



HAL
open science

Réalisation de prototypes pour microsystemes incluant des micro-transducteurs à base de polymère conducteur pour des applications dans la santé

Lauréline Seurre

► To cite this version:

Lauréline Seurre. Réalisation de prototypes pour microsystemes incluant des micro-transducteurs à base de polymère conducteur pour des applications dans la santé. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Polytechnique Hauts-de-France; Institut National des Sciences Appliquées Hauts-de-France, 2021. Français. NNT : 2021UPHF0021 . tel-03385747

HAL Id: tel-03385747

<https://uphf.hal.science/tel-03385747v1>

Submitted on 19 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de

L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-France et l'INSA HAUTS-DE-FRANCE

Spécialité micro et nanotechnologies, acoustiques et télécommunications

Présentée et soutenue par Lauréline SEURRE.

Le 24/06/2021, à Villeneuve d'Ascq

Ecole doctorale :

Sciences Pour l'Ingénieur (ED SPI 072)

Equipe de recherche, Laboratoire :

Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie - Département Opto-Acousto-Electronique (IEMN DOAE – UMR 8520)

Réalisation de prototypes pour microsystèmes incluant des micro-transducteurs à base de polymère conducteur pour des applications dans la santé

Composition du jury

Président du jury

- Lissorgues, Gâelle. Professeur, ESIEE-Paris, Noisy-le-Grand.

Rapporteurs

- Tran Van, François. Professeur des Universités, PCM2E, Université de Tours.
- Le Bihan, France. Professeur des Universités, IETR, Université de Rennes 1.

Examineurs

- Lissorgues, Gâelle. Professeur, ESIEE-Paris, Noisy-le-Grand.
- Buchailot, Lionel. Directeur de recherche CNRS, IEMN, Lille.
- Khaldi Alexandre. Maître de Conférences, IMT Atlantique, Brest.

Directeur de thèse

- Cattan, Eric. Professeur des Universités, UPHF / IEMN, Valenciennes.
- Soyer Caroline, Maître de Conférences, UPHF / IEMN, Valenciennes.

Membres invités

- Plesse, Cédric. Maître de Conférences HDR, LPPI, CY Cergy Paris Université.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie la Région Hauts-de-France et l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-15-CE08-0032) pour m'avoir donné l'opportunité de mener à bien mon doctorat et pour leur soutien financier. Je remercie Pr. François Van Tran et Pr. France Le Bihan, pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi que Pr. Gaëlle Lissorgues, Dr. Lionel Buchillot, Dr. Alexandre Khaldi, et Dr. Cédric Plesse, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse Eric Cattan pour m'avoir permis de travailler sur ce passionnant sujet. Merci pour ta disponibilité, ta patience, ton soutien, tes précieux conseils pendant ces trois années, qui m'ont permis d'arriver au bout de cette thèse. Merci également de m'avoir permis de participer à des congrès internationaux dès le début de ma thèse (pour les rencontres scientifiques et les voyages aussi).

Je remercie Caroline Soyer, Hélène Arena et Sofiane Ghenna de m'avoir co-encadrée. Merci pour tous les échanges scientifiques, vos conseils, votre disponibilité et votre soutien jusqu'à cette soutenance. Également, je remercie Sébastien Grondel pour les échanges scientifiques et ta disponibilité.

Ensuite, je remercie les partenaires du projet dans lequel s'inscrit cette thèse. Merci à Cédric Plesse, Giao T.M. Nguyen et Frédéric Vidal, membres du LPPI, qui m'ont d'ailleurs formée jusqu'à mon Master 2 Chimie, ainsi que Barthélémy, membre du LISV. Merci pour votre collaboration sur les micro-transducteurs. Grâce à vous, les démonstrateurs ont pu être réalisés. Je remercie aussi les doctorants présents avant moi, Kätlin Rohtlaid, Frédéric Braz Ribeiro, Damien Faux, Tan Nguyen, pour vos précieux conseils.

Je remercie les membres de l'IEMN et de l'IEMN-DOAE pour leur accueil, et particulièrement les ingénieurs qui ont pu me former en salle blanche et m'apporter leurs conseils et/ou leur aide dans l'élaboration de mes démonstrateurs. Je remercie également les doctorants, et non doctorants d'ailleurs : Mathias, Saliha, Adrien, Aurélien, Romain, Manon, Pierre, Nicolas, Idriss, Kathia, Kévin, Fuanki, Maxime, etc. (je ne peux pas citer tout le monde mais je ne les oublie pas), pour votre bonne humeur, les pauses qui permettent de se changer les idées quand quelque chose ne fonctionne pas, et votre soutien. Ces trois années auraient été bien tristes sans votre présence.

Enfin, pour leur soutien morale, je tiens à remercier ma famille, notamment ma petite maman, ma sœur, mon père, ma grand-mère, mon oncle ; mes amis de longues dates: Chloé, Alexia, Alexandre, Marvin, Laureline, Muriel ; Clémentine et Jonathan (on sera arrivé au bout de notre thèse ensemble !); et la superbe team de la boxe : Edson pour les cours géniaux, Océane, Caro, Marion, Christelle, Morgane, Vadleen. Et finalement, je remercie Mathias, pour ton soutien infailible, tes encouragements, et ta bonne humeur.

Liste des abréviations	9
Introduction générale	11
Chapitre 1. De l'actionneur à base de polymère à son intégration dans des microstructures	17
1 Introduction	19
2 Généralités sur les EAP	19
3 Les polymères conducteurs électroniques	21
4 Actionneurs à base de PCE	23
4.1 Mécanisme d'actionnement	23
4.2 Structures des actionneurs	24
5 Intégration des actionneurs à base de PCE pour les microsystèmes	27
5.1 Avancées technologiques	27
5.2 Techniques d'intégration des micro-actionneurs	30
6 Etat de l'art des micromanipulateurs souples	39
6.1 Historique des manipulateurs souples	39
6.2 Bilan	46
7 Conclusion	47
Chapitre 2. Micro-actionneurs non intégrés & tension électrique continue	55
1 Introduction	57
2 Méthode de fabrication et de caractérisation des micro-actionneurs non intégrés	58
2.1 Procédé de fabrication des micro-poutres non intégrées	58
2.2 Matériels de mesure	60
3 Analyse morphologique et mécanisme de fonctionnement	61
3.1 Principe de fonctionnement de l'actionneur à base de PEDOT:PSS	63
4 Conductivité électronique du PEDOT:PSS	64
5 Méthode de mesure de la déformation et de la force bloquante	67
6 Dynamique de micro-actionneurs à base de PEDOT:PSS sous tension DC	70
6.1 Déformation	73
6.2 Rigidité et module d'Young	85
6.3 Force bloquante	88
6.4 Synthèse sur les propriétés mécaniques d'un micro-actionneur sous tension DC	92
7 Propriétés électriques en tension continue	93
7.1 Schéma équivalent électrique d'un micro-actionneur à base de PCE	93
7.2 Courant électrique	94
7.3 Charge cumulée, charge restaurée et charge restante	96

7.4	Résistance _____	100
7.5	Synthèse des propriétés électriques des actionneurs sous tension continue _____	102
8	Performances des actionneurs _____	103
8.1	Mesure de déformation _____	104
8.2	Force bloquante _____	104
9	Conclusion _____	106
	Chapitre 3. Micro-capteur multicanaux & micromanipulateur intégrant un transducteur à base de PCE : Conception & Réalisation _____	113
1	Introduction _____	115
2	Fabrication des micro-capteurs multicanaux _____	116
2.1	Electrodes supérieures et alignement des couches _____	118
2.2	Etape 3 : Fabrication de l'actionneur _____	119
2.3	Gravure de l'actionneur _____	121
2.4	Etape 7.3 : Les isolateurs _____	125
2.5	Electrodes inférieures _____	125
2.6	Libération des prototypes _____	127
3	Fabrication des micromanipulateurs _____	129
3.1	Conception des prototypes _____	129
3.2	Choix des matériaux _____	133
3.3	Charge portée par le poignet _____	134
3.4	Procédé de fabrication _____	139
3.5	Informations complémentaires sur les micromanipulateurs _____	145
4	Conclusion _____	148
	Chapitre 4. Impact des étapes de gravure sur les micro-actionneurs intégrés _____	153
1	Introduction _____	155
2	Gravure de l'actionneur _____	156
2.1	Résumé des précédents travaux de gravure des actionneurs _____	157
2.2	Gravure des actionneurs à base de PEDOT:PSS _____	159
2.3	Synthèse sur la gravure de l'actionneur _____	163
3	Effet des étapes de gravure dans l'intégration des actionneurs _____	164
3.1	Présentation globale de l'état de surface des actionneurs suite à leur l'intégration _____	164
3.2	Effets de la gravure RIE _____	165
3.3	Effets de la gravure IBE _____	181
3.4	Effets de la gravure finale de la plaquette du silicium _____	189
4	Procédé de découpe laser _____	193

4.1	Application du procédé par découpe laser	194
5	Conclusion	196
Chapitre 5. Micro-actionneurs intégrés & Capteurs		201
1	Introduction	203
2	Caractérisation des MCM	203
2.1	Performances d'actionneurs intégrés de travaux précédents	203
2.2	Les MCM	204
2.3	Propriétés électriques	206
2.4	Propriétés électromécaniques	208
3	Les micromanipulateurs	216
4	Capteurs	218
4.1	Capteurs découpés au laser	218
4.2	Capteurs intégrés	222
5	Conclusion	227
Conclusion générale & Perspectives		231
Annexes		237
1	Annexe 1 : Techniques de micro-fabrication utilisées	239
1.1	Photolithographie	239
1.2	Gravure	243
1.3	Découpe laser	246
1.4	Dépôt métallique	246
2	Annexe 2 : Méthodes de mesure	246
2.1	Rigidité et module d'Young	246
2.2	Différence de déformation	250
2.3	Force bloquante	254

Liste des abréviations

AFM	Microscope à force atomique
APS	Persulfate d'ammonium
DC	Courant continu
DD	Différence de déformation
ddp	Différence de potentiel (ΔE)
DDR	Différence de déformation résiduelle
DEA	Actionneur à élastomère diélectrique
EAP	Polymère électroactif
EDOT	3,4-éthylènedioxythiophène
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EMITFSI	1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
FEA	Actionneurs à élastomère fluide
FIB	Faisceau d'ions focalisés
IBE	Ion beam etching, ou gravure par faisceau d'ions
IPA	Isopropanol
IPMC	Polymère composite métal-ion
LI	Liquide ionique
LiTFSI	Lithium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
MCM	Micro-capteur multicanaux
MEB	Microscope électronique à balayage
MEMS	Microsystème électro-mécanique
NBR	Nitrile butadiène, ou caoutchouc nitrile
NIPAM	N-isopropylacrylamide
PAAM	Polyacrylamide
PCDH	Peroxydicarbonate dicyclohexyl
PCE	Polymère conducteur électronique
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate)
PEGDM	Poly(éthylène glycol) méthyl éther diméthacrylate
PEGM	Poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate
POE	Poly(oxyde d'éthylène)
PPy	Polypyrrole
PSE	Polymère support d'électrolyte
PSS	Poly(styrène sulfonate)
PTHF	Polytétrahydrofurane
PVA	Poly(vinyl alcool)
PVDF	Poly(fluorure de vinylidène)
R_c	Rayon de courbure
RIE	Reactive ion etching, ou gravure ionique réactive
RIP	Réseau interpénétré de polymères
SMP/SMA	Polymère à mémoire de forme / Alliage à mémoire de forme
UV	Ultraviolet
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Introduction générale

Le contexte de cette étude

Aujourd'hui, l'électronique souple s'installe de plus en plus dans notre quotidien. Il existe déjà des téléviseurs courbés à diodes électroluminescentes organiques (OLED), des téléphones portables aux écrans courbés, du papier électronique... Et pourquoi pas, un jour, pouvoir plier son téléphone portable comme une feuille de papier, pour le ranger dans sa poche. Nous savons aussi que la demande est forte et les développements sont importants dans le domaine de la microchirurgie, dans l'observation *in vivo* et dans la délivrance *in vivo* de médicaments. Ceci nécessite de disposer d'outils de micro-robotique les moins invasifs possible : le développement de microstructures souples s'inscrit pleinement dans cette problématique actuelle.

Pour réaliser cette électronique et cette micro-robotique souples, il faut trouver une alternative aux composants minéraux, en particulier le silicium, qui est très robuste et ultra-performant. Il faut donc s'orienter vers des matériaux fonctionnels souples et adaptables sur des supports souples afin de réinventer une microélectronique et des microsystèmes inclus dans ou déposés sur des structures souples.

Lorsque l'on découvre que certains polymères, longues chaînes de molécules qui constituent la matière plastique, sont capables de conduire l'électricité, une nouvelle classe de matériaux apparaît dans le domaine de l'électronique. Ces nouveaux matériaux conducteurs ou semi-conducteurs sont légers, flexibles, facile à produire, et peu coûteux. Le développement de l'électronique souple a largement bénéficié de cette avancée. Lorsque certains de ces polymères, tels que les polymères conducteurs électroniques (PCE) sont plongés dans une solution électrolytique, ils deviennent alors des actionneurs ioniques, c'est-à-dire qu'ils peuvent changer de taille et/ou volume, à l'application d'une tension électrique faible (1–5 V), grâce aux mouvements des ions. Ils font partie de la classe des « polymères électroactifs » (EAP : electroactive polymer) ioniques. De plus, ils ont également la capacité d'être capteurs, c'est-à-dire qu'ils peuvent transformer une grandeur physique, comme un déplacement, en une grandeur utilisable, telle qu'une tension électrique. Les domaines d'application de ces matériaux sont alors élargis : l'haptique dans les prothèses de mains [1], la mesure du rythme cardiaque, de la pression [2], ou encore le textile intelligent [3]. Imaginez avoir simplement une impression de PCE sur la peau, comme un tatouage, pour réaliser des mesures médicales... [4], [5].

Ces PCE se déforment grâce au mouvement des ions lors du procédé d'oxydo-réduction (réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons). Ces ions sont apportés par une solution électrolytique, mais pour que les PCE puissent fonctionner à l'air, leur structure nécessite d'avoir un réservoir pour permettre le passage des ions. Une structure tricouche a alors été élaborée, dans laquelle le réservoir des ions est placé entre deux couches de PCE. Le passage des ions d'une couche de PCE à l'autre permet une déformation en flexion du matériau, qui peut fonctionner aussi bien en solution qu'à l'air. Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre 1. De plus, ces matériaux sont compatibles avec les techniques de micro-fabrication habituellement utilisées pour la microélectronique classique, et peuvent être mis en forme à échelle submillimétrique par simple combinaison de la photolithographie et de la gravure sèche (gravure ionique réactive), ou par découpe laser. Des épaisseurs d'actionneurs/capteurs à base de PCE entre 35 et 25 μm peuvent ainsi être obtenues. Ces techniques permettent d'obtenir diverses formes, plus ou moins complexes, selon le besoin.

Les actionneurs/capteurs à base de PCE sont alors des candidats très prometteurs pour le développement de microstructures souples mécaniquement mobiles pouvant intégrer des systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS) souples, plus élaborés.

Dans ce contexte, l'activité de recherche de cette thèse s'intègre dans le projet ANR *Microsystème incluant des Transducteurs à base de réseaux Interpénétrés de Polymères* (Micro-TIP). L'un des objectifs de ce projet est l'intégration de matériaux disposant de fonctions d'actionnement et de détection dans des microstructures souples, et en tentant d'y associer l'électronique adaptée (non intégrée), pour l'élaboration de démonstrateurs susceptibles de susciter de nouvelles idées pour de futures applications dans la micro-robotique et plus particulièrement lorsqu'elle est utilisée dans le domaine médical. Ce projet propose de développer deux démonstrateurs afin de promouvoir les EAP ioniques comme micro-transducteurs souples. Le premier est un micro-capteur multicanaux pour l'acquisition parallélisée de signaux générés par la déformation de micro-poutres en polymère électroactif. Le point primordial de ce premier prototype est de démontrer que chaque micro-poutre sera capable de faire une détection de signal parallèlement aux autres micro-poutres à l'aide de micro-transducteurs souples enchâssés dans un support souple ou semi-souple. Le second démonstrateur est un micromanipulateur avec retour de préhension. Celui-ci sera composé de trois doigts, deux actionneurs reliés électriquement pour saisir un objet en simultanément, et un doigt capteur pour la préhension et un éventuel retour d'effort, ayant des contacts électriques indépendants. Un poignet, possédant ses propres contacts électriques, sera également inclus en tant qu'actionneur pour permettre une mobilité hors plan.

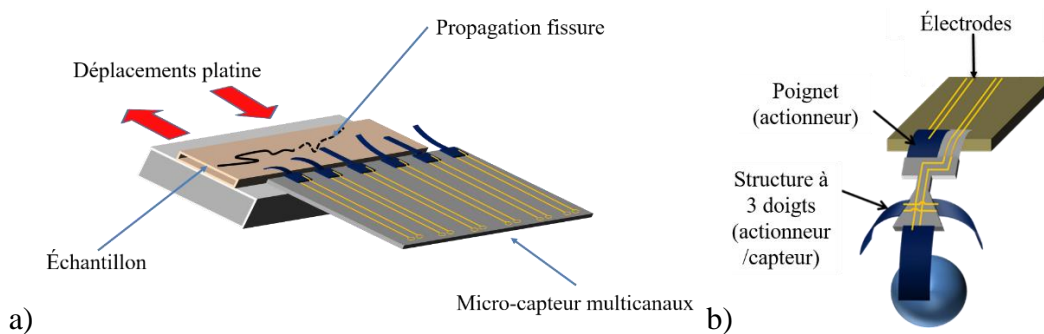


Figure 1: Démonstrateurs à base d'EAP ionique à réaliser dans le cadre du projet Micro-TIP : a) un micro-capteur multicanaux, b) un micromanipulateur.

Afin de mener à bien ce projet, une collaboration entre trois partenaires a été mise en place : le Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI, Cergy), qui a élaboré et optimisé les matériaux à base d'EAP utilisés dans cette étude, l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, Valenciennes), où les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés pour la micro-fabrication et la caractérisation des démonstrateurs, et enfin le Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes de Versailles (LISV), chargé de l'intégration électronique, du retour de force et du traitement de signal. Par ailleurs, cette thèse a été rendue possible grâce au soutien financier de la Région Hauts-de-France et l'Agence Nationale de la Recherche.

Structure du manuscrit et sujets abordés

Les objectifs de cette thèse ont été d'intégrer des actionneurs/capteurs à base de PCE dans une structure souple en incluant des contacts électriques, de tester ces actionneurs dans des conditions proches de celles utilisées en micro-robotique c.à.d. en tension continue, et d'explorer les effets de l'intégration par des mesures comparatives entre les actionneurs intégrés et des actionneurs non intégrés. En conséquence, ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à un état de l'art des micro-actionneurs à base d'EAP, et plus particulièrement ceux à base de PCE. Leur structure, leurs propriétés et leur mécanisme de fonctionnement seront présentés. Un état de l'art des méthodes de micro-dimensionnement de ces matériaux et la possibilité de leur intégration dans l'objectif de réaliser des microstructures, et des micromanipulateurs, sera proposé.

Le deuxième chapitre étudiera des micro-actionneurs à base de PEDOT:PSS (PCE), fonctionnant à l'air, avant leur intégration dans des microstructures souples. Les micro-actionneurs sont souvent caractérisés par l'application d'une tension électrique alternative. Pourtant, certaines applications, comme la fermeture d'un micromanipulateur, nécessitent un déplacement vers une position donnée et le maintien de cette position pendant plusieurs secondes, voire minutes. En conséquence, les micro-actionneurs sont caractérisés électriquement, en déformation et en force en étant soumis à une tension électrique continue. La dynamique d'actionnement qui se traduit principalement par le temps nécessaire pour atteindre des maxima de déformation et de force est observée et les mécanismes intrinsèques au fonctionnement de l'actionneur sont mis en évidence. Ces résultats sont cruciaux pour améliorer la compréhension du matériau et permettre de modéliser son fonctionnement afin de réaliser ensuite un contrôle des micro-transducteurs adéquat pour l'application visée. Ces travaux ont conduit à l'écriture d'un article en complément d'une présentation orale au congrès SPIE 2021 [6]. De plus, ces actionneurs ont pu être utilisés pour la réalisation d'un micromanipulateur à deux doigts, un actionneur et un capteur, avec l'électronique adaptée pour son contrôle grâce à la collaboration mise en place dans Micro-TIP avec le LISV [7].

Le troisième chapitre présentera l'intégration des micro-transducteurs à base de PEDOT:PSS dans des microstructures souples, incluant les contacts électriques. Le procédé développé, adapté des techniques de micro-fabrication, permet une fabrication collective et la mise en forme des micro-transducteurs dans des configurations complexes. Ce procédé de micro-fabrication fait intervenir essentiellement la photolithographie, l'évaporation thermique d'or, et de la gravure, telle que la gravure ionique réactive la gravure par faisceau d'ions et XeF_2 . L'un des points clés de ce procédé est l'obtention d'une couche d'or continue, pour l'une des électrodes, qui doit franchir un passage vertical d'épaisseur 25 μm . L'élaboration des deux démonstrateurs est présentée : le micro-capteur multicanaux et le micromanipulateur incluant trois doigts et un poignet, afin de disposer dans le futur d'un retour haptique. Le procédé de fabrication mis en place a été valorisé par deux productions scientifiques, un article de conférence à MEMS en 2020 [8], et un article dans une revue internationale à comité de lecture en collaboration avec K. Rohtlaid [9].

Lorsqu'un procédé de fabrication fonctionne, celui-ci est exposé, présenté, parfois sans démarche de compréhension supplémentaire. Dans notre cas, nous avons souhaité d'une part comprendre les difficultés que nous avons pu rencontrer dans notre procédé, et d'autre part nous avons voulu observer les différences morphologiques entre un actionneur intégré et un actionneur simplement découpé au laser. Ce quatrième chapitre expose donc ces observations. De plus, chaque étape de micro-fabrication (photolithographie, recuits, ...) peut affecter les

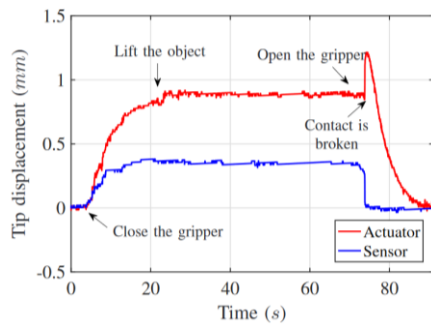
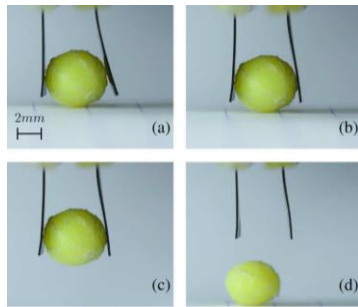
matériaux présents sur la plaquette de silicium, en particulier sur l'actionneur. Cette étude est particulièrement intéressante pour déterminer les potentiels impacts sur les micro-transducteurs et de ce fait, sur leurs performances en tant qu'actionneur et capteur.

Le dernier chapitre sera consacré à la caractérisation des dispositifs incluant les micro-transducteurs sur support souple, après le succès de leur fabrication. La déformation et la force développée des micro-actionneurs sont évaluées elles aussi lors de l'application d'une tension continue. Ces caractéristiques seront comparées à celles obtenues sur des micro-actionneurs non intégrés afin d'estimer l'impact des étapes de micro-fabrication sur les performances des dispositifs. L'étonnante capacité de ces actionneurs à pouvoir détecter et quantifier une déformation est démontrée, ainsi que la possibilité de combiner dans un seul dispositif actionnement et détection.

Enfin, une conclusion résumera les éléments essentiels issus de ces travaux et des perspectives de recherche seront proposées.

- [1] E. Biddiss and T. Chau, “Electroactive polymeric sensors in hand prostheses: Bending response of an ionic polymer metal composite,” *Med. Eng. Phys.*, vol. 28, no. 6, pp. 568–578, Jul. 2006.
- [2] A. Keshavarzi, M. Shahinpoor, K. J. Kim, and J. W. Lantz, “Blood pressure, pulse rate, and rhythm measurement using ionic polymer-metal composite sensors,” in *Smart Structures and Materials 1999: Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 1999, pp. 369–376.
- [3] F. Carpi and D. DeRossi, “Electroactive Polymer-Based Devices for e-Textiles in Biomedicine,” *IEEE Trans. Inf. Technol. Biomed.*, vol. 9, no. 3, pp. 295–318, Sep. 2005.
- [4] L. M. Ferrari, U. Ismailov, J.-M. Badier, F. Greco, and E. Ismailova, “Conducting polymer tattoo electrodes in clinical electro- and magneto-encephalography,” *npj Flex. Electron.*, vol. 4, no. 1, p. 4, Dec. 2020.
- [5] E. Bihar *et al.*, “Fully printed all-polymer tattoo/textile electronics for electromyography,” *Flex. Print. Electron.*, vol. 3, no. 3, p. 034004, Sep. 2018.
- [6] L. Seurre *et al.*, “Memory effect and dynamics in PEDOT:PSS-based actuators under DC voltage,” in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) XXIII*, 2021, p. 47.
- [7] C.-J. Peng *et al.*, “Toward an Electroactive Polymer-Based Soft Microgripper,” *IEEE Access*, vol. 9, pp. 32188–32195, 2021.
- [8] L. Seurre *et al.*, “Demonstrating Full Integration Process for Electroactive Polymer Microtransducers to Realize Soft Microchips,” in *2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2020, pp. 917–920.
- [9] K. Rohlaid *et al.*, “PEDOT:PSS-based micromuscles and microsensors fully integrated in flexible chips,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 29, no. 9, p. 09LT01, Sep. 2020.

Chapitre 1. De l'actionneur à base de polymère à son intégration dans des microstructures



[1]



Table des matières

1	Introduction	19
2	Généralités sur les EAP	19
3	Les polymères conducteurs électroniques	21
4	Actionneurs à base de PCE	23
4.1	Mécanisme d'actionnement	23
4.2	Structures des actionneurs	24
4.2.1	Les films autosupportés	24
4.2.2	Les structures bicouches	24
4.2.3	Les structures tricouches	25
5	Intégration des actionneurs à base de PCE pour les microsystèmes	27
5.1	Avancées technologiques	27
5.1.1	Micro-actionneurs en solution	27
5.1.2	Micro-actionneurs fonctionnant à l'air	28
5.2	Techniques d'intégration des micro-actionneurs	30
5.2.1	Mise en forme des actionneurs à base de PCE	30
5.2.2	Méthodes de libération des micro-actionneurs	34
5.2.3	Connexions électriques	37
6	Etat de l'art des micromanipulateurs souples	39
6.1	Historique des manipulateurs souples	39
6.1.1	Structure passive avec moteur externe	39
6.1.2	Actionneurs en élastomère fluide	40
6.1.3	Matériaux à mémoire de forme	41
6.1.4	EAP électroniques	42
6.1.5	EAP ioniques	43
6.2	Bilan	46
7	Conclusion	47

1 Introduction

Comme le présente l'introduction générale, ce travail de recherche porte sur le développement de micro-dispositifs souples à base d'EAP, incluant les contacts électriques. Ce chapitre présente donc l'état de l'art sur les différents aspects qui entourent ces micro-dispositifs, c'est-à-dire les actionneurs EAP, en particulier à base de PCE, les méthodes de micro-dimensionnement et d'intégration associées au développement de micro-transducteurs à base de PCE, et pour finir un examen sera fait des micromanipulateurs réalisés à base de polymères.

Ce chapitre bibliographique est donc divisé en cinq grandes parties : La première présente brièvement les principales catégories d'EAP. La deuxième partie fait un état de l'art sur une catégorie d'EAP ioniques : les polymères conducteurs électroniques (PCE), qui sont les matériaux utilisés dans ces travaux de thèse. La troisième partie présente les micro-actionneurs à base de PCE qui ont pu être développés. Le mécanisme d'actionnement et les différentes structures d'actionneurs existantes seront notamment présentées. Une quatrième partie explique les méthodes qui ont été utilisées pour l'intégration des PCE pour la réalisation de microstructures souples combinant des micro-actionneurs et/ou des micro-capteurs. Les avancées technologiques au fil des années sont décrites, telles que la réalisation de micro-actionneurs fonctionnant en solution à ceux fonctionnant à l'air. Les méthodes d'intégration incluent la mise en forme des actionneurs à base de PCE à l'échelle micrométrique, les méthodes de libération du support de fabrication, et l'intégration des connexions électriques. Enfin, une dernière partie est dédiée à un état de l'art des micromanipulateurs, en polarisant notre présentation sur les réalisations faites avec des EAP. Une conclusion permettra de synthétiser cet état de l'art et de justifier nos choix de matériaux et de techniques utilisés afin de mener à bien nos objectifs dans ce travail de thèse.

2 Généralités sur les EAP

Les EAP sont des composés organiques capables de répondre à une stimulation électrique par un changement de dimensions et/ou de forme [2]. Ils sont ainsi qualifiés de muscles artificiels [3].

Le domaine des EAP est apparu en 1880, par une première étude réalisée par W. Röntgen et M.P. Sacerdote, qui travaillaient sur la déformation d'un polymère diélectrique induite par un champ électrique. Le premier polymère piézoélectrique n'a été découvert qu'en 1919 par M. Eguchi [4]. Puis en 1969, l'effet piézoélectrique a été observé pour la première fois dans le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) par H. Kawai [5], [6]. Un certain nombre de polymères ferroélectriques supplémentaires ont été découverts depuis lors, notamment le copolymère PVDF avec le trifluoroéthylène (P(VDF-TrFE)) et les nylons impairs. Mais ce n'est que depuis le début des années 90 qu'un intérêt croissant se développe pour les polymères stimulés électriquement [2], [7].

En 2001, Y. Bar-Cohen a développé une classification de ces polymères selon leur mécanisme de fonctionnement, qui a été adoptée depuis par la communauté scientifique [8]. Deux grandes catégories se distinguent : les EAP électroniques et les EAP ioniques.

- **EAP électroniques** : le changement de volume est dû à l'attraction électrostatique (forces coulombiennes) entre deux électrodes lorsqu'un champ électrique élevé (≈ 100 kV/m) est appliqué. Ils peuvent maintenir un déplacement induit sous l'action d'une tension continue (direct current : DC). Ils ont de meilleures densités d'énergie mécanique que les EAP ioniques, mais les champs électriques appliqués élevés rendent leur utilisation difficile. Certains types d'EAP de cette classe sont présentés Tableau 1 [2], [3], [9].

Tableau 1: Types d'EAP électroniques.

Matériaux	Principe physique	Gamme de déformation (champ/tension électrique)
Polymères ferroélectriques	Matériaux qui possèdent une polarisation permanente qui peut être inversée ou commutée par l'application d'un champ électrique.	$\sim 10\%$ (~ 100 MV/m, > 1 kV) [10]
Elastomères diélectriques	Effet électrostatique : répulsion entre charges de même signe et attraction entre charges de signe opposé.	$10 - 100\%$ (> 100 MV/m, > 1 kV) [11]
Elastomères greffés électrostrictifs	L'électrostriction est une contribution électromécanique qui se manifeste dans tous les matériaux isolants. Elle suit une dépendance quadratique entre la déformation électromécanique et la polarisation.	$\sim 4\%$ (120 MV/m, > 1 kV) [12]
Elastomères à cristaux liquides	Transition de phase entre les phases nématique (état allongé) et isotrope (non allongé) sous l'influence d'un champ électrique qui chauffe le matériau.	$\sim 4\%$ ($1,5$ MV/m, > 1 kV) [13]

- **EAP ioniques** : le changement de volume est dû aux mouvements d'ions apportés par un électrolyte lorsqu'une tension électrique faible est appliquée (quelques volts). Les types d'EAP de cette classe sont présentés Tableau 2 [2], [3], [9].

