obtenus par photolithographie/GIR	45
V.4. Conclusion sur les microactionneurs	46
VI. Références bibliographiques	47
Chapitre 2 : Actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques : PEDOT, PPy et PEDOT-PPy	53
I. Introduction	54
II. Résultats et discussion sur les actionneurs à base de PVdF, de PPy et de PEDOT.....	56
II.1 Introduction.....	56
II.2 Membrane Millipore à base de PVdF	58

II.2.1. Mesure de la conductivité ionique	58
II.2.2. Mesure de Tortuosité	59
II.2.3. Conclusion	60
II.3. Synthèse d'actionneurs à base de PVdF, de PPy et de PEDOT	61
II.3.1. Polymérisation chimique oxydative.....	61
II.3.2. Polymérisation électrochimique	62
II.3.3. Mesures des résistances électriques.....	64
II.3.4. Conductivité électronique	65
II.4. Étude de la morphologie des matériaux.....	66
II.4.1. Mesure des épaisseurs.....	66
II.4.2. Étude de la répartition du PCE par microscopie électronique à balayage couplée à de la microanalyse chimique par spectroscopie X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) :	68
II.4.3. Étude des morphologies de surface	69
II.4.4. Conclusions	72
II.5. Caractérisations des actionneurs	73
II.5.1. Calcul du taux de dopage des PCEs.....	73
II.5.2. Réponses électrochimiques des systèmes par voltamétrie cyclique	74
II.5.3 Caractérisations électromécaniques des actionneurs	76
III. Conclusions du chapitre 2	84
IV. Méthodes expérimentales	85
V. Références bibliographique.....	91
Chapitre 3 : Fabrication de microactionneurs à base de RIPs conducteurs	93
I. Introduction	94
II. Résultats et discussions	98
II.1. Polymère support d'électrolyte à base de réseaux interpénétrés de polymères	98
II.1.1. Introduction	98
II.1.2. Synthèse.....	98
II.1.3. Caractérisations des RIPs POE-NBR	101
II.1.4 Synthèse de films fins de RIP POE-NBR.....	106
II.1.5 Conclusion	108
II.2. Synthèses et caractérisations de RIPs conducteurs	109
II.2.1 Introduction	109
II.2.2 Synthèse des RIPs conducteurs.....	109
II.2.3 Étude de la répartition du PCE par microanalyse chimique par EDS.....	111
II.2.4 Mesures électriques	112
II.2.5 Conclusions	113
II.3. Fabrication de microactionneurs à base de RIPs conducteurs	114
II.3.1 Introduction	114
II.3.2 Réalisation de microactionneurs.....	114

II.4. Caractérisations électromécaniques des microactionneurs	120
II.4.1. Déformation libre des microactionneurs POE-NBR-PEDOT	120
II.4.2. Étude de la force développée par les microactionneurs.....	123
II.4.3. Actionnement à grande vitesse des microactionneurs	129
II.4.4. Conclusion	132
III. Conclusion du chapitre 3.....	133
IV. Partie expérimentale	134
V. Références bibliographique.....	137
Chapitre 4 : Intégration des microactionneurs à base de PCEs aux microsystèmes	139
I. Introduction.....	140
II. Élaboration de microactionneurs par «empilement couche par couche»	144
II.1. Synthèse de couches minces de polymère conducteur électronique	144
II.1.1. Introduction bibliographique	144
II.1.2. Polymérisation chimique en phase vapeur.....	146
II.1.3. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés du PCE	147
II.2. Réalisation de microactionneurs par empilement «couche par couche».....	154
II.2.1. Adhésion des couches de polymère conducteur	154
II.2.2. Synthèse «couche par couche» de Semi-RIP conducteur.....	155
II.2.3. Procédé de microfabrication des microactionneurs	158
II.2.4. Caractérisations électromécaniques des microactionneurs	161
II.2.5. Conclusion	164
II.3. Intégration de connexions électriques aux microactionneurs à base de PCEs par des procédés de micro-fabrication	166
II.3.1. Objectifs de l'étude.....	166
II.3.2. Empilement technologique (étape par étape) pour l'intégration du premier contact électrique	167
II.3.3. Intégration du deuxième contact électrique.....	177
II.3.4. Conclusion	179
III. Conclusion sur le chapitre 4.....	180
IV. Partie expérimentale	182
V. Références bibliographiques	186
Conclusions générales et perspectives de recherche	188
Annexe	195
Résumé	211

Abréviations

- + C : Chimique
- + CP : Carbonate de propylène
- + CR : Constante de raideur
- + DCP : Peroxyde de dicumyle
- + ddp : Différence de potentiel
- + DMA : Analyse dynamique mécanique
- + E : Module d'Young
- + E' : Module de conservation
- + EAP : Polymère électroactif
- + EC : Électrochimique
- + EDOT : 3,4-éthylènedioxythiophène
- + EDS : Spectroscopie à Dispersion d'Énergie
- + EMImTFSI : Bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
- + ESNAM : European Scientific Network on Artificial Muscles
- + GIR : Gravure ionique réactive
- + IEMN : Institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologies
- + IMS lab : Intelligent Materials and Systems Laboratory
- + IPMC : Composite métal-polymère ionique
- + LI : Liquide ionique
- + LiTFSI : bis-trifluorométhylsulfonylimide de lithium
- + LPPI : Laboratoire de physicochimie des polymères et des interfaces
- + MEB : Microscopie électronique à balayage
- + MEMS : Microsystèmes électromécaniques
- + MPEG : Méthacrylate poly(éthylène glycol)
- + NBR : Nitrile butadiène rubber ou caoutchouc nitrile
- + PB : Polybutadiène
- + PCDH : Peroxycarbonate de dicyclohexyl
- + PCE : Polymère conducteur électronique
- + PEDOT : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
- + PEG : Poly(éthylène glycol)
- + PEGDM : Diméthacrylate de poly(éthylène glycol)
- + PEGM : Méthacrylate de poly(éthylène glycol)

-
- + POE : Poly(oxyde d'éthylène)
 - + PPV : Polymérisation en Phase Vapeur
 - + PPy : Pyrrole
 - + PPy : Polypyrole
 - + PSE : Polymère support d'électrolyte
 - + PSS : Polystyrènesulfonate
 - + PTHF : Polytetrahydrofurane
 - + PVA : Poly(vinylalcool)
 - + PVdF : Polyfluorure de vinylidène
 - + R : Référence
 - + Re : Résistance en épaisseur
 - + RIP : Réseau interpénétré de polymère
 - + Rs : Résistance en surface
 - + Semi-RIP : Réseau semi-interpénétré de polymère
 - + Tg : Température de transition vitreuse
 - + T α : Température de relaxation
 - + UV : Ultraviole

Introduction générale

Introduction générale

L'activité de recherche, dont fait état ce manuscrit, a été menée conjointement au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI) et à l'Institut d'Électronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN). Depuis quelques années, ces deux groupes de recherche travaillent en étroite collaboration afin d'associer leurs compétences et expertises complémentaires dans les domaines des actionneurs à base de Polymères Conducteurs Électroniques et des technologies de microfabrication. Dans ce contexte, les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du projet «In-ART» (Insecte Artificiel volanT actionné par des polymères électroactifs) qui vise à terme le développement de micro-drones à ailes battantes. L'objectif premier du présent travail concerne la conception, la caractérisation et l'intégration de microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques.

La miniaturisation est très certainement un des mots clés des temps modernes. En effet, cela fait des années qu'elle est omniprésente dans notre monde (voitures, satellites, téléphones, ordinateurs, imprimantes, calculateurs...etc). Aujourd'hui, des micro-nano-machines sont construites et leurs domaines d'application concernent la quasi-totalité des disciplines scientifiques et techniques : électronique, mécanique, science des matériaux, robotique, télécommunication, fluidique, chimie, biologie, médecine...etc, et cela pour nous faire bénéficier des avantages qui peuvent en découler. Les microsystèmes électromécaniques (en anglais «MEMS» pour Microelectromechanical systems) sont au cœur même de cette ingénierie. Ils se définissent comme des systèmes multifonctionnels, intelligents et miniaturisés. Ils peuvent associer au moins une fonction mécanique avec au moins une fonction électrique. Ce terme laisse apparaître la notion de multidisciplinarité propre à ces systèmes. En effet, les signaux utilisés sont aussi bien mécanique, électronique, optique, thermique que chimique¹. Ces composants sont de plus caractérisés par leurs dimensions qui sont comprises entre quelques micromètres et quelques millimètres. Ces dispositifs sont généralement fabriqués par des procédés de microtechnologies issus de la micro-électronique (lithographie, dépôt, micro-usinage de surface et de volume...), ce qui autorise leur production à grande échelle sur des substrats généralement de silicium.

Si l'on cherche à dater l'origine des microsystèmes on pourrait sans doute citer le discours visionnaire du professeur Richard P. Feynman en 1959 au California Institut of Technology. Le titre de sa présentation qui était « *There's a Plenty of Room at the Bottom* » que l'on peut

traduire par «*Il y a plein d'espace en bas de l'échelle*»^{2,3}, avait pour but d'attirer une attention particulière sur le défi porté par la miniaturisation, même si, à cette époque, aucune application concrète n'était clairement définie. L'intérêt de cette ingénierie en termes de recherche et de marché réside dans le fait que au-delà de la diminution des tailles et des coûts de fabrication des dispositifs, la miniaturisation peut permettre d'améliorer la performance des produits, d'accroître la rapidité des systèmes, de réduire la consommation d'énergie et de multiplier les fonctionnalités intégrées aux systèmes.

Localement dans un microsystème il est souvent primordial de produire une déformation mécanique. Les actionneurs sont donc incontournables pour ces systèmes. En effet, le développement d'un microsystème, capable en particulier de délivrer un travail mécanique à partir d'un autre type d'énergie (électrique, chimique, mécanique, thermique, magnétique, etc) constitue actuellement un domaine d'étude à fort potentiel de développement. Le principe d'actionnement est basé sur des matériaux dits «actifs» qui mettent en jeu les propriétés de piézoélectricité, de magnétostriction, de dilatation thermique ou encore de mémoire de forme du matériau. Un autre type d'actionnement est généré par l'attraction électrostatique entre deux surfaces conductrices, lors de l'application d'un champ externe. Les MEMS utilisant ce principe d'actionnement électrostatique sont de loin les plus répandus du fait de leurs structures relativement simples et surtout parce qu'ils peuvent être fabriqués à partir de matériaux connus. Bien que présentant de très bonnes performances en terme de rapidité et que leur réalisation est depuis quelques années maîtrisée, ces systèmes électromécaniques, déjà commercialisés, sont souvent considérés comme trop lourds et fragiles et ne pouvant générer que des déplacements de quelques centaines de nanomètres. Une des demandes des utilisateurs est d'aller vers plus de finesse et de légèreté, vers des dispositifs mieux adaptés à leur environnement et capables de générer de grandes déformations, avec un temps de réponse rapide. Un enjeu majeur sera donc la transition vers des microsystèmes qui apporteront des combinaisons innovantes, en termes de performances électromécaniques et de flexibilité où les composants seront reportés ou seront directement réalisés sur support souple.

Dans ce contexte, l'utilisation des polymères électroactifs ou plus communément EAPs (Electro-Active Polymers) dans des MEMS est apparue, ces dernières années, comme une alternative possible tant sur les aspects technologiques que sur les fonctions nouvelles qu'ils pourraient apporter. Ces polymères sont capables de répondre à une stimulation électrique par un changement de dimensions et/ou de formes. Par rapport aux technologies existantes, ils présentent aussi un certain nombre d'avantages comme apporter la flexibilité, le faible poids,

de grandes déformations, la possibilité de miniaturisation et le faible coût de fabrication. De plus, ils sont souvent comparés aux muscles naturels pour leurs caractéristiques très semblables⁴. Deux classes de polymères électroactifs ont été envisagées jusqu'à présent pour un actionnement à l'échelle microscopique : les EAPs diélectriques et les EAPs à base de polymères conducteurs électroniques (PCEs).

Les EAPs diélectriques ont des caractéristiques très intéressantes en termes de déformation (10-150%), de rapidité d'actionnement ($\approx 10^2$ Hz) ou encore d'efficacité énergétique (60-90%)⁵. Ils sont basés sur l'attraction électrostatique entre deux électrodes souples, réparties de part et d'autre d'un élastomère diélectrique lors de l'application d'un champ électrique élevé (50-150 V/ μ m). Du fait d'un coefficient de Poisson proche de 0,5, la compression en épaisseur de ces élastomères entraîne leur expansion latérale, qui n'est autre qu'un travail mécanique. Cependant, la nécessité d'appliquer de fortes tensions aux systèmes pourraient limiter leur champ d'application.

Les EAPs à base de PCEs, dont les variations de volume sont induites par le mouvement des ions dans le matériau, présentent également des performances intéressantes. Ils peuvent développer des forces importantes ($> 350 \text{ kN.m}^{-2}$) et des déformations modérées (10%) sous de faibles tensions d'alimentation (quelques volts). Cependant l'efficacité énergétique et la fréquence maximum de fonctionnement de ces matériaux restent encore limitées. R.H. Baughman est le premier à les citer en 1991 comme pouvant parfaitement convenir pour une utilisation à l'échelle microscopique⁶, en particulier du fait de leur raideur et de leur faible tension de travail. Cependant il énonçait clairement qu'un effort important devrait encore être réalisé pour apporter des améliorations à ces systèmes. C'est le challenge que se sont lancés quelques équipes de recherche en chimie et physique depuis une vingtaine d'années sur la conception et l'intégration de microactionneurs à base de PCEs. Les différentes études ont abouti à des systèmes microscopiques innovants, fonctionnant en milieu liquide et qui seront détaillés dans la partie bibliographique de ce manuscrit [chapitre 1]. Cependant, même si pour certaines applications ils semblent bien adaptés (par exemple des dispositifs fonctionnant in-vivo), un fonctionnement en solution reste une limitation pour des applications ne requérant pas l'immersion du dispositif dans un électrolyte.

Récemment, des microactionneurs à base de PCE capable de fonctionner à l'air libre ont été réalisés. Les dispositifs sont identiques dans leur architecture à leurs homologues macroscopiques et se présentent sous la forme de films « tricouche » composés d'un polymère

support d'électrolyte PSE (couche conductrice ionique) sur lequel deux couches de PCE sont déposées de part et d'autre. La déformation de ces systèmes multicouches résulte des changements opposés de dimension du PCE lors d'un processus de dopage (oxydation) à l'anode et de dédopage (réduction) à la cathode lorsqu'une différence de potentiel est appliquée. De tels films présentent ainsi un mouvement de flexion de poutre. Le PSE joue ici principalement le rôle de «réservoir» d'ions nécessaire au processus d'oxydo-réduction (Figure 1).

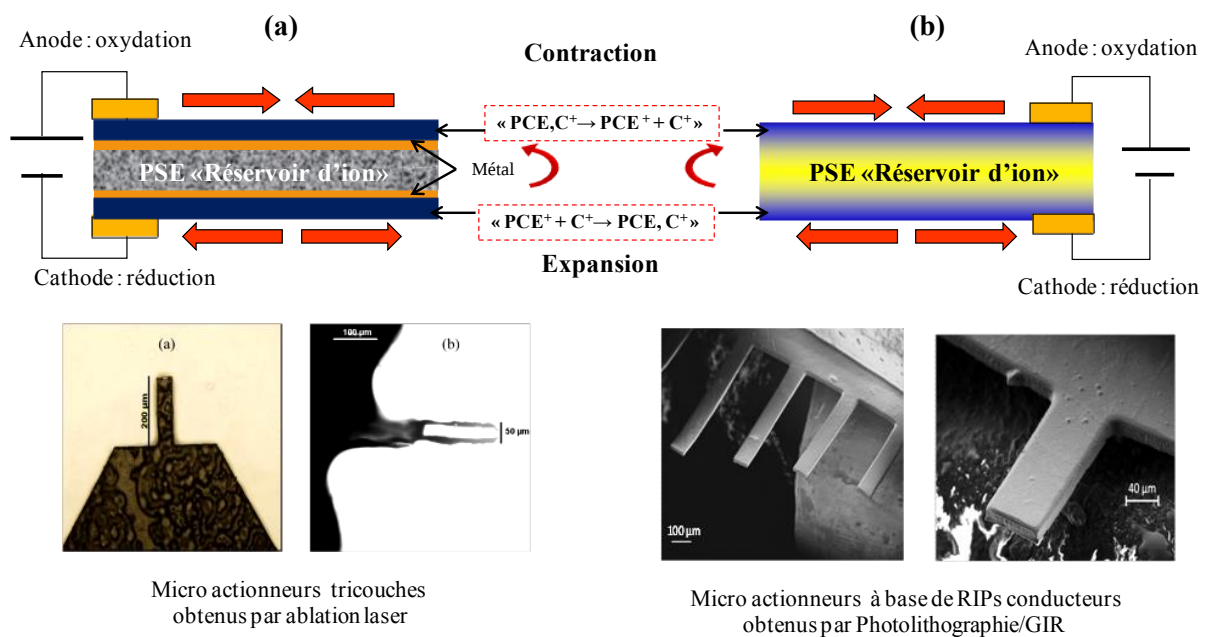


Figure 1 : Systèmes tricouches fonctionnant à l'air libre en flexion. Les couches de PCE jouent les rôles de cathode et d'anode tandis que l'électrolyte solide (généralement en polymère) sert de "réservoir" d'ions. (a) : Architecture proposé par Alici et al., une membrane poreuse sur laquelle a été électropolymérisé le PPy après métallisation, le dimensionnement des microactionneurs est réalisé par ablation laser. (b) : Architecture à base de RIPs conducteurs proposé par Vidal et al. dimensionnement des microactionneurs est réalisé par photolithographie&GIR

La première génération de ce type de microactionneurs multicouches a été présentée en 2009 par l'équipe de recherche de G. Alici de l'université de Wollongong (Australie)⁷. Les microactionneurs tricouches sont composés d'une membrane poreuse métallisée sur laquelle sont déposées de part et d'autre par électropolymérisation deux couches de PCE (Figure 1-a-haut). Le dimensionnement des microactionneurs est réalisé par ablation laser, utilisé ici comme méthode de découpe (Figure 1-a-bas). Cette technique est très intéressante au regard de la simplicité de mise en œuvre qu'implique la miniaturisation des dispositifs. Cependant, l'ablation laser est lente, peu résolutive et ne permet pas une fabrication collective des microactionneurs.

Une architecture originale dite "monobloc", a été proposée depuis quelques années par le LPPI⁸. Elle permet d'obtenir une bonne adhésion des deux couches de PCE sur l'électrolyte polymère. Cette architecture implique au préalable l'élaboration en film mince d'un réseau interpénétré de polymères (RIP) apportant les propriétés de conductivité ionique et mécanique au PSE. Un polymère conducteur électronique est alors interpénétré de manière inhomogène dans l'épaisseur du PSE afin de mimer une architecture tricouche (Figure 1-b-haut). L'architecture semi-interpénétrée du polymère conducteur augmente de façon importante l'interface d'échange ionique entre les différentes couches et résout d'emblée tout risque de délamination. Le dimensionnement micrométrique des RIPs conducteurs a été réalisé en 2011 au travers d'une collaboration entre le LPPI et l'IEMN en privilégiant l'utilisation de procédés de microfabrication propres aux microsystemes (photolithographie&gravure ionique réactive)⁹. L'approche choisie a permis non seulement d'obtenir des microactionneurs de très faibles dimensions (Figure 1-b-bas), mais également d'envisager une fabrication collective de micro-poutres dans des temps très raisonnables de fabrication. Les caractérisations de ces microsystemes ont montré que ce type de microactionneurs fonctionnait sous air, mais également sous vide, jusqu'à des fréquences de l'ordre de 30 Hz pour des tensions appliquées de ± 2 à ± 5 V. Les principaux matériaux, décrits dans ce manuscrit, [chapitre 3 et 4] se basent sur cette architecture.

En résumé, les microactionneurs développés par l'université de Wollongong (ablation laser) et par le LPPI/IEMN (photolithographie&gravure ionique réactive) sont les seuls micro-actionneurs à base de PCE capables de fonctionner sous air décrits à ce jour. Outre leurs fonctions de « preuve de concept », ces systèmes permettent d'ouvrir des perspectives nouvelles dans le domaine des microsystemes. Cependant, malgré des résultats très prometteurs (déformation, force, tension de travail,...etc), il faut noter que ces systèmes présentent à l'heure actuelle des défauts majeurs communs, qu'on peut lister ci-dessous :

- Les vitesses d'actionnements (≤ 30 Hz) restent d'une manière générale assez faible par rapport à celles des EAPs électroniques.
- Une manipulation manuelle par l'expérimentateur est nécessaire: le matériau électroactif doit être fabriqué préalablement et manipulé avant le report sur un substrat pour la mise en forme micrométrique. Cette étape peut s'avérer hasardeuse, problématique et non compatible avec les technologies microsystemes actuelles.
- Le positionnement des contacts électriques nécessaires au fonctionnement des microactionneurs constitue actuellement une étape assez délicate à réaliser.

Généralement, des contacts macroscopiques, peu adaptées à l'échelle micrométrique sont appliqués aux dispositifs.

Ces problématiques constituent à l'heure actuelle un enjeu scientifique important afin d'obtenir des systèmes flexibles et intégrables aux microsystèmes.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont pour but la conception et la fabrication de microactionneurs à base de PCE. Ce projet vise précisément à lever les verrous scientifiques et techniques décrits ci-dessus. L'objectif à terme du projet est donc de démontrer la possibilité de réaliser des microsystèmes électromécaniques à partir des microactionneurs à base de PCE, combinant grandes déformations, vitesse, flexibilité et faible tension électrique.

Le manuscrit sera divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques. En premier lieu, nous décrirons succinctement les propriétés des PCEs. Dans la seconde partie du chapitre, nous détaillerons les mécanismes et les propriétés d'actionnement de ces matériaux à base de PCEs, à l'échelle macroscopique. Enfin, un état de l'art sera fait sur les utilisations faites de ces matériaux dans les microsystèmes et sur les différentes technologies de microfabrication associées à leur intégration dans ces microsystèmes.

Le second chapitre présente une étude réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le LPPI et l'Intelligent Materials and Systems Laboratory (IMS lab, Estonie) financée à la fois par Campus France « PHC Parrot » (anciennement EGIDE) et par le réseau européen ESNAM (European Scientific Network for Artificial Muscles). Dans ce chapitre sera présenté une étude comparative inédite décrivant des actionneurs tricouches « tout polymère » utilisant deux PCEs différents : le Polypyrrole (PPy) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Les actionneurs obtenus seront caractérisés et leurs performances évaluées dans les mêmes conditions (déformation, force, etc....), permettant ainsi de comparer rationnellement et pour la première fois ces PCEs pour des applications de type actionneur. Bien que ces travaux ne s'intègrent pas directement dans l'objectif principal de cette thèse, nous démontrerons également que les conclusions de ce chapitre nous permettent de justifier notre choix de PCE dans l'élaboration de microactionneurs.

Le troisième chapitre de ce manuscrit s'inscrit dans la continuité des études menées au travers de la collaboration LPPI/IEMN sur l'intégration des actionneurs à base de PCEs aux

microsystèmes. En s'appuyant sur les compétences existantes, il s'agira de repousser les limites actuelles des microactionneurs à base de PCEs en termes de miniaturisation, de vitesses d'actionnement et de déplacement. Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse par spin-coating de RIPs poly(oxyde d'éthylène) / caoutchouc nitrile (POE-NBR) permettant d'obtenir des PSE robustes de très faibles épaisseurs. L'influence de l'architecture RIP sur les propriétés de conductivité ionique et mécanique de ces matériaux sera discutée. La seconde partie du chapitre sera consacrée à la synthèse de RIPs conducteurs. Le polymère conducteur électronique sera réparti selon une dispersion non homogène dans le matériau RIP de manière à reproduire la configuration d'un dispositif tricouche. Les performances électromécaniques des microactionneurs élaborés seront ensuite évaluées et leur aptitude à opérer à «haute fréquence» sera examinée. Un modèle analytique développé pour les actionneurs tricouches classiques sera utilisé afin de comparer les forces générées par les microactionneurs aux forces théoriquement accessibles.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous proposerons une nouvelle voie de fabrication des microactionneurs à base de PCEs, compatible avec les technologies MEMS actuelles. Le principe décrit reposera sur l'élaboration des RIPs conducteurs par un empilement couche par couche sur un substrat de silicium. Nous décrirons alors chacune des étapes, de la synthèse à la réalisation du dispositif final. La première partie du chapitre présentera la faisabilité de préparer par une polymérisation en phase vapeur une couche de PEDOT de conductivité électronique élevée, couche qui sera utilisée par la suite pour la fabrication des microactionneurs. Dans la seconde partie du chapitre, nous décrirons la conception des RIPs conducteurs tricouches par empilement successif de couches de PEDOT, de RIP POE-NBR et de PEDOT. La compatibilité des matériaux obtenus aux procédés de micro-fabrication sera vérifiée et les performances des microactionneurs seront ensuite évaluées. Pour finir, nous proposerons d'apporter une solution au problème de positionnement des contacts électriques sur les microactionneurs. Nous présenterons un procédé qui prévoira, dès la conception des actionneurs, l'intégration des contacts électriques à l'échelle micrométrique.

Enfin, nous conclurons sur les avancées effectuées au cours de ces travaux de thèse et nous envisagerons des perspectives vers de nouveaux travaux.

Références bibliographique

- [1] MINAST, “Micro- and Nano-systems technology, Swiss Priority Program”, 1995.
- [2] R.P Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5), 22-36.1960.
- [3] R.P Feynman. There's plenty of room at the bottom. Miniaturization"(HD Gilbert, ed.) Reinhold, New York, 1961.
- [4] R.H Baughman, *Synthetic metals*, 78, p.339, 1996.
- [5] C.T Bolsman, PhD Thesis, Delft university, 2010.
- [6] R.H. Baughman, L.W. Shacklette, R.L. Elsenbaumer, E.J. Plichta, C.Becht . In: P.I. Lazarev (Ed.), *Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, 267.
- [7] G. Alici, M.J. Higgins, *Smart Materials and Structures*, 18, p.065013, 2009.
- [8] F. Vidal, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, *Synthetic Metals*, 142, p.287, 2004.
- [9] A. Khaldi, C. Plesse, C. Soyer, E. Cattan, F. Vidal, C. Legrand, & D. Teyssié. *Applied Physics Letters*, 98(16), 164101-164101 , 2011.

Chapitre 1 : Bibliographie

I. Introduction

Les polymères électroactifs (EAPs) ont la capacité de répondre à une stimulation électrique par un changement de forme ou de volume¹⁰ et sont souvent considérés comme des précurseurs de « muscles artificiels ». En 2001, Y. Bar-Cohen a développé une classification de ces polymères selon leur mécanisme d'activation¹¹. Ces matériaux se divisent en deux grandes classes: les EAPs électroniques et les EAPs ioniques.

♦ *Les EAPs électroniques.* L'actionnement est provoqué par un champ électrique et plus précisément par les forces coulombiques. Cette classe d'actionneurs inclut les polymères piézoélectriques¹², les polymères électrostrictifs¹³ ou encore les élastomères diélectriques¹⁰. Très décrits dans la littérature, ces matériaux présentent l'avantage de consommer très peu de courant, de générer des forces relativement importantes pour un temps de réponse de l'ordre de la milliseconde. Cependant, ils nécessitent l'application de champs électriques très élevés (≈ 100 kV/m) rendant leur utilisation délicate, voire dangereuse.

♦ *Les EAPs ioniques.* Le mécanisme de changement de volume du polymère est dû ici à des mouvements d'ions provenant d'un électrolyte, lors de l'application d'un faible champ électrique. Cette famille inclut les actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques (PCEs)¹⁴, les composites polymère ionique/métal (IPMC)¹⁵, les actionneurs à base de nanotubes de carbone^{16,17} et les gels électrolytiques¹⁸. Bien que plus récente, les recherches fondamentales ou applicatives dans le domaine des actionneurs à base d'EAPs ioniques ne cessent de progresser. La faible tension d'activation de ces systèmes (quelques volts) est en effet un avantage non négligeable pour de nombreuses applications.

Dans les travaux de thèse décrits ici, nous nous sommes intéressés aux actionneurs à base d'EAPs ioniques et tout particulièrement aux actionneurs à base de PCEs. Outre un faible poids, commun à l'ensemble des EAPs, ces systèmes présentent un nombre d'avantages les rendant particulièrement attractifs comme par exemple une faible tension d'activation, de grande déformation (plus de 30 % hors du plan), des forces élevées, la possibilité de miniaturisation, ou la biocompatibilité. Cependant, comme pour chaque type d'actionnement, certains inconvénients subsistent comme par exemple la présence interne d'un électrolyte, la durée de vie limitée, une faible efficacité énergétique¹⁹, des vitesses d'actionnement qui, bien que prometteuses, restent encore faibles pour certaines applications.

Dans ce premier chapitre, une étude bibliographique portant sur les microactionneurs à base de PCEs est présentée et sera divisée en trois parties :

La première partie décrit brièvement la structure, la synthèse et les propriétés des PCEs.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présenterons d'abord une étude bibliographique sur l'utilisation des PCEs en tant qu'actionneurs, puis nous conclurons sur l'état de l'art des performances des dispositifs fonctionnant à l'air.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux microactionneurs à base de PCEs, tant du point de vue de l'élaboration par des procédés « microsystème » que du point de vue applicatif. Ces éléments nous permettront en particulier de mettre en évidence les limites actuelles de ces systèmes.

II. Polymères Conducteurs Électroniques (PCEs)

II.1 Histoire des polymères conducteurs

Les premiers travaux publiés relatifs à la synthèse des PCEs remontent au milieu du dix-neuvième siècle²⁰. Ils concernaient la synthèse de l'aniline et la formation du polymère correspondant, bien que la notion de polymères ne fût pas encore totalement admise avant le début du 20^e siècle. Il faut attendre la seconde moitié du 20^e siècle pour que la communauté scientifique s'intéresse de manière soutenue à ce type de composé. Un nombre important d'études a été consacré à l'oxydation électrochimique de monomères aromatiques^{21,22,23,24} et à la caractérisation des polymères correspondants^{25,26}.

C'est en 1977 que Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont démontré que le poly(acétylène) de haute masse molaire et à faible teneur en défauts pouvait être transformé en un « polymère quasi-métallique » grâce à une simple réaction de dopage²⁷. Le polymère ainsi obtenu présentait une conductivité électronique de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} , soit seulement deux ou trois décades en dessous de celle des métaux. Ces matériaux ont été considérés par la suite comme des « métaux organiques » ou polymères conducteurs électroniques (PCEs). Cette découverte importante a d'une part initié une recherche intense sur les polymères conducteurs, et a conduit d'autre part à l'attribution du Prix NOBEL de Chimie (2000) pour ces trois chercheurs²⁸. Cependant, la faible stabilité chimique des groupements (CH) de ce polymère conducteur a fortement limité les applications potentielles et cantonne désormais ce polymère dans le secteur de la recherche fondamentale. De fait, la plupart des recherches se sont orientées vers des PCEs plus stables, tels que le Polypyrrole

(PPy), la Polyaniline (PAni) ou encore les Polythiophènes (PTh) (Figure I.1). Peu après, le groupe de recherche de A.F Diaz a démontré en 1979 la possibilité de synthétiser ces trois PCEs par électropolymérisation^{29,30,31}.

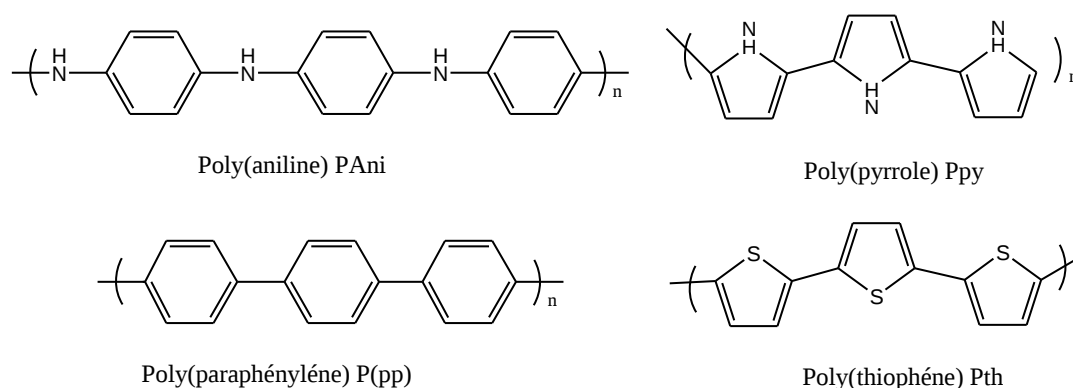


Figure I.1: Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés

II.2 Structures et conductivité électronique des polymères conducteurs

Les PCEs sont des polymères constitués de motifs de répétition conjugués. Idéalement, ils sont issus de la répétition régulière d'unités monomères contenant des électrons π , de manière à obtenir une chaîne qui possède une alternance de liaisons saturées σ (liaisons simples) et de liaisons insaturées π (liaisons doubles) (Figure I.2).

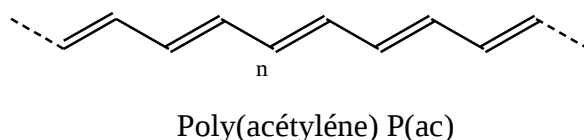


Figure I.2: Représentation de l'alternance de liaisons saturées et de liaisons insaturées le long d'une chaîne du trans-polyacétylène.

Dans cette configuration d'alternances σ - π , les polymères ne sont pas conducteurs électroniques : ils sont à l'état neutre. La conduction électronique au sein de ces polymères nécessite au préalable la création de porteurs de charges. Ceci implique donc une réaction de dopage au sein de la chaîne macromoléculaire, soit par extraction d'électrons, soit par capture d'électrons. Cette extraction/injection de charges est particulièrement aisée dans les systèmes possédant une structure conjuguée.

Le procédé de dopage-dédopage dans les polymères conducteurs électroniques est en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire par voie chimique ou électrochimique des espèces accepteuses ou donneuses d'électrons au voisinage des chaînes macromoléculaires³². En conséquence des charges électriques positives ou négatives

apparaissent sur les chaînes macromoléculaires. Le dopage peut être soit de type n (excès d'électrons) soit de type p (déficit d'électrons). Les espèces induites lors du dopage sont souvent appelées dopants ou contre ions, et demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères en assurant l'électroneutralité de l'ensemble (Figure I.3). En général, les polymères dopés n sont moins stables car ils sont sensibles à la présence d'oxygène, d'eau ou de protons. Par conséquent, le dopage p est préférentiellement utilisé.

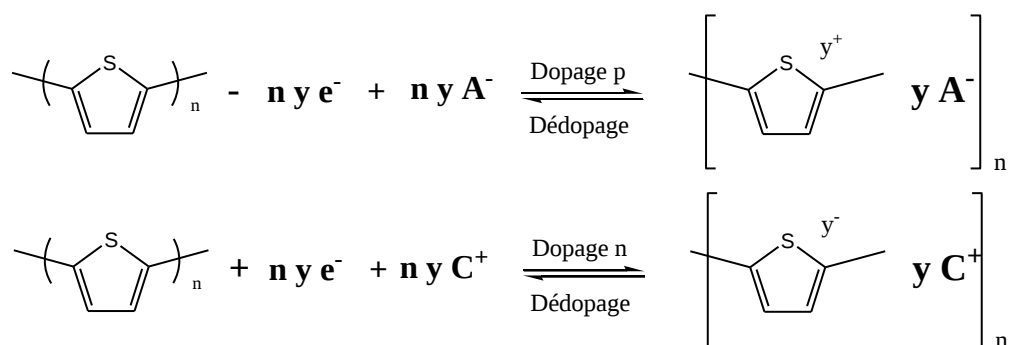


Figure I.3: Réactions réversibles de dopage-dédopage de type «p» et «n» du poly(thiophène)

L'apparition de porteurs de charge capables de se déplacer le long des chaînes macromoléculaires induit une forte augmentation de la conductivité électronique pouvant atteindre des valeurs proches de celles des métaux. Pour un même polymère, la conductivité électronique peut être multipliée par 10^8 entre son état isolant et son état conducteur par simple réaction de dopage (Figure I.4)³³.

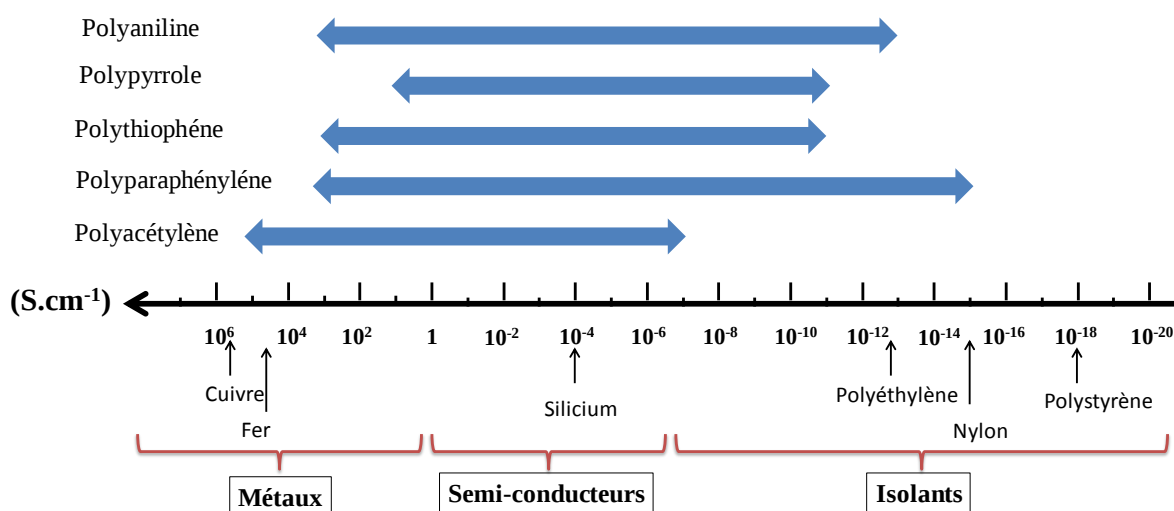


Figure I.4 : Ordres de grandeur de la conductivité électronique des différentes familles de PCEs entre l'état dopé (conducteur électronique) et l'état neutre (isolant), ainsi que de quelques composés métalliques ou minéraux.

II.3 Synthèse des polymères conducteurs électroniques

La synthèse des PCEs est conditionnée par l'exigence majeure de pouvoir conserver, lors de la polymérisation, la nature conjuguée du monomère dans le motif de répétition. Ceci limite fortement à la fois le choix du monomère, mais aussi le choix de la voie de synthèse du polymère. La polymérisation d'un monomère donné peut être réalisée par différentes voies de synthèse³⁴. Les polymérisations oxydantes chimiques^{29,35} et électrochimiques^{36,37} sont les voies les plus couramment utilisées et décrites dans la littérature. La plupart des PCEs obtenus sont insolubles et infusibles du fait de leur structure rigide liée à l'alternance de doubles et simples liaisons. Afin d'augmenter la solubilité et par conséquent leur processabilité (*spin coating*, *spray-coating*, etc), des efforts ont été réalisés pour faciliter la mise en forme des polymères conducteurs en utilisant différentes approches : des substituants latéraux solubilisant tels que des groupes alkyles, sont ajoutés sur leur squelette macromoléculaire^{38,39}, ou encore l'utilisation de contre ions spécifiques au solvant utilisé⁴⁰. Néanmoins, les méthodes utilisées pour la synthèse de polymères substitués sont similaires à celles décrites pour les PCEs non-substitués (i.e. voies chimique et électrochimique).

II.3.1 Polymérisation chimique

La polymérisation oxydante par voie chimique permet d'obtenir une quantité beaucoup plus importante en PCE que par voie électrochimique. La synthèse chimique est réalisée par réaction entre un monomère donné (Pyrrole, EDOT,...) et un agent oxydant chimique. Par exemple, l'oxydant le plus souvent utilisé pour la synthèse des polythiophènes est le chlorure de Fer III (FeCl_3)^{41,42}. Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80%^{43,44}. Néanmoins, d'autres types d'oxydants peuvent aussi être employés^{45,46}.

La Figure I.5 illustre la réaction typique d'une polymérisation chimique oxydative du monomère EDOT. La polymérisation chimique est, dans un premier temps, initiée par l'oxydation du monomère pour donner un radical-cation. La polymérisation se déroule ensuite suivant un mécanisme de couplage radical cation - radical cation^{47,48}. Le polymère synthétisé par cette voie est obtenu à l'état dopé, les anions dopants étant principalement sous forme de FeCl_4^- ou Cl^- ^{49,50}.

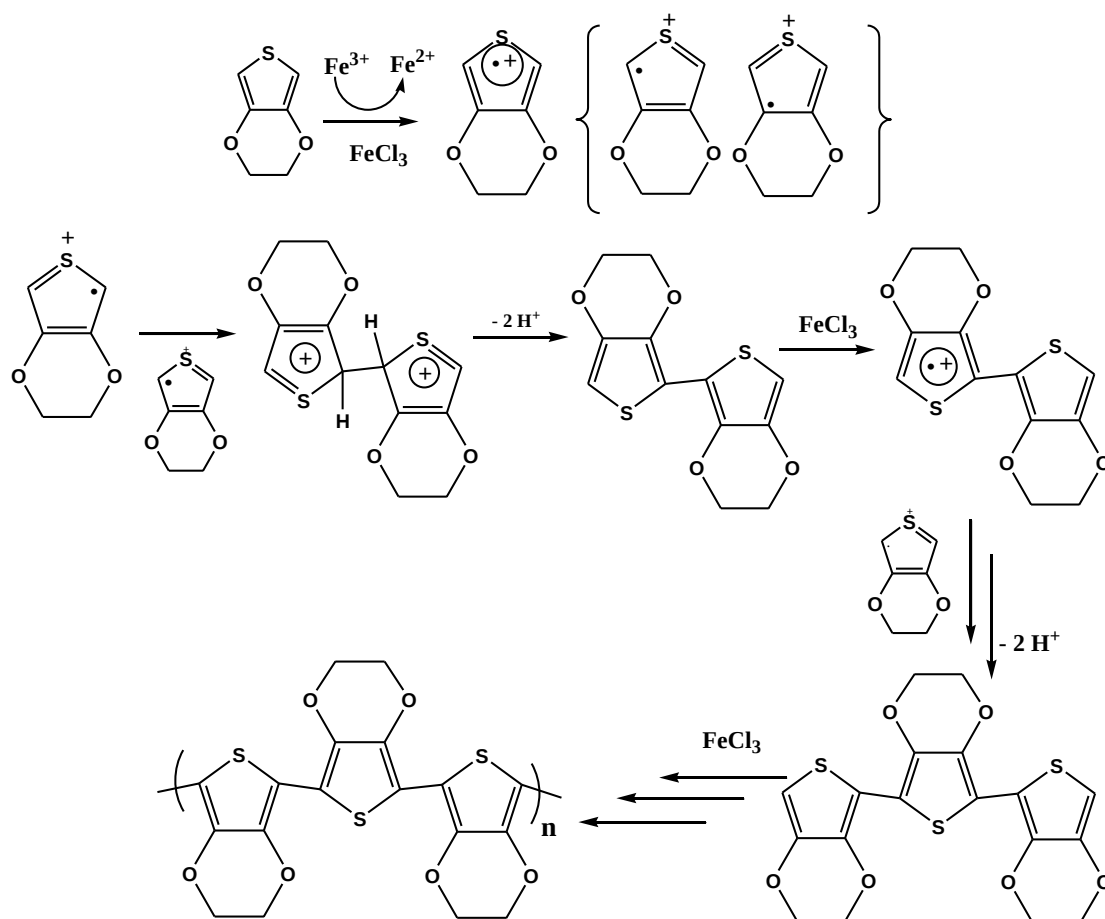


Figure I.5: Schéma de la synthèse chimique par voie oxydative du poly(3,4 éthylenedioxythiophène) (PEDOT) à partir du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT)

II.3.2 Polymérisation électrochimique

La synthèse électrochimique des PCEs est une technique de synthèse assez efficace, qui présente l'avantage d'être simple et bien adaptée pour réaliser des films uniformes de polymères conducteurs^{51,52}. En effet, ce mode de synthèse permet de contrôler la cinétique de polymérisation, la morphologie et l'épaisseur du PCE. L'électropolymérisation est généralement effectuée à potentiel constant (polymérisation par chronoampérométrie), à intensité constante (polymérisation galvanostatique ou chronopotentiométrique) ou par cyclage voltampérométrique⁵³. Cependant ces techniques nécessitent un temps de réaction long ou un grand nombre de cycles afin d'obtenir une quantité de polymère significative en comparaison avec la voie chimique.

III. Polymères conducteurs électroniques pour l'élaboration d'actionneurs

Comme nous l'avons déjà indiqué auparavant, les PCEs ont la propriété de passer réversiblement d'un état dopé à un état dédopé par une simple réaction d'oxydo-réduction. Ce processus redox induit un phénomène d'échange d'ions (insertion ou expulsion) avec le milieu électrolytique afin de respecter l'électroneutralité globale du polymère. Ces mécanismes de mouvements d'ions entre les chaînes du PCE vont entraîner respectivement une augmentation ou une contraction du volume du polymère^{54,55,56} et par conséquent la génération d'un travail mécanique. Ce travail peut être avantageusement utilisé pour la réalisation d'un actionneur électrochimique.

Le changement d'état d'oxydation du PCE peut aussi induire différentes modifications au sein de la chaîne macromoléculaire. Par exemple, des changements d'interactions polymère-solvant⁵⁷, ou encore des interactions inter-chaînes⁵⁸, des modifications de la longueur de liaisons C-C sur la chaîne de polymère^{59,60,61,62}, des variations d'angles entre deux unités monomères adjacentes⁶³, ou encore une isomérisation cis-trans⁶⁴ peuvent être observés. Néanmoins le mécanisme principal à l'origine du changement de volume des polymères conducteurs lors des processus redox est le transport de masse, et tout particulièrement celui des ions et molécules de solvant entre l'électrolyte et le polymère conducteur.

III.1 Mécanismes de variation de volume des polymères conducteurs électronique

Pour expliquer les différents phénomènes interagissant lors du processus redox, deux mécanismes réversibles ont été communément proposés pour interpréter les variations de volume du polymère conducteur. En 1995, M.R Grandhi et al.⁶⁵ ont résumé ces différentes variations de volume en quatre états (Figure I.6):

- Réduction par expulsion des anions (sens 1) ou par insertion des cations (sens 2).
- Oxydation par insertion des anions (sens 3) ou par expulsion des cations (sens 4).

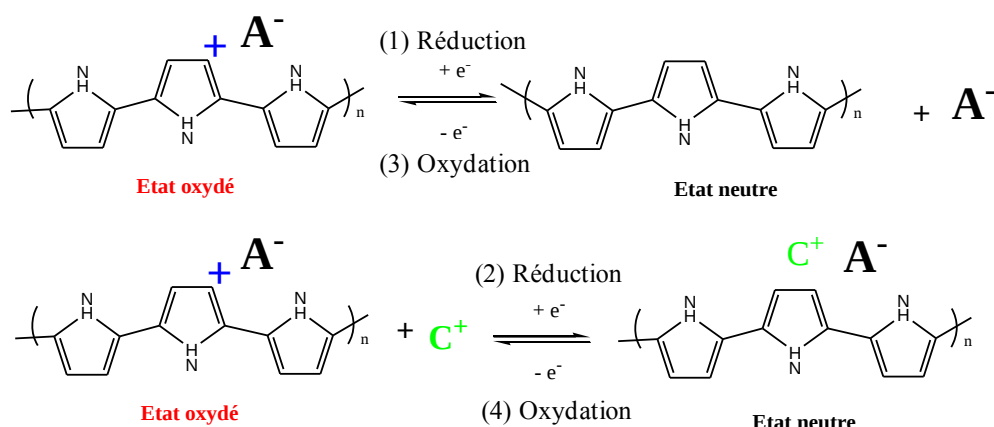


Figure I.6: Mécanismes de variation de volume des polymères conducteur électronique

Le mécanisme moléculaire va dépendre essentiellement de la nature et de la taille des ions mis en jeu ainsi que de leur état de solvation. Si un anion mobile (par exemple ClO_4^-) est accompagné d'un cation relativement volumineux, la réduction du système conduit à une expulsion des anions. La réaction redox est principalement contrôlée par les mécanismes (1) et (3) schématisés ci-dessus^{66,67,68,69}. Le PCE subit alors une diminution du volume lors de la réduction et une expansion au cours de l'oxydation.

Dans le cas d'anions volumineux et immobiles (par exemple trifluoromethanesulfonate $CF_3SO_3^-$, ou paratoluènesulfonate $pTOS_3^-$), la mobilité des cations est alors prédominante. La réaction redox est principalement contrôlée par les mécanismes (2) et (4). Le PCE subit alors une augmentation de volume lors de sa réduction et une diminution de volume au cours de l'oxydation^{70,71,72,73}.

Enfin, dans quelques cas, où l'anion et le cation possèdent des tailles similaires, les deux mécanismes redox peuvent avoir lieu simultanément ou successivement, causant ainsi le mouvement de l'actionneur dans une direction puis dans l'autre^{74,75,65}.

III.2 Facteurs gouvernant la variation de volume des PCEs au cours de la réaction redox

Il est communément proposé que les interactions PCE/électrolyte, ainsi que la variation de volume du PCE, soient directement liées à la taille des ions échangés lors des mécanismes redox⁷⁶. Les premières études ont été réalisées en 2001 par Kaneto et al. sur des films de PPy dopés (type p) avec différents dérivés du TFSI (bis-trifluorométhylsulfonylimide) ($(C_nF_{2n-1}SO_2)_2N^-$). Ces études ont révélé que la variation de volume du PPy oxydé augmente en fonction de la taille de l'anion utilisé (bis-nanofluorobutanesulfonylimide (NFSI) > bis-heptafluorobutanesulfonylimide (HFSI) > bis-pentafluorobutanesulfonylimide (PFSI) >

(TFSI)⁷⁷. Ces observations confirment qu'un anion plus volumineux permettrait une variation de volume plus importante durant l'oxydation du PCE. Les études de Mattes et al. sur la PANi⁷⁸ ont également montré que la variation du volume du PCE augmente lorsque que la taille des anions augmente ($\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$). Cependant ils ont observé que pour des anions relativement volumineux cette tendance n'était plus retrouvée ($\text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{BF}_4^- > \text{Br}^-$). En effet, la variation de volume du PCE en présence de CF_3SO_3^- est plus faible que celle en présence de Br^- (déformation $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Les auteurs ont pu conclure à l'existence d'une certaine taille «critique» pour l'anion, au-delà de laquelle il devient immobile. La mobilité des cations est alors prédominante sur celle des anions.

Outre le type d'ions utilisés, d'autres paramètres peuvent aussi jouer un rôle majeur dans le mécanisme d'actionnement. Par exemple le choix du solvant, où une solvatation importante des ions peut affecter le mécanisme de dopage-dédopage du PCE^{79,80}. La pression osmotique, générée suite à la différence de concentration ionique entre l'électrolyte et le PCE au cours de la réaction redox^{81,82}, peut également modifier les phénomènes de transport de charges ioniques et par conséquent la variation de volume.

Les conditions de synthèse des PCEs peuvent aussi avoir un effet considérable sur leurs performances d'actionnement. Par exemple, des concentrations plus élevées en monomère et/ou du dopant conduisent à un film de PCE plus compact, ce qui permet des variations de volume plus importantes⁸³. L'abaissement des températures de synthèse a aussi été privilégié afin d'obtenir des PCEs présentant de meilleures propriétés de conduction électronique suite à la formation de chaînes conjuguées plus régulières^{84,85}. L'amélioration de la conductivité électronique permet un meilleur transfert électronique PCE/électrode et une vitesse d'actionnement plus rapide⁸⁶.

IV. État de l'art des actionneurs à base de PCEs

Un nombre important de structures a été proposé puis développé afin d'exploiter les variations de volume générées par les PCEs. Les premiers concepts d'actionneurs ont été proposés par R.H. Baughman^{87,88,89} dans les années 1990. Ils ont été conçus pour fonctionner en flexion lorsque le système est immergé dans un électrolyte. Néanmoins, des dispositifs fonctionnant à l'air libre ont été décrits depuis. Dans cette partie, un état de l'art sur les différents actionneurs à base de PCEs générant un mouvement de flexion et fonctionnant en solution ou à l'air libre sera fait. Néanmoins, une attention particulière sera consacrée aux actionneurs fonctionnant à l'air, sujet central de ces travaux de thèse.

IV.1 Actionneurs bicouches fonctionnant en solution

Pour les actionneurs fonctionnant en flexion, le type de structure le plus fréquemment cité est le dispositif bicouche (ou unimorphe)⁹⁰. Ces actionneurs sont synthétisés par le dépôt électrochimique d'un film de polymère conducteur directement sur un substrat métallique⁹¹, ou bien sur un métal (or ou platine) déposé préalablement sur un polymère dont le volume reste constant^{92,93}. Généralement ces actionneurs fonctionnent par immersion dans une solution électrolytique. Le PCE, jouant le rôle d'électrode de travail, va permettre l'échange d'ions avec la solution électrolytique (Figure I.7). En appliquant une différence de potentiel (ddp), le PCE est soit oxydé, soit réduit et une contraction ou une expansion du PCE dans le système bicouche est observée, engendrant ainsi un mouvement en flexion^{94,95,96,97,98,99}. Cependant, les études menées sur ces dispositifs mettent en évidence un phénomène de délamination. En effet le décollement entre le film de polymère conducteur et le polymère support est souvent observé du fait des contraintes mécaniques engendrées lors des déformations, conduisant à la destruction du dispositif.

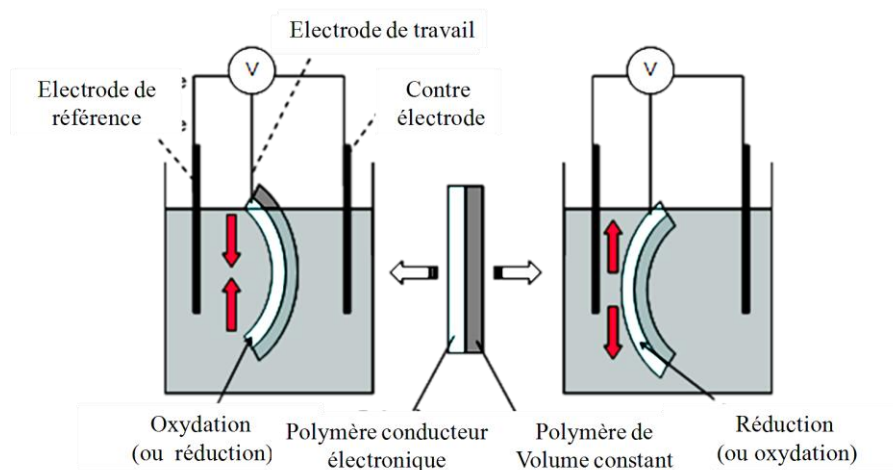


Figure I.7: Actionneur bicouche dans un montage à trois électrodes fonctionnant en solution

IV.2 Actionneurs tricouches fonctionnant en solution

Une évolution des actionneurs bicouches est constituée par les dispositifs tricouches (bimorphes) dans lesquels deux films de PCE sont déposés par voie électrochimique ou chimique sur les deux faces d'un film^{100,101}. L'actionnement du dispositif peut être réalisé dans un système à 2 électrodes, sans électrode de référence. Un des deux films de PCE sert d'anode (ou de cathode), l'autre de cathode (ou d'anode)^{102,103}. Lors de l'application d'une différence de potentiel entre les deux couches de PCE, deux processus d'oxydo-réductions inverses et concomitants vont avoir lieu sur chacune d'elles. En fonction du signe de la ddp,

une face sera oxydée (ou réduite) pendant que l'autre sera réduite (ou oxydée). Par conséquent, une face sera contractée pendant que l'autre sera en expansion conduisant à un mouvement en flexion (Figure I.8).

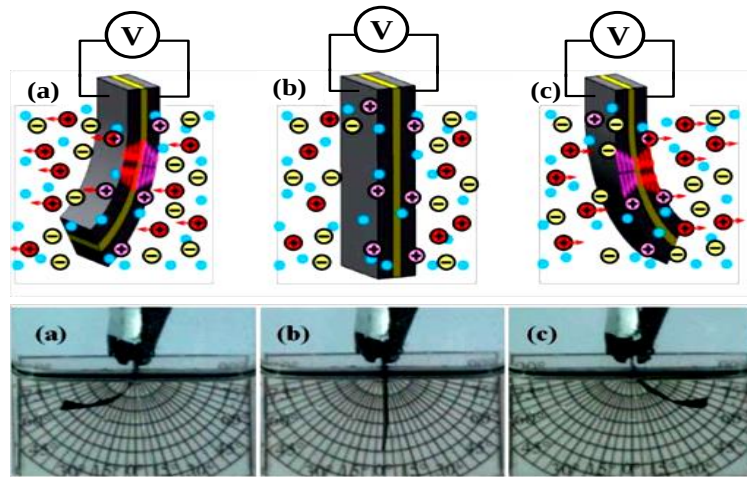


Figure I.8: Actionneur tricouche dans un montage à deux électrodes fonctionnant en solution¹⁰⁴.

Cependant, ces actionneurs sont limités à certaines applications car ils nécessitent d'être immergés dans une solution électrolytique. De plus, un autre inconvénient majeur pour ces types d'actionneurs reste le phénomène de délamination comme dans le cas des actionneurs bicouches¹⁰⁵.

IV.3 Actionneurs fonctionnant à l'air

Afin d'élargir les domaines d'applications de ces actionneurs tricouches, quelques équipes de recherches se sont tournées vers de nouveaux systèmes capables de fonctionner à l'air libre. Pour atteindre cet objectif, la nouvelle génération d'actionneur est composée d'un film support d'électrolyte sur les faces duquel est déposée une couche de PCE. Le principe de fonctionnement est le même que celui des dispositifs tricouches (bimorphes) précédemment décrits, à la différence que le film pris en sandwich entre deux électrodes de PCE est utilisé comme réservoir des ions nécessaires au processus redox. Lors de l'actionnement, les ions se déplacent d'une électrode à l'autre via le film support d'électrolyte (Figure I.9).

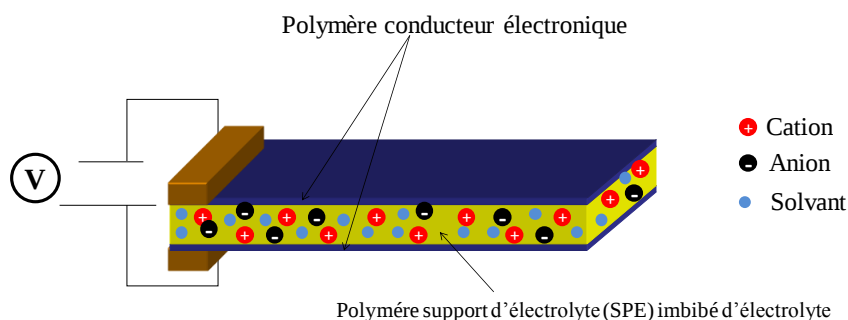


Figure I.9 : Principe de fonctionnement des actionneurs tricouches utilisable à l'air libre en flexion

Le premier système actionneur tricouche capable de fonctionner à l'air libre en flexion a été décrit en 1994 par le groupe de recherche de McDiarmid¹⁰⁶. Le dispositif consiste en 2 films de polyaniline déposés sur une bande de papier imbibée d'acide chlorhydrique, ce papier jouant le rôle de film support d'électrolyte. Par la suite, ce film a été remplacé par un gel électrolytique¹⁰⁷, une membrane poreuse¹⁰⁸, ou encore un électrolyte solide à base de polymère^{109,110}.

En 1997, T. Lewis et al¹¹¹ et J. Sansinena¹¹² proposent des structures PPy/Gel électrolytique/PPy capables de produire un mouvement avec un angle maximum de 90°, une valeur similaire à celle obtenue en milieu liquide pour les mêmes dispositifs¹¹³. Plus tard, ces actionneurs tricouches ont été nettement améliorés en remplaçant le polymère support d'électrolyte par une membrane microporeuse à base de polyfluorure de vinylidène (PVdF), ou par un Réseau Interpénétré de Polymères (RIP). Avant de donner plus de détails sur ces actionneurs, nous décrirons brièvement dans les paragraphes suivants ces deux types de polymères support d'électrolyte.

IV.3.1 Polymère support d'électrolyte (PSE)

IV.3.1.1 PSE à base de Poly(fluorure de vinylidène) (PVdF)

Depuis quelques années, le PVdF et ses copolymères (Figure I.10) sont largement utilisés pour le développement des PSEs sous la forme de gels ou de membranes poreuses immergés dans un électrolyte liquide^{114,115,116,117}. L'homopolymère PVdF est souvent utilisé sous forme de membrane thermoplastique commerciale (Millipore®). Cette membrane a une structure microporeuse (porosité 68-74%) (Figure I.11) avec des tailles de pores comprises entre 0,1 et 0,45µm^{118,119}. Dans le cas des copolymères, le poly(fluorure de vinylidène) co-poly(hexafluorure de propylène) (PVdF-HFP) est souvent utilisé pour des applications électrochimiques.

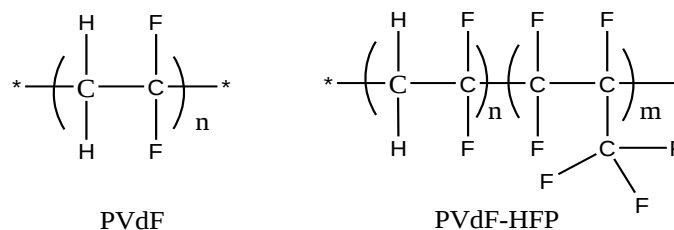


Figure I.10: Structures du poly(fluorure de vinylidène) (gauche) et du poly(fluorure de vinylidène) co poly (hexafluorure de propylène) (droite)

Le PVdF (Millipore®) est un polymère semi-cristallin, ce qui diminue fortement le taux de gonflement du polymère (en présence d'un électrolyte). En d'autres termes, l'électrolyte ne solvate pas la membrane mais remplit tout simplement la porosité du film. Dans le cas du PVdF-HFP, les domaines amorphes surtout composés de segments HFP permettent de piéger de grandes quantités d'électrolyte liquide. Ceci contribue à augmenter le taux de gonflement du polymère. Néanmoins, cette amélioration se fait au détriment des propriétés mécaniques de la membrane.

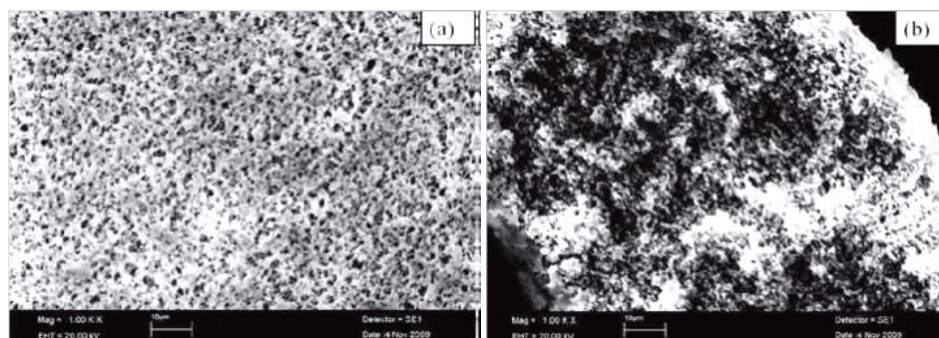


Figure I.11: Image MEB de Millipore® (a) surface, (b) coupe grossissement x 1000

IV.3.1.2 PSE à base de réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) et semi-RIPs

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) sont définis comme la combinaison de deux (ou plus) polymères réticulés, synthétisés en juxtaposition^{120,121}. L'enchevêtrement de ces polymères réticulés au sein d'un RIP conduit à une "miscibilité imposée et à une stabilité morphologique dans le temps" par rapport aux mélanges de polymères souvent incompatibles et sujet à une démixtion. Ces RIPs sont en général réalisés dans le but d'élaborer des matériaux associant les propriétés apportés par chacun des partenaires tout en minimisant les défauts. Ce type d'architecture offre également une bonne stabilité dimensionnelle sous contrainte mécanique. Selon L.H Sperling, deux réseaux peuvent être considérés comme bien interpénétrés si chacun d'eux forme une phase continue dans le matériau¹²¹. Les semi-RIPs se

distinguent des RIPs par le fait qu'ils renferment un polymère linéaire enchevêtré dans le réseau d'un autre polymère.

Plusieurs méthodes de synthèse des RIPs sont envisageables, le seul impératif étant qu'aucune interférence n'existe entre les mécanismes de polymérisation et/ou de réticulation des différents polymères et réseaux pour éviter la formation de copolymères, de polymères greffés ou de co-réseaux. Une des voies de synthèse communément utilisées pour l'élaboration des RIPs est la synthèse *in-situ*. Dans ce cas, tous les réactifs nécessaires à la formation des deux réseaux sont préalablement mélangés. Les synthèses des deux réseaux peuvent, ou pas, être déclenchées simultanément, menant dans le premier cas à une synthèse dite *in-situ simultanée* ou dans le second cas à une synthèse *in-situ séquentielle*. Dans cette voie de synthèse, la morphologie du matériau peut être modulée presque à volonté en modifiant les proportions des deux polymères associés, l'ordre et/ou les vitesses de formation des deux réseaux (Figure I.12).

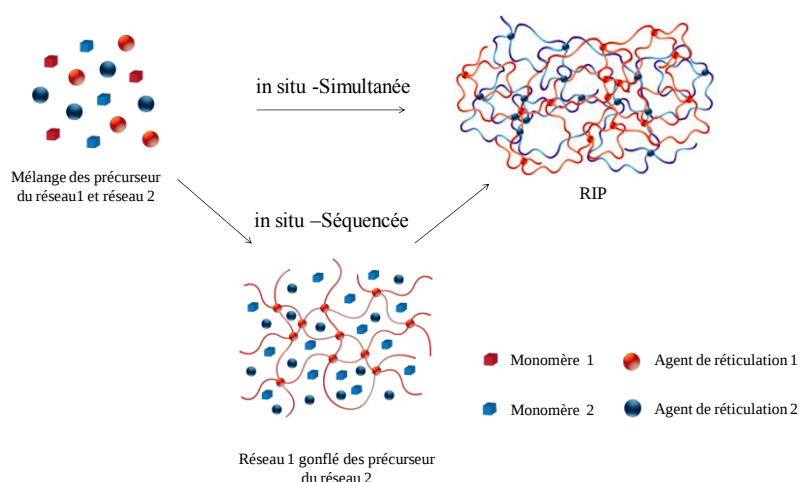


Figure I.12: Schéma de la voie *in-situ* de synthèse des réseaux interpénétrés de polymères

Au LPPI, les premiers PSE à base de RIPs ont été élaborés à l'aide de poly(oxyde d'éthylène) POE et de polybutadiène PB. Le POE (Figure I.13) est un polymère polaire couramment utilisé en tant que polymère support d'électrolyte dans les batteries polymère-lithium^{122,123,124,125,126}. Il permet donc d'assurer la conductivité ionique au sein d'une architecture RIP à condition qu'il soit continu sur la totalité du matériau. Un élastomère de faible masse molaire, le réseau polybutadiène (PB), est donc interpénétré avec le réseau POE afin d'ajuster les propriétés mécaniques. Le PSE résultant de cette association présente des conductivités ioniques généralement comprises entre 10^{-4} et 10^{-3} S.cm⁻¹ à 25°C en présence du liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium-bis-(trifluorométhylsulfonyl)imide (EMImTFSI)¹²⁷ tout

en ayant des propriétés mécaniques fortement améliorées par rapport au réseau simple POE. Néanmoins, malgré une nette amélioration des différentes propriétés, la tenue mécanique de ce RIP restait encore insuffisante. En effet, les actionneurs élaborés à partir de ces RIPs ne pouvaient pas être intégrés dans des dispositifs complexes compte tenu de leur fragilité lors des manipulations. Entre 2008 et 2012 des efforts soutenus ont été réalisés au sein du LPPI afin de remédier à ce problème ; le PB a été substitué par le polytetrahydrofurane (PTHF) ou le caoutchouc nitrile ou nitrile butadiène rubber (NBR) (Figure I.13). Ce dernier est un élastomère qui présente une polarité importante du fait de ses unités de répétition acrylonitrile (jusqu'à 44% en masse) conduisant à des valeurs non négligeables de conductivité ionique en présence d'un liquide ionique ($1,2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ en présence de 50% de EMImTFSI¹²⁸). En outre le NBR sélectionné, avec des masses molaires élevées par rapport au PB utilisé précédemment, améliore considérablement les propriétés mécaniques du dispositif. Ainsi la structure du RIP a permis d'obtenir un PSE POE-NBR 60-40 combinant les différentes propriétés des deux réseaux partenaires. Le PSE présente une conductivité ionique de $7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ et une elongation à la rupture de 110% à température ambiante¹²⁸. Ces résultats rendent ainsi cette nouvelle génération de PSE particulièrement attractive pour l'élaboration d'actionneurs.

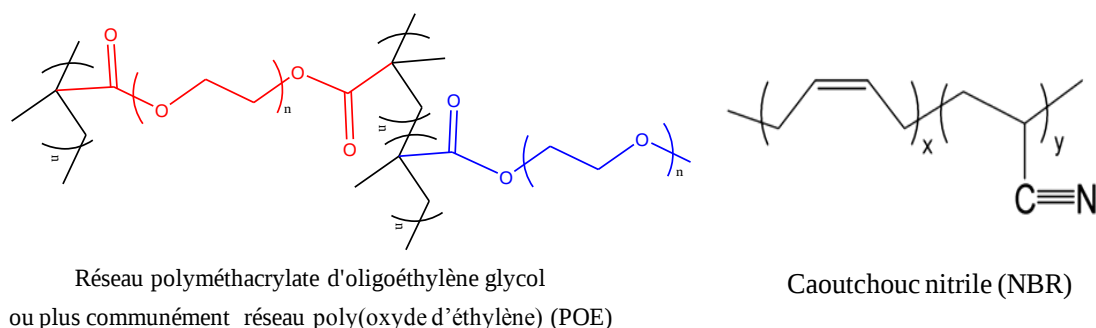


Figure I.13: Structures du poly(oxyde d'éthylène) (gauche) et du caoutchouc nitrile (droite)

IV.3.2 Actionneurs fonctionnant à l'air

IV.3.2.1 Actionneurs tricouches à base de PVdF/PPy

En 2003, le groupe du professeur G.G. Wallace (Université de Wollongong, Australie) a décrit un actionneur tricouche composé d'une membrane de PVdF poreuse sur laquelle est déposée électrochimiquement une couche de polypyrrole sur chacune des faces après métallisation du PVdF¹²⁹. L'avantage majeur de ce type de dispositif réside dans la porosité de la membrane, qui permet un ancrage du PCE dans son épaisseur (Figure I.14), limitant

ainsi la délamination. Ainsi les actionneurs, imbibés de sels de lithium dans le carbonate de propylène, sont capables de se déformer jusqu'à des amplitudes angulaires de 180°.

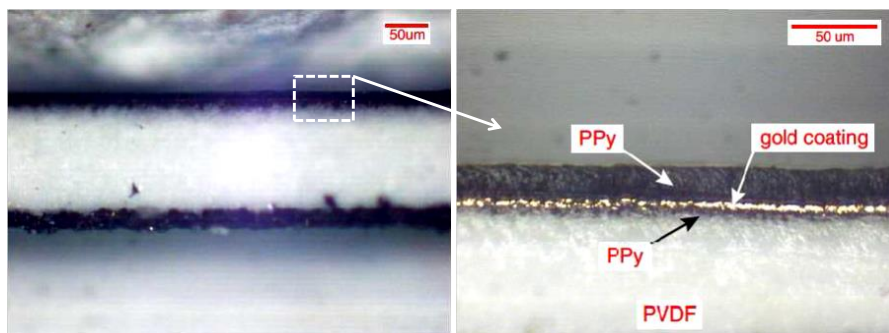


Figure I.14: Image obtenue par microscopie optique de la section de la membrane PVdF sur laquelle a été électropolymérisé le PPy après métallisation (Or)

En 2007 J. Madden et al.^{130,131} élaborent des actionneurs tricouches à base de PPy capable de fonctionner sur de très longues périodes, pendant 120 000 et 32 000 cycles à des fréquences de 3Hz et 1Hz respectivement, mais avec une perte linéaire de la déformation au cours du temps du fait de l'évaporation du solvant. Ainsi, l'utilisation de solutions électrolytiques organiques ne permet pas un fonctionnement des dispositifs électrochimiques à l'air sur une large gamme de températures et de temps du fait de l'évaporation des solvants.

Afin d'y remédier, les laboratoires de recherche se sont orientés vers l'utilisation de liquides ioniques (LI) dans les dispositifs à base de PCEs. Ces liquides sont des sels présentant la particularité d'être sous forme liquide à basse température et notamment à température ambiante. Le groupe de G.G Wallace a réalisée en 2003, les premières études comparatives entre des actionneurs tricouches fonctionnant à l'air libre utilisant soit des liquides ioniques, soit des électrolytes à base de solvants organiques^{132,133,134}. Ces études ont clairement mis en évidence l'amélioration significative des performances des actionneurs (déformation, durée de vie, stabilité thermique) en utilisant un liquide ionique comme électrolyte. Plus tard en 2004, Spinks et al. démontrent qu'un actionneur PPy-PVdF peut subir une centaine de cycles sans dégradation des performances¹³⁵.

IV.3.2.2 Actionneurs tricouches à base de RIPs conducteurs

Les problèmes de délamination évoqués précédemment entre le PCE et le polymère support d'électrolyte peuvent être évités également par la synthèse d'actionneurs présentant une architecture RIP^{136,137,138,139,140}. Ainsi, les couches de PCE ne sont pas déposées, mais interpénétrées de part et d'autre d'une matrice hôte. Les matériaux obtenus sont donc constitués d'un seul bloc, où le PSE apporte à la fois les propriétés de conductivité ionique et

mécaniques. Le PCE, qui confère au système les propriétés de variation de volume est interpénétré et localisé sur les bords de la matrice hôte pour constituer deux électrodes électroactives (Figure I.15). Cette structure, similaire à un dispositif tricouche, permet de supprimer tout problème de délamination.

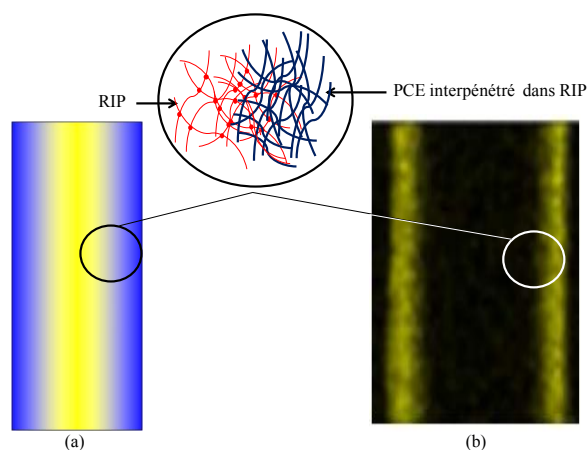


Figure I.15: (a) Schéma représentatif de la structure en réseaux interpénétrés de polymères conducteur. (b) Cartographie EDX de la section d'un RIP conducteur (éléments soufre en jaune correspondant au PCE PEDOT)

En 2003, le premier actionneur à base RIP conducteur POE-PB-PEDOT fonctionnant à l'air libre a été décrit. Dans cette étude, la matrice hôte jouant le rôle de PSE a été synthétisée sous la forme de RIP POE-PB tel que décrit dans la partie IV.3.1.2. Le PCE choisi, le PEDOT, est connu pour être un des polymères conducteurs les plus stables chimiquement et thermiquement à l'état dopé^{141,142,143}. Des résultats intéressants ont été obtenus. En effet, en utilisant EMImTFSI comme électrolyte, ces actionneurs ont pu réaliser plus de 7.10^6 mouvements à une fréquence de 10 Hz pour des potentiels appliqués de $\pm 2V$ (Figure I.16)¹⁴⁴. Cependant, malgré les améliorations obtenues, la relative fragilité de la matrice POE/PB a limité les possibilités d'intégration de cet actionneur.

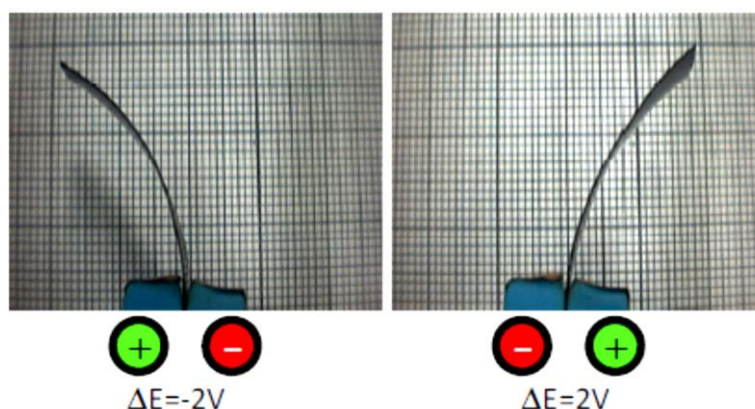


Figure I.16: Représentation de la flexion des actionneurs à base de POE/PB

Néanmoins, ces premiers résultats ont suscité l'intérêt de quelques groupes de recherche tel celui de Cho et al. qui ont proposé en 2006 une alternative intéressante. L'actionneur est réalisé à partir d'un réseau simple de NBR dans lequel les électrodes de PEDOT sont interpénétrées par voie chimique oxydative^{145,146,147}. Si les résultats obtenus sont restés modestes du fait de la faible valeur de conductivité ionique du NBR en présence de liquide ionique, cette approche a permis de proposer l'utilisation d'élastomères de haute masse molaire dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des actionneurs synthétisés.

S'inspirant en retour de ces travaux, le renfort mécanique du POE a pu être réalisé au travers d'une architecture de type RIP par l'utilisation d'élastomères de hautes masses molaires. Des actionneurs à base de RIPs conducteurs POE-NBR (60-40)-PEDOT¹⁴⁸ ont donc été synthétisés. En présence de EMImTFSI utilisé comme électrolyte, les actionneurs ont généré des déformations en flexion de 2,4% avec des forces pouvant atteindre 32mN (force bloquante) pour une différence de potentiel appliquée de $\pm 2V$. Du fait de sa robustesse mécanique, cette nouvelle génération d'actionneur a pu être intégrée dans des nouveaux systèmes de perception biomimétiques imitant les muscles oculomoteurs^{148,149}.

IV.3.3 Actionneurs à base de PCEs fonctionnant à grande vitesse

La réalisation d'actionneurs à base de PCE présentant de grandes vitesses d'actionnement à l'air libre a fait l'objet de peu de recherche. En effet, ces systèmes sont considérés comme intrinsèquement lents car limités par la diffusion des ions. On peut citer les travaux pionniers de G. Spinks et al. sur les actionneurs tricouches à base de PPy et de membrane PVdF¹⁵⁰. Pour augmenter les vitesses d'actionnement ils ont utilisé les membranes PVdF les plus fines disponibles commercialement (110 μm) car le temps de réponse d'un actionneur ainsi que sa vitesse d'actionnement dépendent essentiellement de la mobilité des ions au sein du matériau mais également de la distance entre les électrodes de PCE. Le dispositif élaboré est capable de présenter de grandes amplitudes de déformation aux faibles fréquences, amplitudes qui diminuent avec la fréquence. Cependant une augmentation significative de la déformation est observée lorsque la fréquence de sollicitation correspond à la résonance mécanique (Figure I.17-a). Ainsi pour une fréquence d'actionnement de 90 Hz, une résonance mécanique a été observée, cette valeur dépendant naturellement des dimensions de l'actionneur.

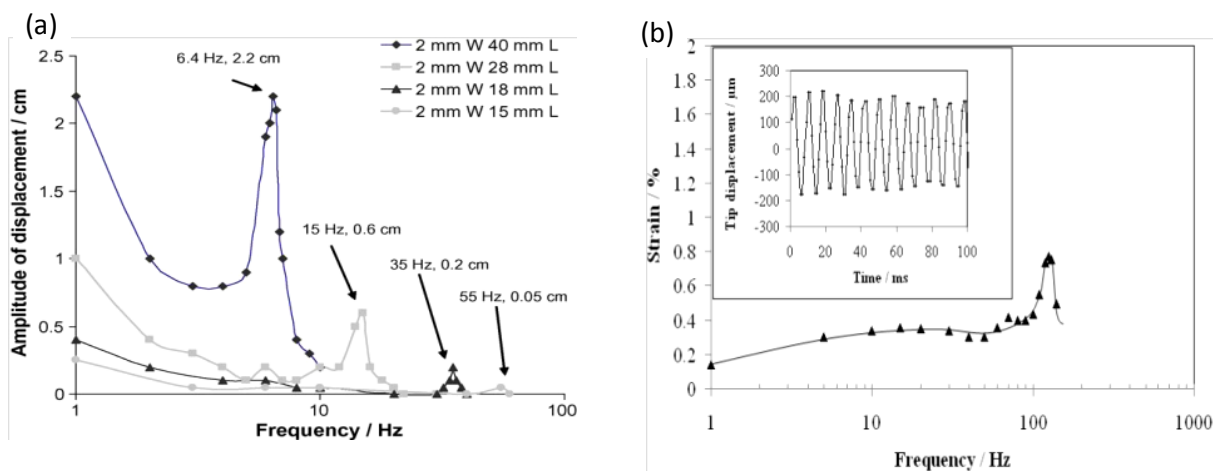


Figure I.17: Pourcentage de déformation à différentes fréquences de sollicitation : (a) actionneur PVdF/PPy pour une ddp appliquée de $\pm 1V$ ¹⁵⁰ et (b) actionneur RIP POE/PTHF-PEDOT pour une ddp appliquée de $\pm 5V$ ¹⁵¹

Dans ce contexte, les travaux de thèse de A. Khaldi (2009-2012) au sein du LPPI et de l'IEMN avaient pour but l'élaboration d'actionneurs capables d'opérer à des fréquences autour d'une centaine de Hertz. Pour atteindre cet objectif, il a entrepris dans un premier temps la synthèse de RIPs de 12 μm d'épaisseur à partir de POE et de polytetrahydrofurane (PTHF), utilisé comme élastomère. Dans un second temps les électrodes de PEDOT ont été interpénétrées dans le RIP POE/PTHF ce qui a conduit après incorporation de EMImTFSI à un actionneur présentant une épaisseur finale de 20 μm. Des déformations significatives, de l'ordre de 0,75%, ont été obtenues pour des fréquences de résonances supérieures à 100 Hz (Figure I.17-b). De plus, ces actionneurs ont pu être utilisés comme « muscles » d'ailes artificielles d'insectes avec des fréquences de battement de l'ordre de 20 Hz. La force développée par ces actionneurs est donc suffisante pour faire bouger des ailes avec de grandes amplitudes en flexion (Figure I.18)^{151,152}.



Figure I.18: Ailes artificielles de Tipules actionnées par un RIP conducteur POE/PTHF/PEDOT (masse totale ailes+actionneur = 2,4 mg, $f = 24$ Hz, $I = 44$ mA, $E = \pm 5V$)

Si les mécanismes, intervenant lors de l'actionnement à basse fréquence, sont connus, il n'en est pas de même lorsque les vitesses de sollicitation sont élevées. À basse fréquence (< 1 Hz) l'actionnement est majoritairement dû à l'oxydoréduction du PCE correspondant à un processus purement faradique. Au-delà de 1 Hz, il est décrit que l'oxydoréduction de couches

de PCE est incomplète^{153,154,155}. Par conséquent, la proportion de matière électroactive devient de plus en plus faible et le dispositif génère moins de déformations. Pour des fréquences très élevées, le mécanisme d'actionnement n'est pas totalement élucidé. De nombreuses études décrivent les phénomènes qui interagissent comme un processus capacitif mettant en jeu une migration des ions sans phénomène d'oxydoréduction^{156,157,158,159,160}. En particulier en 2010, une étude a montré qu'un processus de transfert de masse au sein de la polyaniline pouvait intervenir même à des fréquences de l'ordre de 1 kHz¹⁶¹. Ce résultat ouvre donc la possibilité d'imaginer des actionneurs à base de PCEs pouvant fonctionner à des vitesses de battement 100 fois supérieures à celles observées habituellement, même si cette valeur est largement au-delà de tout ce qui a été présenté ou publié jusqu'à présent.

IV.4 Conclusion

Les actionneurs à base de polymères conducteurs fonctionnant en flexion sont séparés en deux catégories : les actionneurs opérant en solution et les actionneurs opérant à l'air. Les actionneurs fonctionnant à l'air libre se présentent principalement sous forme de systèmes tricouches. Le polymère pris en sandwich entre deux électrodes de PCE est utilisé comme réservoir des ions nécessaires au processus redox. Les systèmes tricouches à base soit de PVdF, soit de réseaux interpénétrés de polymères conducteurs ont permis d'éliminer la délamination observée dans la majorité des cas. En outre, l'utilisation d'un liquide ionique comme électrolyte permet de supprimer l'évaporation du solvant. Cependant, comme souligné en début de ce chapitre, le principal défaut de ces systèmes est leur faible efficacité énergétique (généralement 1%) pour convertir l'énergie électrique en énergie mécanique¹⁹. De plus, malgré une amélioration des vitesses d'actionnements ($\approx 100\text{Hz}$), celles-ci restent de manière générale assez faible en comparaison avec celles des EAPs électroniques. Cette technologie reste tout de même prometteuse, car d'une part sa découverte est relativement récente (1990), et d'autre part une recherche scientifique peut améliorer les performances, en particulier, en élaborant les actionneurs avec des tailles micrométriques. Ainsi, des caractéristiques telles que l'amplitude de déplacement et la vitesse d'actionnement devraient être améliorées.

V. Étude bibliographique sur les microactionneurs à base de polymères conducteurs

V.1 Introduction

L'utilisation de polymères électroactifs souples pour la génération à l'échelle micrométrique de mouvements et/ou de forces est d'un intérêt majeur. Cependant, si différents types de technologies à base de polymères électroactifs (EAPs ioniques et électroniques) sont envisageables seuls deux ont réellement été explorés à l'échelle micrométrique. Les élastomères diélectriques et les PCEs. Plusieurs études ont démontré la possibilité d'obtenir des actionneurs diélectriques à l'échelle micrométrique et d'intéressants exemples d'intégration ont été présentés par l'équipe de H. Shea à l'EPFL^{*,162,163,164,165}. Cependant, la majorité des études concernent l'utilisation de PCEs. Cet intérêt peut d'abord s'expliquer par l'utilisation d'une faible tension d'activation, propre aux EAPs ioniques, rendant possible certaines applications en interaction avec le vivant. Deuxièmement, les propriétés d'actionnement des PCEs semblent adaptées à leur utilisation dans des MEMS souples ou sur support souple. En effet, les effets de chute ohmique le long des électrodes du PCE, le rendement de conversion électromécanique limité ou la faible vitesse de réponse de ces systèmes se trouveraient en partie résolus à petite échelle. Enfin, il a été démontré que certains PCEs présentaient une certaine biocompatibilité^{166,167}, propriété indispensable pour la création de dispositifs in vivo (muscles artificiels, valves artificielles, délivrance régulée de médicaments, etc).

En 2007, une revue réalisée par S. Wilson et E. Jager décrit ces nouveaux matériaux comme des systèmes capteurs et/ou actionneurs pour les microsystèmes, mettant ainsi l'accent sur l'utilisation potentielle de ce type de matériaux dans les MEMS¹⁶⁸. L'utilisation des technologies de la microélectronique pour la réalisation de microactionneurs permet d'envisager une percée dans de nombreux champs d'applications tels que la microrobotique, la micromanipulation ou encore la microfluidique.

Cette partie retrace un état de l'art sur les microactionneurs à base de PCEs utilisant différentes techniques de mise en forme micrométrique.

* EPFL : École Polytechnique Fédérale de Lausanne

V.2 Microactionneurs bicouches à base de PCEs opérant en solution électrolytique

En 1991, l'équipe du professeur R.H. Baughman a élaboré, par des techniques de microfabrication, les premiers actionneurs bicouches à base de PCEs^{169,170}. Peu de temps après quelques équipes de recherche se sont distinguées dans la miniaturisation de ces systèmes. On peut mentionner les travaux de E. Smela et al. au Risø National Laboratory (Danemark) (actuellement à l'université du Maryland), O. Inganäs et E. Jager de l'université de Linköping. Au travers de multiples collaborations, ils ont élaboré des microactionneurs bicouches à base de PPy fonctionnant en solution. Le PPy est sans doute le PCE le plus décrit concernant la réalisation de microstructures¹⁷¹. Néanmoins, ces mêmes auteurs se sont intéressés à la possibilité d'élaborer des microactionneurs à partir de polyaniline ou encore de polythiophènes^{172,173}.

Le principe de fonctionnement et les inconvénients de ces microactionneurs bicouches restent identiques à ceux des actionneurs bicouches macroscopiques décrits dans la partie IV.1, (i) le PCE, généralement le PPy, est déposé par voie électrochimique sur une surface métallique (Or), (ii) les microactionneurs obtenus nécessitent d'être immergés dans une solution électrolytique pour que la réaction redox ait lieu et (iii) ces systèmes sont sujets à la délamination lors des déformations successives. En revanche, les techniques d'élaboration de ces microactionneurs diffèrent en raison de leurs dimensions micrométriques. En effet, différentes méthodes de microfabrication ont été utilisées par E. Smela¹⁷⁴ et E. Jager¹⁷⁵. Elles font appel à certaines des méthodes de mise en forme à l'échelle micrométrique des PCE recensées par S. Holdcroft¹⁷⁶ ou à une combinaison de ces méthodes (Figure I.19) :

a) Photolithographie couplée à de la gravure ionique réactive (GIR) (Figure I.19-a) :

L'électropolymérisation du PCE est dans un premier temps faite sur une couche d'or déposée sur une plaque de silicium, suivie d'un dépôt de résine photosensible sur le polymère conducteur. Un procédé de photolithographie est ensuite réalisé, permettant la protection locale du PPy. Dans un second temps, une gravure ionique réactive du polymère est réalisée permettant ainsi la mise en forme micrométrique. L'or en excès est ensuite gravé. Pour finir, l'excès de résine protectrice est solubilisé dans un solvant adéquat.

b) Électrosynthèse du PCE sur des zones localisées (Figure I.19-b) :

Son principe consiste en la réalisation d'une photolithographie d'une couche de résine photosensible sur un premier dépôt en or. L'électropolymérisation du PCE est ensuite réalisée dans les espaces libres laissés par cette résine. Enfin, la résine est solubilisée et l'or apparent à la surface est gravé.

c) Électrosynthèse du PCE sur électrodes localisées (Figure I.19-c) : Cette technique consiste dans le dépôt par électrosynthèse du PCE sur des électrodes (généralement en or) localisées.

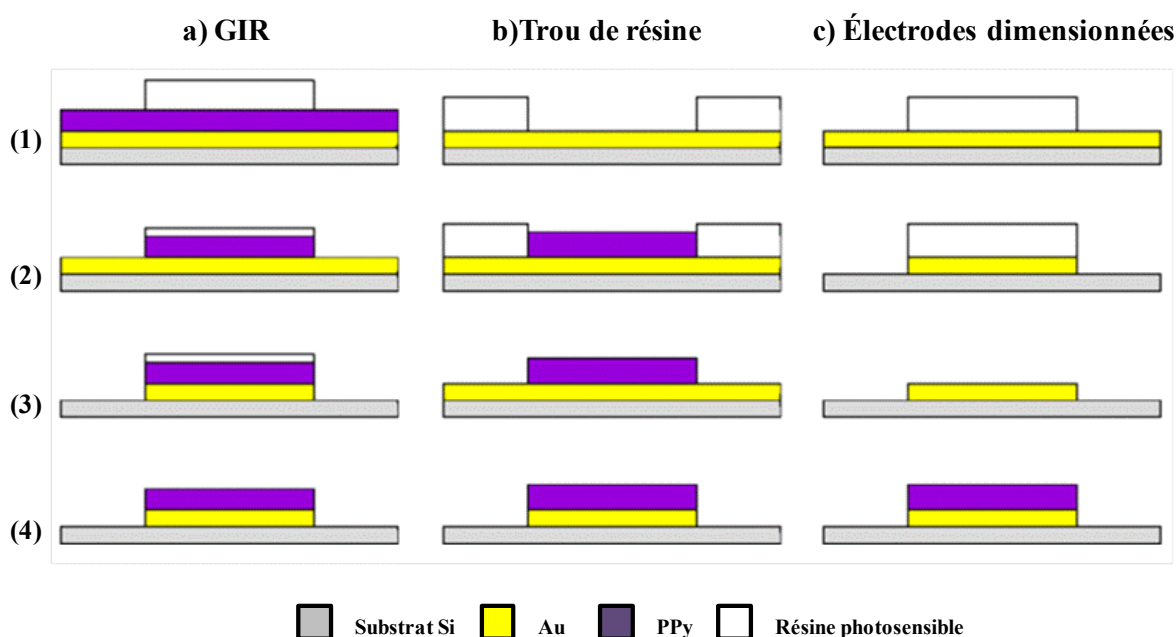


Figure I.19: Les trois méthodes de dimensionnement 2D d'un microactionneur PPy

Néanmoins pour fonctionner, ces dispositifs doivent obligatoirement posséder au moins une partie qui pourra accomplir la fonction mécanique. Plusieurs méthodes ont été alors proposées par les mêmes auteurs (Figure I.20):

i) Méthode d'adhésion différentielle (Figure I.20-i) : Cette méthode implique l'adhésion différentielle d'une couche d'or sur un substrat de silicium ou de chrome. En effet l'or n'adhère pas bien sur le silicium alors qu'une adhésion excellente est constatée entre l'or et une couche même mince (plusieurs angströms) de chrome. Avant de procéder à l'élaboration du microactionneur, la couche de chrome est déposée en premier sur une zone bien précise du substrat pour fixer le contact. Lors de l'actionnement, le microactionneur (or/PPy) se libère du substrat en silicium par adhésion différentielle. En effet, la contrainte de traction générée au cours du dopage du polymère libère l'or du silicium, mais le tricoche chrome/or/PPy (contact) reste attachée fermement au substrat silicium.

ii) Ajout d'une couche sacrificielle (Figure I.20-ii) : Cette méthode est sans doute la plus intéressante en raison de sa compatibilité avec diverses applications. Elle consiste en l'utilisation d'une couche sacrificielle sous la couche active (Or/PPy). La libération des microactionneurs est alors réalisée par solubilisation de cette couche.

iii) gravure profonde du silicium (Figure I.20-iii): La gravure profonde en face arrière de la plaquette de silicium est possible après la mise en forme du microactionneur. Cependant cette méthode reste lourde à mettre en œuvre.

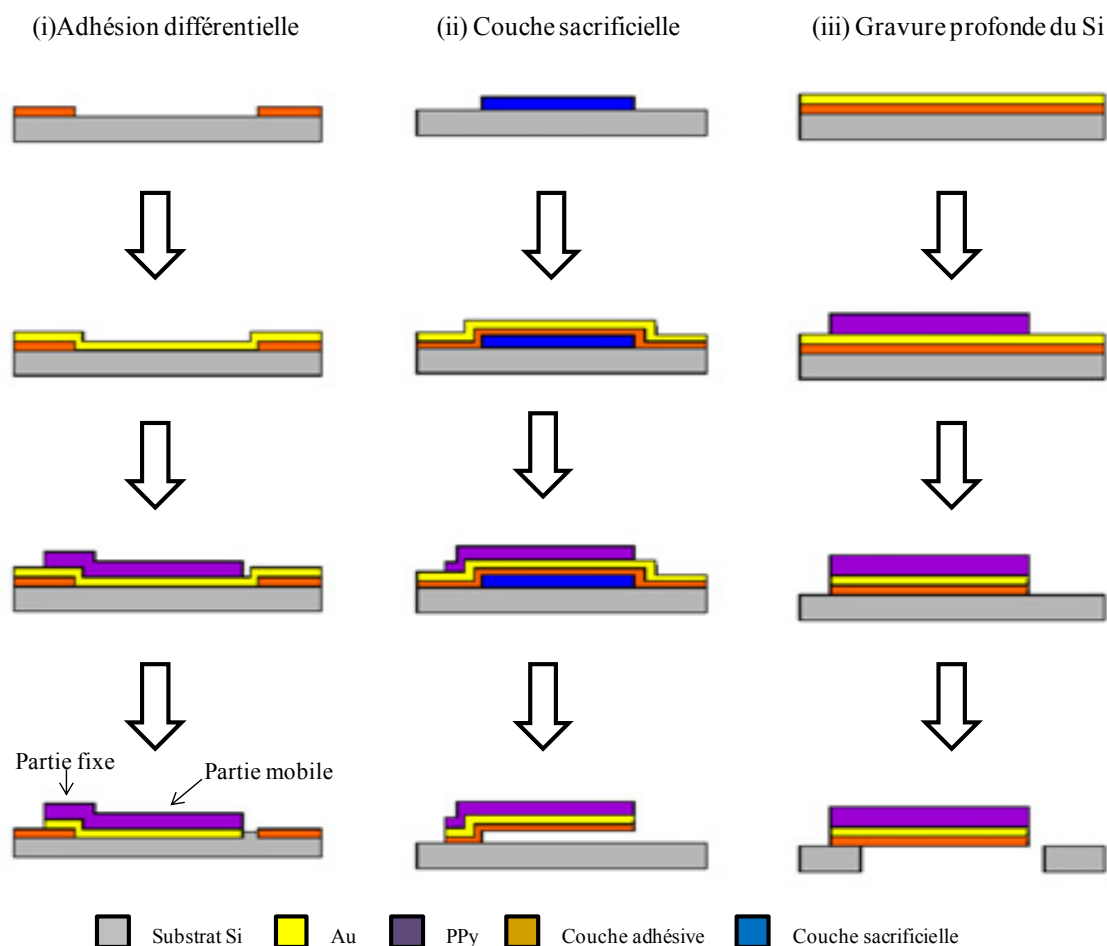


Figure I.20: Différentes techniques proposées pour la libération des microactionneurs bicouches Au/PPy. (a) Adhésion différentielle (b) Couche sacrificielle (c) Gravure profonde du Si

A partir de ces différentes méthodes, plusieurs exemples de microactionneurs bicouches ont été décrits ainsi que divers essais d'intégration.

En 1995, E. Smela présente une première génération de microactionneurs bicouches à base de PPy. Les actionneurs peuvent se déformer à des amplitudes angulaires supérieures à 180° voire s'enrouler sur eux-mêmes (Figure I.21). Leur position peut être contrôlée par le temps d'application de la tension et/ou de l'intensité du courant électrique^{174,177}.



Figure I.21: Représentation schématique d'un microactionneur bicouche Au/PPy de dimensions $30 \times 1000 \mu\text{m}$. En solution aqueuse l'actionneur s'enroule en spirale après un ddp appliquée comprise entre -1 V et +0.35V

Cette même équipe de recherche identifie alors des applications potentielles telles qu'un micromanipulateur, un capteur mobile, une micropompe ou encore l'auto-assemblage de structures rigides. La Figure I.22 présente un assemblage de micro-boîtes de dimension $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ grâce aux actionneurs bicouches PPy/Au. Ils sont placés comme charnières et couplés à des éléments rigides formés à partir de la résine benzocyclobutène (BCB). Les actionneurs permettent alors de réaliser des manipulations délicates comme orchestrer une séquence complexe de pliage en moins de 10 secondes¹⁷⁴.

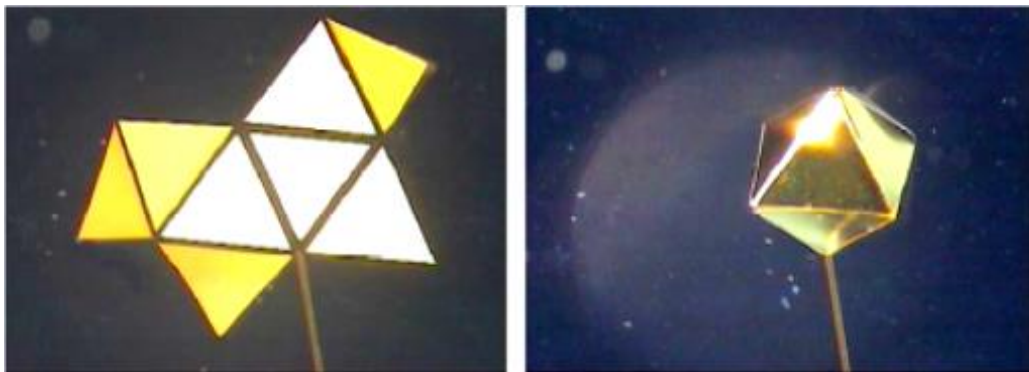


Figure I.22: Assemblage d'une boîte en forme d'octaèdre contrôlé par plusieurs actionneurs charnières

En 2000, ces mêmes auteurs présentent pour la première fois l'élaboration du premier micro manipulateur à base de polymères conducteurs. Plusieurs actionneurs contrôlés individuellement peuvent être combinés dans un seul dispositif pour créer des déplacements complexes (Figure I.23)^{175,178}. Les microactionneurs ont été combinés avec des structures rigides (BCB) afin de fabriquer une micropince composée d'un bras, d'un coude, d'un poignet, et d'une main avec 3 doigts. Le bras mesure seulement $670 \mu\text{m}$ de long. Avec ce bras, des perles de verre de $100 \mu\text{m}$ de diamètre peuvent être attrapées, levées, et déplacées sur une surface. La manipulation de cellules a été envisagée avec ce démonstrateur.

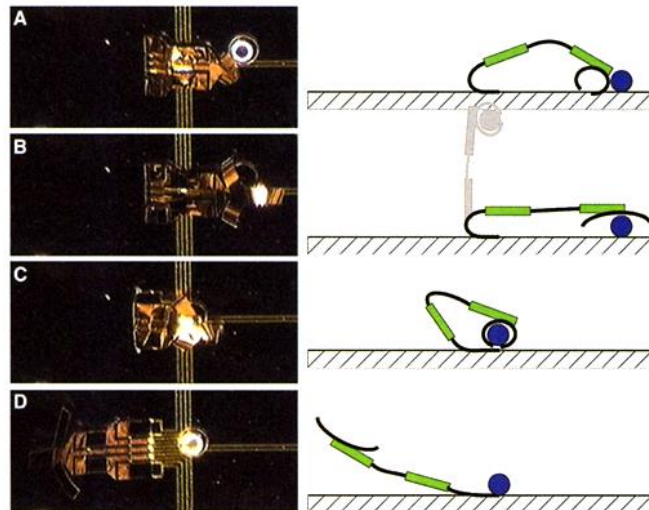


Figure I.23: Photos montrant la manipulation d'une bille de verre de 100 μm de diamètre et représentation schématique du déplacement de la bille

Les dispositifs décrits ci-dessus étaient essentiellement dédiés au domaine de la microrobotique, mais d'autres domaines des microsystèmes se sont intéressés à ces actionneurs électrochimiques. Par exemple la microfluidique est certainement un domaine où ces actionneurs sont à même de lever des verrous technologiques. La microfluidique consiste en la manipulation maîtrisée de faibles quantités de fluides au sein de réseaux de canalisation micrométriques (10-100 μm). Pour commander les fluides dans ces canalisations, des éléments actifs doivent y être intégrés comme des valves, des pompes, des mélangeurs, etc. En 2000, P.F. Petterson et al. utilisent les microactionneurs à base de PPy comme élément actif dans l'élaboration de vannes fluidiques¹⁷⁹. Les microactionneurs sont utilisés pour fermer ou ouvrir un canal microfluidique en PDMS (Figure I.24).

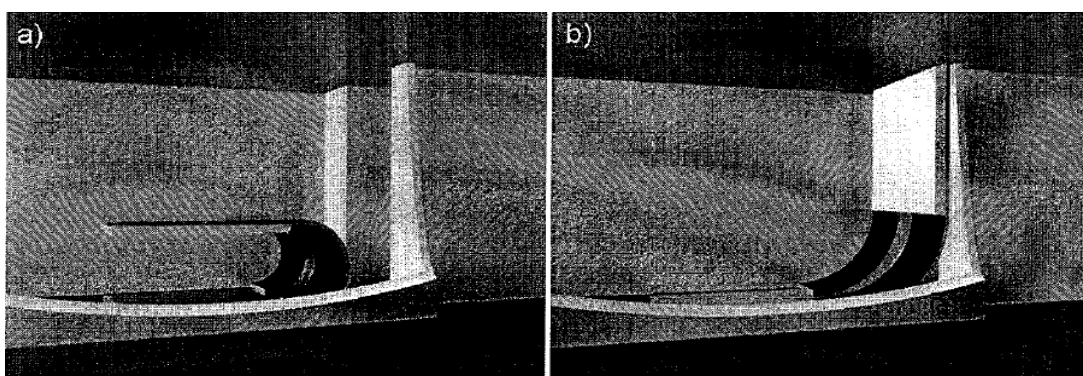


Figure I.24: Valve microfluidique (a) quand -0,5 à -1V est appliquée, le muscle se contracte et ouvre le canal microfluidique. (b) quand aucune tension électrique n'est appliquée le microactionneur se relâche et ferme le canal microfluidique

Il est particulièrement important de rappeler ici que les actionneurs à base de PPy ont prouvé leur capacité à fonctionner dans des liquides physiologiques¹⁸⁰, ce qui permet d'envisager

l'élaboration de dispositifs utilisables *in vivo*. En effet, les organismes vivants supérieurs, tel que le corps humain, contiennent des ions permettant le processus d'oxydoréduction nécessaire à la modification volumique de l'actionneur.

En 2002, C. Immerstand, E.Jager et al. ont fabriqué des microcavités de forme cubique pouvant être fermées à l'aide des microactionneurs à base de PPy (Figure I.25). Les microactionneurs sont utilisés encore une fois comme charnières pour manœuvrer une plaque rigide en BCB utilisée comme « microcouvercle » de la microcavité. Ces microcavités ont été élaborées dans le but d'étudier le processus d'étalement de cellules Mélanophores Frog (mélanophores *laevis*), après les avoir isolées les unes des autres dans chacune des microcavités¹⁸¹. Le processus d'étalement des cellules a été étudié par mesure d'impédance, après avoir intégré des microélectrodes sur le fond des microcavités¹⁸².

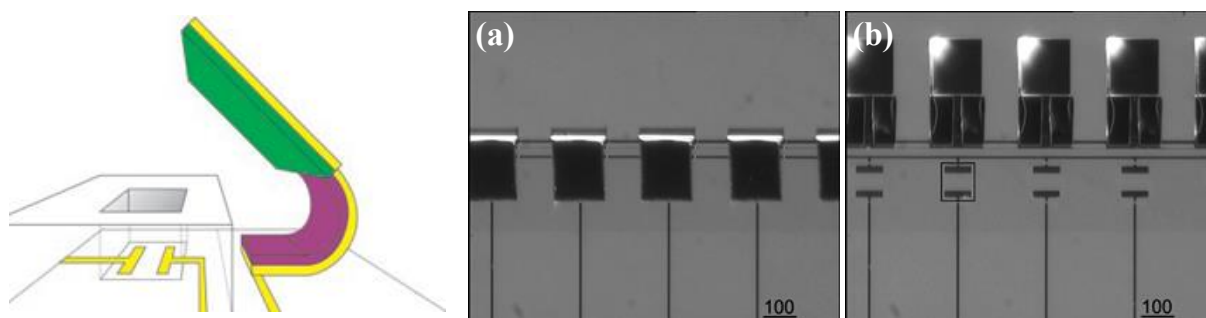


Figure I.25: Gauche : représentation schématique de micro-boîte. Droite : Quatre micro-boîtes à l'état fermé (a) et ouvert (b)

V.3 Microactionneur tricouches fonctionnant à l'air

Les microactionneurs bicouches ont donc pu être intégrés dans divers systèmes originaux et innovants depuis une quinzaine d'année. Cependant, même si pour certaines applications cela peut être suffisant, un fonctionnement en solution électrolytique reste une limitation forte dans l'ouverture du champ d'application des microactionneurs à base de PCEs.

Le fait que la quasi-totalité des études publiées concernent des systèmes bicouches réside dans la difficulté d'élaborer des microactionneurs capables de fonctionner à l'air libre suite à la présence nécessaire de deux électrodes de PCE de part et d'autre d'une membrane PSE. Il aura fallu attendre 2009 et 2011 pour que les premiers microactionneurs tricouches soient décrits. Les deux approches proposées à ces dates diffèrent par la structure proposée ainsi que par le choix de la méthode de mise en forme. Ces deux systèmes seront donc décrits dans les paragraphes suivants.

V.3.1 Microactionneurs tricouches à base PPy obtenus par ablation laser

La première génération de microactionneurs opérant à l'air libre a été présentée en 2009 par l'équipe de recherche de G. Alici de l'université de Wollongong (Australie)^{183,184,185}. Les auteurs utilisent l'ablation laser comme méthode de microfabrication. On peut noter que l'ablation laser est connue pour être une méthode de dépôt de matériaux en couches minces, mais ici, elle est utilisée comme méthode de découpe des matériaux. Son avantage principal est sa relative simplicité. Un exemple de découpe est présenté dans la Figure I.26¹⁸⁶.

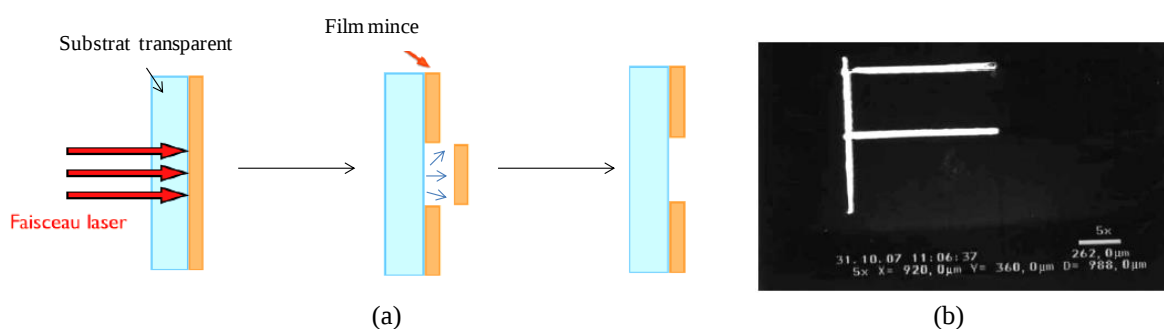


Figure I.26: (a) Principe de l'ablation laser pour un film solide. (b) Exemple de découpe d'un actionneur tricouche. La longueur et la largeur de la forme en U entre les lignes sont respectivement de 920 μm et 360 μm

G. Alici et al. démontrent pour la première fois la possibilité de miniaturiser des actionneurs tricouches à base PVdF/PPy. Ces systèmes sont élaborés classiquement par électropolymérisation du PCE sur les deux faces métallisées d'une membrane de PVdF de 110 μm d'épaisseur. Après ablation laser, des micro-poutres de dimension 800*220*155 μm³ ont été obtenues. Cependant, en raison d'une épaisseur importante, ces microactionneurs présentent des déformations relativement faibles. Les mêmes auteurs ont poursuivi leurs travaux dans le but de réduire l'épaisseur de la membrane PVdF. En 2012 ils ont décrit la fabrication des microactionneurs tricouches d'une épaisseur finale de 50 μm (Figure I.27)¹⁸⁷ en réalisant des dépôts de PVdF par «spin-coating».

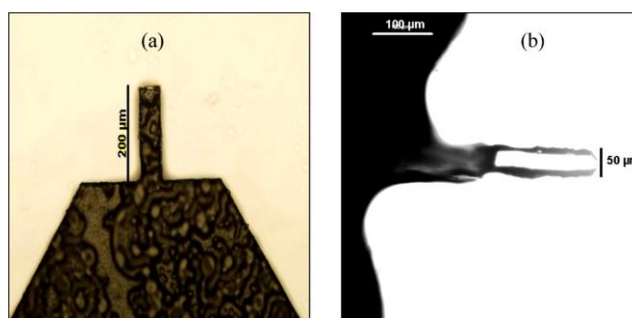


Figure I.27: Microactionneur opérant sous air obtenu par ablation laser (taille : L=200 μm, 50 μm et e=50 μm)

Cette première génération de microactionneurs tricouches opérant à l'air reste très intéressante au regard de la simplicité de mise en œuvre qu'implique la miniaturisation des dispositifs. Cependant, cette technique suppose des temps de fabrication assez long dès que plusieurs actionneurs doivent être fabriqués, ce qui engendre un coût relativement élevé. De plus, il sera difficile avec cette technique d'usiner des actionneurs de dimension inférieure à la dizaine de micromètres.

V.3.2 Microactionneurs tricouches à base PEDOT obtenus par photolithographie/GIR

Parallèlement aux travaux décrits ci-dessus, le dimensionnement micrométrique des RIPs conducteurs a également été réalisé. Ces travaux, issus d'une collaboration entre le LPPI et l'IEMN, ont privilégié l'utilisation de procédés de microfabrication propres aux microsystèmes, tels que détaillés précédemment pour les systèmes bicouches.

Des RIPs conducteurs POE/PTHF/PEDOT d'épaisseur 12 μm ont ainsi pu être reportés sur wafer de silicium au moyen d'un promoteur d'adhésion (couche d'alcool polyvinylique) puis gravés par GIR dans un plasma O_2/CF_4 avec des vitesses élevées (2 $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$). La bonne sélectivité (≈ 2) de la gravure des RIPs conducteurs vis-à-vis des résines photosensibles a permis d'obtenir des motifs présentant une bonne définition. Lors de l'étape de gravure, il est intéressant de noter qu'un phénomène d'autogravure chimique a été mis en évidence, induite par la structure interpénétrée des matériaux synthétisés. En effet, la dégradation de la phase POE par le plasma entraîne la génération de radicaux $\text{OH}\cdot$ au sein du matériau et accélère sa gravure, permettant, pour la première fois dans la littérature, une gravure efficace du PEDOT¹⁸⁸.

L'approche choisie a permis non seulement d'obtenir des microactionneurs de très faibles dimensions (183x83x20 μm^3), les plus petits publiés jusqu'à présent, mais également d'envisager une fabrication collective de micro-poutres dans un temps raisonnable (Figure I.28-a)¹⁸⁹. Des microactionneurs élaborés par ces techniques ont pu être testés et caractérisés. Après incorporation d'un liquide ionique, ils ont été actionnés à l'air libre mais également sous vide. En particulier, ces matériaux ont pu effectuer de grands déplacements sous vide (Figure I.28-b) jusqu'à des fréquences de l'ordre de 30 Hz, pour des tensions appliquées de ± 2 à $\pm 5\text{V}$. Par ailleurs, la caractérisation des forces générées par ces microactionneurs a mis en évidence des forces maximales de l'ordre du μN .

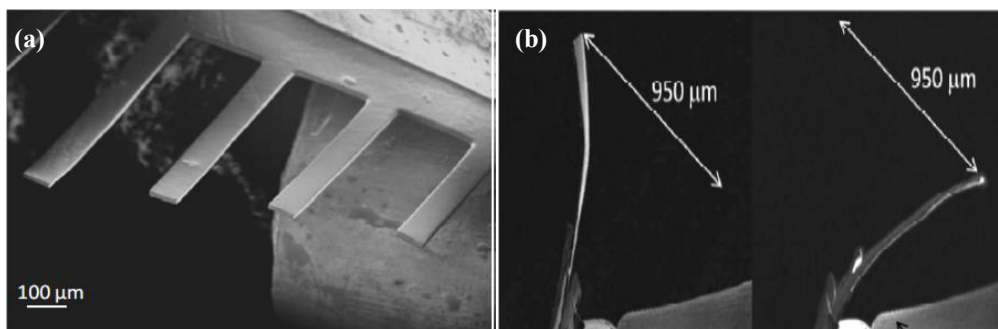


Figure I.28: (a) Peigne de microactionneurs POE-PTHF-PEDOT EMImTFSI de tailles décroissantes. (b) Image MEB d'un microactionneur ($900*300*17 \mu\text{m}^3$) opérant sous vide (10^{-4} Pa) à 5.10^{-2} Hz , $\Delta E = \pm 2 \text{ V}$

V.4. Conclusion sur les microactionneurs

Avec cette étude bibliographique, la potentialité des actionneurs à base de PCEs à intégrer les microsystèmes a été démontrée. Globalement, les différents microactionneurs bicouches ont été développés avec des procédures de photolithographie classiques. Cette approche autorise la réalisation de formes complexes mais impose cependant un fonctionnement immergé dans une solution électrolytique. Les potentialités d'applications de ce type de matériaux électroactifs ont été très récemment élargies par la fabrication des premiers microactionneurs capables de fonctionner à l'air libre et présentant une architecture tricouche. Composé de deux électrodes de PCE déposées ou interpénétrées de part et d'autre d'une membrane SPE, les actionneurs considérés ont pu être dimensionnés au moyen de deux techniques différentes : l'ablation laser et la photolithographie/gravure sèche. Malgré des résultats très prometteurs, il faut cependant noter que ces approches présentent un défaut commun : la manipulation manuelle des échantillons par l'expérimentateur, qui peut devenir hasardeuse à ces échelles. En effet, la synthèse préalable du tricouche suivie par le report nécessaire de ce dernier sur un substrat peut s'avérer problématique. De même, le positionnement des contacts électriques nécessaires au fonctionnement des microactionneurs, reste une limitation au développement et à la diffusion de ces technologies. Généralement, des contacts macroscopiques, peu adaptés à ces échelles sont manuellement appliqués aux dispositifs. Par conséquent, des connexions plus adaptées et déportées des microactionneurs sont nécessaires.

VI. Références bibliographiques

- [10] Y. Bar-Cohen, Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality and challenges (2001). Structure.
- [11] A.O'Halloran, F. O'Malley. *Topics in Bio-Mechanical Engineering*, vol. 1, pp. 184- 215, 2004.
- [12] V.D. Kugel, B. Xu, Q.M. Zhang, L.E. Cross, *Sensors and Actuators A: Physical*, 69, p.234, 1998.
- [13] J.Y Li and N. Rao. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 52, pp. 591-615, 2004.
- [14] R.H. Baughman, C.Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzier, O. Jaschinski, S. Roth, M.Kertesz, *Science*, 284, p.1340, 1999.
- [15] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J.O. Simpson, J. Smith, *Smart Materials and Structures*, 7, p.R15, 1998.
- [16] I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, N.Terasawa, K. Mukai, T. Fukushima, T. Aida, *Electrochimica Acta*, 54, p.1762, 2009.
- [17] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, K. Asaka, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, p.179, 2009.
- [18] Y. Osada, *Springer-Verlag*, Berlin, 82, p.1, 1987.
- [19] E. Smela, *Advanced Materials*, 7, p.22, 2003.
- [20] H. Letheby, *J. chem. Soc.*, 15, p.161, 1862.
- [21] L.T. Yu, M.S. Borredon, M. Jozefowicz, G. Belorgey, R. Buvet, *Journal of Polymer Science (PART C)*, 16, p.2931, 1967.
- [22] M. Jozefowicz, L.T. Yu, G. Belorgey, R. Buvet, *Journal of Polymer Science (PART C)*, 16, p.2943, 1967.
- [23] M. Jozefowicz, L.T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, *Journal of Polymer Science (PART C)*, 29, p.1187, 1969
- [24] I. Mamadou, L.T. Yu, R. Buvet, *Compte rendu de l'acadmie des Sciences*, Paris, 279, p.53, 1975.
- [25] M. Armour, A.G. Davies, J. Upadhyay, A. Wassermann, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 5, p.1527, 1967.
- [26] M.F. Combarel, M. Jozefowicz, G. Belorgey, L.T. Yu, R. Buvet, *Compte rendu de l'Académie des Science*, Paris, 262, p.459, 1966.
- [27] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1977, 16, 578-580.
- [28] A.J. Heeger, A.G. Macdiarmid, H. Shirakawa. For the discovery and development of conductive polymers. The Nobel Prize in Chemistry, 2000. H. Shirakawa The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2574-2580. A.G. Macdiarmid "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2581-2590. A.J. Heeger Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2591-2611.
- [29] A.F Diaz, K.K Kanazawa, & G.P Gardini, (1979). *Journal of the Chemical Society*, Chemical Communications, (14), 635-636.
- [30] A.F Diaz & J.A Logan, (1980). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 111(1), 111-114.
- [31] R.J Waltman, J. Bargon, & A.F Diaz, (1983). *The Journal of Physical Chemistry*, 87(8), 1459-1463.
- [32] A. François, *Mesure de bruit en 1/f sur des composites: Polyaniline/Polyméthacrylate de methyl*, Université de Joseph Fourier (Doctoral dissertation) (2003).
- [33] A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 125 (2002) p.11.
- [34] HS Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, 67, p.2, (1997).
- [35] K. Kanazawa, A.F Diaz, R.H Geiss, W.D Gill, J.F Kwak, J.A Logan, ... & G.B Street (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (19), 854-855.

-
- [36] K.J Kim, P.V Chen, D.E Wiley, and A.G Fane. *J. Membr. sci.*, 80 (1993) 241..
- [37] W.R Bowen, R.S Kingdon & H.A Sabuni. *Journal of Membrane Science*, 40(2), 219-229, (1989).
- [38] M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, A.J. Heeger, *Journal of Chemical Physics*, 83, p.6061, (1985).
- [39] F.Hide, M.A. Díaz-García, B.J. Schwartz, M.R. Andersson, Q. Pei, A.J. Heeger, *Science*, 273, p.1833, (1996).
- [40] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synthetic Metals*, 48, p.91, 1992.
- [41] R. Sugimoto, S. Takeda, M.B. Gu, K. Yoshino. *Chem. Express*, 1 (11), 635-638, (1986).
- [42] K. Kanazawa, A.F Diaz, R.H Geiss (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (19), 854-855.
- [43] S.H. Jin, H.J. Lee, Y.K. Sun, H.D. Kim, K.N. Koh, Y.S. Gal, D.K. Park, *Eur. Polym. Journal* 35 89-94, (1999).
- [44] A. Laforge, P. Simon, C. Sarrazin, J.F Fauvarque, *Journal of Power Sources* 80 (1999) 142-148
- [45] M.M Castillo-Ortega, M.B Inoue, & M. Inoue. *Synthetic Metals*, 28(1), 65-70, (1989).
- [46] A. Mohammadi, I. Lundström, W.R Salaneck, & O. Inganäs. *Synthetic Metals*, 21(1), 169-173, (1987).
- [47]. Barbarella, M. Zambianchi, R. Di Toro, M. Colonna, D. Iarossi, F. Goldoni, A. Bongini. *The Journal of Organic Chemistry*, 61(23), 8285-8292, (1996).
- [48] T. Olinga, B. François. *Synthetic Metals* 69 297 (1995).
- [49] S. Masubuchi, R. Imai, K. Yamazaki, S. Kazama, J. Takada, T. Matsuyama, *Synthetic Metals* 101 594-595 (1999).
- [50] S. Kitao, T. Matsuyama, M. Seto, Y. Maeda, S. Masubushi and S. Kazama, *Synthetic Metals* 69 (1995) 371-372.
- [51] F. Le Floch, A. Thuair, G. Bidan, J.P Simonato. *Nanotechnology* 2009, (14), 145705.
- [52] M. Bozlar, (2009). *Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électro-généré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels* (Doctoral dissertation, Ecole Centrale Paris).
- [53] J. Robert, J. Waltman, J. BARGON, A. F. Diaz. *J. Phys. Chem.* 1983, 87 (8), 1459-1463.
- [54] M.R. Gandhi, P. Murray, G.M. Spinks, G.G. Wallace, *Synthetic metals*, 73, p.247, 1995.
- [55] Q. Pei & O. Inganas, *Solid State Ionics*, 60, p.161, 1993.
- [56] T.F. Otero, H. Grande, J. Rodriguez, *Journal of physical organic chemistry*, 9, p.381, (1996).
- [57] P.A. Anquetil, H. Yu, J.D. Madden, P.G. Madden, T.M. Swager, I.W Hunter, *Proceeding of SPIE*, 4695, p.424, (2002).
- [58] M. Lahav, C. Durkan, R Gabai, E. Katz, I. Willner, M.E. Welland, *Angewandte Chemie*, 113, p.4219, (2001).
- [59] M.J. Winokur, Y.B. Moon, A.J. Heeger, J. Barker, D.C. Bott, *Solid state communications*, 68, p.1055, (1988).
- [60] B.G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, (1980).
- [61] M. Kertesz, F. Vonderviszt, S. Pekker, *Chemical Physics Letters*, 90, p.430, (1982).
- [62] R.H. Baughman, N.S. Murthy, H. Eckhardt, M. Kertesz, , 46, p.10515, 1992.
- [63] M.J. Winokur, P. Wamsley, J. Moulton, P. Smith, A.J. Heeger, *Macromolecules*, 24, p.3812, 1991.
- [53] J. Heinze, K. Meerholz, R. Bilger. *proceedings of an International Winter School*, Kirchberg, Tirol, 91, p.146, 1989.
- [64] J. Heinze, K. Meerholz, R. Bilger, *Electronic. Proceedings of an International Winter School*, Kirchberg, Tirol, 91, p.146, 1989.
-

-
- [65] Gandhi, M. R., Murray, P., Spinks, G. M., & Wallace, G. G. (1995). *Synthetic Metals*, 73(3), 247-256.
- [66] C. Lopez, M.F. Viegas, G. Bidan, E. Vieil, *Synthetic metals*, 63, p.73, 1994.
- [67] J.R. Reynolds, M. Pyo, Y.J. Qiu, *Synthetic metals*, 55, p.1388, 1993.
- [68] Y.J. Qiu, J.R. Reynolds, *Polymer Engineering and Science*, 31, p.417, 1991.
- [69] K. Naoi, M. Lien, W.H. Smyrl, *Journal of The Electrochemical Society*, 138, p.440, 1991.
- [70] Q. Pei, O. Inganas, *The Journal of Physical Chemistry*, 96, p.10507, 1992.
- [71] B.B. Owens, K. Naoi, W.H. Smyrl, M.M. Lien, *Capacitive Behavior in Conducting Polymers*, 1989.
- [72] V.M. Schmidt, C. Barbero, R. Kotz, *Journal of electroanalytical chemistry*, 352, p.301, 1993
- [73] T. Matencio, M.A. De Paoli, R.C.D. Peres, R.M. Torresi, S.I. Cordoba de Torresi, *Synthetic metals*, 72,p.59, 1995.
- [74] E. Smela, *Advanced Materials*, 7, p.22, 2003
- [75] Q. Pei, & O. Inganaes. (1992). *The Journal of Physical Chemistry*, 96(25), 10507-10514.
- [76] Y. Sonoda, W. Takashima & K. Kaneto. (2001). *Synthetic metals*, 119(1-3), 267-268.
- [77] S. Hara, T. Zama, W. Takashima, & K. Kaneto. (2004). *POLYMER JOURNAL-TOKYO-*, 36, 933-936.
- [78] B. Qi, W. Lu, & B.R Mattes. (2004). *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(20), 6222-6227.
- [79] X. Che, & O. Inganäs. (1995). *Synthetic metals*, 74(2), 159-164.
- [80] G. Maia, R.M Torresi, E.A Ticianelli, & F.C Nart. (1996). *The Journal of Physical Chemistry*, 100(39), 15910-15916.
- [81] L. Bay, T. Jacobsen, S. Skaarup, & K. West. (2001). *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(36), 8492-8497.
- [82] H. Okuzaki, T. Kondo, & T. Kunugi. (1999). *Polymer*, 40(4), 995-1000.
- [83] S.Y Chu, P.A Kilmartin, S. Jing, G.A Bowmaker, R.P Cooney, & J. Travas-Sejdic. (2008). *Synthetic Metals*, 158(1), 38-44.
- [84] M. Kaneko, K. Kaneto, *Polymer journal*, 33, p.104, 2001.
- [85] K. Yamato, K. Kaneto, *Anal. Chim. Acta* 2006, 568, 133.
- [86] C.O Yoon, H.K Sung, J.H Kim, E. Barsoukov, & H. Lee. (1999). *Synthetic metals*, 99(3), 201-212.
- [87] R.H. Baughman, L.W. Shacklette, R.L. Elsenbaumer, E. Plichta, C. Becht, *Conjugated polymeric materials*, 182, p.559, 1990.
- [88] R.H Baughman, *Synthetic metals*, 78, p.339, 1996.
- [89] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaszinski, S. Roth, M.Kertesz, *Science*, 284, p.1340, 1999
- [90] E. Smela, *Journal of micromechanics and microengineering*, 9, p.1, 1999.
- [91] F Otero, & J.M Sansinena. (1995). *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 38(2), 411-414.
- [92] T.F Otero, & J. Rodriguez. (1993). In *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology* (pp. 179-190). Springer Netherlands
- [93] T.F Otero, & J.M Sansinena. (1995). *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 38(2), 411-414.
- [94] M. Kaneko, K. Kaneto, *Polymer journal*, 33, p.104, 2001.
- [95] M. Kaneko, K. Kaneto, *Reactive and Functional Polymers*, 37, p.155, 1998.
- [96] A.G. MacDiarmid, K. Kaneto, H. Saito, Y. Kin, *Polymeric Materials Science and Engineering-Washington*, 71, p.713, 1994.
- [97] E. Smela, O. Inganäs, I. Lundström, *Science*, 268, p.1735, 1995.
- [98] E. Smela, *Journal of micromechanics and microengineering*, 9, p.1, 1999.
-

-
- [99] Q. Pei, O. Inganas, *The Journal of Physical Chemistry*, 96, p.10507, 1992.
- [100] J. Rodriguez, H.J Grande, T.F Otero, & H.S Nalwa. (1997). *Handbook of organic conductive molecules and polymers*. John Wiley & Sons Ltd: New York, 2.
- [101] T.F Otero, & M.T Cortes. (2003). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1), 152-156.
- [102] T.F. Otero, S. Villanueva, M.T. Cortes, S.A. Cheng, A. Vazquez, I. Boyano, D. Alonso, R. Camargo, *Synthetic metals*, 119, p.419, 2001.
- [103] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 71, p.2211, 1995.
- [104] F. García-Córdova, L. Valer, Y. Ismail, & T.F Otero. (2011). *Journal of Materials Chemistry*, 21(43), 17265-17272.
- [105] Y. Wu, G. Alici, G.M. Spinks, G.G. Wallace, *Synthetic Metals*, 156, p.1017, 2006.
- [106] Y. Min, A.G. Mac Diarmid, K. Kaneto, *Polymer materials sciences*, 71, p.713, 1994.
- [107] J.D Madden, R.A Cush, T.S Kanigan, & L.W Hunter. (2000). *Synthetic Metals*, 113(1), 185-192.
- [108] D. Zhou, G.G Wallace, G.M Spinks, L. Liu, R. Cowan, E. Saunders, & C. Newbold. (2003). *Synthetic metals*, 135, 39-40
- [109] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, & A.G MacDiarmid. (1995). *Synthetic Metals*, 71(1), 2211-2212.
- [110] J.M Sansinena, V. Olazabal, T.F Otero, C.P Da Fonseca, & M.A De Paoli. *Chemical Communications*, (22), 2217-2218, (1997).
- [111] T.W. Lewis, G.M. Spinks, G.G. Wallace, D. De Rossi, M. Pachetti, *Polymer Reprints -America-*, 38, p.520, 1997
- [112] J.M. Sansinena, V. Olazabal, T.F. Otero, C.N.P. Da Fonseca, M.A. De Paoli, *Chemical Communications*, 22, p.2217, 1997.
- [113] T. F. Otero and J. M. Sansinena, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1995, 38, 411.
- [114] L. Shi, R. Wang, Y. Cao, C. Feng, D. T. Liang, and J. H. Tay, *J. Memb. Sci.*, 305, 215, 2007.
- [115] A. Manuel Stephan and Y. Saito, *Solid State Ionics*, 148, 475, 2002.
- [116] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, and H. Lignier, *J. Power Sources*, 187, 575, 2009.
- [117] F. Boudin, X. Andrieu, C. Jehoulet, and I. I. Olsen, *J. Power Sources*, 81-82, 804, 1999.
- [118] M. Khayet, A. Velázquez, and J. I. Mengual, *J. Non-Equilibrium Thermodynamics*, 29, 279, 2004.
- [119] M. Khayet and T. Matsuura, *Ind. Eng. Chem. Res*, 40, 5710, 2001.
- [120] A.D. Jenkins, P. Kratochvfl, R.F.T. Stepto, U.W. Suter, *Pure Appl. Chem.*, 68 (1996) 2305.
- [121] L.H. Sperling, Interpenetrating Polymer Networks. In: Sperling LH, Klemperner D, Utracki LA, editors. *Advances in chemistry series*, 239 (1994) 3-38.
- [122] M. Watanabe, J. Ikeda, I. Shinohara, *Polymer*, 15, p.65, 1983.
- [123] M.C. McLin, C.A. Angell, *Polymer*, 37, p.4713, 1996.
- [124] T. Furukawa, M.Imura, H. Yuruzume, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, p.1119, 1997.
- [125] T. Furukawa, K. Yoneya, Y. Takahashi, K. Ito, H. Ohno, *Electrochimica Acta*, 45, p.1443, 2000.
- [126] G.B. Appetecchi and S. Passerini, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) p. 891-897.
- [127] F. Vidal, C. Plesse, P.H. Aubert, L. Beouch, F. Tran-Van, G. Palaprat, P. Verge, P. Yammine, J. Citerin, A. Kheddar, L. Sauques, C. Chevrot, D. Teyssié, *Polymer International*, 50 (2010) p. 313-320.
- [128] N. Festin, A. Maziz, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, & F. Vidal. (2013). *Smart Materials and Structures*, 22(10), 104005
- [129] D. Zhou, G.G Wallace, G.M Spinks, L. Liu, R. Cowan, E. Saunders, & C. Newbold. (2003). *Synthetic metals*, 135, 39-40.
- [130] J.D Madden, , R.A Cush, T.S. Kanigan, I.W. Hunter, *Synthetic Metals* 113 2000 185-192
-

-
- [131] J.D. Madden, Derek Rinderknecht ,Patrick A. Anquetil , Ian W. Hunter *Sensors and Actuators A* 133 (2007) 210-217
- [132] J. Ding, D. Zhou, G. Spinks, G.G. Wallace, S. Forsyth, M. Forsyth, D. MacFarlane, *Chemistry of Materials*, 15, p.2392, 2003.
- [133] G.G. Wallace, D. Zhou, J. Ding, B. Xi, P. Innis, J. Mazurkiewicz, G.M. Spinks, D.R. MacFarlane, S. Forsyth, M. Forsyth, *EAP Actuators and Devices Conference, SPIE*, , p.5051, 2003
- [134] D. Zhou, G.M. Spinks, G.G. Wallace, C. Tiyapiboonchaiya, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, J. Sun, *Electro-chimica Acta*, 48, p.2355, 2003
- [135] G.M. Spinks, B. Xi , D. Zhou, V.T Truong , G.G. Wallace *Synthetic Metals* 140 (2004) 273 280.
- [136] C. Plesse, F. Vidal, C. Gauthier, J.M. Pelletier, C. Chevrot, D. Teyssié, *Polymer*, 48, p.696, 2007.
- [137] C. Gauthier, C. Plesse, F. Vidal, J.M. Pelletier, C. Chevrot, D. Teyssié, *Polymer*, 48, p.7476, 2007.
- [138] F. Vidal, C. Plesse, H. Randriamahazaka, D. Teyssié, C. Chevrot, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 448, p.95, 2006.
- [139] F. Vidal, C. Plesse, G. Palaprat, A. Kheddar, J. Citerin, D. Teyssié, C. Chevrot, *Synthetic Metals*, 156, p.1299, 2006
- [140] H. Randriamahazaka, C. Plesse, F. Vidal, C. Gauthier, C. Chevrot, D.Teyssié, *Proceedings of SPIE*, 5385, p.294, 2004.
- [141] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and J. Reynolds Jr 2000. *Adv. Mater.*
- [142] I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang, & F. Jonas. (1995). *Chemical physics*, 194(1), 207-213.
- [143] G. Heywang and F. Jonas F 1992 *Adv. Mater.*
- [144] C. Plesse, F. Vidal, D. Teyssié, C. Chevrot, *Chemical Communications*, 46, p.2910, 2010.
- [145] M.S. Cho, H.J. Seo, J.D. Nam, H.R. Choi, J.C. Koo, K.G. Song, Y. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119, p.621, 2006.
- [146] M. Cho, H. Seo, J. Nam, H. Choi, J. Koo, Y. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128, p.70, 2007.
- [147] M.S. Cho, H.J. Seo, J.D. Nam, H.R. Choi, Y. Lee, *Smart Materials and Structures*, 16, p.S237, 2007.
- [148] N. Festin, A. Maziz, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, & F. Vidal. (2013). *Smart Materials and Structures*, 22(10), 104005
- [149] N. Festin, C. Plesse, C. Chevrot, D. Teyssié, P. Pirim, & F. Vidal. (2011, March).In *SPIE Smart Structures and Materials+Nondestructive Evaluation and Health Monitoring* (pp. 79760K-79760K). International Society for Optics and Photonics
- [150] Y. Wu, G. Alici, G.M Spinks, & G.G Wallace. (2006). *Synthetic Metals*, 156(16), 1017-1022.
- [151] C. Plesse, A. Khaldi, Q. Wang, E. Cattani, D. Teyssié, C. Chevrot, & F. Vidal. (2011). *Smart Materials and Structures*, 20(12), 124002.
- [152] A. Khaldi, C. Plesse, C. Soyer, E. Cattani, F. Vidal, C. Chevrot, & D. Teyssié. (2011). In *Proceedings of the ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, IMECE 2011*.
- [153] J.D. Madden, R.A. Cush, T.S. Kanigan, I.W. Hunter, *Synthetic Metals*, 113, p.185, 2000.
- [154] E. Smela, *MRS bulletin*, 33, p.197, 2008.
- [155] F.Vidal, J.F. Popp, C. Plesse, C. Chevrot, D. Teyssié, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, p.3569, 2003.
- [156] M.R. Gandhi, P. Murray, G.M. Spinks, G.G. Wallace, *Synthetic metals*, 73, p.247, 1995.
- [157] Q. Pei, &O. Inganas. *Solid State Ionics*, 60, p.161, 1993
- [158] A.D Santa, D. De Rossi, A. Mazzoldi, *Synthetic metals*, 90, p.93, 1997
- [159] B. Francois, N. Mermilliod, L. Zuppiroli, *Synthetic Metals*, 4, p.131, 1981
- [160] T.F. Otero, H.J. Grande, J. Rodríguez, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, p.3688, 1997.
-

-
- [161] R. Torres, Y. Jimenez, A. Arnau, C. Gabrielli, S. Joiret, H. Perrot, T.K.L. To, X. Wang, *Electro-chimica Acta*, 55, p.6308, 2010.
- [162] P. Dubois, S. Rosset, S. Koster, J. Stauffer, S. Mikhaïlov, M. Dadras, &... H.R Shea. (2006). *Sensors and actuators A: Physical*, 130, 147-154.
- [163] S. Rosset, M. Niklaus, P. Dubois, & H.R Shea. (2008). *Sensors and Actuators A: Physical*, 144(1), 185-193.
- [164] S. Akbari, & H.R Shea. (2012). *Sensors and Actuators A: Physical*, 186, 236-241.
- [165] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, & S. Chiba. (2000). *Materials Science and Engineering: C*, 11(2), 89-100..
- [166] A. Mazzoldi, D. De Rossi, Proceedings of SPIE, 3987, p.273, 2000.
- [167] A.D. Santa, A. Mazzoldi, D. De Rossi, *Journal of intelligent material systems and structures*, 7, p.292, 1996.
- [168] S.A. Wilson et al, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 56, p.1, 2007
- [169] R.H. Baughman, L.W. Shacklette, R.L. Elsenbaumer, E.J. Plichta, C. Becht, *Molecular Electronics*, 7, p.267, 1991.
- [170] R. H. Baughman, L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, E. J. Plichta, C. Becht . *Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, 267.
- [171] M. Ataka, A. Omodaka, N. Takeshima, H. Fujita, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2, p.146, 1993.
- [172] E. Smela, O. Inganas, Q.Pei, I. Lundstrom, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 5, p.630, 1993.
- [173] E.W.H. Jager, E. Smela, O. Inganas, *Science*, 290, p.1540, 2000.
- [174] E. Smela, O. Inganäs, I. Lundström, *Science*, 268, p.1735, 1995
- [175] E.W.H. Jager, E. Smela, O. Inganas, *Science*, 290, p.1540, 2000.
- [176] S. Holdcroft, *Advanced Materials*, 13, p.1753, 2001
- [177] E. Smela, M. Kallenbach, J. Holdenried, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 8, p.373, 1999.
- [178] E.W.H. Jager, O. Inganas, I. Lundstrom, *Science*, 288, p.2335, 2000.
- [179] P.F. Pettersson, E.W.H. Jager, O. Inganas, *Microtechnologies in Medicine and Biology*, 1st Annual International, Conference On. 2000, , p.334, 2000.
- [180] E. Smela, *Advanced Materials*, 7, p.22, 2003.
- [181] E.W.H. Jager, C. Immerstrand, K.H.Peterson, K.E. Magnusson, I. Lundstrom, O. Inganas, *Solid state ionics*, 4, p.177, 2002.
- [182] C Immerstrand, E.W.H. Jager, K.E. Magnusson, T. Sundqvist, I. Lundstrom, O Inganas, K.H. Peterson, *Medical and Biological Engineering and Computing*, 41, p.357, 2003.
- [183] G. Alici, M.J. Higgins, *Smart Materials and Structures*, 18, p.065013, 2009.
- [184] B. Gaihre, G. Alici, G. Spinks, J.M. Cairney, *Sensors and Actuators A: Physical*, 165, p.321, 2010.
- [185] B. Gaihre, G. Alici, G. Spinks, J.M. Cairney, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155, p.810, 2011.
- [186] M. Ataka, A. Omodaka, N. Takeshima, H. Fujita, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2, p.146, 1993.
- [187] Gaihre, B., Alici, G., Spinks, G. M., & Cairney, J. M. (2012). *Journal of Microelectromechanical Systems*, 21(3), 574-585.
- [188] A. Khaldi, C. Plesse, C. Soyer, E. Cattani, F. Vidal, C. Legrand, & D. Teyssié. (2011). *Applied Physics Letters*, 98(16), 164101-164101.
- [189] A. Khaldi, C. Plesse, C. Soyer, C. Chevrot, D. teyssié, F. Vidal, E. Cattani Proceeding of SPIE - *Smart Structures and Materials 2012 - EAPAD*, vol 8340, DOI : 10.1117/12.915086.
-

Chapitre 2 : Actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques : PEDOT, PPy et PEDOT-PPy

I. Introduction

Un actionneur électrochimique à base de PCE fonctionnant à l'air libre nécessite la présence d'un réservoir d'ion et de deux électrodes électroactives. Comme décrit au chapitre 1, la plupart des efforts se sont focalisés sur la réalisation d'actionneurs tricouches se déformant en flexion. Lors de l'application d'un courant ou d'une différence de potentiel, les processus électrochimiques mis en jeu dans les électrodes de PCE (oxydation et réduction) conduisent à des variations de volumes opposées et donc à la courbure de ces matériaux.

Le polypyrrole (PPy) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) sont probablement les polymères les plus utilisés pour la réalisation d'actionneurs à base de PCE. Le PPy a fait l'objet de nombreuses études qui ont conduit à l'élaboration de dispositifs capables de fournir des déformations importantes pour diverses applications^{190,191}. Cependant, ces systèmes possèdent quelques inconvénients tels que par exemple une faible conductivité électronique à l'état dopé, susceptible de diminuer en raison d'un risque de suroxydation au fur et à mesure du cyclage de l'actionneur^{192,193}.

Dans cette optique, le PEDOT a reçu ces dernières années une attention particulière dans le domaine de l'élaboration des actionneurs électrochimiques^{194,195,196}. Il a été décrit comme étant un PCE thermiquement et chimiquement stable, présentant une très bonne stabilité électrochimique et une conductivité électronique élevée à l'état dopé^{197,198,199}. Ainsi, dans le but de compenser la faible conductivité électronique du PPy, le PEDOT a été utilisé dans des actionneurs multicouches PPy/PEDOT/PPy. Dans un tel système le PEDOT, à l'état oxydé, n'est pas exploité pour ces propriétés de variation de volume mais il est utilisé pour améliorer la conductivité électronique pour les deux couches électroactives de PPy. Pour ces actionneurs fonctionnant uniquement dans une solution électrolytique, l'apport du PEDOT, a permis une amélioration considérable des performances (déformation, force, conductivité électronique, etc...) de l'actionneur PPy final²⁰⁰.

Cependant, à ce jour aucune étude connue n'a comparé les propriétés d'actionnement de ces deux PCEs. En effet ces polymères ont généralement été utilisés dans des systèmes différents, rendant la comparaison difficile. Il apparaît alors très intéressant de réaliser une étude comparative des propriétés d'actionnement de ces deux PCEs par l'élaboration d'actionneurs identiques, ne différant que par la nature du PCE. D'autre part nous explorerons dans ce travail les avantages éventuels de combiner ces deux PCE au sein du même actionneur.