Tableau 2: Types d'EAP ioniques.

Matériaux	Principe physique	Gamme de déformation (tension électrique)
Composés polymères-métal ioniques (IPMC)	Mouvement de cations au sein du polyélectrolyte pris entre deux électrodes métalliques.	$> 3\%$ ($0,1 - 7$ V) [14]
Polymères conducteurs	Mouvement d'ions lors du procédé d'oxydo-réduction.	$\sim 2\%$ ($1 - 5$ V) [15]
Nanotubes de carbone	Interactions répulsives entre des charges de même signe injectées dans le nanotube.	$< 2\%$ (1 V) [16]
Gels ioniques	Gonflement lors du passage d'un milieu acide à un milieu alcalin.	$\sim 40\%$ ($1 - 10$ V) [17]-[19]

Approximativement 70 % des efforts de recherche se font actuellement sur les EAP électroniques car ils fournissent des forces relativement importantes et des temps de réponse courts. Cependant la faible tension d'activation des EAP ioniques constitue un avantage non négligeable, qui ouvre la voie à leur utilisation dans de nombreux domaines que sont, la récupération d'énergie [20], la robotique [21], [22], l'électrochromisme [23], la microfluidique [24] ou encore dans le biomédical [25], [26].

Les travaux de cette thèse sont menés sur ces derniers matériaux, les EAP ioniques, et tout particulièrement sur les actionneurs à base de PCE. La suite de ce chapitre se concentrera donc sur les actionneurs à base de PCE.

3 Les polymères conducteurs électroniques

Les polymères ont toujours été considérés comme des isolants électriques. Mais aujourd'hui, par divers procédés, ces matériaux présentent des valeurs de conductivité électronique qui tendent à se rapprocher de celles des métaux. Ils combinent les propriétés électriques des métaux avec les avantages des polymères tels que la légèreté, la maniabilité, la résistance à la corrosion et aux attaques chimiques et le coût réduit.

Le premier PCE a été découvert en 1977, lorsque les groupes de chercheurs Shirakawa, McDiarmid et Heeger [27], [28] ont découvert que le polyacétylène, un polymère organique et isolant électrique, pouvait être transformé en conducteur électrique en absorbant une petite quantité d'iode, et notamment que sa conductivité électrique augmentait de plusieurs ordres de grandeur (de 10^{-5} à 10^{+3} S.cm⁻¹). Ces recherches ont valu à ces trois chercheurs de se voir attribuer en 2000 le prix Nobel de chimie [28]. En 1989, Tsukamoto *et al.* [29], [30], en améliorant la méthode de polymérisation du polyacétylène, ont atteint une conductivité électrique de 10^{+5} S.cm⁻¹, ce qui est comparable à la conductivité électrique du plomb ($4,8 \times 10^{+4}$ S.cm⁻¹). Depuis lors, ces PCE font l'objet d'un intérêt considérable.

La conductivité électrique est basée sur la présence de doubles liaisons conjuguées le long de la chaîne principale du polymère. La conjugaison signifie que le squelette du polymère est constitué d'une alternance de liaisons simples (σ) et de liaisons doubles (π). Cette structure dite « π -conjuguée » est représentée en Figure 2, avec l'exemple du polyacétylène.

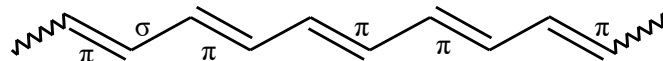


Figure 2: Représentation d'une structure π -conjuguée le long d'une chaîne du trans-polyacétylène. π : doubles liaisons ; σ : liaisons simples.

La conjugaison seule conduit à une faible conductivité. Ce n'est que lorsqu'un électron est retiré par oxydation (dopage p) ou ajouté par réduction (dopage n), que le polymère devient hautement conducteur [31]. Le dopage de type n est cependant moins utilisé, étant moins stable en présence d'oxygène que le dopage p [32], [33]. Par ce procédé de dopage, des défauts de charges (polarons, bipolarons, solitons) sont créés. En introduisant ces défauts, de nouveaux niveaux d'énergie peuvent être introduits entre la haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO), réduisant ainsi la bande interdite, appelée « gap ». Ces électrons peuvent ainsi passer de la HOMO à la LUMO, aussi appelées respectivement bande de valence (BV) et bande de conduction (BC) dans les semi-conducteurs inorganiques, produisant la conductivité électrique du matériau [34], [35]. Dans le cas des PCE, ce procédé de dopage est réversible.

L'évolution de la structure des bandes lors d'un dopage de type p et la formation des défauts de charge d'un PCE sont représentées en Figure 3 [34], [36]. Un polaron est créé lorsqu'un électron est retiré de la BV. Quand un second électron est retiré, celui-ci va s'associer avec le polaron créé afin de former un bipolaron. Le nombre de polarons et de bipolarons augmente avec le degré d'oxydation, et lorsque le nombre de sites chargés est suffisant, il y a un

recouvrement des niveaux d'énergie, ce qui entraîne la formation d'une bande polaronique ou bipolaronique (Figure 3a(3)) et le matériau devient conducteur électronique.

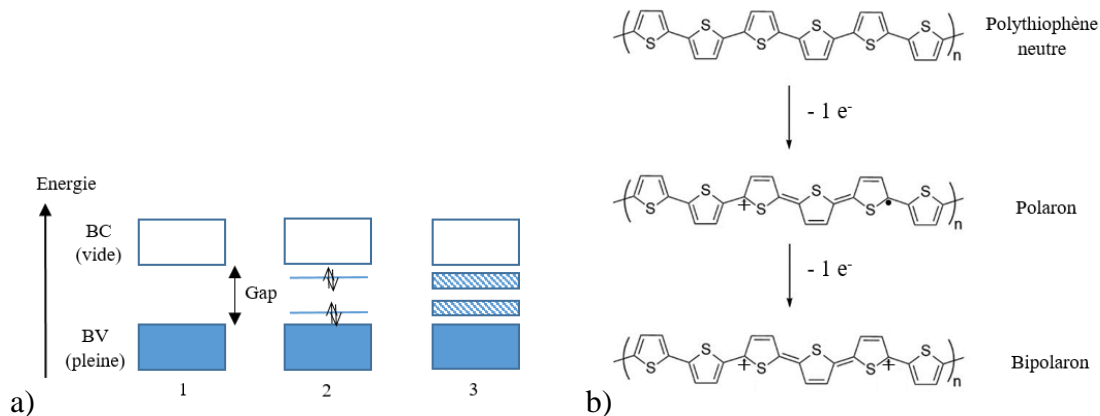


Figure 3: Représentation schématique de : a) la structure des bandes lors du n-dopage : 1 état neutre, 2 niveau intermédiaire de dopage, 3 haut niveau de dopage ; b) dopage p du polythiophène.

En fonction de l'application visée, le transfert de charge pour qu'un polymère soit conducteur électronique peut se faire par plusieurs méthodes :

- Transfert d'électrons (dopage chimique ou électrochimique) : électrochromisme, accumulateurs électrochimiques, muscles artificiels, adhésifs conducteurs, revêtements antistatiques, matériaux électrostatiques
- Injection de charges électriques à l'interface PCE/électrode : transistors à effet de champ, diodes électroluminescentes
- Charges photogénérées : cellules photovoltaïques

Néanmoins, l'instabilité dans l'air et la mise en forme de ces PCE ont été les principaux obstacles de commercialisation [37]. Par exemple, le polyacétyle dopé est très réactif à l'oxygène et à l'humidité, conduisant à une perte de conductivité irréversible dans l'atmosphère, avant même d'être mis dans un électrolyte. Mais d'autres PCE, tels que le polythiophène, le polypyrrole (PPy), polyaniline ou le polyphénylène vinylène, présentent une bien meilleure stabilité dans l'air. Cependant, dans leur forme conductrice dopée, ces PCE sont difficilement solubles et infusibles [38]. Des progrès considérables ont alors été réalisés pour améliorer leur transformabilité. Divers moyens ont été développés tels que l'utilisation de monomères fonctionnalisés, le développement de synthèses utilisant des polymères précurseurs transformables, l'utilisation de la copolymérisation ou la formation de composites et de mélanges [38]. Aujourd'hui, plusieurs PCE peuvent être préparés sous forme de dispersions colloïdales [39], rendant leur utilisation plus facile. C'est notamment le cas du poly(3,4-éthylènedioxythiophène):polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS) disponible commercialement [40] et qui est utilisé dans ces travaux de thèse.

Ces matériaux sont largement utilisés et éprouvés dans le domaine de l'électronique souple, ce qui a été un tremplin pour ces matériaux et les applications. Par exemple, un écran flexible a été associé à un ordinateur portable, présenté par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas.

4 Actionneurs à base de PCE

Les premiers actionneurs à base de PCE pour la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique ont été proposés en 1991 par Baughman *et al.*, qui ont également proposé leur micro-dimensionnement [41], puis en 1992 par Otero *et al.* [42] et Pei *et al.* [43]. Pendant l'oxydation/réduction du PCE, une variation de volume du film se produit en présence d'un électrolyte. Cette variation peut être utilisée pour effectuer un mouvement de rotation linéaire ou angulaire.

4.1 Mécanisme d'actionnement

Le dopage implique l'extraction ou l'addition d'électrons sur la chaîne de polymère, qui sont compensés par le mouvement des ions de l'électrolyte. Seul le dopage de type p sera décrit, celui de type n étant moins stable et donc moins utilisé. Lors du dopage, deux mécanismes sont communément proposés pour interpréter les variations de volume du PCE [44] et sont présentés en Figure 4.

Le mécanisme moléculaire va dépendre essentiellement de la nature et de la taille des ions mis en jeu ainsi que de leur état de solvation¹. Typiquement, lorsqu'un anion (A^-) utilisé est immobile (cas des anions de volume important, par exemple le PSS^-), les cations (C^+) sont alors mobiles et le processus 1 (Figure 4.1) prédomine, conduisant à une augmentation de volume lors de la réduction et une diminution de volume lors de l'oxydation. Lorsque l'anion mobile utilisé est de petite taille (par exemple le perchlorate ClO_4^-), le processus 2 (Figure 4.2) prédomine, entraînant ainsi une diminution de volume du PCE lors de la réduction et une augmentation de volume lors de l'oxydation. Enfin, pour des ions de tailles moyennes, ces deux processus peuvent avoir lieu, causant le mouvement de l'actionneur dans une direction puis dans l'autre [43], [45].

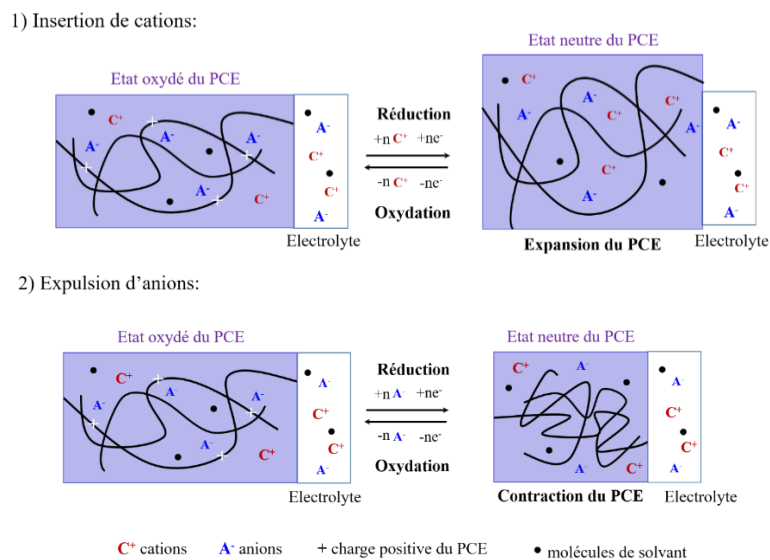


Figure 4: Mécanisme de variation de volume d'un PCE. 1) Anions gros : Insertion de cations, mobiles, à la réduction du PCE augmentant son volume. 2) Anions petits : Expulsion d'anions, mobiles, à la réduction du PCE réduisant son volume.

¹ Phénomène de combinaison ou d'association moléculaire d'un corps dissous avec son solvant. Il peut se produire entre les ions d'un électrolyte et les molécules du solvant.

4.2 Structures des actionneurs

Des actionneurs de structures diverses peuvent réaliser différentes déformations, telles que des déformations linéaires ou en flexion. Il existe trois types de structures des actionneurs à base de PCE : les films autosupportés (Figure 5a) qui produisent une déformation linéaire, et les structures bicouches (Figure 5b) et tricouches (Figure 5c) qui produisent une déformation en flexion. Ces trois structures sont plus amplement décrites dans les paragraphes suivants.

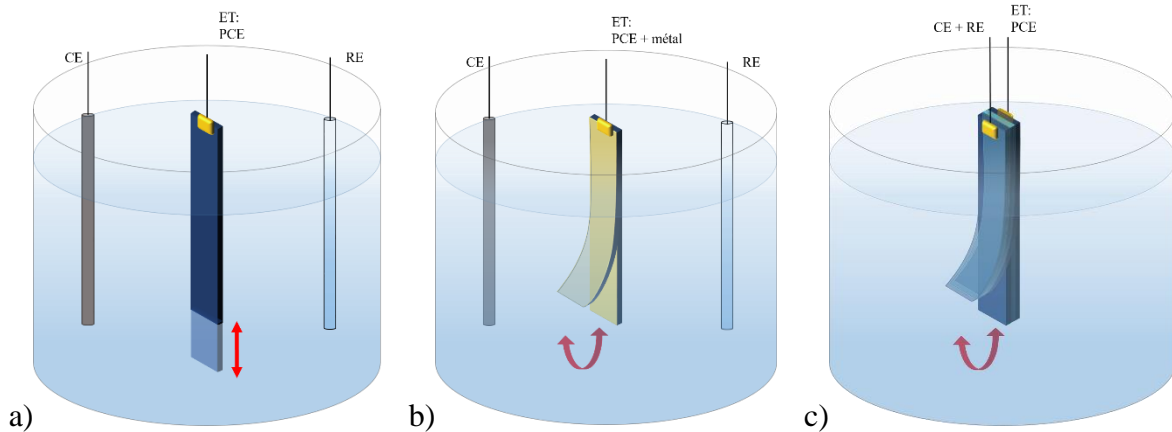


Figure 5: Structures d'actionneurs à base de PCE immergés dans une solution électrolyte a) film autosupporté : déformation linéaire, b) bicouches : déformation en flexion, c) tricouches : déformation en flexion. (CE : contre-électrode ; RE : électrode de référence ; ET : électrode de travail)

4.2.1 Les films autosupportés

Les premiers actionneurs à base de PCE étaient préparés sous forme de film autosupporté [45]–[48]. Fonctionnant dans un électrolyte, ces films étaient testés pour comprendre leurs propriétés. Dans cette configuration basique, ces actionneurs présentent une déformation linéaire. La cellule électrochimique, présentée en Figure 5a, consiste en une électrode de référence, une contre-électrode (CE) (par exemple en platine) et un film de PCE comme électrode de travail (par exemple le PPy) immergés dans un électrolyte liquide. Un courant est appliqué entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le film de PCE se contracte ou s'étend en fonction de son état électrochimique et de la taille des ions, selon les mécanismes présentés plus haut (Figure 4).

4.2.2 Les structures bicouches

En comparaison avec les films autosupportés, les structures bicouches sont plus adaptées pour la configuration de dispositifs avec une déformation en flexion. La structure, présentée en Figure 5b, consiste en une couche de métal non extensible (Pt, Au, ou autres métaux nobles inertes chimiquement) et d'un film de PCE [49]. Le rôle de la couche métallique est de contraindre la déformation du film de PCE, l'empêchant de s'allonger, afin que l'ensemble de la structure puisse générer un mouvement en flexion.

D'autres structures bicouches ont été réalisées, n'utilisant pas de métal comme couche passive, telles que les structures PCE/polymère [50], PCE/papier [51], PCE/PCE [52] ou encore PCE/film fin. Ces actionneurs fonctionnent dans un électrolyte liquide, et nécessitent une CE métallique pour permettre le mouvement des ions. En 1993, Pei et Ingnas ont cependant présenté un actionneur bicouche ne fonctionnant pas en solution [53]. L'actionneur

composé de PPy/Au/polyéthylène se déforme lors de la présence de gaz d'ammoniac dans une cellule électrochimique. Dans ce cas, la déformation résulte de l'insertion d'ammoniac dans le PPy. L'actionneur est alors utilisé comme détecteur de gaz. Ces structures bicouches ont largement été utilisées pour réaliser des micro-actionneurs dans diverses biotechnologies et applications médicales [26], [42], [54]–[56].

4.2.3 Les structures tricouches

Cette configuration est une évolution de la structure bicouche. Dans ce cas, la CE est remplacée par une couche de PCE, identique ou différente de la première, déposée de l'autre côté de la couche passive (Figure 5c) [57]. La structure est immergée dans une solution électrolytique pour permettre le flux des ions.

Une des couches de PCE agit en tant qu'anode (oxydation), tandis que l'autre couche de PCE agit en tant que cathode (réduction) [57]. Ainsi, les mouvements opposés des deux électrodes de PCE produisent une déformation en flexion, l'une se gonflant tandis que l'autre se contracte et vice-versa. Mais contrairement aux structures bicouches, ce type de structure peut se déformer en dehors d'une solution électrolytique, par l'utilisation d'une membrane conductrice ionique, entre les deux couches de PCE [58]. Le fonctionnement est identique à celui en solution, mis à part que les ions circulent via l'électrolyte contenu dans le polymère séparant les deux électrodes (Figure 6). Ce polymère réservoir d'ions est appelé polymère support d'électrolyte (PSE).

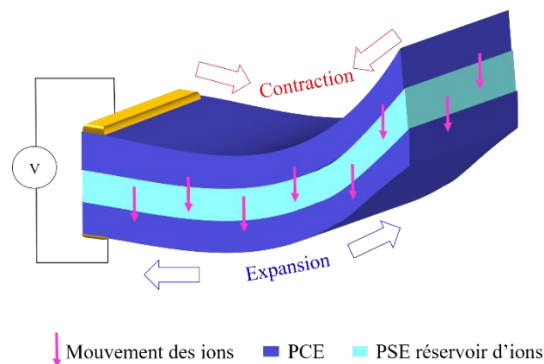


Figure 6: Structure d'un actionneur tricouche fonctionnant à l'air.

En 1995, Kaneto *et al.* ont décrit le premier actionneur tricouche fonctionnant à l'air [59]. Cette configuration est constituée de deux films de polyaniline déposés sur une bande de papier imbibée d'acide chlorhydrique comme PSE. Par la suite (1997), cette bande de papier est remplacée par un électrolyte polymère solide poly(oxyde d'épichlorohydrine-co-éthylène)/perchlorate de lithium) [60]. Des films de PPy sont déposés sur cette couche centrale pour former l'actionneur capable de produire un angle de courbure de 90°. Cependant, les électrodes de PCE étant simplement déposées sur l'électrolyte polymère solide, des phénomènes de délamination se produisent, réduisant la durée de vie des actionneurs. Par la suite, le film a été remplacé par une membrane poreuse, imprégnée d'électrolyte liquide.

Le PVDF fait partie des membranes PSE les plus utilisées. Wu *et al.* (2006) [61], tout comme John *et al.* (2008) [62], ont par exemple réalisé un actionneur composé de deux couches de PPy sur chacune des faces d'une membrane de PVDF préalablement métallisées, et imprégnées de lithium bis(trifluoromethanesulfonimide) (LiTFSI). En 2007, Madden *et al.* [63] ont amélioré la structure PPy/PVDF/PPy capable alors de fonctionner pendant 32 000

cycles à une fréquence de 1 Hz. Cependant, une diminution de la déformation a été observée au cours des cycles, due à des réactions irréversibles, limitant les performances. Malgré les améliorations apportées, des phénomènes de délamination apparaissent au cours des déformations répétitives. De plus, l'évaporation du solvant a conduit à la diminution des performances de l'actionneur. L'utilisation de liquide ionique a permis de résoudre le problème d'évaporation de solvant. Les liquides ioniques sont des sels à l'état liquide, à température ambiante, présentant de fortes interactions intermoléculaires (ion-ion), et qui ne nécessitent pas l'ajout de solvant [64], [65].

Une grande avancée dans la structure des actionneurs tricouches a été la réalisation de structures dites « monobloc » permettant d'éviter les problèmes de délamination en assurant une bonne adhésion entre les couches, développées par Vidal *et al.* (2004) [66]. Le PSE est alors composé d'un réseau interpénétré de polymères (RIP), apportant les propriétés ioniques et mécaniques, puis les électrodes de PCE sont interpénétrées à la surface de ce polymère, donnant ainsi une architecture d'actionneurs tricouches pouvant fonctionner dans l'air. Les RIP sont définis comme la combinaison d'au moins deux polymères réticulés synthétisés en juxtaposition [67]. La stratégie d'élaboration des RIP cherche à combiner les propriétés de chacun des polymères au sein d'un même matériau. Les semi-RIP, quant à eux, diffèrent des RIP par le fait qu'ils renferment un polymère linéaire enchevêtré dans un réseau d'un autre polymère. Le premier actionneur à base de RIP fonctionnant à l'air [66], était composé de polybutadiène et de poly(oxyde d'éthylène) (POE), associant propriétés mécanique et ionique, combiné au PEDOT comme PCE, et d'un liquide ionique (1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide : EMITFSI) comme électrolyte. En 2014, les travaux de Festin *et al.* ont développé le RIP POE-NBR (nitrile butadiène) pour la première fois [68], [69]. Il a été montré que le meilleur compromis entre les propriétés conductrice et mécanique est obtenu pour un ratio 50 – 50 de POE-NBR [70]. Afin de former l'actionneur, les électrodes de PEDOT interpénétrées dans le RIP POE-NBR étaient synthétisées par voie chimique oxydative, à partir du monomère du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et d'un oxydant, le chlorure de fer III (FeCl₃) [68]–[70]. Le PEDOT étant un polymère linéaire, le matériau monobloc ainsi formé est qualifié de semi-RIP. Par la suite, du POE a été incorporé dans les électrodes de PEDOT, permettant une meilleure adhésion à l'interface du RIP [71], [72]. Dernièrement (2019), les travaux de K. Rohtlaid ont permis de simplifier l'élaboration des actionneurs tricouches en évitant la synthèse des électrodes de PEDOT, le remplaçant par le PEDOT:PSS, disponible commercialement [72]. De plus, du POE a été incorporé dans l'électrode de PCE, permettant d'une part d'assurer une bonne adhésion à l'interface PCE/PSE, et d'autre part d'améliorer les propriétés électriques et électrochimiques des électrodes de PCE [73]. En effet, la conductivité électronique du PEDOT:PSS passe de 1 S.cm⁻¹ (pur) à 163 S.cm⁻¹ avec un ajout de 40 % de POE, et la densité volumique de charge passe de 8,0 × 10⁺⁶ (pur) à 4,5 × 10⁺⁷ C.m⁻³ à 40 % de POE ajouté. C'est sur la base de ces derniers actionneurs que s'appuie ce manuscrit.

5 Intégration des actionneurs à base de PCE pour les microsystèmes

Les MEMS intègrent des éléments mécaniques couplés à des éléments électroniques. Les premiers MEMS ont été développés dans les années 1970 et ont été commercialisés dans les années 1980 avec des capteurs de pression sur silicium [74]. La diminution du volume des composants a permis la mobilité des objets, et leur portabilité. Ils sont aujourd'hui très présents dans notre vie quotidienne, par exemple au cœur de la téléphonie, de l'automobile (capteurs d'accélération ou de pression) ou du médical (micro-caméras endoscopiques). Les MEMS, généralement conçus en silicium, ne sont pas toujours les mieux adaptés pour certaines technologies souhaitant s'associer à de l'électronique souple. Dans ce contexte, la réalisation de MEMS à base de PCE permettrait d'envisager une percée dans de nombreux domaines tels que la micro-robotique ou la micromanipulation.

Cette section présente tout d'abord l'état de l'art de la fabrication de micro-actionneurs, qui sont dévoilées dans le Tableau 3. Puis, les méthodes de fabrication de micro-actionneurs à base de PCE pour la réalisation de microsystèmes sont exposées.

Tableau 3: Micro-actionneurs, à base de PCE, intégrés présentés dans cette section. (Dimensions : L : longueur, w : largeur, h : épaisseur).

Année	Auteurs	Structure	Actionneur (PCE/PSE)	Dimensions (L × w × h)	Application ou progrès
1995	Smela <i>et al.</i> [75]	Bicouche	PPy/Au	90 × 90 μm ²	Auto-assemblage
2000	Jager <i>et al.</i> [76]	Bicouche	PPy/Au	670 × 20 × 1 μm ³	Micromanipulation
2009	Alici <i>et al.</i> [77]	Tricouche	PPy/Au PVDF/	799 × 217 × 155 μm ³	1 ^{er} actionneur fonctionnant à l'air
2010	Gaihre <i>et al.</i> [78]	Tricouche	PPy/Au/ PVDF	200 × 50 × 48 μm ³	Diminution de l'épaisseur
2012	Khaldi <i>et al.</i> [79]	Tricouche monobloc	PEDOT/ PTHF-POE	9 × 1,5 × 0,09 mm ³	Nano-drône (diptère)
2013	Jager <i>et al.</i> [80]	Tricouche	PPy/Au/ PVDF	10 × 2 × 0,11 mm ³	Individualisation de contrôle des actionneurs
2016	Simaite <i>et al.</i> [81]	Tricouche	PEDOT:PSS/ PVDF	2 × 10 mm ²	Nano-drône (libellule)

5.1 Avancées technologiques

Le concept et les possibilités d'élaboration de micro-actionneurs à base de PCE ont été décrits pour la première fois par R.H. Baughman en 1991 [41]. L'évolution des dispositifs réalisés est présentée dans cette partie.

5.1.1 Micro-actionneurs en solution

Les premiers micro-actionneurs ont été réalisés en 1993 par Smela *et al.*, grâce à une structure bicouche fonctionnant en solution électrolytique [49], [82]. Deux ans plus tard, l'équipe

améliore le système et présente un micro-actionneur bicouche PPy/Au capable de se déformer avec une amplitude de plus de 180° [75]. Cette équipe présente également un auto-assemblage d'un cube, contrôlé électriquement et de façon réversible [75]. Ce cube est composé de facettes rigides de benzocyclobutène et de micro-actionneurs PPy/Au utilisés comme charnières pour permettre le pliage. La Figure 7 montre une séquence de photographies du cube se refermant en 1 s.

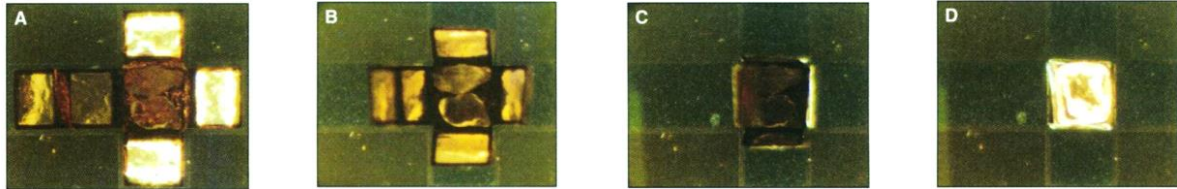


Figure 7: Structure cubique rigide ($90 \times 90 \mu\text{m}^2$) utilisant des micro-actionneurs PPy/Au comme charnières ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$). La séquence de photos A à D montre le pliage du cube se faisant en 1 s [75].

En 2000, Jager *et al.* ont intégré des actionneurs à base de PPy/Au, combinés avec des éléments rigides formés à partir de benzocyclobutène, afin de fabriquer une micro-pince composée d'un bras, d'un coude, d'un poignet, et d'une main avec trois doigts fonctionnant en milieu liquide [76]. Ce dispositif, présenté en Figure 8, a montré qu'il pouvait attraper et déplacer une bille de verre de la piste 4 à la piste 1 (60 mm de distance entre chaque piste).

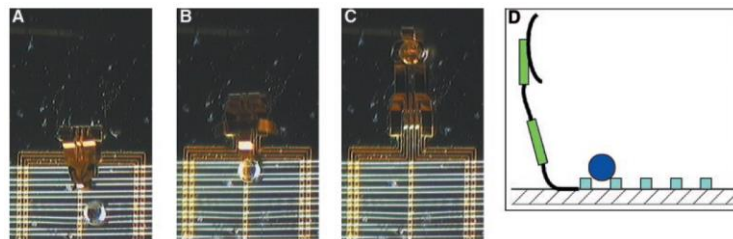


Figure 8: Micromanipulateur avec un coude, un poignet et une main à deux doigts ($670 \mu\text{m}$ de long). A : bille sur la ligne 4. B : bille déplacée sur la ligne 1. C : le bras rétracté tient la bille dans ses doigts. D : schéma de l'installation. [76]

L'utilisation des techniques de micro-fabrication (photolithographie, gravure, etc.) a permis le micro-dimensionnement des actionneurs pour créer ces dispositifs fonctionnant uniquement en solution. Ces techniques ont pu être utilisées aussi pour le micro-dimensionnement d'actionneurs tricouches fonctionnant quant à eux sous air.

5.1.2 Micro-actionneurs fonctionnant à l'air

La première génération de micro-actionneurs tricouches fonctionnant à l'air a été présentée en 2009 par Alici *et al.* [77], [83]. Le tricouche était composé de PVDF recouvert d'une couche métallique d'or et de PPy comme PCE. La découpe laser fut utilisée alors pour la première fois en tant que découpe des actionneurs pour des dimensions de $799 \times 217 \times 155 \mu\text{m}^3$ (longueur $L \times$ largeur $w \times$ épaisseur h). Puis en 2010, Gaihre *et al.* [78] proposent l'utilisation de l'enduction centrifuge pour réduire l'épaisseur du PVDF à $32 \mu\text{m}$. Le micro-actionneur PPy/Au/PVDF ainsi formé de dimensions $200 \times 50 \times 48 \mu\text{m}^3$ ($L \times w \times h$) a présenté de meilleurs densité de charge ($26,45 \text{ C.m}^{-3}$) et déplacement ($0,0285 \text{ mm}$ à $0,4 \text{ V}$) qu'un actionneur d'épaisseur $126 \mu\text{m}$ ($13,69 \text{ C.m}^{-3}$ et $0,012 \text{ mm}$ à $0,4 \text{ V}$) fabriqué par la même équipe [78].

En 2013, Jager *et al.* [80] proposent un procédé pour la fabrication de micro-actionneurs tricouches PPy/Au/PVDF contrôlables individuellement et fonctionnant à l'air. Cette équipe a utilisé la photolithographie et la gravure chimique par voie humide pour structurer des électrodes d'or de chaque côté de la membrane de PVDF. Après synthèse électrochimique du PPy de chaque côté de la membrane de PVDF recouverte d'or, l'unité d'actionnement comprenant 3 actionneurs individuels a été découpée manuellement. Afin d'obtenir une connexion électrique avec les couches de PPy, l'équipe a développé une interface de circuit imprimé souple en utilisant la photolithographie, qui a ensuite été manuellement connectée aux micro-actionneurs [84]. Le dispositif ainsi formé est présenté en Figure 9.