Une des voies les plus couramment utilisées pour l'obtention des PCEs est la polymérisation électrochimique. En effet, cette méthode permet un contrôle de la cinétique de polymérisation et donc de la morphologie et de l'épaisseur du PCE déposé. Pour l'élaboration d'actionneurs fonctionnant à l'air, les dispositifs sont généralement synthétisés par le dépôt électrochimique d'un film de polymère conducteur de part et d'autre d'une membrane contenant l'électrolyte nécessaire au processus redox du PCE, typiquement une membrane poreuse de PVdF. Cependant, le dépôt électrochimique d'un film de PCE sur la membrane nécessite que la surface de cette dernière soit rendue conductrice. L'approche la plus décrite concernant la réalisation d'actionneurs tricouches, est le dépôt de couches métalliques (par exemple or ou platine) par évaporation sous vide ou encore par pulvérisation cathodique sur la surface de la membrane. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle impose l'utilisation de techniques de métallisation sous vide longues et coûteuses.

En s'inspirant des travaux du LPPI, une approche originale a récemment été développée à l'Intelligent Materials and Systems Laboratory (IMS lab, Estonie)²⁰¹. La membrane de PVdF a pu être rendue conductrice par une fine couche de PPy obtenue par polymérisation chimique en surface. Cette couche joue ensuite le rôle d'électrode, nécessaire au dépôt par électropolymérisation d'une couche plus épaisse de PPy, à la morphologie et aux propriétés contrôlées. Des actionneurs tricouches « tout polymère » et fonctionnant à l'air libre ont ainsi été obtenus sans présenter de phénomène de délamination.

Les travaux décrits dans ce chapitre s'inscrivent dans une collaboration entre le LPPI et l'IMS Lab et ont été financièrement supportés par Campus France « PHC Parrot » (anciennement EGIDE) et par le Réseau Européen ESNAM (European Scientific Network on Artificial Muscles) via le programme STSM (Short Term Scientific Mission). Ce chapitre présente la synthèse et la caractérisation d'actionneurs tricouches « tout polymère » fonctionnant à l'air libre à base de PPy et de PEDOT, utilisés séparément ou en combinaison (Figure II.1). Les matériaux seront caractérisés (morphologie, conductivité électronique, etc...) et leurs performances seront évaluées dans les mêmes conditions (déformation, force, etc...). C'est à notre connaissance la première étude comparative décrivant des actionneurs utilisant ces deux PCEs pour un actionnement à l'air libre.

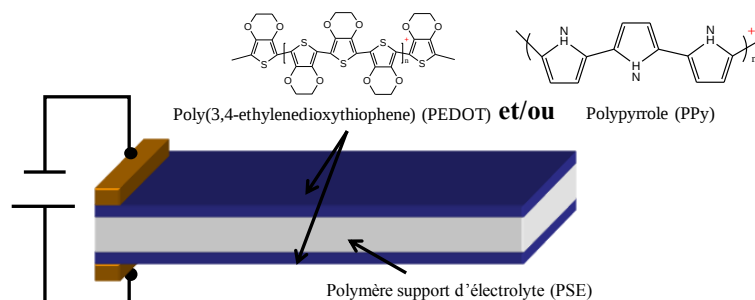


Figure II.1 Système tricouche fonctionnant à l'air libre. Les couches de PCE (PEDOT et/ou PPy) jouent les rôles de cathode et d'anode tandis que le PVdF sert de réservoir d'ions.

Remarque : les méthodes expérimentales ainsi que les différents dispositifs de caractérisations seront décrits en fin de chapitre (partie IV).

II. Résultats et discussion sur les actionneurs à base de PVdF, de PPy et de PEDOT

II.1 Introduction

L'étude comparative présentée dans ce chapitre sera réalisée pour des actionneurs tricouches fonctionnant à l'air libre à base de deux polymères conducteurs le PPy et le PEDOT, utilisés séparément ou en combinaison, et d'un polymère support d'électrolyte (PSE), le PVdF. Pour tous les matériaux élaborés au cours de cette étude, le procédé de fabrication commence par la synthèse chimique du PCE (PPy ou PEDOT) à la surface du PVdF. Cette première étape va conduire à la formation d'une électrode conductrice, nécessaire à l'étape ultérieure d'électropolymérisation du PCE (PPy ou PEDOT (Figure II.2). Par ailleurs, la polymérisation chimique du PCE à la surface du PVdF poreux permet d'assurer un ancrage et donc une bonne adhésion entre le PVdF et le PCE déposé.

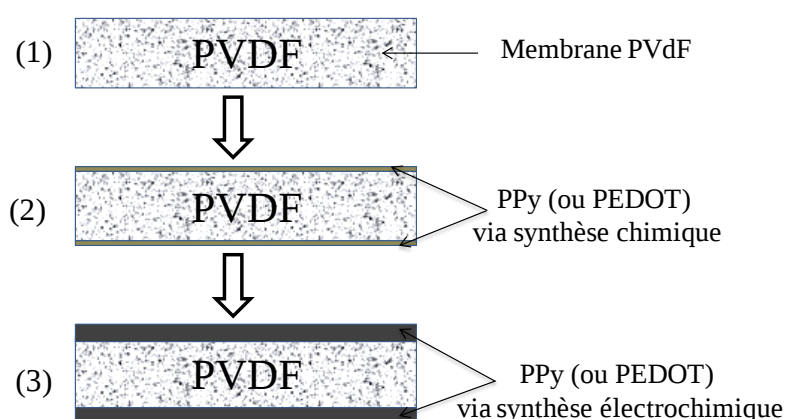


Figure II.2: Étapes successives de fabrication des actionneurs. (1) : membrane microporeuse commerciale PVdF. (2) : électrode de PCE obtenu par synthèse chimique. (3) : couche additionnelle de PCE obtenue par synthèse électrochimique.

Avant de procéder à la caractérisation électromécanique, les dispositifs sont d'abord immergés dans un électrolyte jusqu'à saturation pour incorporer les ions nécessaires au processus redox. Le choix s'est porté sur deux électrolytes différents : un sel de lithium, le bis-trifluorométhylsulfonylimide de lithium (LiTFSI) dans le carbonate de propylène (CP) ([LiTFSI]=1M), et un liquide ionique, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis-(trifluorométhylsulfonyl)imide (EMImTFSI). Le choix de ces électrolytes a été motivé par :

- Leur popularité dans la littérature dans le domaine des actionneurs à base de PCE fonctionnant à l'air libre.
- La possibilité de comparer un électrolyte non-aqueux et un liquide ionique.

De plus, ces deux électrolytes possédant un anion en commun (TFSI⁻), l'effet de la taille des différents cations (Li⁺ et EMIm⁺) sur les performances de l'actionneur pourra aussi être évalué.

Comme mentionné dans le chapitre I, pour remédier aux problèmes liés à l'évaporation de solvant, une solution est l'utilisation de liquides ioniques^{202,203}. Parmi ceux cités dans la littérature, EMImTFSI est un candidat de choix grâce à ses nombreux avantages (stabilité thermique, conductivité, faible viscosité...etc).

Le sel de LiTFSI dans le CP est un électrolyte par ailleurs intéressant à étudier compte tenu de la taille relativement importante de son anion TFSI⁻ et de la forte coordination des cations Li⁺ avec les molécules de CP (4,5 molécules de CP par Li⁺²⁰⁴). En effet il a été décrit que des actionneurs à base de PPy/TFSI⁻ (PPy dopé par l'anion TFSI⁻) dans le LiTFSI/CP pouvaient présenter de grandes déformations (plus de 10% hors du plan)²⁰⁵. Une représentation schématique 3D des molécules correspondant aux deux électrolytes est illustrée dans la Figure II.3.

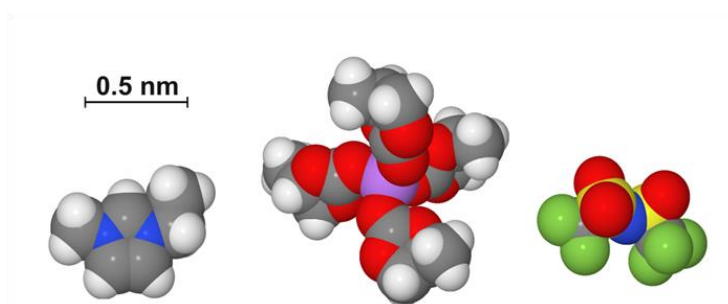


Figure II.3 Représentation 3D des molécules EMIm⁺, Li⁺ solvate avec quatre molécules de CP et TFSI⁻ respectivement

Dans cette étude, la concentration en LiTFSI dans le CP est de 1M. Cette concentration est choisie pour être trois fois supérieure à la concentration minimale requise pour compenser la totalité de la charge oxydée sur une électrode de PPy ou PEDOT lors du processus redox. Selon les travaux de John et al.²⁰⁶, dans le cas de l'élaboration d'actionneurs fonctionnant à l'air libre à base de PVdF/PPy (TFSI), des concentrations supérieures à ce seuil minimal améliorent considérablement les performances du dispositif final. En assumant un rendement d'électropolymérisation final de 100%, la concentration minimale requise est calculée selon l'Équation II.1 ci-dessous²⁰⁶.

$$c = \frac{D \times Q_d}{p \times h \times (D + 2) \times F} \quad \text{Équation II.1}$$

Avec c la concentration (mol.L^{-1}), D le taux de dopage du PCE, Q_d la densité de charge déposée en (C.m^{-2}), p la porosité de la membrane, h l'épaisseur de la membrane, et F la constante de Faraday.

II.2 Membrane Millipore à base de PVdF

Préalablement à la synthèse des actionneurs, il est très important de connaître les caractéristiques du PSE utilisé. En effet, ce dernier doit satisfaire à quelques exigences majeures. Le PSE doit présenter à la fois des propriétés de conductivité ionique satisfaisantes en présence de LiTFSI/CP ou de EMImTFSI, mais également il doit être mécaniquement stable sous contraintes mécaniques. Nous avons donc choisi pour ce travail, une membrane PSE largement employée dans l'élaboration de dispositifs électrochimiques, la membrane Millipore® PVdF, utilisée généralement pour la filtration. Cependant, bien que cette membrane commerciale soit très utilisée comme PSE, ses propriétés de conduction ioniques sont peu décrites dans la littérature. Il sera donc nécessaire de les déterminer.

II.2.1. Mesure de la conductivité ionique

La conductivité ionique au sein du PSE constitue un facteur essentiel car influençant les performances de l'actionneur final. En effet, les conductivités ioniques les plus élevées possibles sont nécessaires afin de ne pas limiter les vitesses d'oxydoréduction dans les dispositifs électrostimulables. Des conductivités ioniques supérieures à $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, voire $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, à température ambiante, sont ainsi souhaitables pour avoisiner les performances des dispositifs fonctionnant immergés dans des électrolytes liquides. Les conductivités ioniques ont donc été étudiées pour des membranes PVdF saturées par chacun des deux électrolytes :

LiTFSI/CP 1M et EMImTFSI (Annexe D). Les taux d'incorporation massique en LiTFSI/CP et EMImTFSI sont de 160% et 150% respectivement.

La Figure II.4 montre la dépendance à la température de la conductivité ionique (en S.cm^{-1}) de la membrane PVdF pour les deux électrolytes. Pour les deux échantillons, la conductivité ionique augmente avec la température. Cette évolution peut s'expliquer par l'augmentation de la mobilité des ions avec la température. Par exemple, à température ambiante, la membrane de PVdF imprégnée de LiTFSI/CP possède une conductivité ionique de $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, et de $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ avec EMImTFSI. A 50°C , celles-ci augmentent jusqu'à $1 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, et de $2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement.

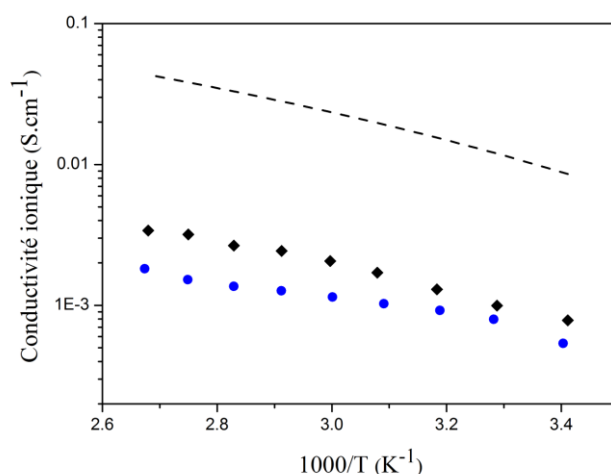


Figure II.4: Conductivité ionique en fonction de la température de la membrane PVdF saturée de LiTFSI/CP 1M (●), EMImTFSI (◆). La courbe en pointillés représente la conductivité ionique du EMImTFSI pur.

II.2.2. Mesure de Tortuosité

La tortuosité est un indice décrivant qualitativement la non linéarité d'un chemin de conduction entre les deux faces d'une membrane poreuse. Elle est définie comme le rapport entre la longueur moyenne effective capillaire et l'épaisseur du séparateur²⁰⁷. Cela veut dire qu'elle caractérise la différence entre le chemin réel des ions dans le milieu poreux et l'épaisseur de la membrane. Elle est habituellement déterminée par des mesures de conductivité ionique. A partir des valeurs de conductivité de l'électrolyte pur et de la membrane saturée d'électrolyte, la tortuosité de la membrane peut être calculée selon l'Équation II. 2.

$$T = \sqrt{(\sigma_0 / \sigma_i) \times p}$$

Équation II. 2

Où T est la tortuosité, σ_0 est la conductivité de l'électrolyte pur, σ_i est la conductivité de la membrane imbibée et p est la porosité. Ce paramètre est largement utilisé pour décrire le transport ionique en fournissant des informations sur les effets de blocage des pores. Par exemple une valeur de tortuosité de 1, décrit une morphologie poreuse idéale avec des pores cylindriques et parallèles¹³. Ce type de tortuosité n'est évidemment jamais obtenu. Généralement les valeurs de la tortuosité varient entre 1,9 et 4^{208,209}. Grâce aux valeurs de conductivité ionique de la membrane ainsi que celles des électrolytes purs, les valeurs de tortuosité ont été calculées avec l'aide des équations et sont données dans le Tableau II.1.

Tableau II.1: Conductivité ionique (à 20°C) et tortuosité du PVdF (Millipore®) dans deux électrolytes LiTFSI/CP 1M et EMImTFSI

Électrolytes	$\sigma_{\text{PVdF+ électrolyte}} (\text{S cm}^{-1})$	porosité (%)	T
LiTFSI dans CP 1M (20°C)	5×10^{-4}	70	2.55
EMImTFSI (20°C)	8×10^{-4}	70	2.62

$\sigma_{\text{LiTFSI/CP pure}} = 5 \times 10^{-3} [^{210}]$, $\sigma_{\text{EMImTFSI pure}} = 7,7 \times 10^{-3} [^{211}]$

Pour les deux électrolytes, les valeurs de tortuosité sont de $2,59 \pm 0,05$. Nous pouvons donc constater que la tortuosité calculée pour les deux électrolytes est très proche. La comparaison de ces valeurs pour les deux électrolytes est importante car elle démontre que la tortuosité de la membrane apparaît indépendante de la nature de l'électrolyte, résultat cohérent avec la littérature²¹². Par ailleurs, il est communément proposé que des valeurs inférieures de tortuosité conduisent à des conductivités ioniques supérieures^{213, 214, 215}. De ce fait, les valeurs relevées de tortuosité du PVdF peuvent par exemple être comparées à celles, supérieures, des membranes PVdF-HFP (entre 3,2-3,7)²¹³, décrites dans la littérature comme étant des PSEs intéressants dans l'élaboration de dispositifs électrochimiques.

II.2.3. Conclusion

Cette étude a permis pour la première fois de caractériser la conductivité ionique de la membrane PVdF en présence des deux électrolytes LiTFSI/CP et EMImTFSI, couramment utilisés pour les actionneurs électrochimiques. Les valeurs élevées de conductivité ionique ($5,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, et $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement) expliquent bien pourquoi ce type de membrane est si largement employé en tant que PSE pour l'élaboration d'actionneurs.

II.3. Synthèse d'actionneurs à base de PVdF, de PPy et de PEDOT

Le procédé d'élaboration des actionneurs comprend deux étapes.

- Premièrement, une synthèse chimique du PCE (PEDOT ou PPy) est réalisée de part et d'autre de la membrane PVdF afin d'obtenir des surfaces suffisamment conductrices pour permettre la seconde étape.
- Dans un deuxième temps, les électrodes de PCE sont obtenues par voie électrochimique.

II.3.1. Polymérisation chimique oxydative

Cette première étape consiste en la polymérisation chimique oxydative du pyrrole (Py) ou du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) de manière symétrique et simultanée sur les deux faces de la membrane. Les conditions de synthèse ont été optimisées pour satisfaire deux exigences majeures :

1. obtenir une résistance électrique de surface suffisamment faible pour jouer efficacement le rôle d'électrodes lors de l'étape ultérieure d'électropolymérisation
2. éviter la formation de courts-circuits entre les deux faces de la membrane.

Après plusieurs essais, nous avons pu ainsi définir les conditions opératoires qui permettaient d'obtenir un dépôt de PCE satisfaisant avec les caractéristiques souhaitées (Tableau II.2, Figure II.5).

Tableau II.2: Résumé des paramètres utilisés pour la polymérisation chimique du Py et de l'EDOT sur la membrane PVdF

Paramètres	PPy	PEDOT
Temperature (°C)	60	60
Temps de polymerisation (sec)	15	120

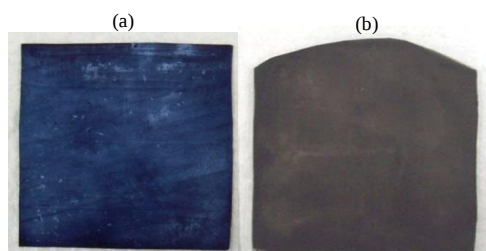


Figure II.5: Photographies des membranes conductrices PVdF/PEDOT (a) et PVdF/PPy (b) après synthèse chimique des PCEs.

II.3.2. Polymérisation électrochimique

Un système à deux électrodes est utilisé pour l'électropolymérisation. Dans ce but, une cellule électrochimique a été spécifiquement conçue et le schéma correspondant est reporté dans la Figure II.6. Des grilles d'acier inoxydable disposées de part et d'autre de la membrane PVdF sont utilisées comme contre-électrodes. Les électrodes de travail quant à elles, sont constituées par le dépôt chimique de PCE à la surface de la membrane de PVdF. Le premier dépôt de PCE obtenu par voie chimique joue un rôle déterminant sur la structure du polymère électrodéposé. Le second dépôt quant à lui déterminera les propriétés mécaniques et les performances finales de l'actionneur^{216,217}.

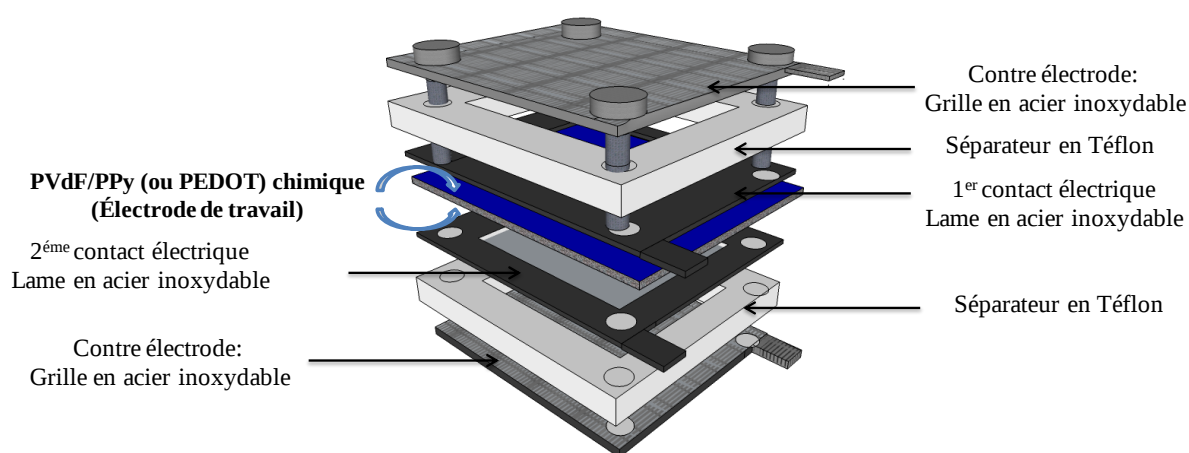


Figure II.6: Schéma représentatif de la cellule électrochimique à deux électrodes

La synthèse électrochimique est réalisée selon le mode galvanostatique avec une densité de courant de $0,1\text{mA.cm}^{-2}$ et une charge électrochimique totale consommée de 2C.cm^{-2} , pendant 20000 secondes. L'électrosynthèse est réalisée à une température de $-31,5 \pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les basses températures sont privilégiées afin d'obtenir des PCEs présentant de meilleures propriétés^{218,219} du fait d'une formation plus régulière des chaînes conjuguées du polymère. La quantité en PCE déposée est donc contrôlée uniquement par la charge électrique totale consommée qui dépend de la densité de courant et du temps de polymérisation. Le changement de potentiel électrique est alors mesuré et enregistré en fonction du temps. Les chronopotentiogrammes correspondants sont présentés dans la Figure II.7.

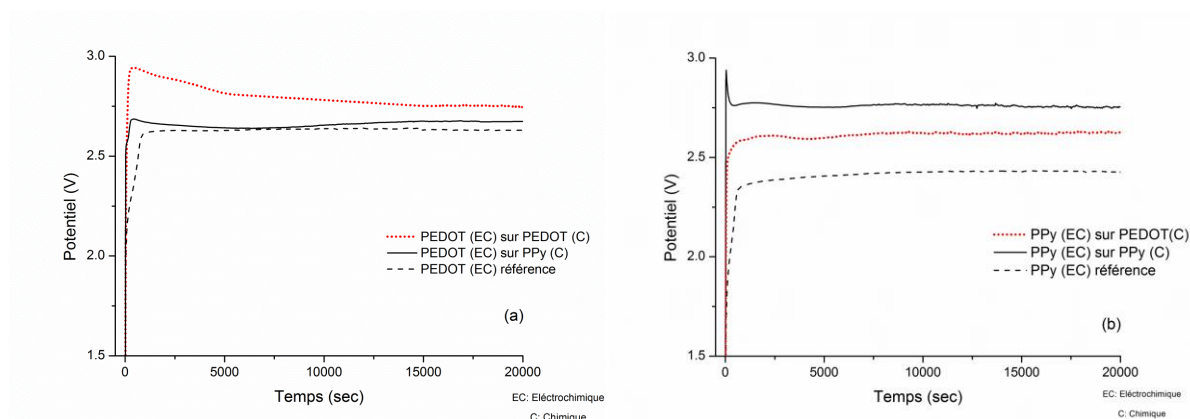


Figure II.7: Chronopotentiogrammes des synthèses électrochimiques : (a)- PEDOT-EC sur PEDOT-C, PEDOT-EC sur PPy-C, PEDOT-EC référence sur acier inoxydable. (b)- PPy-EC sur PEDOT-C, PPy-EC sur PPy-C et PPy-EC référence sur acier inoxydable.

En combinant les synthèses chimique et électrochimique, quatre associations de polymères PPy et PEDOT ont été envisagées. Le Tableau II.3 résume les différentes combinaisons d'actionneurs réalisées lors de cette étude.

Tableau II.3: Récapitulatif des différentes combinaisons de PPy-PEDOT issus des polymérisations chimiques-électrochimiques successives.

Électrode conductrice	Substrat	Synthèse chimique	Synthèse électrochimique
PPy/PPy	PVdF	PPy-C	PPy-EC
PPy/PEDOT	PVdF	PPy-C	PEDOT-EC
PEDOT/PPy	PVdF	PEDOT-C	PPy-EC
PEDOT/PEDOT	PVdF	PEDOT-C	PEDOT-EC
PEDOT-R *	Lame inox	/	PEDOT-EC
PPy-R *	Lame inox	/	PPy-EC

* utilisé comme référence
C : Synthèse chimique/EC synthèse électrochimique

**Nota Bene:* pour la suite de l'étude, et afin de faciliter une comparaison entre les différentes électrodes de PCE (épaisseur, conductivité électronique...etc), des films de PPy et de PEDOT ont été élaborés à partir d'un substrat plan et non poreux (lame d'acier inoxydable) dans des conditions expérimentales d'électropolymérisation identiques (temps, densité de courant..).

Lors de ces différentes synthèses, une augmentation rapide du potentiel en début de réaction est observée correspondant au pic anodique pendant lequel le processus de polymérisation commence. Le potentiel reste ensuite constant pendant toute la durée de la réaction. Cependant dans quelques cas, une légère décroissance du potentiel est observée. Ce comportement peut s'expliquer de deux façons : i) par la diminution de la résistance du

système si le polymère déposé au fur et à mesure de la réaction devient de plus en plus conducteur. ii) la porosité du PCE déposé tend à faire augmenter légèrement la surface accessible pour le dépôt.

Lorsque la valeur du potentiel atteint une valeur stable (plateau), la qualité de PCE déposée devient régulière au cours du temps. La valeur de la tension mesurée au plateau est une indication importante sur la propriété de conductivité électronique du PCE déposé. D'une manière générale durant les polymérisations électrochimiques, des tensions minimales sont souhaitées afin d'obtenir des conductivités électroniques maximales.

II.3.3. Mesures des résistances électriques

Pour d'éviter la présence de courts-circuits dans l'épaisseur de l'actionneur, les conditions de polymérisations chimique et électrochimique ont été optimisées. Pour évaluer qualitativement la présence de ces courts-circuits, un test simple est réalisé. Il s'agit de mesurer les résistances électriques en surface et en épaisseur des différents matériaux. En effet, la structure de type tricouche désirée doit conduire à des valeurs de résistances de surface très inférieures à celles mesurées en épaisseur. Le Tableau II.4 récapitule les différentes valeurs de résistances relevées.

Après polymérisations chimiques du Py et de l'EDOT (PPy-C et PEDOT-C), les résistances en surface (R_s) sont de $4,5 \cdot 10^3 \Omega$ et 700Ω , et les résistances en épaisseur (R_e) sont de $7 \cdot 10^3$ et $12 \cdot 10^3 \Omega$. Ces valeurs sont considérées comme satisfaisantes, car cette première étape n'a pour but principal que d'obtenir un dépôt de PCE suffisamment conducteur pour jouer efficacement le rôle d'électrodes lors de l'électropolymérisation.

Tableau II.4: Récapitulatif des valeurs de résistances en surface (R_s) et en épaisseurs (R_e)

Électrode conductrice	Résistance en surface R_s (Ω)	Résistance en épaisseur (R_e) (Ω)
PVdF-PPy-C	$4,5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$
PVdF-PEDOT-C	700	$12 \cdot 10^3$
PVdF-PPy/PPy	500	$6 \cdot 10^6$
PVdF-PPy/PEDOT	30	$>10^8$
PVdF-PEDOT/PPy	400	$16 \cdot 10^6$
PVdF-PEDOT/PEDOT	270	$13 \cdot 10^6$

Après électrosynthèse, tous les matériaux présentent des R_s comprises entre 30 et 500Ω et des R_e supérieures à $6 \cdot 10^6 \Omega$. Les travaux précédents réalisés au LPPI ont montré empiriquement qu'un rapport R_e/R_s supérieur à 10 permettait d'obtenir un actionnement de

grande amplitude²²⁰. Les rapports des résistances pour tous les actionneurs élaborés sont nettement supérieurs à cette valeur. On notera ici que les R_e après électropolymérisation sont supérieurs à celles obtenues après polymérisation chimique. Il est difficile d'expliquer les causes exactes de cette augmentation mais on peut néanmoins supposer qu'au cours de la polymérisation électrochimique, le passage d'un courant dans le matériau peut engendrer la dégradation des courts-circuits présents entre les deux électrodes, conduisant à l'augmentation des résistances en épaisseur.

II.3.4. Conductivité électronique

Après mesure des résistances électriques en surface et en épaisseur, les propriétés électriques des matériaux sont maintenant évaluées de manière rigoureuse par mesure de la conductivité électronique à l'aide d'un dispositif à 4 « pointes » (Annexe D). Ces valeurs sont résumées dans le Tableau II.5.

Tableau II.5: Film PVdF/PCE/PCE : conductivités électroniques effectives des différentes électrodes de PCE

Électrode PCE	Conductivité électronique effective ($S.cm^{-1}$)	Potentiel de synthèse (V)
PPy/PPy	45.0	2,75
PPy/PEDOT	291	2,61
PEDOT/PPy	65.0	2,65
PEDOT/PEDOT	177	2,75
PPy-R*	77	2,42
PEDOT-R*	296	2,6

La conductivité électronique de chaque système est en accord avec le potentiel relevée sur les chronopotentiogrammes lors des différentes synthèses électrochimiques (Figure II.7). Pour les deux polymères conducteurs PPy et PEDOT synthétisés par voie électrochimique, la conductivité électronique la plus élevée correspond à la plus faible valeur du potentiel d'électropolymérisation (Tableau II.5). Les valeurs de conductivité électronique sont supérieures à $45 S.cm^{-1}$ et sont donc très intéressantes dans le cadre de l'élaboration d'actionneurs à base de PCE.

Dans le cas des films PVdF/PPy/PPy, une conductivité électronique effective de $45 S.cm^{-1}$ est mesurée. Dans le cas des matériaux PVdF/PEDOT/PPy, une augmentation de cette valeur de conductivité est observée jusqu'à $65 S.cm^{-1}$. Comme attendu, la présence de PEDOT chimique sous l'électrode de PPy semble améliorer la conductivité électronique de l'électrode. Ces premières observations sont en accord avec les travaux obtenus par Skaarup

et al.²²¹ qui illustrent l'amélioration significative des performances du PPy par addition du PEDOT. De manière identique, la conductivité électronique des films PVdF/PPy/PEDOT et PVdF/PEDOT/PEDOT a été mesurée. La combinaison PPy/PEDOT présente une conductivité élevée de 291 S.cm^{-1} , valeur quasi identique à celle du PEDOT-R (296 S.cm^{-1}). Cependant, et contre tout attente, dans le cas du PEDOT/PEDOT, la conductivité électronique est diminuée puisqu'elle atteint 177 S.cm^{-1} . Il est difficile de conclure sur les causes de cette diminution mais on peut émettre l'hypothèse que la faible valeur de conductivité des électrodes PEDOT/PEDOT comparée à celles du PPy/PEDOT, peut être attribuée à une croissance différente du PEDOT lors de l'électropolymérisation. Par exemple, une croissance vers l'intérieure ou l'extérieure des pores de la membrane PVdF, ne permettrait certainement pas d'obtenir des conductivités électroniques équivalentes. Pour étayer cette hypothèse, des études complémentaires seraient donc nécessaires. Par exemple, l'étude de la morphologie des matériaux obtenus (épaisseurs, interfaces PSE/PCE, morphologie de surface) pourrait confirmer ou infirmer le mode de croissance du PCE après synthèses chimique et électrochimique.

II.4. Étude de la morphologie des matériaux

La localisation du PCE dans la membrane PVdF ainsi que la morphologie de surface ont été étudiées afin de caractériser le mode de croissance du PCE lors des synthèses chimique et électrochimique.

II.4.1. Mesure des épaisseurs

Les épaisseurs des matériaux après leur élaboration sont mesurées par microscopie électronique à balayage. Les épaisseurs des électrodes de PCE obtenues après électrosynthèse sont calculées selon la relation suivante :

$$(\text{Épaisseur finale du matériau conducteur} - \text{Épaisseur initiale de la membrane PVdF})/2$$

Le Tableau II.6 ci-dessous récapitule ces différentes valeurs.

Tableau II.6: Épaisseurs finales des matériaux et des électrodes correspondantes obtenues par voie électrochimique

Électrode active (C*/EC*)	Épaisseur initiale du PVdF (µm)	Épaisseur finale Du matériau (µm)	Épaisseur finale de l'électrode (µm)
PPy/PPy	110	136,8	13,4
PPy/PEDOT	110	130,1	10,05
PEDOT/PPy	110	117	3,5
PEDOT/PEDOT	110	118,3	4,15
PPy-R	/	/	15,3
PEDOT-R	/	/	15,7

*C : Synthèse chimique/*EC synthèse électrochimique

Lorsque le PPy constitue la couche chimique, les épaisseurs des électrodes résultantes après électropolymérisation sont respectivement de 13,4µm (pour le PPy/PPy) et de 10,05µm (PPy/PEDOT). En revanche, lorsque le PEDOT chimique est utilisé, les épaisseurs finales sont plus faibles avec 4,15 et 3,5µm pour le PEDOT/PEDOT et PEDOT/PPy respectivement. Nous pouvons mentionner que l'épaisseur de la couche de PCE obtenue par voie chimique est négligeable (car non mesurable). D'autre part, les épaisseurs des électrodes obtenues par voie électrochimique peuvent être comparées à celles relevées pour les électrodes de PEDOT et PPy prises pour références. Ces épaisseurs sont 15,7µm et 15,3µm respectivement, et sont en accord avec des valeurs relevées dans la littérature pour des conditions expérimentales similaires^{222,223}.

Grâce aux épaisseurs finales des matériaux obtenues, des premières conclusions peuvent être tirées :

- Dans le cas où le PPy constitue la première couche chimique, la forte augmentation de l'épaisseur de la membrane indique que la croissance du PCE par voie électrochimique se fait essentiellement sur la surface de la membrane indiquant une pénétration faible de l'ordre de quelques microns dans les pores de la membrane.
- A l'opposée, dans le cas où la couche chimique est le PEDOT, la très faible augmentation de l'épaisseur du matériau final (3,5µm pour le PPy et 4,15µm pour le PEDOT), nous indique que la formation du PCE lors de l'électropolymérisation a eu lieu en grande partie à l'intérieur des pores de la membrane et peu sur sa surface.

II.4.2. Étude de la répartition du PCE par microscopie électronique à balayage couplée à de la microanalyse chimique par spectroscopie X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) :

Dans le but de confirmer la localisation du PCE dans la membrane PVdF, une analyse MEB-EDS est réalisée. Cette analyse va permettre de distinguer l'élément soufre, présent sur chaque motif thiophène, unité de répétition du PEDOT et aussi dans le dopant utilisé, le TFSI⁻ qui est incorporé dans les chaînes du PCE. Dans le cas du PPy, l'élément soufre n'est présent que dans le dopant TFSI⁻ mais permet tout de même la localisation du PCE dans l'épaisseur du matériau. La Figure II.8 regroupe les images MEB (colonne gauche) ainsi que les clichés EDS (colonne droite) correspondants aux cartographies.

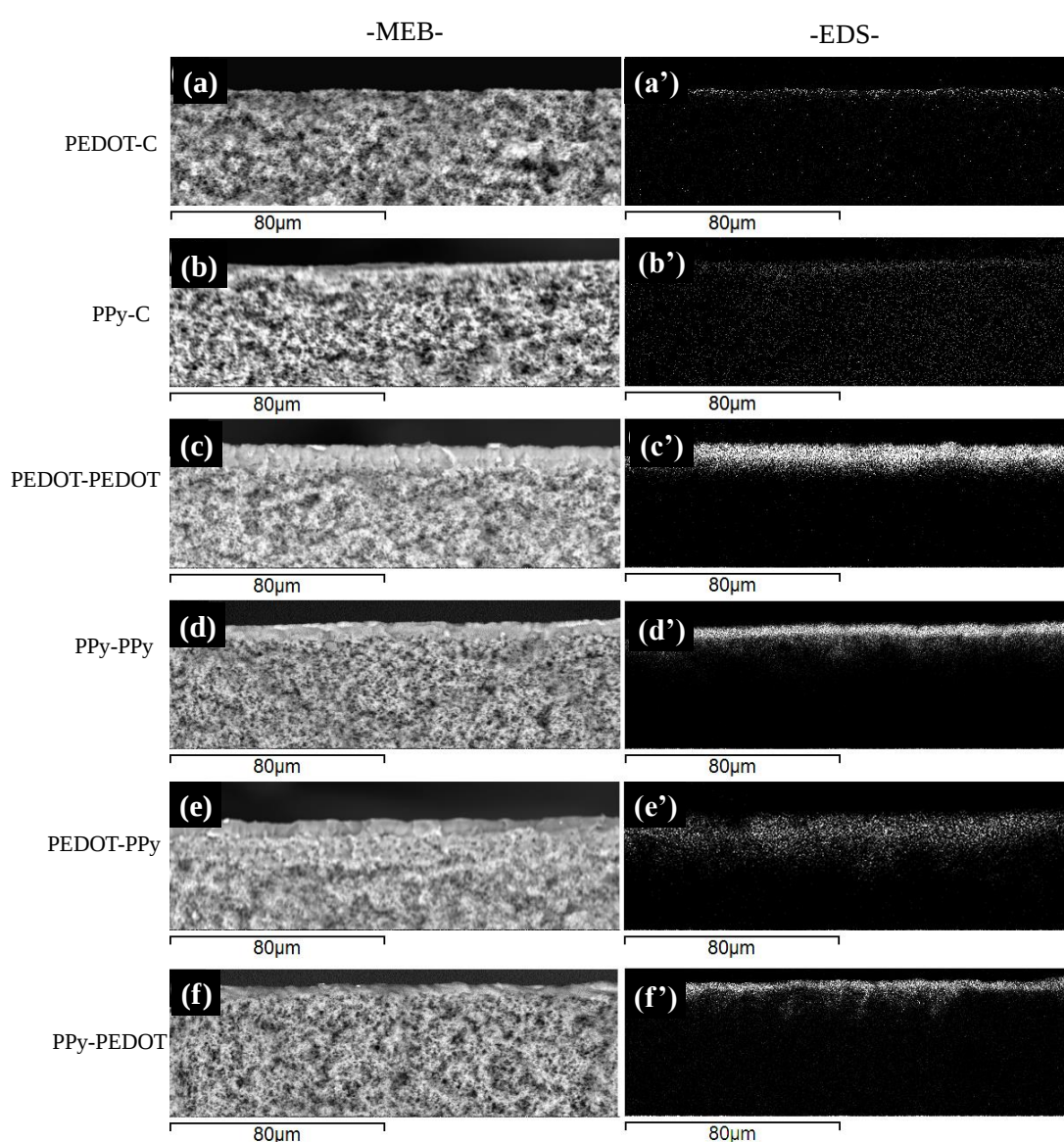


Figure II.8: Images MEB des sections des matériaux (colonne droite) et cartographies du soufre correspondantes (colonne gauche). (a)-(a') PEDOT-C. (b)-(b') PPy-C. (c)-(c') PEDOT-C/PEDOT-EC. (d)-(d') PPy-C/PPy-EC. (e)-(e') PEDOT-C/PPy-EC et (f)-(f') PPy-C/PEDOT-EC.

Les images EDS démontrent la formation des électrodes de PCE au niveau des faces de la membrane. Après synthèse chimique, le PEDOT-C (Figure II.8-a') semble essentiellement concentré sur les bords de la membrane. En revanche dans le cas du PPy-C (b'), le soufre semble plus diffus dans l'épaisseur de la membrane.

Après synthèse électrochimique, deux types de répartition sont observés, leur différence résidant dans la nature du PCE obtenu par voie chimique. Dans le cas où le PPy constitue la couche chimique (PPy/PPy et le PPy/PEDOT sur la Figure II.8-d'et f' respectivement), le PCE (PPy ou PEDOT) apparaît comme une couche relativement fine et dense. D'après les mesures d'épaisseur, cette couche est majoritairement localisée sur la surface du matériau. À l'opposée, lorsque le PEDOT représente la couche chimique (PEDOT/PEDOT et PEDOT/PPy sur la Figure II.8-c'et e' respectivement), l'électropolymérisation semble conduire à une couche de PCE plus épaisse et plus diffuse, se situant principalement, d'après les mesures d'épaisseur, dans l'épaisseur de la membrane.

Néanmoins, afin d'expliquer ces résultats, la morphologie de surface des PCE a été étudiée.

II.4.3. Étude des morphologies de surface

La morphologie de surface de chaque matériau est étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure II.9 représente les différents clichés obtenus.

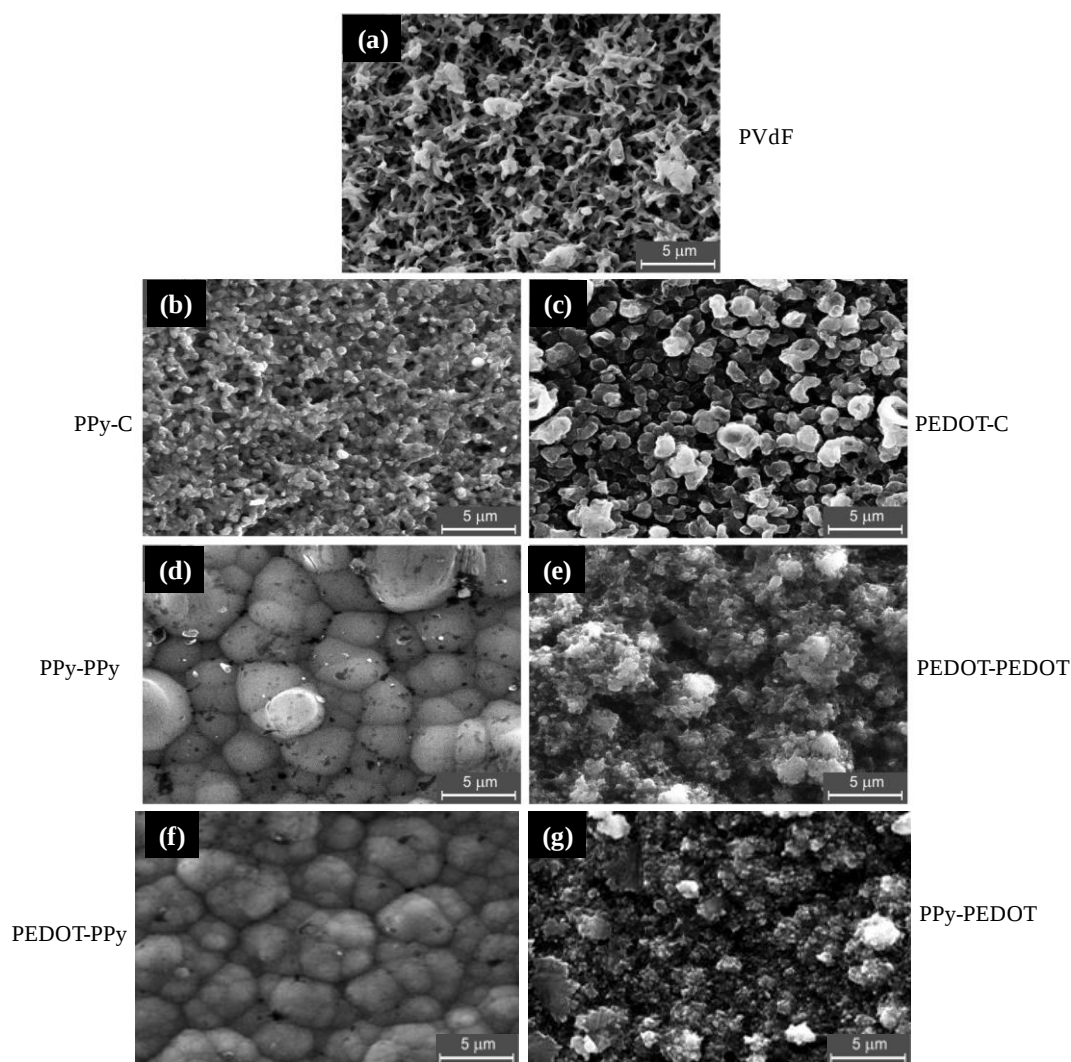


Figure II.9: Images MEB des morphologies de surfaces : (a)-Membrane PVdF, (b)- PPy-C ,(c)-PEDOT-C, (d) PPy-C/PPy-EC, (e) PEDOT-C/PEDOT-EC, (f) PEDOT-C/PPy-EC et (g) PPy-C/PEDOT-EC.

La membrane PVdF apparaît relativement poreuse avec une structure tridimensionnelle et une répartition uniforme des domaines poreux sur l'ensemble de la surface de la membrane (a). Après synthèse chimique du PPy (PPy-C), le polymère apparaît comme une couche dense et rugueuse (b). En revanche, la structure du PEDOT-C est assez différente (c), avec une architecture globulaire ouverte et assez poreuse, moins uniforme que celle du PPy-C. Il est important de rappeler ici que les épaisseurs des dépôts en PPy et PEDOT après synthèse chimique sont non mesurables, puisque aucune augmentation d'épaisseur de la membrane n'a été observée. Ceci nous permet donc d'émettre l'hypothèse que la structure globulaire du PEDOT-C est sûrement due à une structure relativement ouverte et pénétrée dans les pores de la membrane PVdF tandis que le PPy-C est déposé sur la surface sous la forme d'une fine couche relativement dense.

Après synthèse électrochimique, les deux polymères PPy-EC et PEDOT-EC ((d) et (e) respectivement), présentent une structure globulaire. Celle-ci résulte d'un processus de nucléation tridimensionnelle des deux polymères²²⁴. En revanche, la morphologie du PPy-EC est différente de celle du PEDOT-EC avec une surface très homogène, et une structure globulaire très compacte ($\varnothing$ globule $< \sim 5 \mu\text{m}$). À l'opposé, le PEDOT-EC présente une structure globulaire relativement poreuse avec une croissance fractale des globules.

Par ailleurs, il est particulièrement important de mentionner que la nature du PCE (PPy ou PEDOT) lors de la polymérisation chimique influence peu la morphologie de surface du polymère déposé par voie électrochimique. En effet, comme illustré dans les Figure II.9 (d) et (f) pour PPy-EC sur PPy-C et PPy-EC sur PEDOT-C respectivement, on observe bien des morphologies de surface similaires, et cela quelle que soit la couche chimique. Les mêmes observations sont retrouvées dans le cas du PEDOT-EC (Figure II.9 (e) et (g) pour PEDOT-EC sur PEDOT-C et PEDOT-EC sur PPy-C respectivement). Ainsi les morphologies de surface sont principalement définies par la nature du PCE obtenu par voie électrochimique.

La différence observée entre le PPy et le PEDOT après la synthèse chimique peut en partie s'expliquer par la différence de solubilité des deux monomères en milieu aqueux. En effet, le Py est plus soluble dans l'eau que l'EDOT, ce qui implique une diffusion vers la solution beaucoup plus rapide que l'EDOT. Cette diffusion rapide du Py entraîne une formation du PPy sur l'extérieur de la membrane, sous la forme d'une couche relativement compacte en surface. Dans le cas de l'EDOT, avec une vitesse de diffusion moins importante, la polymérisation semble davantage avoir lieu dans la profondeur de la membrane, entraînant son dépôt autour de la structure tridimensionnelle poreuse du PVdF.

Les morphologies de surface semblent très cohérentes avec les résultats de mesures d'épaisseurs ainsi qu'avec ceux des clichés MEB-EDS mentionnées précédemment. Dans le cas du PPy, la synthèse chimique conduit à une croissance du PCE en surface avec une structure relativement compacte, dense et peu poreuse. Cette morphologie du PPy chimique empêche ainsi une pénétration du PCE (PPy ou PEDOT) dans la membrane pendant l'électropolymérisation. D'une manière opposée, dans le cas du PEDOT chimique, sa structure fractale et ouverte observée par MEB, entraîne ainsi un dépôt électrochimique du PCE à l'intérieur des pores de la membrane.

II.4.4. Conclusion

Les différents résultats obtenus via les études de la morphologie de surface, de la répartition du PCE ainsi que les mesures des épaisseurs, nous ont permis de mettre en évidence que la morphologie du PCE obtenue électrochimiquement dépendait principalement de sa nature, sans influence apparente de la couche de PCE chimique. En revanche, la localisation du PCE dans la membrane PVdF semble principalement conditionnée par cette première couche de PCE chimique. La Figure II.10 résume les deux cas observés pour la formation des quatre matériaux. Une électrode de PEDOT chimique avec une morphologie globulaire et ouverte «**dans la porosité**» de la membrane conduit à une forte pénétration du PCE (PEDOT ou PPy) lors de la synthèse électrochimique. Dans le cas du PPy chimique, sa structure dense et compacte «**sur la surface**» conduit à une couche de PCE (PPy ou PEDOT) localisée sur l'extérieur de la membrane de PVdF.

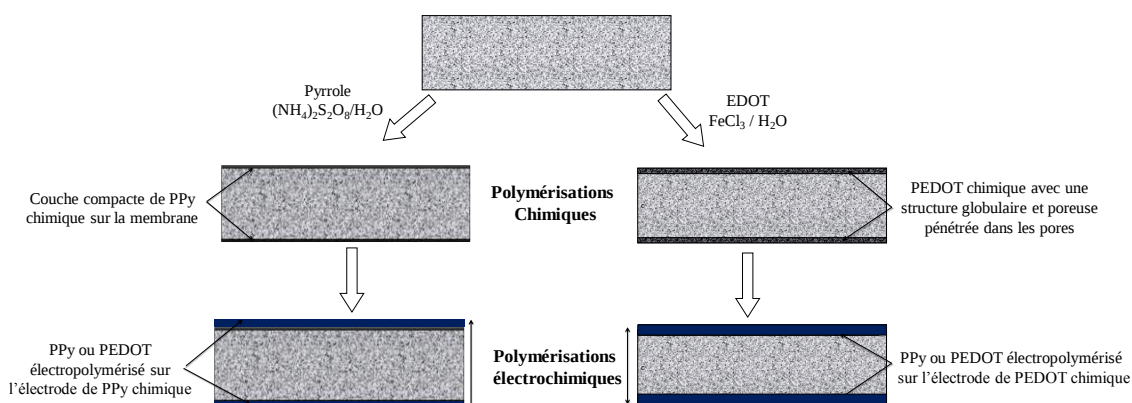


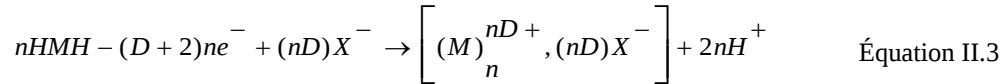
Figure II.10: Structure générale de la répartition des électrodes de PCE (lors des étapes successives de polymérisations chimiques et électrochimiques en fonction de la nature du PCE obtenu par voie chimique)

La dernière étape de la synthèse des actionneurs est l'incorporation des ions nécessaires au processus d'oxydoréduction du PCE. Cette étape est réalisée en immergeant les échantillons dans les deux électrolytes : LiTFSI/CP 1M et le liquide ionique pur EMImTFSI pendant approximativement 48 heures à 25°C. L'introduction des électrolytes liquides provoque une légère expansion volumique des matériaux, avec une prise de masse moyenne de 100%.

II.5. Caractérisations des actionneurs

II.5.1. Calcul du taux de dopage des PCEs

Lors de la synthèse électrochimique du PCE, le film de polymère conducteur (PPy ou PEDOT) est déposé à la surface de l'électrode dans un état partiellement oxydé comme le montre l'Équation II.3 La connaissance alors de l'état d'oxydation d'un PCE devient possible et peut s'avérer intéressante.



Où M représente l'élément de répétition, HMH correspond au monomère de départ (EDOT ou Py), X est le contre ion (dopant TFSI⁻) provenant de la solution électrolytique. La charge partielle D est le taux de dopage. Ce dernier peut être estimé à partir de la charge coulombique consommée au cours de la synthèse, à savoir la charge de la synthèse Q_s . En général, dans le cas des PCE basés sur les hétérocycles, la valeur de D est comprise dans l'intervalle [0,2-0,3]. Dans la suite de l'étude, afin de pouvoir comparer les performances des deux PCEs en tant qu'actionneurs, il est nécessaire que ces derniers possèdent des taux de dopages analogues.

Le taux de dopage d'un PCE peut être déterminé à partir des données d'électropolymérisation et de la masse de PCE obtenue après synthèse. La quantité totale en mole d'unité de répétition introduite par électropolymérisation (P_{mol}) dans le PCE peut être exprimée grâce à l'Équation II.4.

$$P_{mol} = \frac{Q_s}{F \times (D + 2)} \quad \text{Équation II. 4}$$

Où Q_s représente la charge de la synthèse en C/cm². F désigne la constante de Faraday, qui vaut 96485 C/mol. (D+2) est le nombre d'électrons nécessaires pour polymériser une unité de PEDOT ou PPy, avec D le taux de dopage du polymère.

D'autre part, la masse totale de PCE avec la charge est compensée par le dopant TFSI⁻, peut être calculée avec l'Équation II.5.

$$m = P_{mol} \times (M_{UR} + D \times M_{Dopant}) \quad \text{Équation II.5}$$

Où m est la masse du film. M_{UR} la masse molaire d'une unité de répétition de PEDOT ou PPy (Masse du monomère – 2H) et M_{dopant} la masse molaire du dopant TFSI⁻.

Par insertion de l'Équation II.4. dans l'Équation II.5, le calcul du taux de dopage peut être ramené à l'expression suivante :

$$D = \frac{2 \times F \times m - Q_s \times M_{UR}}{Q_s \times M_{Dopant} - F \times m} \quad \text{Équation II.6}$$

La masse de PCE électrodéposée est déterminée à l'aide d'une micro-balance. Ainsi le taux de dopage est calculé à partir des deux films de PCE utilisés comme références (PEDOT-R et PPy-R). Le calcul est effectué avec pour hypothèse un rendement d'électropolymérisation de 100%.

Les taux de dopages calculés pour les deux PCE sont similaires, 0,20 et 0,21 pour le PEDOT et le PPy respectivement. Ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature pour des conditions de synthèses similaires²²⁵. Ces valeurs voisines nous permettront par la suite, de comparer les propriétés électrochimiques et électromécaniques des deux PCEs ainsi que leurs associations en tant qu'actionneurs.

II.5.2. Réponses électrochimiques des systèmes par voltamétrie cyclique

Afin d'étudier électrochimiquement les phénomènes se produisant dans les différents systèmes élaborés, des voltammétries cycliques sont réalisées à l'air dans un montage à deux électrodes (*cf. Figure II. 21*).

La Figure II.11 présente les réponses électrochimiques des différents actionneurs dans l'EMImTFSI à une vitesse de balayages de 50 mV.s⁻¹.

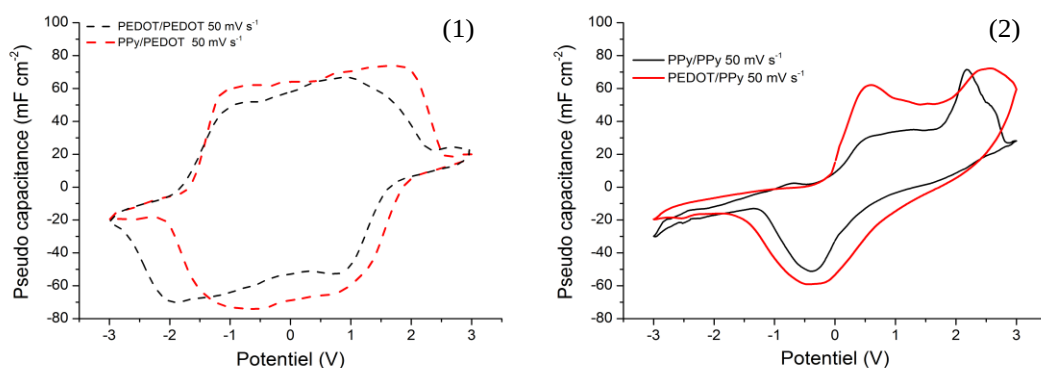


Figure II.11: Voltammogrammes cycliques des actionneurs dans l'électrolyte EMImTFSI. (1) PEDOT électrochimique sur différent substrats ($\pm 3V$). (2) PPy électrochimique sur différent substrats ($\pm 3V$). Vitesse de balayage = 50 mV.s^{-1} .

Sur une gamme de potentiel de $\pm 3V$, les voltammétries cycliques mettent en évidence des processus faradiques plus ou moins prononcés selon le PCE utilisé. Celles-ci sont représentatives de réaction d'oxydo-réduction au sein du PCE. Dans le cas où le PEDOT constitue l'électrode électrochimique (Figure II.11-1), la courbe montre deux pics d'oxydation à $-0,6$ et $0,6V$ et deux de réduction à $0,6$ et $-2V$ pour le PVdF/PEDOT/PEDOT. Pour la combinaison PVdF/PPy/PEDOT, la réponse électrochimique est relativement proche de celle décrite précédemment. La présence de ces deux pics indique une structure complexe du PEDOT où coexistent deux zones de PEDOT ayant des morphologies différentes^{226,227,228,229}. La diffusion des ions dans chacune de ces deux zones sera différente, engendrant de fait deux processus d'oxydation et de réduction. Il est à noter que dans le cas de la combinaison PPy-PEDOT, la réponse électrochimique du PPy obtenu par voie chimique est absente. Cela peut être expliqué par la faible concentration du PPy chimique en comparaison au PEDOT obtenu par voie électrochimique rendant sa détection par voltamétrie cyclique difficile.

Dans le cas où le PPy constitue l'électrode électrochimique, (Figure II.11-2). La réponse du système est plus prononcée avec des pic d'oxydation ($0,3V$) et de réduction ($-0,3V$) plus ou moins identifiés en comparaison à ceux du PEDOT. Le voltammogramme montre également un autre pic irréversible à un potentiel de $2,5V$ qui peut correspondre à la suroxydation du PPy, donc à sa dégradation. En effet, le PPy en comparaison au PEDOT possède un potentiel d'oxydation plus faible, donc une moindre stabilité à $2,5V$. Il sera nécessaire dans le cadre des caractérisations électromécaniques des actionneurs de minimiser le potentiel appliqué afin d'éviter la dégradation du PPy.

II.5.3 Caractérisations électromécaniques des actionneurs

Lorsqu'une différence de potentiel (ddp) est appliquée au-delà de 1V, tous les actionneurs élaborés présentent des déplacements relativement importants. La Figure II.12 illustre cette importante déflexion dans le cas des actionneurs PVdF/PPy/PPy dans LiTFSI/CP 1M. Cependant de telles déformations ne sont pas correctement mesurées par le capteur laser. Dans le but de rester dans la gamme de mesure tolérée par le capteur laser, les déplacements sont minimisés par l'application d'un créneau de potentiel inférieur ou égal à 1V.

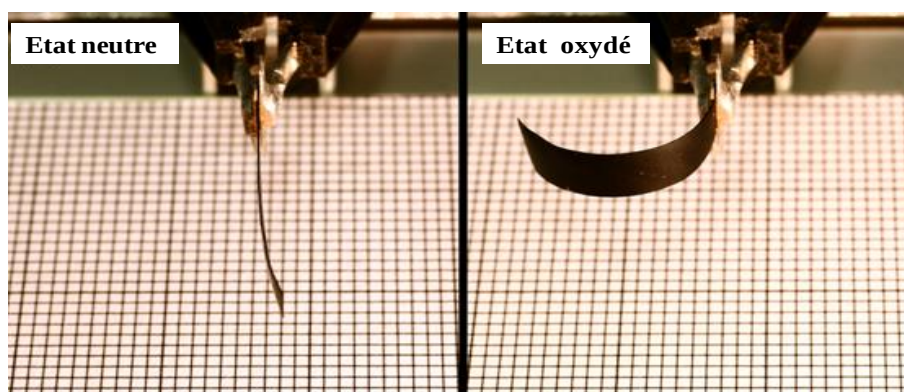


Figure II.12: Déflexion des actionneurs PVdF/PPy/PPy (électrolyte LiTFSI dans CP 1M) sous un créneau de potentiel appliqué de 1V.

II.5.3.1. Réponse à un créneau de potentiel

Les actionneurs sont soumis à différentes ddp comprises entre 0,2 et 1V, à une fréquence fixe de 0,05Hz. La réponse mécanique est représentée par la mesure de la déformation en fonction du temps. Les résultats obtenus sont reportés sur les Figure II.13 et Figure II.15 pour les deux électrolytes LiTFSI/CP 1M et EMImTFSI respectivement.

Dans le cas du LiTFSI/CP (Figure II.13), l'application d'une ddp conduit à un premier régime transitoire, où une augmentation de la déformation est observée jusqu'à atteindre une valeur maximale. La valeur de la déformation atteint ensuite un plateau représentatif d'une stabilisation du déplacement. Dans le cas des actionneurs PVdF/PEDOT/PEDOT et PVdF/PPy/PEDOT (Figure II.13-c et d respectivement) l'augmentation de la déformation est caractérisée par un régime transitoire très rapide de 2 secondes pour les deux actionneurs. Alors que dans le cas des actionneurs PVdF/PPy/PPy et PVdF/PEDOT/PPy (Figure II.13-a et b respectivement) celui-ci est plus long. D'autre part, les actionneurs dont les électrodes principales sont à base de PPy (PVdF/PCE/PPy) en comparaison à ceux dont les électrodes principales sont en PEDOT (PVdF/PCE/PEDOT), présentent des déformations trois fois supérieures ($\geq 3\%$ et $\leq 1\%$ pour le PVdF/PCE/PPy et PVdF/PCE/PEDOT respectivement).

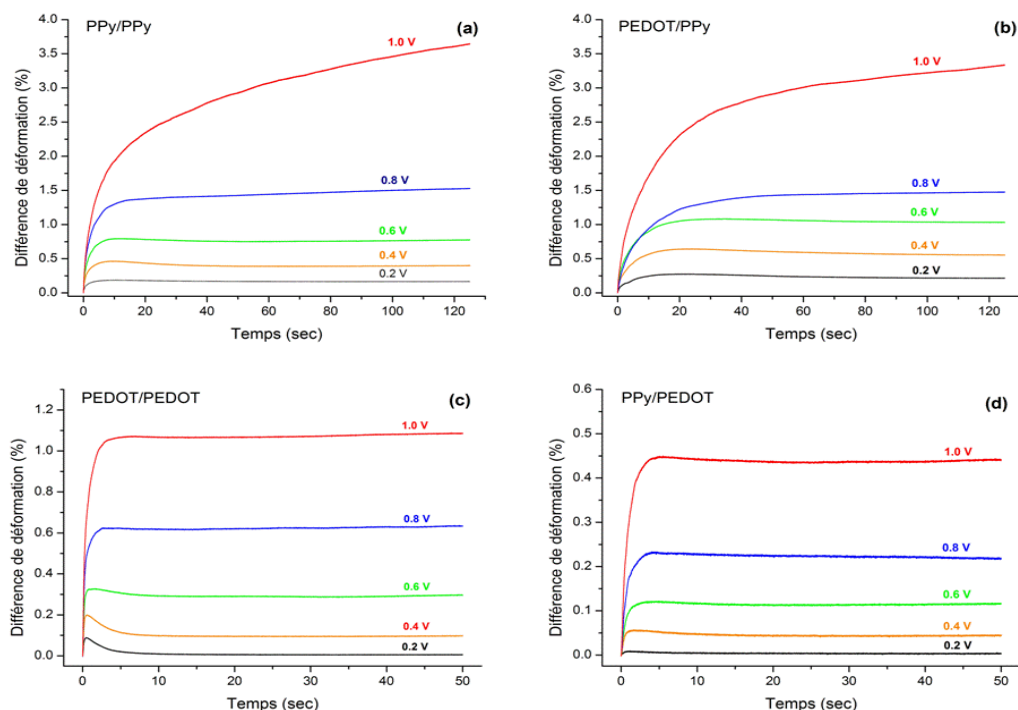


Figure II.13: Réponse à un créneau de potentiel de 0,2 à 1V dans le LiTFSI/CP 1M. (a) : PPy/PPy. (b) : PEDOT/PPy. (c) : PEDOT/PEDOT. (d) : PPy/PEDOT.

Par ailleurs, lors de l'application d'une ddp positive, l'actionneur se déforme vers la contre-électrode (état réduit). Cela indique que l'électrode de PCE connectée à l'électrode de travail (état oxydée) voit son volume augmenter, alors que celle connectée à la contre-électrode se contracte (Figure II.14). L'oxydation conduit donc à une augmentation de volume de l'électrode de PCE ce qui permet de conclure que pendant le processus d'oxydoréduction du PCE, le mouvement ionique est gouverné par le déplacement de l'anion TFSI⁻. Bien qu'il ait été reporté dans la littérature que le coefficient de diffusion du cation Li⁺ est plus élevé que celui de l'anion TFSI⁻ dans le CP²³⁰ de nombreuses études font état que seul l'anion est mobile lors de l'actionnement. La forte solvation du cation Li⁺ par les molécules de CP entrave sa mobilité²⁰⁴.

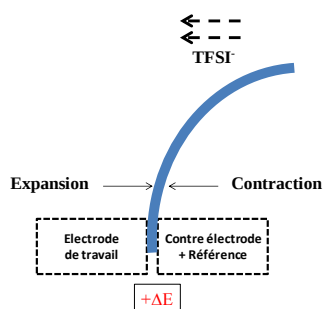


Figure II.14: Polarité de la différence de potentiel en circuit ouvert d'un actionneur en fonction du sens de la déformation gonflé à saturation de LiTFSI-CP 1M

Lorsque EMImTFSI est utilisé, les mêmes actionneurs présentent un comportement totalement différent (Figure II.15).

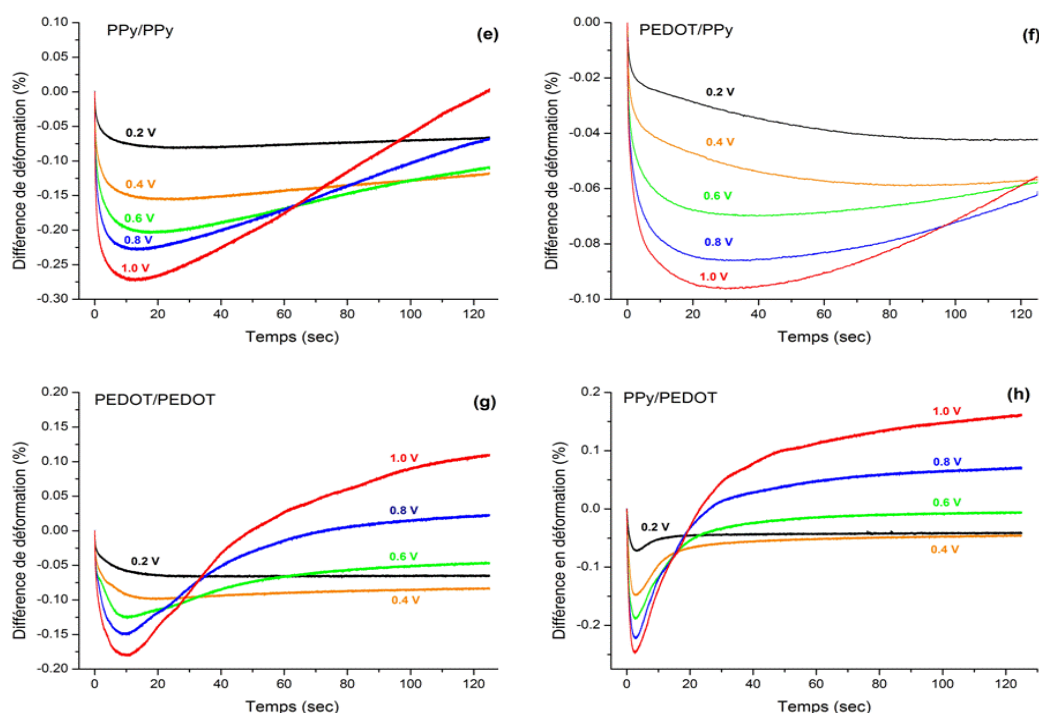


Figure II.15: Réponse à un créneau de potentiel de 0.2 à 1V dans EMImTFSI. (a) : PPy/PPy. (b) : PEDOT/PPy. (c) : PEDOT/PEDOT. (d) : PPy/PEDOT

Suite à une ddp positive, l'électrode de travail (électrode positive de PPy ou PEDOT), pour les quatre actionneurs (Figure II.15), se contracte brusquement. Cette contraction est d'autant plus prononcée que la ddp appliquée est plus grande. Ce sens de déformation indique que les cations EMI^+ sont expulsés de cette couche suite à son oxydation. La contraction de cette même électrode de PCE est ensuite suivie d'une large et lente expansion. Celle-ci est représentative du mouvement des anions TFSI $^-$ pénétrant lentement l'électrode de PCE, après une première expulsion des cations EMI^+ . De plus, il est important de noter que malgré une forte compétitivité entre les ions EMI^+ et TFSI $^-$, la déformation finale des actionneurs aux basses fréquences (0,005Hz) est essentiellement gouvernée par ce deuxième processus (insertion TFSI $^-$). La Figure II.16 illustre la déflexion observée pour un actionneur PVdF/PEDOT/PEDOT dans EMImTFSI.

Ces expériences ont été réalisées pour des créneaux de potentiels de 120 secondes où le phénomène d'inversion du sens de la flexion apparaît après environ 10 secondes. Le groupe de recherche de G.G. Wallace qui a travaillé parallèlement sur des dispositifs proches de ceux décrits dans cette étude, a observé dans le cas du EMImTFSI le même phénomène d'inversion

du sens de la flexion à basse fréquences²³¹. Il est à noter qu'au-delà d'une certaine fréquence seuil observée autour de 0,1Hz (qui correspond à une période de 10 secondes), le deuxième processus ionique (TFSI⁻) n'est plus observable. Ceci permet de conclure sur les points suivants :

- Pour des fréquences $\leq 0,1\text{Hz}$: l'oxydation du PCE est caractérisée par un mouvement compétitif entre les ions EMI^+ et TFSI^- , avec une prédominance de l'anion TFSI^- .
- Pour des fréquences $> 0,1\text{Hz}$: la migration des ions est gouvernée uniquement par les cations EMI^+ .

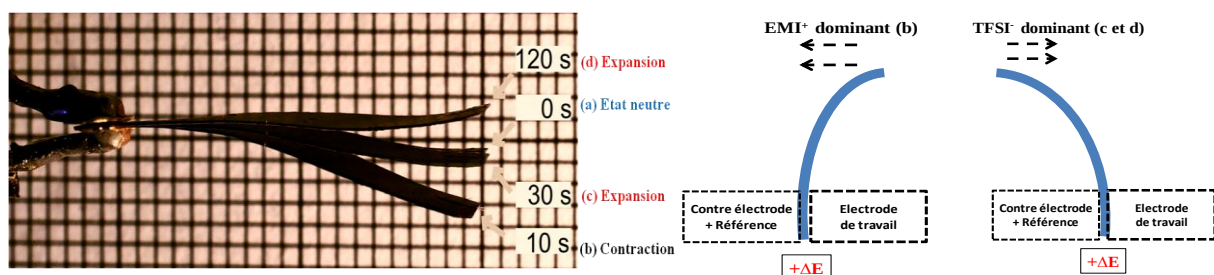


Figure II.16: Déflexion d'actionneur PVdF-PEDOT/PEDOT dans l'EMImTFSI après une sollicitation électrique de 1V à (a) $t=0$, (b) $t=10$, (c) $t=30$ et (d) 120 secondes. (Tension positive appliquée sur l'électrode inférieure (électrode de travail)).

Par ailleurs, toujours en présence de EMImTFSI, les déformations observées sont significativement plus faibles que celles mesurées en présence de LiTFSI/CP. Cette différence entre les deux électrolytes est due à plusieurs facteurs qu'on peut mentionner :

- le mouvement compétitif des ions EMI^+ et TFSI^- qui limite la valeur de la déformation
- une faible viscosité, ainsi qu'à un effet plastifiant apporté par le carbonate de propylène dans le cas LiTFSI/CP²³². De plus, une solvation importante des cations Li^+ par le CP, empêchant un éventuel mouvement de ces derniers peut s'avérer avantageux.
- un effet de la pression osmotique (en présence de CP) qui n'a pas lieu avec le EMImTFSI, peut améliorer la variation de volume mesurée.

II.5.3.2. Réponse dynamique de la déformation

Les réponses en déformation des actionneurs en fonction de la fréquence de sollicitation sont réalisées sous une ddp de 0,8V. Les différents résultats obtenus pour les deux électrolytes LiTFSI/CP et EMImTFSI sont représentés sur la Figure II.17 (a) et (b) respectivement.

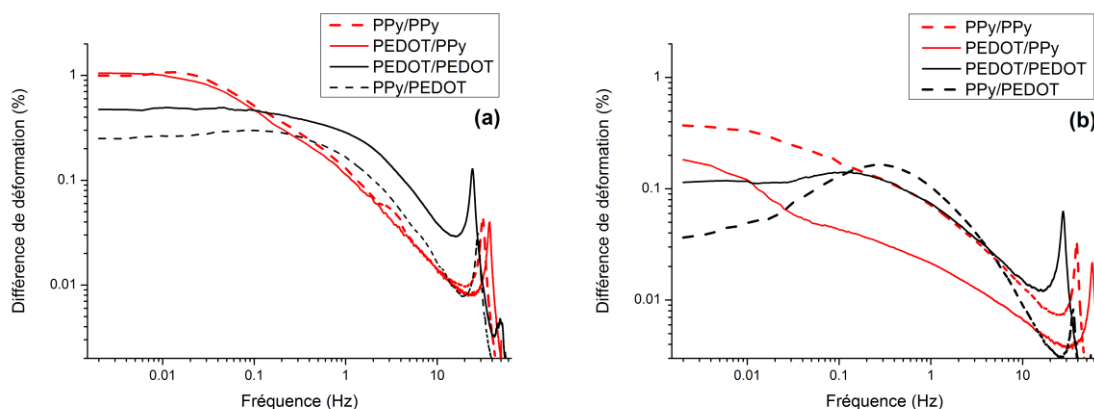


Figure II.17: Réponse dynamique de la différence de déformation sous un ddp de $\pm 0.8V$. (a) : dans LiTFSI/CP 1M et (b) : dans EMImTFSI.

Dans le cas du LiTFSI/CP (Figure II.17-a), la déformation semble être principalement dépendante de l'électrode électrochimique principale. Pour les actionneurs à base de PPy (PVdF/PCE/PPy), le maximum de déformation est obtenu aux basses fréquences avec des valeurs de l'ordre de 1% à 0,01Hz. Ces valeurs de déformation sont plus élevées que celles des actionneurs PVdF/PCE/PEDOT. En effet ces actionneurs présentent des déformations de 0,5% (PEDOT/PEDOT) et 0,25% (PPy/PEDOT) à 0,01 Hz. Au-delà de 1Hz les actionneurs à base de PEDOT présentent des déformations plus élevées en comparaison à celles obtenues avec les actionneurs à base de PPy.

Ces résultats peuvent être expliqués d'une part par les propriétés intrinsèques des PCEs et d'autre part par la porosité des électrodes obtenues par voie électrochimique. Lorsque l'actionneur est sollicité à des fréquences élevées, le transfert ionique est plus rapide dans une structure poreuse telle que l'électrode de PEDOT, que dans celle de PPy qui est beaucoup plus dense. De plus, le PEDOT présente une conductivité électronique plus élevée (*cf. Tableau II.5*), conférant à l'actionneur un meilleur temps de réponse. Ainsi, pour des fréquences de sollicitations supérieures à 1 Hz, les actionneurs à base de PEDOT présentent des déformations plus importantes que ceux à base de PPy. Pour des faibles vitesses d'actionnement, la sollicitation électrique est suffisamment lente pour que la porosité et la conductivité électronique du PCE ne soient plus des facteurs discriminants. Seules les propriétés de variation de volume lors des réactions redox semblent prédominer pour ces faibles fréquences. Comme observé dans le cas des réponses mécaniques aux créneaux de potentiel (*cf. § II.5.3.1*), les actionneurs du type PVdF/PCE/PPy génèrent des déformations plus importantes que ceux du type PVdF/PCE/PEDOT. Il n'est donc pas étonnant de

retrouver des résultats similaires aux basses fréquences de sollicitation lors des tests en mode dynamique.

Dans le cas du EMImTFSI (Figure II.17-b), les déformations générées sont inférieures à celles obtenues dans le LiTFSI/CP mais la variation de la déformation en fonction de la fréquence suit les mêmes tendances qu'avec EMImTFSI. Aux basses fréquences, les actionneurs à base de PPy présentent des déformations supérieures à celles des actionneurs à base de PEDOT, et inversement aux fréquences supérieures à 1Hz. Outre les propriétés intrinsèques du PEDOT ainsi que sa structure poreuse qui confèrent à l'actionneur un meilleur temps de réponse, on peut mentionner le rôle du mouvement compétitif entre les ions EMI^+ et TFSI intervenant aux basses fréquences. En effet, la disparition de ce phénomène d'inversion, lorsque la fréquence augmente, conduit à une prédominance d'un seul ion mobile, ici le cation EMI^+ , ce qui peut favoriser la génération de plus grandes déformations.

Pour les deux types d'électrolytes, les fréquences de résonance mécanique sont relevées dans l'ordre croissant suivant (PEDOT/PEDOT < PPy/PEDOT < PPy/PPy < PEDOT/PPy). Les plus basses sont observées pour les actionneurs PEDOT/PEDOT, avec 24Hz dans le LiTFSI/CP (et 28Hz dans EMImTFSI). Quant aux plus élevées, elles sont relevées pour la combinaison PEDOT/PPy, avec 38Hz dans le LiTFSI/CP (et 57Hz dans EMImTFSI). Théoriquement, pour des poutres de longueurs L identiques, la fréquence de résonance de l'actionneur est directement proportionnelle à son épaisseur²³³. Cela signifie qu'un actionneur présentant une épaisseur plus importante, devrait impliquer une fréquence de résonance plus élevée. Ce résultat est bien observé pour les trois premières combinaisons (PEDOT/PEDOT, PPy/PEDOT, PPy/PPy) mais pas pour le PEDOT/PPy. Les quatre combinaisons d'actionneurs présentant des propriétés différentes en termes d'épaisseur, de morphologie et de réponses électromécaniques et vue la multitude des paramètres pouvant affecter la fréquence de résonance (rigidité, masse volumique, épaisseur, longueur...), il est difficile d'expliquer la différence relevée dans le cas du PEDOT/PPy. Des études complémentaires seraient nécessaires afin de pouvoir expliquer ce phénomène. Par exemple, la mesure de la rigidité de chaque actionneur, pourrait mettre en évidence une dépendance avec la fréquence de résonance.

En comparant les différentes allures de la déformation, on peut noter que les actionneurs imprégnés de EMImTFSI présentent tous un décalage de la fréquence de résonance mécanique moyenne de +9,5Hz vers des fréquences plus élevées, indiquant ainsi une rigidité

plus importante des actionneurs dans le cas de EMImTFSI. Cela est dû essentiellement à la faible viscosité du LiTFSI/CP par-rapport à celle de EMImTFSI ainsi qu'à l'effet plastifiant amené par le carbonate de propylène.

II.5.3.3. Mesure dynamique de la force bloquante

Les forces bloquantes générées par les actionneurs sont déterminées pour l'application d'une consigne de $\pm 0,8V$ sur une gamme de fréquences comprises entre 0,001 et 65Hz. L'évolution des forces en fonction de la fréquence de sollicitation dans les deux électrolytes LiTFSI/CP et EMImTFSI est reportée sur la Figure II.18.

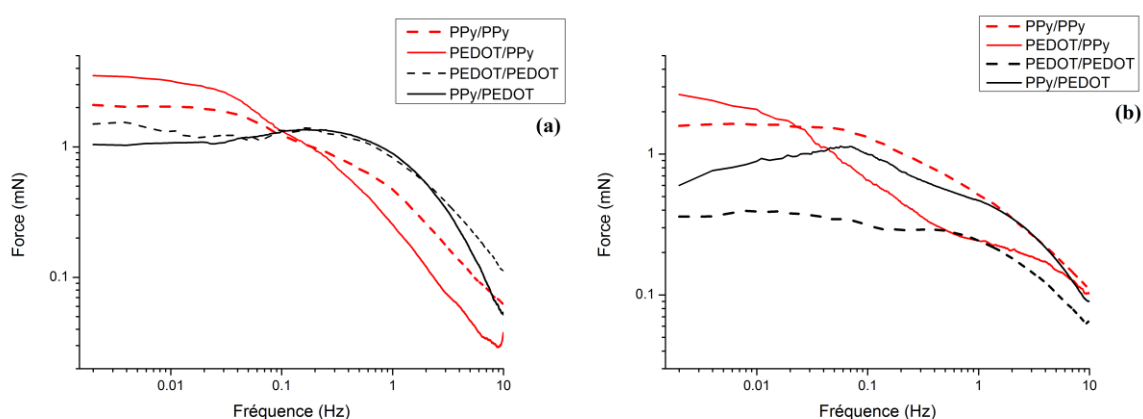


Figure II.18: Mesure dynamique des forces bloquantes des actionneurs sous un ddp de $\pm 0.8V$. (a) : dans LiTFSI/CP 1M et (b) : dans EMImTFSI.

D'une manière analogue aux mesures dynamiques de déformation, les actionneurs PVdF/PCE/PPy semblent générer des forces plus élevées pour des basses fréquences de sollicitation. À 0,002Hz, la combinaison PEDOT/PPy présente des forces maximales de 3,5mN dans LiTFSI/CP et 2,7mN dans EMImTFSI. Quant aux actionneurs à base de PVdF/PCE/PEDOT, les forces sont relativement plus faibles (entre 0,5 et 1,5 mN pour les deux électrolytes respectivement). De façon inverse, au-delà de 1Hz, les actionneurs à base de PEDOT présentent des forces plus importantes que ceux à base de PPy. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la déformation des actionneurs en fonction de la fréquence de sollicitation.

II.5.3.4. Conclusion

Les différentes caractérisations (morphologie, conductivité électronique, déformation, etc) des actionneurs à base de PPy et de PEDOT (utilisés séparément ou en combinaison) ont permis de comparer pour la première fois, de manière systématique, les performances de ces PCEs en tant que polymère électroactif pour l'actionnement. Ceci a permis de conclure :

- i) Si des actionneurs à base de PCE présentant une grande vitesse de réponse sont requis ($>1\text{Hz}$), il sera préférable d'utiliser le PEDOT comme couche active. En effet, le PEDOT présentant une structure poreuse et une conductivité électronique élevée, permet un échange d'ions plus rapide et donc autorise des vitesses d'actionnement plus élevées. Dans le cas où une membrane poreuse est utilisée en tant que PSE, une fine de couche de PPy peut être ajoutée car elle permet de faire croître le PEDOT à l'extérieur de la membrane et ainsi augmenter l'activité redox du PCE.
- ii) Si des déformations et des forces générées sont désirées ($<1\text{Hz}$), le PPy est sans doute un candidat de choix. La structure compacte du PPy ralentit certainement la mobilité des ions, néanmoins, une fois incorporés, ces derniers génèrent une plus grande déformation. L'apport du PEDOT chimique sous l'électrode de PPy permet d'améliorer la conductivité électronique de l'électrode, ce qui améliore la réponse du système.
- iii) Quant au choix de l'électrolyte, les performances de l'actionneur (déformation, force, etc) sont significativement plus élevées lorsque le LiTFSI/CP est utilisé. Cependant ces actionneurs peuvent présenter une durée de vie limitée à cause de l'évaporation du CP. L'utilisation de EMImTFSI, composé non-volatile et stable thermiquement et électrochimiquement permet de résoudre ce problème. Cependant, dans cette étude l'incorporation du liquide ionique EMImTFSI pénalise sensiblement les performances électromécaniques des actionneurs à basses fréquences en raison d'une forte compétitivité entre les ions EMI^+ et TFSI $^-$ dans le mécanisme d'actionnement.

III. Conclusion du chapitre 2

La synthèse et la caractérisation d'actionneurs tricouches « tout polymère » à base de PPy et de PEDOT, utilisés séparément ou en combinaison sur un même polymère support d'électrolyte (PSE) le PVdF, ont été présentées pour la première fois.

Dans une première étape, la membrane poreuse (Millipore®) de 110µm d'épaisseur a pu être rendue conductrice par une fine couche de PCE (PPy ou PEDOT) via une synthèse chimique à la surface. Cette première couche chimique joue ensuite le rôle d'électrode conductrice, nécessaire au dépôt électrochimique d'une couche plus épaisse de PCE (PPy ou PEDOT). En combinant les deux synthèses chimique et électrochimique, quatre associations de PCEs ont été réalisées (PPy-PPy, PPy-PEDOT, PEDOT-PEDOT et PEDOT-PPy). L'étude de la morphologie des différents matériaux a mis en évidence que la localisation du PCE électrochimique dans l'épaisseur de la membrane est conditionnée par la première couche chimique de PCE. Une électrode de PEDOT chimique conduit à une forte interpénétration du PCE dans la membrane lors de l'électropolymérisation, alors que dans le cas du PPy chimique, celle-ci conduit à un PCE principalement localisé à l'extérieure du PSE. Les actionneurs élaborés ont pu ensuite être testés et caractérisés dans deux électrolytes différents, le LiTFSI/CP 1M et le liquide ionique EMImTFSI. Ils ont montré leur capacité à générer des déformations en flexion supérieures à 3% et des forces de l'ordre du mN, sous des faibles tensions d'activation ($\leq 1V$). Après une étude comparative des propriétés d'actionnement, il est judicieux de conclure que chaque actionneur à base de PEDOT et/ou PPy semble exceller dans certaines propriétés au détriment d'autres (déformation, force, vitesse...etc). Par conséquent, le choix approprié de l'un ou l'autre pour l'élaboration d'un actionneur à base de PCE fonctionnant à l'air libre, va dépendre de l'application visée, des propriétés attendues et des conditions d'utilisation.

Comme énoncé au début de ce manuscrit, un des objectifs de ce travail de thèse est de réaliser des microactionneurs à base de PCEs, fonctionnant à haute vitesse. En conséquence, les résultats présentés dans ce chapitre, nous ont conforté dans le choix du PEDOT en tant que polymère électroactif. En effet, le PEDOT présente les caractéristiques les plus adéquates (temps de réponse, conductivité électronique...etc) pour l'application envisagée.

IV. Méthodes expérimentales

Les actionneurs à base de polymères conducteurs étudiés dans cette étude se présentent sous la forme d'un film tricouche composé d'une membrane conductrice ionique (PVdF) prise en sandwich entre deux couches électroactives constituées de PCE : PEDOT, PPy ou encore en combinaison PEDOT-PPy. Les méthodes expérimentales ainsi que les différents dispositifs de caractérisations seront brièvement décrits dans cette partie.

IV.1 Membrane poly (fluorure de vinylidène) PVdF (Millipore®)

Le poly (fluorure de vinylidène) (PVdF) (Millipore) est une membrane microporeuse qui est usuellement utilisée comme membrane de filtration (Millipore®). Elle présente une structure microporeuse (porosité 70%) avec des tailles de pores de $0,1\mu\text{m}$ et une épaisseur de $110\mu\text{m}$.

IV.2. Élaboration des actionneurs à base de PCE

IV.2.1 Synthèse chimique oxydative des PCE

Dans un premier temps, la membrane PVdF est imprégnée du monomère (Py ou EDOT). Celle-ci est ensuite immergée pendant un temps défini dans une solution aqueuse oxydante de persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) de concentration $0,075\text{M}$ pour le Py, et de chlorure de Fer III (FeCl_3) de concentration $1,5\text{ mol.L}^{-1}$ pour l'EDOT. Lors de cette étape, le PPy (ou PEDOT) sont obtenus par polymérisation oxydative d'une manière symétrique et simultanée sur les deux faces de la membrane PVdF selon les réactions présentées dans le chapitre 1 (cf. Figures I-5). La procédure de polymérisation chimique du PCE est illustrée dans la Figure II.19.

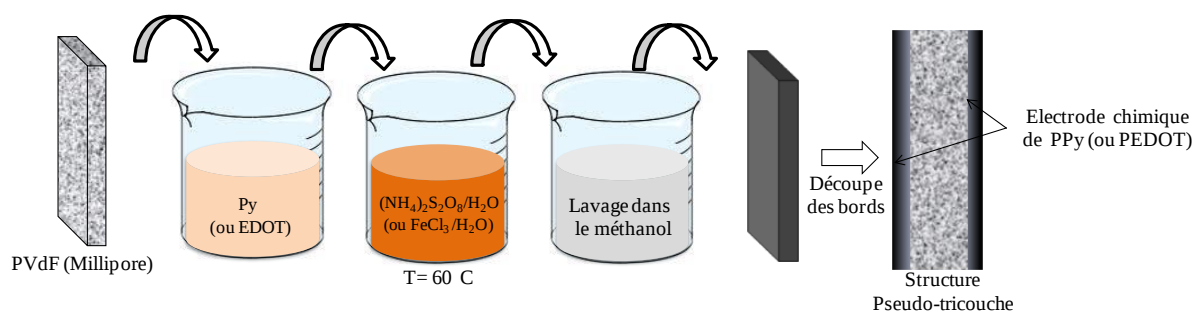


Figure II.19: Polymérisation chimique oxydative du PCE (PPy ou PEDOT) sur membrane PVdF

Après polymérisation, les matériaux conducteurs ainsi élaborés sont lavés plusieurs fois dans le méthanol jusqu'à élimination totale de l'excès en oxydant et en monomères. Enfin, après

avoir coupé les côtés (bords), les matériaux sont séchés sous vide pendant approximativement 1 heure.

IV.2.2. Synthèse électrochimique des PCE sur la membrane PVdF

Le PPy (ou PEDOT) sont déposés symétriquement sur les deux faces de la membrane PVdF, utilisant les dépôts chimiques de PCE comme électrode de travail (anode) lors de l'étape d'électropolymérisation. Un système à deux électrodes est utilisé pour la polymérisation électrochimique (Figure II.20). La solution électrochimique est préparée à température ambiante dans le carbonate de propylène (CP), comprenant 0,2M de monomère (Py ou EDOT), 0,2M de LITFSI et 2% (vol) d'H₂O afin de faciliter le transport des protons à l'écart de l'électrode de travail. L'électropolymérisation est réalisée selon le mode galvanostatique (courant constant), avec une densité de courant de 0,1 mA.cm⁻² et une charge électrochimique totale consommée de 2 C.cm⁻², pendant 20000 secondes à une température de -31,5 ± 1,5 °C. Dans un premier temps, les monomères sont oxydés, puis forment progressivement le dépôt de polymère sur l'électrode de travail (PVdF/PCE obtenu par voie chimique). La quantité déposée de PCE lors de l'électropolymérisation est contrôlée par la charge électrique totale consommée qui dépend de la densité de courant et du temps de synthèse. Après polymérisation, les différents matériaux conducteurs sont lavés plusieurs fois dans le méthanol puis séchés sous vide pendant 1 heure et découpés sous forme rectangulaire (20 X 4 mm²). Le choix de l'approche électrochimique nous permet d'avoir un contrôle aisé des paramètres de synthèse (charge électrochimique consommée), et par conséquent, un contrôle des propriétés souhaitées du PCE, ainsi qu'une bonne reproductibilité des résultats.

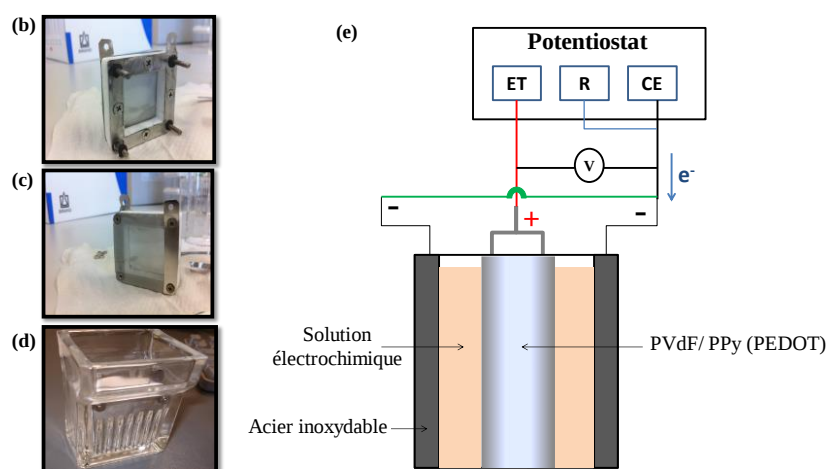


Figure II.20: Schémas représentatifs de la cellule électrochimique à deux électrodes. (a) Mise en forme de la cellule. (b) Vue intérieure de la cellule (c) Vue extérieure de la cellule (d) : Enceinte en verre contenant la solution électrolytique et (e) montage expérimental pour l'électropolymérisation.

IV.3. Caractérisations des polymères conducteurs électroniques

IV.3.1. Voltamétrie cyclique

Afin d'étudier les phénomènes électrochimiques intervenant dans les différents systèmes élaborés, des voltammétries cycliques à différentes vitesses de balayages sont réalisées (50 et 200 mV.S^{-1}). Un montage à deux électrodes est utilisé, dans lequel les deux couches actives de l'actionneur représentent les deux électrodes : la première sera considérée comme l'électrode de travail et la seconde comme la contre électrode. Dans un tel système à deux électrodes, l'électrode de référence est connectée à la contre électrode. Le montage est illustré dans la Figure II. 21. Afin d'éviter l'évaporation du solvant de l'électrolyte durant l'étude, les mesures électrochimiques sont réalisées en présence du liquide ionique EMImTFSI.

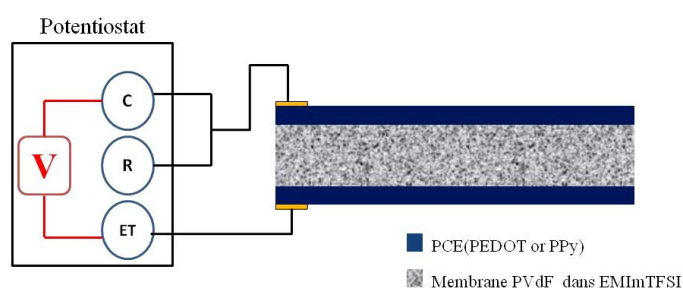


Figure II. 21: Exemple d'un montage pour une Voltamétrie cyclique réalisée à l'air en deux électrodes

IV.3.2. Microscopie électronique à balayage couplée à de la microanalyse chimique par spectroscopie X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode expérimentale d'observation directe de la morphologie des matériaux. Les différentes observations ont été réalisées au moyen d'un SEM «Hitachi TM3000» (tension d'accélération=15kV). La cartographie de l'élément soufre présent dans l'épaisseur des échantillons est effectuée à l'aide d'un microanalyseur chimique par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) «SwiftED 3000» (tension d'accélération=15kV) couplé au SEM TM3000.

IV.4. Caractérisations électromécaniques des actionneurs

IV.4.1 Dispositif expérimental

Les matériaux préalablement découpés sous forme rectangulaire sont pincés entre deux contacts électriques en or. Les actionneurs sont donc considérés comme étant des poutres encastrées-libres, (longueur libre=18mm, largeur=4mm). Le déplacement libre est ainsi

mesuré à 5 mm de l'encastrement à l'aide d'un capteur laser dont la résolution théorique est de l'ordre du micromètre et dont la fréquence d'acquisition est de 1000 Hz (Figure II.22).

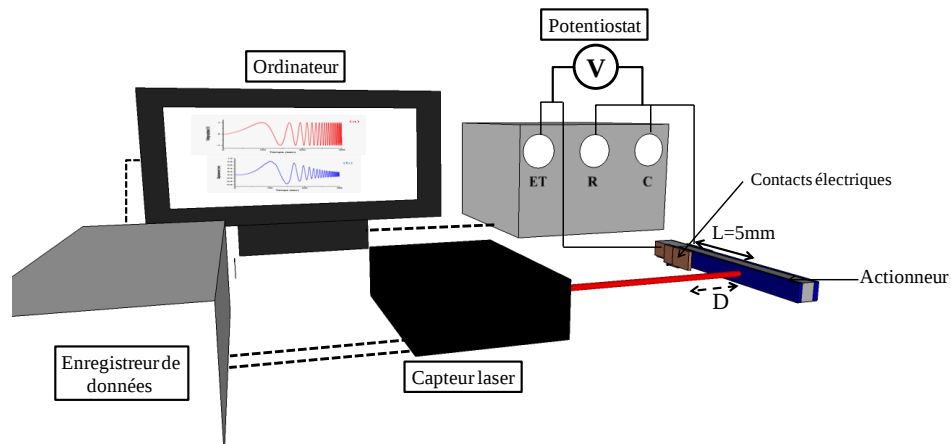


Figure II.22: Schéma du banc d'étude de la déformation libre des actionneurs ; mesures à l'air libre

IV.4.2. Déformation d'un actionneur tricouche

Le déplacement en flexion d'un actionneur peut être exprimé en terme de différence de déformation (%) entre les deux électrodes de polymères conducteurs, l'une étant totalement expansée et l'autre totalement contractée. Cette différence de déformation permet de quantifier précisément la capacité du PCE à changer de volume et est calculée à l'aide de l'équation II.7 proposées par Sugino et al.²³⁴ :

$$\varepsilon = 100 \times \frac{2 \times D \times h}{L^2 + D^2} \quad \text{Équation II.7}$$

Où D est le déplacement de l'actionneur de son état de repos à son état d'activation soit la moitié de l'amplitude de déplacement total, L est la longueur libre de l'actionneur jusqu'au point d'impact du laser (soit 5mm), ε est la différence de déformation en pourcent, et h est l'épaisseur de l'actionneur gonflé d'électrolyte (Figure II.23).

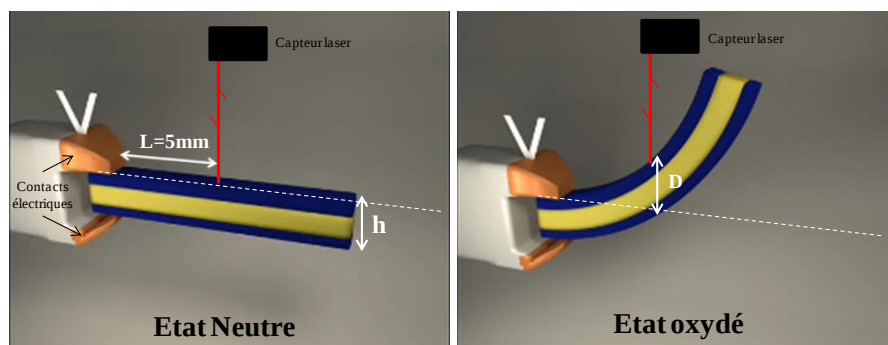


Figure II.23: Schéma type d'une mesure de déplacement libre des actionneurs ; mesures à l'air libre

IV.4.3. Réponse à un créneau de potentiel

Dans le but de minimiser les risques de distorsions ou encore d'asymétrie de déplacement, les réponses électromécaniques sont mesurées par l'application d'un signal carrée à deux périodes parfaitement alternées où la ddp sera appliquée dans les deux sens alternés $\pm \Delta E$. Chaque période inclut quatre étapes :

- la première étape débute par l'application d'un potentiel de 0V : les deux électrodes de PCE sont dans le même état initial.
- La seconde étape correspond à l'application d'un potentiel positif (ou négatif) compris entre 0,2 à 1V : L'électrode de travail de PCE est à l'état oxydé.
- La troisième étape et la quatrième correspondent à l'application successive d'un potentiel de 0V et d'un potentiel négatif (ou positif).

La réponse finale en déplacement à un créneau spécifique est obtenue ensuite en moyennant les réponses correspondantes à l'application des potentiels positifs et négatifs sur les deux périodes. Un exemple de cette mesure est représenté dans la Figure II.24, avec les réponses mécaniques et électriques enregistrées.

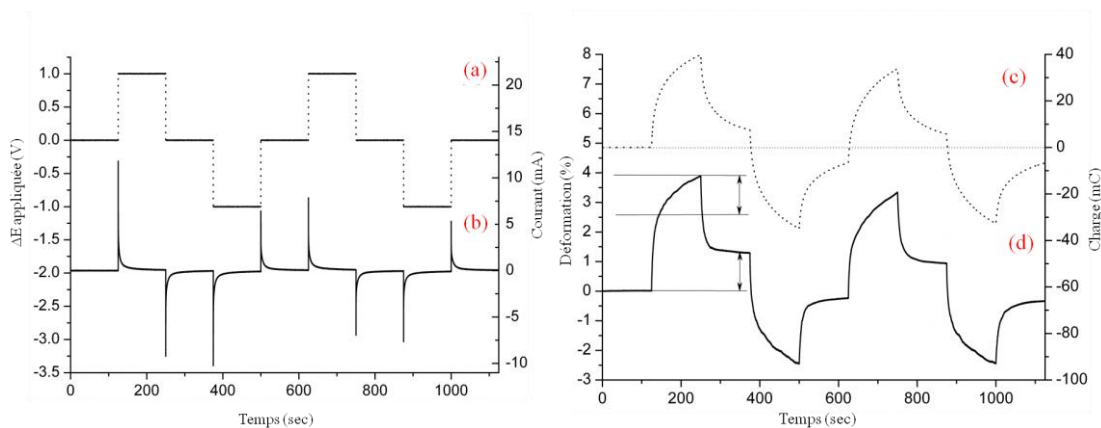


Figure II.24: Mesure type d'une réponse mécanique sous une sollicitation électrique d'actionneurs PPy/PPy (électrolyte LiTFSI/PC). (a) : Différence de potentiel appliqué ($\pm 1V$), (b) : Réponse en courant, (c) : réponse mécanique en déformation et (d) : Charge électrochimique

IV.4.4. Réponse dynamique en fréquence de la déformation

Une des approches pour la caractérisation du comportement dynamique des systèmes est la réponse mécanique de l'actionneur en fréquence. Afin d'étudier la réponse dynamique des différents actionneurs, un balayage à signal sinusoïdal logarithmique est utilisé. Le signal pseudopériodique d'une amplitude de $\pm 0,8V$ est appliqué sur une large gamme de fréquences comprise entre 0,001 et 65 Hz. À partir du signal en déplacement, les réponses mécaniques

(différences de déformation) des actionneurs en fonction des fréquences de sollicitation sont ensuite extraites. Cette technique actuellement utilisée par l'Université de Tartu a été développée par l'équipe d'Alici et de Spinks à l'Université de Wollongong²³⁵. Un exemple de la mesure dynamique est représenté dans la Figure II.25.

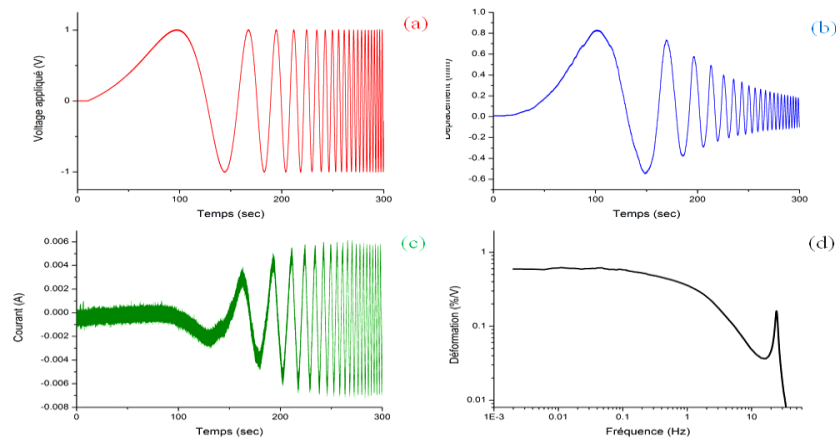


Figure II.25: Réponse dynamique d'actionneur PEDOT/PEDOT (électrolyte LiTFSI/PC) avec un balayage à signal sinusoïdal logarithmique sur une gamme de fréquences entre 0,001 et 65 Hz. (a) : Différence de potentiel appliqué (1V). (b) : Signal de sortie en déplacement (mm), (c) : signal de sortie en courant (A) et (d) : différence de déformation calculée.

IV.4.5. Réponse dynamique en fréquence de la force bloquante

La force bloquante correspond à la force maximale développée par l'échantillon (déplacement nul). Dans cette étude les mesures de force sont réalisées à 5 mm du point d'encastrement de l'actionneur à l'aide d'un capteur de force. Un schéma du dispositif expérimental utilisé pour cette mesure est représenté dans la Figure II.26. De façon analogue aux mesures de réponses dynamiques en fréquence, le même type de signal pseudopériodique modulé autour de 0,8V sur une gamme de fréquences entre 0,001 et 65 Hz est utilisé. Les résultats obtenus de forces bloquantes seront représentés en fonction de la fréquence de sollicitation.

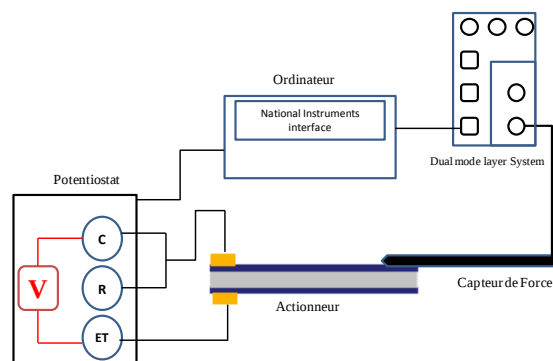


Figure II.26: Schéma du banc de mesure de force bloquante des actionneurs (La force F s'exprime par l'équation $F = m \cdot g$ avec m et g correspondant respectivement au poids et à l'accélération de la pesanteur soit $9,81 \text{ m/s}^2$).

V. Références bibliographique

- [190] Y. Wu, G. Alici, G.M. Spinks, G.G. Wallace, *Synthetic Metals*, 156, p.1017, 2006.
- [191] J.D. Madden, R.A. Cush, T.S. Kanigan, I.W. Hunter, *Synthetic Metals*, 113, p.185, 2000.
- [192] A.A Pud, *Synthetic metals*, 66(1), 1-18, (1994).
- [193] A. Kros, R.J Nolte, & N.A Sommerdijk. *Advanced Materials*, 14(23), 1779-1782, (2002).
- [194] X. Chen, K. Xing and O. Inganäs. *Chem. Mater.* 8 2439-43,1996.
- [195] F. Vidal , J.F Popp, C. Plesse, C. Chevrot and D. Teyssie. *J. Appl. Polym. Sci.* 90 13 3569-77,2003.
- [196] M.S Cho, H.J Seo, J.D Nam, H.R Choi, J.C Koo, K.G Song and Y. Lee. *Sensors Actuators B* 119 621-4,2006.
- [197] L.Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and J. Reynolds JR. *Adv. Mater.* 12 481-94,2000.
- [198] I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang and F. Jonas. *Chem. Phys.* 194 207-13,1995.
- [199] G. Heywang and F. Jonas. *Adv. Mater.* 4 116-18,1992.
- [200] U.Zainudeen U L, Careem M A and S. Skaarup 2008 *Sens. Actuators B* 134 467-70.
- [201] R. Temmer, I. Must, F. Kaasik, A. Aabloo and T. Tamm. *Sensors Actuators B* 166/167 411-8, 2012.
- [202] F. Vidal, C. Plesse, G. Palaprat, J. Jüger, J. Citerin, A. Kheddar, C. Chevrot and D. Teyssie. *Adv. Sci. Technol.* 61 8,2008.
- [203] C. Plesse, F. Vidal, H. Randriamahazaka, D. Teyssie and C. Chevrot. *Polymer* 46 7771, 2005.
- [204] Y.Kameda, Y. Umebayashi, M. Takeuchi, M.A Wahab, S. Fukuda, S. Ishiguro, M. Sasaki, Y. Amo and T. Usuki. *The Journal of Physical Chemistry B Letters* 111 6104-9, 2007.
- [205] S. Hara, T. Zama, W. Takashima and K. Kaneto. *Smart Mater. Struct.* 14 1501-10,2005.
- [206] S. John. *Modelling and Control of Conducting Polymer Actuators* .Ph.D. thesis, University of Wollongong, Australia, 2008.
- [207] P. Arora and Z. J. Zhang, *Chem. Rev*, 104, 4419, 2004.
- [208] J. Saunier, W. Gorecki, F. Alloin, and J. Y. Sanchez, *J. Phys. Chem. B*, 109, 2487, 2005.
- [209] I.V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghib, J.N. Harb, and D.R. Wheeler, *J. Power Sources*, 188, 592, 2009.
- [210] T. Nishida T, K. Nishikawa and Y. Fukunaka. *ECS Trans.* 6-18 1-14, 2008.
- [211] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A Susan and M. Watanabe *J. Phys. Chem. B* 109 6103-10,2005.
- [212] D. Karabelli. 2011. *Séparateurs macroporeux innovants à base de poly (fluorure de vinylidène) pour supercondensateurs* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [213] J. Cao, B. Zhu and Y. Xu. *J. Membr. Sci.* 281 446-53, 2006.
- [214] K.M. Abraham, M. Alamgir, D.K. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.* 142 683 (1995).
- [215] J.Y. Song, C.L. Cheng, Y.Y. Wang, C.C. Wan. *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1230.
- [216] A. Witkowski, M.S Freund, & A. Brajter-Toth. *Analytical chemistry*, 63(6), 622-626, 1991.
- [217] S. Hara, T. Zama, W. Takashima, & K. Kaneto. *Synthetic metals*, 156(2), 351-355,2006.
- [218] M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 713-714
- [219] M. Kaneko, K. Kaneto, *Polymer journal*, 33, p.104, 2001.
- [220] C. Plesse, PhD thesis, Université de Cergy-Pontoise, 2004.
- [221] U. Zainudeen , M.A Careem and S. Skaarup. *Sensors Actuators B* 134 467-70, 2008.
- [222] B. Gaihre, G. Alici, G.M Spinks and J.M Cairney. *Sens. Actuators A* 155 (2) 810–816, 2011.

-
- [223] P.M Dziewoński and M. Grzeszczuk. *J. Phys. Chem. B* 114 7158-71, 2010.
- [224] A.S Sarac, G. Sönmez, & F.C Cebeci. *Journal of applied electrochemistry*, 33(3-4), 295-301, 2003.
- [225] B. Garcia and D. Bélanger. *Synth. Met.* 98 135-41, 1998.
- [226] H. Randriamahazaka, C. Plesse, D. Teyssie, C. Chevrot, *Electrochemistry communications*, 5, p.613, 2003.
- [227] H. Randriamahazaka, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, *Electrochimica Acta*, 50, p.1515, 2005.
- [228] H. Randriamahazaka, C. Plesse, D. Teyssie, C. Chevrot, *Electrochimica Acta*, 50, p.4222, 2005.
- [229] H. Randriamahazaka, C. Pesse, D. Teyssie, C. Chevrot, *Electrochemistry communications*, 6, p.299,2004.
- [230] P.M Dziewoński and M. Grzeszczuk. *J. Phys. Chem. B* 114 7158-71, 2010.
- [231] B. Gaihre, S. Ashraf, G.M Spinks, P.C Innis, & G.G Wallace. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012.
- [232] J. Isidorsson , M. Strømme, R. Gåhlin, G.A Niklasson and C.G Granqvist. *Solid State Communications* 99 109-11, 1996.
- [233] R.D. Blevins, Formulas for natural frequency and mode shape, *Van Nostrand Reinhold Company*, pp. 108, (1978).
- [234] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai and K. Asaka. *Sens. Actuators B* 141-1 179-86, 2009.
- [235] S. John, G. Alici and C. Cook. *Proc. SPIE, Electroactive Polymer Actuators and Devices* vol 6927, ed Y Bar-Cohen, 2008.

Chapitre 3 : Fabrication de microactionneurs à base de RIPv conducteurs

I. Introduction

Le domaine des microsystèmes électromécaniques (MEMS) est aujourd'hui à la recherche de nouveaux actionneurs combinant vitesse, flexibilité, faible tension d'utilisation et grandes déformations. Ces caractéristiques sont en effet d'un intérêt majeur dans diverses applications microsystèmes telles que la micro-robotique (Micromanipulateur, micropoutre actionnable...), la microfluidique (valves artificielles...), la biologie cellulaire (laboratoire sur puce...) ou encore les domaines de l'optoélectronique, de l'électronique flexible et des nanosystèmes.

Parmi les différentes technologies d'actionnement existantes, chacune présente des avantages et inconvénients spécifiques les rendant adaptées pour certaines applications et inadaptées pour d'autres. Par exemple, si les technologies d'actionnement « classiques » (moteurs électriques, pistons pneumatiques,...) sont aujourd'hui parfaitement maîtrisées, elles sont totalement inutilisables dans le domaine des MEMS du fait de limitations insurmontables : nature rigide et/ou du nombre de pièces complexes limitant leur miniaturisation. Quant aux actionneurs piézoélectriques, si ils sont bien maîtrisés d'un point de vue technologique, miniaturisables et présentant des réponses très rapides ($> \text{kHz}$), ils sont en revanche rigides et cassants et présentent des déformations de très faibles amplitudes et nécessitent souvent une tension d'actionnement élevée ($> 100 \text{V}$).

Les polymères électroactifs (EAPs) sont une des technologies alternatives proposées dans la littérature pour le développement de microactionneurs. Des actionneurs à base d'élastomères diélectriques (famille des EAPs électroniques)^{236,237} ou à base de Polymères Conducteurs Electroniques (PCE) (famille des EAPs ioniques) ont ainsi été miniaturisés et utilisés en tant que MEMS comme vu dans le chapitre 1. Si les premiers présentent des temps de réponse très courts et de grandes déformations, leur tension d'actionnement (champ électrique $\approx 100 \text{kV/m}$) peut s'avérer problématique dans de nombreuses applications. Les seconds combinent également un grand nombre d'avantages (de grandes amplitudes de déformation, la flexibilité, un faible poids) et requièrent de faibles tensions de fonctionnement ($\leq 5 \text{V}$). Comme souligné dans le chapitre bibliographique, la microfabrication d'actionneurs à base de PCEs a déjà été décrite de manière approfondie par E. Smela²³⁸, T. Otero²³⁹, et E. Jager²⁴⁰. Ils ont démontré au cours de leurs différents travaux la possibilité d'élaborer des microactionneurs bicouches fonctionnant en flexion à partir de Polyaniline, de Polythiophènes, ou encore de Polypyrrole. La principale limitation de ces systèmes semble correspondre à la nature ionique de l'actionnement. Premièrement ils ne fonctionnent qu'immergés dans une solution

électrolytique contenant les ions nécessaires au processus d'oxydoréduction du PCE (responsable de l'actionnement). Deuxièmement, la diffusion des ions étant le facteur limitant de ces actionneurs, leur vitesse de réponse reste généralement faible ($<1\text{Hz}$). Ainsi comme pour chaque type d'actionnement, ces inconvénients les rendent non appropriés pour certaines utilisations.

Récemment, des microactionneurs à base de PCE sous forme de tricouche ont été décrits par l'Université de Wollongong (Australie)²⁴¹ et par le LPPI/IEMN²⁴². Cette architecture a permis pour la première fois leur fonctionnement à l'air libre. Schématiquement, ces systèmes sont constitués de deux couches de PCE réparties de part et d'autre d'un polymère support d'électrolyte (PSE) jouant principalement le rôle de "réservoir" d'ions nécessaires au processus d'actionnement. Le dimensionnement de ces microactionneurs est ensuite réalisé soit par ablation laser²⁴¹ soit par photolithographie/gravure ionique réactive (LPPI/IEMN)²⁴² conduisant à des micropoutres de $800*220*155\mu\text{m}^3$ et de $900*300*20\mu\text{m}^3$ respectivement.

L'obtention de microactionneurs tricouches de fine épaisseur a également une incidence sur les vitesses d'actionnement. En effet, le temps de réponse des actionneurs tricouches est déterminée par la vitesse de diffusion des ions et par la distance de diffusion entre les deux électrodes de PCE²⁴³. Par conséquent, une amélioration des vitesses d'actionnement peut être obtenue en élaborant des PSEs avec une conductivité ionique élevée et/ou en minimisant la distance de diffusion entre les deux électrodes en diminuant l'épaisseur du PSE²⁴⁴. Le PSE joue donc un rôle majeur dans ces dispositifs électro-chémo-mécaniques. En effet, il doit présenter à la fois de bonnes propriétés mécaniques pour permettre une réduction d'épaisseur satisfaisante tout en gardant une conductivité ionique élevée.

Dans ce contexte, les Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIPs) représentent une alternative prometteuse pour la synthèse de PSE. En effet, un des intérêts de ce type d'architecture réside dans sa capacité à associer dans un même matériau une conductivité ionique et des propriétés mécaniques intéressantes.

Au cours de travaux précédents au sein du LPPI, des RIPs d'une épaisseur de $12\mu\text{m}$ ont été préparés à l'aide d'une presse chauffante¹⁵¹. Le matériau est constitué d'un réseau poly (oxyde d'éthylène) (POE) interpénétré avec un réseau polytetrahydrofurane (PTHF), utilisé comme élastomère. L'EDOT est polymérisé dans cette matrice de manière à obtenir une structure pseudo-tricouche POE-PTHF-PEDOT (Figure III.1). Après incorporation de liquide ionique EMImTFSI, un actionneur présentant une épaisseur finale de $20\mu\text{m}$ a été obtenu.

Après mise en forme par photolithographie & gravure ionique, ces microactionneurs ont présenté des mouvements en flexion avec des fréquences supérieures à 30Hz²⁴⁵.

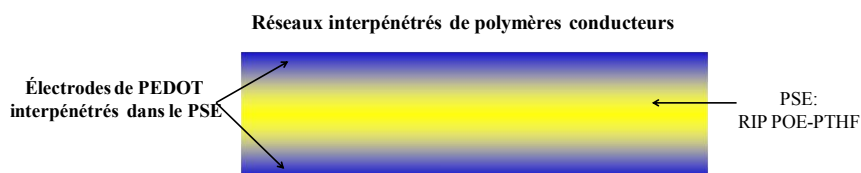


Figure III.1 Architecture en réseaux interpénétrés de polymères conducteurs POE-PTHF-PEDOT

Les travaux présentés dans ce chapitre, s'inscrivent dans la continuité des travaux précédents du LPPI/IEMN et visent à améliorer les performances des microactionneurs à base de PCE fonctionnant à l'air libre. Il s'agira d'une part de diminuer les dimensions des microactionneurs existants et d'autre part d'augmenter les fréquences maximales d'actionnement. La méthode de mise en forme des RIPs par presse chauffante est incompatible avec l'élaboration de films plus fins ($< 12 \mu\text{m}$) car ils deviennent impossibles à démouler en dessous de cette épaisseur.

Une nouvelle procédure de synthèse des RIPs était donc nécessaire pour diminuer leur épaisseur. Par ailleurs, la technique de « spin-coating » (ou enduction centrifuge ou dépôt à la tournette) est une méthode très utilisée pour les dépôts de films minces (polymères, cristaux, liquides,...) sur substrat. L'avantage de cette méthode de mise en œuvre est l'obtention de films homogènes déposés sur différents types de substrats plats (verre, silicium,...) dont l'épaisseur peut être contrôlée par différents paramètres (vitesse et accélération, viscosité de la solution déposée,...). Cependant très peu d'études portent sur la synthèse de couches minces de (semi-) RIPs par spin-coating^{246,247}. De plus, les matériaux résultants sont généralement utilisés comme revêtements. Néanmoins, cette approche a été récemment utilisée pour la réalisation d'actionneurs à base de PVdF d'épaisseur $32 \mu\text{m}$ ²⁴⁸, ou encore de semi-RIP d'épaisseur $500 \mu\text{m}$ ²⁴⁹.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'élaboration de matrices de PSE de très faibles épaisseurs ($< 10 \mu\text{m}$). Nous décrirons en particulier la synthèse par spin-coating de RIP poly(oxyde d'éthylène)-nitrile butadiene rubber (POE-NBR). Les études présentées (propriétés thermomécaniques, conductivité ionique, essais de traction) ont, notamment pour but, de démontrer la co-continuité des domaines des deux polymères partenaires.

La seconde partie sera consacrée à la synthèse des RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT. Le PEDOT sera réparti de manière non homogène le long de l'épaisseur de la matrice PSE. Les études de morphologie et d'électrochimie seront également présentées.

La troisième et dernière partie de ce chapitre seront consacrées à la fabrication de microactionneurs à base de RIPs conducteurs présentant des fréquences d'actionnement très élevées. Les caractérisations électromécaniques de ces microactionneurs seront présentées et discutées. Pour rendre compte des forces générées et de la fréquence de résonance de ces microactionneurs, un modèle analytique élaboré pour les dispositifs tricouches sera utilisé en fin du chapitre et sera comparé aux valeurs expérimentales.

II. Résultats et discussions

II.1. Polymère support d'électrolyte à base de réseaux interpénétrés de polymères

II.1.1. Introduction

Le polymère support d'électrolyte (PSE) au sein d'un actionneur électrochimique est un élément essentiel. Il doit en effet posséder de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la traction, flexibilité...) puisqu'il est le support physique du dispositif. De plus, une fois imprégné par un électrolyte, sa conductivité ionique doit être importante ($\geq 10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$) car ce PSE est également utilisé comme réserve d'ions mobiles dans le dispositif électro-stimulable. Dans cet objectif, des travaux précédents au sein du laboratoire ont permis d'élaborer des membranes PSE à base de réseaux interpénétrés de polymères (RIPs). Ces membranes sont constituées d'un réseau poly(oxyde d'éthylène) (POE), assurant la conductivité ionique au sein du matériau, interpénétré avec du caoutchouc nitrile, couramment appelé par son nom anglais Nitrile Butadiene Rubber (NBR), apportant la robustesse mécanique. Un bon compromis entre propriétés mécaniques et conductivité ionique a été démontré pour des RIPs POE-NBR de proportion massique 60-40 avec une valeur de conductivité ionique à saturation d'EMImTFSI de $7.10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$ et une elongation à la rupture de 110% à température ambiante¹²⁸. Nous avons donc choisi de synthétiser au cours de cette étude, des RIPs POE-NBR devant jouer le rôle de PSE dans les microactionneurs.

II.1.2. Synthèse

Les RIPs sont synthétisés selon une voie in-situ séquencée (Figure III.2), c'est-à-dire que tous les réactifs nécessaires à la formation des deux réseaux sont préalablement mélangés. Les réactions de polymérisation/réticulation des deux réseaux sont déclenchées de manière séquentielle. Cette voie permet de moduler facilement les proportions massiques des partenaires et d'obtenir des films de grandes surfaces. Si la co-continuité de phase est obtenue, une combinaison des propriétés des réseaux partenaires pourra également se produire.

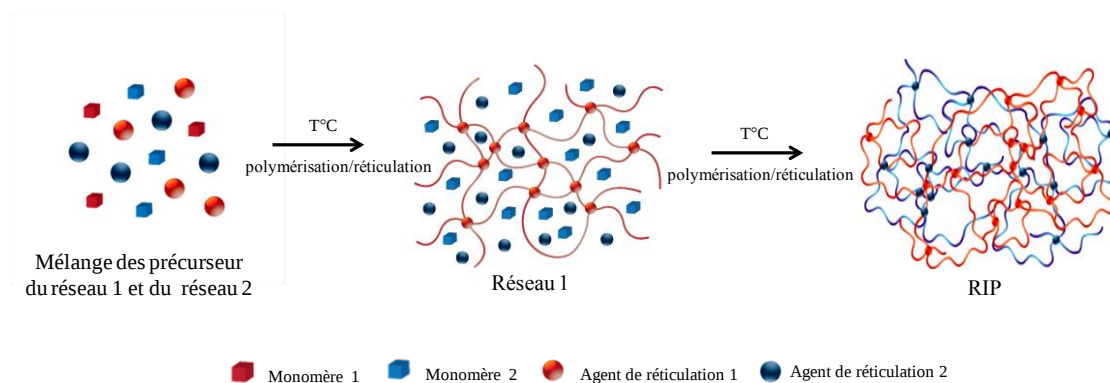


Figure III.2 : Représentation schématique de la synthèse des RIP NBR-POE par voie *in-situ séquentielle*

La synthèse de ces RIPs POE-NBR a déjà été décrite, mais nous avons cependant choisi de modifier spécifiquement cette synthèse pour l'application visée. Au-delà des modifications des conditions d'élaboration (choix du solvant de synthèse, taux de l'agent de réticulation,...), le choix a consisté à augmenter la proportion en NBR au sein des RIPs afin de renforcer les propriétés mécaniques, propriétés particulièrement critiques compte tenu des épaisseurs finales envisagées (<10µm). Une bonne manière d'espérer assurer la co-continuité des deux phases consistait à choisir une composition POE-NBR 50-50.

Dans un premier temps, la synthèse de ces matériaux sera détaillée. Les propriétés des matériaux obtenus seront ensuite déterminées.

Les matériaux sont obtenus à partir d'une solution homogène contenant tous les précurseurs de chaque réseau dilués dans la cyclohexanone. Le mélange réactionnel est coulé dans des moules adéquats constitués de deux plaques de verre, séparées par un joint en téflon d'épaisseur contrôlée. Typiquement, le réseau POE est obtenu par copolymérisation radicalaire du diméthacrylate de poly(éthylène glycol) ou PEGDM (macromonomère difonctionnel utilisé comme réticulant) avec du méthacrylate méthyléther de poly(éthylène glycol) ou PEGM. Le rapport massique de PEGM/PEGDM est de 75/25. Ce rapport permet d'obtenir un matériau avec un maximum de chaînes pendantes PEGM présentant une tenue mécanique satisfaisante²⁵⁰. L'amorceur radicalaire utilisé est le peroxydicarbonate de dicyclohexyle (PCDH)²⁵¹ utilisé à 50°C bien que la température d'utilisation usuelle soit de 35°C. La quantité de PCDH est de 3% en masse, par rapport à la masse totale de précurseurs du réseau POE (mPOE= mPEGM + mPEGDM). La Figure III.3 présente la réaction globale de formation du réseau POE.

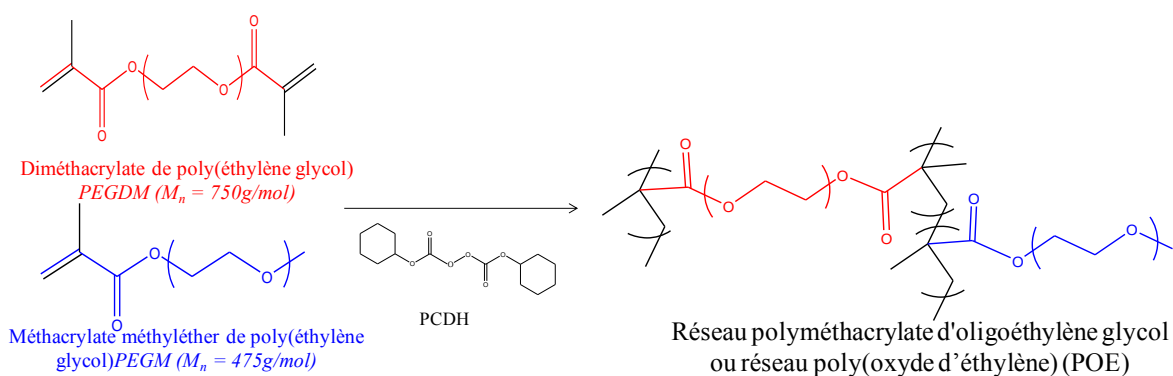


Figure III.3 : Réaction globale de formation du réseau POE par copolymérisation radicalaire

Le réseau NBR est obtenu par une étape de réticulation à 160°C . Pour cela il est nécessaire d'y ajouter un agent de réticulation radicalaire : le peroxyde de dicumyle (DCP)²⁵² qui se décompose à partir de 150°C et qui est couramment utilisé pour la réticulation d'élastomères. La quantité de DCP est de 6% en masse par rapport à la masse totale de NBR. La Figure III.4 présente la structure chimique du DCP ainsi qu'un mécanisme simplifié de la réticulation du NBR en présence du peroxyde.

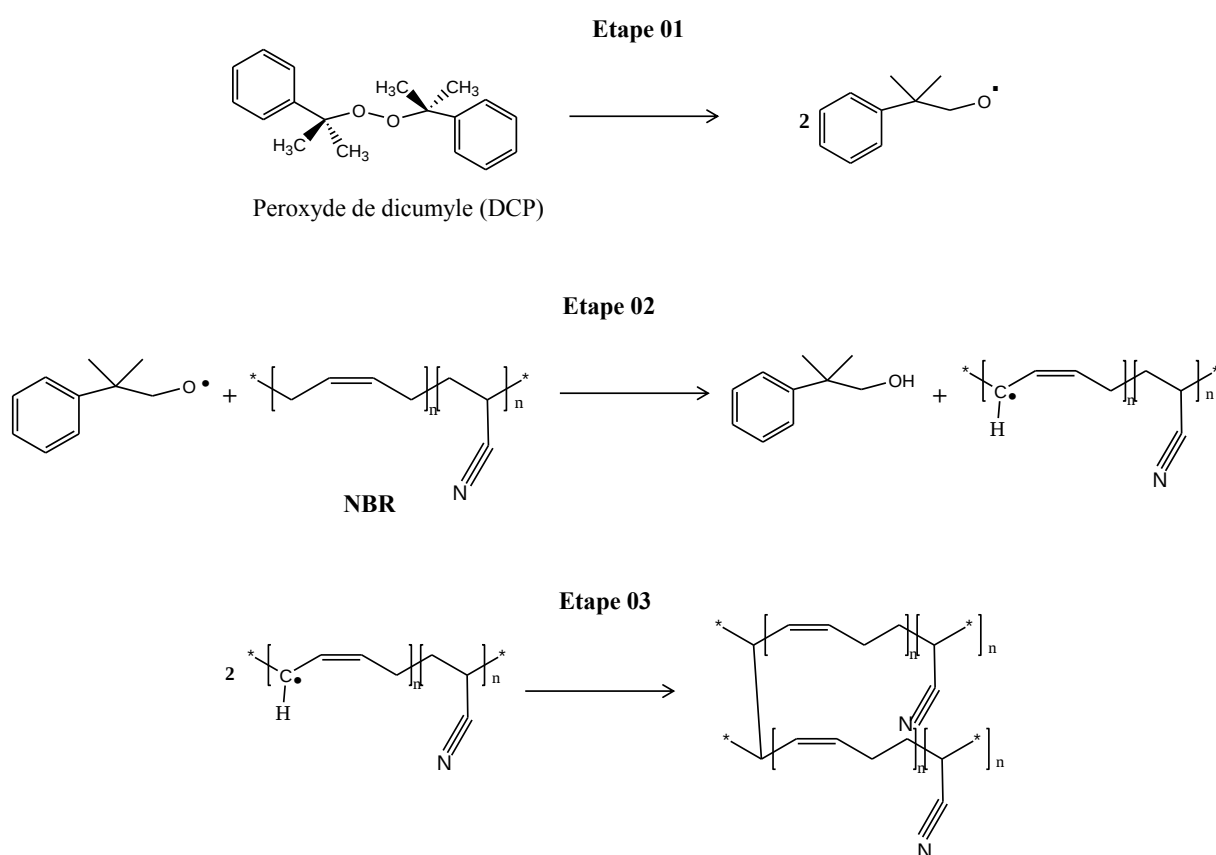


Figure III.4: Mécanismes simplifiés de la formation du réseau NBR

La formation du réseau NBR est amorcée par une décomposition homolytique du DCP pour produire des radicaux alkoxy (Étape 01). Chaque radical vient ensuite arracher un atome d'hydrogène en alpha des doubles liaisons des motifs butadiène (Étape 02). Une réaction de couplage entre les deux radicaux hydrocarbonés entraînent ensuite la réticulation des chaînes de polymère (Étape 03)²⁵³.

Les deux réseaux sont formés selon des mécanismes radicalaires de manière séquencée, l'un en présence de l'autre, en appliquant le traitement thermique suivant : 3 heures à 50°C puis 1 heure de post-cuisson à 80°C conduisant à la formation du réseau POE suivi de 30 minutes à 160°C pour la réticulation du réseau NBR. Après formation du RIP le matériau est démoulé aisément et séché pendant 24 heures sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

Les RIPs obtenus sont souples, flexibles, élastiques et transparents. Dans un premier temps, des films de 250µm d'épaisseurs ont été synthétisés pour effectuer les différentes caractérisations. En effet, même si il ne s'agit pas à proprement parlé de matériaux nouveaux, il convient de caractériser leurs propriétés mécaniques et physicochimiques, correspondant aux nouvelles conditions de synthèse. Pour des raisons de commodités, l'utilisation de film « épais » pour la caractérisation macroscopique de ces films a semblé pertinente.

Le mode opératoire détaillé est reporté en partie expérimentale (partie IV).

II.1.3. Caractérisations des RIPs POE-NBR

Les caractérisations des matériaux sont réalisées sur le RIP POE-NBR 50-50 ainsi que sur les réseaux simples correspondants POE et NBR.

II.1.3.1 Analyse des propriétés thermomécaniques

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet d'étudier le comportement viscoélastique des matériaux élaborés. Pour chaque matériau, le module de conservation (E') ainsi que le facteur de perte ($\tan \delta$) sont représentés en fonction de la température (Figure III.5 a et b).

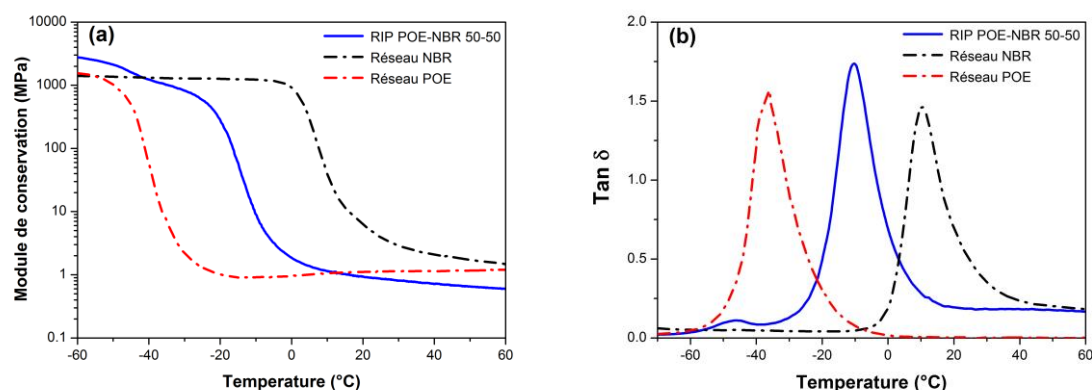


Figure III.5 : (a) Évolution du module de conservation et (b) Évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température du NBR (----) du POE (....) et du RIP POE/NBR (—).

Sur la Figure III.5-a, l'évolution des modules de conservation des trois matériaux présente trois domaines de température. Aux basses températures, les matériaux sont à l'état vitreux. Leurs modules de conservation sont quasiment constants (valeurs comprises entre 1,5 et 3 GPa). Aux températures intermédiaires, une chute des modules de conservation est observée (jusqu'à 1 MPa) durant la transition viscoélastique (ou relaxation α). Celle-ci est représentative d'une dissipation d'énergie par des mouvements coopératifs des chaînes de polymère. La température de cette relaxation mécanique (T_α) correspond au maximum du pic du facteur de perte ($\tan \delta$) (Figure III.5-b). Enfin, aux températures les plus élevées, les matériaux sont à l'état caoutchoutique et leurs modules de conservation tendent à devenir de nouveau constants.

Le RIP POE-NBR présente deux températures de relaxation à -45°C et -10°C. La faible relaxation à -45°C peut être attribuée à la réponse viscoélastique d'une phase essentiellement riche en POE. En effet, cette température de relaxation est relativement proche de celle du réseau simple POE (-37°C). Néanmoins, l'intensité du pic du $\tan \delta$ est très faible en comparaison du ratio massique du réseau POE incorporé dans le RIP (50%). Ce résultat semble indiquer que la proportion de POE présent sous forme de phases séparées est très limitée. La relaxation α observée à -10°C correspond donc à la relaxation principale du RIP. Cette température est comprise entre celles des deux réseaux simples POE et NBR, -35°C et +10°C respectivement. À l'échelle de la DMA, le RIP POE-NBR apparaît donc comme un matériau quasi-homogène avec une réponse viscoélastique nouvelle comparée aux deux réseaux partenaires POE et NBR.

Si les proportions massiques utilisées (50-50) et la qualité de l'interpénétration (à l'échelle de la DMA) doivent favoriser la co-continuité des deux phases, des études complémentaires sont nécessaires afin de la confirmer. Pour ce faire, nous avons déterminé la résistance mécanique des RIPs synthétisés ainsi que leur conductivité ionique sont évaluées.

II.1.3.2 Résistance mécanique à la traction

Des essais de traction ont donc été effectués afin de déterminer le module d'Young des matériaux et l'élongation à la rupture. La Figure III.6 montre l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation du RIP et des réseaux simples POE et NBR à 25°C pour une vitesse de traction de 20 cm.min⁻¹.

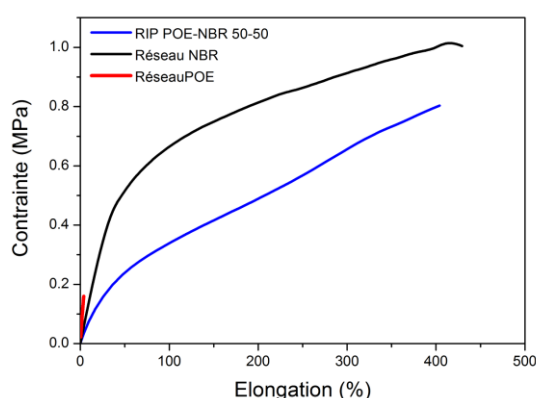


Figure III.6 : Courbes contrainte en fonction de l'élongation des réseaux simples POE (—), NBR(—) et du RIP POE-NBR (50/50) (—) à T= 25°C.

Le POE présente un comportement fragile avec une faible élongation à la rupture de 4% pour une contrainte de 0,15MPa. Le module d'Young est de 4MPa. Cette valeur est légèrement inférieure à celle (10MPa) reportée par N. Festin et L. Goujon^{128,254}. Cette différence provient vraisemblablement du mode de synthèse. Nous avons synthétisé le POE en présence d'un solvant ce qui doit conduire à un matériau différent d'un réseau simple POE synthétisé en masse. Le module d'élasticité légèrement inférieur peut ainsi probablement s'expliquer par un enchevêtrement et/ou des risques de greffages interchaines plus faibles. Néanmoins, cette fragilité mécanique met clairement en évidence que le réseau POE seul n'est pas approprié en tant que PSE pour l'élaboration d'actionneurs électrochimiques.

Le réseau NBR atteint une élongation à la rupture supérieure à 430% pour une contrainte de 1MPa, le module d'Young est de 1,15MPa. Ce résultat met en évidence l'excellente tenue mécanique de cet élastomère. Le RIP POE-NBR présente un module élastique de 0,7MPa.

Cette valeur est inférieure à celles des deux réseaux simples mais reste relativement proche de celle du NBR. L'élongation à la rupture du RIP est de 400% pour une contrainte de 0,8 MPa. Ainsi ce résultat démontre clairement que le comportement mécanique du RIP est principalement lié à celui du NBR, confirmant la présence d'une phase riche et continue en NBR sur l'ensemble de l'échantillon. Par ailleurs, ces résultats sont à comparer à ceux obtenus précédemment au laboratoire pour le RIP POE-NBR 60-40¹²⁸. Le RIP présente une élongation et une contrainte à la rupture de 110% et 1MPa respectivement. Cette amélioration peut s'expliquer par l'augmentation de la proportion en NBR au sein du RIP qui, d'une part, renforce la robustesse du matériau, et d'autre part, contribue à une plus grande continuité de la phase NBR.

Pour conclure, l'architecture RIP a permis d'obtenir des films contenant 50% de POE tout en conservant des propriétés mécaniques adaptées à une application d'actionneur.

II.1.3.3 Conductivité ionique dans EMImTFSI

Les propriétés de conduction ionique au sein du RIP POE-NBR ont ensuite été étudiées. Dans le cadre de l'élaboration de microactionneurs fonctionnant à l'air libre, le choix de l'électrolyte s'est porté sur le liquide ionique EMImTFSI, composé non-volatil (cf. chapitre 2). Avant d'effectuer les mesures de conductivité ionique, le RIP POE-NBR et les réseaux simples sont immergés dans le liquide ionique pur à température ambiante pendant plusieurs jours jusqu'à saturation (le protocole de mesure du taux de gonflement est décrit en annexe D). Le Tableau III.1 regroupe les taux de gonflement à saturation.

Tableau III.1 : Taux de gonflement à saturation en EMImTFSI du RIP POE-NBR, du POE et du NBR à T=25°C.

Matériau	Taux de gonflement (m.% EMImTFSI) à 25°C
NBR	70
POE	180
RIP POE-NBR	300

Le NBR est un élastomère possédant une certaine polarité apportée par les fonctions acrylonitrile du copolymère. Cette polarité permet un gonflement en masse par le liquide ionique EMImTFSI, mais ne dépasse pas 70 m.%¹. Le taux de gonflement du RIP POE-NBR est quant à lui de 300 m.%, une valeur supérieure à celle du réseau simple POE (180 m.%). Cependant, il convient de mentionner que la valeur mesurée pour le réseau simple POE a été

¹ m.% : pourcentage massique

réalisée juste avant émiettement de la membrane par gonflement et semble pas correspondre à un à un réel gonflement à saturation. Ce résultat illustre parfaitement l'amélioration des propriétés mécaniques du RIP comparativement à celles du réseau simple POE permettant d'atteindre des taux de gonflement en électrolyte très élevés.

Les mesures de conductivité ionique en fonction de la température du RIP POE-NBR (50-50), des deux réseaux simples et du liquide ionique pure EMImTFSI²¹¹ sont mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique et sont présentées dans la Figure III.7.

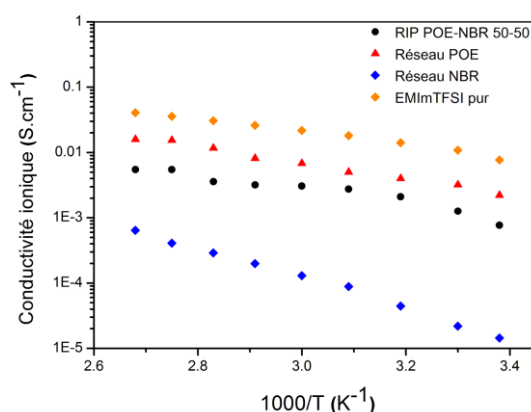


Figure III.7: Évolution de la conductivité ionique en fonction de la température du RIP POE-NBR (●), des réseaux simples POE (▲) et NBR (◆) après gonflement à saturation en EMImTFSI et du liquide ionique pure EMImTFSI²¹¹ (◆).

Dans tous les cas, la conductivité ionique augmente avec la température. Cette évolution s'explique par l'augmentation de la mobilité des ions avec l'élévation de température. À température ambiante, le réseau simple POE gonflé de EMImTFSI possède une conductivité ionique de l'ordre de $3.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. A titre de comparaison le liquide ionique pur EMImTFSI présente une conductivité ionique de $8.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Ce résultat met bien en évidence l'excellente propriété de conduction ionique du réseau simple POE. Le NBR possède une conductivité faible de $1.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, soit 2 ordres de grandeur en dessous de celle du réseau POE. Dans le cas du RIP POE-NBR/EMImTFSI, une conductivité de $8.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ est mesurée à température ambiante, valeur très proche de celle du réseau POE et bien supérieure au NBR. Par conséquent, la présence de 50% de NBR au sein du RIP ne semble pas altérer de façon notable la conduction ionique du matériau. De plus, cette valeur relativement élevée semble confirmer la continuité de la phase POE sur l'ensemble de l'échantillon.

II.1.3.4 Conclusion

Une matrice PSE présentant une architecture RIP POE-NBR 50-50 a été élaborée par une méthode de synthèse *in-situ-séquentielle*. Le comportement viscoélastique (DMA) des RIPs a mis en évidence une très bonne interpénétration des phases POE et NBR. Les propriétés mécaniques (essais en traction) du RIP sont essentiellement apportées par la phase NBR continue sur l'ensemble du matériau. La bonne valeur de conductivité ionique obtenue pour le RIP ($8.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) correspondant à un taux de gonflement élevé en EMImTFSI (300 m.%) permet de conclure que la phase POE est, comme la phase NBR continue sur l'ensemble du matériau. Ces résultats nous permettent d'envisager une réduction d'épaisseur du RIP ($<15\mu\text{m}$) ce qui devrait conduire à la fabrication de microactionneurs fonctionnant à de grandes vitesses.

II.1.4 Synthèse de films fins de RIP POE-NBR

La méthode de mise en forme des RIPs POE-NBR précédemment décrite (*cf.* § II.1.2) est incompatible avec l'élaboration de films fins car il devient très difficile de démouler de tels films en dessous d'une épaisseur de $100\mu\text{m}$. Dans le cadre de ce travail, des dépôts par spin-coating ont été envisagés. Un schéma explicatif du procédé de préparation des RIPs POE-NBR est présenté dans la Figure III.8.