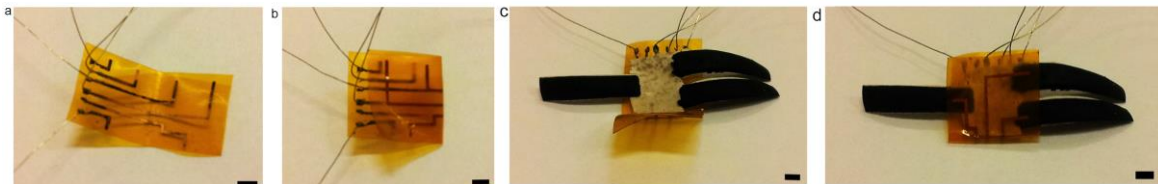


Figure 9: Montage du dispositif d'actionnement [84] © 2013 Elsevier B.V. a) Interface ouverte et b) fermée. c) L'unité d'actionnement est placée dans l'interface ouverte, les actionneurs sont alignés avec les pistes de cuivre. d) L'interface est serrée autour de l'unité d'actionnement. (barres d'échelle : 2mm)

Parallèlement, le dimensionnement micrométrique des RIP conducteurs a également été réalisé grâce à une collaboration entre le LPPI, et l'IEMN. Par l'utilisation de différentes techniques de micro-fabrication adaptées aux PCE, A. Khaldi [79] a montré l'actionnement d'ailes pour une application de nano-drones à ailes battantes, présenté en Figure 10. L'actionneur, composé de PEDOT comme PCE et de RIP POE-PTHF (polytétrahydrofurane) comme PSE, a été capable de déplacer les ailes de 1 mg (soit un poids de 10 μ N) avec un angle de 60° sous une différence de potentiel de 2 V et une fréquence de 16 Hz. A cette occasion, A. Khaldi a validé certaines étapes clés de micro-fabrication telles que la compatibilité de la photolithographie avec ces nouveaux matériaux et leur capacité à être gravés par des plasmas réactifs. De plus une fabrication collective de dispositifs a été démontrée.

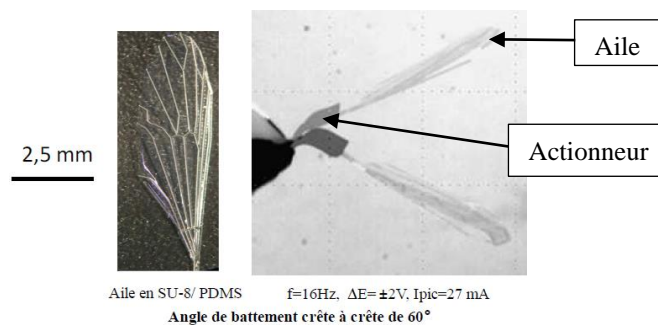


Figure 10: Aile en résine époxyde (SU-8)/PDMS (polydiméthylsiloxane) (imitant celles des diptères tipulidae) actionnée par un actionneur PEDOT/POE-PTHF (dimensions $0,9 \times 0,15 \times 0,009 \text{ cm}^3$) [79].

En 2016, l'équipe du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes [81] a développé une libellule dont les ailes étaient composées d'actionneurs tricouches de PEDOT:PSS/PVDF (Figure 11). La membrane centrale de PVDF a été coupée selon la forme voulue, puis le PEDOT:PSS a été déposé soit par impression à jet d'encre, soit par dépôt goutte à goutte, de chaque côté de la membrane, là où un actionnement était désiré.

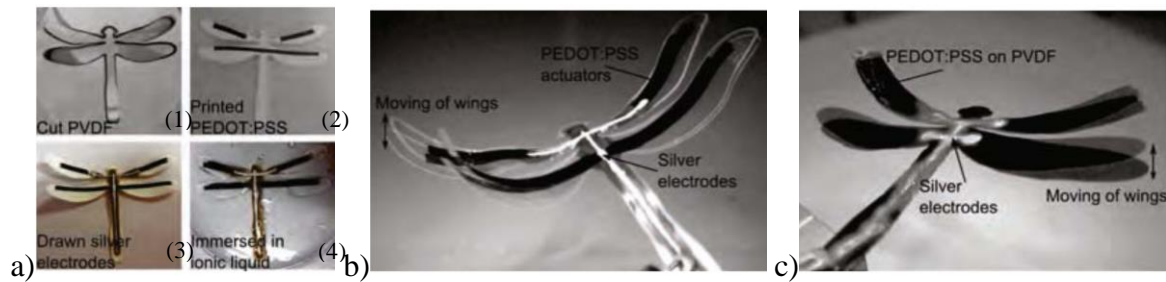


Figure 11: Libellules dont les ailes sont composées d'actionneurs tricouches de PEDOT:PSS/PVDF [81] : a) Procédé de fabrication des actionneurs imprimés : (1) la membrane de PVDF est coupée dans la forme voulue ; (2) le PEDOT:PSS est imprimé de chaque côté du PVDF, où un actionnement est désiré ; (3) des électrodes en pâte d'argent sont dessinées pour relier différentes électrodes ; (4) Le PVDF est imprégné de liquide ionique (EMITFSI). Images fusionnées de deux positions d'actionnement ($\pm 2 \text{ V}$ à 1 Hz) de libellules b) avec des actionneurs imprimés (rectangles de PEDOT:PSS de $0,2 \times 1 \text{ cm}^2$), et c) avec des actionneurs par dépôt goutte à goutte puis coupés.

5.2 Techniques d'intégration des micro-actionneurs

Pour réaliser des dispositifs, tels que ceux présentés précédemment, les actionneurs nécessitent d'être micro-dimensionnés, libérés des substrats sur lesquelles ils ont pu être fabriqués, et d'associer l'intégration de connexions électriques pour leur fonctionnement. Les techniques de micro-fabrication ont pu être adaptées pour le micro-dimensionnement et la réalisation de micro-actionneurs à base de PCE, et sont présentées dans cette partie.

5.2.1 Mise en forme des actionneurs à base de PCE

De nombreuses stratégies peuvent être utilisées pour mettre en forme un film de PCE [85]. La meilleure méthode va dépendre du PCE choisi.

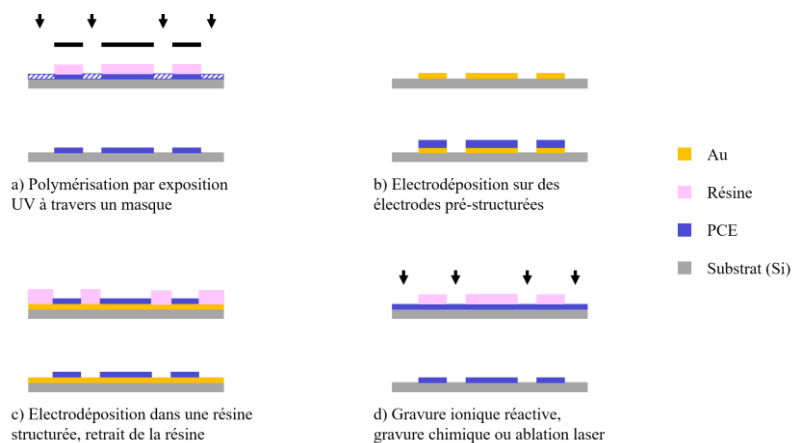


Figure 12: Différentes méthodes de mise en forme des PCE : a) polymérisation par exposition UV à travers un masque ; b) électrodéposition du PCE sur des électrodes préformées ; c) électrodéposition du PCE dans une résine photosensible qui est ensuite retirée ; d) gravure (gravure ionique réactive/chimique/laser) du PCE à travers un masque de résine gravé en même temps.

Les méthodes Figure 12a,b&c reposent sur la photolithographie, tandis que la dernière Figure 12d repose sur la gravure. Ces techniques sont expliquées ci-après.

Photolithographie

La photolithographie permet de transférer l'image d'un masque vers un substrat. Elle est basée sur les différences de solubilité entre les zones exposées et non exposées du polymère à une lumière ultra-violette (UV) ou un faisceau d'électrons. Les zones exposées, à l'irradiation à travers un masque, se réticulent, tandis que les zones non exposées sont solubilisées (annexe 1.1). Certains polymères peuvent être directement mis en forme par cette méthode (Figure 12a). Par exemple, les poly(alkylthiophenes) se réticulent sous irradiation UV, bien que cela puisse également les dégrader [86], [87]. Un film précurseur de polymère peut aussi être sélectivement réticulé en l'irradiant à travers un masque de lumière UV. Cette technique a été utilisée sur le polyphénylène vinylène [88]. Cependant, tous les PCE ne peuvent être utilisés car ils ne se réticulent pas ou ne sont pas solubles dans leur état linéaire.

Des électrodes préformées peuvent être utilisées pour déterminer les zones où le polymère est déposé électrochimiquement (Figure 12b). La photolithographie est utilisée pour mettre en forme les électrodes, puis le polymère est formé par-dessus [89], [90]. Cette technique est simple et permet d'éviter l'exposition du PCE aux UV et aux solvants, mais l'épaisseur des films obtenus n'est pas uniforme et difficile à contrôler.

Une résine photosensible peut être utilisée pour définir l'électrodéposition du PCE (Figure 12c). Le substrat est entièrement recouvert d'une couche de métal puis enduit d'une résine photosensible exposée à une source UV au travers d'un masque (voir Annexe 1.1). Le PCE est ensuite déposé sur les zones de métal exposées, puis la résine est retirée. Une variation de cette méthode consiste à utiliser une monocouche auto-assemblée (appelée self-assembled monolayer) micro-structurée pour définir les zones favorables ou défavorables au dépôt du polymère [91], [92]. Le dépôt d'une monocouche auto-assemblée structurée, habituellement un organothiols, sur une électrode, généralement de l'or, permet de bloquer sélectivement l'électropolymérisation d'un monomère électroactif.

Gravure

Une autre technique pour retirer les zones non désirées du matériau est l'utilisation, soit de la gravure laser, soit de la gravure réactive ionique (RIE : reactive ion etching), soit de la gravure chimique, dite « humide » (Figure 12d).

La découpe laser

Comme cité plus haut, Alici *et al.* [77] ont été les premiers à utiliser un laser pour découper des micro-actionneurs. Ils ont utilisé un laser à excimère, basé sur un mélange de gaz (argon et fluor) fournissant des faisceaux dans la bande UV avec des fréquences (50 Hz) et des durées d'impulsion courtes (2 ns), qui fournissent une forte intensité énergétique (9 mJ.mm⁻²). La découpe du polymère se produit par rupture des liaisons atomiques de la structure. Cette technique présente l'avantage de produire des dommages thermiques minimes, et une grande précision (quelques micromètres). Cependant, il ne s'agit que de découpe qui délimite une zone mais qui ne retire pas l'ensemble du matériau indésirable.

RIE

L'utilisation de plasmas pour graver des polymères est connue depuis longtemps [93]. La gravure RIE se réalise à partir de la formation d'un plasma énergétique qui peut permettre de

combiner attaque chimique réactive avec attaque physique par bombardement de la surface de l'échantillon. La vitesse d'attaque va dépendre de différents paramètres : la nature et la proportion des gaz, la pression, le débit, la puissance, la température, ainsi que la nature du matériau à graver. Cette technique peut donc être utilisée dans la gravure de tout matériau en adaptant la physicochimie du plasma.

L'un des mélanges gazeux les plus utilisés dans la gravure RIE des polymères est celui composé de gaz fluorés et de dioxygène (O_2) [94], [95]. En effet, la gravure par un plasma oxygéné semble être similaire à la thermo-oxydation des polymères : les atomes d'oxygène libres initient usuellement le procédé de gravure par la rupture des liaisons covalentes dans le polymère [96]. L'ajout de gaz fluoré permet une augmentation de la densité de radicaux libres d'oxygène dans le plasma, en favorisant la dissociation des molécules de dioxygène. Khaldi *et al.* [97] ont montré en 2011 la compatibilité des RIP avec la photolithographie et la RIE. Ils ont déposé sur une plaquette de silicium une couche adhésive de poly(vinylalcool) (PVA) par enduction centrifuge, et ont pressé manuellement l'actionneur tricouche PEDOT/POE-PTHF dessus. Une résine photosensible (SPR 220 7.0) a ensuite été déposée par enduction centrifuge sur le RIP, avec une épaisseur de 17 μm , utilisée comme masque lors de la gravure. Un plasma O_2/CF_4 , à une puissance de 300 W et une pression de 200 mTorr, a été utilisé pour graver l'actionneur d'épaisseur 12 μm . Un maximum de vitesse de gravure a été obtenu pour un mélange contenant 90 % de O_2 . Après gravure, les actionneurs, de dimensions $900 \times 300 \times 12 \mu m^3$, ont présenté des parois latérales verticales. Une déformation de 1,1 % (2 V) a été observée lors des caractérisations mécaniques de l'actionneur. Par ailleurs, cette équipe a montré la possibilité de graver des polymères insaturés, tels que le PEDOT qui est un système aromatique habituellement dur à graver par plasma, grâce à l'ajout de POE au sein de la structure. En effet, l'ajout de POE dans la matrice permet de générer des radicaux libres d'oxygène au sein même du matériau, conduisant à son « auto-gravure » [97].

Gravure humide

La gravure humide consiste en une attaque chimique du matériau en solution aqueuse. Cette technique est peu utilisée dans la gravure des PCE par rapport aux deux autres techniques. En effet, celle-ci est isotropique, ce qui engendre des gravures latérales dans les zones protégées. La vitesse de gravure dépend de la concentration de la solution et des impuretés, et elle est peu sélective. Cette technique a pu être utilisée par Taccola *et al.* [98] pour l'élaboration de micro-actionneurs bicouches PEDOT:PSS/SU-8² fonctionnant en solution. Les auteurs ont déposé par enduction centrifuge du PDMS sur une plaquette de silicium, puis du PEDOT:PSS, également par enduction centrifuge. Avant le dépôt de la SU-8, l'échantillon a ensuite été immergé dans une solution de NaCl afin de favoriser l'échange des ions entre les protons H^+ et les cations Na^+ . Puis l'échantillon a été rincé dans de l'eau déionisée (ED), séché, déshydraté sur une plaque chauffante à 100 °C, et exposé à un plasma d'air (60 s, 5 W). Après le dépôt de la SU-8 par enduction centrifuge sur le film, le PEDOT:PSS a été gravé chimiquement dans une solution d'hypochlorite de sodium dans de l'eau (2 % vol:vol) pendant 10 s, suivit d'un rinçage à l'ED puis à l'isopropanol (IPA) et à l'ED. Ensuite, une couche de support de PVA a été déposée goutte à goutte sur l'échantillon et séché toute la nuit. Les micro-actionneurs ont ensuite été pelés du support, puis de l'or a été déposé à la base de l'actionneur pour assurer le signal électrique. Le PVA a été solubilisé dans l'ED pour libérer les micro-actionneurs de différentes longueurs (750 à 2250 μm), largeur 150 μm et

² Résine photosensible négative Microchem : les parties exposées à la lumière UV se réticulent ; les parties non exposées se solubilisent.

d'épaisseur de 220 nm pour le PEDOT:PSS et 340 nm pour la SU-8. Les auteurs n'ont pas observé de changement de comportement électrochimique par rapport à des nano-films de PEDOT:PSS non traités. Des déplacements de 300 à 760 μm ont été observés pendant l'oxydation, et de 400 à 1760 μm pendant la réduction, selon la longueur.

Autres techniques

Khaldi *et al.* [54] ont présenté deux méthodes de structuration des PCE : l'impression par microcontact (μCP) et l'impression par seringue. Ces techniques ont été utilisées pour l'élaboration d'actionneurs tricouches PEDOT/NBR-POE fonctionnant à l'air. En μCP , les interactions entre la solution oxydante, le tampon et le substrat sont très importantes car elles définissent la résolution des motifs. Pour transférer la solution oxydante d'un substrat temporaire (sur lequel la solution oxydante a été appliquée par enduction centrifuge) au tampon, l'affinité de la solution oxydante pour le substrat temporaire doit être inférieure à son affinité pour le tampon (Figure 13a 1-2.).

Les auteurs ont utilisé un tampon de PDMS traité au plasma O_2 . Des motifs carrés ont été créés sur le tampon, qui a ensuite été pressé contre la solution oxydante. Dans la deuxième étape du processus (Figure 13a 3-4.), l'affinité de la solution pour le substrat cible devrait être encore plus grande que son affinité pour le tampon de PDMS. Les mesures d'angle de contact θ de la solution oxydante ont montré que l'affinité de la solution pour le verre est inférieure à celle du PDMS traité au plasma, qui à son tour est inférieure à son affinité pour le substrat cible de PVDF ou de PVA ($\theta_{\text{verre}} > \theta_{\text{PDMS}} > \theta_{\text{PVA}}$). Le tampon imprégné de solution oxydante a été pressé contre le substrat, puis le film de PEDOT a été formé par polymérisation en phase vapeur (Figure 13b). Les auteurs ont pu reproduire des motifs différents avec des tailles comprises entre 100 et 500 μm et une distance minimale d'espacement de 50 μm sur des substrats en PVA et PVDF.

L'avantage du μCP est qu'une couche complète d'une architecture complexe a pu être modelée en une seule étape. Mais cette technique n'a pas été compatible avec le NBR-POE, dû à une affinité insuffisante (angle de contact $\theta > 60^\circ$) entre la solution oxydante et la membrane NBR-POE, comparé à l'affinité avec le tampon de PDMS traité au plasma O_2 ($\theta < 40^\circ$) [54]. Ceci signifie que le processus déplace le liquide du substrat. Le traitement au plasma O_2 a permis de diminuer l'angle de contact, mais d'autres problèmes sont apparus, comme l'infiltration de la solution oxydante, qui a fait gonfler la membrane. Pour cette technique, une autre membrane PSE devrait alors être développée.

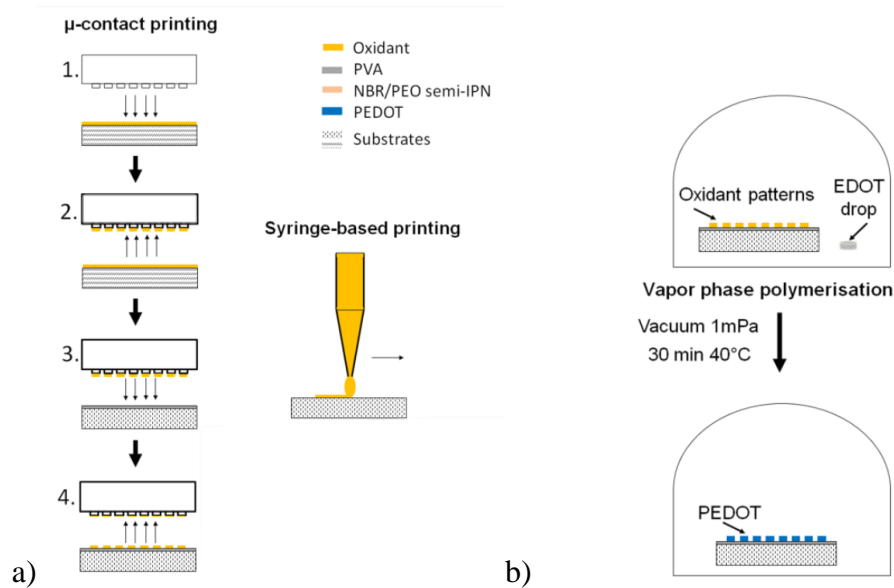


Figure 13: Structuration du PEDOT par impression par microcontact et par seringue, adapté avec permission de [54] © 2018, American Chemical Society. Les motifs d'une solution oxydante sont déposés a) soit par μ CP (1. Le tampon de PDMS est pressé contre la solution oxydante, 2. La solution oxydante est sur les motifs du tampon, 3. Le tampon imprégné de la solution oxydante est pressé contre un substrat de PVA ou PVDF, 4. Le tampon est enlevé et les motifs de la solution oxydante sont transférés sur le substrat) ; soit par seringue directement sur un substrat de verre. b) Le film de PEDOT est synthétisé par polymérisation en phase vapeur.

Pour l'impression par seringue, une interaction différente entre la solution oxydante et le substrat est nécessaire. Pour éviter que la solution ne se répande sur le substrat, mais qu'elle conserve plutôt la forme du motif imprimé, l'affinité de la solution avec les substrats doit être relativement faible ($\theta > 50^\circ$). Le verre et le NBR-POE sont compatibles avec cette technique, permettant la fabrication d'actionneurs tricouches structurés. La solution oxydante a été déposée directement sur le substrat selon le motif désiré, suivi d'une polymérisation en phase vapeur (Figure 13) [54]. La couche de NBR-POE a ensuite été déposée par enduction centrifuge, et la seconde couche de PEDOT est déposée de la même manière que la première. Des actionneurs tricouches fonctionnant à l'air ont ainsi pu être fabriqués. Cependant, la résolution dépend de la taille de l'aiguille, de la viscosité de la solution, de l'interaction de la solution oxydante entre l'aiguille et le substrat, de la distance entre l'aiguille et le substrat, et de l'étalement du matériau sur le substrat.

L'impression à jet d'encre a également été utilisée pour la mise en forme de PCE. Le PEDOT:PSS, solution disponible commercialement, est le principal PCE à être utilisé en impression à jet d'encre [99], [100]. Cette technique dépend des propriétés rhéologiques des PCE, qui sont généralement peu solubles et peu miscibles [101]. Il serait alors difficile de les rendre liquides comme une encre, et l'impression ne serait pas possible.

5.2.2 Méthodes de libération des micro-actionneurs

Pour fonctionner, les actionneurs nécessitent d'être en partie libres pour accomplir la fonction mécanique. En effet, le mode de fonctionnement de ce type d'actionneurs par gonflement du PCE (Figure 5) serait limité si les couches adhéraient par une face sur un substrat. Plusieurs méthodes ont été proposées :

Par couche sacrificielle

Cette technique consiste à libérer les structures mécaniques qui ont été envisagées en sous-gravant une autre couche mince sous-jacente (Figure 14a). Cette méthode est largement utilisée en micro-usinage [102]. Dans le domaine des actionneurs à base de PCE, la couche sacrificielle a été utilisée dans l'élaboration de micro-actionneurs, notamment par Jager *et al.* qui ont utilisé une couche sacrificielle de titane (Ti) pour l'élaboration de micro-actionneurs bicouche PPy/Au fonctionnant en solution [76], et Maziz *et al.* qui ont utilisé le PVA pour l'élaboration de micro-actionneurs tricouches PEDOT/NBR-POE fonctionnant à l'air [103]. Cependant, cette méthode dépend de la compatibilité du solvant avec le PCE : par exemple le PEDOT:PSS étant hygroscopique, le PVA qui se solubilise dans l'eau ne peut être utilisé.

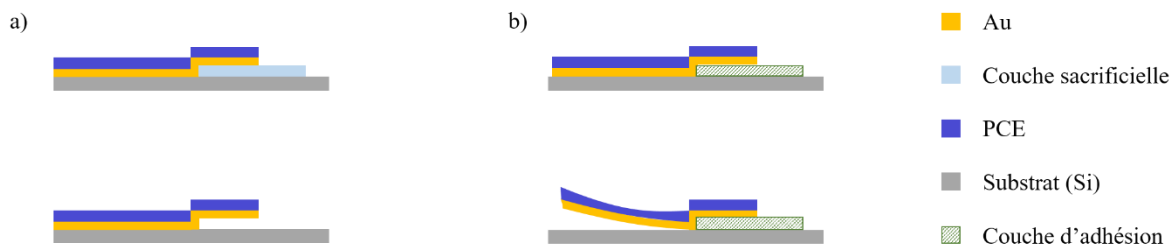


Figure 14: Méthodes de libération des actionneurs: a) par couche sacrificielle et b) par adhésion différentielle.

Par adhésion différentielle

Cette méthode est basée sur la faible adhésion entre le silicium et l'or. Une couche de chrome ou de titane est mise en forme sur le substrat de silicium, créant des zones adhésives et d'autres non adhésives (pas de Cr ou de Ti). De l'or est ensuite déposé sur toute la surface, puis l'actionneur est mis en forme de façon à ce qu'une petite partie soit en contact avec la zone adhésive et le reste en contact avec la zone non adhésive. La tension générée par le film de PCE lors de son activation permet d'obtenir la libération finale (Figure 14b). Cette technique permet d'éliminer le besoin de protéger les différentes couches du dispositif de l'attaque chimique, utilisée par la méthode précédente qui pourrait le dégrader [104]. Elle est principalement utilisée pour la libération d'actionneurs bicouches fonctionnant en solution Au/PCE [85], [105], [106]. Cependant, l'adhésion différentielle n'est pas adaptée pour un actionnement symétrique, dans ce cas l'actionneur ne peut bouger que dans une direction.

Gravure profonde du silicium

Une autre méthode de libération des actionneurs est la gravure profonde en face arrière de la plaquette de silicium. Smela *et al.* [55] ont utilisé cette technique pour la libération de micro-actionneurs bicouches Au/PPy fonctionnant en solution. Sur une plaquette de silicium de 400 μm d'épaisseur, ils ont déposé une couche d'aluminium (Al) mise en forme sur le dessus de la plaque pour les marques d'alignement et sur le dessous de la plaquette (plaquette retournée) pour amincir localement la plaquette silicium (Figure 15a). Le silicium non protégé a ensuite été aminci à 20 μm d'épaisseur sur le dessous de la plaquette (Figure 15b). Cette gravure du silicium a été réalisée par RIE avec un mélange de gaz de (10 sccm)³ CHF₃ / (100 sccm) SF₆ /

³ sccm = standard cubic centimeters per minute, est une unité physique de débit massique d'un fluide, typiquement un gaz.

(10 sccm) O₂ à une puissance de 250 W et une pression de 150 mTorr. Cette recette leur a permis d'obtenir des vitesses de gravure de 2 à 4 μm.min⁻¹. L'Al a ensuite été éliminé avant de déposer une couche d'oxyde de silicium (SiO₂), servant d'isolateur et de barrière de fin d'attaque lors de la gravure finale de la plaquette (Figure 15d). Après synthèse et mise en forme de l'actionneur Au/PPy, la plaquette de silicium a été gravée par RIE (30 sccm O₂, pression de 40 mTorr, puissance 350 W), et la couche barrière de SiO₂ a été éliminée par gravure humide dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) (Figure 15i). Cette dernière solution a créé des contractions irréversibles du film de PPy, de sorte que l'actionneur bicouche n'était plus complètement plat.

Les auteurs [55] ont montré qu'un actionneur bicouche, fonctionnant en solution aqueuse pouvait déplacer un morceau de silicium de masse 0,44 mg fixé au bout de la micro-poutre. Cette méthode reste cependant lourde à mettre en place par rapport à la méthode présentée ensuite, et l'utilisation de nombreux solvants augmente le risque d'affecter les propriétés du PCE.

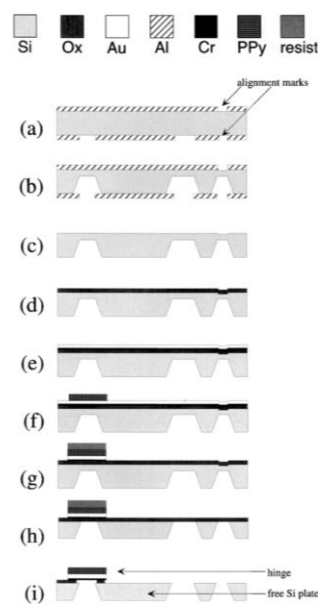


Figure 15: a) Elaboration d'actionneurs bicouche Au/PPy fonctionnant en solution pour soulever et positionner des plaques de silicium. [55] ©1995 IEEE. (a) Dépôt et masquage de gravure du motif pour la RIE. (b) Gravure RIE pour amincir le silicium non protégé sur de la plaque et créer des marques d'alignement. (c) Suppression du masque. (d) Dépôt de SiO₂ sur le dessus de la plaque. (e) Dépôt de Cr et d'Au. (f) Dépôt et gravure du PPy. (g) Mise en forme Au et Cr. (h) Gravure du silicium. (i) Gravure de la couche de SiO₂ dans le HF.

La gravure de la plaquette de silicium pour la libération des actionneurs tricouches fonctionnant à l'air a dernièrement été employée par Rohtlaid *et al.* à l'IEMN [107], [108]. Les micro-actionneurs ont été fabriqués couche par couche sur une plaquette de silicium d'épaisseur 150 μm. La gravure en phase vapeur par le difluorure de xénon (XeF₂) a été utilisée pour éliminer le silicium sur lequel des micro-puces souples, intégrant des actionneurs polymères fonctionnant dans l'air, avaient été fabriquées. Les micro-actionneurs ont présenté une déformation maximale de 0,46 % à 3 V et 0,1 Hz, montrant la compatibilité de cette méthode avec l'actionneur tricouche de type (PEDOT:PSS-POE)/(NBR-POE)/(PEDOT:PSS-POE).

La possibilité de graver le silicium par le difluorure de Xenon (XeF₂), à température ambiante sans enrichissement du plasma, a été montré par Winters *et al.* en 1979 [109]. Ils ont indiqué

qu'il était possible de graver en XeF_2 le silicium à température ambiante sans radiation externe. Ils ont observé que le XeF_2 ne gravait pas le SiO_2 , Si_3N_4 et du SiC , mais que le SiO_2 , Si_3N_4 et du SiC n'ont pu être gravés qu'en présence d'un bombardement d'électrons ou d'ions. Par ailleurs, les expériences de Chang *et al.* [110] ont montré la grande sélectivité du XeF_2 (1000:1) pour la gravure d'une plaquette de Si ((1.0.0) de type n dopée au phosphore) par rapport aux matériaux suivants : SiO_2 , résines photosensibles OCG 825 35S et AZ 5214 (Hoechst-Celanese), cuivre, aluminium, or, alliages titane-nickel, à l'acrylique, et à plusieurs polyamides. Cette méthode est alors compatible avec de nombreux matériaux, permettant son utilisation dans les procédés de fabrication d'actionneurs à base de PCE.

5.2.3 Connexions électriques

La réalisation de connexions électriques nécessaires au fonctionnement des micro-actionneurs constitue toujours une étape assez contraignante et délicate à réaliser. L'intégration d'actionneurs en microsystèmes implique de déporter les électrodes, souvent en or. Dans le cas des structures bicouches, une seule électrode en or est nécessaire, l'autre étant la CE placée dans la solution électrolytique (Figure 5b), ce qui a relativement facilement été réalisé par Jager *et al.* [76]. La difficulté est lorsque l'on souhaite travailler dans l'air, avec des structures tricouches. Il va alors falloir activer les deux couches de PCE, et donc déporter non plus une électrode d'or mais deux. Généralement, des contacts macroscopiques, peu adaptés à ces échelles, sont manuellement appliqués aux dispositifs [111]. Par conséquent, des connexions plus adaptées réalisées par des technologies de la microélectronique et déportées des micro-actionneurs sont nécessaires. Un concept d'élaboration des micro-actionneurs avec des connexions électriques intégrées sur une seule face a été proposé par A. Maziz, et repose sur un empilement couche par couche sur un substrat de silicium (Figure 16) [103].

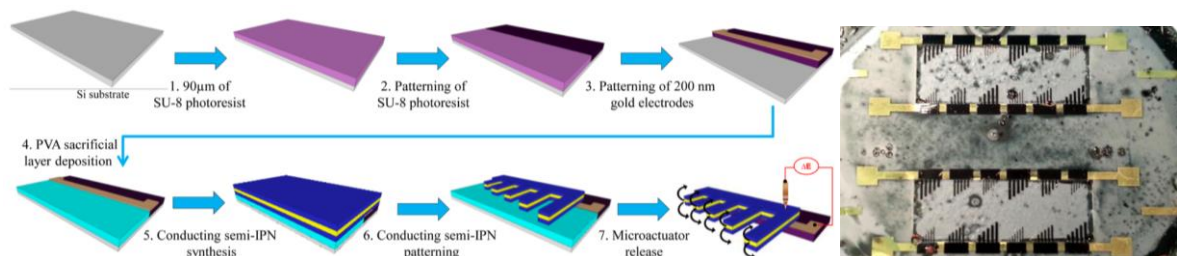


Figure 16: Elaboration de micro-actionneurs tricouches fonctionnant à l'air avec connexions électriques par empilement couche par couche sur plaquette de silicium [103] 1) Dépôt de résine négative SU-8. 2) Photolithographie. 3) Structuration des électrodes d'or. 4) Dépôt couche sacrificielle. 5) Synthèse de l'actionneur tricouche. 6) Structuration. 7) Libération des micro-actionneurs.

Les électrodes d'or ont été déposées et structurées par photolithographie sur la résine négative SU-8. Après dépôt d'une couche sacrificielle de PVA, l'actionneur tricouche PEDOT/NBR-POE, synthétisé par polymérisation en phase vapeur directement sur le PVA, a été structuré par photolithographie et RIE, puis les micro-actionneurs ont été relâchés par dissolution du PVA. Une pointe en or micromécanique a été placée sur le dessus de la tricouche pour réaliser la deuxième connexion électrique. Les micro-actionneurs fonctionnant à l'air ainsi obtenus, de dimensions ($L \times w \times h$) $650 \times 100 \times 10 \mu\text{m}^3$, ont présenté des déformations de 0,13 % sous une tension de 4 V et une fréquence de 0,2 Hz.

En 2018, l'équipe de l'Université de Linköping (Suède) a développé une méthode de fabrication de micro-actionneurs fonctionnant à l'air, utilisant des techniques de photolithographie et de gravure humide, en modifiant la configuration de l'actionneur [106].

Au lieu d'utiliser une structure « sandwich », les auteurs ont préféré une configuration en « parallèle », où le PSE recouvre deux motifs de polymère conducteur (PPy) parallèles. De plus, le PSE a été rendu photosensible, permettant une mise en forme par photolithographie. Ce nouveau PSE a été synthétisé à partir des monomère de bisphénol A éthoxylate diméthacrylate et de poly(éthylène glycol)méthyl étherméthacrylate par photopolymérisation et en présence de solution électrolytique (perchlorate de sodium dans du carbonate de propylène). Ces micro-actionneurs ont été réalisés par synthèse électrochimique de PPy sur une plaquette de silicium recouverte d'une couche de chrome et d'or (Cr/Au) (Figure 17). Le gel PSE a ensuite été micro-structuré localement sur la couche de PPy en utilisant la photolithographie, résultant en un actionneur bicouche. Finalement, la couche de Cr/Au a été éliminée par gravure humide pour libérer les micro-actionneurs.

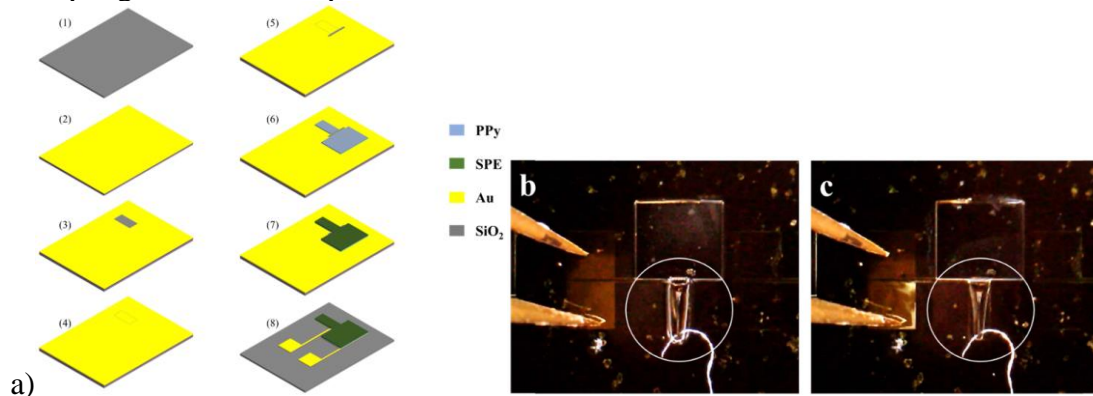


Figure 17: a) Elaboration de micro-actionneurs bicouches fonctionnant à l'air avec une configuration en parallèle [106] © 2018 IOP Publishing Ltd : 2) Dépôt de Cr/Au sur plaquette de silicium. 3) Gravure d'une fenêtre de Cr/Au pour adhésion différentielle. 4) Dépôt d'or. 5) Gravure d'un espaceur. 6) Synthèse du PPy. 7) Photolithographie du gel PSE. 8) Gravure de la couche Cr/Au. b) Micro-actionneur à plat. c) Micro-actionneur se pliant.

Après fabrication, les actionneurs n'ont pas présenté de déformation. Les auteurs ont attribué cet effet à l'utilisation du solvant de développement durant le procédé qui aurait éliminé la plupart des ions dans le gel PSE. Afin de réintroduire les ions, une goutte de solution électrolytique a alors été déposée sur le PSE pendant 5 min. Comme le gel peut se gonfler dans le liquide électrolyte, ajouter une goutte peut potentiellement conduire à une délamination entre le PSE et les couches inférieures. Suite à la réintroduction des ions dans le gel éthoxylate diméthacrylate, de faibles déformations lentes et irréversibles ont été observées.

En 2019 Rohtlaid *et al.* [107], [108] ont développé un procédé de micro-fabrication comprenant l'intégration de contacts électriques inférieurs et supérieurs sur les couches de PCE et en les déportant sans aucune manipulation manuelle durant le procédé. Ce procédé repose sur un empilement couche par couche sur un substrat de silicium.

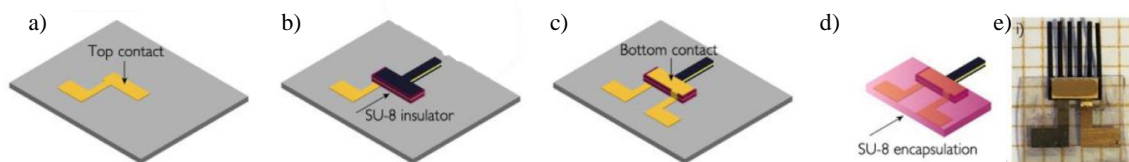


Figure 18: Elaboration de micro-actionneurs fonctionnant à l'air sans manipulation manuelle et intégrant les contacts électriques inférieurs et supérieurs : a) Dépôt contact électrique supérieur. b) Mise en forme du tricouche et une fine couche d'isolateur dessus. c) Dépôt contact électrique inférieur. d) Encapsulation et libération. e) Micro-actionneur après fabrication ($2900 \times 250 \times 23 \mu\text{m}^3$) [107], [108].

Le premier contact électrique a été déposé par simple photolithographie et dépôt d'or par évaporation thermique, l'actionneur tricouche PEDOT:PSS-POE/NBR-POE a été déposé couche par couche et mis en forme par RIE (Figure 18). Après dépôt d'un isolateur électrique sur l'actionneur, le second contact électrique est structuré par photolithographie et gravure par faisceau d'ions (IBE : ion beam etching). Les connexions ont été encapsulées et les dispositifs ont été complètement libérés par gravure en phase vapeur au XeF₂ de la plaquette de silicium. Les ions ont été insérés par immersion dans le liquide ionique EMITFSI pendant 72 h. Les micro-actionneurs de dimensions 2900 × 250 × 23 μm³ ont présenté une déformation maximale de 0,46 % et une force bloquante de 105 μN à 3 V et 0,1 Hz. De plus, pour la première fois sur des microstructures à base de PEDOT:PSS entièrement intégrés, un signal électrique maximal de 0,17 mV a été détecté lorsqu'une déformation de 0,31 % est appliquée : le fonctionnement en mode capteur a été mis en évidence.

6 Etat de l'art des micromanipulateurs souples

Comme présenté plus haut, les actionneurs à base de PCE peuvent fonctionner aussi bien en solution qu'à l'air, et peuvent être miniaturisés, intégrés et se présentent comme de bons candidats pour une micromanipulation douce.

Afin de se rendre compte de ce qui a été développé dans le domaine des manipulateurs souples, cette section présente un historique, des premiers dispositifs qui ont pu être développés avec des moteurs externes, jusqu'aux micromanipulateurs à base de PCE.

6.1 Historique des manipulateurs souples

Une grande variété de manipulateurs souples pouvant être utilisés en tant qu'actionneurs intelligents, ou capteurs, ont été développés ces dernières années [112], [113].

Les modèles de pinces vont des pinces à deux doigts jusqu'aux mains anthropomorphes avec doigts et paume articulés. Les chercheurs ont étudié la préhension souple par actionnement de nombreuses manières différentes. Les manipulateurs peuvent être classés en plusieurs technologies : par actionnement, par rigidité contrôlée et par adhérence contrôlée [112]. Nous nous intéressons ici aux technologies par actionnement et quelques exemples sont présentés. Les manipulateurs piézoélectriques [114], [115] et les systèmes électrostatiques [116] ne sont pas examinés ici en raison de leur grande rigidité.

6.1.1 Structure passive avec moteur externe

La préhension peut être obtenue par des structures flexibles qui sont déplacées par des moteurs électromagnétiques externes et s'adaptent passivement à la forme de l'objet. La principale caractéristique de cette méthode réside dans l'absence d'éléments actifs à l'intérieur de la structure de préhension en contact avec l'objet. On peut distinguer deux grands types de pinces souples à moteur externe. Le premier, appelé déformation par contact, repose sur le contact avec l'objet pour déclencher la déformation de la structure de la pince, qui se traduit par la préhension. Un exemple représentatif de ces structures passives est le Fin Ray, qui s'inspire de la déformation des nageoires des poissons. Lorsque la structure (en polyuréthane thermoplastique) touche un objet, elle se plie, se conformant à la surface, s'agrippant en

réponse aux forces de réaction. Cet effet Fin Ray® a été découvert par le biologiste Leif Kniese alors qu'il pêchait [117]. Les pinces basées sur cette méthode sont actionnées par des servomoteurs externes qui assurent la rotation ou les mouvements parallèles des pièces de préhension (Figure 19b). Le second type consiste en des pinces actionnées par un tendon, dont l'actionnement est transmis par des câbles encastrés dans la structure. Traditionnellement, les pinces utilisant cette méthode d'actionnement étaient constituées de liens rigides, d'articulations et de ressorts. Les premières ont été développées en 1978 par Hirose *et al.* [118] (Figure 19a). Ces systèmes, inspirés du déplacement des serpents, effectuent des mouvements sinueux actifs et souples au moyen de groupes d'actionneurs et de capteurs installés le long des pinces. En 2009, une nouvelle approche utilise des charnières faites de matériaux élastiques, dans lesquelles sont intégrés des composants actionneurs et capteurs [119]. Puis en 2016, Xu *et al.* [120] ont développé une main anthropomorphe qui imite fidèlement la géométrie des os et le placement des muscles et des tendons (Figure 19c).

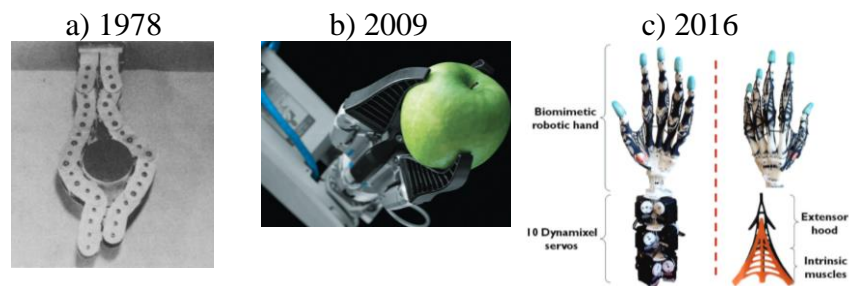


Figure 19: Manipulateurs à base de structures passives avec moteur externe : a) 1978 : liens rigides, articulations et ressorts [118] © 1978 Published by Elsevier Ltd, b) 2009 : micromanipulateur Fin Ray [121], c) 2016 : main anthropomorphe ©2016 IEEE, reproduit avec la permission de [120].

Tous ces travaux, dans le domaine de la robotique, proposent des systèmes à l'échelle de la main en raison de l'encombrement des servomoteurs.

6.1.2 Actionneurs en élastomère fluide

Les actionneurs pneumatiques souples (fluidic elastomer actuator, FEA) comptent parmi les technologies d'actionnement les plus répandues en robotique souple en raison de plusieurs avantages, notamment la facilité de fabrication, la robustesse et le faible coût des matériaux élastomères. L'actionnement est obtenu par la pression exercée par un fluide (liquide ou gaz) sur une chambre faite de matériaux hautement déformables. Les structures des FEA sont généralement asymétriques par la géométrie ou anisotropes par les matériaux, de sorte que le gonflement de la chambre est converti en une flexion de l'ensemble de l'actionneur. Au début des années 1990, les pinces souples pionnières ont été développées à l'aide de FEA. Suzumori *et al.* [122] ont développé un manipulateur à quatre doigts de 12 mm de diamètre, composés de trois chambres pneumatiques et pouvant se plier dans n'importe quelle direction. Les mouvements du manipulateur ont été détectés optiquement par l'utilisation d'une diode électroluminescente attachée à l'extrémité (Figure 20a). Les FEA ont été miniaturisés avec succès par plusieurs groupes, dont Paek *et al.* [123] qui ont développé une micro-tentacule faite d'un tube de PDMS de 100 µm de diamètre, assez petit pour s'enrouler autour d'une fourmi (Figure 20b). Les micro-tubes ont été directement connectés à des aiguilles de seringues émoussées pour un actionnement pneumatique. En 2019, Sinatra *et al.* [124] ont développé un manipulateur composé de 6 doigts reliés à une paume imprimée en 3D. Chaque actionneur (doigt) contient une matrice de silicone élastique mais résistante et une couche de nanofibres polymères souples limitant les contraintes. Ils peuvent être actionnés en utilisant une pression hydraulique très faible (1 à 6 psi, ou 6,9 à 41,4 kPa par rapport à l'air ambiant),

avec un système de contrôle permettant de contrôler précisément la pression. Une méduse a pu être saisie par ce système, puis relâchée sans blesser l'animal marin.

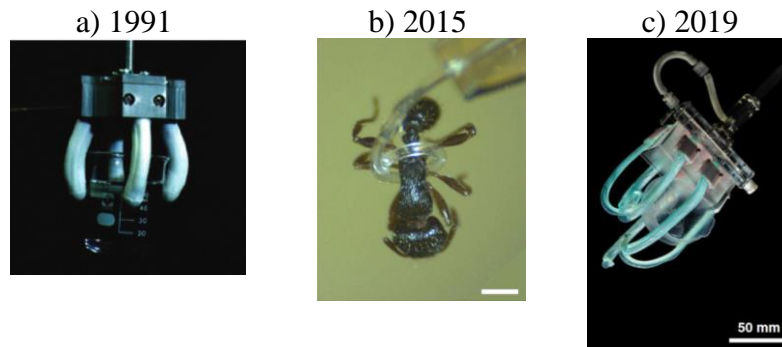


Figure 20: Manipulateurs à base de FEA : a) 1991 : main à quatre doigts de 12 mm de diamètre © 1991, IEEE, reproduit avec la permission de [122], b) 2015 : micro-tentacule de 100 μm de diamètre s'enroulant autour d'une fourmi [123], c) 2019 : manipulateur à 6 doigts (78 \times 45 mm) reliés par une paume, attrapant délicatement une méduse [124].

6.1.3 Matériaux à mémoire de forme

Certains polymères et alliages présentent un effet de mémoire de forme en réponse à un stimulus, souvent thermique, le matériau revient d'une forme déformée temporaire à une forme initiale. Les SMP (shape memory polymer) ont été peu utilisés comme éléments majeurs d'actionnement dans les manipulateurs souples. En 2013, Behl *et al.* [125] ont développé un manipulateur à quatre doigts composés de SMP bidirectionnel réversible. Le manipulateur a été capable d'attraper réversiblement une pièce de monnaie d'un centime d'euro en faisant varier la température (Figure 21). En 2016, Ge *et al.* [126] ont présenté un micromanipulateur imprimé en 3D, composé de doigts de quelques millimètres de long, capable d'attraper une vis. Parmi les SMA (shape memory alloy), utilisant le plus souvent l'alliage nickel-titane (Ni-Ti), Wongweerayoot *et al.* [127] ont développé un micromanipulateur s'ouvrant à l'application d'un courant et se refermant en coupant le courant (0,5 à 1,25 A, à 0,5 Hz). Le micromanipulateur a pu soulever une balle en plastique de masse 0,5 mg.

2013

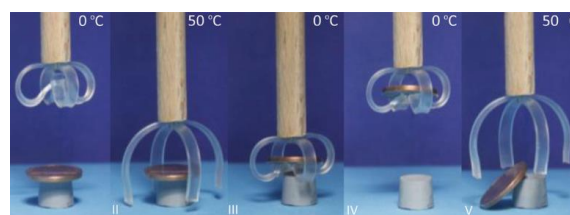


Figure 21: Manipulateurs à base de matériaux à mémoire de forme: 2013: SMP attrapant une pièce aux changements de température [125] © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

6.1.4 EAP électroniques

Elastomères diélectriques

L'utilisation d'élastomères diélectriques pour la préhension a d'abord été démontrée avec une configuration appelée structures d'énergie minimale en élastomère diélectrique auto-organisé [128]. Cette configuration consiste en un DEA (dielectric elastomer actuator) préétiré fixé à un cadre plat et flexible. Sans qu'aucune tension électrique ne soit appliquée, l'équilibre de l'ensemble de la structure se traduit par une forme pliée où la contrainte interne du DEA et le moment de flexion du cadre s'équilibrent. L'application d'une tension électrique (3 kV) libère la contrainte interne et déplie la structure de l'actionneur (Figure 22). Les doigts sont composés d'élastomère acrylique comme DEA et de polyimide et polychlorure de vinyl comme cadre.

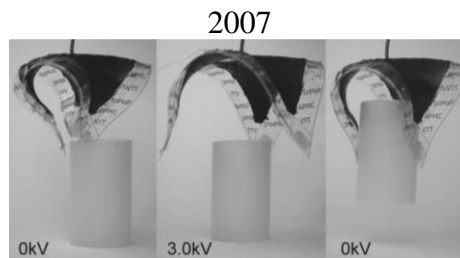


Figure 22: Manipulateur à base de DEA, fermé au repos et s'ouvrant à l'application d'une tension de 3 kV. Longueur d'un doigt : environ 41 mm. Reproduit de [129] avec la permission de AIP Publishing.

Matériaux à cristaux liquides

Les robots à préhension souples intelligents et réactifs à base de liquide cristallin ont été développés en explorant les propriétés de photo-alignement des matériaux à liquide cristallin, les réseaux à liquide cristallin (LCN) et les élastomères à liquide cristallin (LCE). Martella *et al.* [130] ont développé des micromanipulateurs sensibles à la chaleur mais aussi à la lumière, composés de LCN, montrant l'actionnement réversible à commande optique du pliage et du dépliage. Ces matériaux peuvent généralement être catégorisés selon leur température de transition vitreuse (T_g) et leurs propriétés mécaniques. Les LCE présentent une T_g en dessous de la température ambiante, alors que les LCN possèdent une plus haute T_g [131]. Les LCN et LCE hybrides peuvent généralement présenter spécifiquement des comportements de mémoire de forme en ajustant l'alignement des molécules et leur degré de réticulation, ce qui résulte en un changement de forme réversible après avoir appliqué des stimuli extérieurs, tels que la chaleur, la lumière, et l'humidité [130]. Si le laser est allumé, le micromanipulateur possède un alignement désorganisé des molécules conduisant au pliage du matériau, tandis que lorsque le laser est éteint, les molécules s'alignent et sont étendues, ce qui étend la structure et permet de relâcher un objet. Ils ont montré un fonctionnement du dispositif dans l'eau et à l'air, capable de saisir un micro-cube de dimensions $40 \times 40 \times 20 \mu\text{m}^3$ (Figure 23a). Wani *et al.* [132] ont également proposé un micromanipulateur souple à quatre ou huit bras répondant à la lumière, et présentant un changement de forme intelligente en ajustant le photo-alignement de l'orientation programmable des molécules au sein d'un LCN. Ils ont programmé un alignement étendu des molécules pour les quatre bras lorsque la lumière est éteinte, ou un pliage à 90° par l'alignement nématique⁴ des molécules lorsque la lumière est allumée (source à 460 nm) pour les huit bras des manipulateurs (Figure 23b). Ces manipulateurs présentent ainsi un actionnement photo-thermique.

⁴ Molécules possédant uniquement un ordre d'orientation

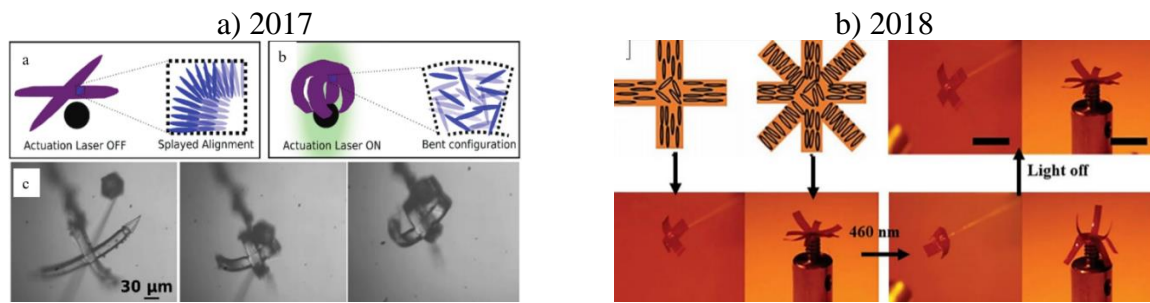


Figure 23: Manipulateurs à base de LCN: a) 2017: micro-main à 4 doigts attrapant un micro-cube ($40 \times 40 \times 20 \mu\text{m}^3$) [130] © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, b) 2018 : actionnement photo-thermique de 4 ou 8 bras d'un micromanipulateur à l'exposition d'une illumination de 460 nm (barre d'échelle 6 mm) [132] © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

6.1.5 EAP ioniques Hydrogels

Les hydrogels sont généralement synthétisés en combinant des groupes hydrophiles (amide, carboxyle, ...) et hydrophobes (méthyl, éthyle, propyle, ...) en un seul réseau de gel, qui démontre un point de transition critique fort, appelé température de solution critique inférieure ou LCST en anglais (Lower Critical Solution Temperature) [133]. A une température inférieure à la LCST, les propriétés hydrophobes sont dominantes, et l'eau est désorbée. A l'inverse, à une température supérieure à la LCST, les propriétés hydrophiles sont dominantes, et l'eau est absorbée [134]. L'hydrogel N-isopropylacrylamide (NIPAM) est l'un des plus importants hydrogels sensibles à la LCST [135]. Le premier manipulateur souple thermosensible à base de NIPAM a été proposé par Hu *et al.* en 1995 [136]. L'équipe a fabriqué deux bandes de bi-gels pouvant attraper et relâcher un objet par changement de température. La bande de polyacrylamide (PAAM)/NIPAM peut s'ouvrir à température ambiante et se fermer à 35°C réversiblement, grâce à l'absorption et la désorption de la couche de NIPAM thermosensible (Figure 24a). De plus, cette température proche de celle du corps humain, permet d'envisager l'utilisation de cet hydrogel dans des applications dans le domaine médical. Par la suite, Ma *et al.* [137] ont développé des manipulateurs souples composés d'oxyde de graphène (GO)-pNIPAM avec des bicouches de pNIPAM-poly(acide de méthylacrylique) (PMAA) qui répondent simultanément à la lumière proche-infrarouge, à la force ionique⁵ (IS : ionic strength) et au changement de température (Figure 24b).

⁵ Grandeur physique quantifiant les interactions entre les ions présents dans une solution : $IS = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ où C_i est la concentration molaire, et z_i est la charge de l'ion

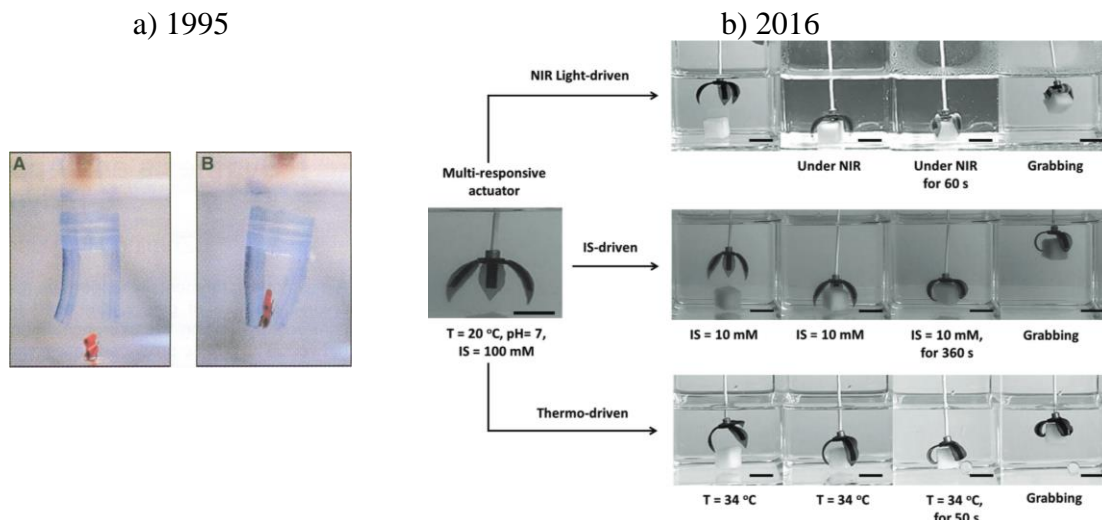


Figure 24: Manipulateurs à base d'hydrogels: a) 1995: main faites de deux bandes bigels PAAM/NIPAM (épaisseur PAAM 2.1 mm ; épaisseur NIPAM 1.5 mm). A : à 22 °C les doigts s'ouvrent ; B : à 35 °C les doigts se ferment et attrapent l'objet [136], b) 2016 : processus de saisie de l'actionneur sous les stimuli dans le proche infrarouge, sous IS et sous température (barre d'échelle 1 cm) [137], © 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Composés polymères-métal ioniques

Les composés polymères-métal ioniques (IPMC) consistent en une membrane de polymère gonflée en électrolyte entre deux couches métalliques. En 1998, Bar-Cohen *et al.* [138] ont développé un manipulateur à quatre doigts capable de soulever un objet d'une masse de 10,3 g (Figure 25). Le prototype de préhenseur a été monté sur une tige graphite/époxy de 5 mm de diamètre pour former un bras léger. La démonstration avait été réalisée à une fréquence de 0,1 Hz et une tension de 2 à 5 V. Les doigts du prototype, ouverts, avaient été approchés de l'objet à soulever, puis les doigts avaient été fermés pour attraper et soulever l'objet. Un jeu de deux cordes a été utilisé : l'une actionne le bras, l'autre corde est plus longue et est connectée directement au préhenseur qui est levé ou lâché en fonction du déplacement d'actionnement de la corde. Un avantage des IPMC est qu'ils peuvent être facilement miniaturisés. En 2008, Deole *et al.* [139] ont présenté un micromanipulateur composé de deux actionneurs IPMC de dimensions $5 \times 1 \times 0,2 \text{ mm}^3$, capable de saisir une bille métallique de 15 mg, ainsi qu'un objet flexible en hydrogel. Les deux doigts en IPMC étaient portés par une structure de soutien et ont ensuite été actionnés de façon à travailler en tandem. La pince a été attachée à un plus gros manipulateur qui déplaçait les doigts en IPMC à proximité de l'objet désiré. La pince s'ouvrait et se fermait en serrant un ressort. Elle possédait deux bras sur lesquels ont été déposés des électrodes métalliques pour actionner les doigts en IPMC. Jain *et al.* [140] ont étudié le comportement d'un micromanipulateur composé de trois doigts en IPMC de dimensions $40 \times 10 \times 0,2 \text{ mm}^3$ chacun, pouvant s'actionner en solution ou dans l'air.

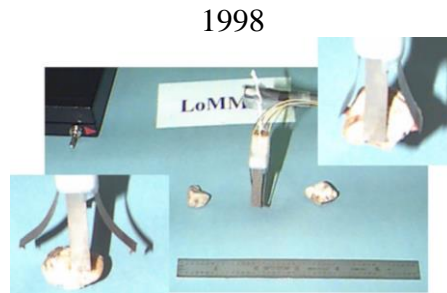


Figure 25: Manipulateurs à base de IPMC: 1998: manipulateur à 4 doigts saisissant un objet de 10,3 g [138].

Polymères conducteurs

L'utilisation des PCE pour le développement de micro-pince avait déjà été suggéré en 1991 par Baughman *et al.* [41]. Depuis, Jager *et al.* [141] ont développé un micromanipulateur fonctionnant dans un électrolyte pour la manipulation d'objets biologiques, tels que des cellules. Leurs micro-bras consistaient en un coude, un poignet et une main avec des doigts. Les joints ont été reliés mécaniquement par des éléments rigides en benzocyclobutène. Les articulations du poignet et du coude étaient constituées de deux micro-actionneurs bicouches PPy/Au ($100 \times 50 \mu\text{m}^2$), chacun étant placé symétriquement autour des fils électriques. La longueur totale du micro-bras était de $670 \mu\text{m}$, avec une largeur à la base de 170 ou $240 \mu\text{m}$. Le dispositif a été capable de porter et déplacer une bille en verre de $100 \mu\text{m}$ sur une distance de $270 \mu\text{m}$ (Figure 26a). Les contacts des actionneurs ont été réalisés par l'utilisation de pointes de sonde revêtues d'au. Les micro-actionneurs ont été contrôlés électrochimiquement par un potentiostat (AutoLab PGSTAT10) modifié, avec 5 électrodes de travail de plus, donnant un total de 6 électrodes de travail contrôlables individuellement, une contre électrode et une électrode de référence. Puis en 2006, Alici *et al.* [142], [143] ont présenté un micromanipulateur à deux doigts fonctionnant à l'air. Celui-ci était constitué d'une fibre de carbone, servant de lien rigide, fixée sur le dessus d'actionneurs tricouches PPy/PVDF contenant un électrolyte. Le doigt mesurait 1 mm de large et 10 mm de long (5 mm pour la partie actionneur et 5 mm pour la partie rigide). Le micromanipulateur, contrôlé par un potentiostat (eDAQ), a été capable de porter une bille de 6 mg (Figure 26b). Plus récemment (2019), Peng *et al.* [1] ont étudié le comportement d'un micromanipulateur fonctionnant à l'air composé de deux micro-actionneurs tricouches PEDOT/NBR-POE de dimensions $10 \times 4 \times 0,25 \text{ mm}^3$. L'un des actionneurs a été utilisé comme partie active (droite), tandis que l'autre a été utilisé comme capteur (gauche) (Figure 26c). Ils ont ainsi pu montrer la saisie d'une bille de $5,5 \text{ mm}$ de diamètre et de masse 95 mg en utilisant simultanément l'actionnement d'un doigt pour la saisie et le mode capteur de l'autre doigt. Le signal des deux doigts a pu être enregistré lors de la saisie et du relâchement de l'objet. Pour contrôler le système, une interface utilisateur, programmée en langage C, communique avec un module dsPIC⁶ (dspic33ep512mu810, Microchip), et se charge du traitement des données entre les périphériques. Lors de l'actionnement, le dsPIC contrôle une carte électronique, qui est basée sur un DAC8830 (Texas Instruments) et conçue pour générer un signal d'entrée pour piloter le doigt actif. La force de préhension peut être modifiée par rapport à la tension d'entrée dans une plage de $\pm 2,5 \text{ V}$. Ils ont également réalisé un micromanipulateur plus petit et de même configuration, de dimensions $4,2 \times 1,2 \text{ mm}^2 \times 29,6 \mu\text{m}$ [144]. En plus de contrôler le micromanipulateur par l'utilisation d'un clavier et d'une souris d'ordinateur, les auteurs ont inclus une interface homme-machine, appelée BCI (brain computer interface). Le système

⁶ Microcontrôleur programmable, qui peut contrôler le moteur, le traitement de signal, etc.