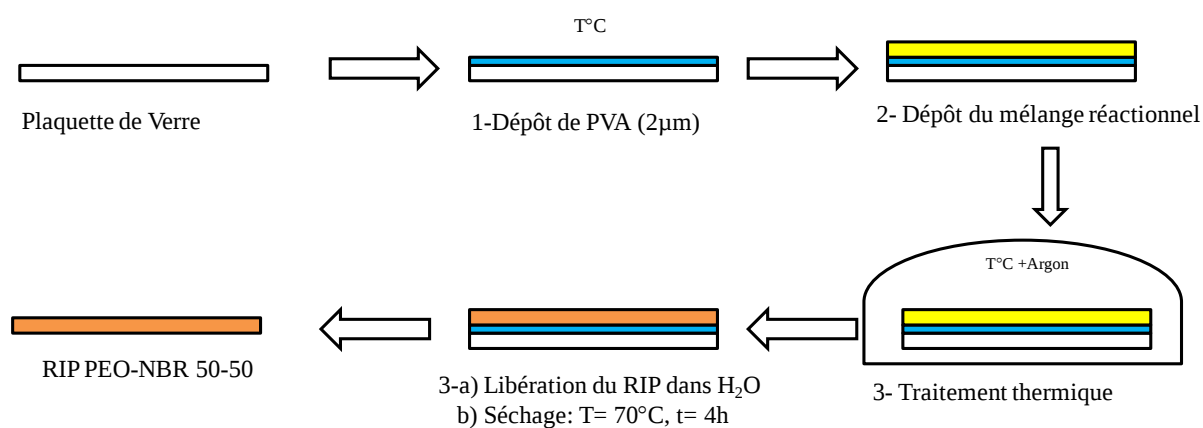


Figure III.8: Préparation des films minces de RIP POE-NBR 50-50 par Spin-coating. Le mélange réactionnel est composé de : PEGM, PEGDM, PCDH, NBR, DCP dans la cyclohexanone

Une couche sacrificielle d'alcool polyvinylique (PVA) ($2\mu\text{m}$ d'épaisseur) est d'abord déposée afin de pouvoir récupérer les RIPs à la fin du protocole de synthèse. Quelques gouttes du mélange réactionnel, contenant tous les précurseurs du RIP POE-NBR (*cf.* § II.1.2), sont ensuite déposées par spin-coating sur la même plaquette. Afin d'éviter la présence d'oxygène

qui inhiberait la polymérisation radicalaire de la couche mince, la synthèse des RIPs est effectuée dans un dessiccateur sous atmosphère inerte (Argon).

La synthèse du RIP est réalisée suivant le traitement thermique suivant : 4 heures à 50°C puis 2 heures de post-cuisson à 80°C suivi de 1 heure à 160°C. On notera ici que les temps du traitement thermique ont été allongés par rapport à la synthèse des RIPs en moule fermé pour tenir compte du mauvais transfert thermique dans la configuration expérimentale utilisée pour les films fins.

La libération du RIP est ensuite effectuée par solubilisation de la couche de PVA dans l'eau. Le matériau est récupéré aisément et séché pendant 4 heures sous vide afin d'éliminer l'eau et le solvant résiduel. L'épaisseur finale du RIP POE-NBR dépendra essentiellement des paramètres de spin-coating (vitesse/accélération/temps), mais aussi de la viscosité du mélange réactionnel. Néanmoins dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes uniquement intéressés à la variation des paramètres de spin-coating. La Figure III.9 présente la variation de l'épaisseur du RIP en fonction de la vitesse de rotation. Des RIPs dont l'épaisseur finale varie entre 0,6 et 30µm sont ainsi obtenus de manière reproductible en ajustant la vitesse de rotation. Ce résultat démontre d'une part l'utilité de cette méthode pour l'élaboration de films fins de PSE et, d'autre part, confirme que les propriétés mécaniques sont celles attendues puisque tous ces RIPs restent décollables et manipulables.

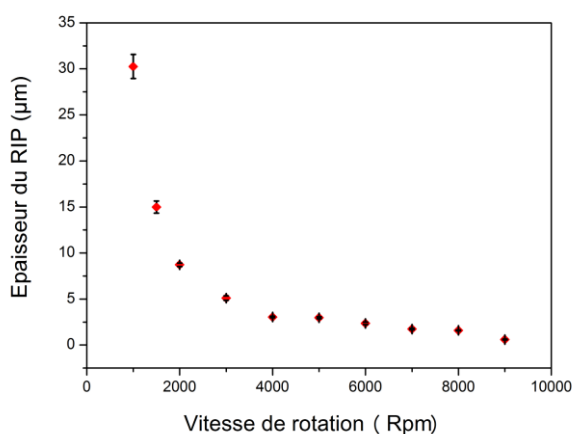


Figure III.9: Variation de l'épaisseur du RIP POE-NBR en fonction de la vitesse de rotation (temps= 30s) (écart-type moyen inférieur à 0,29µm)

Afin d'évaluer l'efficacité des réactions de réticulation dans les RIP POE-NBR, la fraction soluble, c'est à dire la quantité de polymère non réticulé après extraction dans le dichlorométhane (taux d'extractibles), est déterminée à l'aide d'un *soxhlet*. Des films POE-

NBR de 3,5 μ m et 250 μ m d'épaisseur ainsi que les réseaux simples POE et NBR de 250 μ m sont extraits dans le dichlorométhane pendant une semaine. Les taux d'extractibles sont présentés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Taux d'extraction solide-liquide des réseaux simples NBR et POE et des RIPs POE-NBR

Matériaux	Taux d'extractibles (%)
POE (250 μ m)	3
NBR (250 μ m)	7
POE-NBR (250 μ m)	12
POE-NBR (3,5 μ m)	10

Des taux d'extractibles de 3% et 7% sont obtenus respectivement pour les réseaux POE et NBR de 250 μ m d'épaisseur. Le taux d'extractibles de 7% obtenu pour le réseau NBR s'explique en partie par la présence de 5% en masse d'additif dans le produit commercial. Pour le RIP POE-NBR de 250 μ m d'épaisseur, un taux d'extractible légèrement supérieure à 12% est obtenue. Cette valeur est à comparer à celle obtenue par N. Festin pour les RIPs POE-NBR 60-40 qui est de 11%¹²⁸. Ce résultat démontre que la réticulation des réseaux POE et NBR au sein des RIPs est satisfaisante avec le traitement thermique retenu. Enfin, pour le RIP POE-NBR de 3,5 μ m, un taux d'extractibles de 10% est obtenu. Ce taux est proche de celui du RIP de 250 μ m d'épaisseur et reste donc acceptable. Les RIPs POE-NBR obtenus par spin-coating peuvent donc être utilisés pour l'élaboration de microactionneurs car les deux réseaux de polymères au sein du RIP sont correctement réticulés.

II.1.5 Conclusion

L'architecture macromoléculaire de type RIP a permis d'obtenir des matrices PSE POE-NBR combinant les propriétés de conductivité ionique du réseau POE en présence de liquide ionique EMImTFSI et les propriétés mécaniques du réseau NBR. La bonne tenue mécanique du RIP a permis dans un second temps de diminuer les épaisseurs et d'obtenir des matrices d'épaisseurs comprises entre 0,6 et 30 μ m. Les résultats obtenus font donc de ces matériaux des candidats de choix pour jouer le rôle de PSE dans l'élaboration de microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques, comme nous allons le montrer dans les paragraphes suivants.

II.2. Synthèses et caractérisations de RIPs conducteurs

II.2.1 Introduction

Dans cette partie, l'élaboration de RIPs conducteurs de différentes épaisseurs ($<15\mu\text{m}$) sera réalisée à partir des matrices hôtes POE-NBR. L'objectif sera d'avoir un contrôle précis de la quantité de PCE et de sa dispersion dans l'épaisseur de la matrice de manière à obtenir une architecture de type pseudo-tricouche. Les RIPs conducteurs alors élaborés seront les matériaux de base pour l'obtention de microactionneurs, principal objectif de cette étude.

II.2.2 Synthèse des RIPs conducteurs

Trois matrices RIP POE-NBR d'épaisseur 3,5, 8 et 14 μm ont été retenues pour la synthèse des RIPs conducteurs.

Le protocole de synthèse est décrit en partie expérimentale (IV.5). Dans une première étape, les RIPs sont gonflés par le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) en phase gazeuse (Figure III.10) sous pression réduite et à une température de 40°C ^{255,256,257,258}. Le choix de cette méthode d'incorporation du monomère permet un bon contrôle du taux de gonflement des matrices. A contrario, l'immersion des matrices de faibles épaisseurs dans l'EDOT liquide conduisait à des gonflements très élevés et peu reproductibles, car la cinétique de gonflement des RIPs POE-NBR est inversement proportionnelle à l'épaisseur des matériaux **Error!** **Bookmark not defined.**²⁵⁴.

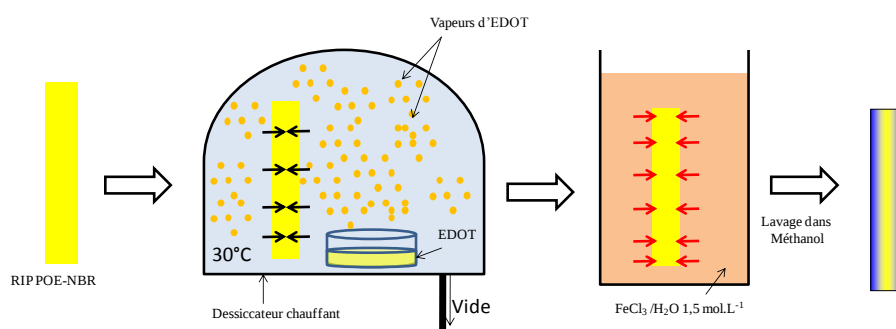


Figure III.10 : Procédé de synthèse de RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT

Dans une seconde étape, les matrices gonflées d'EDOT sont ensuite immergées dans une solution aqueuse oxydante de FeCl_3 de concentration $1,5\text{mol.L}^{-1}$ à 40°C , pendant un temps défini, afin de procéder à la polymérisation chimique oxydative de l'EDOT. Ainsi, à l'issue de la synthèse, le PEDOT est obtenu dans un état oxydé. La Figure III.11 représente la réaction chimique de polymérisation de l'EDOT.

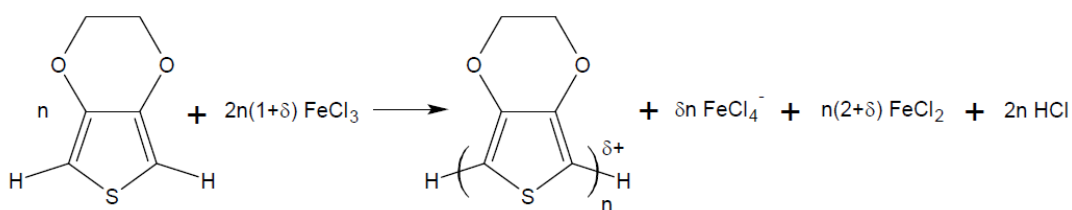


Figure III.11 : Polymérisation de l'EDOT par voie chimique oxydative par l'agent oxydant FeCl_3 .

Deux phénomènes distincts peuvent agir sur le taux de PEDOT incorporé ainsi que sur sa répartition dans la matrice RIP : i) la cinétique d'absorption de la solution oxydante dans la matrice gonflée d'EDOT et ii) la cinétique de désorption de l'EDOT de la matrice vers la solution oxydante. Ces deux phénomènes sont mis en jeu simultanément et conduisent à une dispersion inhomogène du PCE dans l'épaisseur du matériau, c'est à dire que le PEDOT est concentré au niveau des faces du RIP et absent au centre.

D'autres paramètres peuvent influencer la dispersion du PCE dans la matrice : la température de polymérisation, le taux de gonflement en EDOT, le temps de polymérisation, le choix du solvant, l'épaisseur du matériau, la concentration de l'agent oxydant.

Dans le cadre de ce travail, une étude exhaustive de l'influence de tous les paramètres n'était pas envisageable. Nous nous sommes concentrés sur l'influence de deux paramètres importants (taux de gonflement en EDOT et temps de polymérisation), les autres étant préalablement fixés. Nous avons donc procédé par approches successives en caractérisant les matériaux obtenus juste après leur élaboration. Les conditions expérimentales qui permettaient d'élaborer un RIP conducteur avec les caractéristiques souhaitées sont regroupées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres utilisés pour la synthèse des RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT

Paramètres	POE-NBR 3,5 μm	POE-NBR 8 μm	POE-NBR 14 μm
Taux de gonflement en EDOT (%)	120	120	120
Temps de polymérisation (min)	10	15	20
Température de synthèse ($^{\circ}\text{C}$)	40	40	40

Après polymérisation, les matériaux sont plongés successivement dans plusieurs bains de méthanol afin d'extraire l'excès de chlorure ferrique et l'EDOT n'ayant pas réagi. Les bords des échantillons sont ensuite coupés pour obtenir une structure pseudo-tricouche dans laquelle

les électrodes de PEDOT seront interpénétrées dans la matrice hôte (Figure III.12). L'interprétation du PEDOT empêche ainsi tout risque de délamination des électrodes.

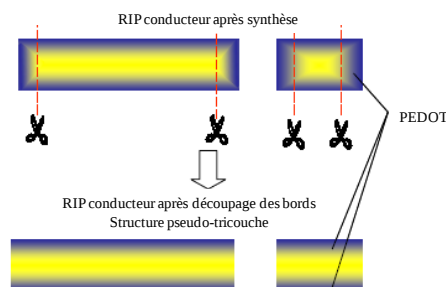


Figure III.12 : Obtention de la géométrie tricouche des matériaux par découpe des bords

II.2.3 Étude de la répartition du PCE par microanalyse chimique par EDS

La structure des trois RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT a été caractérisée par microscopie électronique à balayage couplée à une analyse chimique par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS). La section des matériaux, obtenue par cryofracture, est ainsi analysée et une cartographie du soufre est réalisée, élément présent uniquement sur l'unité de répétition du PEDOT. La Figure III.13 montre les clichés EDS correspondants aux cartographies du soufre (partie rouge des clichés).

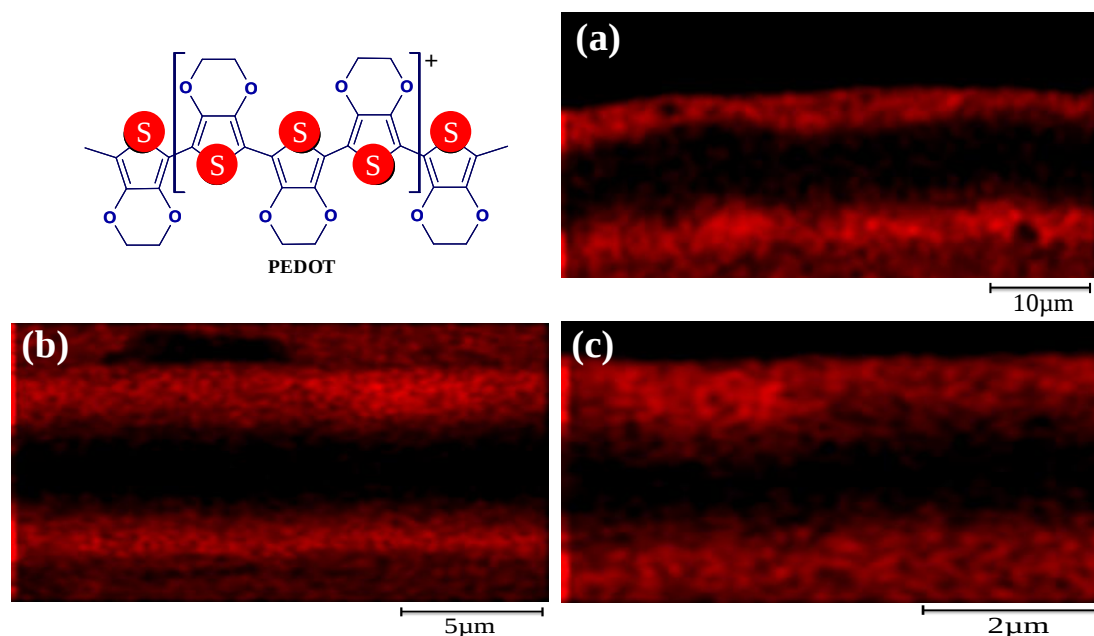


Figure III.13: Cartographie du soufre dans l'épaisseur des films POE-NBR-PEDOT (a) d'épaisseur=14 μm, (b) d'épaisseur=8 μm et (c) d'épaisseur=3,5 μm.

Les images démontrent bien une structure de type tricouche pour les trois RIPs conducteurs élaborés dans lesquels le PEDOT n'est pas déposé à la surface de la matrice hôte, mais bien interpénétré dans l'épaisseur de celle-ci. Le PEDOT incorporé se trouve réparti de façon quasi-symétrique de part et d'autre de la membrane. Les RIPs conducteurs d'épaisseur : 14, 8 et 3,5 μm présentent respectivement des épaisseurs d'électrodes de PEDOT de 3, 2,2 et 1,3 μm . Par ailleurs, la teneur massique en PEDOT de chaque échantillon a été déterminée par analyse élémentaire du soufre. Elle est de 16, 18 et 20% respectivement.

Nous pouvons mentionner ici qu'aucune augmentation de l'épaisseur du RIP n'a été observée après polymérisation de l'EDOT.

II.2.4 Mesures électriques

Dans les paragraphes suivants les propriétés de conduction électrique des trois RIPs conducteurs élaborés sont déterminées. Dans un premier temps, les mesures de résistances électriques sont réalisées pour évaluer qualitativement la présence éventuelle de courts-circuits entre les deux électrodes de PCE. Les RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT d'épaisseur 14, 8 et 3,5 μm présentent respectivement des résistances en surface (R_s) de 55, 100 et 150 Ω et en épaisseur (R_e) de 500, 900 et 800 Ω . Comme mentionnée dans le chapitre 2 (*cf.* § II.3.3) un rapport R_e/R_s supérieur à 10 permet d'obtenir un actionnement de grande amplitude. Le rapport moyen pour les trois RIPs conducteurs est un peu inférieur (≈ 8). Néanmoins, des travaux précédemment réalisés au laboratoire ont montré que l'incorporation par gonflement d'un liquide ionique (EMImTFSI) conduit à un espacement des deux électrodes, entraînant une augmentation de la résistance en épaisseur²²⁰.

La conductivité électronique des électrodes de PEDOT a ensuite été mesurée grâce à un dispositif 4 pointes (*cf.* Annexe D). Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau III.4. Il est important de noter ici que l'épaisseur de l'électrode de PEDOT nécessaire au calcul de la conductivité est déterminée grâce aux clichés EDS ci-dessus. Par conséquent les calculs sont réalisés selon l'hypothèse que l'électrode de PEDOT constitue une couche homogène dans l'épaisseur du RIP.

Tableau III.4 Mesures de conductivité électronique des RIPCs POE-NBR-PEDOT

RIP conducteur	Épaisseur PEDOT (μm)	Temps de polymérisation (min)	Conductivité électronique (S.cm^{-1})
POE-NBR-PEDOT 3,5 μm	1,3	10	73 $\pm$ 10
POE-NBR-PEDOT 8 μm	2,2	15	62 $\pm$ 5
POE-NBR-PEDOT 14 μm	3	20	36 $\pm$ 6

Les RIPC conducteurs présentent des conductivités électroniques de 73, 62 et 36 S.cm^{-1} dans l'ordre croissant de leur épaisseur et du temps de polymérisation. Ce résultat illustre un comportement fréquemment rencontré dans la synthèse chimique de polymères conducteurs où la conductivité électronique du polymère diminue avec le temps de polymérisation^{259,260,261}. Il a en effet été montré qu'un faible temps de polymérisation conduit à un taux de dopage optimal. De plus, pour des temps de polymérisation plus élevés, des réarrangements moléculaires inter et intra- chaînes sont possibles conduisant à la réduction de la longueur de conjugaison et donc à l'abaissement de la conductivité électronique²⁶². Néanmoins, ces valeurs de conductivité électronique restent relativement intéressantes dans le but de l'élaboration de microactionneurs à base de PCE puisqu'elles sont supérieures à celles obtenues au LPPI pour des actionneurs efficaces à base de RIPC conducteur POE-NBR-PEDOT de 250 μm d'épaisseur.

II.2.5 Conclusion

Le but de cette étude était d'élaborer des RIPC POE-NBR-PEDOT de faibles épaisseurs. En adaptant le procédé de fabrication, des RIPC conducteurs d'épaisseurs 14, 8 et 3,5 μm ont pu être réalisés. Ces résultats permettent d'envisager la micro-fabrication des actionneurs ainsi que leur caractérisation électromécanique. Cette étude est présentée dans les paragraphes suivants.

II.3. Fabrication de microactionneurs à base de RIPs conducteurs

II.3.1 Introduction

Les travaux décrits dans ce chapitre ont pour principal but la fabrication de microactionneurs de très faibles dimensions avec des vitesses d'actionnement élevées par rapport à ceux décrits dans la littérature. Dans la partie précédente, des PSEs extrêmement fins tout en restant manipulables ont été synthétisés et ont conduit à l'obtention de RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT d'épaisseurs 14, 8 et 3,5 μm . Ces films, élaborés au LPPI, ont donc ensuite été dimensionnés à l'IEMN.

II.3.2 Réalisation de microactionneurs

La Figure III.14 représente la procédure générale de micro-fabrication des microactionneurs. Les différentes étapes du procédé font appel à la photolithographie et à la gravure sèche dont le principe est rappelé en annexe C. Il est à noter que toutes les étapes technologiques décrites dans cette section ont été réalisées en salle blanche.

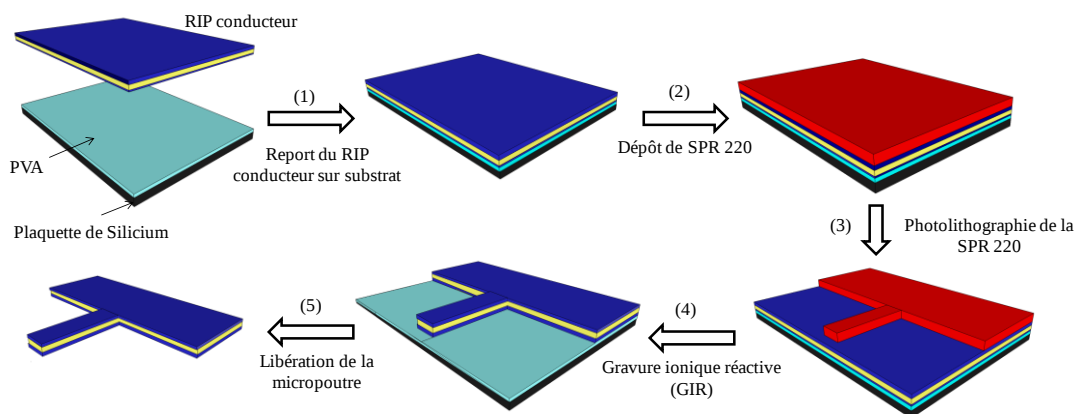


Figure III.14 : Procédé général de micro-fabrication d'un microactionneur à base de RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT.

Étape 01 : Fixation des RIP conducteur sur le substrat

Pour procéder à la mise en forme des RIPs conducteurs il est nécessaire de fixer ces matériaux sur un substrat rigide par exemple en silicium. A cet effet une couche adhésive est utilisée entre le substrat et le matériau. Le couche d'adhésion choisie est du PVA car comme mentionné précédemment, la dissolution de cette couche se fait simplement dans l'eau et permet une récupération rapide des structures réalisées. Dans un premier temps, une couche de PVA (5,5 μm d'épaisseur) est déposée. Les RIPs conducteurs sont ensuite reportés

manuellement sur cette couche. Une forte adhésion entre le substrat et le RIP conducteur est alors constatée avec une bonne planéité (Figure III.15).

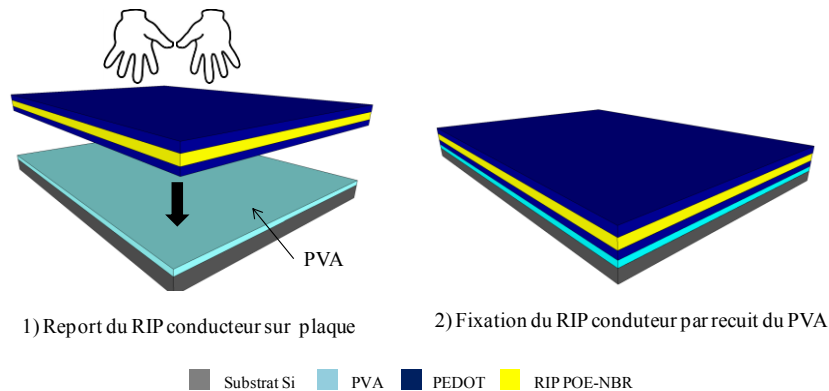


Figure III.15 : Fixation des RIP conducteurs sur plaquette de Silicium

Étape 02 : Photolithographie de la résine positive SPR 220 7.0

La seconde étape du procédé est la réalisation par photolithographie de masques de résine devant protéger localement le RIP conducteur durant la phase de gravure sèche. Dans ce but une résine photosensible positive SPR 220 7.0 (dont les zones insolées deviennent solubles, voir annexe C) est utilisée. Cette résine est particulièrement préconisée pour protéger localement des matériaux devant subir une gravure ionique réactive. De plus, celle-ci a la capacité de former des couches épaisses lors d'une seule enduction. La procédure de photolithographie de la SPR 220 est présentée dans la Figure III.16.

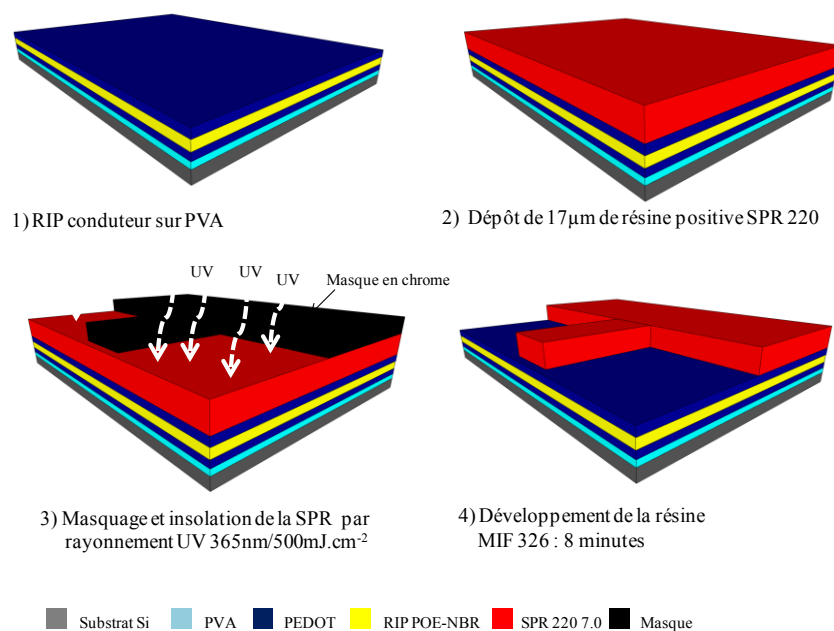


Figure III.16: Photolithographie de la résine SPR 220 7.0 sur les RIPs conducteurs

Dans un premier temps, la résine SPR 220 7.0 est déposée sur le RIP conducteur ($17\mu\text{m}$). Après un pré-recuit, la résine est ensuite insolée à travers un masque en chrome avec un rayonnement UV de longueur d'onde 365 nm. Un exemple de masque utilisé est représenté dans la Figure III.17. Le substrat est ensuite plongé dans un bain développeur spécifique à la SPR 220 : l'hydroxyde de tetraméthylammonium (Microchem MIF326) afin de solubiliser les parties insolées de la résine. Aucune dégradation ou fort gonflement des RIPs conducteurs ne sont observés lors du procédé de photolithographie. Ce résultat permet de confirmer la compatibilité de la résine photosensible SPR 220 7.0 et du procédé utilisé avec les RIPs conducteurs.

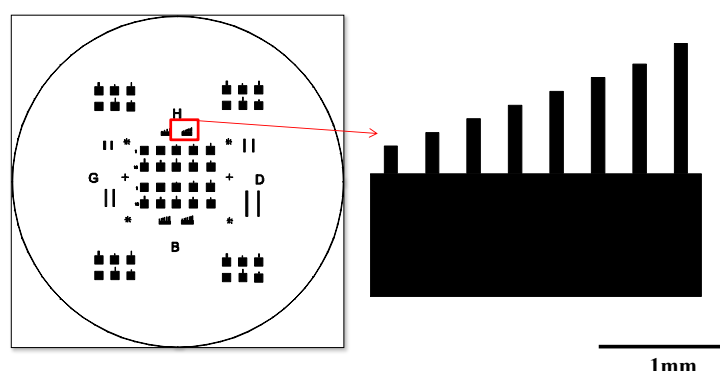


Figure III.17: Masque optique utilisé pour l'insolation de la SPR 220 7.0

Il est important de noter que dans le cadre de ce travail, des formes de poutres simples ont été envisagées. Cette forme est une base qui permet la comparaison entre des modèles analytiques et les résultats expérimentaux. Par ailleurs, cette structure est une référence en technologie microsystème et aussi dans le domaine des actionneurs fonctionnant en flexion car elle permet aussi la réalisation de mesures expérimentales (déplacement, force,...).

Étape 03 : Gravure ionique réactive des RIPs conducteurs

Après la mise en forme des masques de résine sur les RIPs conducteurs par photolithographie, la gravure ionique réactive (GIR) est utilisée pour le dimensionnement des matériaux. Ainsi la troisième étape du procédé consiste à réaliser une gravure sèche en face avant des RIPs conducteurs d'épaisseurs 14, 8 et $3,5\mu\text{m}$. Le choix des paramètres expérimentaux s'est porté sur ceux optimisés précédemment au laboratoire pour des RIPs conducteurs de type POE-PTHF-PEDOT. Ce RIP conducteur a pu être gravé avec des vitesses pouvant atteindre $1,7\mu\text{m}/\text{min}$ dans un plasma oxygéné/fluoré : O_2/CF_4 (90/10) à 300W et 200mTorr²⁴².

Néanmoins, dans le cadre de notre travail il a été nécessaire de démontrer au préalable que les nouveaux matériaux synthétisés pouvaient être gravés selon ce procédé. Des blancs de gravure ont donc été réalisés sur les trois RIPs conducteurs élaborés et sur les polymères les composant : le POE, le NBR et le PEDOT. Le Tableau III.5 résume les vitesses de gravures obtenues dans le plasma oxygéné/fluoré : O_2/CF_4 (90/10) à 300W et 200mTorr.

Tableau III.5 : Vitesses de gravure des RIPs conducteurs, des polymères purs POE, NBR et PEDOT pour les paramètres de plasma de gravure, O_2/CF_4 (90/10), 300 W, 200 mTorr avec l'indication du degré d'insaturation du matériau (*N.M.= non mesurable)

Matériaux	Nature du Matériau	Temps de gravure (min)	Vitesse de gravure ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Sélectivité
POE-NBR-PEDOT 14 μm	RIP conducteur	5	1.05	1.5
POE-NBR-PEDOT 8 μm	RIP conducteur	5	0.85	1.2
POE-NBR-PEDOT 3.5 μm	RIP conducteur	5	0.8	1.15
RIP POE-NBR 50-50	RIP	5	0.4	0,6
POE	Polymère saturé	4	1	1.4
NBR	Polymère insaturé	4	0.5	0,7
PEDOT	Polymère conjugué	/	N.M*	N.M*

Le réseau POE se grave rapidement à une vitesse de $1\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. Le réseau NBR quant à lui se grave à une vitesse de $0,5\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. Ces vitesses de gravure sont en accord avec les résultats de A. Khaldi pour les mêmes réseaux simples²⁴² et celles généralement mesurées pour les polymères saturés^{263,264}. Par ailleurs, le PEDOT synthétisé par polymérisation oxydative chimique à partir du chlorure de Fer III ne montre pas de marche après gravure mais seulement un changement d'état de surface. Ainsi aucune vitesse de gravure n'est mesurable dans ce cas. Ces résultats confirment ceux reportés par E. Smela et A. Khaldi qui ont décrit la très grande difficulté à graver ce polymère^{242,265}. Le PEDOT a en effet une forte tendance à s'organiser par π -stacking (organisation structurale, superposition des noyaux aromatiques). En conséquence, l'accessibilité du plasma aux chaînes de polymères est limitée²⁶⁶.

La vitesse de gravure du RIP POE-NBR est de $0,4\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. Le RIP semble se graver à une vitesse proche que celle du NBR ($0,5\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$). Ce résultat indique que le réseau NBR correspond bien à une phase continue dans le matériau RIP. Après incorporation du PEDOT dans les matrices POE-NBR, les vitesses de gravures des trois RIPs conducteurs augmentent jusqu'à une valeur moyenne de $0,9\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. Une synergie sur les vitesses de gravure est donc observée entre le RIP POE-NBR et le PEDOT. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse émise par A. Khaldi au cours de ses travaux de thèse sur la gravure des RIPs conducteurs

POE-PTHF-PEDOT²⁶⁷. L'auteur démontre que le mélange de deux polymères dont l'un est oxygéné et sensible au plasma (POE) et l'autre peu sensible ou insensible (PEDOT) au sein d'une architecture RIP, permet la gravure du polymère conducteur PEDOT. Dans le RIP conducteur, toutes les phases polymères (PEDOT, POE, NBR) sont accessibles au plasma. Donc, la dégradation des composants du RIP permet l'accélération de la dégradation du polymère le moins sensible au plasma (PEDOT) et conduit à un mécanisme alors appelé «Auto-gravure»²⁴². Des études complémentaires seraient tout de même nécessaires pour conforter cette hypothèse.

La troisième étape du procédé de micro-fabrication consiste alors en la gravure des trois RIPs conducteurs (14, 8 et 3,5µm) dans le plasma utilisé pendant approximativement 14, 10 et 5 minutes respectivement (Figure III.18). Un excès de résine est naturellement toujours présent sur la partie protégée du RIP conducteur après gravure. Cet excès est enlevé par un rinçage à l'acétone sans endommagement du RIP conducteur.

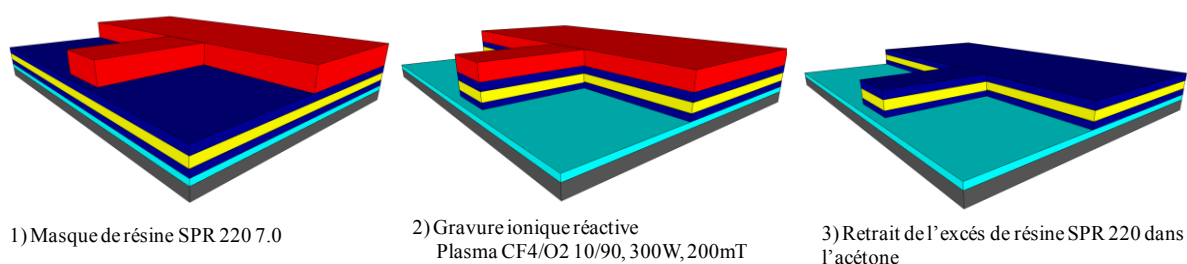


Figure III.18: Gravure ionique réactive des RIPs conducteurs NBR-POE-PEDOT. Plasma de gravure : O₂/CF₄ (90/10) 300W 200mT

La sélectivité est un facteur essentiel dans cette étape de GIR. En effet, elle est définie comme le rapport de la vitesse de gravure du matériau à graver sur la vitesse de gravure du matériau servant à le protéger (SPR 220 7.0). Elle doit être la plus élevée possible car le but est de dégrader totalement le RIP conducteur avant de graver complètement la couche de résine protectrice. La sélectivité moyenne des trois RIPs conducteurs vis-à-vis de la résine SPR 220 est approximativement de 1,3 (Tableau III.5). Ce rapport, certes un peu faible, permet tout de même de graver correctement les échantillons. Une sélectivité plus élevée peut être probablement obtenue avec une autre résine, toutefois la recherche de nouvelles résines n'a pas été entreprise dans le cadre de cette thèse.

Étape 04 : Libération des micropoutres

La dernière étape du procédé consiste en la libération des micropoutres à base de RIPs conducteurs. La libération des structures est obtenue par solubilisation de la couche sacrificielle de PVA dans l'eau (Figure III.19). Pour éviter les phénomènes de repliement des micropoutres pouvant se produire lors du séchage, les échantillons sont placés ensuite directement dans le liquide ionique EMImTFSI pour l'incorporation des ions nécessaires au processus d'oxydoréduction. Environ 72 heures sont nécessaires au gonflement du matériau par l'électrolyte.

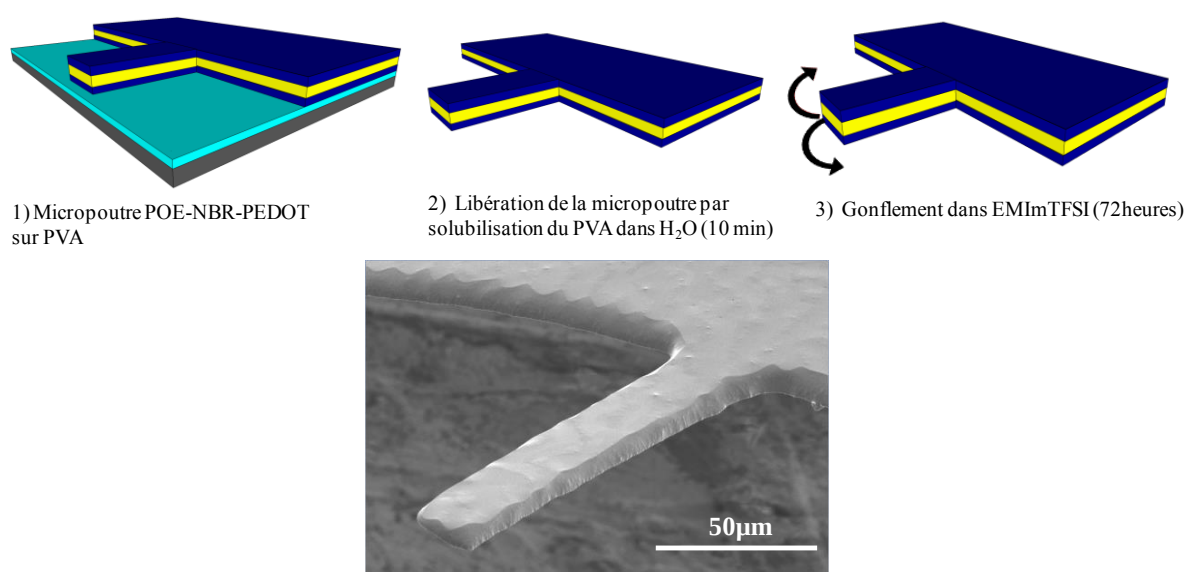


Figure III.19 : Libération des micropoutres POE-NBR-PEDOT et gonflement dans le liquide ionique EMImTFSI. La photographie réalisée par MEB montre une poutre dont les dimensions sont : $160 \times 30 \times 6 \mu\text{m}^3$

Les trois RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT d'épaisseurs (14, 8 et $3,5 \mu\text{m}$) présentent un taux de gonflement moyen de 200% à saturation dans le liquide ionique à 25°C . L'introduction du liquide ionique provoque une expansion volumique significative des matériaux dont les épaisseurs atteignent après cette étape des valeurs de 19, 12 et $6 \mu\text{m}$ respectivement. Les microactionneurs obtenus peuvent alors être actionnés à l'air après application d'une différence de potentiel entre les électrodes de PEDOT.

Cette technique de micro-usinage des matériaux a permis de réaliser des peignes de microactionneurs de tailles décroissantes comme le montre la Figure III.20-a.

La Figure III.20-b montre une micro-poutre de dimension $50*14*6\mu\text{m}^3$ et qui est, à notre connaissance, le plus petit microactionneur à base de polymère conducteur électronique fonctionnant à l'air.

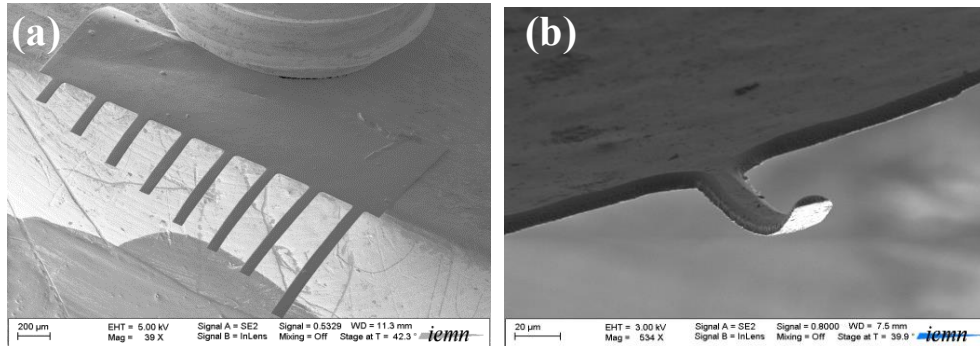


Figure III.20 : (a) Peigne de microactionneurs à base de POE-NBR-PEDOT /EMImTFSI de tailles décroissantes (860, 720, 640, 570, 460, 370, 220, 100μm) d'une largeur de 75 μm et d'épaisseur 6μm. (b) Image MEB d'une micro-poutre de dimension $50*14*6\mu\text{m}^3$

II.4. Caractérisations électromécaniques des microactionneurs

Les performances électromécaniques des microactionneurs ont été évaluées sous air. Dans la suite de l'étude, afin de garder une homogénéité des résultats et permettre une comparaison entre les trois microactionneurs, les mesures expérimentales (déplacement en flexion, force..) sont réalisées sur des micropoutres de longueur $L=690\mu\text{m}$ et largeur $l=45\mu\text{m}$. Néanmoins, nous présenterons aussi, l'actionnement de microactionneurs de plus faibles dimensions.

II.4.1. Déformation libre des microactionneurs POE-NBR-PEDOT

Des créneaux de potentiels de $\pm 2\text{V}$ sont appliqués entre les deux faces du microactionneur et la réponse mécanique en déplacement est ensuite enregistrée. La Figure III.21 présente les courbes obtenues à une fréquence d'actionnement de 1Hz. Les microactionneurs POE-NBR-PEDOT d'épaisseurs 19, 12 et 6μm présentent respectivement des déflexions maximales de 180, 178 et 121 μm. On peut également noter dans le cas des microactionneurs de 12 et 6μm une faible relaxation lors de l'actionnement, absente pour le microactionneur de 19μm d'épaisseur. Cette relaxation peut être d'une nature mécanique (fluage) ou électrochimique. La présence de quelques courts-circuits entre les deux électrodes de PEDOT peut conduire à la décharge (partielle) du système dans le cas d'une relaxation électrochimique. Le rapport moyen R_e/R_s précédemment mentionné (cf. § II.2.4) pour les trois RIPs conducteurs n'étant que de 8, on peut supposer que des courts-circuits pourraient être présents. Il serait donc

nécessaire d'augmenter ce rapport d'au moins un facteur 10 en modifiant les paramètres de synthèse.

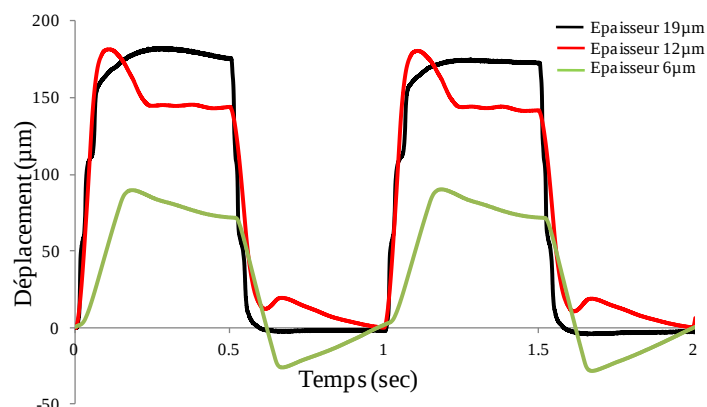


Figure III.21: Déplacement en fonction du temps des microactionneurs POE-NBR-PEDOT (longueur : 690 µm, largeur : 45 µm, épaisseurs : 19, 12 et 6 µm) avec un potentiel de ± 2 V à 1 Hz.

Comme mentionné dans le chapitre précédent, la déflexion d'une poutre encastrée libre peut être exprimée aussi en différence de déformation entre les deux couches de PCE (*cf. chapitre 1*). La Figure III.22 présente donc les réponses en différence de déformation $\Delta\epsilon$ des trois microactionneurs en fonction de la fréquence d'actionnement lors de l'application d'une ddp de ± 2 V.

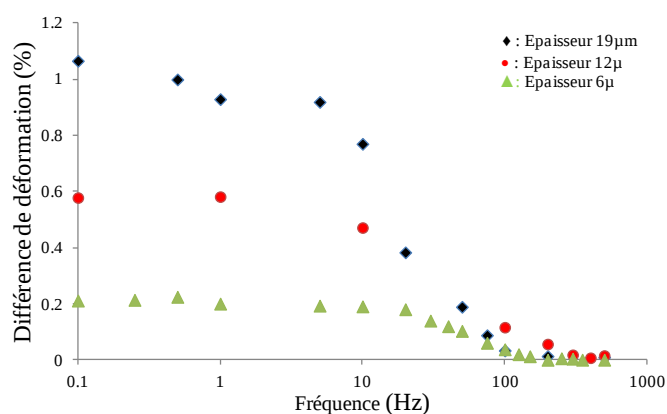


Figure III.22: Différence de déformation en fonction de la fréquence de sollicitation (0,1-500 Hz) pour les microactionneurs POE-NBR-PEDOT (longueur : 690 µm, largeur : 45 µm, épaisseur : 19, 12 et 6 µm) avec un potentiel de ± 2 V.

Les valeurs de $\Delta\epsilon$ à basse fréquence sont égales à 1,1%, 0,6% et 0,2% pour les microactionneurs de 19, 12 et 6 µm d'épaisseurs respectivement. Ce résultat traduit le fait que la déformation du PCE est d'autant plus faible que la poutre est fine ce qui est cohérent avec la présence de courts-circuits. $\Delta\epsilon$ reste à peu près constant jusqu'à des fréquences de 5, 10 et 20 Hz pour les épaisseurs de 19, 12 et 6 µm avant de diminuer. Ce résultat indique que jusqu'à

de telles fréquences, l'actionnement complet/maximal reste accessible. À basse fréquence, l'actionnement étant majoritairement gouverné par le processus redox du PCE, on peut supposer que le processus redox a le temps de se dérouler dans sa totalité. Ainsi, la diminution des épaisseurs des membranes PSE par spin-coating a conduit à une diminution des distances de diffusion, favorisant une vitesse d'actionnement rapide comparativement aux fréquences habituellement décrites pour les PCEs. En effet, d'autres études, ont montré que la déformation de systèmes à base de PCE diminuait rapidement après 1Hz^{268,269}. L'intérêt de diminuer l'épaisseur du PSE est donc démontré ici.

Pour des fréquences supérieures, les valeurs de $\Delta\varepsilon$ diminuent indiquant que de moins en moins de PCE a le temps de subir le processus redox. Les performances des microactionneurs chutent d'autant plus vite que l'épaisseur est plus grande.

En résumé, la diminution en épaisseur des microactionneurs POE-NBR-PEDOT a permis d'améliorer les vitesses d'actionnement par diminution de la distance entre les deux électrodes de PCE. Malheureusement, cette amélioration se fait au détriment des performances des microactionneurs par la présence de courts-circuits entre les deux électrodes. La présence de ces derniers est la conséquence du mode de polymérisation de l'EDOT dans le PSE par voie chimique. Avec l'épaisseur de 6 μm , nous avons certainement atteint les limites inférieures et diminuer les épaisseurs au delà de 6 μm nous obligerait à revoir radicalement le procédé d'élaborations des microactionneurs.

Comme souligné précédemment, des micro-poutres de plus faibles dimensions ont également été actionnées. La Figure III. 23 présente le mouvement d'un microactionneur de dimensions 160*30*6 μm^3 soumis à une différence de potentiel de ± 2 V. Les images montrent que cette micro-poutre peut être mise en vibration jusqu'à une fréquence de 200Hz. Ce microactionneur a présenté des déflexions en bout de poutre de 50, 42, 45 et 24 μm , pour des fréquences appliquées de 1, 10, 50 et 200Hz respectivement.

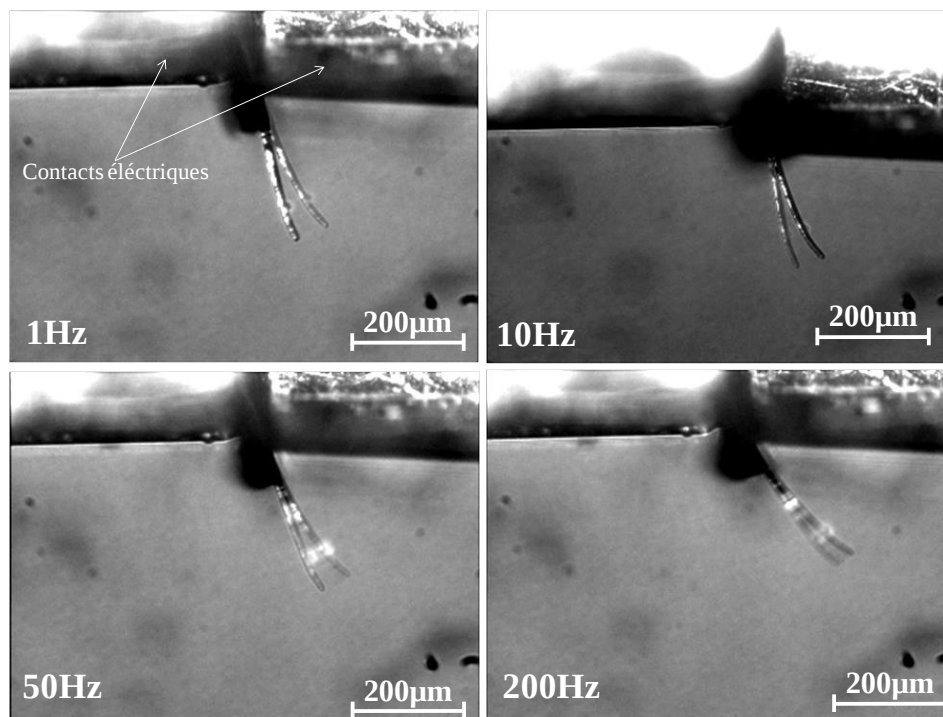


Figure III. 23 Images microscope électronique de micro-poutre POE-NBR-PEDOT/EMImTFSI actionnée de 1 à 200 Hz $E = \pm 2V$ (dimensions: $160 \times 30 \times 6 \mu m^3$)

II.4.2. Étude de la force développée par les microactionneurs

La force maximale développée par l'actionneur correspond à la force qu'il faut opposer au matériau pour le maintenir en position (déplacement nul). Au cours de cette étude, la force est mesurée en bout de poutre à l'aide d'un capteur de force micrométrique développé par la société «FemtoTools» (Figure III.24).

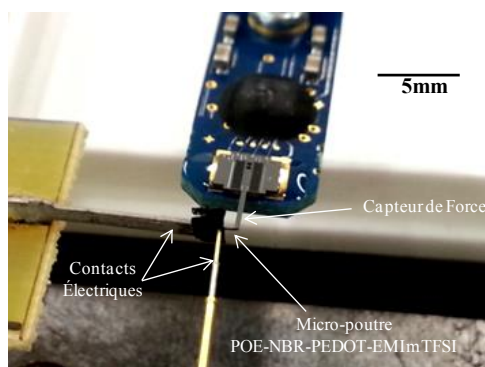


Figure III.24: Image d'une mesure type de force bloquante à l'aide du capteur de force micrométrique FemtoTools.

La Figure III.25-a présente les mesures de force pour les trois microactionneurs en fonction de la fréquence d'actionnement sous une ddp de $\pm 2V$. Un comportement similaire aux mesures de déformations est observé. Tout d'abord, la force bloquante reste presque constante, de 0,1 à 7,5, 10 et 15Hz pour les actionneurs d'épaisseur 19, 12 et $6 \mu m$. Là encore, ce résultat

indique que le processus électrochimique est assez rapide pour se produire complètement à de telles vitesses de sollicitation. De manière similaire aux mesures de déformations, plus l'épaisseur du microactionneur est faible, plus la chute des performances arrive à de plus hautes fréquences.

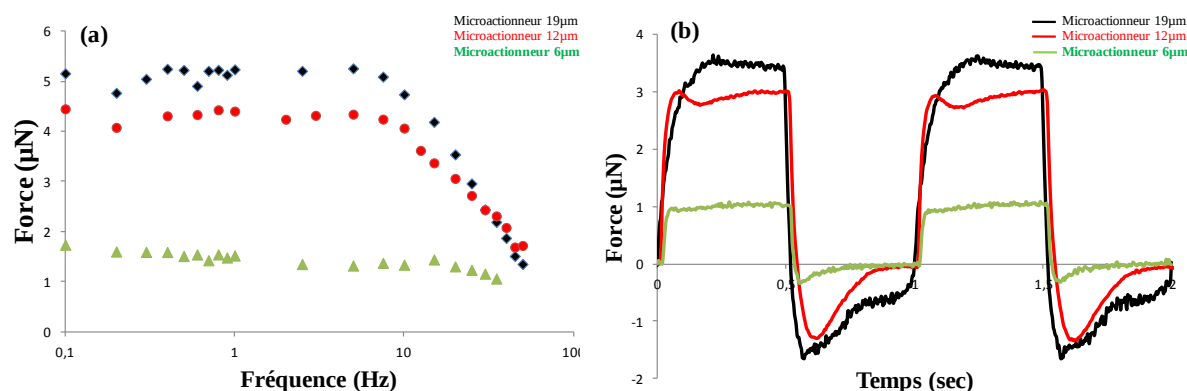


Figure III.25: (a) Force en fonction de la fréquence de sollicitation (0,1-50Hz) pour les microactionneurs POE-NBR-PEDOT (longueur : 690μm, largeur : 45μm, épaisseur : 19, 12 et 6μm) avec une ddp de ± 2 V. (b) Mesure de force à 1 Hz avec une ddp de ± 2 V.

La force maximale développée à basse fréquence augmente avec l'épaisseur des échantillons de 1,5 à 5,2 μN (Figure III.25-b). Ce résultat n'est pas étonnant car la force générée par un actionneur est généralement proportionnelle à son épaisseur, sa largeur, et inversement proportionnelle à la longueur de la poutre^{270,271}.

Le comportement mécanique des microactionneurs peut être prédit par les modèles développés par P. Madden et G. Alici qui sont spécifiques aux actionneurs tricouches « classiques »^{272,273}. Dans le cas des RIPs conducteurs et afin de permettre une mise en équation analytique selon les modèles développés par Alici, la structure interpéntrée des RIPs conducteurs est assimilée à une structure tricouche classique, c'est-à-dire que les deux électrodes de PEDOT interpéntrées au RIP POE-NBR constituent deux couches homogènes de part et d'autre du RIP. Le modèle mécanique utilisé est fondé sur les hypothèses suivantes²⁷² (Figure III.26):

- ♦ La section de la poutre est rectangulaire et constante.
- ♦ Les modules élastiques des couches de PEDOT et du RIP POE-NBR restent inchangées lors du changement du degré d'oxydation.
- ♦ Le changement d'épaisseur des couches de PEDOT lors de l'insertion/expulsion des ions est négligeable en comparaison à l'épaisseur initiale des couches.

- ♦ La vitesse d'insertion/expulsion des ions dans les couches de PEDOT est considérée comme constante sur toute la longueur de l'actionneur.
- ♦ La déformation de la poutre est symétrique par rapport à l'axe neutre.
- ♦ La courbure de l'actionneur est considérée comme constante sur toute la longueur.

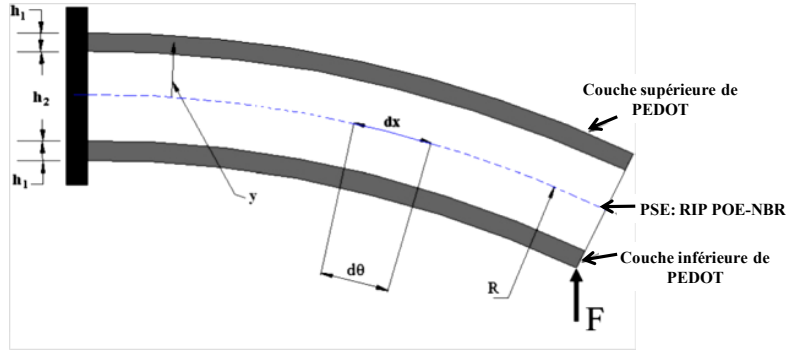


Figure III.26: Représentation schématique des paramètres de l'actionneur tricouche selon [272]

La Force F (en N) de l'actionneur correspond à la force qu'il faut opposer au matériau pour le maintenir en position. Expérimentalement, elle est mesurée par le capteur de force après activation de l'actionneur.

Cette force peut être également calculée en appliquant le principe de la mécanique statique appliqué aux poutres. Dans ce cas précis la somme des moments constituant le moment de flexion interne de la poutre ainsi que le moment de la force s'exerçant sur elle est nulle (Équation III.1).

$$\frac{1}{R} EI + \varepsilon_0 E_1 w h_1 (h_1 + h_2) - FL = 0 \quad \text{Équation III.1}$$

où $EI = E_1 I_1 + E_2 I_2$ est la rigidité en flexion de l'actionneur (E_x et I_x désignent respectivement le module d'Young (en Pa) et le moment d'inertie (en m^4) des couches). Le moment d'inertie (poutre homogène) peut être calculé à l'aide de l'équation III.2. Les numéros 1 et 2 désignent les couches de PEDOT et de PSE POE-NBR respectivement. w (en m) correspond à la largeur de la poutre. ε_0 est la déformation libre de la couche de PEDOT définie comme étant égale au produit $\alpha \cdot \rho$ où α est le rapport de la déformation par la charge électrique ($cm^3.C^{-1}$) et ρ la densité de charge ($C.cm^{-3}$)²⁷³. h_1 et h_2 (en m) sont les épaisseurs des couches de PEDOT et du PSE respectivement. R (en m) est le rayon de courbure et L (en m) la longueur de la poutre²⁷².

$$I = \frac{w \times h^3}{12}$$

Équation III.2

D'une manière générale, l'équation III.1 permet de décrire les deux cas extrêmes:

- 1) Cas d'un déplacement maximal se produisant quand l'actionneur n'est pas bloqué/contraint (Force $F=0$). Ce cas limite correspond à la déformation libre de l'actionneur
- 2) l'extrémité de l'actionneur est bloquée. Ce cas limite permet de mesurer la force bloquante. Le rayon de courbure est considéré ici infiniment grand ($1/R \approx 0$).

Connaissant les paramètres de l'équation III.1, le premier cas est généralement utilisé pour déterminer la valeur de ε_0 . Celle-ci sera ensuite utilisée pour l'estimation de la force générée par l'actionneur (cas n°2).

Le rayon de courbure R est mesuré à partir des valeurs de différence de déformation données dans la Figure III.22 (valeurs relevées à une fréquence de 1 Hz). L'équation III.1 permet alors d'exprimer ε_0 (lorsque $F=0$, cas n°1) de la façon suivante:

$$\varepsilon_0 = - \frac{EI}{RE_1 w h_1 (h_1 + h_2)}$$

Équation III.3

Si l'on suppose que les dimensions des électrodes interpénétrées de PEDOT restent constantes pendant l'étape de gonflement de l'actionneur dans EMImTFSI¹²⁸, les valeurs de h_1 sont celles reportées précédemment dans le Tableau III.4. Les valeurs d'épaisseur h_2 du PSE sont calculées par soustraction de l'épaisseur totale du microactionneur (h) par celle des deux électrodes de PEDOT (Équation III.4) et sont égales à 3,4, 7,6 et 13 μm respectivement pour les microactionneurs d'épaisseur 6, 12 et 19 μm .

$$h = 2h_1 + h_2 \Rightarrow h_2 = h - 2h_1$$

Équation III.4

Tandis que le module d'Young du PSE est de 0,7MPa (*cf. paragraphe III.3.2*), le module d'Young du microactionneur (à l'état non activé) peut être calculé à partir de l'équation III.5.

$$E = \frac{12kL^3}{3wh^3}$$

Équation III.5

La constante de raideur k peut être déterminée à l'aide de la loi de Hooke rappelée ci-dessous (Équation III.6)

$$F = k\Delta D$$

Équation III.6

où F (en N) est la force appliquée sur la poutre, et D (en m) est le déplacement à l'extrémité de la poutre généré par cette force. Il est possible de tracer expérimentalement la courbe $F=f(D)$, la constante de raideur k est alors la pente de celle-ci. La Figure III.27 présente la courbe Force/Déplacement pour un microactionneur POE-NBR-PEDOT de dimensions $690*45*12\mu\text{m}^3$. La valeur de la constante de raideur est de $14,5 \pm 0,7\text{mN/m}$.

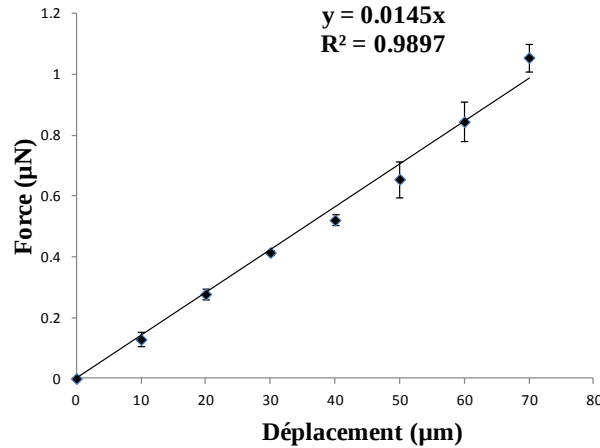


Figure III.27: Courbe de la force appliquée à l'actionneur en fonction du déplacement en x du capteur (la force est appliquée en bout de poutre)

Le module élastique du microactionneur POE-NBR-PEDOT ($690*45*12\mu\text{m}^3$) est ensuite calculé partir de l'équation III.5 et est égale à $291\pm 15\text{MPa}$.

Connaissant les dimensions de chaque couche ainsi que leurs moments d'inertie respectifs, le module d'Young de l'électrode de PEDOT d'un microactionneur de dimensions $690*45*12\mu\text{m}^3$ peut être déduit grâce à l'équation III.7. Le module d'Young de l'électrode de PEDOT est de $328\pm 50\text{MPa}$.

$$EI = E_1I_1 + E_2I_2 \Rightarrow E_1 = \frac{EI - E_2I_2}{I_1}$$

Équation III.7

Par ailleurs, l'analyse élémentaire réalisée sur l'ensemble des matériaux (*cf. paragraphe II.2.3*) a montré que le taux massique en PEDOT diminuait (20%, 18 et 16%) lorsque l'épaisseur du matériau augmentait (de 6 à $19\mu\text{m}$). Dans le même temps, il est intéressant de noter que le pourcentage volumique occupé par les électrodes ($2h_1/h$) diminuait (42, 37 et 33%), lorsque l'épaisseur du matériau augmente de 6 à $19\mu\text{m}$. En d'autres termes, lorsque l'épaisseur des échantillons augmente, le pourcentage de PEDOT diminue et le pourcentage

volumique dans lequel est reparti le PEDOT diminue également, et ce, dans les mêmes proportions. En effet le rapport (pourcentage volumique de PEDOT/Pourcentage massique) est constant ($2,07 \pm 0,03$) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. En première approximation, nous pouvons donc supposer que la concentration locale en PEDOT dans les électrodes doit être identique pour les trois matériaux. Par conséquent, nous estimerons par la suite que le module d'Young des électrodes de PEDOT est identique pour les trois microactionneurs POE-NBR-PEDOT d'épaisseurs 19, 12 et 6µm.

Il est important de souligner que la valeur du module d'Young calculée ne doit être considérée pour l'instant que comme une estimation. En effet, quelques études ont révélé que la modification du degré d'oxydation d'un PCE s'accompagnait parfois d'une variation du module d'Young de 50 à 400%²⁷⁴ suite à des modifications conformationnelles du squelette polymère. Cette variation de module a été également observée par spectroscopie d'impédance acoustique sur le PEDOT par A.R Hillman²⁷⁵. Il en résulte donc que le PEDOT peut engendrer une modification de la raideur de microactionneur lorsque celui-ci est activé par l'application d'une ddp. Des études complémentaires, seraient donc nécessaires, par exemple, une étude comparative de la rigidité du microactionneur entre son état de repos et celui activé. Néanmoins dans le cadre de cette étude, et en accord avec les hypothèses du modèle de G. Alici, nous avons considéré que le module élastique du microactionneur restait inchangé.

Connaissant tous les paramètres de l'équation III.3, les valeurs de déformation ε_0 pour chaque microactionneur peuvent être estimées. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6: Récapitulatif des déformations estimées ($\varepsilon_{F=0}$) selon²⁷² pour les trois microactionneurs POE-NBR-PEDOT.

Microactionneurs	Déformation ε_0 estimée (%)
POE-NBR-PEDOT 6µm	$0,09 \pm 0,02$
POE-NBR-PEDOT 12 µm	$0,24 \pm 0,03$
POE-NBR-PEDOT 19 µm	$0,4 \pm 0,01$

Les valeurs calculées de ε_0 sont maintenant utilisées pour estimer les forces générées par les trois microactionneurs à leur extrémité (cas n°2 d'une force bloquante). L'équation III.1 s'exprime alors de la façon suivante :

$$F = \frac{E_1 w \varepsilon_0 h_1 (h_1 + h_2)}{L} \quad \text{Équation III.8}$$

La Figure III.28 présente les valeurs estimées par le modèle mécanique. À titre de comparaison les valeurs de forces obtenues expérimentalement sont ajoutées.

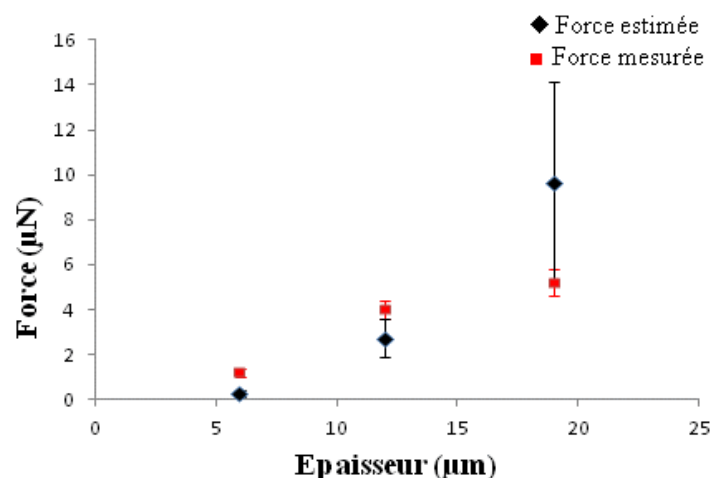


Figure III.28: Forces expérimentales (■) et forces estimées (◆) selon²⁷² en fonction de l'épaisseur du microactionneur à 1Hz.

Malgré quelques incertitudes sur les valeurs numériques des différents paramètres, le modèle semble bien prédire, en fonction de l'épaisseur du microactionneur, l'évolution de la force et l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales. Cependant, l'exactitude de la prédiction n'est pas pleinement satisfaisante. Le modèle mécanique proposé a été développé pour les actionneurs tricouches classiques. Dans le cas des actionneurs à base RIPs conducteurs, la nature interpéntrée du PEDOT au sein du RIP POE-NBR conduit vraisemblablement à un gradient de propriétés dans l'épaisseur des matériaux. Par exemple, un gradient de module élastique au sein des électrodes conductrices. De même une évolution des valeurs de α (déformation sur charge) ou ρ (densité de charges) en fonction de l'épaisseur doivent probablement être pris en compte.

En résumé, ces résultats mettent en évidence la nécessité de développer des modèles mécaniques spécifiques, tenant compte de l'architecture interpéntrée des RIPs conducteurs.

II.4.3. Actionnement à grande vitesse des microactionneurs

La nature du mécanisme responsable de l'actionnement lorsque la fréquence de sollicitation augmente n'est pas encore élucidé. Un nombre important d'études décrivent les phénomènes qui interagissent comme un processus capacitif mettant en jeu une migration des ions sans phénomène d'oxydoréduction. Néanmoins, comme rappelé dans le chapitre bibliographique, une étude a montré qu'un processus de processus de transport de masse au sein de la

polyaniline pouvait intervenir à des fréquences de l'ordre de 1kHz²⁷⁶. Par conséquent tout laisse à penser que lorsque l'actionneur est soumis à des fréquences élevées, un mouvement d'ions, susceptible de générer une déformation, peut encore intervenir. La diminution des épaisseurs des membranes PSE par spin-coating a conduit à une diminution des distances de diffusion, favorisant ainsi une vitesse d'actionnement rapide. Cependant la déformation des microactionneurs reste faible mais elle peut se voir amplifier si la fréquence de sollicitation électrique du système correspond à celle de la résonance mécanique de l'actionneur.

Les modes propres de vibration de flexion d'une poutre encastree-libre, de longueur L s'expriment de la façon suivante²⁷⁷ :

$$f_n = \frac{\alpha_n^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{m}} \quad \text{Équation III.9}$$

où I est le moment d'inertie (m⁴). E est le module d'Young (MPa) de la poutre, m est la masse de la poutre (kg) et α_n est un coefficient où n représente le mode de résonance (pour la fréquence fondamentale de résonance : $\alpha_0=1,875$).

En remplaçant le moment d'inertie par son expression (équation III.2) et la masse m par $m=\rho.L.l.h$ (ρ : masse volumique de l'actionneur), l'équation III.9 de la fréquence de résonance peut s'écrire selon l'expression la plus connue :

$$f_n = \frac{1}{2\pi\sqrt{12}} \alpha_n \frac{h}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{Équation III.10}$$

La fréquence fondamentale de résonance est proportionnelle à l'épaisseur de la poutre mais également inversement proportionnelle au carré de la longueur de la poutre. Par conséquent la diminution de la longueur des actionneurs via l'élaboration de microactionneurs permet d'envisager une augmentation de leur fréquence de résonance.

Afin de simplifier le calcul de la fréquence de résonance mécanique d'un microactionneur à base de RIPs conducteur, ce dernier sera assimilé à une poutre homogène. Étant donné que le module d'Young d'une micropoutre de 690 μm de longueur et de 12 μm d'épaisseur est de $291 \pm 15 \text{ MPa}$ (cf. II.4.2) et en prenant en compte sa densité massique (1700 kg/m^3), la fréquence de résonance mécanique théorique est de $900 \pm 20 \text{ Hz}$. Cette valeur semble très élevée en comparaison de celles décrites dans la littérature pour des actionneurs à base de PCE. En effet A. Khaldi et al.¹⁵¹ ainsi que G. Spinks et al.¹⁵⁰ ont déjà rapportés des valeurs de

125Hz et 90 Hz pour des actionneurs tricouches, valeurs qui sont déjà considérées comme très élevées pour des systèmes considérés communément comme lents.

La Figure III.29-a présente les réponses en différence de déformation ($\Delta\epsilon$) du microactionneur en fonction de la fréquence d'actionnement. Il a été décrit dans la littérature que l'augmentation de la différence de potentiel appliquée permettait d'augmenter la vitesse d'actionnement, sans dégradation du PCE si la fréquence appliquée est significativement supérieure à 1Hz (Madden et al.²⁷⁸, Otero et al.²⁷⁹ ou A. Khaldi et al.²⁴⁵). La différence de potentiel est donc ici portée à $\pm 4V$ afin d'augmenter la vitesse de déplacement des ions au sein du PSE. Aucune mesure ne sera effectuée à basse fréquence (<1 Hz) afin d'éviter les phénomènes de dégradation du PCE.

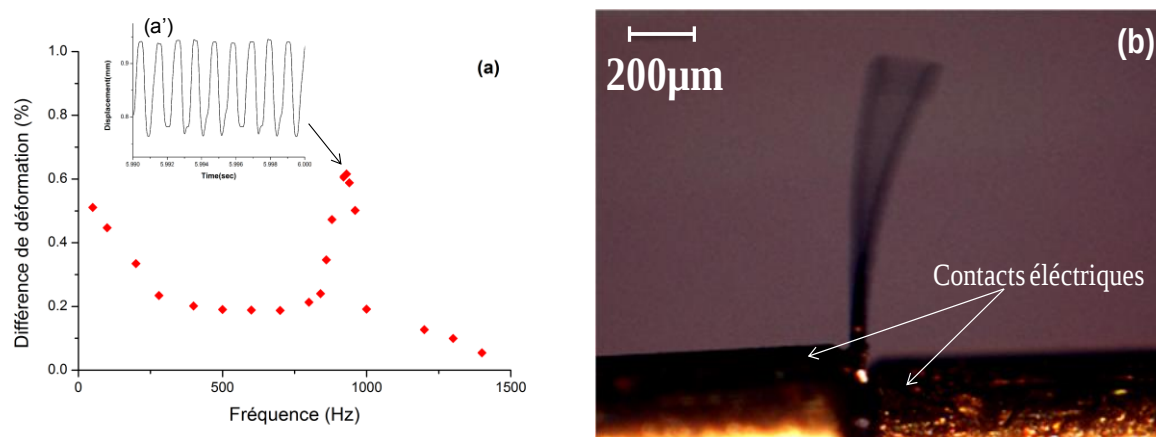


Figure III.29: (a) : Pourcentage de différence de déformation calculé pour un microactionneur POE-NBR-PEDOT (longueur*largeur*épaisseur : $690*45*12\mu m^3$) à différentes fréquences pour une ddp appliquée de $\pm 4V$. (a') et (b) : Amplitude et image d'actionnement en fonction du temps à 930Hz (résonance).

À une fréquence de 50Hz (Figure III.29-a), le microactionneur présente un pourcentage $\Delta\epsilon$ de 0,5%. Cette valeur est à peu près similaire à celle relevée à 10Hz pour le même microactionneur sous une ddp de $\pm 2V$ (cf. Figure III.22). Ce résultat démontre que l'augmentation de la ddp appliquée a permis d'améliorer la vitesse de réponse du système sans dégrader l'amplitude de déformation.

Au delà de 50Hz, $\Delta\epsilon$ diminue progressivement indiquant que le fonctionnement du microactionneur implique de moins en moins le processus d'oxydo-réduction du PEDOT. Néanmoins à 500Hz, l'amplitude d'actionnement du microactionneur est toujours mesurable ($\Delta\epsilon=0,2\%$). Même s'il est très difficile de conclure sur une éventuelle participation du processus redox à de telles fréquences, il semble que de faibles mouvements d'ions soient toujours présents au sein de l'actionneur et que ces mouvements soient suffisants pour

entraîner une déformation significative de la poutre. A la fréquence de 930Hz, un maximum de déformation de 0,6% est observé, correspondant à un déplacement total d'environ 200 μ m (Figure III.29-b et c). Cette fréquence est très proche de la valeur théorique de la fréquence de résonance mécanique déterminée précédemment ($900 \pm 20\text{Hz}$). au-delà de 1000Hz, l'amplitude d'actionnement reste encore mesurable jusqu'à une fréquence de sollicitation de 1400Hz ($\Delta\varepsilon=0,005\%$). Des mouvements d'ions semblent donc encore impliqués à des fréquences de sollicitations aussi élevées.

L'actionnement du plus petit microactionneur élaboré au cours de ce travail ($160*30*6\mu\text{m}^3$) a également été réalisé. Sur cette gamme de fréquences (0-1400 Hz) la résonance mécanique n'a pas été observée ce qui était prévisible. En effet compte tenu des dimensions, la fréquence de résonance de cette micro-poutre est d'environ 8400Hz.

II.4.4. Conclusion

Les résultats présentés dans cette partie, démontrent que le dimensionnement micrométrique des actionneurs à base de PCEs permet de combiner de grands déplacements, une grande vitesse d'actionnement, une faible tension d'actionnement et la flexibilité, au sein d'un même dispositif. Par ailleurs, il devient envisageable d'élaborer des microsystèmes actionnables à des fréquences de résonances accordables avec la longueur des micropoutres.

III. Conclusion du chapitre 3

Au cours de cette étude des RIPs POE-NBR 50-50 de très faibles épaisseurs ont pu être réalisés par spin-coating. Du fait de leur architecture, ces RIPs combinent à la fois les valeurs de conductivités ioniques élevées ($8.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) du réseau POE en présence de liquide ionique et la bonne tenue mécanique apportée par le réseau partenaire NBR. Les propriétés mécaniques obtenues ont permis de diminuer les épaisseurs et d'obtenir des matrices aussi fines que $3,5\mu\text{m}$. Dans un second temps, le PEDOT a été incorporé dans trois RIPs d'épaisseurs différentes (14, 8 et $3,5\mu\text{m}$) avec succès permettant une répartition non homogène du polymère conducteur, presque exclusivement localisé au niveau des faces intérieures des RIPs. Les matériaux présentent alors une structure analogue à celle des dispositifs tricouches tout en empêchant tout risque de délamination. L'intégration de trois RIPs conducteurs aux microsystèmes avec l'utilisation de techniques de microfabrication (photolithographie, gravure sèche....) a été réalisée. La gravure ionique réactive a permis d'obtenir des micro-poutres individuelles ou encore multiples dans des temps raisonnables de fabrication (2 jours). Des microactionneurs élaborés par ces techniques ont pu être testés et caractérisés. Ils ont montré leurs capacités à générer des déformations en flexion jusqu'à 1,1% et des forces de l'ordre du μN . Une comparaison des forces obtenues avec celles calculées par un modèle mécanique développé pour les actionneurs tricouches « classiques » a été ensuite effectuée. La tendance et l'ordre de grandeur des forces ont pu être correctement estimés mais l'exactitude de la prédiction n'est pas totalement satisfaisante. La différence observée a été attribuée à la nature interpénétrée et non-homogène des différentes couches dans les RIPs conducteurs qui devront être pris en compte lors de l'élaboration d'un modèle mécanique spécifique à ces systèmes. Enfin, une fréquence de résonance mécanique de 930Hz a pu être mesurée pour un microactionneur de dimensions $690 \times 45 \times 12 \mu\text{m}^3$ en accord avec la fréquence de résonance mécanique théorique. Les déplacements importants observés indiquent certainement que des mouvements d'ions, même faibles, peuvent toujours avoir lieu à de telles fréquences et peuvent permettre de générer des déformations significatives à la résonance.

Compte tenu de l'état de l'art actuel, nous pensons avoir montré dans ce chapitre, les plus petits, les plus fins et les plus rapides microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques. Les résultats présentés ouvrent de nouvelles perspectives de recherches dans le développement de MEMS requérant des microactionneurs combinant grandes déformations, vitesse, flexibilité et faible tension.

IV. Partie expérimentale

Les méthodes expérimentales incluant la synthèse des réseaux simples et RIP, la fabrication des microactionneurs ainsi que les méthodes de cratérisations seront décrites dans cette partie.

IV.1 Synthèse du réseau NBR (250µm)

2g de NBR contenant 44% (en masse) de groupements acrylonitriles sont dissous dans 10g de cyclohexanone pendant 12 heures. 0,12g de DCP (6% en masse par rapport à la masse du NBR) sont mélangés pendant 20 minutes sous argon. Le mélange est ensuite réparti entre deux plaques de verre munies d'un joint de Téflon de 250µm formant un carré de 15cm de côté. Le moule est porté à 165°C pendant 45 minutes dans un four. Pour finir le réseau NBR est démoulé et séché sous vide pendant une journée à 70°C pour éliminer la cyclohexanone.

IV.2 Synthèse du réseau POE (250µm)

Le réseau simple POE est obtenu par copolymérisation du méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyléther ou PEGM ($M_n = 425\text{g.mol}^{-1}$) et du diméthacrylate de poly(éthylène glycol) ou PEGDM ($M_n = 750\text{g.mol}^{-1}$) dans la cyclohexanone en présence d'un amorceur radicalaire : le peroxyarbonate de dicyclohexyle (PCDH) (3% de la masse totale des précurseurs du réseau POE). 1,5g et 0,5g de PEGM et PEGDM respectivement sont mélangés dans 10g de cyclohexanone pendant 15minutes sous argon avant l'ajout du PCDH (0,06g), puis le mélange est agité de nouveau pendant 15 minutes sous argon.. Le mélange est ensuite introduit à l'aide d'une pipette pasteur entre deux plaques de verre séparées par un joint de Téflon de 250µm formant un carré de 15cm de côté. Le système est porté pendant trois heures à 50°C puis une heure à 80°C. Les matériaux récupérés se présentent sous la forme de films d'environ 250µm d'épaisseur, cassants et transparents.

IV.3 Synthèse du RIP POE-NBR 50-50 (250µm)

Les RIPs POE-NBR 50-50 sont synthétisés par voie *in situ*-séquentielle. 2g de NBR sont tout d'abord dissous dans 10g de cyclohexanone pendant 12 heures afin d'obtenir une solution de concentration massique de 17%. Ensuite, les précurseurs du réseau POE, le PEGM (1,5g) et le PEGDM (0,5g), sont mélangés durant 15min sous argon. Le rapport massique PEGM + PEGDM +NBR / cyclohexanone est de 50/50. 3% en masse de PCDH (0,06g), par rapport à la masse du PEGM et PEGDM utilisés et 6% en masse de DCP (0,12g) par rapport à la masse de NBR sont introduits dans le mélange. Le mélange est agité de nouveau sous argon pendant 15 minutes. Ensuite, le mélange est introduit entre deux plaques de verre munies d'un joint de

Téflon de 250 μ m. Le moule est porté à 50°C pendant trois heures puis à 80°C pendant une heure et 160°C pendant 45 minutes. Enfin le moule est placé dans un four à 160°C pendant 45 minutes. Pour finir, les RIPs POE-NBR sont démoulés et séchés sous vide pendant une journée à 70°C pour éliminer la cyclohexanone. Les films ainsi synthétisés sont souples, flexibles, élastiques et transparents. Leurs épaisseurs sont proches de 250 μ m.

IV.4 Synthèse de films fins de RIPs POE-NBR 50-50 (3,5-14 μ m)

La synthèse de RIPs de très faibles épaisseurs est réalisée par un dépôt de la solution réactive par spin-coating sur un substrat recouvert d'une couche sacrificielle de poly (vinyl alcohol) PVA. Une solution aqueuse de PVA ($M_w = 2000\text{g.mol}^{-1}$) à 300 g.L^{-1} est préparée en ajoutant le PVA (3g) à de l'eau distillée (10g) dans un bécher couvert et en mélangeant pendant 24 heures. Quelques gouttes de cette solution aqueuse de polymères sont déposées par spin-coating sur une plaquette de verre (7*5 cm^2). Le dépôt est ensuite séché à 80°C pendant 5 min. Une couche de 2 μ m d'épaisseur est obtenue pour des paramètres vitesse/accélération/temps de 3000rpm/3000rpm.s⁻¹/30s.

Dans une seconde étape, la synthèse du RIP POE-NBR 50-50 est réalisée. Le mélange réactionnel contenant les précurseurs des deux réseaux POE et NBR est préparé comme décrit précédemment dans le paragraphe II.3 (Cyclohexanone : 10g, NBR : 2g, PEGM : 1,5g, PEGDM : 0,5g, PCDH : 0,06g et DCP : 0,12g). Quelques gouttes du mélange sont déposées par spin-coating sur la plaquette de verre recouverte de PVA.

La plaquette est introduite dans un dessiccateur. Dans cette enceinte, un vide dynamique est d'abord réalisé pendant 3 minutes. Le dessiccateur est ensuite mis sous une atmosphère inerte (Argon) puis placé dans un four. Un traitement thermique de 50°C pendant 4 heures puis à 80°C pendant deux heures et 160°C pendant 1 heure est appliqué.

Pour finir, le substrat est immergé dans un bécher contenant de l'eau distillée pendant 30 minutes pour la solubilisation de la couche sacrificielle de PVA. Les RIPs POE-NBR sont récupérés et séchés sous vide pendant une journée à 70°C pour éliminer l'eau et la cyclohexanone. Les films ainsi synthétisés sont souples, flexibles, élastiques et transparents.

IV.5 Synthèse des RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT (3,5-14 μ m)

Dans une première étape, les RIPs POE-NBR sont gonflés par le monomère EDOT en phase gazeuse. Les matrices sont placés dans un dessiccateur chauffant (T=40°C) contenant le

monomère EDOT (liquide). Un vide statique ($P=1\text{mBar}$) est ensuite maintenu. La chambre se remplit d'EDOT en phase vapeur qui peut ainsi gonfler les matériaux. Dans une deuxième étape. Les RIPs gonflés d'EDOT sont immergés dans une solution aqueuse de chlorure ferrique $1,5\text{mol.L}^{-1}$ à une température de 40°C et un temps donné entraînant la polymérisation de l'EDOT. Les RIPs conducteurs obtenus sont lavés dans le méthanol afin d'éliminer l'excès d'EDOT et de chlorure ferrique résiduels, puis séchés sous vide à 40°C . Les côtés du film sont ensuite coupés.

IV.6 Microfabrication des microactionneurs

Dans une première étape, le RIP conducteur obtenu est à nouveau reporté sur un substrat par l'intermédiaire d'une couche de promoteur d'adhésion de PVA. Ensuite, la résine positive SPR 220 7.0 est déposée par spin-coating sur le RIP conducteur ($750\text{rpm}/1000\text{rpm.s}^{-1}/40\text{sec}$). La résine photosensible est alors insolée, à travers un masque en chrome à une longueur d'onde de 365 nm , puis le motif défini est révélé dans le MF 326 (Microchem corporation - hydroxyde de tetraméthylammonium). La gravure des zones exposées du RIP conducteur est ensuite réalisée par plasma (O_2/CF_4 90/10 à 300W et 200mTorr) pendant approximativement 5 à 10 minutes (suivant l'épaisseur du matériau). Un excès de résine protectrice reste présent sur la partie protégée du RIP conducteur. Cet excès est enlevé par un rinçage à l'acétone. La libération du microactionneur est ensuite effectuée par solubilisation de la couche de PVA dans l'eau en 10 min. Pour éviter les phénomènes de repliement de la micro-poutre pouvant se produire lors du séchage, les échantillons sont placés directement dans l'EMImTFSI (insertion de l'électrolyte). 72 heures sont nécessaires au gonflement du matériau par l'électrolyte.

V. Références bibliographique

- [236] P. Dubois, S. Rosset, S. Koster, J.-M. Buform and J. Stauffer et al. *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems* 2005. *The 13th International Conference on* (Vol. 2, pp. 2048-2051). IEEE.
- [237] B. Balakrisnan, & E. Smela. (2010, March). In *SPIE Smart Structures and Materials+Nondestructive Evaluation and Health Monitoring* (pp. 76420K-76420K). International Society for Optics and Photonics.
- [238] E. Smela. *J. Micromech. Microeng.* 1999, 9, 1, 1.
- [239] T.F Otero, M.T Cortes. *Sens. Actuators B, Chem*, 2003, 96, 1, 152
- [240] E.W.H Jager, E. Smela E, O. Inganas, I. Lundstrom. *Synth. Met.* 1999, 1-3, 1309.
- [241] G. Alici, M.J. Higgins, *Smart Materials and Structures*, 18, p.065013, 2009.
- [242] A. Khaldi, C. Plesse, C. Soyer, E. Cattani, F. Vidal, C. Legrand, & D. Teyssié. *Applied Physics Letters*, 98(16), 164101-164101, 2011.
- [243] J.D. Madden, R.A. Cush, T.S. Kanigan, I.W. Hunter, *Synthetic Metals*, 113, p.185, 2000.
- [244] Y. Wu, G. Alici, G.M Spinks, & G.G Wallace. (2006). *Synthetic Metals*, 156(16), 1017-1022.
- [245] A. Khaldi, C. Plesse, C. Soyer, C. Chevrot, D. teyssié, F. Vidal, E. Cattani *Proceeding of SPIE-Smart Structures and Materials* 2012 - EAPAD, vol 8340, DOI : 10.1117/12.915086
- [246] K.Kim and S. Chul Kim *Polymer Bulletin* 29, 393-400 (1992)
- [247] Z.H Liu, H.Q Xie, P. He, J.S Guo. *ACTA POLYMERICA SINICA*, 1 (1999) 62-67
- [248] B. Gaihre, G. Alici, G.M. Spinks, J.M. Cairney *Sensors and Actuators A* 165 (2011) 321–328
- [249] Z. Cai, J. Kim, *Journal of Applied Polymer Science* (2008) 109, 6, 3689-3695
- [250] C. Plesse, F. Vidal, C. Gauthier, J.M Pelletier, C. Chevrot, D. Teyssie, *Polymer* 48 (2007) 696-703
- [251] C. Plesse, F. Vidal, H. Randriamahazaka, D. Teyssié, C. Chevrot, *Polymer*, 46, p.7771, 2005.
- [252] J.L. Valentin, A. Rodriguez, A. Marcos-Fernandez, L. Gonzalez, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, p.1, 2005.
- [253] P. Chandrasekhar, 2000, Numéro de brevet 6,033,592 Electrolytes.
- [254] L.G Goujon, A. Khaldi, A. Maziz, C. Plesse, G.T Nguyen, P.H Aubert, ... & D. Teyssié, D. (2011). *Macromolecules*, 44(24), 9683-9691.
- [255] Y.H. Ha, N. Nikolov, S.K. Pollack, J. Mastrangelo, B.D. Martin, R. Shashidhar, *Advanced Functional Materials*, 14, p.615, 2004.
- [256] B. Winther-Jensen, J. Chen, K. West, G.G. Wallace, *Macromolecules*, 37, p.5930, 2004.
- [257] B. Winther-Jensen, D.W. Breiby, K. West, *Synthetic metals*, 152, p.1, 2005.
- [258] B. Winther-Jensen, M. Forsyth, K. West, J.W. Andreasen, G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, *Organic electronics*, 8, p.796, 2007.
- [259] S. Machida, S. Miyata, & A. Techagumpuch, A. (1989). *Synthetic metals*, 31(3), 311-318.
- [260] Alexis Laforgue (2001) *Synthèse et caractérisations de polymères conducteurs application au stockage de l'énergie*. (Doctoral dissertation).
- [261] Ferenets, M., & Harlin, A. (2007). *Thin solid films*, 515(13), 5324-5328.
- [262] R.H. Baughman, & L.W. Shacklette. (1987). *Synthetic Metals*, 17(1), 173-181.
- [263] V. Mugica, J.P. Kusior, E.A. Matuszak, R. Clark, G.A. Takacs, V. Vukanovic, F.D. Egitto, F. Emmi, L.J. Matienzo, *Proceedings of the 9th International Symposium on Plasma Chemistry*, Non publié, p.997, 1989.
- [264] G.N. Taylor, T.M. Wolf, *Polymer Engineering Science*, 20, p.1087, 1980.
- [265] E. Smela, *Journal of micromechanics and microengineering*, 9, p.1, 1999.

-
- [266] K. Harada, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, p.1961, 1981.
- [267] A. Khaldi, (2012). *Intégration d'actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques pour des applications aux microsystèmes* (Doctoral dissertation)
- [268] J.D. Madden, R.A. Cush, T.S. Kanigan, I.W. Hunter, *Synthetic Metals*, 113, p.185, 2000.
- [269] E. Smela, *MRS bulletin*, 33, p.197, 2008.
- [270] *Biomedical applications of electroactive polymer actuators*. 2009.
- [271] G. Alici, G. Spinks, N.N Huynh, L. Sarmadi, & R. Minato, R. (2007). *Bioinspiration & Biomimetics*, 2(2), S18.
- [272] G. Alici, & N.N Huynh. (2006). *Sensors and Actuators A: Physical*, 132(2), 616-625.
- [273] P.Madden, *Development and modeling of conducting polymer actuators and the fabrication of a conducting polymer based feedback loop*, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2003.
- [274] G. Alici, M.J. Higgins, *Smart Materials and Structures*, 18, p.065013, 2009.
- [275] A.R. Hillman, I. Efimov, K.S. Ryder, *Journal of american chemical society*, 127, p.16611, 2005.
- [276] R.Torres, Y. Jimenez, A. Arnau, C. Gabrielli, S. Joiret, H. Perrot, T.K.L. To, X. Wang, *Electrochimica Acta*, 55, p.6308, 2010.
- [277] R.D. Blevins, *Formulas for natural frequency and mode shape*, Van Nostrand Reinhold Company, pp. 108, (1978).
- [278] J.D. Madden, R.A. Cush, T.S. Kanigan, I.W. Hunter *Synthetic Metals* 2000 113 . 185–192
- [279] T.F.Otero... *Handbook of Organic and Conductive Molecules and Polymers* Vol. 4 Wiley, Chichester, 1997, pp. 517-594.

Chapitre 4 : Intégration des microactionneurs à base de PCEs aux microsystèmes

I. Introduction

Aujourd'hui, les actionneurs à base de polymères conducteurs présentent des performances suffisamment intéressantes pour être utilisés dans des dispositifs microsystèmes. Ces systèmes bénéficieraient alors des atouts apportés par la nature polymère de ces matériaux électroactifs et en particulier :

- la possibilité d'intégrer des microstructures souples sur support de miniaturisation
- des déformations comprises entre celles des actionneurs électromagnétiques et celles des piézoélectriques
- la nécessité d'appliquer de faibles tensions d'activation
- la légèreté propre aux matériaux polymères
- la biocompatibilité

L'étude reportée dans le précédent chapitre a décrit la mise en œuvre de microactionneurs monoblocs POE/NBR/PEDOT d'épaisseurs comprises entre 6 et 19 μm . L'intégration de ces matériaux aux microsystèmes grâce aux techniques de microfabrication (photolithographie, gravure sèche....) a été ensuite réalisée avec succès. Néanmoins des limitations majeures, subsistent :

- le matériau doit être fabriqué préalablement et manipulé avant le report sur un substrat pour la mise en forme micrométrique. Ce problème est commun aux différents microactionneurs à base de PCE fonctionnant à l'air^{280,281}, et a pour origine l'étape d'intégration de deux électrodes de PCE de part et d'autre d'une membrane PSE (Figure IV.1).

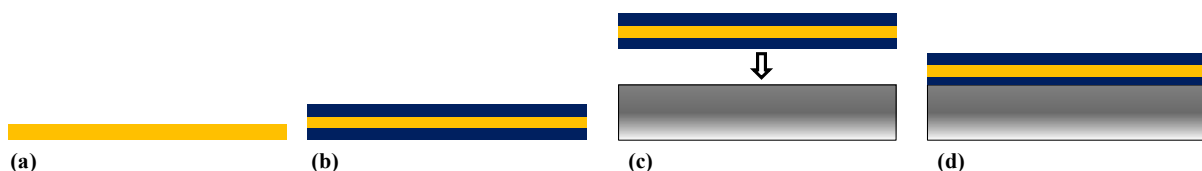


Figure IV.1 Procédé classique d'intégration des actionneurs tricouches aux microsystèmes. (a) : PSE (réservoir d'ions). (b) : dépôt de deux couches de PCE réparties de part et d'autre du PSE. (c) report manuel du matériau sur substrat et (d) mise en forme micrométrique des actionneurs.

-
- La réalisation de connexions électriques nécessaires au fonctionnement des microactionneurs constitue toujours une étape assez contraignante et délicate à réaliser. Généralement, des contacts macroscopiques, peu adaptés à l'échelle micrométrique sont appliqués aux dispositifs. En 2013, cette problématique n'a été que très partiellement résolue par Jager et al. en utilisant un circuit imprimé flexible (PCB) sur des actionneurs de taille millimétriques²⁸². Par conséquent, pour des microactionneurs micrométriques, des connexions adaptées et déportées sont toujours nécessaires (Figure IV.2).

Ainsi, la fabrication d'un microactionneur avec des contacts électriques, directement sur un substrat rigide, et ne nécessitant qu'une manipulation réduite lors du procédé de mise en forme, reste encore aujourd'hui un défi à relever. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de repenser totalement la chaîne de fabrication des actionneurs et en particulier d'être en mesure de répondre aux points suivants :

♦ *Peut-on envisager une nouvelle méthode d'élaboration d'un RIP pseudo-tricouche directement sur substrat, compatible avec les technologies MEMS actuelles ?*

♦ *Peut-on envisager une intégration micrométrique des connexions électriques lors du procédé de fabrication ? Le dispositif final pourra-t-il actionner ?*

Nous allons tâcher de répondre à ces questions en exposant les difficultés et les avancées réalisées au cours de cette étude.

Le concept d'élaboration proposé dans ce chapitre repose sur un empilement couche par couche sur un substrat de silicium, en contrôlant précisément les propriétés de chacune d'entre elles. La Figure IV.2 présente la méthodologie retenue et l'objectif visé pour l'élaboration des microactionneurs avec des connexions électriques intégrées.

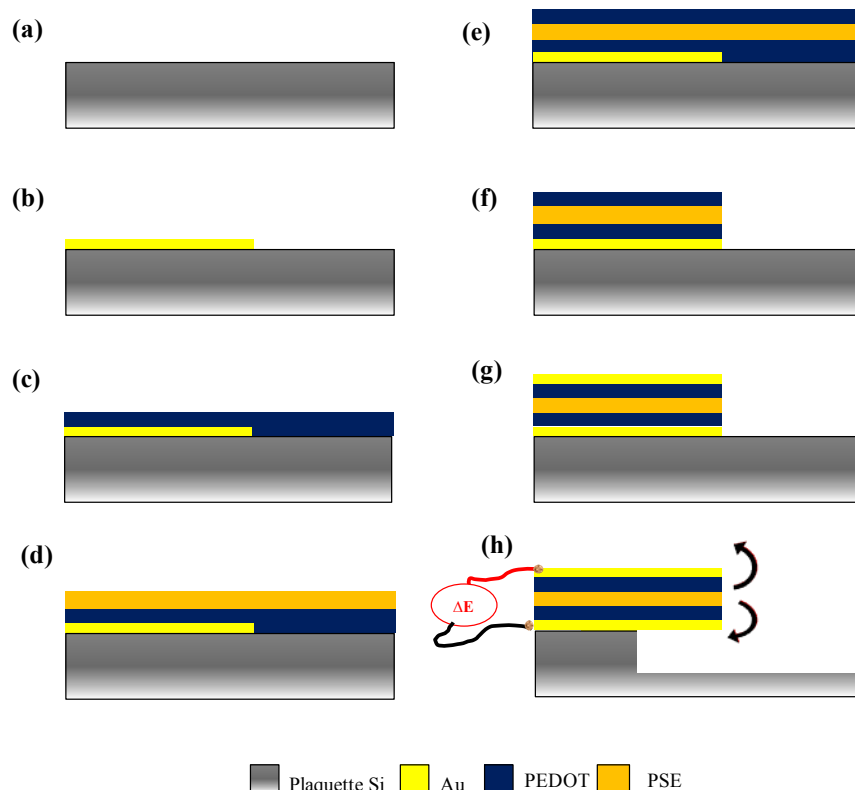


Figure IV.2 Schéma représentatif du concept «couche par couche» envisagé pour l'élaboration des microactionneurs. (a) Substrat de silicium. (b) mise en forme du premier contact électrique. (c) dépôt d'une première couche de PCE. (d) dépôt du polymère support d'électrolyte. (e) dépôt de la deuxième couche de PCE. (f) mise en forme micrométrique de l'actionneur. (g) mise en forme du deuxième contact électrique et (h) actionnement de la micro-poutre à l'aide d'un système de connexions déportées.

Dans un premier temps, la première connexion électrique sera réalisée via une couche d'or déposée sur le substrat (b). Le dépôt d'une couche de PCE sur la couche d'or constituera la première électrode de l'actionneur (c). Une couche de polymère support d'électrolyte (réservoir d'ions) est ensuite déposée (d). La structure tricouche est finalisée par le dépôt d'une deuxième couche de PCE similaire à la première, conduisant ainsi à un actionneur tricouche « monobloc » (e). Afin de fabriquer des micropoutres avec ce matériau, les techniques de photolithographie et de gravure réactive décrites dans le chapitre 3 seront conservées (f). La deuxième connexion électrique est ensuite réalisée de manière similaire à la première (g). Enfin, le microactionneur obtenu est partiellement libéré de son support puis actionné à l'air par application d'une différence de potentiel entre les électrodes de PCE (h).

La suite de ce chapitre s'articulera comme suit :

Dans une première partie, l'élaboration de couches minces de polymère conducteur sera étudiée. L'objectif est d'obtenir un dépôt de PCE d'épaisseur contrôlée avec une conductivité électronique élevée.

Dans une deuxième partie, une nouvelle voie de synthèse de RIPs conducteurs tricouches sera présentée. La caractérisation des matériaux obtenus sera ensuite brièvement décrite. La compatibilité des RIPs conducteurs aux procédés de micro-fabrication sera vérifiée. *In fine* les performances des microactionneurs seront évaluées.

Dans une dernière partie, il s'agira d'intégrer, dans le procédé d'élaboration, les connexions électriques de l'actionneur. Un nouveau procédé de micro-fabrication sera alors proposé.

II. Élaboration de microactionneurs par «empilement couche par couche»

II.1. Synthèse de couches minces de polymère conducteur électronique

II.1.1. Introduction bibliographique

Parmi tous les polymères conducteurs décrits dans la littérature, le PEDOT est sans doute l'un des plus stables chimiquement à l'état oxydé (*cf. chapitre 2*). De plus, outre les modes de synthèse chimique et électrochimique possibles pour l'obtention de ce PCE (*cf. chapitre 2 et 3*), le PEDOT est également commercialement disponible sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules de PEDOT dopé par le polystyrènesulfonate de sodium (PEDOT/PSS) (Figure IV.3). Le PEDOT/PSS présente l'avantage de réaliser facilement des dépôts uniformes de PCE avec des conductivités électroniques intéressantes. Différentes techniques peuvent être employées pour l'élaboration de couches uniformes de PEDOT/PSS : le «spin-coating», «spray-coating», «spinning» ou encore par impression à jet d'encre. Les couches minces alors obtenues présentent des conductivités électroniques comprises entre 1 et 10 S.cm⁻¹. Toutefois, la conductivité électronique du PEDOT/PSS reste relativement faible par rapport à ses homologues obtenus par voie électrochimique ou encore chimique. Ainsi de nombreuses recherches visant à améliorer la conductivité électronique des couches de PEDOT/PSS ont été menées^{283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290}. Ces différentes études ont reporté la possibilité d'ajouter des additifs tels que le sorbitol, le glycérol, des solvants à haut point d'ébullition (diméthylsulfoxyde) ou encore des liquides ioniques.

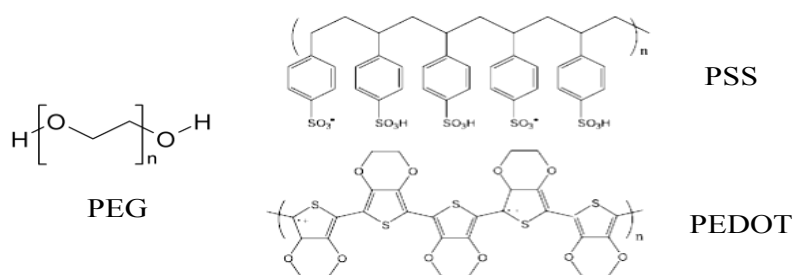


Figure IV.3 : Structures chimiques du poly (éthylène glycol) PEG et du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) : polystyrènesulfonate (PEDOT/PSS).

En 2005, Wang et al. décrivent l'amélioration de la conductivité électronique des dépôts par ajout de poly(éthylène glycol) PEG à la dispersion de PEDOT/PSS²⁹¹ (Figure IV.3). La conductivité du PEDOT/PSS/PEG alors obtenue ($\approx 20 \text{ S.cm}^{-1}$) est au moins un ordre de grandeur plus élevé à celle de départ ($\approx 2 \text{ S.cm}^{-1}$). En 2007, s'inspirant de ces travaux, Mecerreyes et al. proposent l'utilisation de liquides ioniques en tant que solvant. Des films de PEDOT/PSS présentant une conductivité électronique jusqu'à 140 S.cm^{-1} ont ainsi été

réalisés²⁹². En 2013, Wei et al. améliorent encore les valeurs de conductivité par ajout d'éthylène glycol (EG), pour atteindre 830 S.cm^{-1} . Les auteurs expliquent cette augmentation par un changement morphologique du PEDOT/PSS lors de l'ajout du solvant (Figure IV.4). Ils démontrent que la présence du solvant permet d'augmenter les interactions entre les chaînes du polymère entraînant une augmentation significative de la mobilité électronique²⁹³.

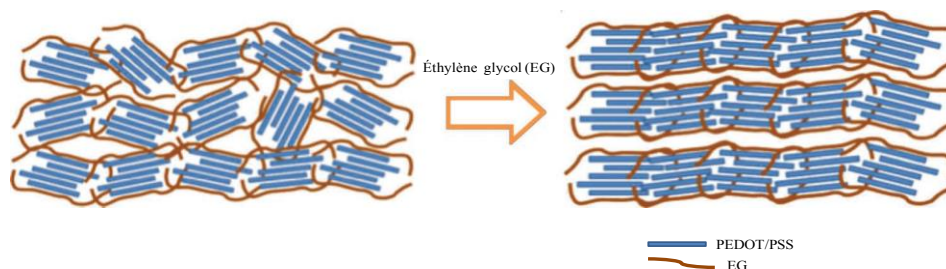


Figure IV.4 Changement morphologique dans le PEDOT/PSS après ajout du EG

Cependant, l'utilisation de telles dispersions de PCE présente divers inconvénients comme en particulier le contrôle de l'épaisseur qui peut être délicat à réaliser, ou encore la nécessité d'un dépôt humide qui peut conduire à une morphologie de surface insatisfaisante. C'est pourquoi, ces dernières années, des efforts soutenus ont été réalisés pour trouver de nouvelles techniques de dépôt.

Parmi toutes les techniques de dépôts de PCE en couches minces explorées, la méthode de dépôt chimique par "*Polymérisation en Phase Vapeur*" (PPV) est particulièrement adaptée pour l'élaboration de couches de PCE d'épaisseur contrôlée. Cette méthode connaît un regain d'intérêt car elle permet à la fois une meilleure maîtrise des propriétés physiques des films de PCE et une excellente uniformité en épaisseur des films déposés sur de grandes surfaces. De plus, quelques références relatives à ce mode de synthèse ont démontré la possibilité d'obtenir des films minces de PEDOT avec des conductivités électroniques élevées de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} ^{294, 295, 296, 297}. En liaison avec les objectifs de cette étude, la PPV est sans doute la technique idéale pour la synthèse de couches minces de PCE.

À partir des deux approches décrites précédemment, la PPV et l'ajout d'additifs au PEDOT/PSS tels que poly(éthylène glycol), nous nous proposons de combiner ces deux voies de synthèse pour réaliser des couches minces de PEDOT par PPV, en présence d'additifs. Le principe consiste en la PPV de l'EDOT sur un substrat recouvert d'un mélange constitué de l'oxydant et des macromonomères PEGM et PEGDM. Ces macromonomères sont les précurseurs du réseau poly(oxyde d'éthylène) POE du RIP POE-NBR décrit dans le chapitre

3. En outre, ils présentent des structures chimiques relativement proches de celles du PEG utilisés par Wang et al. pour l'amélioration de la conductivité électronique du PEDOT/PSS²⁹¹.

II.1.2. Polymérisation chimique en phase vapeur

La préparation chimique du PEDOT est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, la solution oxydante est déposée sur un substrat puis celui-ci est ensuite exposé aux vapeurs d'EDOT. Ainsi le PEDOT est synthétisé sur la surface du substrat par polymérisation chimique oxydative. Nous avons choisi pour cette étude une solution oxydante commerciale : le p-toluenesulfonate de fer III dans le butanol ($\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 40-60% en masse). Le choix de cette solution oxydante a été motivé du fait de son utilisation répandue dans le domaine de la synthèse des PCEs par voie chimique en phase vapeur^{295,296,297}.

Néanmoins lors de ce travail, des études ont été menées sur d'autres types de solutions oxydantes : le toluenesulfonate de fer III dans le butanol ($\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 45-55% en masse) ou encore le chlorure de fer III dans le butanol ($\text{FeCl}_3\text{-BuOH}$ 50-50% en masse), solution oxydante que nous avons préparé. Cependant, afin de garder une homogénéité dans les résultats, nous ne présenterons que les résultats obtenus à partir de la solution oxydante commerciale. Les résultats obtenus sur les deux autres types d'oxydants sont reportés en Annexe B.

À la solution oxydante est ajoutée une quantité connue du mélange de précurseurs du réseau POE. Ce mélange est constitué de 50% en masse de PEGM et de 50% en masse de PEGDM. Dans la suite de ce chapitre, nous appellerons le mélange des deux macromonomères PEGM et PEGDM par «MPEG» (Méthacrylate PEG).

Le mélange oxydant utilisé pour la polymérisation en phase vapeur, est préalablement préparé en ajoutant le MPEG à la solution oxydante $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$. Quelques gouttes du mélange sont ensuite déposées par spin-coating sur une plaquette de verre. Dans un second temps, la plaquette est placée dans un dessiccateur chauffant contenant de l'EDOT, sous vide statique. La plaquette de verre est exposée aux vapeurs d'EDOT pour l'étape de polymérisation chimique oxydative (Figure IV.5).

Après polymérisation de l'EDOT, le dépôt est lavé plusieurs fois dans le méthanol afin d'éliminer l'oxydant $\text{Fe}(\text{Ts})_3$ n'ayant pas réagi et le mélange MPEG.

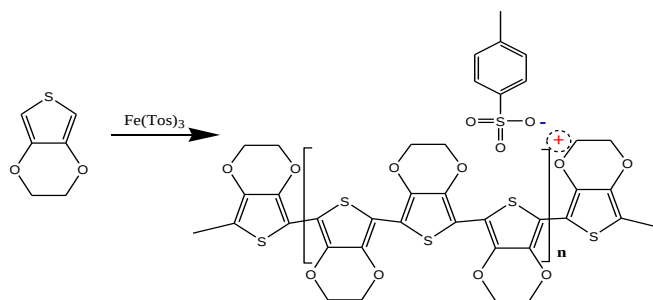


Figure IV.5 : Schéma de la synthèse chimique par voie oxydative du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) à partir de l'agent l'oxydant p-toluenesulfonate de fer III.

La cinétique de la PPV peut être influencée par plusieurs paramètres expérimentaux :

- La température de polymérisation.
- La pression dans le dessiccateur.
- La quantité du MPEG.
- Le temps de polymérisation.

Cependant, dans le cadre de ce travail, nous nous sommes essentiellement concentrés sur l'influence des deux paramètres suivants :

- La quantité de MPEG
- Le temps de polymérisation

Nous décrivons dans les paragraphes suivants l'influence de ces paramètres sur les propriétés (épaisseur, conductivité électronique) du PEDOT. Les autres paramètres sont préalablement fixés : (Température = 40°C, Pression = 1 mPa).

II.1.3. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés du PCE

II.1.3.1. Effet de la concentration de MPEG

Dans un premier temps l'influence du taux en MPEG ajouté à la solution oxydante a été étudiée, celui-ci variant de 0 à 30% en masse. Les variations de l'épaisseur ainsi que de la conductivité électronique après la polymérisation oxydative sont représentées sur la Figure IV.6 en fonction de la quantité en MPEG pour un temps de polymérisation constant de 30 minutes.

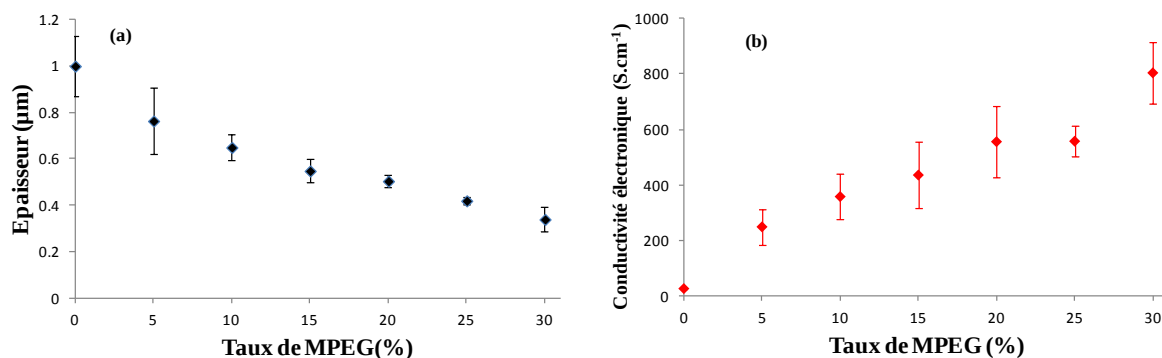


Figure IV.6 Variation de l'épaisseur (a) et de la conductivité électronique (b) du PEDOT en fonction du taux d'incorporation en MPEG.

Après 30 minutes, l'épaisseur du film de PEDOT sans MPEG ajouté est de $1\mu\text{m}$. Celle-ci diminue jusqu'à $0,35\mu\text{m}$ lorsque la quantité de MPEG incorporé varie de 0 à 30%. Ce résultat peut s'expliquer de deux façons :

i) par la variation de la concentration de l'agent oxydant dans le mélange. Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction (Figure IV.5), l'ajout de MPEG entraîne une diminution de la quantité d'espèce oxydante mise en jeu dans le mécanisme de polymérisation qui conduit à la formation d'une plus faible quantité de PEDOT²⁹⁸.

ii) par le lavage du polymère conducteur dans le méthanol après PPV. En effet, le MPEG est un mélange de deux macromonomères (PEGM et PEGDM) de faibles masses moléculaires ($475\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $750\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement). Par conséquent les lavages au méthanol conduisent à l'extraction du MPEG du PCE et ainsi à la diminution de l'épaisseur de la couche.

Dans un second temps, la conductivité électronique des couches de PEDOT est étudiée en fonction de la quantité en MPEG incorporé dans le mélange oxydant (Figure IV.6-b). Lorsqu'il est formé en absence de MPEG, le film de PEDOT présente une conductivité électronique de $22\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette valeur est à comparer à celle obtenue habituellement au sein du LPPI pour les actionneurs à base de PEDOT ($\approx 10\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). L'ajout du MPEG dans le mélange oxydant améliore significativement la conductivité électronique du film de PEDOT. Ainsi, celle-ci peut atteindre une valeur de $804\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ lorsque la quantité de MPEG atteint 30%. Cette valeur est plus de 40 fois supérieure à celle du film de PEDOT obtenu en absence de MPEG. Cette amélioration de la conductivité électronique semble en accord avec l'interprétation relative à l'ajout de solvant à haut point d'ébullition tel que l'éthylène glycol (EG) à la dispersion de PEDOT/PSS décrit notamment par Wei et al.²⁹¹. Ces résultats mettent

clairement en évidence l'utilité de l'ajout des macromonomères (PEGM+PEGDM= MPEG) lors de la synthèse du PEDOT. Le MPEG permet donc d'augmenter les interactions entre les chaînes du polymère conducteur et en conséquence améliore considérablement la conductivité électronique.

II.1.3.2. Effet du temps de polymérisation

L'influence du temps de polymérisation de l'EDOT sur les propriétés du PCE a été étudiée ensuite. Pour la PPV, le taux d'incorporation de MPEG est préalablement fixé à 10% et le temps de polymérisation varie de 30 à 150 minutes. La variation de l'épaisseur et de la conductivité électronique en fonction du temps de polymérisation est représentée sur la Figure IV.7.

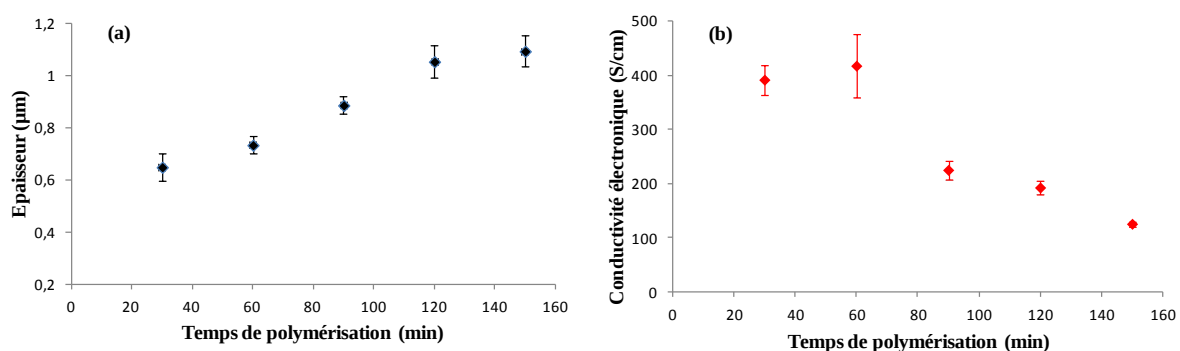


Figure IV.7: Variation de (a) l'épaisseur et de (b) la conductivité électronique du PEDOT en fonction du temps de polymérisation (entre 30 et 150 minutes).

L'épaisseur de PEDOT augmente presque linéairement avec le temps de polymérisation (Figure IV.7-a) de 0,64μm à 1,1μm quand le temps de polymérisation augmente de 30 à 120 minutes. Ainsi, l'épaisseur de PEDOT est contrôlable par la durée de polymérisation. Les épaisseurs obtenues restent relativement faibles par rapport à celles des autres modes de synthèse (chimique et électrochimique possibles). À l'inverse, la conductivité électronique du PCE diminue de 391 S.cm⁻¹ à 125 S.cm⁻¹ lorsque le temps de polymérisation (et donc l'épaisseur du film) augmente (Figure IV.7-b). Ces résultats indiquent d'une part que l'épaisseur de PEDOT est proportionnelle à la cinétique de polymérisation et, d'autre part, que sa conductivité électronique est inversement proportionnelle à cette même cinétique. Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre 3 (*cf.* § II.2.4) pour des temps de polymérisations élevés, des changements structuraux peuvent survenir sur les chaînes du polymère conduisant à un abaissement de la longueur de conjugaison, et donc à la diminution de la conductivité électrique du PCE^{299,300}.

II.1.3.3. Effet de la polymérisation du MPEG

Dans le § II.1.3.1, l'effet du taux d'incorporation de MPEG dans le mélange oxydant a été étudié. Une amélioration significative des propriétés intrinsèques du polymère, notamment sa conductivité électronique, a été observée. Nous avons ensuite vérifié l'influence d'une étape de polymérisation radicalaire du MPEG sur ces mêmes propriétés (épaisseur et conductivité électronique).

La PPV de l'EDOT en présence du MPEG est donc à nouveau réalisée. Une quantité d'amorceur radicalaire (PCDH) de 3% en masse par rapport à la masse totale de MPEG est ajoutée ici dans la solution oxydante. Après des PPVs de 30 et 120 minutes, la synthèse du réseau POE est effectuée à 50°C pendant 4 heures puis 2 heures à 80°C et conduit à l'obtention d'un réseau POE au sein du PEDOT. Le matériau obtenu est lavé plusieurs fois dans le méthanol afin d'éliminer l'oxydant n'ayant pas réagi. Il est important de noter ici que le lavage dans le méthanol n'extrait pas ou très peu le réseau POE formé. Dans la suite de l'étude nous appellerons l'association PEDOT/POE (X%) obtenue «composite» dont X % est la proportion de MPEG ajoutée.

Les variations de l'épaisseur ainsi que de la conductivité électronique après polymérisation sont présentées dans le Tableau IV.1 en fonction de la quantité de POE incorporée. À titre comparatif, les résultats précédemment obtenus sans polymérisation du MPEG sont aussi reportés.

Tableau IV.1 Variation de l'épaisseur et de la conductivité électronique du PEDOT en fonction du taux d'incorporation en réseau POE, pour des temps de PPV de 30 et 120 minutes.

Composite	Temps de polymérisation (min)	Épaisseur (μm)		Conductivité électronique (S.cm ⁻¹)	
		Sans Polymérisation	Avec Polymérisation	Sans Polymérisation	Avec Polymérisation
PEDOT/POE (10%)	30	0,65	1	358	75
PEDOT/POE (20%)		0,5	0,84	556	61
PEDOT/POE (30%)		0,34	0,69	804	59
PEDOT/POE (10%)	120	1,1	2,2	192	51

L'épaisseur du composite PEDOT/POE après polymérisation suit la même évolution que celui sans polymérisation : elle diminue lorsque la teneur en POE augmente. Pour un temps de PPV de 30 minutes, l'épaisseur varie de 1 à 0,69μm quand le pourcentage de réseau POE augmente de 10 à 30%. Ces épaisseurs sont plus élevées que celles obtenues pour le PEDOT sans polymérisation du MPEG (0,65 à 0,34μm). De même pour une PPV de 120 minutes, le film est plus épais après polymérisation du MPEG. En effet, l'épaisseur du composite

PEDOT/POE (après polymérisation des 10% de MPEG) est de $2,2\mu\text{m}$ alors que celle du composite PEDOT/MPEG (sans polymérisation des 10% de MPEG) est de seulement $1,1\mu\text{m}$. Ces variations de l'épaisseur peuvent s'expliquer par l'étape de lavage dans le méthanol. Dans le cas où les précurseurs du réseau POE (MPEG) ne sont pas polymérisés, le lavage conduit à l'extraction du mélange MPEG et donc à une réduction d'épaisseur. À contrario après polymérisation, le réseau POE est formé au sein du polymère PEDOT et donc l'étape de lavage ne permet pas son élimination du film de PEDOT.

La conductivité électronique des composites a été également mesurée. Pour une PPV de 30 minutes, cette dernière diminue, passant de 75 S.cm^{-1} à 59 S.cm^{-1} lorsque la teneur en POE augmente de 10 à 30%. Cette tendance est opposée aux résultats obtenus sans polymérisation du POE, pour lesquels la conductivité électronique augmentait avec la teneur en MPEG. Par ailleurs, les valeurs mesurées après polymérisation du MPEG sont nettement plus faibles que celles obtenues sans polymérisation (358 à 804 S.cm^{-1} respectivement).

Pour une PPV de 120 minutes un comportement similaire est observé. Le composite PEDOT/POE avec 10% de POE présente une conductivité électronique de 51 S.cm^{-1} , valeur plus faible que celle obtenue sans polymérisation du MPEG (192 S.cm^{-1}). Cette diminution de la conductivité électronique ne peut être liée qu'à la dégradation partielle du PCE. En effet, de nombreux travaux ont montré que la dégradation du PEDOT était due à la présence de radicaux oxygénés^{281,301,302} (cf. chapitre 01). Dans notre cas, le réseau POE est obtenu par copolymérisation radicalaire du PEGDM avec PEGM à l'aide de l'amorceur radicalaire PCDH. Cette réaction de polymérisation implique la décomposition homolytique de l'amorceur pour produire des radicaux alkoxy. Par conséquent, la polymérisation radicalaire du MPEG semble conduire à une légère dégradation du PEDOT entraînant une diminution notable de conductivité électronique même si celles-ci restent relativement élevées.

II.1.3.4. Gravure ionique réactive du PEDOT

La gravure chimique des composites PEDOT/POE après polymérisation radicalaire du MPEG est maintenant étudiée en fonction de la teneur en POE. Des composites sont obtenus pour des temps de PPV de 120 minutes et des taux en POE variant de 10 à 30%. Pour comparaison, les vitesses de gravures sont également étudiées sur des films de PEDOT et de POE seuls.

Les gravures sont réalisées avec un plasma O_2/CF_4 (90/10) à une puissance de 300W et une pression de 200mTorr pendant une durée de 1 minute. La variation des vitesses de gravure en fonction du taux de POE incorporé est représentée sur la Figure IV.8.

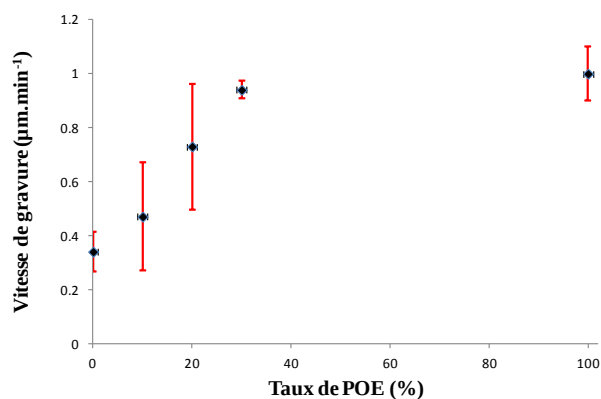


Figure IV.8: Vitesses de gravure de la couche de PEDOT en fonction du taux de PEG incorporé

Premièrement, nous pouvons observer que la vitesse de gravure de la couche de PEDOT en absence de POE est de $0,35 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. Ce résultat apparaît en contradiction avec le fait que le PEDOT obtenu chimiquement à partir de l'agent oxydant $FeCl_3$ ne se grave pas (*cf. chapitre 3*). Ce résultat indique que la présence du dopant para toluenesulfonate (Ts) à proximité des chaînes de PEDOT semble être un facteur favorisant la gravure du PEDOT. En effet, le dopant Ts renferme des atomes d'oxygène, il est alors vraisemblable qu'il libère des radicaux oxygénés lors de sa gravure, favorisant ainsi la dégradation du PEDOT. De plus, quelques études ont démontré la possibilité de graver le PEDOT/PSS à une vitesse de $0,5 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ dans les mêmes conditions de plasma^{303, 304}. Le dopant PSS contient des anions de structure chimique analogue à celle du p-toluenesulfonate et serait dans ce cas aussi un facteur favorisant la gravure du PEDOT (Figure IV.9).

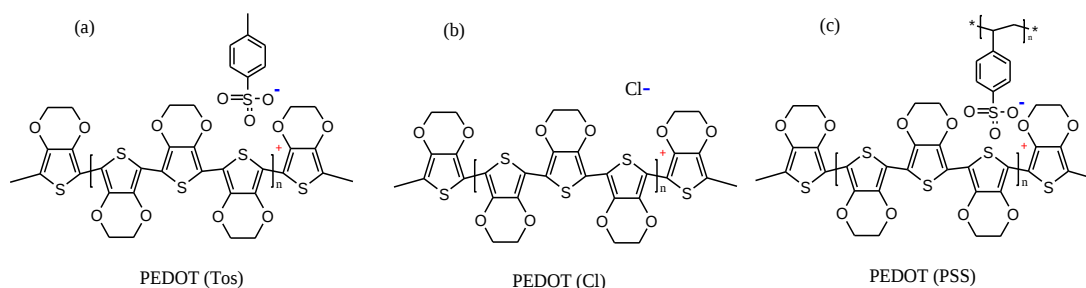


Figure IV.9: Structures chimiques : (a) PEDOT/Tos (toluenesulfonate), (b) PEDOT/Cl (chlorure) et (c) PEDOT/PSS (polystyrènesulfonate)

D'autres part, lorsque le pourcentage de POE augmente de 10% à 20%, les vitesses augmentent de $0,47$ à $0,7 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. La vitesse de gravure du composite PEDOT/POE

contenant 30% de POE ($0,9 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$) est quasi identique à celle du réseau POE simple ($1\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$). Ainsi, comme dans les études décrites par A. Khaldi et al.^{281,305}, une synergie est clairement observée entre la gravure du POE et du PEDOT.

En résumé, la présence du réseau poly(oxyde d'éthylène) permet la gravure du PEDOT en libérant lors de la gravure des espèces actives dans le processus de scission de chaînes. Ces informations permettent de démontrer de nouveau que le mélange de deux polymères dont l'un est oxygéné et sensible au plasma et l'autre peu sensible ou insensible, permet la gravure rapide du matériau résultant (*cf. chapitre 3, § II.3.2*).

II.1.3.5. Conclusion

L'objectif de cette première partie du chapitre était d'étudier la faisabilité de déposer par PPV, une couche conductrice de PEDOT potentiellement intéressante pour la fabrication de microactionneurs. La PPV de l'EDOT a été réalisée en présence des précurseurs du réseau POE (MPEG) et l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés du PCE a été étudiée. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'utilité de l'ajout du MPEG dans la synthèse du PEDOT. Le MPEG permet d'augmenter les interactions entre les chaînes du PCE et en conséquence améliore la conductivité électronique. Ces travaux indiquent aussi que l'épaisseur de PEDOT est proportionnelle au temps de polymérisation et d'autre part que sa conductivité électronique est inversement proportionnelle à ce même temps. La polymérisation du MPEG pour former le réseau POE au sein du film de PEDOT a montré un effet néfaste sur les propriétés intrinsèques du PCE. Néanmoins, les valeurs obtenues de conductivité électronique (entre 50 et 75 S.cm^{-1}) restent satisfaisantes pour l'application envisagée. Enfin, la présence du réseau POE favorise la gravure rapide du PEDOT dans un plasma O_2/CF_4 , confirmant ainsi le phénomène d'auto-gravure.

II.2. Réalisation de microactionneurs par empilement «couche par couche»

La synthèse de RIPs conducteurs sur substrat de silicium par un procédé à la fois reproductible, compatible avec les technologies actuelles, et nécessitant une manipulation réduite lors du procédé de synthèse est une opération qui n'a jamais été réalisée ni même considérée. Il s'agit donc d'un verrou scientifique et technologique auquel les travaux de recherche présentés dans cette partie s'attachent à trouver une réponse.

II.2.1. Adhésion des couches de polymère conducteur

La structure du microactionneur est constituée d'un film support d'électrolyte sur lequel deux couches de PCE sont synthétisées de part et d'autre. L'architecture tricouche du microactionneur implique la bonne adhésion entre les différentes couches déposées, sinon une délamination pourrait être observée lors de l'actionnement (*cf. chapitre 1*), phénomène qui conduirait à la destruction du dispositif.

La synthèse du PEDOT par voie chimique en phase vapeur précédemment décrite, a été réalisée en présence des précurseurs du réseau POE (PEGM/PEGDM). La présence des fonctions réactives méthacrylate au sein des trois couches, les deux couches conductrices de PEDOT séparées par le RIP POE-NBR, va permettre d'assurer l'adhésion aux interfaces après polymérisation radicalaire. Un schéma idéalisé du principe est présenté dans la Figure IV.10.

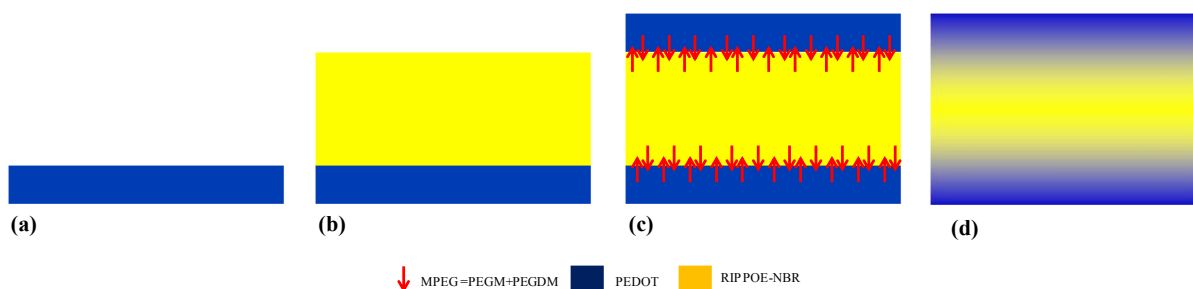


Figure IV.10: Schéma idéalisé du principe d'adhésion des couches de PEDOT. (a) Synthèse par PPV de la première couche de PEDOT/MPEG. (b) Dépôt des précurseurs du RIP POE-NBR. (c) Synthèse par PPV de la deuxième couche de PEDOT/MPEG. (d) Recuit final.

Dans un premier temps, la première électrode de PEDOT/MPEG sera réalisée via la PPV (a). Le mélange précurseur du RIP POE-NBR est ensuite déposé (b). Dans une troisième étape, la synthèse d'une 2^{ème} couche de PEDOT/MPEG similaire à la 1^{ère} est réalisée par PPV (c). Enfin, un traitement thermique est effectué afin de former d'une part le RIP POE-NBR-PEDOT et d'autre part assurer une bonne adhésion entre les différentes couches.

Il est important de mentionner ici que la formation du réseau NBR s'effectue par réticulation à 160°C à l'aide d'un agent radicalaire, le peroxyde de dicumyle (DCP) (*cf. chapitre 3*). Cependant, une température de 160°C en présence de radicaux pourrait conduire à une dégradation supplémentaire du PEDOT³⁰⁶. En conséquence, la synthèse de réseaux semi-interpénétrés de polymères semi-RIP POE-NBR (50-50), c'est-à-dire un réseau POE dans lequel le NBR est non réticulé, est privilégiée dans cette étude. La synthèse du semi-RIP POE-NBR (50-50) est réalisée en présence d'amorceur radicalaire PCDH pour la formation du réseau POE et en absence de DCP.

II.2.2. Synthèse «couche par couche» de Semi-RIP conducteur

Le procédé de synthèse des semi-RIPs conducteurs utilise les différentes étapes mise au point précédemment, à savoir la réalisation de couches minces de PEDOT par PPV et la synthèse de films minces de RIP POE-NBR (*cf. chapitre 3*). Le choix des conditions expérimentales pour la synthèse du PCE (taux de POE incorporé, temps de polymérisation) est lié aux deux caractéristiques essentielles qu'il est nécessaire de prendre en compte :

- Une adhésion satisfaisante à l'interface PCE/semi-RIP
- Une bonne conductivité électronique du PCE

Le taux de POE incorporé dans les couches de PEDOT influe sur la conductivité électronique du PCE et permet également une bonne adhésion entre les différentes couches PCE/semi-RIP. Néanmoins, un taux élevé de POE ne permet pas d'envisager des épaisseurs importantes de PEDOT (*cf. Tableau IV.1*) et peut donc conduire à des systèmes dont la quantité de polymère électroactif est trop faible pour obtenir à un actionnement.

Le temps de PPV influe sur la quantité de PCE déposée. Toutefois, un temps long peut être néfaste aux propriétés intrinsèques du PCE (*cf. Tableau IV.1*).

Nous avons donc considéré deux cas distincts : des électrodes de PEDOT soit fines, soit épaisses (taux de PEDOT élevé ou faible). Les conditions opératoires retenues pour l'élaboration des électrodes de PEDOT sont résumées dans le Tableau IV.2. Par exemple, des électrodes de faibles épaisseurs et conductrices sont obtenues pour un taux de POE de 30% associé à un temps de polymérisation de 30 minutes. Un taux de POE de 10% associé à un temps de polymérisation de 120 minutes conduit à des épaisseurs d'électrodes nettement plus importantes et par conséquent à des films autosupportés.

Tableau IV.2: Résumé des paramètres utilisés pour la synthèse couche par couche de semi-RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT

Paramètres	Semi-RIP conducteur 1	Semi-RIP conducteur 2
Taux de POE (%)	30	10
Temps de PPV (min)	30	120
Épaisseur d'électrode PEDOT/POE (μm)	0,69	2,2

Après avoir choisi les conditions expérimentales pour la synthèse des électrodes de PEDOT, le semi-RIP conducteur POE-NBR-PEDOT est synthétisé en 5 étapes. La Figure IV.11 représente le procédé de fabrication «couche par couche».

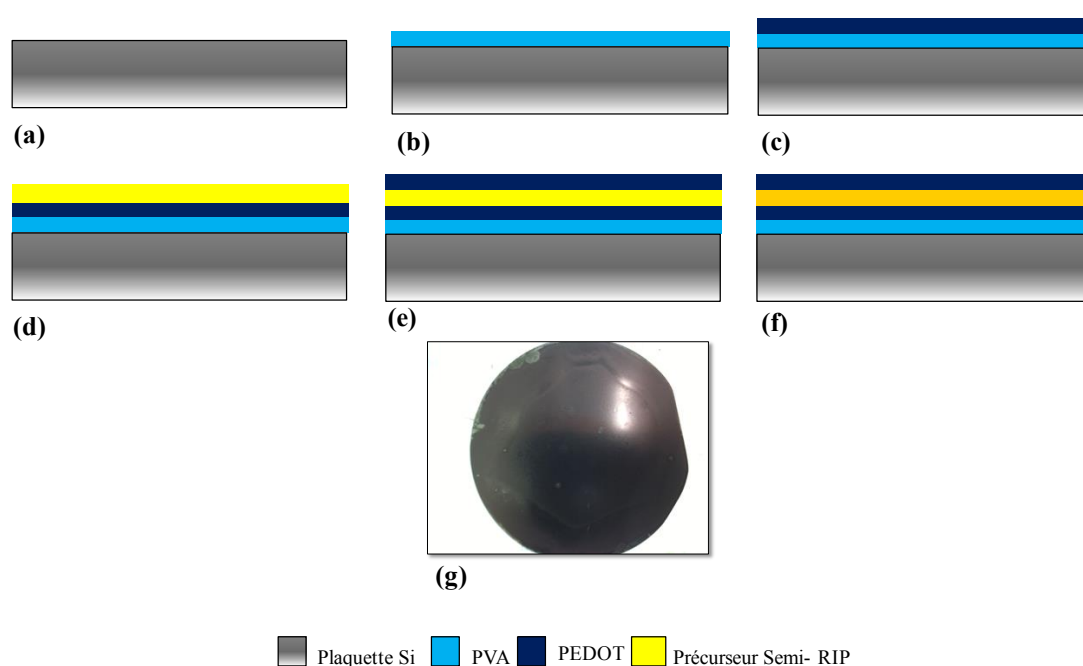


Figure IV.11: Synthèse «couche par couche» de semi-RIP POE-NBR-PEDOT. (a) Plaquette de Silicium. (b) Dépôt de 2 μm de PVA puis recuit à 65°C pendant 5minutes. (c) Synthèse par PPV du PEDOT/MPEG pendant 30 à 120 minutes. (d) Dépôt des précurseurs du semi-RIP POE-NBR puis pré-recuit à 50°C pendant 45minutes. (e) Synthèse par PPV du PEDOT/MPEG pendant 30 à 120 minutes. (f) Recuit final et (g) photographie d'un semi-RIP POE-NBR-PEDOT (temps de PPV=120 minutes avec un taux de POE incorporé de 10%).

La validation de ce procédé de fabrication nécessitera la libération des structures de leur support et leur caractérisation en tant que microactionneur. Afin de permettre la récupération des structures réalisées à la fin du procédé, une couche de PVA (2,2 μm d'épaisseur) est donc d'abord déposée. Pour rappel la dissolution de cette couche polymère se fait simplement par immersion du support dans l'eau, ce qui permet la libération du microactionneur. Dans une deuxième étape, le mélange oxydant $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH/MPEG}$ (10 ou 30%) est déposé par spin-coating. La plaquette est ensuite exposée aux vapeurs du monomère EDOT pour la polymérisation en phase vapeur pendant une durée soit de 30, soit de 120 minutes.

Suite à cette étape, la couche semi-RIP POE-NBR (50-50) est déposée. La méthode choisie pour cette synthèse est la méthode *in-situ* décrite précédemment dans le chapitre 3 (§ II.1.4). Le mélange réactionnel (précurseurs des deux réseaux et amorceur radicalaire PCDH solubilisés dans la cyclohexanone) est déposé par spin-coating sur la couche de PEDOT et permet d'obtenir une épaisseur de semi-RIP comprise entre 0,6µm et 30µm. Le dépôt subit ensuite un prétraitement thermique à une température de 50°C pendant 45min. Le but de ce prétraitement thermique est d'amorcer la polymérisation des macromonomères présents aussi bien dans la couche de PEDOT que dans celle qui vient d'être déposée. Ce traitement thermique permet la formation partielle du semi-RIP POE-NBR mais également assure une bonne adhérence entre les deux couches par polymérisation des macromonomères à l'interface. Cependant la conversion ne doit pas être complète afin de laisser la possibilité de lier la couche de PSE à la prochaine couche de PEDOT.

Afin de compléter la structure tricouche, la polymérisation chimique de l'EDOT en phase vapeur est réalisée sur le semi-RIP de manière similaire à la première couche de PEDOT. Une quantité de PCDH de 3% en masse par rapport à la masse totale du MPEG est ajoutée afin d'assurer l'amorçage radicalaire des deux macromonomères (PEGM et PEGDM).

Dans une dernière étape, un traitement thermique de 4 heures à 50°C puis 2 heures à 80°C est appliqué afin d'une part de terminer la formation du semi-RIP POE-NBR-PEDOT et d'autre part d'assurer la liaison entre le semi-RIP et la seconde électrode de PEDOT. Après l'étape de polymérisation radicalaire, les semi-RIPs conducteurs ainsi élaborés sont lavés plusieurs fois dans le butanol jusqu'à élimination du $\text{Fe}(\text{Ts})_3$. Les matériaux sont ensuite séchés sous vide pendant 4 heures à température ambiante.

La Figure IV.12 présente les observations par microscopie électronique à balayage des sections des matériaux tricouches élaborés au cours de cette étude :

(a) le semi-RIP conducteur 1. La synthèse du PEDOT est réalisée avec un taux de POE incorporé de 30% pour un temps de polymérisation de 30 minutes. Une couche de 0,65µm de semi-RIP POE-NBR est utilisée.

(b) le semi-RIP conducteur 2. La synthèse du PEDOT est réalisée avec un taux de POE incorporé de 10% pour un temps de polymérisation de 120 minutes. Une couche de 3,4µm de semi-RIP POE-NBR est utilisée.

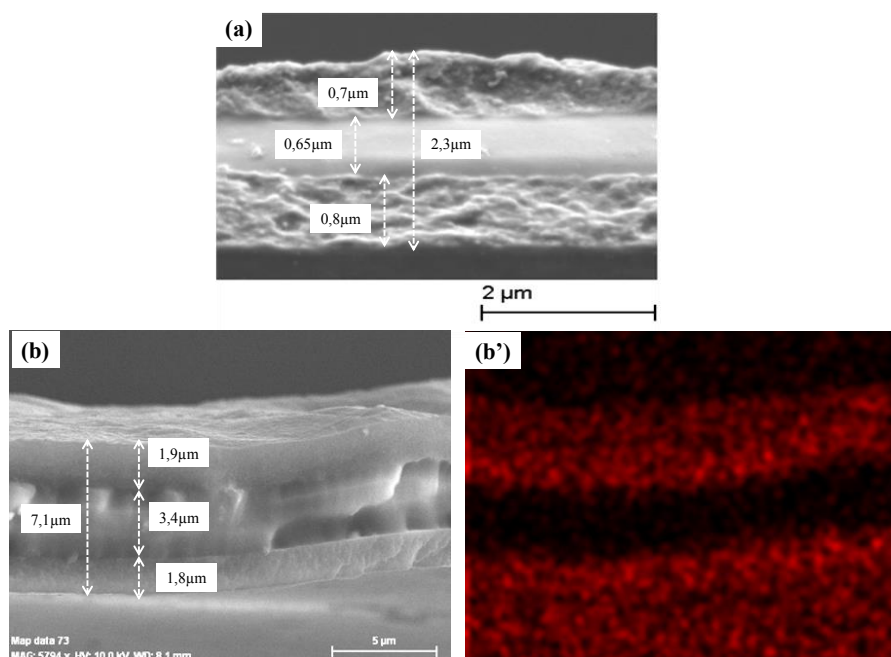


Figure IV.12: Images MEB des sections des semi-RIPs conducteurs sans liquide ionique. (a): Taux de POE incorporé au sein du PEDOT de 30% pour un temps de polymérisation de 30 minutes. (b): Taux de POE incorporé au sein du PEDOT de 10% pour un temps de polymérisation de 120 minutes. (b') : Cartographie EDS de la section du semi-RIP conducteur (b) (éléments soufre en rouge).

La Figure IV.12-b fait clairement apparaître une structure de type tricouche de 7,1 μm d'épaisseur du semi-RIP conducteur 2. Afin de confirmer la présence localisée du PEDOT dans l'épaisseur de l'échantillon, une cartographie du soufre (uniquement présent dans le PEDOT) a été réalisée par Spectroscopie à Dispersion d'Énergie. La Figure IV.12-b' permet de confirmer que le PEDOT est presque exclusivement localisé au niveau des faces. Le PEDOT forme deux électrodes de 1,8 et 1,9 μm d'épaisseur. Ainsi les matériaux élaborés présentent une structure tricouche, avec deux électrodes de polymères conducteurs (une anode et une cathode) de part et d'autre d'un film de semi-RIP à base de POE.

La Figure IV.12-a représente le semi-RIP conducteur 1 de 2,3 μm d'épaisseur. Ce cliché démontrent clairement la possibilité d'élaborer des matériaux tricouches de très faibles épaisseurs par cette méthode.

II.2.3. Procédé de microfabrication des microactionneurs

La Figure IV.13 représente le procédé de fabrication des microactionneurs. Ce procédé utilise les différentes étapes décrites dans le chapitre 3, à savoir, le procédé de photolithographie et la gravure ionique réactive. Néanmoins, étant donné la nouvelle méthode de synthèse des semi-RIPs conducteurs sur substrat de silicium, quelques modifications du procédé de microfabrication ont été envisagées afin d'y apporter certaines améliorations.