BCI identifie le niveau d'attention de l'utilisateur et le convertit en la tension de commande appropriée du doigt actif qui permet de contrôler le micromanipulateur.

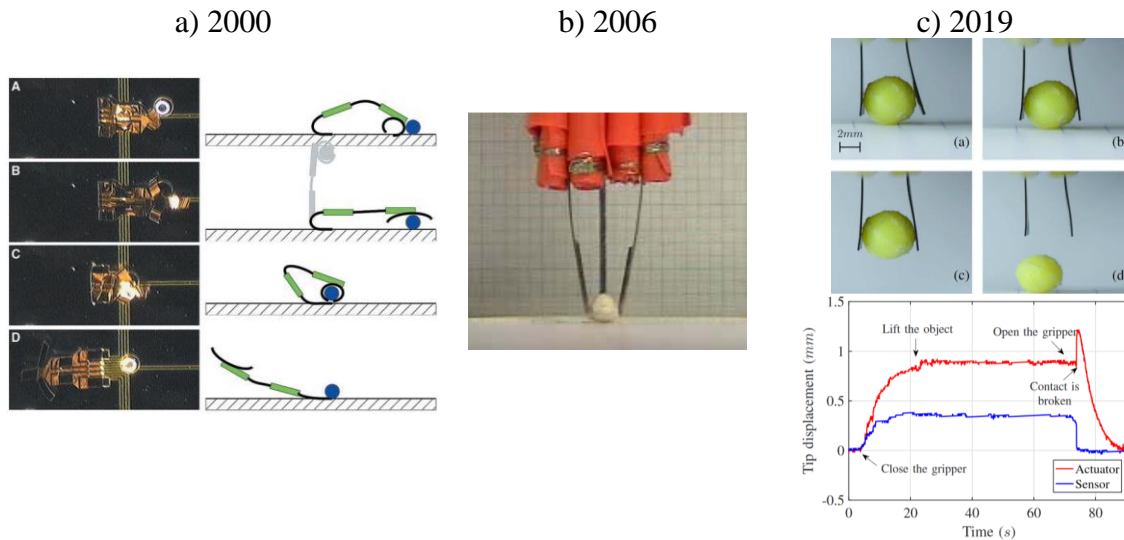


Figure 26: Manipulateurs à base de PCE: a) 2000: micro-bras ($670 \times 240 \mu\text{m}^2$) déplaçant une bille de verre dans un milieu électrolyte [141], b) 2006 : micromanipulateur ($5+5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 0,17 \text{ mm}$) fonctionnant à l'air et pouvant porter une bille de 6 mg © 2006, IEEE [142] , c) 2019 : micromanipulateur avec un doigt ($10 \times 4 \times 0,25 \text{ mm}^3$) actif.(actionneur) et un doigt passif (capteur) attrapant une bille de 5,5 mm de diamètre et de masse 95 mg, et signal de déplacement des deux doigts [1].

6.2 Bilan

Le développement des technologies de manipulateurs souples a commencé avec les pinces actionnées par tendon dans les années 1970, puis s'est développé dans les années 1990 avec des concepts, des matériaux et des méthodes améliorés. Parmi les nombreuses approches, celles qui utilisent des moteurs externes et des FEA sont les plus matures, de nombreux appareils ayant été présentés au cours des 30 dernières années. Cependant, les premiers nécessitent un moteur externe et sont donc encombrants, et les systèmes hydrauliques (FEA) peuvent représenter un risque en raison de la pression, ou d'une éventuelle fuite. Les années 2000 ont vu l'émergence des EAP et ont permis d'étendre les possibilités des domaines d'applications à la médecine biologique avec les EAP ioniques, fonctionnant à basse tension, tels que l'administration de médicaments [145], ou encore la chirurgie, moins invasive [146], [147]. Les technologies à base de PCE ne sont pas aussi matures que les précédentes technologies, il reste de nombreux défis à relever, notamment l'intégration des connexions électriques. Ils peuvent fonctionner aussi bien en solution qu'à l'air, et à basse tension, contrairement aux EAP électroniques. Leur structure tricouche monobloc permet d'éviter les problèmes de délamination qui peuvent survenir avec l'utilisation des IPMC. De plus, ils peuvent aussi bien être utilisés en tant qu'actionneur que capteur, ce qui permet de développer des micromanipulateurs capables de saisir un objet en ayant un potentiel retour d'effort.

7 Conclusion

Ce chapitre bibliographique a servi à établir le contexte dans lequel cette étude se fait, basé sur les objectifs du projet Micro-TIP, dont l'un est l'intégration de micro-actionneurs/capteurs à base d'EAP ionique dans une structure souple, en incluant les contacts électriques.

Les matériaux EAP ont été présentés, divisés en deux grandes catégories, les EAP électroniques fonctionnent grâce aux forces électrostatiques, tandis que les EAP ioniques fonctionnent grâce aux mouvements des ions, lors de l'application d'un champ électrique. Notre choix s'est orienté sur les EAP ioniques, et en particulier les PCE, fonctionnant à basse tension électrique, qui sont alors plus adaptés pour des applications dans le biomédical. Par ailleurs, la collaboration entre le LPPI et l'IEMN depuis une dizaine d'années a permis d'aboutir à des actionneurs à base de PCE de quelques dizaines de microns et de disposer d'actionneurs tricouches, capables de fonctionner à l'air, et adaptés aux étapes de micro-fabrication.

La réalisation de micro-dispositifs nécessite d'utiliser des techniques de micro-fabrication. Un état de l'art a alors été réalisé autour de la micro-fabrication d'actionneurs à base de PCE. Il s'avère que durant le procédé de fabrication, de nombreux de procédés développés ont eu recours à une manipulation manuelle pour une étape ou une autre. Or, si l'on souhaite faire de ces matériaux de réels micro-outils, il est important d'innover et de maîtriser les techniques de micro-fabrication, telles que la photolithographie et la gravure sèche, afin de permettre une fabrication en nombre de micro-dispositifs, sans aucune manipulation manuelle.

L'un des objectifs du projet Micro-TIP étant la réalisation d'un micromanipulateur, un état de l'art, le plus exhaustif possible, a été réalisé sur les micromanipulateurs souples. Les structures à base de PCE permettent d'associer actionnement et détection, et un fonctionnement du micromanipulateur aussi bien en solution qu'à l'air. Cependant, certains défis restent à relever, tels que l'intégration des connexions électriques déportées et adaptées à une structure souple, et le second est de taille puisqu'il s'agira aussi que cette intégration impacte le moins possible les capacités des micro-transducteurs.

Par conséquent, la suite de ce manuscrit sera consacrée aux actionneurs à base de PCE. Le chapitre suivant présentera une étude du fonctionnement de micro-actionneurs à base de PCE, avant de présenter le procédé d'intégration des micro-actionneurs, pour la réalisation des deux dispositifs du projet Micro-TIP (cf. Introduction générale).

- [1] C.-J. Peng *et al.*, “Electromechanical Model of a Conducting Polymer Transducer, Application to a Soft Gripper,” *IEEE Access*, vol. 7, pp. 155209–155218, 2019.
- [2] Y. Bar-Cohen, “Electroactive Polymers as Artificial Muscles: Capabilities, Potentials and Challenges,” in *Robotics 2000*, 2000, pp. 188–196.
- [3] T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, and R. H. Baughman, “Polymer artificial muscles,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 4, pp. 30–38, Apr. 2007.
- [4] K. C. Kao, “Electrets,” in *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier, 2004, pp. 283–326.
- [5] E. Fukada, “History and recent progress in piezoelectric polymers,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 47, no. 6, pp. 1277–1290, Nov. 2000.
- [6] H. Kawai, “The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride),” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 7, pp. 975–976, Jul. 1969.
- [7] Y. Bar-Cohen, “EAP from 1999 to 2020: highlights from chairing the EAPAD conference for 22 years,” in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) XXII*, 2020, p. 1.
- [8] L. Vinet and A. Zhedanov, “A ‘missing’ family of classical orthogonal polynomials,” *J. Phys. A Math. Theor.*, vol. 44, no. 8, p. 085201, Feb. 2011.
- [9] J. D. W. Madden *et al.*, “Artificial Muscle Technology: Physical Principles and Naval Prospects,” *IEEE J. Ocean. Eng.*, vol. 29, no. 3, pp. 706–728, Jul. 2004.
- [10] Cheng Huang *et al.*, “Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) based high performance electroactive polymers,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 11, no. 2, pp. 299–311, Apr. 2004.
- [11] R. D. Kornbluh, R. Pelrine, Q. Pei, S. Oh, and J. Joseph, “Ultrahigh strain response of field-actuated elastomeric polymers,” in *Smart Structures and Materials 2000: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2000, p. 51.
- [12] J. Su, J. S. Harrison, T. L. St. Clair, Y. Bar-Cohen, and S. Leary, “Electrostrictive Graff Elastomers and Applications,” *MRS Proc.*, vol. 600, p. 131, Feb. 1999.
- [13] W. Lehmann *et al.*, “Giant lateral electrostriction in ferroelectric liquid-crystalline elastomers,” *Nature*, vol. 410, no. 6827, pp. 447–450, Mar. 2001.
- [14] M. Shahinpoor and K. J. Kim, “Ionic polymer–metal composites: IV. Industrial and medical applications,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 14, no. 1, pp. 197–214, Feb. 2005.
- [15] J. D. Madden, P. G. Madden, and I. W. Hunter, “Conducting polymer actuators as engineering materials,” in *Proc. SPIE 4695, Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2002, vol. 4695, pp. 176–190.
- [16] R. H. Baughman, “Carbon Nanotube Actuators,” *Science (80-.)*, vol. 284, no. 5418, pp. 1340–1344, May 1999.
- [17] P. Calvert, “Polymer Gel Actuators: Fundamentals,” in *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009, pp. 7–41.
- [18] T. Shiga, Y. Hirose, A. Okada, and T. Kurauchi, “Bending of poly(vinyl alcohol)–poly(sodium acrylate) composite hydrogel in electric fields,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 249–253, Jan. 1992.
- [19] S. Liang, J. Xu, L. Weng, L. Zhang, X. Guo, and X. Zhang, “Electrically induced linear locomotion of polymer gel in air,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 45, no. 10, pp. 1187–1197, May 2007.
- [20] R. Tiwari and K. J. Kim, “IPMC as a mechanoelectric energy harvester: tailored properties,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 22, no. 1, p. 015017, Jan. 2013.
- [21] K. Krishen, “Space applications for ionic polymer-metal composite sensors, actuators, and artificial muscles,” *Acta Astronaut.*, vol. 64, no. 11–12, pp. 1160–1166, Jun. 2009.
- [22] K. J. Kim and S. Tadokoro, Eds., *Electroactive Polymers for Robotic Applications*. London: Springer London, 2007.
- [23] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, and J. R. Reynolds, “Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films,” *Adv. Mater.*, vol. 8, no. 10, pp. 808–811, Oct. 1996.
- [24] C. Meis, R. Montazami, and N. Hashemi, “Ionic electroactive polymer actuators as active microfluidic mixers,” *Anal. Methods*, vol. 7, no. 24, pp. 10217–10223, 2015.
- [25] H. Palza, P. Zapata, and C. Angulo-Pineda, “Electroactive Smart Polymers for Biomedical Applications,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 2, p. 277, Jan. 2019.
- [26] F. Carpi and E. Smela, *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [27] C. K. Chiang *et al.*, “Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, Oct. 1977.
- [28] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x,” *J. Chem. Soc. Chem.*

- Commun.*, no. 16, p. 578, 1977.
- [29] J. Tsukamoto, A. Takahashi, and K. Kawasaki, "Structure and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding a Conductivity of 10⁵ S/cm," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. Part 1, No. 1, pp. 125–130, Jan. 1990.
- [30] J. Tsukamoto, "Recent advances in highly conductive polyacetylene," *Adv. Phys.*, vol. 41, no. 6, pp. 509–546, Dec. 1992.
- [31] S. Roth, "Solitons in polyacetylene," in *Field Theoretical Tools for Polymer and Particle Physics*, Springer Berlin Heidelberg, 1979, pp. 240–256.
- [32] H. J. Ahonen, J. Lukkari, and J. Kankare, "n- and p-Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Two Electronically Conducting States of the Polymer," *Macromolecules*, vol. 33, no. 18, pp. 6787–6793, Sep. 2000.
- [33] V. Ruiz, Á. Colina, A. Heras, and J. López-Palacios, "Study of electrochemical stability of conducting polymers by bidimensional spectroelectrochemistry: p- and n-doping of poly(4,4'-bis(butylthio)-2,2'-bithiophene) films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 12, pp. 3117–3123, Dec. 2006.
- [34] J. L. Bredas, B. Themans, J. M. Andre, R. R. Chance, and R. Silbey, "The role of mobile organic radicals and ions (solitons, polarons and bipolarons) in the transport properties of doped conjugated polymers," *Synth. Met.*, vol. 9, no. 2, pp. 265–274, Apr. 1984.
- [35] I. Zozoulenko, A. Singh, S. K. Singh, V. Gueskine, X. Crispin, and M. Berggren, "Polarons, Bipolarons, And Absorption Spectroscopy of PEDOT," *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 83–94, Jan. 2019.
- [36] L. M. Cowen, J. Atoyo, M. J. Carnie, D. Baran, and B. C. Schroeder, "Review—Organic Materials for Thermoelectric Energy Generation," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. N3080–N3088, 2017.
- [37] A. K. Bakhshi and P. Rattan, "Electrically conducting polymers: An emerging technology," *Curr. Sci.*, 1997.
- [38] D. J. Walton, "Electrically conducting polymers," *Mater. Des.*, vol. 11, no. 3, pp. 142–152, Jun. 1990.
- [39] J. Stejskal, "Colloidal dispersions of conducting polymers," *J. Polym. Mater.*, 2001.
- [40] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 481–494, Apr. 2000.
- [41] R. H. Baughman, L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, E. J. Plichta, and C. Becht, "Micro Electromechanical Actuators Based on Conducting Polymers," 1991.
- [42] T. F. Otero, E. Angulo, J. Rodríguez, and C. Santamaría, "Electrochemomechanical properties from a bilayer: polypyrrole / non-conducting and flexible material — artificial muscle," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 341, no. 1–2, pp. 369–375, Dec. 1992.
- [43] Q. Pei and O. Inganaes, "Electrochemical applications of the bending beam method. 1. Mass transport and volume changes in polypyrrole during redox," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 25, pp. 10507–10514, Dec. 1992.
- [44] T. F. Otero and J. G. Martinez, "Electro-chemo-biomimetics from conducting polymers: fundamentals, materials, properties and devices," *J. Mater. Chem. B*, vol. 4, no. 12, pp. 2069–2085, 2016.
- [45] N. Aydemir *et al.*, "Electrolyte and solvent effects in PPy/DBS linear actuators," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 216, pp. 24–32, Sep. 2015.
- [46] P. Chiarelli, A. Della Santa, D. de Rossi, and A. Mazzoldi, "Actuation Properties of Electrochemically Driven Polypyrrole Free-Standing Films," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 6, no. 1, pp. 32–37, Jan. 1995.
- [47] M. Kaneko, M. Fukui, W. Takashima, and K. Kaneto, "Electrolyte and strain dependences of chemomechanical deformation of polyaniline film," *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 795–796, Jan. 1997.
- [48] T. F. Otero, J. G. Martinez, M. Fuchiwaki, and L. Valero, "Structural Electrochemistry from Freestanding Polypyrrole Films: Full Hydrogen Inhibition from Aqueous Solutions," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 9, pp. 1265–1274, Mar. 2014.
- [49] E. Smela, O. Inganäs, Q. Pei, and I. Lundström, "Electrochemical muscles: Micromachining fingers and corkscrews," *Adv. Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 630–632, Sep. 1993.
- [50] S. J. Higgins, K. V. Lovell, R. M. Gamini Rajapakse, and N. M. Walsby, "Grafting and electrochemical characterisation of poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) films, on Nafion and on radiation-grafted polystyrenesulfonate–polyvinylidene fluoride composite surfaces," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 10, pp. 2485–2489, 2003.
- [51] S. D. Deshpande, J. Kim, and S.-R. Yun, "Studies on conducting polymer electroactive paper actuators: effect of humidity and electrode thickness," *Smart Mater. Struct.*, vol. 14, no. 4, pp. 876–880, Aug. 2005.
- [52] W. Takashima, S. S. Pandey, and K. Kaneto, "Investigation of bi-ionic contribution for the enhancement

- of bending actuation in polypyrrole film,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 89, no. 1–2, pp. 48–52, Mar. 2003.
- [53] Q. Pei and O. Inganäs, “Conjugated polymers as smart materials, gas sensors and actuators using bending beams,” *Synth. Met.*, vol. 57, no. 1, pp. 3730–3735, Apr. 1993.
- [54] A. Khaldi *et al.*, “Patterning Highly Conducting Conjugated Polymer Electrodes for Soft and Flexible Microelectrochemical Devices,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 17, pp. 14978–14985, May 2018.
- [55] E. Smela, M. Kallenbach, and J. Holdenried, “Electrochemically driven polypyrrole bilayers for moving and positioning bulk micromachined silicon plates,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 8, no. 4, pp. 373–383, 1999.
- [56] E. W. H. Jager, E. Smela, O. Inganäs, and I. Lundström, “Polypyrrole micro actuators,” *Synth. Met.*, vol. 102, no. 1–3, pp. 1309–1310, Jun. 1999.
- [57] T. F. Otero and M. T. Cortes, “Electrochemical characterization and control of triple-layer muscles,” in *Smart Structures and Materials 2000: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2000, p. 252.
- [58] R. H. Baughman, “Conducting polymer artificial muscles,” *Synth. Met.*, vol. 78, no. 3, pp. 339–353, Apr. 1996.
- [59] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, and A. G. MacDiarmid, “‘Artificial muscle’: Electromechanical actuators using polyaniline films,” *Synth. Met.*, vol. 71, no. 1–3, pp. 2211–2212, Apr. 1995.
- [60] J. M. Sansiñena, V. Olazábal, T. F. Otero, J. M. Sansiñena, C. N. Polo da Fonseca, and M.-A. De Paoli, “A solid state artificial muscle based on polypyrrole and a solid polymeric electrolyte working in air,” *Chem. Commun.*, no. 22, pp. 2217–2218, 1997.
- [61] Y. Wu, G. Alici, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, “Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications,” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 16–17, pp. 1017–1022, Aug. 2006.
- [62] S. John, G. Alici, and C. Cook, “Frequency response of polypyrrole trilayer actuator displacement,” in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2008*, 2008, p. 69271T.
- [63] J. D. Madden, D. Rinderknecht, P. A. Anquetil, and I. W. Hunter, “Creep and cycle life in polypyrrole actuators,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 133, no. 1, pp. 210–217, Jan. 2007.
- [64] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, “Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts †,” *Inorg. Chem.*, vol. 35, no. 5, pp. 1168–1178, Jan. 1996.
- [65] B. Aoun, “Liquides ioniques: structure et dynamique,” Université d’Orléans, 2010.
- [66] F. Vidal, C. Plesse, D. Teyssié, and C. Chevrot, “Long-life air working conducting semi-IPN/ionic liquid based actuator,” *Synth. Met.*, vol. 142, no. 1–3, pp. 287–291, Apr. 2004.
- [67] L. H. Sperling and R. Hu, “Interpenetrating Polymer Networks,” in *Polymer Blends Handbook*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, pp. 677–724.
- [68] N. Festin, “Elaboration d’actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perception biomimétiques,” 2014.
- [69] N. Festin, A. Maziz, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, and F. Vidal, “Robust solid polymer electrolyte for conducting IPN actuators,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 22, no. 10, p. 104005, Oct. 2013.
- [70] A. Maziz, “Microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques: vers l’intégration aux microsystèmes par de nouveaux procédés d’élaboration,” 2014.
- [71] T. N. Nguyen *et al.*, “Ultrathin electrochemically driven conducting polymer actuators: fabrication and electrochemomechanical characterization,” *Electrochim. Acta*, vol. 265, pp. 670–680, Mar. 2018.
- [72] K. Rohtlaid, “Fabrication, characterization and integration of microactuators and microsensors based on electronically conducting polymers,” 2019.
- [73] K. Rohtlaid, G. T. M. Nguyen, C. Soyer, E. Cattani, F. Vidal, and C. Plesse, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate)/Polyethylene Oxide Electrodes with Improved Electrical and Electrochemical Properties for Soft Microactuators and Microsensors,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 4, p. 1800948, Apr. 2019.
- [74] S. C. Terry, J. H. Jerman, and J. B. Angell, “A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 26, no. 12, pp. 1880–1886, Dec. 1979.
- [75] E. Smela, O. Inganäs, and I. Lundström, “Controlled Folding of Micrometer-Size Structures,” *Science (80-.)*, vol. 268, no. 5218, pp. 1735–1738, Jun. 1995.
- [76] E. W. H. Jager, “Microfabricating Conjugated Polymer Actuators,” *Science (80-.)*, vol. 290, no. 5496, pp. 1540–1545, Nov. 2000.
- [77] G. Alici, V. Devaud, P. Renaud, and G. Spinks, “Conducting polymer microactuators operating in air,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, no. 2, p. 025017, Feb. 2009.
- [78] B. Gaihre, G. Alici, G. M. Spinks, and J. M. Cairney, “Synthesis and performance evaluation of thin film PPy-PVDF multilayer electroactive polymer actuators,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 165, no. 2, pp.

- 321–328, Feb. 2011.
- [79] A. Khaldi, “Intégration d'actionneur à base de polymère conducteur électronique pour des applications aux microsystèmes,” 2012.
- [80] E. W. H. Jager, N. Masurkar, N. F. Nworah, B. Gaihre, G. Alici, and G. M. Spinks, “Individually controlled conducting polymer tri-layer microactuators,” in *2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII)*, 2013, pp. 542–545.
- [81] A. Simaite, “Development of ionic electroactive actuators with improved interfacial adhesion: towards the fabrication of inkjet printable artificial muscles,” 2015.
- [82] E. Smela, O. Inghanas, and I. Lundstrom, “Conducting polymers as artificial muscles: challenges and possibilities,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 3, no. 4, pp. 203–205, Dec. 1993.
- [83] G. Alici and M. J. Higgins, “Normal stiffness calibration of microfabricated tri-layer conducting polymer actuators,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 18, no. 6, p. 065013, Jun. 2009.
- [84] E. W. H. Jager, N. Masurkar, N. F. Nworah, B. Gaihre, G. Alici, and G. M. Spinks, “Patterning and electrical interfacing of individually controllable conducting polymer microactuators,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 183, pp. 283–289, Jul. 2013.
- [85] E. Smela, “Microfabrication of PPy microactuators and other conjugated polymer devices,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 9, no. 1, pp. 1–18, Mar. 1999.
- [86] M. S. A. Abdou, Z. W. Xie, J. Lowe, and S. Holdcroft, “Microlithography of π -conjugated polymers,” in *Advances in Resist Technology and Processing XI*, 1994, p. 756.
- [87] J. Yu, M. Abley, C. Yang, and S. Holdcroft, “Chemically amplified photolithography of a conjugated polymer,” *Chem. Commun.*, no. 15, pp. 1503–1504, 1998.
- [88] M. L. Renak, G. C. Bazan, and D. Roitman, “Microlithographic process for patterning conjugated emissive polymers,” *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 5, pp. 392–395, May 1997.
- [89] F. Beck, “Electrodeposition of polymer coatings,” *Electrochim. Acta*, vol. 33, no. 7, pp. 839–850, Jul. 1988.
- [90] M. Nishizawa, M. Shibuya, T. Sawaguchi, T. Matsue, and I. Uchida, “Electrochemical preparation of ultrathin polypyrrole film at microarray electrodes,” *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 23, pp. 9042–9044, Nov. 1991.
- [91] D. M. Collard and C. N. Sayre, “Micron-Scale Patterning of Conjugated Polymers on Microcontact Printed Patterns of Self-Assembled Monolayers,” *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 329–332, Jan. 1997.
- [92] C. B. Gorman, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, “Fabrication of Patterned, Electrically Conducting Polypyrrole Using a Self-Assembled Monolayer: A Route to All-Organic Circuits,” *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 526–529, Mar. 1995.
- [93] B. D. Ratner, A. Chilkoti, and G. P. Lopez, “Plasma Deposition and Treatment for Biomaterial Applications,” in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Elsevier, 1990, pp. 463–516.
- [94] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, J. J. Beulens, and G. S. Oehrlein, “Chemical dry etching of silicon nitride and silicon dioxide using CF₄/O₂/N₂ gas mixtures,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 14, no. 5, pp. 2802–2813, Sep. 1996.
- [95] F. D. Egitto, L. J. Matienzo, and H. B. Schreyer, “Reactive ion etching of poly(tetrafluoroethylene) in O₂-CF₄ plasmas,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 5, pp. 3060–3064, Sep. 1992.
- [96] F. D. Egitto, “Plasma etching and modification of organic polymers,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 62, no. 9, pp. 1699–1708, Jan. 1990.
- [97] A. Khaldi *et al.*, “Conducting interpenetrating polymer network sized to fabricate microactuators,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 16, p. 164101, Apr. 2011.
- [98] S. Taccola, F. Greco, B. Mazzolai, V. Mattoli, and E. W. H. Jager, “Thin film free-standing PEDOT:PSS/SU8 bilayer microactuators,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 11, p. 117004, Nov. 2013.
- [99] I. Pöldsalu *et al.*, “Thin ink-jet printed trilayer actuators composed of PEDOT:PSS on interpenetrating polymer networks,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 258, pp. 1072–1079, Apr. 2018.
- [100] A. Simaite, F. Mesnilgrete, B. Tondu, P. Souères, and C. Bergaud, “Towards inkjet printable conducting polymer artificial muscles,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 229, pp. 425–433, Jun. 2016.
- [101] B. Derby, “Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 395–414, Jun. 2010.
- [102] G. Delapierre, “Micro-machining: A survey of the most commonly used processes,” *Sensors and Actuators*, vol. 17, no. 1–2, pp. 123–138, May 1989.
- [103] A. Maziz, C. Plesse, C. Soyer, E. Cattani, and F. Vidal, “Top-down Approach for the Direct Synthesis, Patterning, and Operation of Artificial Micromuscles on Flexible Substrates,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 1559–1564, Jan. 2016.

- [104] E. Smela, O. Ingands, and I. Lundstrom, "Differential Adhesion Method For Microstructure Release: An Alternative To The Sacrificial Layer," in *Proceedings of the International Solid-State Sensors and Actuators Conference - TRANSDUCERS '95*, 1995, vol. 1, pp. 218–219.
- [105] E. W. H. Jager, E. Smela, and O. Inganäs, "On-chip microelectrodes for electrochemistry with moveable PPy bilayer actuators as working electrodes," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 56, no. 1–2, pp. 73–78, Jul. 1999.
- [106] Y. Zhong, S. Lundemo, and E. W. H. Jager, "Development of polypyrrole based solid-state on-chip microactuators using photolithography," *Smart Mater. Struct.*, vol. 27, no. 7, p. 074006, Jul. 2018.
- [107] K. Rohlaid *et al.*, "PEDOT:PSS-based micromuscles and microsensors fully integrated in flexible chips," *Smart Mater. Struct.*, vol. 29, no. 9, p. 09LT01, Sep. 2020.
- [108] L. Seurre *et al.*, "Demonstrating Full Integration Process for Electroactive Polymer Microtransducers to Realize Soft Microchips," in *2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2020, pp. 917–920.
- [109] H. F. Winters and J. W. Coburn, "The etching of silicon with XeF₂ vapor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 34, no. 1, pp. 70–73, Jan. 1979.
- [110] F. I. Chang *et al.*, "Gas-phase silicon micromachining with xenon difluoride," 1995, p. 117.
- [111] A. Khaldi, A. Maziz, G. Alici, G. M. Spinks, and E. W. H. Jager, "Bottom-up microfabrication process for individually controlled conjugated polymer actuators," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 230, pp. 818–824, Jul. 2016.
- [112] J. Shintake, V. Caccuciolo, D. Floreano, and H. Shea, "Soft Robotic Grippers," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 29, p. 1707035, Jul. 2018.
- [113] C. Yoon, "Advances in biomimetic stimuli responsive soft grippers," *Nano Converg.*, vol. 6, no. 1, p. 20, Dec. 2019.
- [114] M. Goldfarb and N. Celanovic, "A flexure-based gripper for small-scale manipulation," *Robotica*, vol. 17, no. 2, pp. 181–187, Mar. 1999.
- [115] S. Khadraoui, M. Rakotondrabe, and P. Lutz, "Interval force/position modeling and control of a microgripper composed of two collaborative piezoelectric actuators and its automation," *Int. J. Control. Autom. Syst.*, vol. 12, no. 2, pp. 358–371, Apr. 2014.
- [116] M. Boudaoud, Y. Le Gorrec, Y. Haddab, and P. Lutz, "Gain Scheduling Control of a Nonlinear Electrostatic Microgripper: Design by an Eigenstructure Assignment With an Observer-Based Structure," *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, vol. 23, no. 4, pp. 1255–1267, Jul. 2015.
- [117] O. Pfaff, S. Simeonov, I. Cirovic, and P. Stano, "Application of finray effect approach for production process automation," in *Annals of DAAAM and Proceedings of the International DAAAM Symposium*, 2011.
- [118] S. Hirose and Y. Umetani, "The development of soft gripper for the versatile robot hand," *Mech. Mach. Theory*, vol. 13, no. 3, pp. 351–359, Jan. 1978.
- [119] A. M. Dollar and R. D. Howe, "The SDM Hand: A Highly Adaptive Compliant Grasper for Unstructured Environments," in *Springer Tracts in Advanced Robotics*, 2009, pp. 3–11.
- [120] Zhe Xu and E. Todorov, "Design of a highly biomimetic anthropomorphic robotic hand towards artificial limb regeneration," in *2016 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA)*, 2016, pp. 3485–3492.
- [121] Festo AG & Co. KG, "One gripper for the widest variety of shapes." [Online]. Available: https://www.festo.com/net/SupportPortal/Files/333986/Festo_MultiChoiceGripper_en.pdf.
- [122] K. Suzumori, S. Iikura, and H. Tanaka, "Development of flexible microactuator and its applications to robotic mechanisms," in *Proceedings. 1991 IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 1991, pp. 1622–1627.
- [123] J. Paek, I. Cho, and J. Kim, "Microrobotic tentacles with spiral bending capability based on shape-engineered elastomeric microtubes," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 10768, Sep. 2015.
- [124] N. R. Sinatra, C. B. Teeple, D. M. Vogt, K. K. Parker, D. F. Gruber, and R. J. Wood, "Ultragentle manipulation of delicate structures using a soft robotic gripper," *Sci. Robot.*, vol. 4, no. 33, p. eaax5425, Aug. 2019.
- [125] M. Behl, K. Kratz, J. Zotzmann, U. Nöchel, and A. Lendlein, "Reversible Bidirectional Shape-Memory Polymers," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 32, pp. 4466–4469, Aug. 2013.
- [126] Q. Ge, A. H. Sakhaei, H. Lee, C. K. Dunn, N. X. Fang, and M. L. Dunn, "Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 31110, Nov. 2016.
- [127] E. Wongweerayoot, W. Srituravanich, and A. Pimpin, "Fabrication and Characterization of Nitinol-Copper Shape Memory Alloy Bimorph Actuators," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 24, no. 2, pp. 635–643, Feb. 2015.
- [128] G. Kofod, M. Paajanen, and S. Bauer, "Self-organized minimum-energy structures for dielectric elastomer actuators," *Appl. Phys. A*, vol. 85, no. 2, pp. 141–143, Nov. 2006.