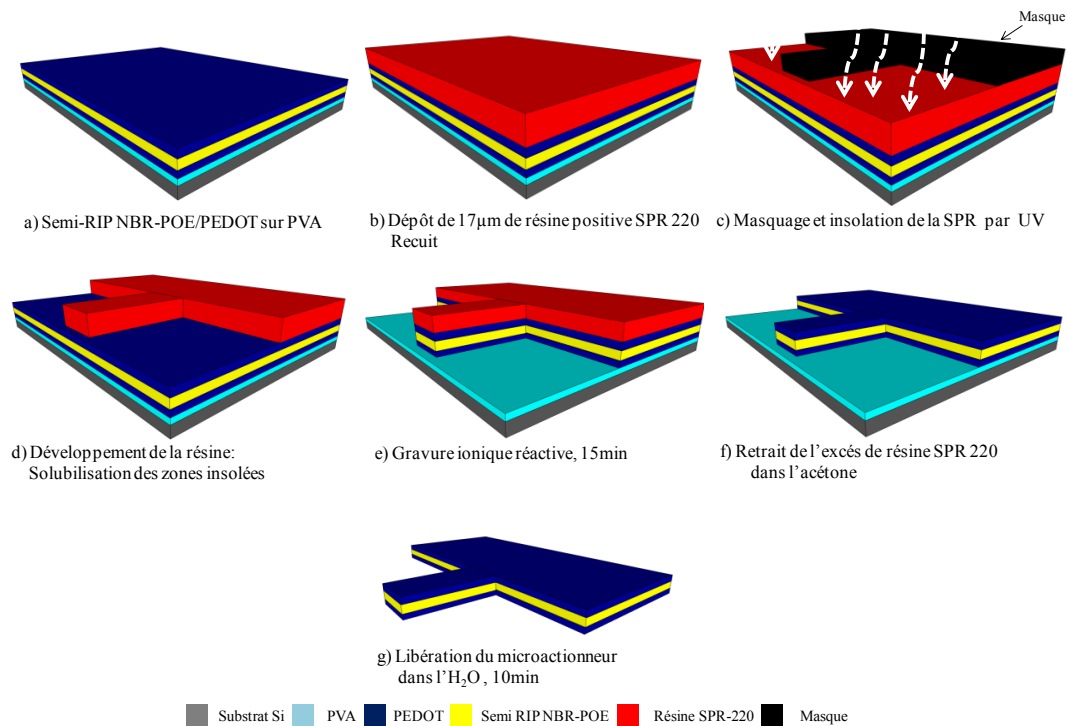


Figure IV.13: Procédé de micro-fabrication d'une micro-poutre en semi-RIP conducteur

Dans une première étape, la résine SPR 220 7.0 est déposée par spin-coating au-dessus du semi-RIP conducteur avec une épaisseur de résine de 17µm. Après un pré-recuit, la résine est ensuite insolée à travers un masque en chrome sous un rayonnement UV de longueur d'onde 365 nm et avec la dose adéquate. A cet effet, un nouveau masque a été spécialement fabriqué, ce dernier étant dimensionné pour permettre une fabrication collective de microactionneurs (jusqu'à 150 motifs par substrat). La Figure IV.14 représente le masque utilisé.

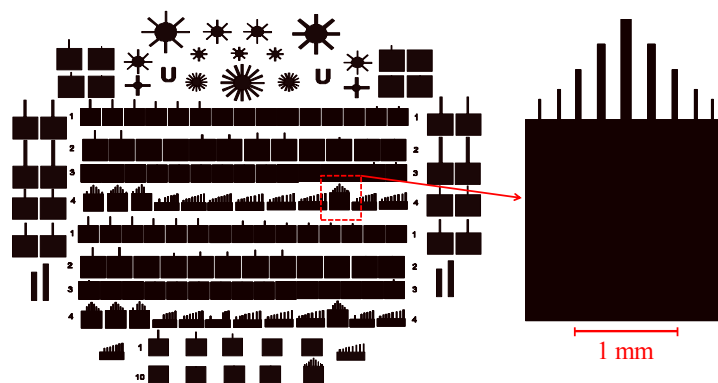


Figure IV.14: Masque optique utilisé pour l'insolation d'un substrat de 2 pouces.

Une fois la SPR 220 7.0 insolée, le substrat est alors plongé dans un bain développeur MIF 326 pour solubiliser la zone insolée. Suite à cette étape, la gravure du semi-RIP conducteur est réalisée dans le plasma O_2/CF_4 90/10 à 300 W et 200 mTorr pendant approximativement 10

minutes. La résine présente sur la partie protégée du semi-RIP conducteur est ensuite retirée lors d'un rinçage à l'acétone. Avant de procéder à la libération des microstructures dans l'eau, des images MEB des microactionneurs, sur la plaquette de silicium, sont présentées sur la Figure IV.15.

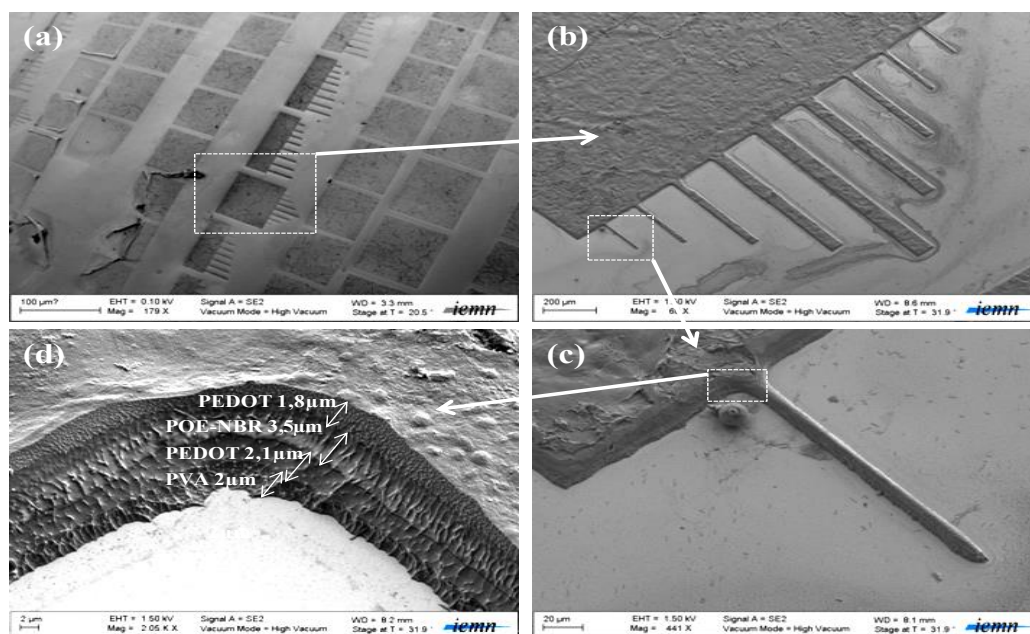


Figure IV.15: Images MEB de micropoutres. (a) et (b) peignes de microactionneurs de longueurs décroissantes. (c) micropoutre de petite dimension (longueur 150µm et largeur 10µm) et (d) les flancs de gravure correspondants.

L'étape finale du procédé de microfabrication consiste en la libération des microactionneurs du substrat de silicium. Cette étape est effectuée par solubilisation de la couche de PVA. Le substrat est plongé dans un bain d'eau pendant une durée de 20 minutes (Figure IV.16). Pour éviter les phénomènes de repliement des micropoutres pouvant se produire lors du séchage, les échantillons sont placés directement dans EMImTFSI. Environ 72 heures sont nécessaires pour le gonflement du matériau par l'électrolyte. Les micropoutres réalisées peuvent alors être actionnées à l'air après application d'une différence de potentiel électrique.



Figure IV.16: (a) Image de la plaquette de silicium après gravure du semi-RIP conducteur. (b) image de la plaquette après 10 minutes d'immersion dans l'eau et (c) image MEB de peignes de microactionneurs de tailles décroissantes après 72h de gonflement dans EMImTFSI.

Cependant, après insertion de l'électrolyte EMImTFSI, dans le cas du semi-RIP conducteur 1 de très faible épaisseur ($2,3\mu\text{m}$), un repliement important des microactionneurs a été observé rendant ainsi leur manipulation très délicate. C'est pourquoi, les caractérisations électromécaniques des microactionneurs seront réalisées uniquement sur le semi RIP conducteur 2 d'épaisseur $7\mu\text{m}$. L'introduction du liquide ionique provoque alors une expansion volumique du matériau 2 dont l'épaisseur atteint après gonflement une valeur de $10\mu\text{m}$.

II.2.4. Caractérisations électromécaniques des microactionneurs

II.2.4.1. Étude de la déformation des microactionneurs

Un microactionneur POE-NBR-PEDOT/EMImTFSI de dimension $650*100*10\mu\text{m}^3$ est placé manuellement entre des contacts électriques et soumis à différents créneaux de potentiel entre $\pm 0,1$ et $\pm 2\text{V}$ par pas de $0,1\text{V}$ à une fréquence fixe de $0,05\text{Hz}$. La réponse mécanique à ces différentes amplitudes électriques est représentée sur la Figure IV.17 par la mesure de la différence de déformation $\Delta\epsilon$ en fonction de la ddp appliquée.

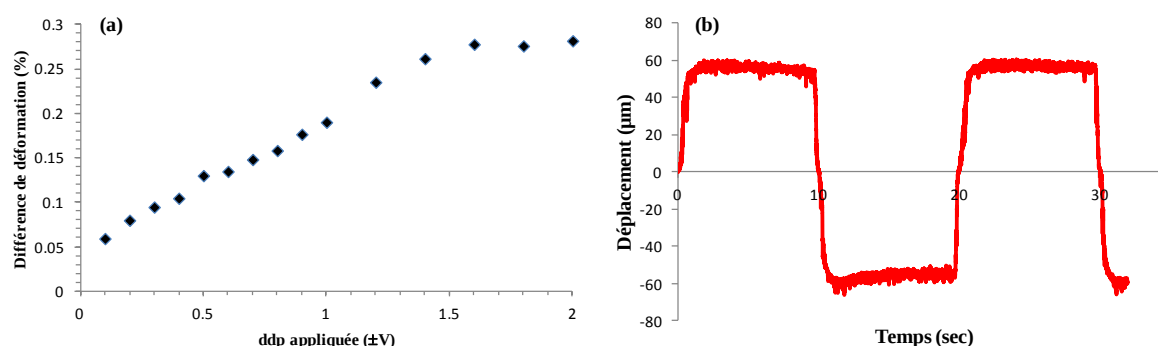


Figure IV.17: (a): courbe de différence de déformation en fonction de la différence de potentiel appliquée à $0,05\text{Hz}$ pour un microactionneur de $650*100*10\mu\text{m}^3$. (b) : Courbe de déplacement en fonction du temps sous une ddp de $\pm 2\text{V}$ à $0,05\text{Hz}$.

La différence de déformation $\Delta\epsilon$ augmente linéairement avec la ddp appliquée jusqu'à une valeur maximum de 0,28% pour une ddp appliquée de $\pm 1,6V$. Cette déformation de la micropoutre correspond à un déplacement de $120\mu m$ en bout de poutre. Entre $\pm 1,6$ et $\pm 2V$ la déformation n'évolue plus. Ce résultat implique qu'à partir de ce potentiel seuil de $\pm 1,6V$, le processus redox ayant lieu au niveau des électrodes de PEDOT doit être complet, entraînant une déformation $\Delta\epsilon$ constante à partir de ce potentiel.

On notera que le phénomène de relaxation précédemment observé dans le cas des microactionneurs POE-NBR-PEDOT (*cf. chapitre 03*) n'apparaît plus ici. En effet, le rapport des résistances électriques en surface (R_s) et en épaisseurs (R_e) est approximativement de 100 (rapport nettement supérieur à celui des RIPs conducteurs décrits dans le chapitre 3 qui était de 8). Ce résultat démontre que la méthode d'élaboration proposée évite la présence de courts-circuits pouvant entraîner la décharge d'une électrode de PEDOT vers l'autre au cours de l'actionnement.

La réponse mécanique du microactionneur a été ensuite étudiée en fonction de la fréquence de sollicitation entre 0,02 et 10Hz par l'application d'une ddp de $\pm 2V$. La réponse mécanique en différence de déformation à ces différentes sollicitations est représentée sur la Figure IV.18.

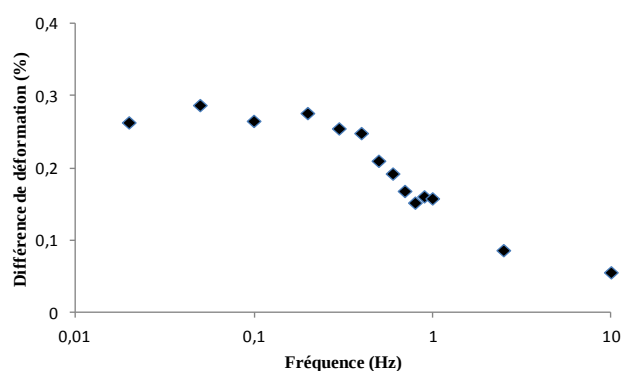


Figure IV.18: Différence de déformation du microactionneur en fonction de la fréquence de sollicitation à $\pm 2V$

Les valeurs maximales en déformation des microactionneurs sont obtenues pour des basses fréquences de sollicitation, une déformation moyenne de $0,26 \pm 0,01\%$ est relevée entre 0,02 Hz et 0,5Hz, ce qui correspond à un déplacement moyen de $114 \pm 6\mu m$ à l'extrémité de la poutre. Les déformations des microactionneurs diminuent ensuite rapidement lorsque la fréquence de sollicitation est supérieure à 0,5Hz. À titre d'exemple, une déformation de 0,055% est observée pour une fréquence de sollicitation de 10Hz. L'actionnement à de plus hautes fréquences a été testé afin d'atteindre la résonance mécanique de la micro-poutre mais

celle-ci n'a pas été observée. Les microactionneurs décrits ici présentent des temps de réponse moins rapide malgré la faible épaisseur par rapport aux microactionneurs décrits au chapitre 3. Ce résultat peut probablement être attribué à un changement des propriétés du PCE du fait de l'utilisation d'un mode de synthèse différent.

Pour mieux connaître les potentialités de ce nouveau type de microactionneurs, des mesures de forces ont été entreprises. Cette étude est présentée dans les paragraphes suivants.

II.2.4.2. Mesure de la force bloquante

Les mesures de force sur le microactionneur sont réalisées par l'application de différents créniaux de potentiel entre $\pm 0,1$ et $\pm 2V$ à une fréquence fixe de 0,05Hz. La force bloquante mesurée en fonction de la ddp appliquée est représentée sur la Figure IV.19.

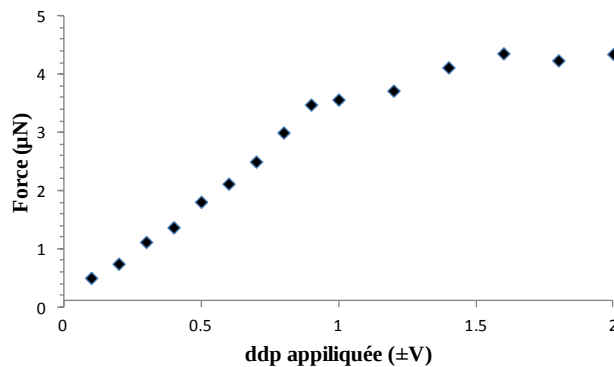


Figure IV.19: Courbe de force bloquante pour un microactionneur de $650 \times 100 \times 10 \mu m^3$ en fonction de la différence de potentiel appliquée à 0,05Hz

D'une manière similaire à la mesure de $\Delta \varepsilon$, la force augmente linéairement avec la ddp appliquée jusqu'à atteindre un plateau où les performances du microactionneur sont quasi-constantes. Au-delà d'une ddp de $\pm 1,6V$ la force atteint une valeur maximum de $4,35 \mu N$. Dans un second temps, la force bloquante du microactionneur est mesurée en fonction de la fréquence de sollicitation entre 0,02 et 10Hz. Le microactionneur est alors sollicité par l'application d'une ddp de $\pm 2V$. Les forces mesurées en fonction des fréquences de sollicitation sont représentées dans la Figure IV.20.

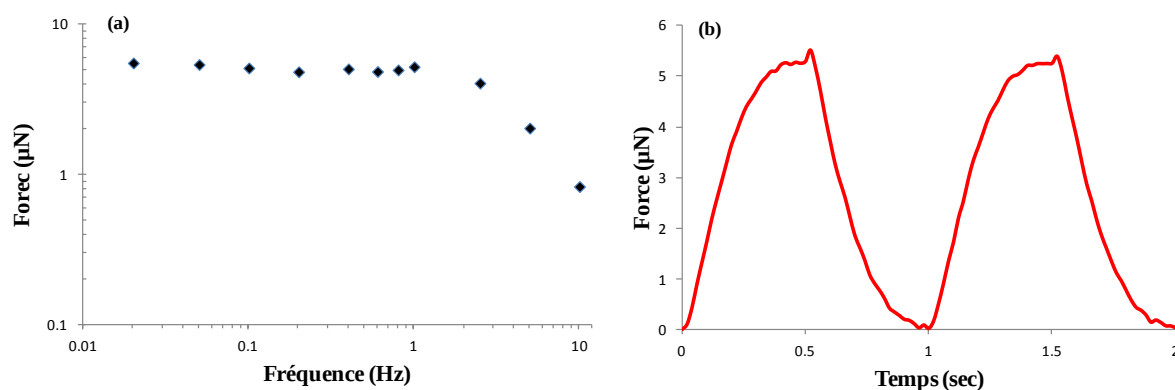


Figure IV.20: (a) : Variation de la force en fonction du temps pour un microactionneur de $650*100*10 \mu\text{m}^3$ sous une ddp de $\pm 2\text{V}$ à 1Hz (b) : réponse de la force générée par le microactionneur en fonction de la fréquence de sollicitation.

Le maximum de force bloquante est obtenu aux basses fréquences avec une valeur de $5,4\mu\text{N}$ à $0,05\text{Hz}$. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle obtenue précédemment pour la même fréquence lors de l'étude de la réponse du système à des créneaux de potentiels ($4,35\mu\text{N}$). La force générée par le microactionneur est à peu près constante jusqu'à une fréquence de 1Hz avec une valeur de force de $5,2\mu\text{N}$. Elle diminue ensuite rapidement lorsque la fréquence de sollicitation est supérieure à 1Hz . Une force de $0,85\mu\text{N}$ est relevée pour une fréquence de sollicitation de 10Hz .

On notera ici que l'allure en fonction des fréquences de sollicitation de la force est légèrement différente de celle des mesures de déformations. Il est difficile d'expliquer les causes de cette différence. On peut néanmoins émettre l'hypothèse que ceci peut résulter de l'utilisation de microactionneurs différents (mais de dimensions identiques) lors des caractérisations des microactionneurs (mesures dynamiques ou à créneaux de potentiel). Il est alors envisageable que les mesures de forces aient été effectuées sur des microactionneurs plus performants que ceux utilisés lors des mesures de déformations.

II.2.5. Conclusion

Le but de cette partie du chapitre était de repenser totalement la voie d'élaboration des microactionneurs à base de PCE. Dans un premier temps, des semi-RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT (de 2 à $7\mu\text{m}$ d'épaisseur) ont pu être réalisés par un empilement couche par couche. Les observations par microscopie électronique à balayage démontrent clairement la possibilité d'un contrôle précis de dimensions de chaque couche.

Le dimensionnement de ces RIPs conducteurs aux microsystèmes avec l'utilisation des techniques de photolithographie et gravure sèche a été réalisé. Cette nouvelle voie de

fabrication des RIPs conducteurs a permis l'obtention d'un nombre important (~150) de micro-poutres individuelles ou collectives. En outre ce nouveau procédé a permis de fabriquer la plus petite micro-poutre jamais décrites pour des actionneurs à base de PCEs ($55 \times 5 \times 2 \text{ } \mu\text{m}^3$, Figure IV.21). Les microactionneurs ont pu être testés et caractérisés en utilisant comme électrolyte EMImTFSI. Ces micropoutres se déforment de 0.26% et génèrent des forces de $5,4 \mu\text{N}$ lorsqu'elles sont sollicitées à 0,05 Hz pour des tensions appliquées de $\pm 2\text{V}$.

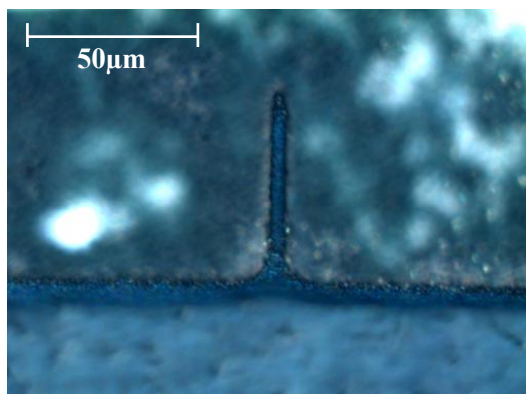


Figure IV.21: Image par microscopie électronique d'une micro-poutre POE-NBR-PEDOT de dimension $55 \times 5 \times 2 \text{ } \mu\text{m}^3$

Ces résultats intéressants montrent des avancées très significatives vers la réalisation de dispositifs microsystemes complets incluant des RIPs conducteurs. En conséquence, la fabrication de microactionneurs à base de PCE avec des contacts électriques intégrés et à l'aide d'un procédé compatible aux technologies microsystemes peut maintenant être envisagée.

II.3. Intégration de connexions électriques aux microactionneurs à base de PCEs par des procédés de micro-fabrication

II.3.1. Objectifs de l'étude

À ce stade, la réalisation de microactionneurs à base de PCE par un empilement couche par couche a été validée. La deuxième contribution de cette étude est maintenant d'intégrer des connexions électriques aux microactionneurs à l'aide des techniques de micro-fabrication. Cela doit permettre de remplacer les systèmes de pointes macroscopiques pour faire le contact électrique avec le PCE. Ces connexions électriques doivent venir en contact avec chacune des faces du semi-RIP conducteur et être déportées afin de servir, à terme, de zone de soudage des fils d'or. Un tel travail n'a jamais été réalisé pour les microactionneurs à base de PCEs fonctionnant à l'air libre. C'est pourquoi nous avons décidé de travailler au cours de cette étude de façon progressive, en procédant en deux étapes :

- ❖ En premier lieu, la connexion électrique inférieure sera d'abord réalisée via une couche d'or déposée sur le substrat. Ensuite, la fabrication des microactionneurs sera réalisée par un empilement couche par couche comme précédemment décrit. Nous montrerons par la suite qu'il est possible d'actionner ces systèmes dans les conditions de la Figure IV.22-a.
- ❖ Dans une seconde étape, nous essaierons d'intégrer la seconde connexion électrique (Figure IV.22-b).

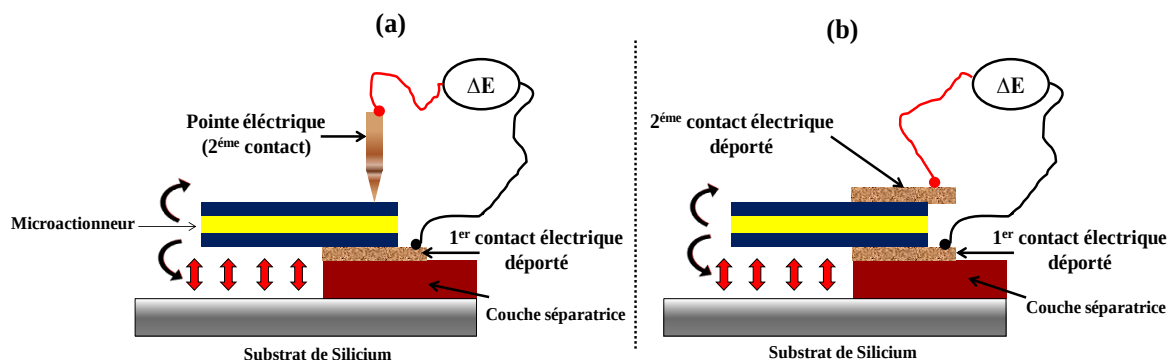


Figure IV.22: Vue en coupe de l'assemblage envisagé pour l'intégration de connexions électriques aux microactionneurs POE-NBR-PEDOT

La phase critique de ces deux assemblages réside dans les deux points suivants :

- Pouvoir libérer une partie du microactionneur de son support pour lui permettre un mouvement libre.

-
- Garder une partie du microactionneur fixe sur le contact électrique inférieur afin de pouvoir le solliciter électriquement.

La méthodologie envisagée sera alors d'utiliser une couche séparatrice entre le substrat de silicium et le microactionneur (Figure IV.22). Cette couche sera structurée pour :

- i) Avoir une partie fixe qui servira de support mécanique pour la(es) connexion(s) électrique(s).
- ii) Avoir une partie sacrificielle pour pouvoir libérer la partie mobile de l'actionneur à la fin du procédé.

II.3.2. Empilement technologique (étape par étape) pour l'intégration du premier contact électrique

Les paragraphes suivants décrivent la succession des étapes nécessaires à l'intégration de contacts électriques aux microactionneurs POE-NBR-PEDOT.

Étape 01 : Marques d'alignement

a) Système de marques développé : L'empilement multicouche envisagé dans le cadre de cette étude implique un alignement parfait des différentes couches déposées. Les couches de PEDOT du semi-RIP conducteur sont opaques. En conséquence un alignement face arrière des différentes couches déposées est nécessaire. Cette méthode consiste dans la création de micro-motifs d'alignement sur la face arrière d'une plaquette de silicium polie double face. Toutes les couches alors déposées en face avant seront alignées par rapport à ces marques. Cette méthode nécessite l'utilisation d'un aligneur double face.

La méthode utilisée pour réaliser les marques d'alignement sur la face arrière de la plaquette est celle du «Lift-off». Elle se réalise en trois temps. La première est une étape de photolithographie, qui structure la résine sur la face arrière du substrat. Ensuite une couche métallique (dans notre cas de l'or) est ensuite déposée par pulvérisation cathodique sur la plaquette. L'ultime étape consiste à plonger le substrat dans un solvant spécifique afin de dissoudre la résine et ainsi révéler les croix d'alignement métalliques. Partout où la résine était encore présente sur le substrat après la photolithographie, le métal est retiré avec elle, et partout où la résine a été éliminée du substrat après la photolithographie, le métal reste sur le silicium.

Les croix d'alignement sont 2 cellules de part et d'autre de la plaquette de silicium. Chaque cellule est formée de 6 croix dites de type «+» de tailles décroissantes. Le schéma global du système des marques utilisées est représenté sur la Figure IV.23.

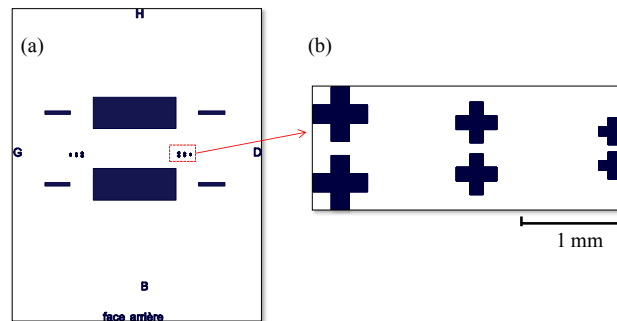


Figure IV.23 Image du masque optique utilisé pour la réalisation des marques d'alignement

b) Choix du métal pour la réalisation des marques: la réalisation d'un alignement face arrière repose sur l'observation des marques à travers l'aligneur. L'or a donc été choisi pour la définition des croix car il permet d'obtenir un meilleur contraste. Cependant, l'or n'a pas de bonnes propriétés d'adhésion avec le silicium. Ceci peut donc entraîner un décollement de la couche métallique au cours du procédé de fabrication. Pour y remédier, nous avons utilisé une «couche d'accroche», qui est un métal possédant de bonnes propriétés d'adhérence avec le silicium. Les couches d'accroche communément utilisées entre l'or et le silicium sont le chrome ou le titane. Nous avons choisi d'utiliser une couche de titane disponible dans la même enceinte de dépôt que l'or.

c) Réalisation des croix d'alignement : Un schéma explicatif du procédé de réalisation des croix d'alignement est présenté sur la Figure IV.24. La résine photosensible positive S1828 a été choisie pour l'étape de Lift-off car elle est particulièrement préconisée pour réaliser des épaisseurs métalliques jusqu'à environ 500nm.

Dans un premier temps, la résine est déposée par spin-coating sur une plaquette de silicium et permet d'obtenir une épaisseur de 2,8 μ m (b). La résine subit ensuite un pré-recuit sur plaque chauffante à une température de 110°C pendant 2 minutes afin d'évaporer le solvant. Ensuite, l'étape d'insolation optique qui permet de définir les motifs d'alignement est réalisée à l'aide d'un masque (c). Une fois la S1828 insolée, le substrat est plongé dans un bain développeur spécifique à cette résine pour la révélation: MF 319 (Microchem corporation - hydroxyde de tetraméthylammonium) (d).

Dans un second temps l'étape de métallisation est réalisée. Une couche d'accroche de 20nm de titane est préalablement déposée, suivie d'un dépôt d'or de 200nm (e). L'étape finale de lift-off est effectuée par immersion de la plaquette dans un bain de Remover PG (*Microchem corporation*) afin de dissoudre la résine et révéler les structures en Ti/Au (f).

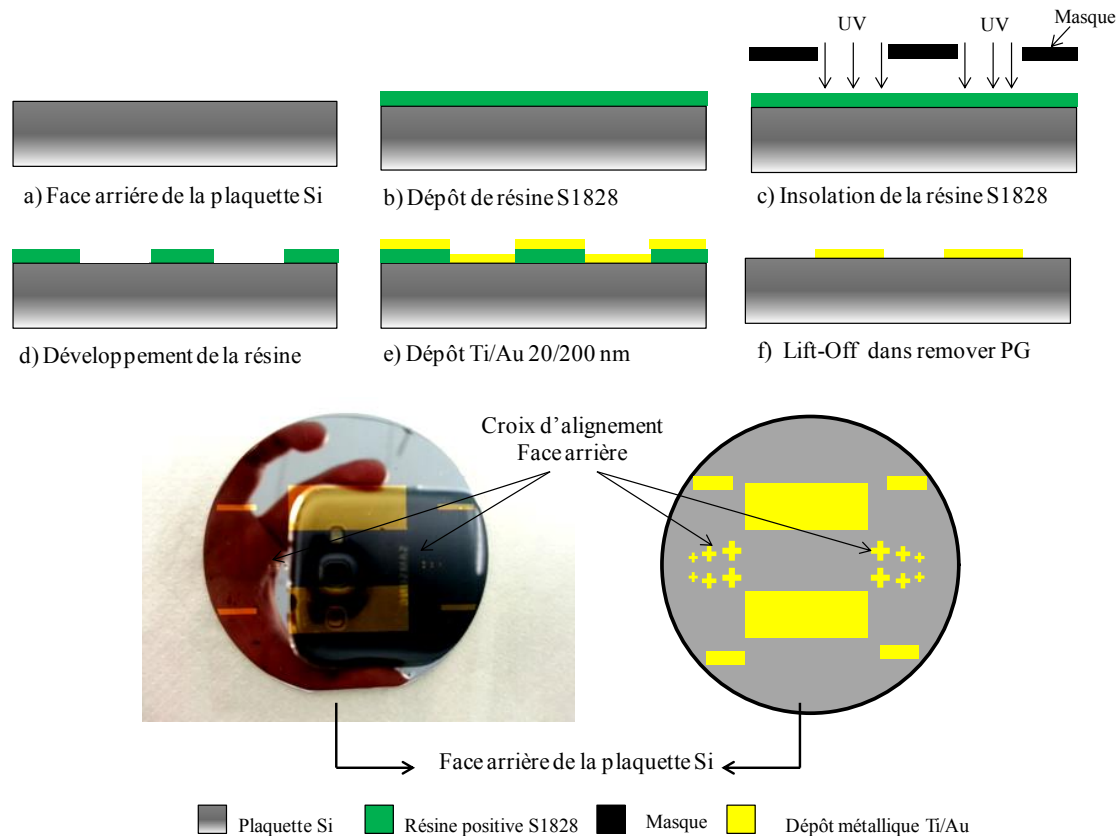


Figure IV.24: Étapes technologiques pour la réalisation des croix d'alignement sur face arrière de la plaquette de silicium polie double face

Étape 02 : Photolithographie de la résine SU-8

De manière à pouvoir surélever les microactionneurs de la plaquette de silicium, une couche séparatrice entre le microactionneur et le substrat est réalisée. Cette solution permet d'éviter de graver le silicium soit face arrière soit face avant. Le matériau alors retenu est la résine photosensible SU-8. Celle-ci est une résine négative de type époxy disponible sous forme liquide, en différentes viscosités (SU-8 2002 à 2100). Elle est réticulable aux UV et durcissable à température modérée (95°C). L'intérêt porté à cette résine vient du fait de sa relative simplicité de mise en œuvre et d'intéressantes propriétés chimiques et mécaniques une fois polymérisée (Annexe C). Le procédé complet de la photolithographie de la SU-8 est présenté sur la Figure IV.25.

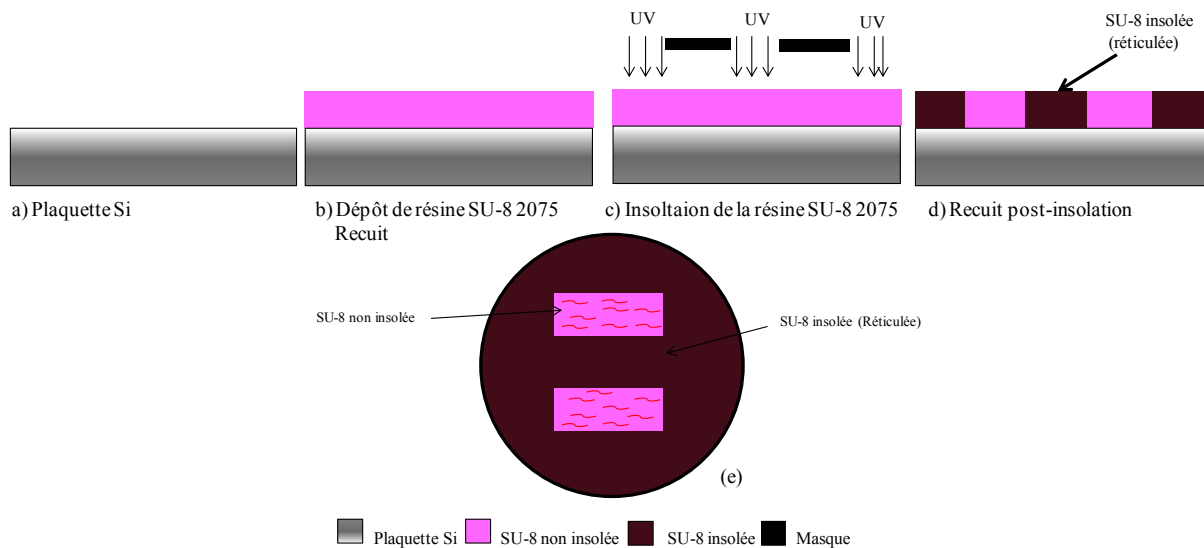


Figure IV.25: Photolithographie de la résine SU-8 2075

De la SU-8 2075 est déposée par spin-coating sur la face avant de la plaquette de silicium et permet d'obtenir une épaisseur de résine de $90\mu\text{m}$ (b). La résine subit ensuite un pré-recuit sur plaque chauffante à une température de 95°C . L'étape d'insolation qui permet de définir les zones à réticuler, est ensuite réalisée à l'aide de l'aligneur double face (c). Une fois la SU-8 insolée avec la dose nécessaire, le substrat subit un recuit à 95°C afin de promouvoir la réticulation amorcée par l'insolation des zones non masquées (d).

Il est important de noter ici qu'un changement de l'état de surface a été observé avec apparition de légères vaguelettes en surface sur la partie non insolée de la SU-8 après recuit (e). Par conséquent, pour la synthèse des microactionneurs, il sera difficile de faire croître sur cette surface des fines couches de polymères conducteurs avec une planéité satisfaisante. Afin de résoudre ce problème, nous nous proposons de remplacer la résine SU-8 non insolée par une couche sacrificielle. Cette étape sera réalisée après la mise en forme des connexions électriques.

Étape 03 : Mise en forme micrométrique des connexions électriques

Cette étape va permettre de réaliser des pistes métalliques sur la zone insolée en SU-8, qui seront utilisées pour la sollicitation électrique des microactionneurs. Le choix du métal s'est encore porté sur l'or. En effet de tous les candidats potentiels (aluminium, cuivre, titane...etc) l'or est le plus approprié, car il ne s'oxydera pas lors des sollicitations électriques de l'actionneur (cas du cuivre par exemple). De plus, il est biocompatible et résistant aux différentes étapes technologiques. Un schéma descriptif du procédé de réalisation des pistes est présenté dans la Figure IV.26.

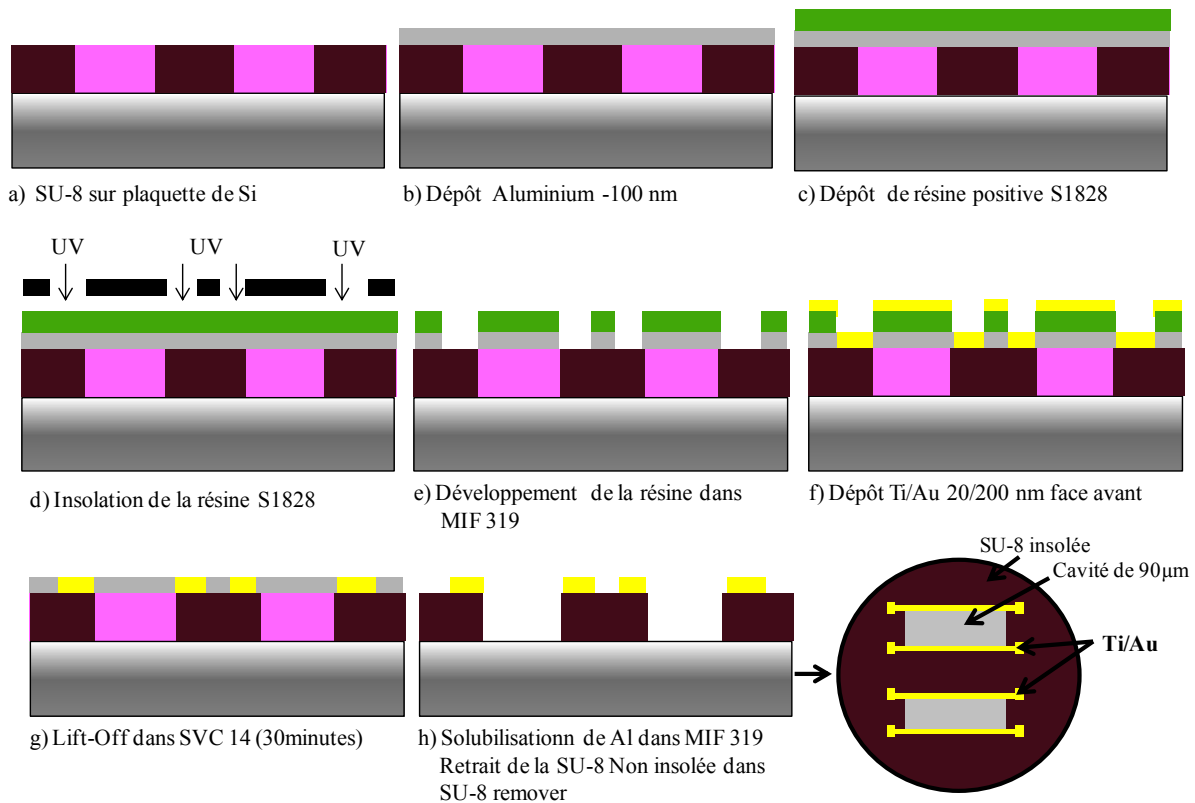


Figure IV.26 : Étapes technologiques pour la réalisation des pistes métallique Ti/Au sur SU-8

En raison d'une faible mouillabilité des résines photosensibles sur la SU-8, une couche d'aluminium est utilisée comme promoteur d'adhésion. Une couche de 100nm d'épaisseur est déposée par pulvérisation cathodique sur la totalité du substrat (b). Ensuite, d'une manière similaire à la réalisation des croix d'alignement (§ IV.2.1), de la résine S1828 est déposée par spin-coating sur le substrat (c). Après un pré-recuit, l'insolation optique est réalisée par exposition à une lumière UV (d). Le substrat est alors plongé dans le bain développeur MIF 319 pour solubiliser la résine insolée. Cette étape de développement dans le MIF 319 permet aussi de dissoudre la fine couche d'aluminium présente uniquement sous la S1828 solubilisée (e). La couche de Ti/Au 20/200 nm est déposée par pulvérisation cathodique sur la plaquette (f). La mise en forme des pistes est ensuite effectuée par dissolution de la S1828 non insolée dans le remover PG pendant environ 30 minutes à 65°C (g). Enfin, les dissolutions des couches d'aluminium dans le MF 319 et de la SU-8 non insolée dans son développeur sont réalisées. Une cavité de 90µm de profondeur est alors obtenue (h).

Afin de garantir un support mécanique homogène et plan pour l'étape de fabrication des microactionneurs, la cavité formée est comblée par une couche sacrificielle. Celle-ci représentera un support mécanique temporaire pour la partie mobile du microactionneur. L'étape de dépôt de la couche sacrificielle est décrite dans les paragraphes suivants.

Étape 04 : Dépôt de couche sacrificielle

Le choix de la couche sacrificielle s'est porté sur le PVA qui sera facilement retirée lorsque le support sera immergé dans l'eau. Le procédé de sa mise en forme est présenté dans la Figure IV.27.

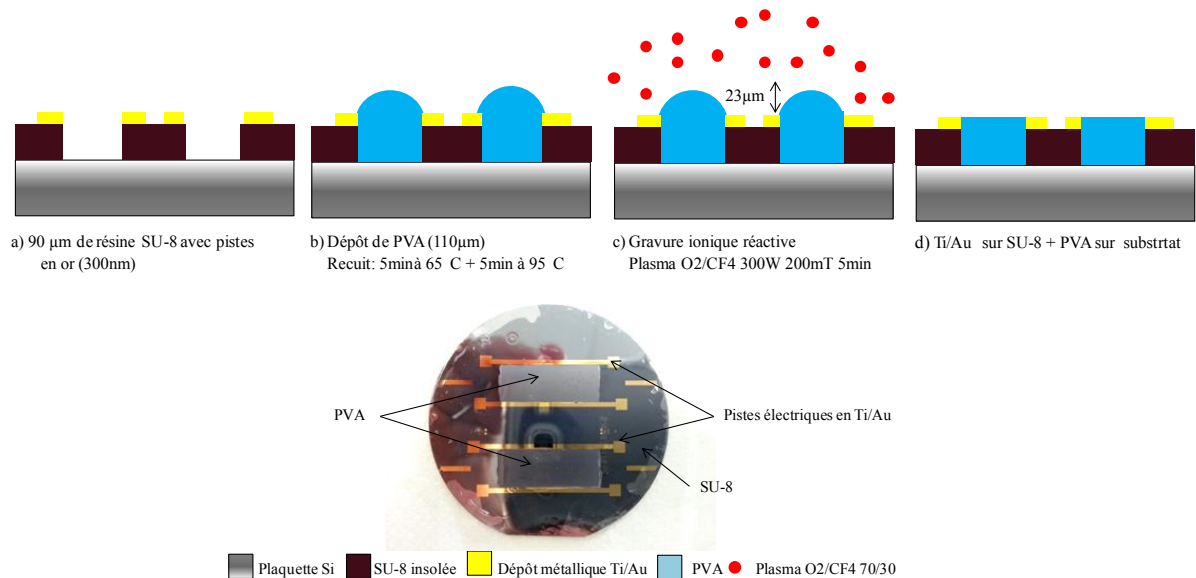


Figure IV.27 : Mise en forme de la couche sacrificielle de PVA

Quelques gouttes d'une solution aqueuse de PVA (300 g.L^{-1}) sont déposées dans la cavité de la plaque (b). Cette couche est séchée et une forte adhésion entre le substrat et le PVA est alors obtenue avec une bonne planéité du dépôt. Néanmoins, une surépaisseur de $23 \pm 5 \mu\text{m}$ (variable suivant la quantité de PVA introduit dans la cavité avec une pipette) est mesurée entre la couche de PVA et celle en SU-8. Cette surépaisseur constitue un inconvénient pour la synthèse des trois couches de l'actionneur dont l'épaisseur totale n'excède pas $10 \mu\text{m}$. Afin de résoudre cette situation et d'obtenir une bonne planéité entre la couche de PVA et la SU-8, une étape de gravure réactive du PVA a été envisagée dans le mélange gazeux O_2/CF_4 .

Tout d'abord, afin d'optimiser la vitesse de gravure du PVA, l'influence de la composition du mélange gazeux O_2/CF_4 sur sa vitesse de gravure a été étudiée. Ces résultats sont reportés sur la Figure IV.28. La puissance et la pression du plasma sont fixées à respectivement 300 W et 200 mTorr. Les «blancs de gravure» du PVA sont réalisés pour des temps de 5 minutes, la marche de gravure est ensuite mesurée au profilomètre.

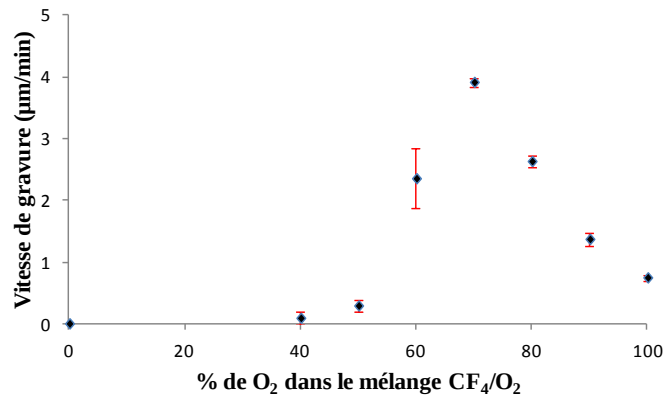


Figure IV.28: Vitesse de gravure du PVA en fonction de la composition du mélange de gaz O₂/CF₄

De 0 à 40% O₂ : La gravure du polymère est inexistante ou très faible. Le taux de dioxygène dans le plasma est trop faible et indique que la quantité d'espèces réactives (en particulier liées à l'oxygène) n'est pas assez importante pour la gravure du polymère³⁰⁵.

De 40 à 70% O₂ : La concentration seuil d'oxygène pour que la gravure puisse se produire est atteinte. Puis, la vitesse de gravure augmente proportionnellement avec le taux d'oxygène présent dans le plasma. Lorsque le taux d'oxygène augmente de 40 à 70% dans le plasma, la vitesse de gravure augmente de 0,1 à 3,9 μm.min⁻¹. Pour 70% d'O₂ il y a une complémentarité entre les deux gaz^{281,305,307}. En effet, pour ce mélange gazeux, la gravure est rapide et la vitesse est maximale

De 70 à 100% O₂ : Une chute de la vitesse de gravure est observée. Le polymère se grave toujours mais à des vitesses plus faibles de 2,6 et 0,75 μm.min⁻¹, lorsque le pourcentage de O₂ augmente de 80 à 100%. Un déficit en gaz fluoré réduit la densité de radicaux oxygénés et l'efficacité de gravure^{281,305}.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature sur la gravure du PVA dans des conditions similaires de mélanges gazeux^{308,309}, et indiquent que le plasma O₂/CF₄ de proportion 70/30 est le plus efficace pour graver la surépaisseur du polymère.

La surépaisseur de PVA est donc gravée partiellement dans un plasma O₂/CF₄ 70/30. La marche de gravure est ensuite mesurée au profilomètre en fonction du temps de gravure. Les résultats sont reportés dans la Figure IV.29.

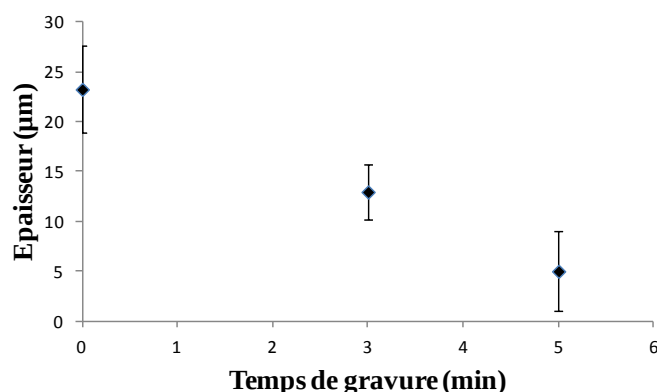


Figure IV.29: Marche de gravure du PVA en fonction du temps dans un mélange de gaz O₂/CF₄ 70/30

Le PVA présente une surépaisseur de $23 \pm 5 \mu\text{m}$ vis à vis de la résine SU-8 au départ. Après une première gravure de 3 minutes cette surépaisseur diminue jusqu'à $13 \pm 3 \mu\text{m}$. Au bout de 5 minutes celle-ci est de $5 \pm 4 \mu\text{m}$, ce qui n'est pas en soit pleinement satisfaisant pour la reproductibilité de fabrication. Néanmoins, ce temps de gravure dans cette étude sera considéré comme acceptable. Un effort important devra tout de même être encore réalisé pour réduire la surépaisseur de PVA et obtenir une continuité de planéité avec la couche de SU-8.

Étape 05 : Microfabrication des microactionneurs POE-NBR-PEDOT

La Figure IV.30 résume le procédé de microfabrication utilisé pour l'élaboration des microactionneurs. Ce procédé utilise les mêmes étapes mises au point pour l'élaboration des microactionneurs (*cf.* § III.2.3), à savoir la réalisation d'un semi-RIP conducteur par un empilement couche par couche et la mise en forme micrométrique des actionneurs.

La première électrode de PEDOT est réalisée par une polymérisation en phase vapeur sur le substrat (b). La couche de semi-RIP POE-NBR (50-50) est ensuite déposée, le mélange réactionnel contenant les précurseurs des deux réseaux est étalé sur la plaquette (c). Le substrat subit ensuite un prétraitement thermique à une température de 50°C pendant 45min. Pour compléter la structure tricouche, la polymérisation chimique de l'EDOT par phase vapeur est réalisée sur le semi-RIP de manière similaire à la première électrode de PEDOT (d). Dans une quatrième étape, un traitement thermique de 3 heures à 50°C puis 2 heures à 80°C est appliqué afin d'assurer la liaison entre les différentes couches. Le semi-RIP conducteur est lavé plusieurs fois par immersion de la plaquette dans le butanol. Après synthèse du semi-RIP conducteur au LPPI, le matériau est ensuite micro-dimensionné à l'IEMN.

Dans une cinquième étape, la résine SPR 220 7.0 est déposée sur le substrat (e). La résine photosensible est ensuite insolée puis révélée dans le MF 326 (Microchem corporation hydroxyde de tetraméthylammonium) (f). A la septième étape, la gravure du semi-RIP conducteur est réalisée dans le plasma O_2/CF_4 90/10 pendant approximativement 10 minutes (g). L'excès de résine, toujours présent sur la partie protégée du semi-RIP conducteur est ensuite enlevé par un rinçage à l'acétone (h). Ce procédé a permis de réaliser des peignes de microactionneurs de tailles décroissantes comme le montre la Figure IV.30-i.

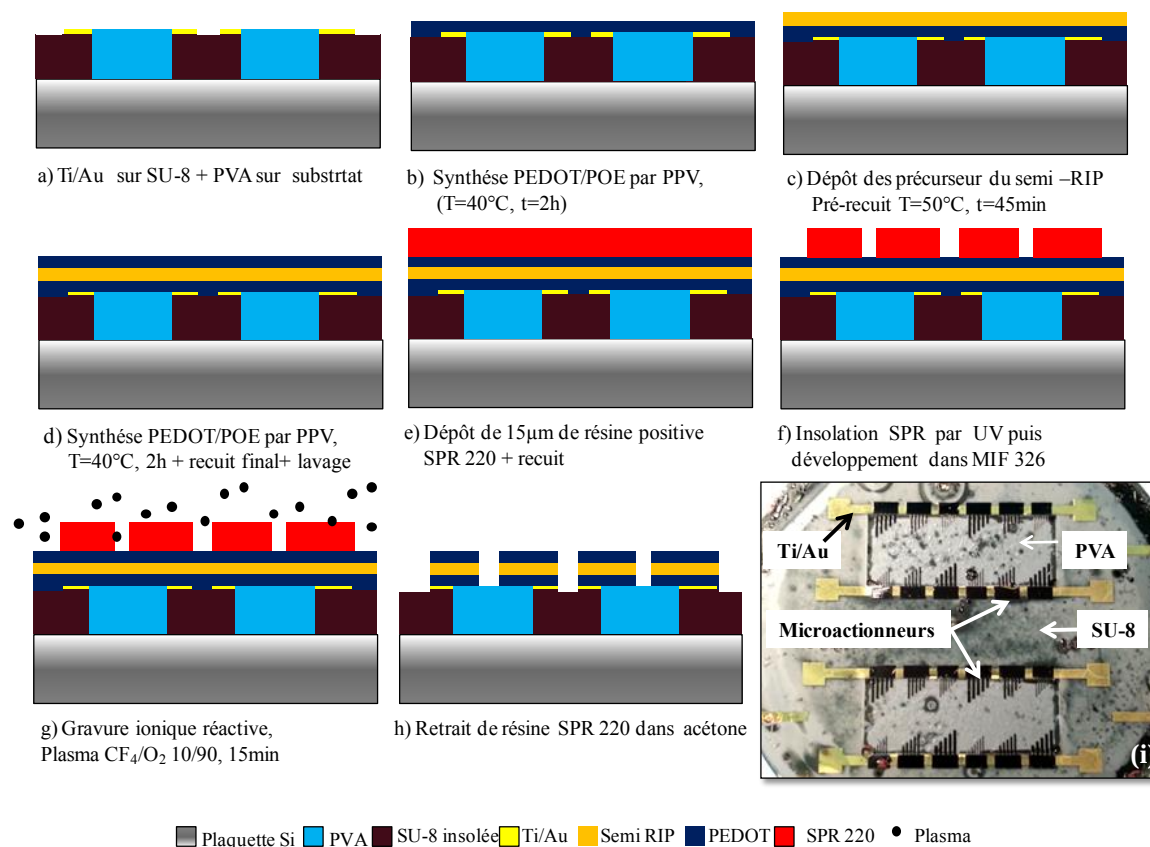


Figure IV.30: Procédé de micro-fabrication des micropoutres de semi-RIP conducteur. La photographie montre plusieurs peignes de tailles décroissantes.

Étape 06 Libération et actionnement des micro-poutres

La libération des microactionneurs s'effectue par immersion de la plaquette dans l'eau pendant 60 min. En effet, la dissolution de la couche sacrificielle PVA permet de libérer uniquement la partie non encastrée (poutre), le reste est alors fixe sur la SU-8 et sur la piste métallique. La dernière étape du procédé consiste à appliquer quelques gouttes du liquide ionique EMImTFSI sur la plaquette. Environ 72 heures sont nécessaires au gonflement du matériau par l'électrolyte. À ce stade du procédé de fabrication, les microactionneurs peuvent être actionnés à l'air par l'application d'une ddp électrique. La piste métallique micro-usinée

réalise un contact électrique avec la face inférieure du microactionneur, tandis qu'une pointe électrique va permettre de réaliser le deuxième contact sur la face supérieure (Figure IV.31).

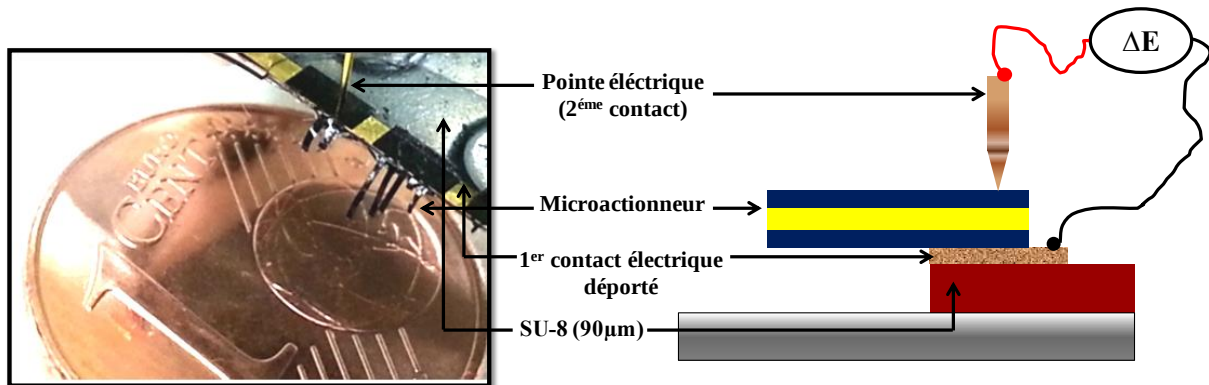


Figure IV.31: Peigne de microactionneurs de tailles décroissantes en longueur (2000, 1750, 1500, 1250, 1000 μm) d'une largeur de 100 μm et d'épaisseur 10 μm .

La Figure IV.32 présente la déformation ($\Delta\epsilon$) d'un microactionneur de dimensions $1000 \times 200 \times 10 \mu\text{m}^3$ en fonction de la fréquence de sollicitation (0,05 à 10Hz), soumis à une différence de potentiel de $\pm 5\text{V}$. Les valeurs maximales en déformations sont obtenues pour les basses fréquences de sollicitation. Une $\Delta\epsilon$ moyenne de $0,13 \pm 0,01\%$ est relevée entre 0,05Hz et 0,2Hz et correspond à un déplacement moyen de 120 μm à l'extrémité de la poutre. Cette valeur de déformation est à comparer à celle obtenue précédemment pour les microactionneurs libérés du substrat de silicium qui est de 0,26% (§ II.2.5.1).

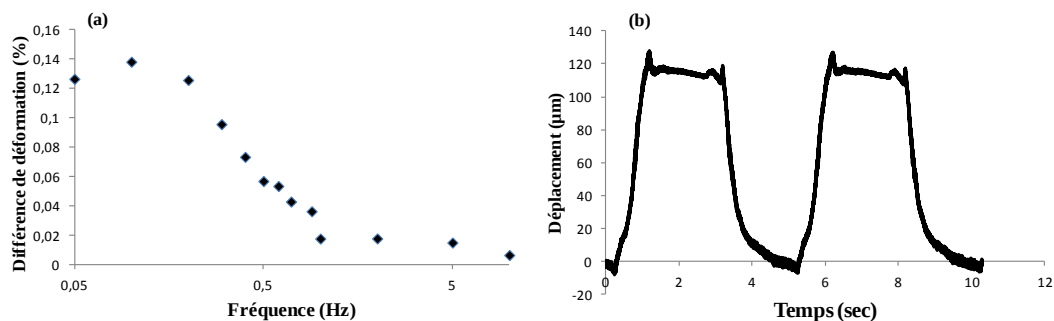


Figure IV.32: (a) : Courbe de différence de déformation en fonction de la fréquence de sollicitation pour un microactionneur de $650 \times 100 \times 10 \mu\text{m}^3$ sous une ddp de $\pm 5\text{V}$. (b) : Courbe de déplacement en fonction du temps sous une ddp de $\pm 5\text{V}$ à 0,2Hz

De même pour les mesures préliminaires de force (Figure IV. 33), le microactionneur produit une force de $0,75\mu\text{N}$ en bout de poutre à une fréquence de 1Hz. Cette valeur est nettement plus faible que celle précédemment obtenue pour les microactionneurs libérés du substrat, qui était de $5,2\mu\text{N}$ (cf. Figure IV.20).

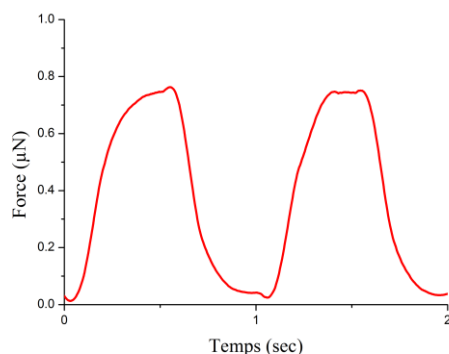


Figure IV. 33 Mesure de force en fonction du temps pour un microactionneur de 650*100*10 sous une ddp de $\pm 5V$ à 1Hz

De façon générale, les performances électromécaniques de ces dispositifs sont plus faibles que celles des microactionneurs précédemment décrites dans ce chapitre. Toutefois, le faible nombre d'échantillons testés au cours de cette étude ne permet pas de tirer des conclusions définitives sur leurs performances et des expériences supplémentaires sont donc nécessaires. Ces premiers résultats démontrent sans ambiguïté la faisabilité d'intégrer un contact électrique à ces microactionneurs.

II.3.3. Intégration du deuxième contact électrique

Le second objectif de cette étude est d'intégrer une deuxième connexion métallique sur la face supérieure des microactionneurs. Cela doit permettre de remplacer le système de pointe décrit ci-dessus et d'obtenir un microsystème qui intègre à la fois un microactionneur avec des contacts électriques, et dont la commande avec le générateur est déportée.

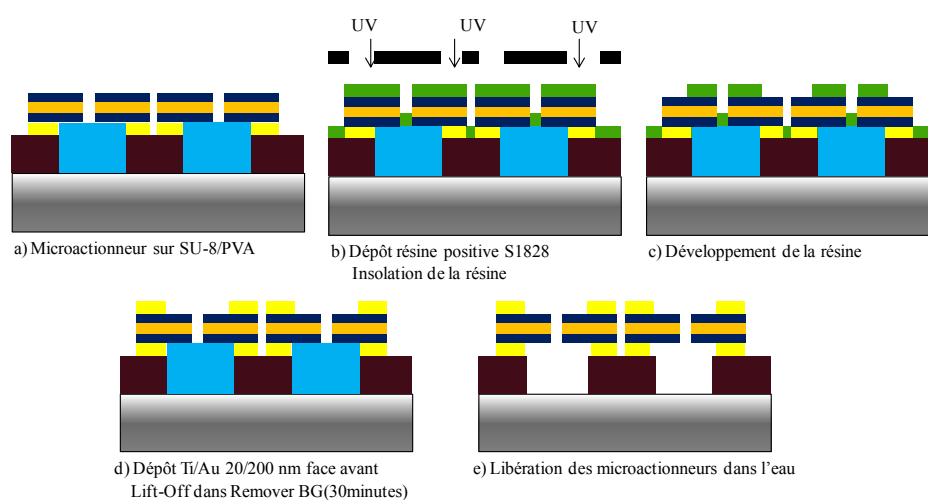


Figure IV.34: Etapes technologiques pour la réalisation des pistes métallique Ti/Au sur la face supérieure des microactionneurs.

Le procédé de réalisation du contact supérieur est présenté sur la Figure IV.34. Ce procédé est identique au procédé précédent jusqu'à l'étape 5. La sixième étape, le dépôt de la S1828, la photolithographie et la métallisation et le lift-off sont réalisés successivement dans les conditions décrites dans le § III.2.1. On notera ici qu'un nouveau masque a été spécialement fabriqué pour cette étape. Ce dernier a été dimensionné pour permettre la fabrication de pistes métalliques perpendiculaires à la connexion inférieure (Figure IV.35).

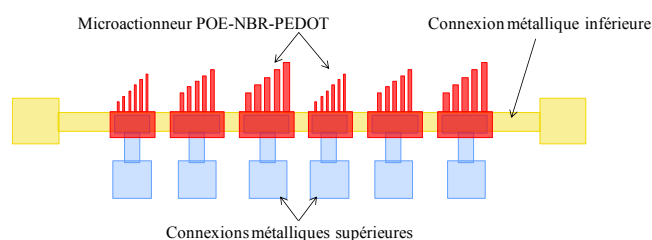


Figure IV.35 : Schéma descriptif envisagé de l'empilement : couche métallique inférieure/microactionneur /couches métalliques supérieures

Après des essais préliminaires de dépôts métalliques en Ti/Au par pulvérisation cathodique, une faible adhésion de la couche métallique sur le PCE a été observée (Figure IV.36). En effet, il a été difficile de déposer le métal sur le polymère avec une bonne adhésion et sans fissure sur cette couche. Néanmoins, comme souligné ci-dessus il s'agit d'essais préliminaires. Ces tests doivent se poursuivre dans le futur afin d'optimiser la technique de métallisation en fonction du type d'actionneur et de leurs épaisseurs. Par exemple, d'autres outils de dépôt d'or disponibles dans les centrales technologiques de l'IEMN peuvent être utilisés (évaporation thermique, évaporation par faisceau d'électrons, électrodéposition).

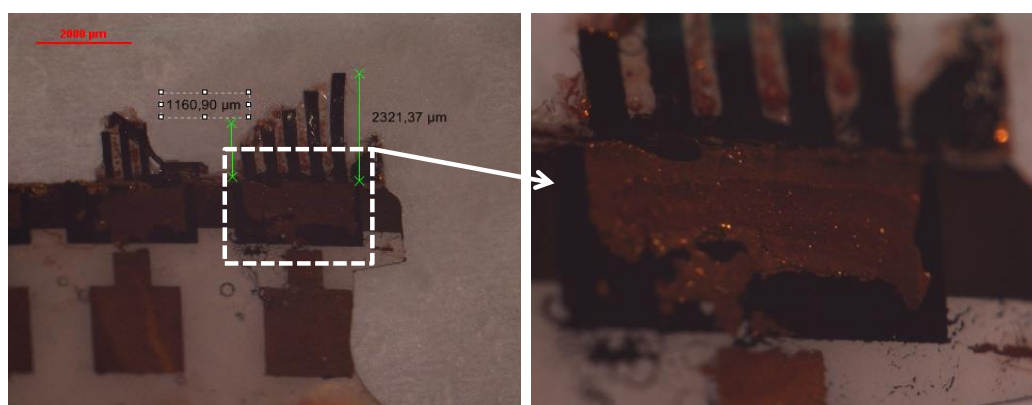


Figure IV.36: photographie par microscope optique après mise en forme de la couche métallique supérieure

Une alternative intéressante aux dépôts métalliques, serait d'utiliser un autre matériau conducteur. En effet, des matériaux ayant pour propriétés d'être électriquement conducteurs et

mécaniquement souples sont actuellement utilisés dans un large champ d'application. On peut mentionner les composites conducteurs : poudres de graphites, graisses de carbone...etc, utilisés dans la conception d'actionneurs à base d'élastomère diélectrique^{310,311}, ou encore des composites conducteurs à base de résines photosensibles tel que la SU-8 silver. Cette dernière, commercialisé par Gersteltec Sàrl est couramment utilisée en microfluidique^{312,313}. Elle est composée de résine SU-8 chargée avec des nanoparticules d'argent ce qui lui confère des propriétés conductrices (10^3 S.cm^{-1}). Une autre classe de matériaux est aussi intéressante pour la réalisation d'électrodes conductrices, ce sont les PCEs tels que le PEDOT/PSS. Comme indiqué au début de ce chapitre, le PEDOT/PSS présente l'avantage de réaliser facilement des dépôts avec des conductivités électroniques de l'ordre de 10^2 S.cm^{-1} à 10^3 S.cm^{-1} .

II.3.4. Conclusion

L'objectif de la troisième partie du chapitre était la réalisation d'un microactionneur actif directement sur substrat de silicium avec des connexions électriques intégrées. Dans ce but, un procédé compatible avec les technologies microsystèmes et nécessitant une manipulation réduite lors des étapes de microfabrication a été proposé.

Dans un premier temps, la première connexion électrique a été réalisée sur SU-8 via une couche métallique en Ti/Au. Ensuite, la microfabrication des actionneurs POE-NBR-PEDOT par un empilement couche par couche est effectuée. La possibilité d'actionner ces systèmes sur substrat a été ensuite démontrée avec succès en appliquant une ddp de $\pm 5\text{V}$ et en utilisant une pointe de mesure pour l'électrode supérieure. Dans un second temps, les essais préliminaires pour intégrer une deuxième connexion métallique sur la face supérieure des microactionneurs ont révélé une faible adhérence du métal sur la surface du polymère. La poursuite de ce travail sera donc nécessaire pour résoudre ce problème.

III. Conclusion sur le chapitre 4

L'objectif de ce chapitre était double :

Proposer un procédé de microfabrication d'actionneurs à base de polymère conducteur nécessitant une manipulation réduite lors des différentes étapes d'élaboration et intégrer à ces microactionneurs des contacts électriques compatibles avec les exigences des technologies microsystèmes.

La première partie de cette étude a présenté la faisabilité d'élaborer via une polymérisation en phase vapeur, des couches conductrices à base de PCE. L'effet du temps de polymérisation et de la teneur en précurseurs du réseau POE (MPEG) sur l'épaisseur et la conductivité des couches conductrices a été étudié. Le MPEG permet d'augmenter les interactions entre les chaînes du PCE et en conséquence améliore la conductivité électronique ($>800 \text{ S.cm}^{-1}$). Les matériaux composites PEDOT/POE obtenus après polymérisation du MPEG ont présentés des conductivités électroniques, plus faibles, mais suffisantes pour la fabrication de micro-actionneurs.

Dans un second temps, une nouvelle méthode d'élaboration de semi-RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT compatible avec les technologies microsystèmes a pu être développée pour la première fois. Le principe proposé pour cette voie de synthèse est un empilement couche par couche sur un substrat de silicium. Les résultats obtenus ont démontré la possibilité d'élaborer des structures tricouches très fines jusqu'à $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'interpénétration d'un réseau POE à chaque étape permet de favoriser l'adhésion entre chaque couche. L'intégration de ces semi-RIPs conducteurs aux microsystèmes avec l'utilisation des techniques de photolithographie et gravure sèche a été ensuite réalisée. Cette nouvelle voie de fabrication des RIPs conducteurs a permis pour la première fois une fabrication massive de microactionneurs fonctionnant à l'air libre, directement sur substrat (environ 150 microactionneurs par procédé de fabrication). La plus petite taille de micro-poutre réalisée au cours de cette étude est de $55*5*2 \mu\text{m}^3$, dimensions les plus faibles jamais décrites, à notre connaissance, pour les actionneurs à base de PCEs fonctionnant à l'air. Les microactionneurs élaborés ont été caractérisés et ont montré leur capacité à effectuer une déformation en flexion jusqu'à 0,26% et une force générée de $5\mu\text{N}$ sous une tension appliquée de $\pm 2\text{V}$.

Au cours de la troisième partie, la problématique liée à l'intégration de contacts électriques aux microactionneurs a été partiellement résolue. Ainsi la réalisation d'un microactionneur à

base de PCE fonctionnant à l'air, directement sur substrat de silicium avec une connexion électrique intégrée sur la face inférieure de l'actionneur a été validé. Bien que le nombre d'échantillons fabriqué ait été relativement faible, ces microactionneurs ont pu être caractérisés et ont démontré des déplacements jusqu'à 120 μ m en bout de poutre et des forces légèrement inférieurs au μ N. Enfin, les premiers essais d'intégration de la deuxième connexion métallique sur la face supérieure des microactionneurs ont été réalisés et ont mis en évidence la faible adhésion du métal sur la surface de PEDOT. Il sera donc nécessaire de poursuivre ces travaux afin de résoudre ce problème.

Pour finir, ces travaux ouvrent la voie à de futures recherches vers la transition à une électronique sur supports souples. Les matériaux traditionnels, tels que les céramiques piézoélectriques, ne seront plus forcément adaptés en raison de leur fragilité. De ce fait, les résultats présentés dans ce chapitre, montrent des avancées très significatives vers la réalisation de nouveaux MEMS incluant des microactionneurs à base de PCEs.

IV. Partie expérimentale

IV.1. Élaboration de couches minces de PCE par polymérisation chimique en phase vapeur

La solution oxydante de p-toluenesulfonate de fer III dans le butanol ($\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 40- 60% en masse) a été choisie pour la synthèse chimique du PEDOT. Un mélange de précurseurs méthacryliques de réseau POE, nommé MPEG (50% PEGM et 50% de PEGDM en masse), est ajouté à la solution oxydante. Le mélange oxydant, utilisé pour la polymérisation en phase vapeur, est préalablement préparé en ajoutant les précurseurs MPEG à la solution $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ dans un pilulier couvert et en mélangeant pendant 45 minutes. Quelques gouttes du mélange résultant sont ensuite déposées sur une plaquette de verre, puis étalées uniformément par spin-coating pour des paramètres vitesse/accélération/temps de 1000rpm/1000rpm.s⁻¹/30s. Dans un second temps, la plaquette est exposée dans un dessiccateur chauffant aux vapeurs du monomère EDOT pour la polymérisation (Figure IV.37). Ensuite le dépôt est lavé plusieurs fois dans le méthanol. Le dépôt est ensuite séché sous vide à température ambiante pendant 30 à 120 minutes.

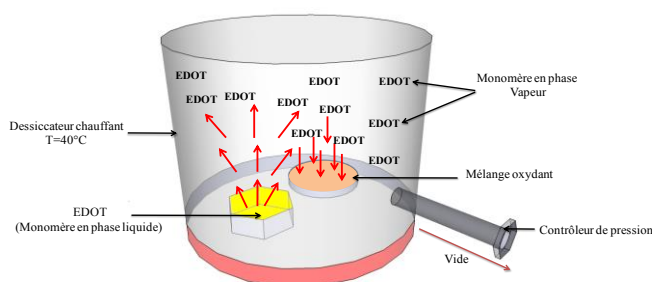


Figure IV.37: Schéma du dispositif de la polymérisation de l'EDOT en phase vapeur

IV.2. Élaboration d'actionneurs semi-RIP POE-NBR-PEDOT

Étape 01 : Dans un premier temps, une solution aqueuse de PVA ($M_w=2000\text{g.mol}^{-1}$) à 300g.L⁻¹ est préparée en solubilisant le PVA dans de l'eau distillée dans un bécher couvert et en mélangeant pendant 24 heures. Quelques gouttes de cette solution aqueuse de polymère sont déposées par spin-coating sur une plaquette de silicium. Une couche de 2μm d'épaisseur (après séchage) est obtenue pour des paramètres vitesse/accélération/temps de 3000rpm/3000rpm.s⁻¹/30s.

Étape 02 : Dans un second temps, la synthèse chimique en phase vapeur du PEDOT est réalisée en utilisant la même procédure que VI.1. La durée de la PPV varie de 30 à 120 minutes (selon le taux de MPEG incorporé).

Étape 03 : La synthèse du semi-RIP NBR-POE est réalisée par voie *in-situ* sur la couche de PEDOT/MPEG précédemment décrite. 2g de NBR (44%) sont tout d'abord dissous dans 10g de cyclohexanone pendant 24 heures afin d'obtenir une solution de concentration massique de 17%. Ensuite, les précurseurs du réseau POE, le PEGM (1,5g) et le PEGDM (0,5g), sont mélangés durant 15 min sous argon. Le rapport massique PEGM + PEGDM +NBR est de 50-50. 3% en masse de PCDH (0.06g), par rapport à la masse du PEGM et PEGDM sont introduits dans le mélange. Le mélange est agité de nouveau sous argon pendant 15 minutes. Après obtention d'un mélange homogène, ce dernier est déposé par spin-coating sur la plaquette. Une couche de 3 μ m d'épaisseur est obtenue pour des paramètres vitesse/accélération/temps de 3000rpm/3000rpm.s⁻¹/15s. Un recuit de 45min à 50°C est ensuite réalisé sous un vide statique dans un dessiccateur chauffant.

Étape 04 : La mise en forme de la structure tricouche est finalisée par la synthèse d'une couche supérieure de PEDOT. 3% en masse de PCDH, par rapport à la masse du PEGM et PEGDM sont introduits dans le mélange. La durée de la PPV varie de 30 à 120 minutes.

Étape 05 : Un traitement thermique, 4h à 50°C et 2h à 80°C est réalisé sous argon (Figure IV.38)

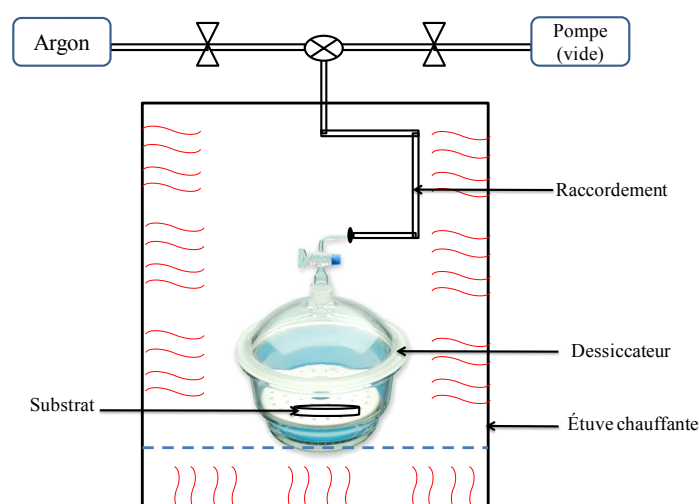
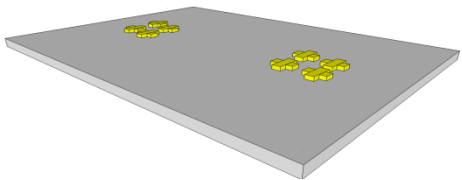
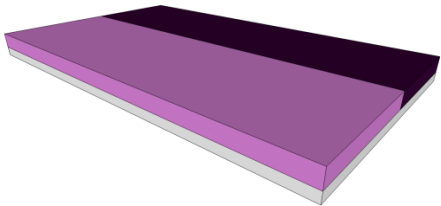


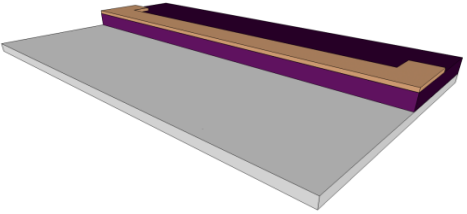
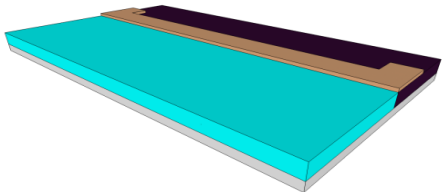
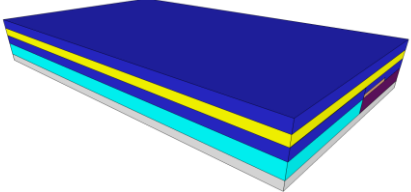
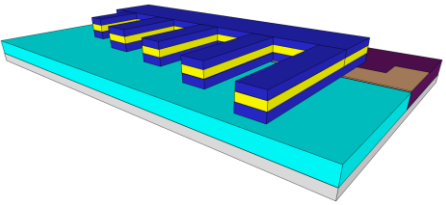
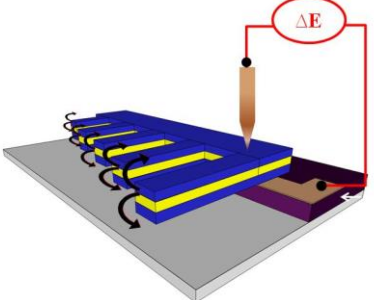
Figure IV.38: Schéma du dispositif pour le traitement thermique

IV.3. Procédé de fabrication des microactionneurs en semi-RIP POE-NBR-PEDOT

La résine SPR 220 7.0 est déposée sur le substrat par spin-coating ($750\text{rpm}/1000\text{rpm.s}^{-1}/40\text{s}$). La résine photosensible est ensuite insolée, à travers un masque en chrome à une longueur d'onde de 365 nm, elle est ensuite révélée dans le MIF326 (Microchem corporation - hydroxyde de tetraméthylammonium). La gravure du semi-RIP conducteur est ensuite réalisée dans un équipement de gravure réactive à l'aide d'un plasma O_2/CF_4 (90/10) à 300 W et 200 mTorr pendant approximativement 10 à 15 minutes. Après gravure, un excès de résine est toujours présent sur la partie protégée du matériau. Cet excès est enlevé par un rinçage à l'acétone. La libération du microactionneur est ensuite effectuée par solubilisation de la couche sacrificielle de PVA dans l'eau en 20 min. Pour éviter les phénomènes de repliement de la micro-poutre pouvant se produire lors du séchage, les échantillons sont placés directement dans l'EMImTFSI (insertion de l'électrolyte).

IV.4. Procédé d'intégration des connexions électriques aux microactionneurs POE-NBR-PEDOT

Procédé technologique «étape par étape »	
Étape et paramètres	Image synthétique du procédé
Marques d'alignement (face arrière) --S1828 ($2,8\mu\text{m}$) : 3000rpm , 1000rpm.s^{-1} , 10s -Température : 110°C (2min) - Photolithographie : Insolation 12s ($\lambda=365\text{nm}$) Bain MF 319 ($1\text{min}30$) - Dépôt Ti/Au $20/200\text{nm}$: Temps $50/150\text{s}$ Puissance $250/250\text{W}$ Débit $30/70\text{ sccm}$ -Lift-Off : bain remover PG, $T=65^\circ\text{C}$, temps : 30min	 Face arrière de la plaquette Si
Dépôt SU-8 $90\mu\text{m}$ (face avant) - - Dépôt: 500rpm , 100rpm.s^{-1} , 5s 2000rpm , 1000rpm.s^{-1} , 30s -Température : 65°C (1min) + 95°C (15min) - Photolithographie : Insolation 67s (550mJ.cm^{-2}) Température : 95°C (15min)	 Face avant de la plaquette Si

Mise en forme des connexions électriques -<u>Dépôt Al</u> (100nm) : Temps (2*100s), Puissance (250W), Débit (25 sccm). <u>Dépôt S1828</u> (2,8µm) -Dépôt : 3000rpm, 1000rpm.s⁻¹, 10s Température : 110°C (2min) - Photolithographie : Insolation 12s (9mW/cm⁻²) Bain MF 319 (5min) -<u>Dépôt Ti/Au</u> 20/200nm : Temps 50/150s Puissance 250/250W Débit 30/70 sccm -Lift-Off : Bain remover PG T=65°C Temps : 30min -Dissolution Al : bain MF 319 (5min) -Dissolution SU-8 : bain SU-8 remover (5min)	
Dépôt de PVA (couche sacrificielle) PVA : M_w= 2000 g.mol⁻¹) à 300 g.L⁻¹ Température : 65°C (10min) + 95°C (5min) Gravure chimique : O₂/CF₄ 70/30 300W 200mT	
Élaboration d'actionneurs semi-RIP POE-NBR-PEDOT Voir <i>partie expérimentale IV.2</i>	
Microfabrication des microactionneurs POE-NBR-PEDOT Voir <i>partie expérimentale IV.2</i>	
Libération et actionnement des micro-poutres - Dissolution PVA : bain H₂O (60min) - Incorporation EMImTFSI : quelques gouttes du liquide ionique sont déposées sur la plaquette. (Temps : 72h) -Actionnement : (Pointe électrique)	

V. Références bibliographiques

- [280] G. Alici, M.J. Higgins, *Smart Materials and Structures*, 18, p.065013, 2009.
- [281] A. Khaldi, C. Plesse, C. Soyer, E. Cattani, F. Vidal, C. Legrand, & D. Teyssié. *Applied Physics Letters*, 98(16), 164101-164101, 2011.
- [282] E.W Jager, N. Masurkar, N.F. Worah, B. Gaihre, G. Alici, & G.M Spinks. (2013). *Sensors and Actuators B: Chemical*.
- [283] X. Crispin, F.L. Jakobsson, A. Crispin, P. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendock, M. Van der Auweraer, W.R Salaneck, M. Berggren. *Chem. Mater.* 2006, 18, 4354.
- [284] X. Crispin, S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, A. van der Gon, F. Louwet, M. Fahlman, L. Groenendaal, F.D Schryver, W.R Salaneck. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2003, 41, 2561.
- [285] J.Y Kim, J.H Jung, D.E Lee, J. Joo. *Synth. Met.* 2002, 126, 311.
- [286] J. Ouyang, Q.F Xu, C.W Chu, Y. Yang, G. Li. *J. Polymer* 2004, 45 (25), 8443.
- [287] B.Y Ouyang, C.W Chi, F.C Chen, Q. Xu, Y. Yang. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 203.
- [288] H.S Snaith, H. Kenrick, M. Chiesa, R.H Friend. *Polymer* 2005, 46, 2573.
- [289] S. Timpanaro, M. Kemerink, F.J Touwslager, M.M De Kok, S. Schrader. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 394, 339.
- [290] S.K.M Jonsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A.W.D van der Gon, W.R Salaneck, M. Fahlman. *Synth. Met.* 2003, 139, 1.
- [291] T. Wang, Y. Qi, J. Xu, X. Hu, & P. Chen. (2005). *Applied surface science*, 250(1), 188-194.
- [292] M. Döbelin, R. Marcilla, M. Salsamendi, C. Pozo-Gonzalo, P.M Carrasco, J.A Pomposo, D. Mecerreyes. (2007). *Chemistry of materials*, 19(9), 2147-2149.
- [293] Q. Wei, M. Mukaida, Y. Naitoh, & T. Ishida. (2013). *Advanced Materials*.
- [294] B. Winther-Jensen, & K. West. (2004). *Macromolecules*, 37(12), 4538-4543.
- [295] B. Winther-Jensen, J. Chen, K. West, & G. Wallace. (2004). *Macromolecules*, 37(16), 5930-5935.
- [296] B. Winther-Jensen, D.W Breiby, & K. West. (2005). *Synthetic metals*, 152(1), 1-4.
- [297] B. Winther-Jensen, & F.C Krebs (2006). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(2), 123-132.
- [298] T.Le Truong, N.D Luong, J.D Nam, Y. Lee, H.R Choi, J.C Koo, & H.N Nguyen. (2007). *Macromolecular Research*, 15(5), 465-468.
- [299] S. Machida, S. Miyata, & A. Techagumpuch. (1989). *Synthetic metals*, 31(3), 311-318.
- [300] M. Ferenets, & A. Harlin. (2007). *Thin solid films*, 515(13), 5324-5328.
- [301] P. Verge, F. Vidal, P.H. Aubert, L. Beouch, F. Tran-Van, F. Goubard, D. Teyssié, C. Chevrot, *European Polymer Journal*, 44, p.3864, 2008.
- [302] U. Barsch, F. Beck, *Electrochimica Acta*, 41, p.1761, 1996.
- [303] D.T. Simon, S. Kurup, K.C. Larsson, R. Hori, K. Tybrandt, M. Gojny, E.W.H. Jager, M. Berggren, B. Canlon, A. Richter-Dahlfors, *Nature Materials*, 8, p.742, 2009.
- [304] A. Colmann, F. Stenzel, G. Balthasar, H. Do, U. Lemmer, *Thin Solid Films*, 517, p.1750, 2009.
- [305] A. Khaldi, (2012). *Intégration d'actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques pour des applications aux microsystèmes* (Doctoral dissertation)
- [306] P. Verge. (2008). *Réseaux Interpénétrés de Polymères électroactifs à signature infrarouge modulable* (Doctoral dissertation).
- [307] S.R. Cain, F.D. Egitto, F. Emmi, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 5, p.1578, 1987.

-
- [308] F.Egitto, V. Vukanovic, R. Horwath, F. Emmi, *Proceedings of the 7th International Symposium on Plasma Chemistry*, p.983, 1985.
- [309] S.R. Cain, F.D. Egitto, F. Emmi, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 5, p.1578, 1987.
- [310] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, and S. Chiba. *Materials Science and Engineering*, vol. 11, pp. 89- 100, 2000.
- [311] V. E. Gul, *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, 1996.
- [312] S. Jiguet, A. Bertsch, H. Hofmann, and P. Renaud. *Advanced Engineering Materials 2004*, vol. 6, pp. 719-724, 2004.
- [313] S. Jiguet, A. Bertsch, H. Hofmann, and P. Renaud, "Conductive SU8 Photoresist for Microfabrication," vol. 15, pp. 1511-1516, 2005.

Conclusions générales et perspectives de recherche

Conclusions générales

Le domaine des microsystèmes électromécaniques est de nos jours en pleine mutation afin de répondre aux nouvelles exigences du marché : davantage de légèreté, de flexibilité, la possibilité de générer de grandes déformations avec des temps de réponses les plus faibles possibles sous de faibles tensions d'alimentation. Dans ce contexte, les travaux présentés dans ce mémoire de thèse avaient pour but de concevoir et de fabriquer des microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques (PCE) pouvant répondre à ces besoins.

A partir d'un état de l'art aussi complet que possible, présenté au début de ce manuscrit sur les microactionneurs à base de PCE, nous avons identifiés seulement deux types de dispositif à base de PCE capables de fonctionner sous air : les microactionneurs développés par une équipe de l'université de Wollongong et ceux développés au LPPI/IEMN. Ces systèmes ont permis d'ouvrir des perspectives nouvelles dans le domaine des microsystèmes. Cependant, de cette étude bibliographique sont ressorties aussi des limitations majeures communes qui freinent leur développement dans le monde des microsystèmes:

- ❖ des vitesses d'actionnements inférieures à 30Hz,
- ❖ l'obligation d'une manipulation manuelle lors de la phase d'élaboration (procédés de fabrication non-compatibles aux technologies microsystèmes)
- ❖ le positionnement de contacts électriques macroscopiques, pas adaptés à l'échelle micrométrique.

En conséquence, notre projet de recherche a eu pour but principal de lever ces verrous scientifiques et techniques.

La première partie de cette thèse a été consacrée à un projet effectué dans le cadre d'une collaboration entre le LPPI et l'IMS Lab (Estonie). Bien que ce projet ne s'intègre pas directement dans l'objectif principal de cette thèse, nous avons démontré que les conclusions tirées aux cours de ces travaux ont permis de conforter notre choix du PEDOT comme matériau actif dans l'élaboration de microactionneurs à fréquences d'actionnement élevées. Nous avons ainsi présenté la synthèse et la caractérisation d'actionneurs tricouches « tout polymère » à base de PPy et de PEDOT sur un même polymère support d'électrolyte, le PVdF. Le procédé de fabrication commence par la synthèse chimique du PCE (PPy ou PEDOT) à la surface d'une membrane poreuse de PVdF. Cette première étape a conduit à la formation d'un dépôt conducteur qui jouera le rôle d'électrode nécessaire à l'étape ultérieure

d'électropolymérisation du PCE (PPy ou PEDOT). Cette sous-couche de PCE à la surface du PVdF poreux a permis d'assurer un ancrage et donc une bonne adhésion entre le PVdF et le PCE déposé. En combinant les deux synthèses (chimique et électrochimique), quatre associations de PCEs ont été réalisées (PPy-PPy, PPy-PEDOT, PEDOT-PEDOT et PEDOT-PPy). L'étude de la morphologie des différents matériaux a mis en évidence que la localisation du PCE (électrochimique) dans l'épaisseur de la membrane est conditionnée par la première couche chimique de PCE. Une électrode de PEDOT obtenue par voie chimique conduit à une forte pénétration du PCE (PEDOT ou PPy) dans la membrane lors de l'électropolymérisation. Une électrode de PPy chimique conduit à un PCE (PEDOT ou PPy) principalement localisé sur la surface du PSE. Les actionneurs élaborés ont été testés et caractérisés dans deux électrolytes différents, le LiTFSI/CP 1M et un liquide ionique EMImTFSI. En appliquant une faible différence de potentiel ($<1V$), ils génèrent des déformations en flexion supérieures à 3% et des forces de l'ordre du mN. Pour obtenir un maximum de déformation et de force, le PPy est sans doute le candidat idéal si l'actionnement est réalisé à basse fréquence ($<1Hz$). En revanche, pour des actionneurs requérant une grande vitesse de réponse ($>1Hz$), il s'avère préférable d'utiliser le PEDOT comme couche électroactive. En conséquence, pour une intégration aux microsystèmes, le PEDOT semble présenter les caractéristiques les plus adéquates (temps de réponse, conductivité électronique). Cette étude comparative, décrit pour la première fois, à notre connaissance, la réponse électromécanique d'actionneurs fonctionnant à l'air libre élaborés à partir soit de PPy, soit de PEDOT.

La seconde partie de cette thèse a été consacrée à la conception de microactionneurs monoblocs à base de réseaux interpénétrés (RIPs) poly(oxyde d'éthylène)/Nitrile Butadiène Rubber (POE-NBR) dans lesquels le polymère conducteur, le PEDOT, est dispersé de façon non homogène le long de l'épaisseur du matériau. L'objectif était d'améliorer les performances des microactionneurs à base de PCE existants en termes de miniaturisation, de vitesses d'actionnement et de déplacement. Nous avons d'abord présenté la synthèse de matrices hôtes support d'électrolyte selon une architecture de type RIP POE-NBR 50-50. La caractérisation de ces matériaux a démontré la co-continuité des deux phases de polymères dans le matériau. En conséquence, le matériau obtenu présente à la fois une bonne conductivité ionique ($\approx 10^{-3} S.cm^{-1}$) en présence de EMImTFSI et une bonne tenue mécanique permettant une élaboration par spin-coating sous forme de films fins d'épaisseur comprise entre 0,6 et 30 μm . Dans un second temps, le PEDOT a été incorporé chimiquement dans trois

RIPs d'épaisseurs différentes (14, 8 et 3,5 μm) conduisant à sa localisation au niveau des faces des RIPs. Les matériaux présentent alors une structure analogue à celle des dispositifs tricouches, l'interpénétration empêchant tout risque de délamination. L'intégration des RIPs conducteurs aux microsystèmes en utilisant des techniques de microfabrication (photolithographie/gravure ionique réactive) a été ensuite réalisée. La gravure du PEDOT (moins sensible au plasma) dans les RIPs conducteurs est favorisée par les produits de dégradation du POE permettant l'accélération de la dégradation du PEDOT. Par ailleurs, la gravure ionique réactive a permis d'obtenir des micro-poutres dans des temps raisonnables de fabrication. Les dimensions de la plus petite micro-poutre réalisée sont de 50*14*6 μm^3 , ce qui a permis de réaliser, à notre connaissance, le plus petit microactionneur à base de PCE fonctionnant à l'air. Des microactionneurs élaborés par ces techniques ont pu être testés et caractérisés. Ils génèrent des déformations en flexion jusqu'à 1,1% et des forces de l'ordre du μN . Nous avons ensuite comparé les forces générées par ces microactionneurs avec celles estimées selon un modèle mécanique développé par G. Alici et al. pour des actionneurs tricouches classiques. Des différences entre ce modèle et résultats expérimentaux ont été attribuées à la nature interpénétrée des RIPs conducteurs qui devra être prise en compte lors de l'élaboration d'un modèle mécanique spécifique à ces systèmes. L'aptitude de ces microactionneurs à opérer à «haute fréquence» a permis de déterminer une fréquence de résonance mécanique de 930Hz pour un microactionneur de dimensions 690*45*12 μm^3 , valeur en accord avec la fréquence de résonance mécanique théorique. Des déformations ont par ailleurs pu être mesurées jusqu'à une fréquence de 1400 Hz. Ces valeurs sont les plus élevées décrites à ce jour pour des actionneurs à base de PCE. Ces résultats ouvrent donc la possibilité de réaliser des microactionneurs polymères présentant de larges déformations à l'air et fonctionnant à haute vitesse et sous basse tension.

La troisième et dernière partie de ce travail a été consacrée à une nouvelle voie de fabrication des microactionneurs. L'objectif de cette étude était de palier aux limitations subsistantes des microactionneurs existants (manipulation manuelle de l'expérimentateur et l'intégration micrométrique des contacts électriques). Il était donc nécessaire de repenser totalement la chaîne de fabrication des actionneurs, et en particulier d'être en mesure de proposer un procédé de fabrication compatible avec les technologies MEMS actuelles, ne nécessitant qu'une manipulation réduite lors du procédé de mise en forme. Dans ce but, nous avons proposé une conception des microactionneurs par empilement successif des différentes couches. Chacune des étapes, de la synthèse à la réalisation du dispositif final a été donc prise

en compte. Dans un premier temps, nous avons démontré la possibilité de déposer une couche conductrice de PEDOT via une polymérisation en phase vapeur. Pour augmenter la conductivité du PEDOT ($>800\text{S.cm}^{-1}$) il s'est avéré utile d'ajouter des précurseurs du réseau POE (MPEG) lors de la synthèse du PEDOT. Cependant, la polymérisation radicalaire du MPEG pour former le réseau POE au sein du film de PEDOT a limité la conductivité électronique ($\leq 75\text{S.cm}^{-1}$), valeur encore satisfaisante pour l'application envisagée. Dans la seconde partie, nous avons présenté la conception des semi-RIPs conducteurs tricouches par empilement successif de couches de PEDOT, de semi-RIP POE-NBR et de PEDOT. Il est ainsi possible d'élaborer des structures tricouches jusqu'à $2\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur sans risque de délamination des couches, et avec un contrôle précis et indépendant pour chacune des couches. Cette nouvelle voie d'élaboration des RIPs conducteurs a permis par la suite une fabrication massive de microactionneurs (environ 150 microactionneurs par procédé de fabrication). Les microactionneurs ont pu être caractérisés à l'air libre sous des faibles tensions appliquées ($\pm 2\text{V}$) et présentent des déformations jusqu'à 0,26% et des forces bloquantes de $5\mu\text{N}$. Au cours de la dernière partie nous nous sommes intéressés à la problématique liée au positionnement des contacts électriques sur les microactionneurs. Ainsi nous avons présenté un procédé technologique permettant d'intégrer à l'échelle micrométrique des connexions électriques aux dispositifs dès leur conception. Nous avons commencé par réaliser une connexion électrique sur la face inférieure du microactionneur. La possibilité d'actionner ces systèmes sur substrat a été ensuite démontrée en appliquant une ddp de $\pm 5\text{V}$. Les microactionneurs ont effectués des déplacements jusqu'à $120\mu\text{m}$ en bout de poutre. Enfin des premiers essais visant à intégrer une deuxième connexion métallique sur la face supérieure des microactionneurs ont été entrepris et ont mis en évidence la faible adhérence du métal sur la surface polymère. Malheureusement par manque de temps, il n'a pas été possible de terminer l'intégration de la seconde électrode. Pour conclure, les résultats obtenus jusqu'à présent suggèrent que des microactionneurs à base de PCE, avec des contacts électriques intégrés et totalement compatible avec les technologies MEMS seront élaborables dans un avenir très proche

Perspectives de recherche

Par rapport aux travaux menés à l'échelle internationale, les microactionneurs présentés au cours de ces travaux de thèse apparaissent comme des microsystèmes très prometteurs. Leur simplicité de fabrication et les performances très satisfaisantes qu'ils affichent ouvrent de nouvelles perspectives de recherches dans le développement des MEMS. Cependant, si ce travail a contribué à de réelles avancées dans le domaine des microactionneurs polymères, il est évident que certains points mériteraient d'être approfondis. Concernant les microactionneurs à base de RIPs conducteurs POE-NBR-PEDOT, les perspectives de recherches sont multiples et dans des axes très différents de par la nouveauté de cette technologie.

A court terme, les perspectives de développement portent sur les améliorations suivantes :

- Diminuer encore la taille globale des microsystèmes afin de repousser leurs limites en termes de dimensions et de vitesses d'actionnement.
- Mieux comprendre les mécanismes intervenant à hautes vitesses d'actionnements sera également nécessaire. Actuellement, une étude a débuté entre le LPPI et l'université Paris Diderot (Paris 7) afin de déterminer, par exemple, la proportion des processus capacitif et faradique dans les mouvements ioniques à hautes fréquences.
- Élaborer un modèle mécanique spécifique à ces systèmes sera un point crucial. Il sera nécessaire de modéliser les propriétés électromécaniques de l'actionneur en tenant compte de la nature interpénétrée et non-homogène des RIPs conducteurs. Outre un aspect fondamental évident, ce modèle permettra l'optimisation rationnelle des géométries et des propriétés des différentes couches pour des applications spécifiques.
- Limiter la diminution de la conductivité électronique des composites PEDOT/POE obtenus par PPV (chapitre 4). Un travail important reste ici à effectuer pour prévenir cette chute de conductivité après polymérisation radicalaire du MPEG. Une fois résolu, il serait alors possible d'élaborer des microactionneurs avec couches de PEDOT présentant des conductivités électroniques supérieures 1000S.cm^{-1} (cf. Annexe B).
- Poursuivre les travaux sur l'intégration micrométrique des contacts électriques sur la face supérieure des microactionneurs. L'objectif est d'obtenir un microactionneur avec

des contacts électriques dont la commande avec le générateur et déportée. Des alternatives intéressantes aux dépôts métalliques tels que les composites conducteurs, les résines conductrices ou encore les polymères conducteurs, pourront certainement palier le problème de la faible adhérence du métal sur la surface polymère du PCE.

- Évaluer le comportement en fatigue (électrique et mécanique) de ces systèmes et obtenir des données précises sur leur fiabilité seraient important.

L'objectif à long terme est sans doute d'obtenir réellement un MEMS à base de PCE intégrable aux microsystèmes. Les verrous scientifiques et technologiques identifiés pour atteindre cet objectif concernent les points suivants :

- Déterminer les potentialités de ces matériaux en mode capteur. En effet, ce mode a pour l'instant uniquement été identifié au sein du laboratoire sur des matériaux macroscopiques. Il sera nécessaire de confirmer et évaluer ce comportement à l'échelle microscopique. La question sera de savoir si d'une part, la sensibilité du microcapteur sera suffisante, et d'autre part si le signal de sortie sera mesurable.
- Déterminer les potentialités de ces matériaux en mode actionneur/capteur. Cette combinaison de fonctions procurerait aux matériaux un retour sensitif inédit lors de l'actionnement, appelé proprioception. Pour cela, il sera possible de réaliser le design de matériaux électroactifs par procédés microsysteme en dissociant électriquement les zones « actionnantes » des zones « sensibles ».
- Enfin, réaliser des démonstrateurs fonctionnant principalement sous air (par exemple : un micro-préhenseur, un transducteur pour réaliser de l'imagerie par microscopie à force atomique, ...etc). D'autre part, les résultats obtenus en fréquence pour ces microactionneurs à base de PCE sont très novateurs. Le faible poids de ces systèmes est un avantage non négligeable lorsqu'il s'agit d'envisager par exemple l'actionnement d'ailes pour une application de nanodrones à ailes battantes. Dans ce dernier cas, il sera nécessaire de fabriquer des microactionneurs doués de mouvements complexes tels la flexion-torsion.

Annexe

Annexe A : Produits utilisés

- ❖ Membrane Immobilon-P, PVDF (Millipore®) : épaisseur : 110µm, dimension des pores 0,1 µm, porosité : 70%.
- ❖ Caoutchouc nitrile (Nitrile butadiène rubber/NBR) (Lanxess) : Perbunan 4456F (44% ACN), $M_n = 80100 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 230000 \text{ g.mol}^{-1}$. $I_p = 2,9$. Le NBR est stabilisé avec du 2-2 méthylène-bis(4-méthyl-6-ter-butylphénol) pour limiter le vieillissement theromooxydatif.
- ❖ Poly(éthylène glycol) méthacrylate méthyl ether (PEGM), $M_n = 475 \text{ g.mol}^{-1}$ (Aldrich).
- ❖ Poly(éthylène glycol) diméthacrylate (PEGDM), $M_n = 750 \text{ g.mol}^{-1}$ (Aldrich).
- ❖ Peroxyde de dicumyle 98% (DCP), $M = 270,37 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich).
- ❖ 3,4-éthylendioxythiopène (EDOT), $M=142 \text{ g.mol}^{-1}$ (Bayer), distillé sous vide avant utilisation.
- ❖ Pyrrole (Py), $M= 67 \text{ g.mol}^{-1}$ (Aldrich), distillé sous vide avant utilisation.
- ❖ Persulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$: $M=228 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich).
- ❖ Chlorure ferrique anhydre (FeCl_3), $M = 162,20 \text{ g.mol}^{-1}$ (Acros, Aldrich, Merck).
- ❖ p-toluenesulfonate de fer III dans le butanol ($\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 40-60% en masse), Baytron® C, type B-40 (H.C Starck).
- ❖ p-toluenesulfonate de fer III dans le butanol ($\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 55-45% en masse), Baytron® C, type B-55-V2 (H.C Starck).
- ❖ Bis-trifluorométhylsulfonylimide de lithium (LiTFSI), $M = 287,08 \text{ g.ol}^{-1}$ (Aldrich).
- ❖ 1-éthyl-3-méthyl imidazolium bis-trifluorométhylsulfonylimide 99% (EMImTFSI), $M=391,31 \text{ g.mol}^{-1}$ (Solvionic).
- ❖ Carbonate de propylène 99,5%, $M= 102,09 \text{ g.mol}^{-1}$ (Acros)
- ❖ Cylohexanone 99,8%, $M = 98,14 \text{ g.mol}^{-1}$ (Acros).
- ❖ Méthanol 99,9% (VWR)
- ❖ 1-butanol 99,8%, $M = 74,12 \text{ g.mol}^{-1}$ (Merck).

Annexe B : Résultats complémentaires au chapitre 4

B.1. Synthèse de couches minces de PEDOT par polymérisation en phase vapeur (PPV)

B.1.1 PPV à partir du toluenesulfonate de fer III-butanol ($\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 55-45%) :

Dans le cadre de notre travail, la solution oxydante (Bytron B-55-V2) de p-toluenesulfonate de fer III dans le butanol ($\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 55-45% en masse) a été également utilisée pour la synthèse chimique du PEDOT. le mélange de précurseurs méthacryliques de réseau POE (MPEG) (50% PEGM et 50% de PEGDM en masse), est ajouté à la solution oxydante. Le mélange oxydant, utilisé pour la polymérisation en phase vapeur, est préalablement préparé en ajoutant les précurseurs MPEG à la solution $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 55-45 dans un pilulier couvert et en mélangeant pendant 45 minutes. Quelques gouttes du mélange résultant sont ensuite déposées sur une plaquette de verre, puis étalées uniformément par spin-coating pour des paramètres vitesse/accélération/temps de 1000rpm/1000rpm.s⁻¹/30s. Dans un second temps, la plaquette est exposée dans un dessiccateur chauffant aux vapeurs du monomère EDOT pour la polymérisation. Enfin le dépôt est lavé plusieurs fois dans le méthanol.

B.1.1.1 Effet de la concentration de MPEG

L'influence du taux en MPEG ajouté à la solution oxydante a été étudiée, celui-ci variant de 0 à 30% en masse. Les variations de l'épaisseur ainsi que de la conductivité électronique après la polymérisation oxydative sont représentées sur la Figure B.1 en fonction de la quantité en MPEG pour un temps de polymérisation constant de 30 minutes.

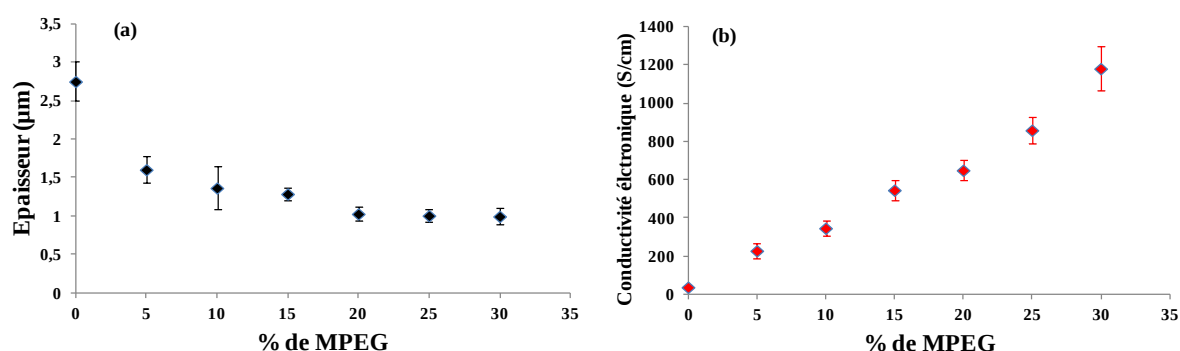


Figure B.1 : Variation de l'épaisseur (a) et de la conductivité électronique (b) du PEDOT en fonction du taux d'incorporation en MPEG (cas de la solution oxydante $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 55-45%).

B.1.1.2 Effet du temps de polymérisation

L'influence du temps de polymérisation de l'EDOT sur les propriétés du PCE a été étudiée. Pour la PPV, le taux d'incorporation de MPEG est préalablement fixé à 10% et le temps de polymérisation varie de 30 à 150 minutes. La variation de l'épaisseur et de la conductivité électronique en fonction du temps de polymérisation est représentée sur la Figure B.2.

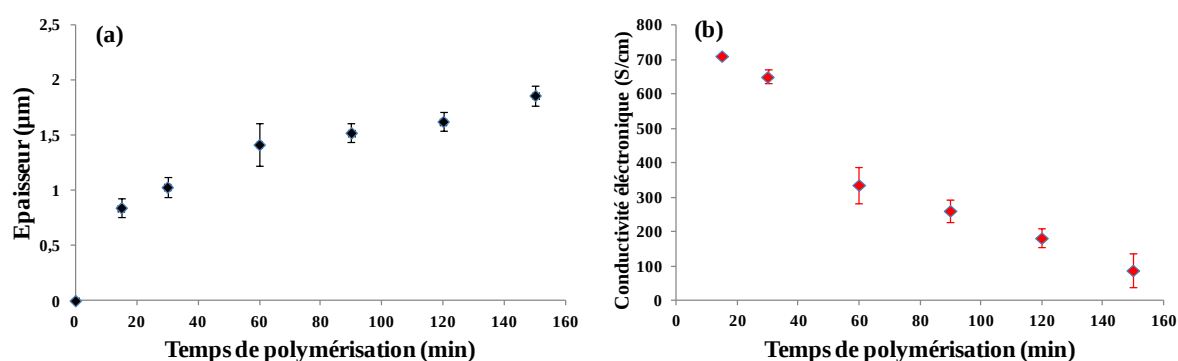


Figure B.2 : Variation de (a) l'épaisseur et de (b) la conductivité électronique du PEDOT en fonction du temps de polymérisation (entre 30 et 150 minutes) (cas de la solution oxydante $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 55-45%).

B.1.1.3 Résumé des résultats obtenus avec $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 55/45%

% de MPEG	Temps de polymérisation (en min)	Paramètres du dépôt : 2500 rpm/2500 rpm.s ⁻¹ /30 sec Temps de Polymérisation : 30 min						Paramètres du dépôt : 1000 rpm/1000 rpm.s ⁻¹ /30 sec Temps de Polymérisation : 30 min					
		15	30	60	90	120	150	15	30	60	90	120	150
0%	Épaisseur (en nm)		1097						2688				
	Conductivité (en S/cm)		11						44				
5%	Épaisseur (en nm)		1010						1506				
	Conductivité (en S/cm)		37						230				
10%	Épaisseur (en nm)		816						1376				
	Conductivité (en S/cm)		141						347				
15%	Épaisseur (en nm)		781						1290				
	Conductivité (en S/cm)		240						546				
20%	Épaisseur (en nm)	540	635	742	781	821	939	805	1050	1428	1524	1626	1862
	Conductivité (en S/cm)	273	252	180	77	51	38	710	652	336	261	182	69
25%	Épaisseur (en nm)	432	500	512	544	549	566	754	940	956	1114	1252	1318
	Conductivité (en S/cm)	318	306	244	153	112	100	779	760	400	349	275	251
30%	Épaisseur (en nm)		323						821				
	Conductivité (en S/cm)		287						1181				

Tableau B.1 : récapitulatif des résultats obtenus dans le cas de l'utilisation de la solution oxydante $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 55/45%.

B.1.2 PPV à partir du chlorure de fer III dans le butanol ($\text{FeCl}_3\text{-BuOH}$ 50-50%)

Au cours de ce travail, la synthèse chimique du PEDOT par PPV a également été réalisée à partir d'une solution oxydante de chlorure de fer III dans le butanol ($\text{FeCl}_3\text{-BuOH}$ 50-50% en masse) que nous avons préparée. 0,5g de FeCl_3 sont tout d'abord dissous dans 0,5g de butanol pendant 30 minutes afin d'obtenir une solution de concentration massique de 50%. Ensuite, les précurseurs du réseau POE (MPEG (0,5g), sont mélangés durant 45 minutes. Quelques gouttes du mélange sont ensuite déposées par spin-coating sur une plaquette de verre (1000rpm/1000rpm.s⁻¹/30s). La plaquette est exposée dans un dessiccateur chauffant (40°C) aux vapeurs du monomère EDOT pour la polymérisation en phase vapeur. Enfin le dépôt est lavé plusieurs fois dans le méthanol.

B.1.2.1 Effet de la concentration de MPEG

D'une manière similaire aux études précédentes (avec $\text{Fe(Ts)}_3\text{-BuOH}$ 40/60% et 55/45%), L'influence du taux en MPEG ajouté à la solution oxydante $\text{FeCl}_3\text{-BuOH}$ 50-50% a été étudiée, celui-ci variant de 0 à 20% en masse. Les variations de l'épaisseur ainsi que de la conductivité électronique après la polymérisation oxydative sont représentées sur la Figure B.3 en fonction de la quantité en MPEG pour un temps de polymérisation constant de 30 minutes.

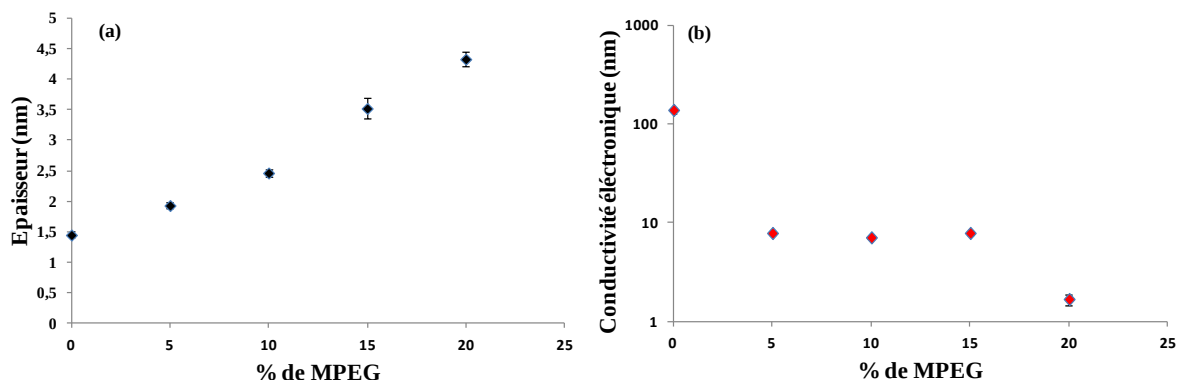


Figure B.3: Variation de l'épaisseur (a) et de la conductivité électronique (b) du PEDOT en fonction du taux d'incorporation en MPEG (cas de la solution oxydante $\text{FeCl}_3\text{-BuOH}$ 50-50%).

B.1.2.2 Effet du temps de polymérisation

La Figure B.4 représente L'influence du temps de polymérisation de l'EDOT sur l'épaisseur du PEDOT (le taux d'incorporation de MPEG est préalablement fixé à 10% et le temps de polymérisation varie de 15 à 120 minutes).

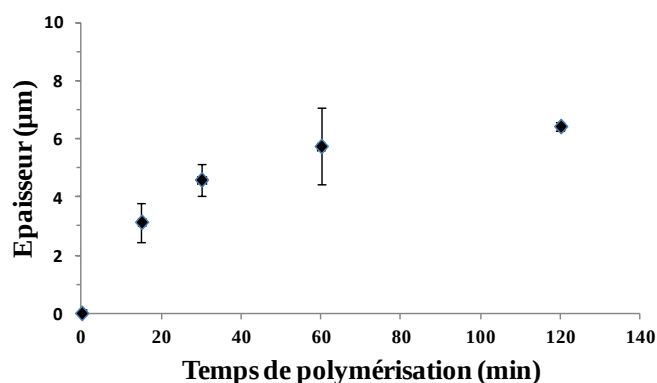


Figure B.4 : Variation de l'épaisseur du PEDOT en fonction du temps de polymérisation (entre 15 et 120 minutes) (cas de la solution oxydante $\text{FeCl}_3\text{-BuOH}$ 50-50%).

B.2. Clichés MEB additionnels

La Figure B.5 présente des observations additionnelles par microscopie électronique à balayage des sections des matériaux tricouches élaborés par empilement couche par couche (chapitre 4).

(a) : la synthèse du PEDOT est réalisée avec la solution oxydante $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 40-60% avec un taux de POE incorporé de 10% pour un temps de polymérisation de 120 minutes. Une couche de $1,5\mu\text{m}$ de semi-RIP POE-NBR est utilisée.

(b) : la synthèse du PEDOT est réalisée avec la solution oxydante $\text{Fe}(\text{Ts})_3\text{-BuOH}$ 40-60% avec un taux de POE incorporé de 10% pour un temps de polymérisation de 30 minutes. Une couche de $8\mu\text{m}$ de semi-RIP POE-NBR est utilisée.

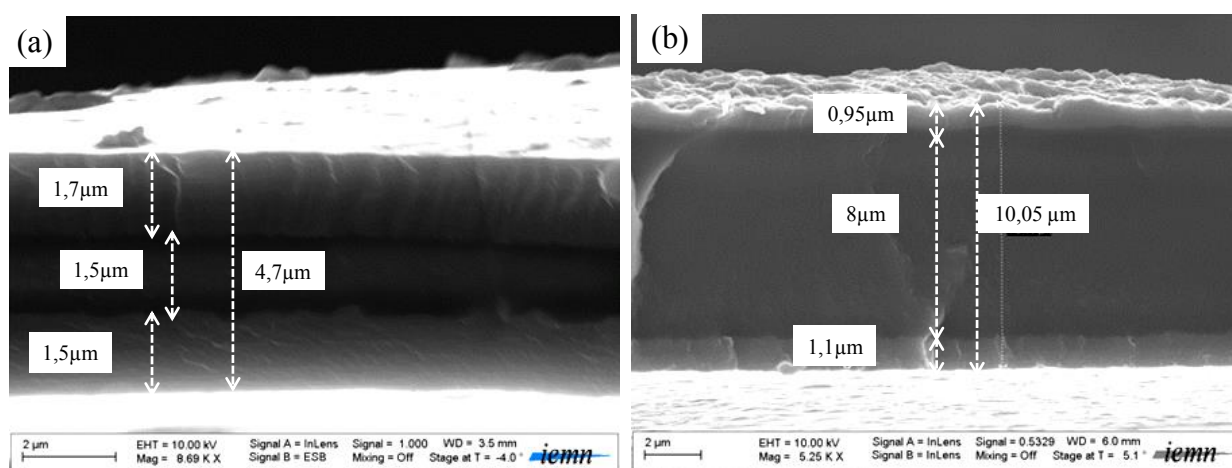


Figure B.5: Images MEB additionnels des sections des semi-RIPs conducteurs sans liquide ionique. (a): Taux de POE incorporé au sein du PEDOT de 10% pour un temps de polymérisation de 120 minutes. (b): Taux de POE incorporé au sein du PEDOT de 10% pour un temps de polymérisation de 30 minutes

Annexe C : Procédés microsystemes

C.1. Rappels sur les procédés basiques de micro-technologie

C.1.1 Photolithographie

Le principal processus pour créer des motifs sur surface d'un substrat (Généralement une plaquette de Si) est la photolithographie. Etymologiquement « Photolithographie » veut dire écrire sur de la roche avec de la lumière. Ce procédé permet de sélectionner certaines parties du substrat pour y appliquer des opérations additives ou soustractives.

Cette opération consiste premièrement à déposer une résine photosensible en film mince (quelques fractions de micromètre à plusieurs micromètres), uniforme, de grande qualité et fortement adhérente. Ces résines sont des composés organiques (généralement des polymères thermoplastiques) dont la solubilité est affectée par le rayonnement UV. Il existe deux types de résines (Figure C.1) :

- ♦ Les résines négatives : pour lesquelles le rayonnement ultraviolet entraîne une polymérisation des zones exposées, d'où une résistance accrue des zones insolées aux solvants lors du développement.
- ♦ Les résines positives : pour lesquelles le rayonnement UV entraîne une rupture des macromolécules, d'où la dissolution des zones insolées lors du développement. Ce sont celles que nous utiliserons pour fabriquer le microactionneur

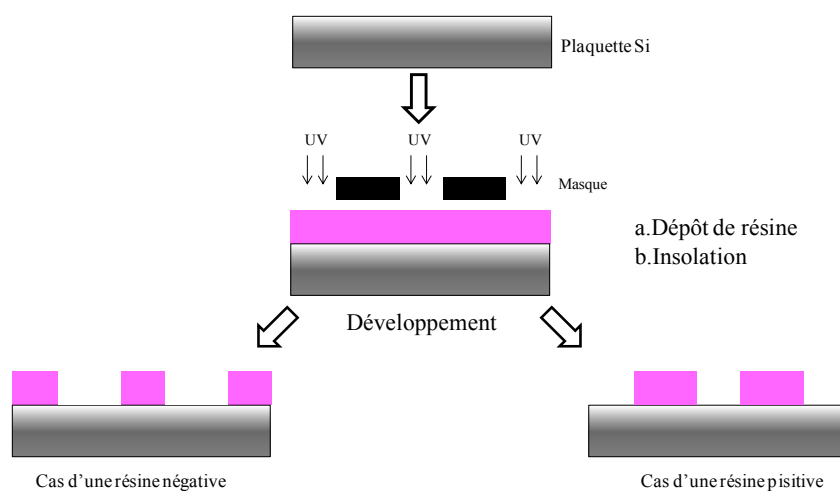


Figure C.1 : Insolation puis développement de la résine positive ou négative

Le procédé de photolithographie doit être réalisé dans une atmosphère propre car la moindre particule de poussière peut produire des défauts sur le substrat. L'utilisation de masque pour l'étape d'insolation est également très importante. Le masque doit être relativement proche de la surface pour éviter des problèmes de diffraction. Un masque est carré et a les dimensions du substrat. Il est en verre avec une face chromée sur laquelle on retrouve les motifs que l'on souhaite reproduire sur le substrat (Figure C.2).

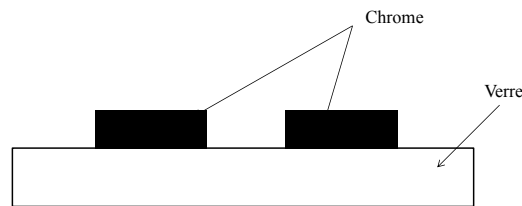


Figure C.2 : Masque optique

C.1.2 Gravure chimique

Le terme générique d'enlèvement sélectif de matière est «gravure» ou «etching» en anglais. Toute la subtilité de cette méthode repose sur sélectivité c'est à dire la rapidité différentielle suivant laquelle sont attaqués chimiquement les différents matériaux. Ainsi on peut enlever de la matière de manière sélective par l'intermédiaire de masques de résines obtenus par une étape ultérieure de photolithographie.

Il existe de grandes familles de techniques de gravure : sèche dans un plasma (appelée aussi gravure ionique réactive GIR), ou humide par immersion de la plaque à graver dans un bain contenant une solution chimique (KOH, acide fluorhydrique...). Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la gravure plasma car elle permet une meilleure maîtrise des formes souhaitées (d'un point de vue conception car perpendiculaire à la surface). Quelques éléments de compréhension de cette méthode de gravure sont donnés ci-dessous

Gravure ionique réactive des polymères :

La gravure par plasma est utilisée pour graver un grand nombre de matériaux : couches semi-conductrices, métaux, isolants ou résines. Par opposition à la gravure humide, la gravure par plasma (ou gravure sèche) se déroule dans une enceinte à basse pression sous atmosphère contrôlée. Il s'agit d'une gravure physico-chimique mettant en jeu un bombardement ionique et des réactions chimiques entre le (les) gaz ionisé(s) et les surfaces de l'échantillon. Le réglage des différents paramètres (pression, débit, puissance, température, polarisation, choix

des gaz) permet de donner plus ou moins d'importance à l'un ou l'autre des processus de gravure. Cette technique peut donc être utilisée dans la gravure de tous les matériaux existants en adaptant la physico-chimie du plasma.

Le schéma d'un bâti de GIR est représenté sur la Figure C.3. Le principe de fonctionnement est de polariser un plasma entre une cathode et une anode. Le plasma est obtenu en appliquant une source alternative de forte puissance, en pratique une centaine de watts.

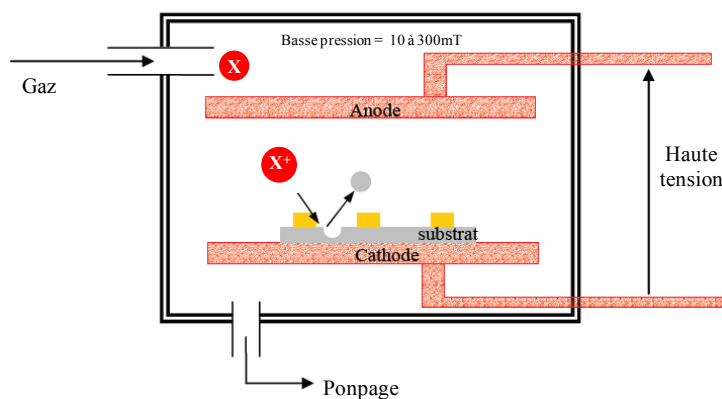


Figure C.3 : Gravure ionique réactive

C.2. Formulation de la résine négative SU-8

La SU-8 est une résine photosensible négative (Figure C.4-a) pour laquelle le rayonnement ultraviolet entraîne une polymérisation/réticulation des zones exposées, conférant ainsi à ces zones une tenue particulière au solvant de révélation alors que les parties non insolées disparaissent sélectivement dans ce solvant. Le solvant des séries SU-8 2000 est la cyclopentanone, il existe néanmoins des formulations de SU-8 utilisant la gamma-butyrolactone comme solvant. L'amorceur utilisé est un triaryl-sulfonium (Figure C.4-b) contenu à 10% en masse par rapport au monomère de SU-8.

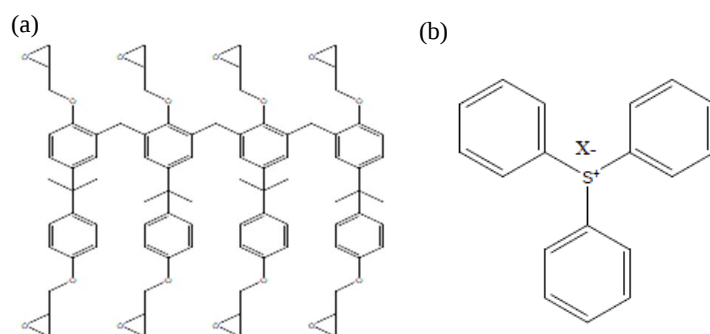


Figure C.4: (a) Formule d la SU-8. (b) formule du triarylsulfonium

La procédure recommandée de réticulation de la SU-8 est dans l'ordre (les étapes sont à adaptées en fonction de l'épaisseur de résine souhaitée):

- Le dépôt à la tournette
- Une pré-cuisson à 95°C
- Une exposition à une lumière Ultraviolette ($\lambda=365$ nm)
- Une post-cuisson à 95°C
- Le développement des motifs avec le 1-méthoxy-2-propyl acetate (d'autres solvants peuvent être utilisés comme développeur)

La réticulation du matériau est réalisée en deux étapes :

- ✚ La formation d'acide fort entraîne la réticulation durant l'irradiation (à partir de l'amorceur).
- ✚ La fin de réticulation des fonctions époxy par catalyse acide pendant l'étape de post-cuisson à 95°C

C.3. Formulation de la résine positive SPR 220 7.0 μm

La résine SPR 220 est une résine positive pour laquelle le rayonnement ultraviolet entraîne une solubilité des zones exposées. La formulation de la résine SPR 220 7.0 est donnée dans le Figure xx. Elle est essentiellement composée de la résine phénol-formaldéhyde (Novolok) ($\leq 35\%$) et de l'initiateur photochimique diazonaphthaquinone ($\leq 10\%$). Sous l'exposition d'un rayonnement UV, l'initiateur photochimique subit un réarrangement de «Wolf»² produisant de l'acide carboxylique. La présence de ce dernier favorise la solubilisation de la résine Novolak dans des conditions basiques.

La procédure de photolithographie recommandée pour la SPR 220 est dans l'ordre (les étapes sont à adaptées en fonction de l'épaisseur de résine souhaitée):

- Le dépôt à la tournette
- Une pré-cuisson à 115°C

² Le réarrangement de Wolff est une réaction de réarrangement d'une α -diazo-cétone en cétène. Ce réarrangement peut être catalysé par la lumière, la chaleur ou un catalyseur à base de métaux de transition²

- Une exposition à une lumière Ultraviolette ($\lambda=365\text{ nm}$)
- Un temps de relaxation
- Le développement des motifs avec l'hydroxyde de tetraméthylammonium (d'autres solvants peuvent être utilisés comme développeur).

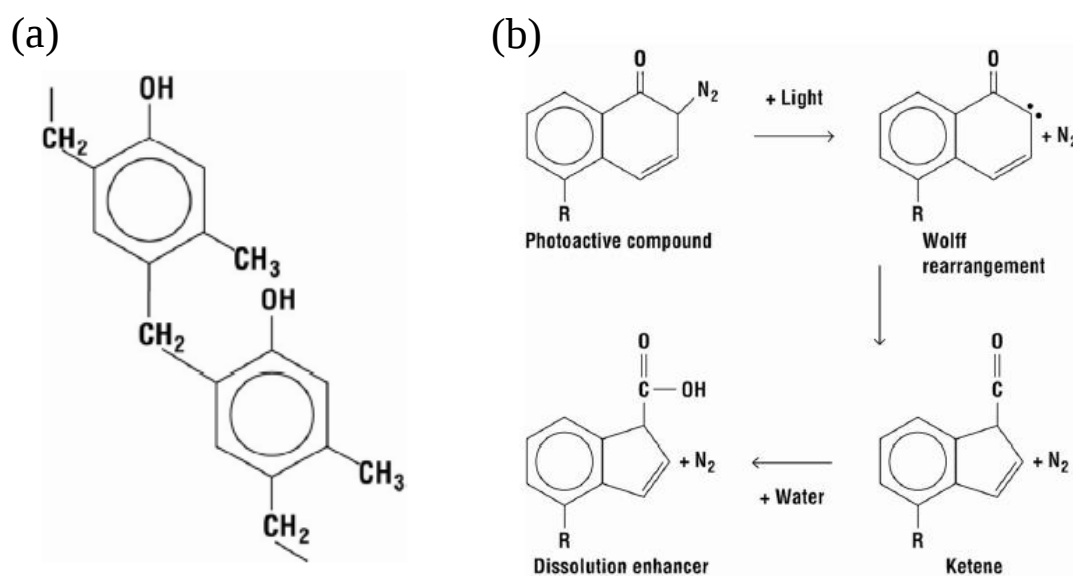


Figure C.5: (a) Formule chimique de la résine Novolak. (b) réaction de réarrangement «Wolf» diazonaphthaquinone

Annexe D : Méthodes de caractérisations, communes aux chapitres 2, 3 et 4

D.1 Détermination des taux de prises de masses

Les prises de masses des membranes (RIP ou PVdF millipore) sont calculées comme étant la proportion d'espèces introduites dans la membrane par rapport à la masse initiale de cette dernière. Le taux massique d'électrolyte est calculé par pesée selon l'Équation D.1.

$$\% = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (\text{D.1}) \quad \text{Où } m_i \text{ et } m_f \text{ sont la masse initiale et finale des matériaux imprégnés.}$$

D.2 Détermination des taux d'extractibles

Les extractibles sont mesurés après une semaine d'extraction au soxhlet® dans le dichlorométhane. Le pourcentage d'extractibles est calculé en pourcentage massique selon l'Équation D.2.

$$\% \text{Extractibles} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (\text{D.2}) \quad \text{Où } m_i \text{ et } m_f \text{ sont la masse de l'échantillon respectivement}$$

avant et après extraction.

D.3 Mesure de la conductivité ionique

Les mesures de conductivité ionique sont réalisées dans une cellule hermétique placée dans une enceinte thermostatée sous argon. L'échantillon (POE, NBR, RIP POE-NBR ou PVdF millipore) gonflé par un électrolyte (EMImTFSI ou LiTFSI/CP 1M), est dimensionné à la taille de l'électrode en acier inox utilisée pour la mesure (2,264 cm²) avec des épaisseurs variant selon les gonflements. La conductivité ionique est ensuite suivie par spectroscopie d'impédance en fonction de la température (entre 20 et 100°C) via un potentiostat (VSP-Biologic SA). L'amplitude de la perturbation est de 10 mV pour une fréquence variant de 0,01 Hz à 1000 kHz. La conductivité ionique est alors calculée suivant l'Équation D.3.

$$\sigma_i = \frac{e}{Z \times S} \quad (\text{D.3}) \quad \text{Où } Z \text{ est la partie réelle de l'impédance complexe (ohm) et, } e \text{ (cm) et } S \text{ (cm}^2\text{) l'épaisseur et la surface de l'échantillon.}$$

D.4 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse Mécanique Dynamique (DMA), est une technique où une petite déformation cyclique est appliquée à un échantillon. Le résultat permet de caractériser le matériel selon par exemple la contrainte (σ), la température et la fréquence (f). La DMA travaille en appliquant une déformation sinusoïdale à un échantillon de géométrie connue (Figure D.1). L'échantillon peut être soumis par une contrainte ou une tension contrôlée. Le spectromètre mécanique soumet l'échantillon à des oscillations harmoniques d'amplitude de déformation et de fréquence constantes. La réponse en contrainte est ensuite mesurée.

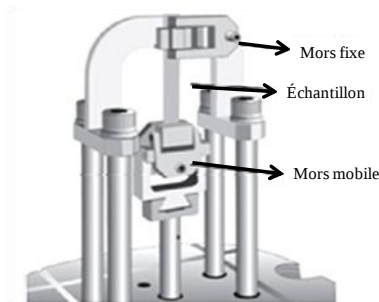


Figure D.1 Schéma du montage de tension de film utilisé en DMA

Pour des déformations ou des contraintes oscillatoires de fréquence f , la contrainte $\sigma(t)$ produite par une déformation sinusoïdale $\varepsilon(t)$ est mesurée en fonction de la température. Nous pouvons définir σ et ε avec les équations D.4 et D.5 suivantes :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(t\omega + \delta) \quad \text{D.4}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(t\omega) \quad \text{D.5}$$

Où ω représente la pulsation, t le temps, δ est la différence en σ et ε (Figure D.2-a).

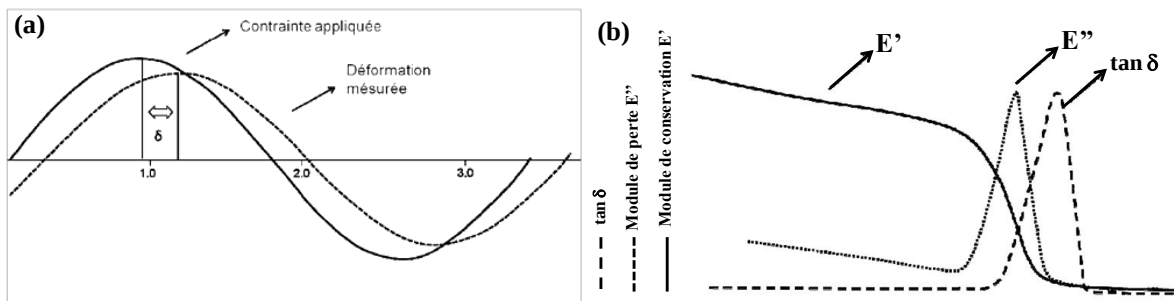


Figure D.2 : (a) la relation de la contrainte sinusoïdale appliquée à la déformation, avec déplacement de la phase.
(b) Exemples de courbes obtenues pour l'évolution des propriétés mécaniques d'un polymère amorphe en fonction de la température

En fin d'analyse, différentes valeurs sont obtenues, le module de conservation (E'), le module de la perte (E'') et l'angle de perte ($\tan \delta$) (Figure D.2-b).

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad D.6$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad D.7$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad D.8$$

Dans le cadre de notre travail, les études du comportement viscoélastique des différents réseaux sont réalisées sur un DMA Q800, TA Instruments. L'analyse thermomécanique est menée en tension (déformation de 0,07 % ; pré-tension de 10^{-2} N), à une fréquence de sollicitation de 1Hz, entre -60°C et 60°C et pour une vitesse de chauffe de 3°C.min⁻¹. Les dimensions des échantillons étudiés sont (L * l * e): 6 x 9 x 0,25 (mm) pour le réseau simple NBR ; 10 x 8 x 0,25 (mm) pour le réseaux POE ; 6 x 8 x 0,25 (mm) pour le RIP. L est la distance entre les deux mors fixant l'échantillon dans l'appareil.

D.5 Résistance mécanique à la traction

Grace à la DMA Q800, nous pouvons aussi déterminer la tenue du matériau aux grandes déformations. L'essai de traction détermine l'aptitude d'un matériau à se déformer, soumis à un effort variable. Ce type d'essai est nécessaire pour prévoir le comportement du matériau dans des conditions réelles d'utilisation. L'élongation consiste à appliquer à l'échantillon (Figure xx) une force (F) et à mesurer l'allongement (Δl) correspondant pour en déduire la contrainte (σ) et la déformation (ε). La contrainte est associée avec la force appliquée sur la surface (S) de l'échantillon (1) et la déformation est associée au rapport de l'allongement à sa longueur initiale (2). Pour des charges relativement faibles, le phénomène de déformation est réversible. Il ne met en jeu que des mouvements réversibles d'atomes. La relation entre la déformation et la contrainte est linéaire. À partir de ces deux valeurs nous pouvons écrire la loi de Hooke (3) (la loi élastique). E étant le module de Young ou d'élasticité qui est une constante pour définir le comportement du matériau dans la zone élastique.

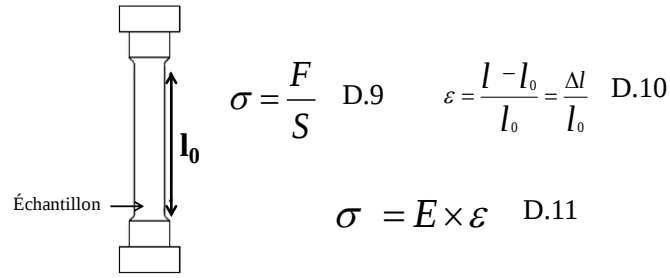


Figure D.3 Echantillon pour traction avec sa longueur initiale l_0

Lors de nos mesures, les échantillons sont coupés en lanières avec les dimensions suivantes : $L \times l \times e = 10 \times 10 \times 0,25$ (mm) pour les réseaux NBR ; $L \times l \times e = 10 \times 10 \times 0,25$ (mm) pour les réseaux POE ; $L \times l \times e = 10 \times 10 \times 0,25$ (mm) pour les RIP POE-NBR 50-50. La contrainte en fonction de la déformation a été mesurée pour chaque échantillon à 25°C pour une vitesse de traction de 20 cm.min⁻¹ et ce jusqu'à leur rupture

D.6 Détermination de la teneur massique en PEDOT dans les RIP POE-NBR-PEDOT

La teneur massique en PEDOT (% PEDOT) est déterminée dans ce travail par analyse élémentaire du soufre, qui est spécifique au PEDOT, et calculée de la manière suivante :

$$\%PEDOT = \frac{\%S \times M_{UPEDOT}}{M_{soufre}} \quad D.12$$

Où %S est le pourcentage massique de soufre, M_{soufre} , la masse molaire du soufre (32 g.mol⁻¹) et M_{UPEDOT} , la masse d'une unité de répétition du PEDOT (140 g.mol⁻¹).

D.7 Mesure de la résistance électrique des matériaux

Les mesures de résistances électriques R sont effectuées à l'aide de deux électrodes d'or reliées à un appareil KEITHLEY 197 Autoranging Microvolt DMM. Pour les mesures de résistances à la surface (Rs), les électrodes sont distantes d'un centimètre. Pour les mesures de résistances en épaisseur (Re), les électrodes sont distantes de l'épaisseur du film.

D.8 Mesure de la conductivité électronique

La conductivité électronique caractérise l'aptitude d'un matériau à permettre le libre déplacement des charges électriques. Afin de mesurer la valeur de cette conductivité, nous avons été amenés à concevoir un dispositif à 4 « pointes » ou 4 bandes permettant de la mesurer. Un schéma descriptif de l'instrument de mesure est illustré dans la Figure D.4

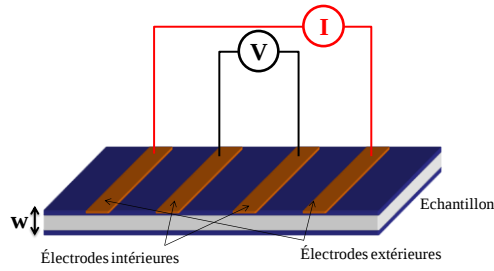


Figure D.4 Schéma descriptif du dispositif à 4 pointes utilisé pour la mesure de conductivité électronique spécifique

Un courant constant est injecté entre les deux « pointes » extérieures, la tension est ensuite mesurée entre les deux pointes intérieures. La conductivité électronique est alors calculée selon l'équation de Smits [³] (équation D.13) :

$$\sigma_e = I \times (4.532 \times w \times V)^{-1} \quad \text{D.13}$$

Où σ_e est la conductivité électronique (en S.cm^{-1}), I est courant constant appliqué (en ampère), w est l'épaisseur effective de l'électrode de PCE (en centimètre), et V est la tension mesurée (en volts).

³ Smits F M 1958 Measurement of sheet resistivities with the four-point probe *The Bell Syst. Tech. J.* May 711–18

Résumé

L'objectif de ces travaux de thèse concerne la conception et la fabrication de nouveaux micro-actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques (PCEs).

La première partie de ce travail résulte d'une collaboration entre le LPPI et l'IMS Lab (Estonie) dans le cadre du programme Campus France et du réseau ESNAM (European Scientific Network for Artificial Muscles). La synthèse et la caractérisation d'actionneurs tricouches « tout polymère » fonctionnant à l'air libre à base de polypyrrole (PPy) et/ou de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) sont présentées. Les performances de ces deux PCEs dans des dispositifs d'actionnement ont été évaluées et comparées.

La deuxième partie de ce travail s'inscrit dans la continuité des études menées au LPPI/IEMN sur l'intégration des actionneurs aux microsystemes. Nous avons tout d'abord réalisé la synthèse de polymères support d'électrolyte (PSE) de très faibles épaisseurs (3 à 14 μm) à base de réseaux interprétés de polymères (RIP) combinant d'une part le caoutchouc nitrile (NBR) pour ses propriétés mécaniques et d'autre part le poly(oxyde d'éthylène) pour ses propriétés de conduction ionique (en présence de liquide ionique). Des RIPs conducteurs ont pu être ensuite élaborés à partir de ces PSE en incorporant le PEDOT. Le dimensionnement micrométrique des RIPs conducteurs via les techniques de microfabrication (photolithographie, gravure sèche....) a été réalisé. Les dispositifs ainsi élaborés ont pu être actionnés à des fréquences très élevées (≈ 1 KHz).

Dans une dernière partie, la problématique liée à l'intégration de contacts électriques aux microactionneurs a été partiellement résolue. L'intégration des contacts électrique nous a conduit à reconsidérer tout le processus d'élaboration des RIPs conducteurs. Ce nouveau procédé de fabrication permet l'élaboration de microactionneurs « couche par couche ». Il présente l'avantage d'être totalement compatible avec les technologies microsystemes actuelles et de ne nécessiter qu'une manipulation réduite lors de la synthèse. Ainsi la réalisation d'un microactionneur à base de RIP conducteur, directement sur substrat de silicium avec une connexion électrique intégrée a été validée avec succès.

Mots clés : Polymère électroactif, polymère conducteur, réseaux interpénétrés de polymères, couche par couche, microfabrication, photolithographie, gravure ionique réactive, microactionneur, connexions électrique.

Abstract

The objective of this work is the design and manufacturing of electronic conducting polymer (ECP) based microactuators.

The first section deals with a scientific program between the LPPI group and the IMS lab (Estonia). This work was supported by Egide-Campus France and by European Scientific Network for Artificial Muscles (ESNAM). A comparative study of metal-free air-operated polypyrrole (PPy) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) based trilayer actuators was presented. Actuators made of both pure and combined conducting polymers were considered. The materials and the obtained actuators were characterized under the same conditions.

The second part draws on the LPPI/IEMN previous works on the integration of ECP actuators on microsystems structures. First, we report the synthesis of very thin solid polymer electrolyte (PSE) (3 to 14 μ m thick). The elastomeric and ion conducting matrix is based on an interpenetrating polymer network (IPN) architecture with a high molecular mass elastomer (nitrile butadiene rubber (NBR)) for the mechanical resistance and poly(ethylene oxide) (PEO) for ionic conductivity (after incorporation of ionic liquid). Conducting IPNs have been synthesized from these IPNs in which the conducting polymer PEDOT, is non homogeneously dispersed. The micrometer shaping of these materials was then carried out by processes specific to microsystems (photolithography techniques and Reactive Ion Etching). The microactuators were characterized and showed their capacity to operate at high frequency ($\approx$ 1 KHz).

In the last section of this manuscript, the patterning of electrical connections for the bending type ECP microactuators was partially solved. Compared with the previously described method, the proposed process deals with a novel and tunable «Layer-By-Layer» (LBL) assembly of the conducting IPNs. This new approach avoids any manual handling during the microactuators fabrication. Moreover, this process is compatible with the common microsystems technologies. Thus, the fabrication of conducting IPN based microactuators operating in open air, have been made directly on silicon wafer with one electrical connection.

Keywords: Electroactive polymer, conducting polymer, interpenetrating polymer network, layer by layer, microfabrication, photolithography, reactive ion etching, microactuator, electrical connections.