- [129] G. Kofod, W. Wirges, M. Paajanen, and S. Bauer, "Energy minimization for self-organized structure formation and actuation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 8, p. 081916, Feb. 2007.
- [130] D. Martella, S. Nocentini, D. Nuzhdin, C. Parmeggiani, and D. S. Wiersma, "Photonic Microhand with Autonomous Action," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 42, p. 1704047, Nov. 2017.
- [131] T. J. White and D. J. Broer, "Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 1087–1098, Nov. 2015.
- [132] O. M. Wani, H. Zeng, P. Wasylczyk, and A. Priimagi, "Programming Photoresponse in Liquid Crystal Polymer Actuators with Laser Projector," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 6, no. 1, p. 1700949, Jan. 2018.
- [133] H. Meng and Jinlian Hu, "A Brief Review of Stimulus-active Polymers Responsive to Thermal, Light, Magnetic, Electric, and Water/Solvent Stimuli," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 21, no. 9, pp. 859–885, Jun. 2010.
- [134] S. Ahn, R. M. Kasi, S.-C. Kim, N. Sharma, and Y. Zhou, "Stimuli-responsive polymer gels," *Soft Matter*, vol. 4, no. 6, p. 1151, 2008.
- [135] S. Hirotsu, Y. Hirokawa, and T. Tanaka, "Volume-phase transitions of ionized N -isopropylacrylamide gels," *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 2, pp. 1392–1395, Jul. 1987.
- [136] Z. Hu, X. Zhang, and Y. Li, "Synthesis and Application of Modulated Polymer Gels," *Science (80-.)*, vol. 269, no. 5223, pp. 525–527, Jul. 1995.
- [137] C. Ma *et al.*, "A Multiresponsive Anisotropic Hydrogel with Macroscopic 3D Complex Deformations," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 47, pp. 8670–8676, Dec. 2016.
- [138] Y. Bar-Cohen, T. Xue, M. Shahinpoor, J. Simpson, and J. Smith, "Flexible, Low-mass Robotic Arm Actuated by Electroactive Polymers and Operated Equivalently to Human Arm and Hand," in *Robotics 98*, 1998, pp. 15–21.
- [139] U. Deole, R. Lumia, M. Shahinpoor, and M. Bermudez, "Design and test of IPMC artificial muscle microgripper," *J. Micro-Nano Mechatronics*, vol. 4, no. 3, pp. 95–102, Dec. 2008.
- [140] R. K. Jain, U. S. Patkar, and S. Majumdar, "Micro gripper for micromanipulation using IPMCs (ionic polymer metal composites)," *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 68, no. 1, pp. 23–28, 2009.
- [141] E. W. H. Jager, "Microrobots for Micrometer-Size Objects in Aqueous Media: Potential Tools for Single-Cell Manipulation," *Science (80-.)*, vol. 288, no. 5475, pp. 2335–2338, Jun. 2000.
- [142] G. Alici and N. N. Huynh, "A robotic gripper based on conducting polymer actuators," in *9th IEEE International Workshop on Advanced Motion Control, 2006.*, 2006, pp. 472–477.
- [143] G. Alici and N. N. Huynh, "Performance Quantification of Conducting Polymer Actuators for Real Applications: A Microgripping System," *IEEE/ASME Trans. Mechatronics*, vol. 12, no. 1, pp. 73–84, Feb. 2007.
- [144] C. J. Peng, "Sensing and actuation with interpenetrated polymers, application in microrobotics."
- [145] G. Stoychev, N. Pureskiy, and L. Ionov, "Self-folding all-polymer thermoresponsive microcapsules," *Soft Matter*, vol. 7, no. 7, p. 3277, 2011.
- [146] J. C. Breger *et al.*, "Self-Folding Thermo-Magnetically Responsive Soft Microgrippers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 5, pp. 3398–3405, Feb. 2015.
- [147] T. Kuroda and H. Onoe, "pNIPAM/SWCNT-Based Hydrogel Micro-Gripper Driven by Infrared Light for Intravascular Surgery," in *2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2020, no. d, pp. 540–541.

Chapitre 2. Micro-actionneurs non intégrés & tension électrique continue

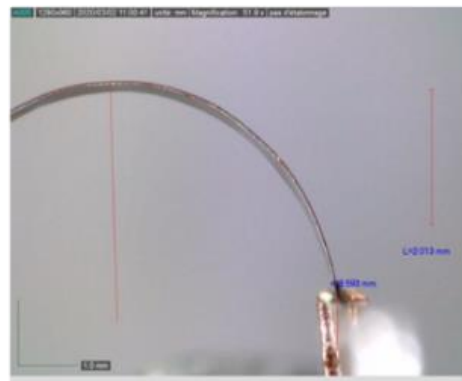
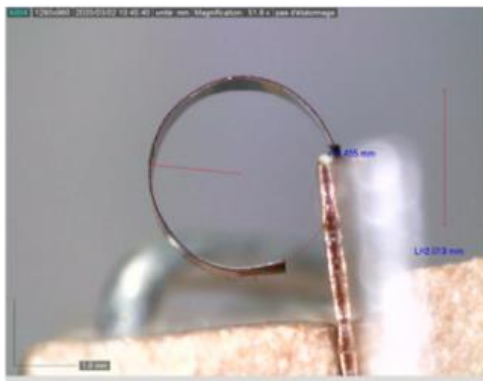


Table des matières

1	Introduction	57
2	Méthode de fabrication et de caractérisation des micro-actionneurs non intégrés	58
2.1	Procédé de fabrication des micro-poutres non intégrées	58
2.2	Matériels de mesure	60
3	Analyse morphologique et mécanisme de fonctionnement	61
3.1	Principe de fonctionnement de l'actionneur à base de PEDOT:PSS	63
4	Conductivité électronique du PEDOT:PSS	64
5	Méthode de mesure de la déformation et de la force bloquante	67
6	Dynamique de micro-actionneurs à base de PEDOT:PSS sous tension DC	70
6.1	Déformation	73
6.1.1	Dynamique de la déformation	73
6.1.2	Déformation et déformation résiduelle en fonction de l'amplitude de la tension électrique	80
6.2	Rigidité et module d'Young	85
6.3	Force bloquante	88
6.4	Synthèse sur les propriétés mécaniques d'un micro-actionneur sous tension DC	92
7	Propriétés électriques en tension continue	93
7.1	Schéma équivalent électrique d'un micro-actionneur à base de PCE	93
7.2	Courant électrique	94
7.3	Charge cumulée, charge restaurée et charge restante	96
7.4	Résistance	100
7.5	Synthèse des propriétés électriques des actionneurs sous tension continue	102
8	Performances des actionneurs	103
8.1	Mesure de déformation	104
8.2	Force bloquante	104
9	Conclusion	106

1 Introduction

Le grand potentiel des actionneurs à base de PCE pour leur intégration dans des micro-dispositifs a été exposé dans le chapitre 1. Avant de présenter le travail réalisé en vue de leur intégration dans une microstructure souple, une étude approfondie des performances d'actionneurs non intégrés a été menée. Cette étude a été réalisée d'une part sur leurs propriétés mécaniques, incluant leur capacité à se déformer, à produire une force, leur rigidité, et d'autre part sur leurs propriétés électriques, telles que la charge, la capacité et la résistance électrique. Connaître ces propriétés est essentiel pour le contrôle futur des micro-actionneurs intégrés dans des dispositifs microsystèmes afin d'envisager une application adaptée. De plus, les résultats obtenus serviront de référence lors de la caractérisation des micro-actionneurs intégrés qui ont été soumis à différentes étapes technologiques (photolithographie, gravure, rampe de température, etc.). Cette étude se différencie de celles qui ont été publiées, pour ce type de matériaux, par le fait qu'elle est réalisée principalement en tension continue, c'est-à-dire en appliquant un échelon de tensions qui est maintenu pendant plusieurs minutes. A ce jour, la plupart des travaux publiés sur ce sujet sont réalisés en tension alternative à une fréquence souvent voisine de 0,1 Hz [1]–[6]. Ce choix est justifié par les applications envisagées dans ce travail, comme expliqué dans le paragraphe suivant.

En effet, la miniaturisation et la diminution de la rigidité des robots permet l'exploration de nouveaux environnements comme les organismes vivants, en particulier dans le domaine de la microchirurgie [7]. Ces environnements nécessitent souvent de maintenir un outil ou un détecteur dans une position donnée. Dans cette situation, le mouvement des actionneurs ne peut pas être alternatif et/ou périodique dans le temps, mais doit se déplacer vers une position donnée et garder cette position pendant plusieurs secondes, voire minutes. Les applications qui demandent une tension quasi-statique peuvent être l'orientation d'une micro-caméra au bout d'un endoscope (projet européen H2020 Twinnims) [8], l'actionnement d'un implant cochléaire durant la phase de chirurgie (projet ANR Robocop) [9], ou la fermeture et le contrôle de la force appliquée d'un micromanipulateur pour la manipulation de cellules ou de tissus humains (projet ANR MicroTIP) [10]. Ces applications montrent qu'il est indispensable de connaître et comprendre les mécanismes de fonctionnement des actionneurs à base de PCE sous une tension continue (DC). En conséquence, connaître par exemple la dynamique d'un actionneur soumis à une tension DC pour atteindre une valeur de déformation ou de force devient fondamental pour le développement et le contrôle de micro-dispositifs.

En conséquence, ce chapitre est divisé en cinq grandes parties. Tout d'abord, la méthode de fabrication des micro-actionneurs tricouches et de mise en forme est rapidement présentée. Une analyse morphologique, classique pour ce type de matériaux, est présentée dans le paragraphe suivant afin d'éclairer sur les particularités des polymères utilisés. Cette morphologie sera le point de départ de discussions dans le chapitre 4 intitulé « Impact des étapes de gravure sur les micro-actionneurs intégrés ». Le fonctionnement de l'actionneur sera également décrit dans cette partie et les explications données serviront de base de travail pour les interprétations qui se feront dans les parties concernant les mesures de déformation et de force. Le paragraphe 4 de ce chapitre sera consacré à la mesure de la conductivité électronique du PEDOT:PSS : cette mesure nous permet de disposer de valeurs de référence et de vérifier que nos électrodes conductrices n'évoluent pas significativement dans le temps. Le paragraphe 5 exposera la méthode de mesure de la déformation et de la force bloquante sous tension DC. Les deux paragraphes suivants, le 6 et le 7, constitueront le cœur de ce chapitre. L'un sera dédié à l'étude de la dynamique de déformation et de force bloquante produites par des micro-actionneurs sous tension DC. Cette étude originale, par l'utilisation

d'une tension DC et des résultats qui en découlent, est complétée par la mise en évidence d'un phénomène d'effet mémoire qui sera décrit dans sa globalité et pour lequel nous tenterons de fournir des explications théoriques. L'autre partie sera dédiée à l'analyse des caractéristiques électriques des micro-actionneurs, comme la charge, la capacité, et la résistance. Ces caractéristiques, résultant d'une mise sous tension DC, seront analysées et étudiées en lien étroit avec le paragraphe 6, afin de confirmer, ou infirmer, les résultats obtenus sur la dynamique de déformation et de force bloquante et sur l'effet mémoire. Enfin, une dernière partie sera consacrée à leurs performances en tant qu'actionneurs. Une conclusion permettra de synthétiser les points importants de cette étude et de donner, nous espérons, des clefs de travail, pour de futurs utilisateurs, de ces matériaux pour des applications où le mode DC doit être privilégié. De plus, quelques pistes seront proposées afin de compléter certains aspects de cette étude.

2 Méthode de fabrication et de caractérisation des micro-actionneurs non intégrés

Une synthèse couche par couche, directement sur lame de verre, avait été développée par A. Maziz [11] pour la fabrication de micro-actionneurs à base de PEDOT. Cette technique avait ensuite été reprise par K. Rohtlaid [12] pour des micro-actionneurs à base de PEDOT:PSS. Afin de mettre en forme les actionneurs, la technique de découpe laser avait été utilisée. Ces méthodes ont été reprises ici pour la fabrication de micro-actionneurs non intégrés, et sont présentées rapidement dans cette section. Afin d'alléger la lecture, les micro-actionneurs seront appelés « actionneurs » par la suite.

2.1 Procédé de fabrication des micro-poutres non intégrées

Les actionneurs présentés dans ces travaux sont composés de trois couches : deux électrodes de PEDOT:PSS-POE et une membrane centrale de NBR-POE servant de réservoir d'ions. Ils sont fabriqués sur lame de verre selon un procédé couche par couche (Figure 27) [12].

Tout d'abord, les différentes solutions sont préparées :

- Préparation de la solution de NBR : dans un premier temps, le NBR est dissout dans du cyclohexanone pendant 3 jours par une lente agitation à température ambiante.

Les solutions de PEDOT:PSS et de NBR-POE sont préparées au fur et à mesure lors du procédé de fabrication.

- Préparation de la solution de PEDOT:PSS : dans un flacon sont ajoutés 3 % en masse d'un amorceur radicalaire, le persulfate d'ammonium (APS) et 40 % de POE, à une solution commerciale de PEDOT:PSS (Clevios PH1000). Le POE est préparé à partir de 50 % de PEGM (poly(éthylène glycol)méthyléthacrylate) et de 50 % de PEGDM (poly(éthylène glycol)diméthacrylate). La solution est ensuite agitée sur un agitateur magnétique pendant 10 – 15 min. Le POE a été ajouté afin de permettre une meilleure adhérence à l'interface des couches et d'améliorer la conductivité électronique du PEDOT:PSS [13].
- Préparation de la solution de NBR-POE : à la solution de NBR dissout sont ajoutés 25 % de PEGDM, 75 % de PEGM et l'amorceur radicalaire, 3 % en masse de peroxy carbonate de dicyclohexyl (PCDH). Ce dernier étant très réactif, il est ajouté au

dernier moment. La solution est mise sous agitation pendant 10 – 15 min et ensuite dégazée à l'aide d'une pompe primaire pendant 15 – 20 min.

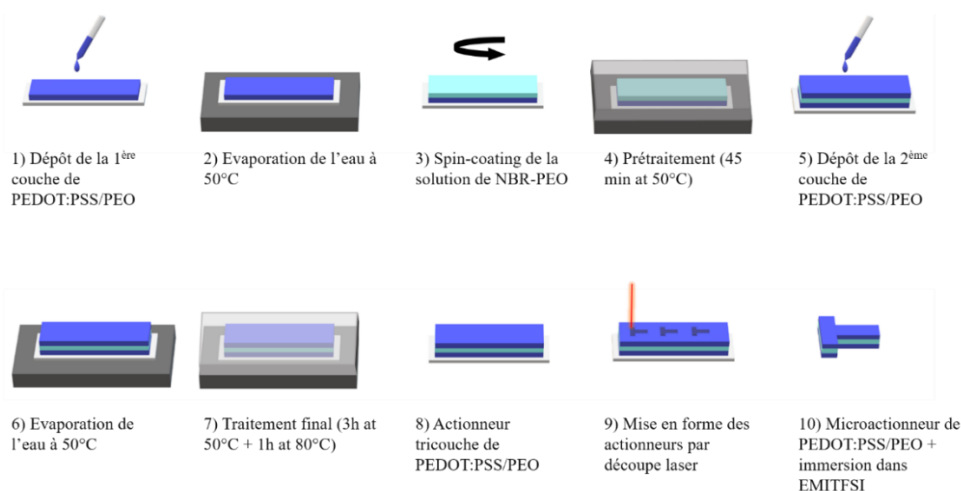


Figure 27: Procédé de fabrication des micro-actionneurs non intégrés fabriqués sur lame de verre.

Le semi-RIP⁷ est fabriqué couche par couche, comme décrit en Figure 27. D'abord la solution de PEDOT:PSS-POE est déposée sur le substrat à l'aide d'une micropipette, en contrôlant parfaitement la quantité, (Figure 27.1) puis l'eau est évaporée à 50 °C (Figure 27.2). Ensuite la solution de NBR-POE est déposée par enduction centrifuge ($3000 \text{ tr.min}^{-1}/1000 \text{ tr.min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}/30 \text{ s}$) sur la couche de PEDOT:PSS-POE (Figure 27.3), et la lame de verre est placée dans un dessiccateur (Sawatec HP-200) sous azote à 50 °C pendant 45 min (Figure 27.4). Cette étape permet d'amorcer la polymérisation des macromonomères, formant partiellement le semi-RIP et assurant une bonne adhérence des couches à l'interface, évitant par la suite toute délamination. La dernière couche de PEDOT:PSS-POE est déposée sur le NBR-POE à l'aide d'une micropipette et l'eau est évaporée à 50 °C (Figure 27.5-6). Enfin, la formation du réseau est terminée par un recuit sous azote à 50 °C pendant 3 h et à 80 °C pendant 1 h (Figure 27.7-8).

Pour mettre en forme les micro-actionneurs, la découpe laser est utilisée (Figure 27.9), au moyen d'un laser femtoseconde (durée d'impulsions 10^{-15} s) TANGERINE (Amplitude system). Le taux de répétition a été choisi à 100 kHz afin de minimiser les effets thermiques. Les paramètres de découpe sont présentés dans Tableau 4.

Tableau 4: Paramètres de découpe laser des micro-actionneurs sur lame de verre

Fréquence (kHz)	Nombre de passes	Vitesse (mm.s^{-1})	Puissance (%)
100	10	20	10

Le surplus de matière et les actionneurs sont ensuite « pelés » de la lame de verre à l'aide d'une pince (Figure 28), puis les microstructures sont immergées dans le liquide ionique (LI) EMITFSI pendant 72 h.

⁷ Polymère linéaire enchevêtré dans un réseau d'un autre polymère. Ici le NBR est linéaire dans le réseau de POE.

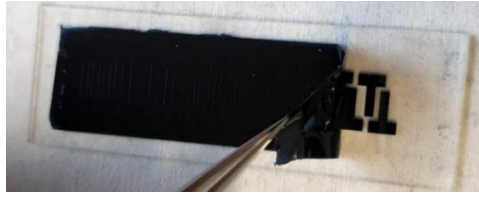


Figure 28: Pelage du surplus de matière de la lame de verre (75 × 25 mm) à l'aide d'une pince avant celui des micro-actionneurs.

Trois tailles d'actionneurs, de même épaisseur, sont ainsi obtenues, présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5: Dimensions des poutres des actionneurs découpés au laser.

Echantillons	Longueur L (μm)	Largeur w (μm)	Epaisseur h (μm)
Kira	5000	1427	35
Onyx	6762	1374	
Wellan	5754	1066	

La Figure 29 montre un actionneur découpé de la lame de verre. Il se présente sous la forme d'un « T », où la base permettra de clamper l'actionneur entre deux lignes de cuivre sur lame de verre, sur lesquelles des fils de cuivre ont été soudés, pour faire les contacts électriques. Ainsi, la partie supérieure de l'actionneur, que nous appellerons « poutre » par la suite (Figure 29), est maintenue verticale. C'est sur la poutre que seront faites les différentes mesures d'actionnement.

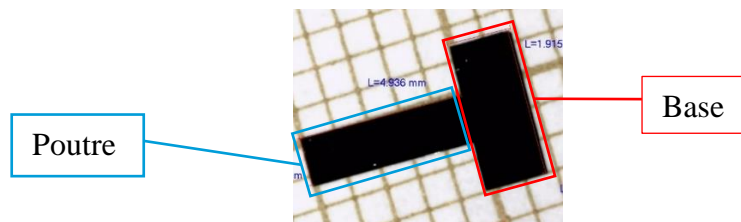


Figure 29: Micro-actionneur découpé au laser : « poutre » désigne la partie qui sera actionnée ; « base » désigne la partie clampée entre deux plaques recouvertes de lignes de cuivre, pour maintenir l'actionneur et l'alimenter électriquement.

2.2 Matériels de mesure

Les images MEB-EDX des actionneurs ont été réalisées sur un appareil Zeiss Ultra-55. Les épaisseurs des actionneurs (ou autres couches dans les prochains chapitres) ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre Bruker.

Pendant les mesures des déformations et des forces bloquantes, les actionneurs ont été connectés à une source de tension (NF Electronic Instruments 1930) et à un amplificateur (fabriqué au laboratoire) qui permettent d'appliquer une tension électrique soit alternative (AC) soit continue (DC). Les expériences ont été suivies avec deux micro-caméras Dino Lite AM7000/AD7000 permettant une vue latérale. La déformation a été enregistrée en mesurant le rayon de courbure de la poutre sur des photos prises, en général, après 10 min de déformation et après 10 min de court-circuit et parfois prises toutes les secondes. Le rayon de courbure a été obtenu en utilisant trois points le long du bord de la poutre, méthode plus détaillée en section 5.

La force bloquante des micro-actionneurs a été déterminée à l'aide d'un capteur de force FT-S1000 (Femtotools) combiné à une unité de micromanipulation à trois axes de haute précision (FT-RS1002 Femtotools). Ce dispositif permet également de mesurer la rigidité des poutres en enregistrant simultanément la force en fonction de la flèche imposée à la poutre par le déplacement du capteur.

Le potentiostat Gamry 600+ a été utilisé pour les mesures de courant (charge/décharge) lorsque l'échantillon a été mis sous tension électrique.

3 Analyse morphologique et mécanisme de fonctionnement

Après fabrication, les actionneurs découpés au laser ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) et analysés par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX).

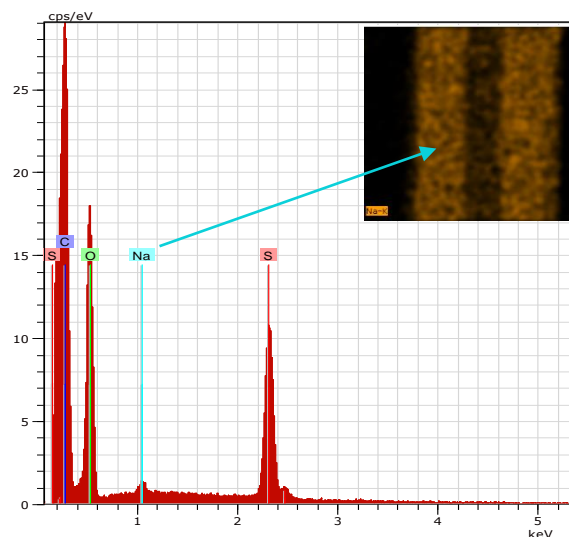


Figure 30: Spectre EDX de la tranche d'un actionneur découpé au laser. Présence de sodium (Na) ne faisant pas partie de la structure des composés.

Le spectre EDX de la Figure 30 montre la présence de soufre (S), présent uniquement dans le PEDOT:PSS, de carbone (C), présent dans tout composé organique, et d'oxygène, présent dans le PEDOT:PSS et le POE. Du sodium (Na) a aussi été identifié en faible quantité dans les couches du PCE, il provient de la solution commerciale de PEDOT:PSS. En effet, le PSS y est en excès par rapport au PEDOT avec un ratio de 1:2,5 [14], et des contre-ions, généralement hydrogène (H^+), sont présents pour stabiliser la solution. Ceci a été confirmé par le fournisseur Heraeus : Clevios PH 1000 possède un pH de 2, alors la plupart des groupes sulfoniques sont acides ($PPS-H^+$). Il y a cependant une très faible concentration de Na dans la solution, d'environ 100 ppm (0.01 %), ce qui est très faible en comparaison avec la concentration totale de PEDOT:PSS.

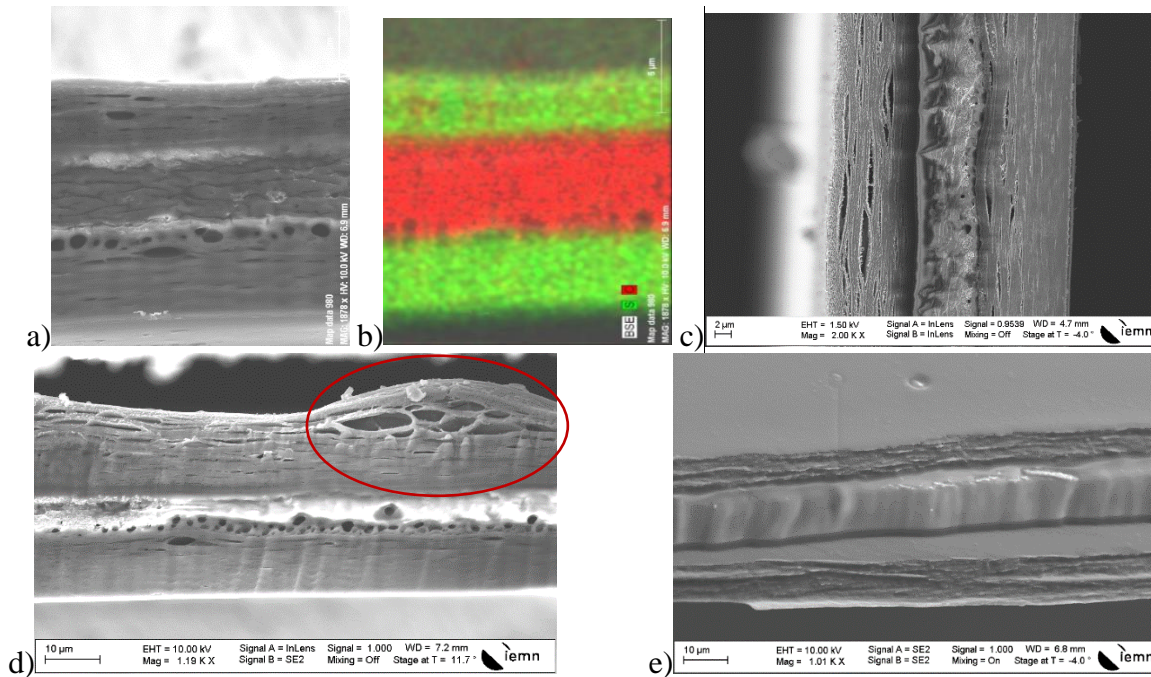


Figure 31: Images MEB-EDX de la tranche d'un actionneur PEDOT:PSS-POE/NBR-POE/PEDOT:PSS-POE. a, b) Cartographie EDX : le PEDOT:PSS-POE est représenté par l'élément soufre en vert ; le NBR-POE est représenté en rouge par l'élément carbone. c) Observation de la structure en feuillet des couches de PEDOT:PSS-POE ; d) Autre image MEB d'un actionneur : la face inférieure était sur la lame de verre ; e) Zone de déchirure.

L'observation de la tranche (MEB et EDX) permet de mettre en évidence la présence de trois couches distinctes : le PEDOT:PSS-POE (identifié par l'élément soufre en vert) est présent de part et d'autre de la couche centrale de NBR-POE (identifié par l'élément carbone en rouge) (Figure 31b) et de mesurer localement leurs épaisseurs. L'épaisseur totale des couches a été mesurée sur plusieurs échantillons, et sur toute la largeur de échantillons, par profilométrie afin d'obtenir une valeur d'épaisseur moyennée. Les actionneurs découpés au laser présentent donc une épaisseur de $35 \pm 1 \mu\text{m}$, avec des épaisseurs de $13,4 \pm 0,4 \mu\text{m}$ pour la couche centrale, et de $10,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$ pour les couches de PCE.

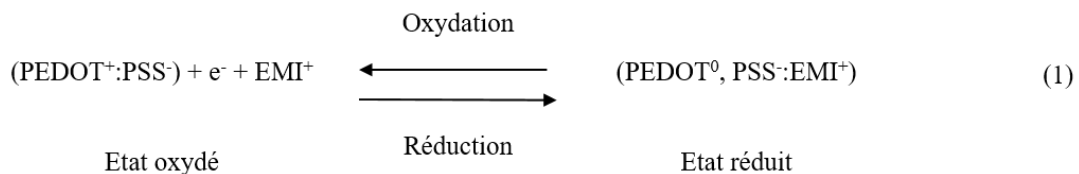
Sur la Figure 31c, on observe que les couches de PEDOT:PSS-POE sont organisées en lamelles/feuillettes, également observables en Figure 31e montrant une zone de déchirure. Cette dernière figure permet également d'observer la surface du PCE qui est relativement lisse, ne présentant pas de granulométrie apparente. En effet, des études ont montré que la structure de PEDOT:PSS est modifiée d'une structure granuleuse à une structure fibreuse à l'ajout d'additifs, tels que le PEO [15], [16] se traduisant ici par une structure en feuillettes. Des cavités peuvent également être observées à proximité de l'une des deux interfaces entre le PCE et le NBR-POE (Figure 31a&d). Celles-ci pourraient être dues à un débullage insuffisant du NBR-POE, ou à de l'air restant coincé entre la première couche de PEDOT:PSS-POE et la couche de NBR-PEO au moment de son dépôt par enduction centrifuge, ou encore à une évaporation supplémentaire d'eau de la première couche de PEDOT:PSS-POE pendant la phase finale de polymérisation. Par ailleurs, les cavités entre les feuillettes de la première couche de PCE pourraient être dues plutôt à un décollement des feuillettes : la Figure 31d montre un actionneur qui a été décollé de la lame de verre à l'aide d'une aiguille. Cette aiguille, en poussant l'actionneur pour le soulever de la lame de verre, a pu générer le décollement des feuillettes. Des travaux sont en cours en particulier afin d'identifier si ces cavités se forment aux deux interfaces ou sur une interface privilégiée, et dans ce dernier cas, nous tenterons d'identifier s'il s'agit de la première ou dernière interface dans le processus de

fabrication. Ce point a des implications suivant deux axes : le premier est que ces cavités constituent des zones privilégiées de remplissage de LI ; le deuxième est que dans le processus d'intégration, les différents recuits, les mises sous vide, et les échauffements possibles lors des phases de gravure, pourraient accentuer l'amplitude de ces cavités et conduire à des endommagements locaux des couches de PEDOT:PSS-POE. Ces derniers pourraient alors impacter les performances des actionneurs.

3.1 Principe de fonctionnement de l'actionneur à base de PEDOT:PSS

Le mécanisme de fonctionnement des actionneurs tricouches a été décrit dans le chapitre 1, mais il est rappelé dans cette partie en étant appliqué à nos actionneurs tricouches PEDOT:PSS-POE/NBR-POE, et au LI utilisé, afin de faciliter la compréhension des interprétations qui vont suivre. Dans le cas du EMITFSI, le EMI^+ représente les cations mobiles du LI gouvernant l'actionnement, le $TFSI^-$ représente les anions immobiles, emprisonnés entre les chaînes du PEDOT à l'état oxydé ($PEDOT^+$).

Le principe de fonctionnement de l'actionneur est basé sur le processus d'oxydo-réduction du polymère conducteur électronique (PCE) [17]–[21], passant d'un état dopé (retrait d'électrons, correspondant à l'état oxydé) à un état dédopé (insertion d'électrons, correspondant à l'état réduit), comme expliqué dans le chapitre 1. Les deux couches de polymères conducteurs étant en contact électrique avec une électrode métallique, chacune d'elles va subir successivement un dopage/dédopage via ces contacts. Ce processus électrochimique entraîne des changements structuraux [22]–[24]. La réduction du PCE dopé p à la cathode conduit à la dissociation de la chaîne du polymère ($PEDOT^0$) avec son contre-ion, le PSS^- . Le déséquilibre de charges ne peut être compensé par le départ du PSS^- vers le polymère support d'électrolyte (PSE) du fait de sa taille qui entrave son mouvement [25], [26]. L'équilibrage des charges est donc principalement obtenu par le déplacement de cations mobiles EMI^+ du LI vers l'électrode de PEDOT:PSS-PEO réduite (cathode). A l'anode (électrode de $PEDOT^+$ oxydée) au contraire, les cations de l'électrolyte sont éjectés vers le PSE (NBR/PEO) entre les deux électrodes. L'anode est alors en compression tandis que la cathode est en expansion, d'où la déformation du tricouche. Dans le cas de l'utilisation du liquide ionique EMITFSI, les réactions électrochimiques à l'origine de l'expansion d'une électrode (cathode) pendant la réduction et simultanément à la contraction de l'autre électrode (anode) pendant l'oxydation sont décrites par l'équation (1) :



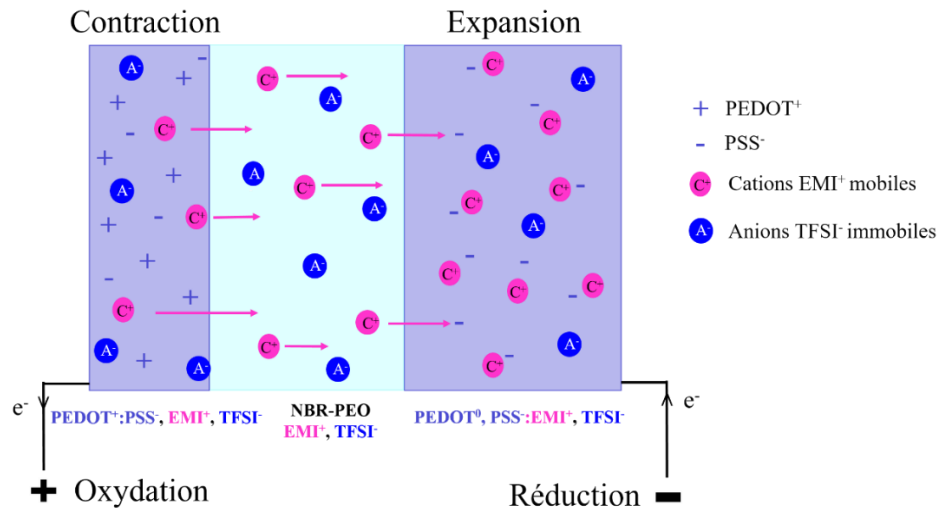


Figure 32: Mécanisme de la variation de volume par le mouvement des cations dans le cas de l'actionneur tricouche PEDOT:PSS/NBR-PEO et du liquide ionique EMITFSI.

Lorsqu'une tension électrique est appliquée au matériau, celui-ci se comporte comme un condensateur. En effet des électrons sont extraits de l'électrode oxydée et des électrons sont injectés dans l'électrode réduite, provoquant dans le circuit un courant électrique qui disparaît quand la réduction et l'oxydation respectives des électrodes de PCE sont stabilisées. Le mouvement d'ions participe à ce courant.

4 Conductivité électronique du PEDOT:PSS⁸

La conductivité électronique définit la capacité d'un matériau à conduire librement les charges électriques. Elle a été mesurée à l'aide de la mise en place au laboratoire (UPHF-IEMN) d'un nouveau système à 4 lignes. Cette méthode a été expliquée dès 1954 par L. Valdes [27]. Le dispositif consiste à placer 4 lignes, alignées et équidistantes, en contact avec le matériau à analyser (Figure 33). Un courant est imposé dans la paire de lignes extérieures, et une différence de potentiel est mesurée entre la paire de lignes intérieures. Cette méthode permet de minimiser les résistances parasites (résistances des fils, des contacts, etc.).

La mesure de la conductivité électronique du PEDOT:PSS permet également de confirmer les résultats obtenus par K. Rohtlaid [12] et de s'assurer de la non évolution du matériau. Elle permet également de disposer de données associées à leur dispersion, nécessaires pour les simulations réalisées par les partenaires du projet Robocop [9], et pour les simulations réalisées en interne sur le comportement de ces matériaux.

Cette partie présente l'influence de la présence de POE sur la conductivité électronique et l'épaisseur d'une couche de PEDOT:PSS.

⁸ En collaboration avec S. Ghenna/UPHF-IEMN

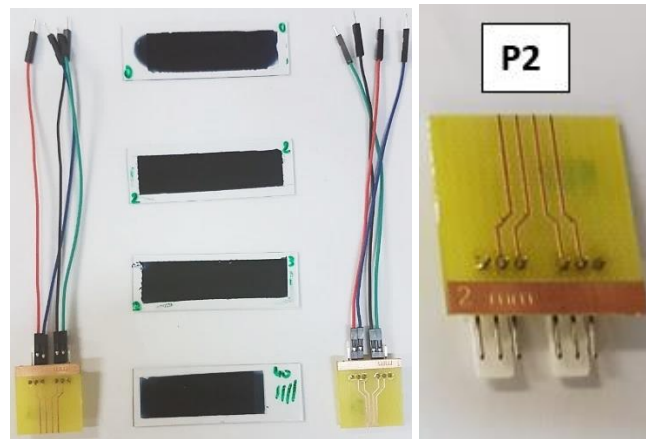


Figure 33: 4 lames de verres avec un dépôt par casting de PEDOT:PSS contenant du POE à 0%, 20% 30% et 40%. La conductivité a été mesurée avec deux dispositifs différents 4 lignes notés P_1 et P_2 .

Les conductivités électroniques ont été mesurées à l'aide de deux dispositifs 4 lignes : P_1 et P_2 , ayant des espacements de 1 mm et 2 mm respectivement entre chaque ligne (de largeur $0,40 \pm 0,01$ mm pour les deux dispositifs), visibles Figure 33. Ces deux dispositifs vont permettre de voir si sur une distance doublée entre les points de mesure, une modification de conductivité électronique est observée. Pour chaque échantillon, contenant un pourcentage de POE différent (0, 20, 30 et 40 %), les mesures ont été réalisées 10 fois, et à 10 endroits différents le long de la couche de PCE se trouvant sur lame de verre, avec chaque dispositif P_1 et P_2 . Il en est de même pour les mesures d'épaisseur. Ces résultats sont présentés Figure 34.

La Figure 34a présente la conductivité du PEDOT:PSS-POE en fonction de la quantité de POE. On observe que celle-ci augmente avec la quantité de POE présente dans le PCE, de $0,3 \text{ S.cm}^{-1}$ pour 0 % de POE à 170 S.cm^{-1} à 40 % de POE. Par ailleurs, on observe que les résultats sont similaires entre les deux circuits (P_1 et P_2) utilisés. L'épaisseur des substrats, Figure 34b, n'évolue pas de façon significative en fonction de la teneur en POE jusqu'à 40 %. Les variations qui existent peuvent être dues à la méthode de dépôt du PCE (avec une micropipette). Ces résultats sont en accord avec ceux de K. Rohtlaid [12], qui avait obtenu une conductivité électronique de 163 S.cm^{-1} pour du PEDOT:PSS-POE contenant 40 % de POE.

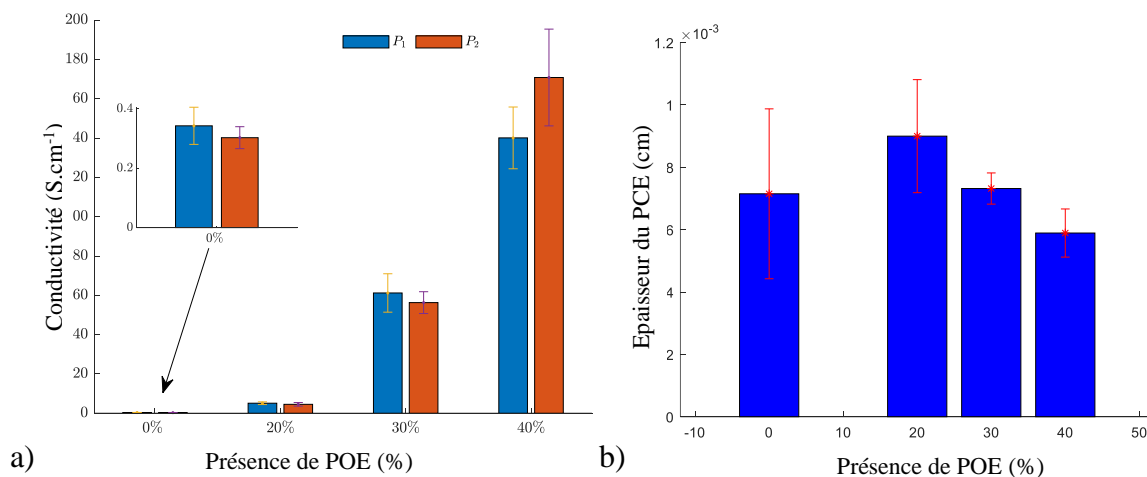


Figure 34: Comparaison a) des conductivités électroniques en fonction de la présence de POE sur les 4 échantillons avec les deux circuits P_1 et P_2 ; b) Mesure des épaisseurs en fonction de la présence de POE.

Ces expériences ont également été réalisées après une immersion des différents substrats de PEDOT:PSS-POE dans le LI (Figure 35).

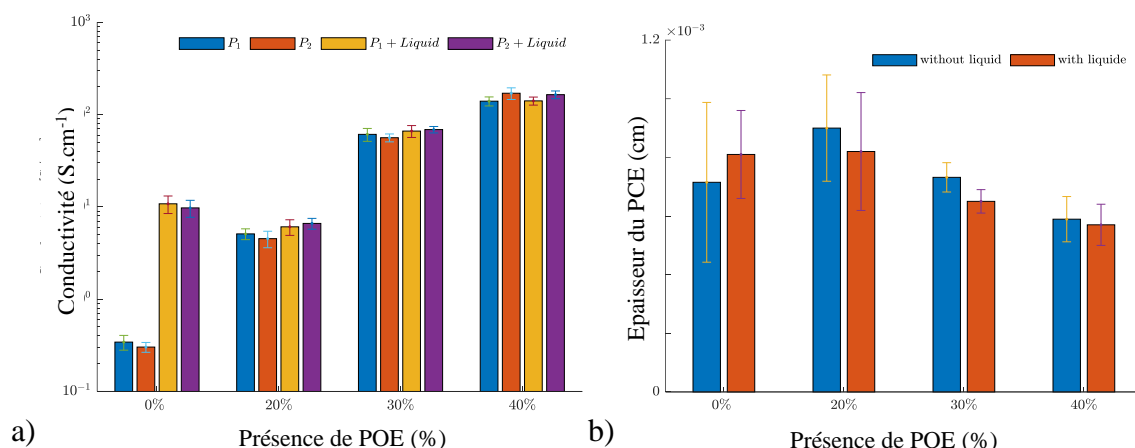


Figure 35: Comparaison a) des conductivités électroniques avec les deux dispositifs 4 lignes (P_1 et P_2) et b) des épaisseurs de substrats de PEDOT:PSS-POE contenant 0 à 40 % de POE, et ayant été immergés ou non dans le liquide ionique EMITFSI.

Ici encore, les tendances obtenues avec les deux systèmes de mesure P_1 et P_2 sont identiques. On observe Figure 35a que la conductivité du PCE sans POE a été multipliée par 30 par la présence du LI. Par contre, le LI n'a pas d'influence sur la conductivité si le PCE contient du POE. Pour toutes les compositions, les variations d'épaisseurs mesurées avec et sans LI ne sont pas significatives.

Dans le cas du PEDOT:PSS sans POE, le LI joue le même rôle que le POE, il augmente la conductivité du PCE. En effet, des études ont montré que l'ajout de LI comme additif permet d'augmenter la conductivité du PEDOT:PSS [28], [29]. L'analyse morphologique par AFM de PEDOT:PSS contenant du LI, réalisée par Döbbelin *et al.* [28], a montré que le LI semble gonfler les domaines de PSS isolants, et induit une séparation des domaines de PEDOT et de PSS, ce qui augmente la conductivité du film.

Le contrôle régulier de la conductivité électronique des actionneurs fabriqués sera un garant d'une certaine reproductibilité de la couche de polymère conducteur.

Dans la suite de ces travaux, au PEDOT:PSS sera toujours associé 40 % de POE. Afin de simplifier les écritures, PEDOT:PSS-POE sera simplement écrit « PEDOT:PSS » par la suite.

5 Méthode de mesure de la déformation et de la force bloquante

Cette partie présente la méthode de mesure mise en place pour l'évaluation de la différence de déformation (DD) et de la force bloquante des actionneurs.

Mesures de déformation

La DD d'un mouvement en flexion peut être calculée soit grâce à la courbure de l'actionneur, définie par h/R_c , où h est l'épaisseur de l'actionneur, et R_c son rayon de courbure résultant de sa déformation, soit par la formule de Sugino [30] $DD = \frac{2 \cdot D \cdot h}{D^2 + L_c^2}$, où D est le déplacement de l'actionneur, et L_c est la position en hauteur du laser par rapport à l'encastrement (cf. annexe 2.2.3). Cette dernière méthode est généralement utilisée lorsque le déplacement de l'actionneur n'est pas trop important, ce qui est le cas généralement lors d'une mesure en fréquence, et le déplacement D est mesuré à l'aide d'un laser placé, dans notre cas à 2 mm de l'encastrement, et calculé de la façon suivante : $(pic_{max} - pic_{min}) / 2$.

La DD calculée par la méthode du rayon de courbe est privilégiée dans ces travaux car les tensions électriques appliquées sont continues (DC) et produisent des déformations trop importantes pour que la mesure laser soit fiable, et ne sont alors pas adaptées à la formule de Sugino (cf. annexe 2.2.4). Afin de mesurer le R_c , une photo est prise au bout de 10 min de tension appliquée. Un cercle en 3 points est tracé en suivant la courbure de l'actionneur : un point est pris au niveau de l'encastrement de l'actionneur, un deuxième au milieu, et le troisième à l'extrémité (Figure 36a). Sur une même image, 3 cercles sont tracés, afin de prendre en compte l'erreur humaine, ou erreur aléatoire, qui est dépendante de l'opérateur, et la valeur de DD retenue est la moyenne de ces trois mesures. Après la mise sous tension, l'actionneur est mis en court-circuit pendant 10 min, au bout desquelles le R_c est mesuré de la même façon. Les temps de 10 min choisis ici seront justifiés par la suite. Il est important de préciser que la DD ainsi calculée est représentative de la position de l'actionneur dans l'espace à un instant donné, au regard d'une position supposée initialement verticale (R_c infini, DD = 0).

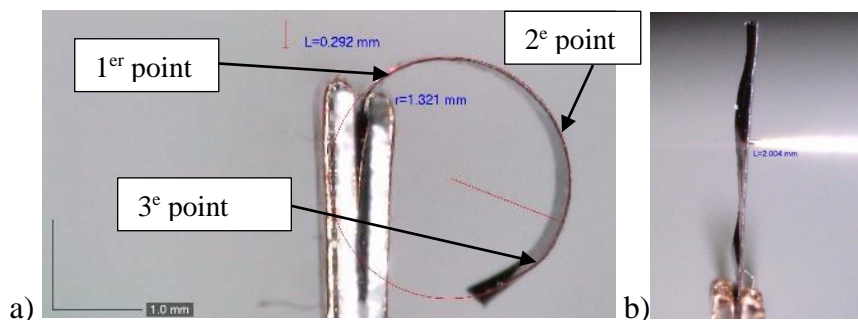


Figure 36: a) Mesure de la déformation par le R_c à l'aide d'un cercle en 3 points tracés en suivant la courbure de l'actionneur. b) Mesure de la force bloquante, par le capteur de force, positionné à 2 mm de l'encastrement.

Mesure de force bloquante

La force bloquante est obtenue lorsque le déplacement de l'actionneur est bloqué, c'est-à-dire qu'il appuie contre une charge dont la rigidité est infinie, dans notre cas la charge sera le capteur de force. Le capteur de force est positionné au centre de la poutre, et à 2 mm de hauteur par rapport à l'encastrement (Figure 36b). La pointe du capteur de force est mise en contact avec l'actionneur sans appliquer aucune force, à l'aide du logiciel associé à ce système de mesure qui permet de faire cette mise en contact de façon très précise. La force est enregistrée pour 10 min de mise sous tension électrique suivie de 10 min de court-circuit.

Limite en tension électrique

Afin d'identifier la limite de tension électrique applicable sur nos échantillons, des mesures ont été réalisées en appliquant de façon croissante des tensions électriques alternatives jusqu'à ± 3 V à 0,1 Hz, sur des échantillons « inaltérés », c.à.d. n'ayant jamais été mis sous tension ou utilisés pour une autre mesure.

L'utilisation de cette fréquence d'actionnement est très classique pour ce type de matériaux. Nous donnons ici quelques éléments afin que le lecteur comprenne la limitation en fréquence de ces actionneurs. Des études de déformation en fonction de la fréquence ont montré que la déformation de l'actionneur diminue quand la fréquence est augmentée jusqu'à devenir quasi nulle au-delà de 10 Hz [31]–[34]. Madden *et al.* [33] ont mesuré la déflexion d'actionneurs bicouches à base de PPy, fonctionnant en solution avec une épaisseur entre 60 et 30 μm , et des bicouches encapsulés pour un fonctionnement à l'air avec une épaisseur 40 μm , à des fréquences entre 0,1 et 30 Hz. Pour un actionneur fonctionnant en solution, la déflexion (normalisée) à 1 Hz a été mesurée à 0,4 % et est passée à 0,04 % environ à 30 Hz, et une vitesse de 3 $\% \cdot \text{s}^{-1}$ a été obtenue à 10 Hz. L'actionneur fonctionnant à l'air a présenté une déflexion (normalisée) d'environ 0,2 % à 0,1 Hz, et une vitesse maximale de déformation de 0,5 $\% \cdot \text{s}^{-1}$ a été obtenue à 15 Hz. Wu *et al.* ont également étudié la réponse de la déformation en fréquence d'actionneurs tricouches (PPy/Au/PVDF/Au/PPy) fonctionnant à l'air [34], en changeant le type de dopant, ou ion mobile, (TFSI ou PF₆), mais aussi en faisant varier la longueur de l'actionneur (10 à 40 mm). Ils ont observé pour chacun des cas que le déplacement de l'actionneur tend à diminuer lorsque la fréquence de la tension appliquée augmente. Cependant, ils ont également observé que sur une certaine plage de fréquences, le déplacement de l'actionneur augmente fortement, indiquant que le processus d'actionnement coïncide avec la fréquence naturelle de la structure de la poutre en flexion, soit sa fréquence de résonance. Pour une même longueur (40 mm), l'amplitude de déplacement la plus grande (60 mm) a été obtenue à 4 Hz avec comme ion mobile TFSI, tandis qu'avec le dopant PF₆, la fréquence de résonance a été mesurée à 6,4 Hz, avec un déplacement de 20 mm, pour la même longueur. De plus hautes fréquences de résonance ont été obtenues pour de plus petites longueurs de poutre. Plusieurs facteurs ont été considérés comme limitants : la vitesse de déformation, incluant la cinétique de réaction, la charge des couches de PCE, et le transport de masse [33]. Les actionneurs à base de PCE ne fonctionnent donc pas à des fréquences au-delà de quelques dizaines de Hertz.

Les résultats des mesures à 0,1 Hz sont présentés dans la Figure 37. Comme ici le mouvement est alternatif et que l'amplitude de déformation n'est pas trop importante, le déplacement de l'actionneur a été mesuré avec le laser, et la DD a été calculée par la formule de Sugino. Deux échantillons ont été utilisés afin de voir la répétabilité de la mesure et sur chacun d'entre eux

une série de mesures en déformation a été réalisée, suivi d'une série de mesures en force bloquante en augmentant donc progressivement la tension électrique de $\pm 0,5$ V à ± 3 V.

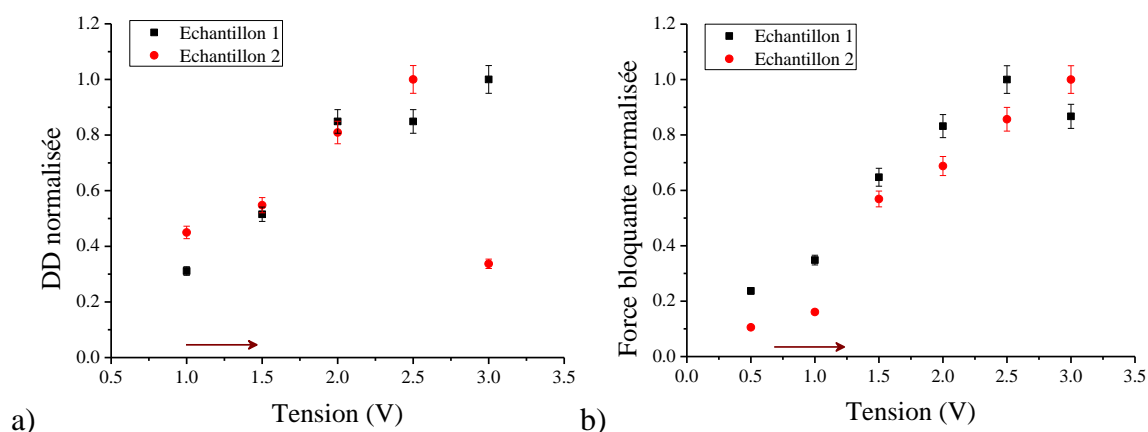


Figure 37: a) DD normalisée (divisé par la valeur maximale) en fonction de la tension ; b) Force bloquante normalisée en fonction de la tension appliquée, jusqu'à 3 V à 0,1 Hz.

On observe que pour la DD et la force bloquante, la valeur de la mesure a tendance à augmenter jusqu'à 2 voire 2,5 V, puis elle tend à se stabiliser ou à diminuer. Cette perte de linéarité peut être interprétée d'une part comme un état d'oxydation, et donc de charge du PCE maximal. Une fois cet état d'oxydation maximal atteint, la DD et la force bloquante de l'actionneur se stabilisent malgré l'augmentation de la tension, puisque le PCE ne peut être oxydé/réduit davantage. Une tendance similaire avait été observé par Nguyen *et al.* [35] pour la capacité volumique en fonction de la tension appliquée (de 0,5 à 3,3 V) d'actionneurs tricouches de PEDOT/NBR-POE, ainsi que pour leur courbure et leur charge [1]. D'autre part, au voisinage de ces tensions électriques nous constatons l'apparition au niveau des contacts de cuivre des micro bulles de LI et, après retrait de l'échantillon de la pince, nous observons un report de cuivre sur les électrodes de PCE qui n'apparait pas à des tensions électriques plus basses. L'apparition des bulles de LI résulte en partie d'un échauffement locale du LI et donc de l'actionneur pouvant engendrer un endommagement irréversible de l'actionneur. Nous avons donc choisi de ne pas appliquer par la suite de tension supérieure à 2 V. Cependant, des travaux supplémentaires à des tensions plus élevées devraient être menés dans une étude complémentaire afin de comprendre le type d'endommagement provoqué.

Quand nous ait venu le besoin d'appliquer des tensions électriques DC pendant une durée de plusieurs minutes, pour un fonctionnement plus en adéquation avec la micro-robotique visée, nous avons privilégié d'ajouter une petite marge en n'appliquant pas de tension supérieure à 1,75 V.

Par ailleurs, nous avons observé que nous obtenions des valeurs de DD et de force bloquante légèrement supérieures lorsque la tension avait été appliquée en mode décroissant plutôt qu'en mode croissant. Nous avons donc choisi d'optimiser nos résultats en soumettant nos échantillons à une tension électrique continue décroissante, ce qui sera appliqué dans la suite de ces travaux sauf indication contraire. Le protocole suivant a alors été utilisé : Les mesures ont été réalisées de 1,75 à 0,5 V par pas de 0,25 V. La tension électrique a été appliquée pendant 10 min, suivie d'un court-circuit de 10 min également. Comme évoqué précédemment, le choix du temps d'application sera justifié ultérieurement. Ce protocole a été appliqué pour les mesures qui seront présentées dans la suite de ce document, sauf indication contraire.

A titre indicatif le champ électrique maximal appliqué sera donc de 50 kV/m, contre quelques dizaines de MV/m pour les polymères diélectriques.

6 Dynamique de micro-actionneurs à base de PEDOT:PSS sous tension DC

La dynamique en déformation et en force de l'actionneur, que nous allons considérer ici, englobe les temps de réponse à un saut de tension, les valeurs max atteintes, la capacité à maintenir la déformation et la force sous tension ou non (relaxation), ou encore l'identification de ce qui se passe quand l'actionneur est court-circuité.

Avant d'aborder les résultats de cette étude, nous avons souhaité identifier et résumer ici les travaux antérieurs qui ont traité de ces sujets pour les polymères ioniques.

Bien sûr, la dynamique en déformation, en force, et les effets de relaxation dépendent fortement du matériau utilisé, de sa structure (mono, bi ou tricouches) et des conditions de mesures, en solution ou à l'air. Suite à notre étude bibliographique, il s'avère que dans ce domaine, les études pour les actionneurs à base de PCE se concentrent sur la dynamique de relaxation au travers d'études réalisées par voltamétrie cyclique, où le courant est enregistré lors d'une variation continue du potentiel, à une vitesse de balayage donnée.

L'équipe de Nechtschein a observé une modification de la courbe de charge (oxydation) de films de polyaniline selon la durée de relaxation du PCE : Ils ont synthétisé les films de polyaniline à l'état oxydé (en cyclant la tension entre - 0,1 et + 0,67 V), ils ont attendu un temps variant entre 10 et 10000 s que le PCE se relaxe vers son état réduit, puis ils ont regardé l'état d'oxydation résultant par voltamétrie cyclique, avec une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ (Figure 38a). Ils ont observé que plus le temps de relaxation augmente, plus le pic de courant anodique (oxydation du PCE) augmente lorsque qu'une voltamétrie cyclique est réalisée, et plus celui-ci devient pointu et est déplacé vers des potentiels plus élevés (Figure 38a-bis). Les auteurs expliquent cette situation par des attractions plus fortes entre les espèces apparaissant lors de l'oxydation et de la réduction du PCE pendant la phase de relaxation, et/ou par la réaction redox qui peut se produire en deux étapes : d'abord la production d'un polaron, puis celle d'un bipolaron (cf. chapitre 1, section 3). Le terme « effet mémoire » a alors été introduit par cette équipe. Dans la littérature, la notion d'effet mémoire apparaît régulièrement lorsque le comportement de l'actionneur se retrouve perturbé selon son historique électrochimique.

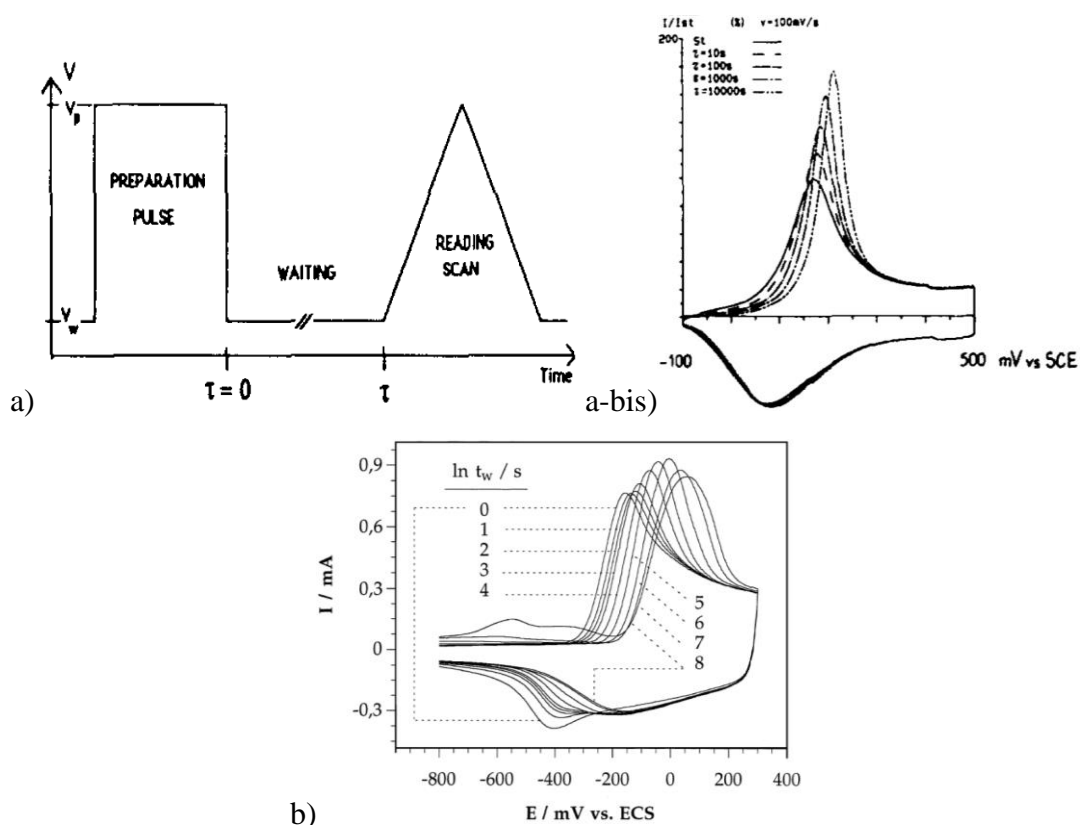


Figure 38: a) Effet mémoire sur des films de polyaniline [36] : Séquence de l'expérience ; a-bis) Voltamogramme pour des temps de relaxation à l'état réduit entre 10 et 10000 s. b) Effet mémoire sur des films de PPy [37] © 1999 Elsevier Science Ltd. Balayage de potentiels de - 2000 mV à 300 mV, à $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Une pré-polarisation cathodique a été réalisée pour différentes durées de temps comme indiqué sur la figure (1 à 2981 s en échelle logarithmique) avant de regarder la réponse anodique.

Par ailleurs des études ont été menées sur des actionneurs à base de PPy, fonctionnant en solution, par Otero *et al.* [37]–[39], sur le courant, la charge, et l'effet du maintien du PCE dans un état électrochimique sur une durée variable. L'équipe a étudié l'influence du temps d'attente dans l'état réduit de films de PPy (Figure 38b) [37] : La tension a été maintenue à -2000 mV pendant un temps variable (1 à 2981 s), puis une voltamétrie cyclique a été réalisée entre -2000 et 300 mV à une vitesse de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le même film a été utilisé et entre chaque mesure la tension a été maintenue à 300 mV (état oxydé) pendant 5 min, afin d'effacer l'historique du film. Les auteurs ont observé (Figure 38b) que plus le temps du maintien de l'état oxydé augmente, plus les pics d'oxydation sont déplacés vers des potentiels plus élevés. Ils déduisent de ces résultats qu'une réduction plus intense conduit à une libération plus efficace des contre-ions et des molécules de solvant contenus dans le PCE. Ceci indique que l'historique du film n'a pas totalement été effacé, probablement dû aux difficultés du film à s'étendre (oxydation) après avoir été longuement contracté (état réduit). D'après leurs interprétations, la structure polymérique du film peut être compactée (film de PCE contracté) soit par application d'un potentiel cathodique élevé, soit en maintenant ce potentiel sur des temps longs ; le film garde en mémoire cette structure (il reste en partie contracté). Ils ont également observé que l'oxydation d'une structure ainsi compactée ne permet pas d'effacer la mémoire structurale, et cela favorise l'apparition d'hystérésis dans le cycle électrochimique du film [38].

L'effet mémoire a également été décrit pour un film de PPy avec des centres pendants de dichlorure de titanocène [40], où une dépendance de la réponse en courant en fonction du

potentiel du film a été observée en fonction du traitement du film (variation des limites de potentiel et de la vitesse de balayage, interruption du balayage à certains points).

Par ailleurs, les études de dynamique sur les actionneurs IPMC [41]–[43] se concentrent davantage sur l'effet de relaxation : un actionneur sous tension DC revient doucement vers sa position initiale au lieu de maintenir son état de déformation [42], [44]–[46]. Ces effets de relaxation et d'hystérésis compliquent fortement le maintien de l'actionneur dans une position statique [47], ce qui limite leur contrôle précis.

La relaxation des IPMC sous tension électrique a pu être expliquée par les expériences de Zhu *et al.* [48], qui ont montré que les propriétés d'actionnement des IPMC sont fortement liées à la quantité d'eau, et que le phénomène ne peut pas s'expliquer seulement par les contraintes électrostatiques. Ils décrivent différents mécanismes qui entrent en jeu :

- Lorsque la déformation induite par le champ électrique est rapide, la migration des cations de l'anode vers la cathode est rapide et s'accompagne du mouvement des molécules d'eau qui solvatent les cations. Cela cause un déséquilibre dans la distribution des molécules d'eau, qui participent au phénomène de gonflement de la cathode et donc à la déformation.
- Pour la relaxation de la déformation, ils expliquent que lors du gonflement de la cathode induit par l'accumulation des cations accompagnés de leurs molécules de solvant, la pression augmente et une partie des molécules d'eau est ramenée vers l'anode, ce qui induit une relaxation de la déformation. La pression n'est pas seulement une pression hydrostatique de la contrainte élastique du réseau de polymère, mais aussi des contraintes non élastiques variées (principalement la pression osmotique⁹, la contrainte électrostatique, et la pression capillaire¹⁰). Les contraintes non élastiques varient avec la quantité initiale totale de molécules d'eau, et influencent alors le mouvement de relaxation de ces molécules d'eau.

Des méthodes ont été développées pour tenter de restreindre cette relaxation sous tension des IPMC. Annabestani *et al.* [45] ont, par exemple, proposé une technique basée sur le mouvement de va-et-vient rapide des molécules d'eau libres dans la membrane de Nafion entre l'anode et la cathode.

Par conséquent, les molécules d'eau présentes dans l'électrolyte jouent un rôle important dans la dynamique de déformation des actionneurs à base d'IPMC.

En résumé, pour les IPMC les travaux de recherche se sont concentrés sur la relaxation sous tension électrique continue, et pour les actionneurs à base de PCE par l'étude de l'historique électrochimique du PCE, analysé par voltamétrie cyclique. A notre connaissance, il y a peu de données qui décrivent le comportement dynamique des micro-actionneurs à base de PCE, lorsqu'une tension DC est appliquée sur plusieurs minutes. L'objectif de cette section est donc, d'une part de collecter un maximum de données et caractéristiques sur les actionneurs lorsqu'ils sont soumis à une tension électrique DC afin qu'elles soient disponibles pour la modélisation de l'actionneur mais aussi pour modéliser les interactions de l'actionneur avec un environnement particulier, et d'autre part afin d'appréhender des phénomènes mécaniques et électrochimiques apparaissant dans ces conditions particulières de stimulation, et de proposer des interprétations qui resteront à une échelle relativement macroscopique.

⁹ Force déterminée par une différence de concentration entre deux solutions situées de part et d'autre d'une membrane semi-perméable.

¹⁰ Ou pression de Laplace: différence de pression entre les deux côté d'une interface courbe

Par conséquent, l'effet de l'application d'une tension DC, sur les échantillons décrits dans le Tableau 5, pendant 10 min suivi d'un court-circuit, sera étudié en regardant l'impact sur la déformation et le retour vers la position verticale, puis sur la rigidité des actionneurs, et enfin sur la force générée par ce dernier.

6.1 Déformation

Cette partie présente l'étude de la déformation des actionneurs. Cette étude est menée au travers de différentes expériences, telles que la répétition d'une tension ou d'une série de tension, le changement de sens d'application de la tension (croissant/décroissant) ou encore le changement de la polarité (+/-). Les dynamiques de la DD et de la relaxation de l'actionneur sont présentées en premier lieu.

6.1.1 Dynamique de la déformation

La majorité des mesures de déformation réalisées dans ce chapitre ont été faites à une tension de 1,75 V, appliquée pendant 10 min. Afin de justifier ce choix de l'application de la tension électrique pendant dix minutes, nous proposons d'étudier la dynamique de la DD sous cette tension, en fonction du temps sur une durée de deux heures. La Figure 39a présente cette étude.

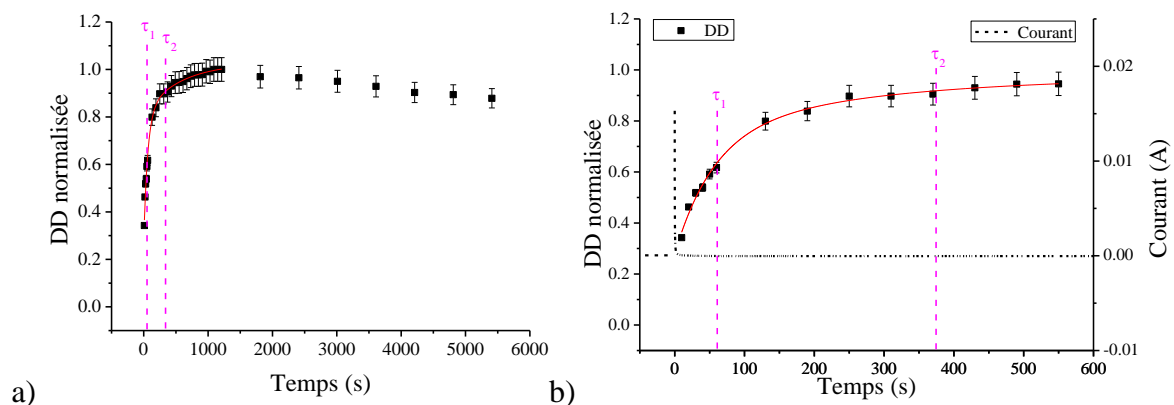


Figure 39: Mesure par rayon de courbure de la DD normalisée en fonction du temps pendant une mise sous tension à 1,75 V et a) sur une durée de 2 h. b) Zoom du graphe en a) sur une durée de 10 min (temps de mesure qui sera par la suite utilisé).

On observe Figure 39a que la dynamique de la courbe augmente et maintient relativement bien sa déformation au cours du temps. Au bout de deux heures, il y a une perte de DD de seulement 12 %. La DD au cours du temps, peut être décrite par une fonction exponentielle du second ordre :

$$DD = DD_{max} - A_1 \cdot (e^{-t/\tau_1}) - A_2 \cdot (e^{-t/\tau_2}) \quad (1)$$

Avec DD_{max} , la valeur de la DD à $t = \infty$, A_1 , A_2 des coefficients d'amplitudes, et τ_1 , τ_2 les constantes de temps (les taux de croissance correspondent à l'inverse des constantes de temps).

On observe donc deux phases dans le temps : une première phase de déformation avec une constante de temps de $\tau_1 = 51$ s (pour atteindre 60 % de la DD max), et une seconde phase plus lente de $\tau_2 = 372$ s (pour atteindre 90 % de la DD max). La Figure 39b montre un

agrandissement de la DD correspondant aux 10 min de mise sous tension habituellement utilisées. On observe le début d'un plateau au bout de 6 min (360 s) d'actionnement, cependant les cations sont encore en déplacement, le plateau n'est pas encore atteint à ce stade, Figure 39a. Entre les 10 min (600 s) et 20 min de mise sous tension (1200 s ; DD maximale atteinte), il y a une augmentation de la DD de seulement 5 %, ce qui correspond aussi à l'erreur de la mesure. Par conséquent, une mesure de DD après 10 min sous tension permet d'avoir une valeur représentative de la déformation maximale de l'actionneur. Sur la Figure 39b, la mesure du courant a été ajoutée (courbe en pointillé noire) afin de mettre en évidence que la dynamique du procédé d'oxydo-réduction est bien plus rapide (environ 20 s) que celle liée au mouvement des ions à l'origine de la déformation de l'actionneur.

Nos actionneurs à base de PCE fonctionnent avec un LI comme électrolyte, ils ne contiennent donc pas de molécules d'eau ce qui fait la grande différence de comportement avec les IPMC lorsque les actionneurs sont sous tension électrique. La légère relaxation observée sous tension (Figure 39a), peut éventuellement être assimilée à un léger reflux d'ions du LI, ou bien à un très léger courant de fuite (non observable avec nos moyens de mesure). Ce phénomène pourrait être aussi attribué à un petit effet « rebond » lié à une période d'équilibrage entre force élastique de rappel de la poutre et la force de déformation générée par les ions. Ces hypothèses doivent être vérifiées par des mesures supplémentaires dans de futurs travaux.

Si un certain nombre de travaux sur les actionneurs à base de PCE ont étudié l'effet d'une tension continue sur le comportement de l'actionnement comme cela a été présenté au début du paragraphe 6, nous n'avons cependant pas trouvé de travaux étudiant le comportement de l'actionneur lorsque l'on coupe la tension électrique et que l'on décharge l'actionneur (réalisation d'un court-circuit et observation d'un courant de décharge équivalent à celui observé pour un condensateur). Les mesures de courant et l'extraction de données seront faites dans la section 7. Certains travaux évoquent une inversion de polarité, avant d'appliquer la tension électrique suivante, sans vraiment justifier l'amplitude et la durée de cette tension inverse et sans, au final, savoir si l'actionneur a été remis, en quelque sorte, dans son « état initial ». Nous avons donc privilégié, dans l'étude qui suit, d'attendre que l'actionneur se « repose », d'identifier son état, et d'appliquer à nouveau une tension électrique avec la même polarité. C'est pour ces raisons que nous avons étudié le retour vers une position d'équilibre des actionneurs en appliquant un court-circuit après 10 min sous tension électrique en DC. Une telle durée d'actionnement peut avoir une influence sur le retour à la position initiale de la poutre. En effet pendant cette période les cations, dans notre cas, se sont accumulés vers la cathode. La Figure 40b montre un actionneur à base de PEDOT:PSS dans son état initial, avant la première mise sous tension électrique. Un actionnement est réalisé à 1,75 V (Figure 40a) et une photo est prise afin de déterminer la DD de l'actionneur. Pour rappel, pour un actionneur n'ayant subi aucune mise sous tension, il est possible de considérer que les ions du LI sont répartis de façon homogène dans l'actionneur. Lors de ce premier actionnement, les charges positives du PEDOT disparaissent à la cathode du fait d'une arrivée massive d'électrons, les contre-ions PSS^- , ne se trouvant plus neutralisés, provoquent le déplacement des cations du LI vers la cathode, tandis qu'à l'anode, le PEDOT s'oxyde (départ d'électrons), les charges positives associées au PEDOT apparaissent, tendant à expulser les cations de l'anode (Figure 32). Les cations se trouvent alors concentrés dans ou à proximité de la cathode. Cette concentration génère une augmentation du volume de la cathode, ce qui provoque un écartement entre les chaînes de polymère du PCE et du PSE, et inversement à l'anode, le volume est réduit, donc les chaînes de polymère se retrouvent compactées. Cet

effet provoque la courbure de l'ensemble de l'actionneur qui dans notre cas donne une DD de 2,0 % (Figure 40c).

Ensuite, les électrodes de PCE sont immédiatement mises en court-circuit. Une nouvelle photo est prise après avoir maintenu pendant 10 min le court-circuit (Figure 40d) et un calcul de la différence de déformation résiduelle (DDR) de 0,6 % est réalisé à partir du nouveau rayon de courbure. Cette DDR est mesurée alors que la poutre n'est visuellement plus en mouvement. Afin de vérifier cela, une mesure complémentaire a été réalisée sur la DDR, sur une durée de 25 h, montrant que celle-ci évolue très lentement après 10 min de court-circuit (Figure 41b), ce qui permet de justifier le choix d'un court-circuit de cette durée. L'actionneur, qui ne revient pas à sa position verticale initiale, se retrouve dans une position d'état d'équilibre instable puisque, malgré l'absence d'un stimulus électrique, il continue à revenir très lentement vers sa position initiale.

Par ailleurs, tant que l'on applique la tension électrique, le sens de circulation des charges est imposé. Lorsque l'actionneur est mis en court-circuit, le processus électrochimique pourrait être décrit comme suit : le PEDOT suroxydé, soit PEDOT^{++} , qui est faiblement neutralisé par les TFSI^- à l'anode va produire une circulation d'électrons pour redevenir PEDOT^+ . Simultanément, en libérant ces électrons à la cathode, le PEDOT^0 redevient PEDOT^+ et va participer à l'écoulement d'électrons entre les deux électrodes et tendre à repousser les cations côté cathode. Cependant certains cations se sont bien « associés » aux PSS^- , soit électriquement soit par une forme de blocage dû aux chaînes de polymère imposant aux cations une mobilité affaiblie. Ces cations vont donc moins facilement se mouvoir (se libérer), d'autant plus que dans cette situation aucune énergie électrique supplémentaire n'est apportée pour les aider à le faire. Le processus semble a priori devoir être lent, ce qui est confirmé par la Figure 41b décrivant le mouvement lent de reflux des cations.

La dynamique de la DDR suite à une mise sous tension électrique et un court-circuit a été aussi comparée à l'évolution d'une DDR au cours du temps pour un échantillon n'ayant subi aucune mise sous tension, ayant été simplement déformé mécaniquement (Figure 41c).

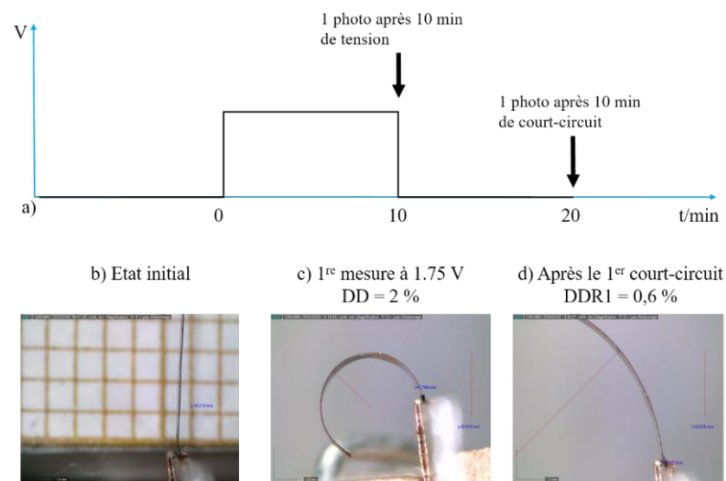


Figure 40: a) Tension en fonction du temps de la mesure b) Actionneur à base de polymère conducteur PEDOT:PSS dans son état initial, avant le première mise sous tension électrique. c) Application d'une tension à 1,75 V pendant 10 min, d) photo prise après 10 min de court-circuit (DDR1).

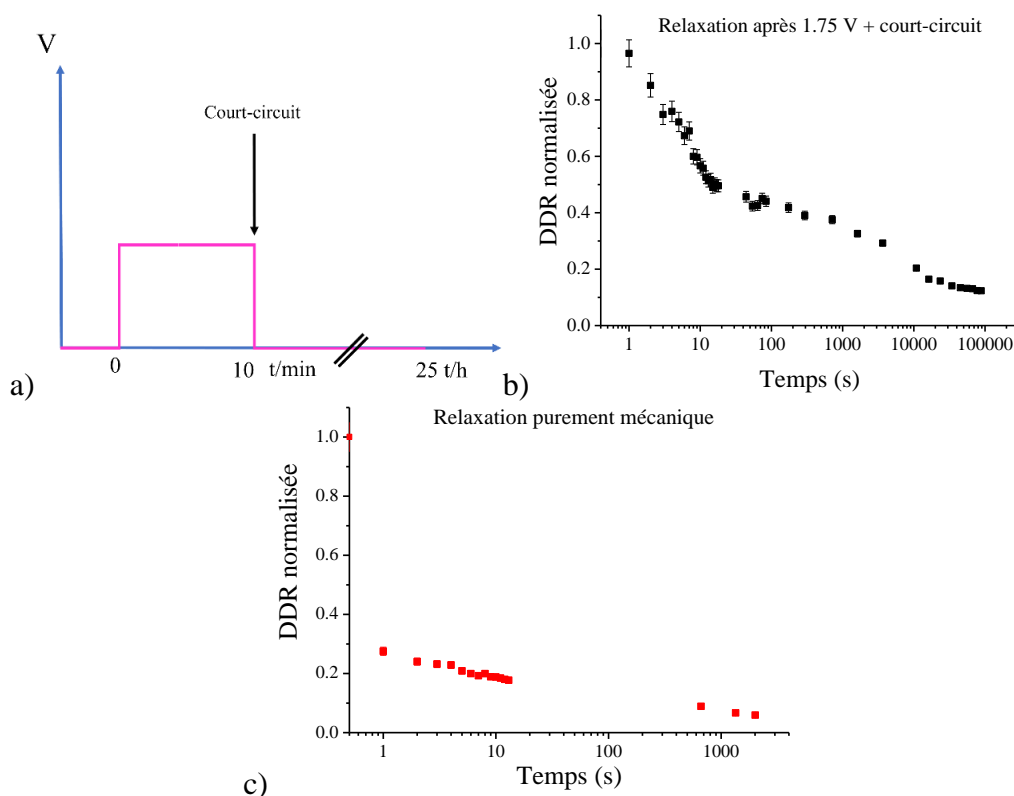


Figure 41: a) Graphe de la tension en fonction du temps correspondant à b) mesure de DDR normalisée (divisé par la valeur maximale) en fonction du temps après une mise sous tension à 1,75 V pendant 10 min et un court-circuit enregistré pendant 25 h ; c) DDR de la relaxation purement mécanique d'une micro poutre contenant du LI : déformation maintenue manuellement pendant 10 min, puis relâchée.

Pour obtenir cette déformation mécanique, l'actionneur est courbé en son bout autour d'une tige cylindrique afin de reproduire une déformation similaire à celle obtenue sous tension électrique. Cette déformation est maintenue pendant 10 min. Après quoi, le système de blocage est retiré, et des images successives sont enregistrées toutes les secondes, pendant une durée de 35 min (Figure 41c). 82 % de la DD est perdue en 13 s, et le retour à la position verticale de la poutre est obtenu au bout de 33 min.

Dans le cas de la relaxation avec court-circuit (Figure 41b), en 13 s, 50 % de la DD maximale est perdue, et en 4 h de relaxation la DDR atteint 0,12 %. Après 25 h, la poutre qui avait été soumise à une sollicitation électrique en DC n'est toujours pas revenue à la verticale, et l'actionneur retrouve sa position initiale seulement après quelques jours.

Lorsque nous provoquons un court-circuit (passage de l'actionneur de l'état de la Figure 40c à l'état de la Figure 40d) une combinaison d'au moins deux phénomènes physiques est envisagée : (i) le reflux du liquide ionique, en lien avec les réactions opposées d'oxydation/réduction des électrodes de PCE, qui se combine à (ii) la relaxation purement mécanique de la poutre.

i) Le court-circuit permet d'écouler les électrons entre les électrodes de PCE, ce qui se traduit par un pic de courant de décharge. Ce mouvement de charges électriques provoque la recombinaison des électrons sur les chaînes de polymère, libérant les cations concentrés dans ou à proximité de la cathode [25]. Les cations refluent et modifient l'état de contraction et d'extension des deux électrodes de PCE, et provoquent la relaxation de la poutre (Figure 40d, Figure 41b). Comme les cations sont au sein d'une matrice de chaînes de polymères

relativement dense, ces derniers sont en position interstitielle entre les chaînes de polymère. Ils sont donc légèrement emprisonnés et leur mobilité est limitée, ce qui réduit la vitesse de reflux. En conséquence, l'actionneur n'étant soumis à aucune tension électrique, les cations ne disposent pas de suffisamment d'énergie pour refluer rapidement. De plus, la dissociation des cations aux PSS⁻, ayant permis d'assurer l'électroneutralité dans la cathode de PCE sous tension, est potentiellement un phénomène concomitant pouvant ralentir le retrait des cations de la cathode.

ii) Lorsque l'on provoque le court-circuit, la poutre libère l'énergie mécanique emmagasinée (viscoélasticité du matériau). Les chaînes de polymères étendues d'un côté et comprimées de l'autre vont chercher à revenir à leur position initiale naturellement en participant à l'expulsion des cations du LI qui se trouve entre les chaînes de polymères de la cathode étendue.

L'expulsion des cations est donc une combinaison d'un effet mécanique et d'un effet électrique. La comparaison des courbes Figure 41b&c montrent que le retour vers la position initiale de l'actionneur est ralenti par le reflux lent des ions du LI : la constante de temps dans la première phase de relaxation purement mécanique n'est que de 0,27 s, soit 47 fois plus rapide que lors de la relaxation suite à une mise sous tension électrique et un court-circuit. Dans la dernière phase de relaxation, le retour vers la position initiale se fait plus lentement dans les deux situations, mais la relaxation purement mécanique est tout de même 15 fois plus rapide. De ce fait, dans la première phase de la relaxation (Figure 41b), nous pensons que la viscoélasticité du matériau est la principale contributrice au retour de la micro-poutre vers sa position initiale. Cet effet est ensuite fortement ralenti par le reflux du LI et un équilibre instable s'établit entre les deux phénomènes. Seule la présence d'une densité de LI à proximité de la cathode peut expliquer le maintien d'une courbure s'opposant à la déformation élastique de la poutre, conservant ainsi une part de la déformation provoquée par la mise sous tension continue.

Afin de compléter les cinétiques de déformation, nous avons enregistré, après une mise sous tension de 10 min à 1,75 V, l'évolution du déplacement en relaxation après avoir mis en **circuit ouvert** l'échantillon : Les fils d'alimentation sont déconnectés de l'alimentation et ne sont pas mis en court-circuit. Pour des questions pratiques la mesure a été, dans ce cas, réalisée par un laser placé à 0,73 mm du point d'encastrement de l'actionneur, position la plus adaptée pour éviter un glissement du point laser sur la poutre quand celle-ci se relaxe. L'oxydation et la réduction sur chaque électrode de PCE se maintiennent et l'actionneur garde la position de la Figure 40c en changeant de courbure extrêmement lentement comme le montre la Figure 42. En 30 min, seulement 0,2 % du déplacement maximal a été perdu, et il aura fallu 5 h pour perdre 50 % du déplacement maximal, et même après 30 h de relaxation, l'actionneur n'a pas retrouvé sa position initiale. L'oxydation et la réduction des électrodes de PCE maintiennent la déformation constante pendant presque 2 min sans apport d'énergie électrique et malgré une poutre qui souhaite libérer son énergie élastique. Au-delà de 2 min, des charges électriques extérieures au système perturbent l'équilibre (l'expérience mériterait d'être réalisée sous vide). Ce résultat est potentiellement très intéressant pour certaines applications.

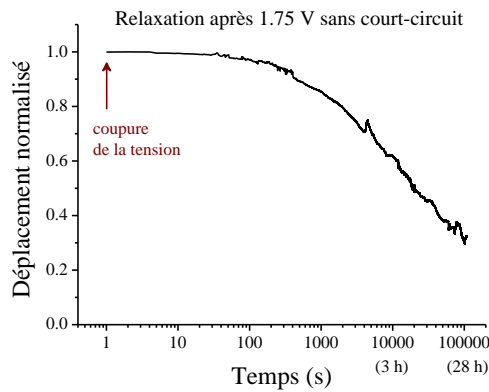


Figure 42: Mesure laser (placé à 0,73 mm du point d'encastrement) du déplacement (normalisé : divisé par la valeur max) d'un actionneur après une mise sous tension à 1,75 V, sans court-circuit, enregistré sur 30 h.

Lorsque l'actionneur est soumis une seconde fois à une tension électrique de 1,75 V avec la même polarité, immédiatement après les 10 min de court-circuit précédentes (Figure 40d = Figure 43b), la déformation totale atteinte relativement à une position initiale verticale est de 2,4 % (Figure 43c). Cependant la réelle déformation réalisée est celle qui prend en compte l'état de déformation initial de la poutre (DDR1, suite à la première mesure Figure 43b) qui est alors soustraite à la déformation totale atteinte, donnant au final une valeur d'amplitude de différence de déformation que nous nommerons DD_a de 1,8 % (Figure 43c). Cette valeur est proche de celle mesurée lors de la première mise sous tension, avec une perte de DD_a de seulement 0,2 % constatée (2 % à 1,8 %). L'actionneur produit donc des DD_a similaires mais sa position finale dans l'espace ne sera pas la même. Après l'étape de court-circuit, la DDR obtenue est de 0,97 % (Figure 40f), ce qui correspond à une augmentation de 62 % par rapport à la précédente DDR1.

Cette expérience consistant à effectuer une mise sous tension à 1,75 V deux fois de suite a été réalisée sur un second actionneur, qui a montré une différence entre les deux DD_a de 0,4 %, et une différence entre les deux DDR de 0,14 %.

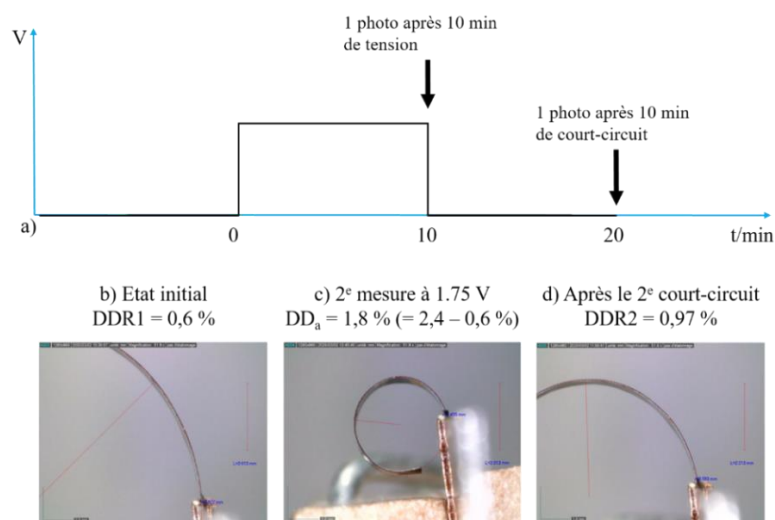


Figure 43: a) Graphe de la tension en fonction du temps d'une 2^{de} mesure, après la mesure Figure 40, b) Actionneur à base de polymère conducteur PEDOT:PSS dans son état initial, avant la 2^{de} mise sous tension électrique. c) Application de la tension à 1,75 V pendant 10 min, d) photo prise après 10 min de court-circuit (DDR2).

Cette répétition (2×10 min) d'actionnement produit une phase d'accumulation de cations dans la cathode. A l'issue de la première mise sous tension électrique, l'actionneur dispose encore d'une petite marge de déformation puisque le second actionnement permet d'atteindre une déformation totale plus élevée ($2,0 \Rightarrow 2,4$ %). Cependant, lors de la deuxième mise sous tension, l'actionneur doit lutter contre la difficulté à déformer le polymère (allongement maximum des chaînes de polymère et limite d'écartement et de gonflement du PCE et du PSE), ce qui pourrait expliquer qu'avec la même tension électrique la DD_a obtenue s'affaiblit un peu (de 0,2 %). Ce problème de limite de déformation mécanique de la structure est accentué par le fait que lors de cette deuxième déformation l'actionneur part d'une déformation initiale non nulle (0,6 %, Figure 40d).

Par ailleurs, lors de la première application d'une tension électrique, la mobilité des cations est plus efficace car ils sont déplacés sur une « importante » distance (passage d'un état où les cations sont répartis de façon homogène dans l'actionneur à un état où les cations sont concentrés dans la cathode). Lors de la deuxième mise en tension, l'efficacité est moindre car globalement les cations ont une mobilité plus limitée puisqu'ils sont déjà à l'interface PSE/PCE ou dans le PCE (malgré le court-circuit, la présence d'une DDR démontre que les cations n'ont pas retrouvé leur position initiale). Après la deuxième mise sous tension suivie du court-circuit, la DDR est plus importante qu'après la première mesure, ce qui indique que la concentration de LI restant dans la cathode ou à proximité est plus importante, maintenant les chaînes de polymères dans un état de gonflement au niveau de la cathode. Ce deuxième apport d'énergie a permis de « bloquer » plus de LI entre les chaînes de polymère du côté de la cathode. L'état d'équilibre instable, évoqué précédemment, est déplacé spatialement.

De plus il est intéressant de remarquer que « l'amplitude absolue » de DDR pouvant se nommée DDR_a est la même entre les deux mesures. Elle se calcule en comparant la différence de déformation DD (position dans l'espace/ à la position verticale) à laquelle on retire la déformation résiduelle qui suit. En effet, nous avons $DD1 - DDR1 = 2,0 - 0,6 = 1,4$ % et $DD2 - DDR2 = 2,4 - 1,0 = 1,4$ %, ce qui indique clairement que l'efficacité du reflux suite au court-circuit est proportionnellement la même, c.-à-d. que la même proportion d'ions reflue dans les deux cas, bien que les positions relatives dans l'espace de la poutre sous tension électrique, ou après 10 min de court-circuit, soient différentes.

Ces résultats montrent que la déformation totale ainsi que la déformation résiduelle de la poutre, dans les conditions de tension électrique et de temps appliqués décrites précédemment, produisent un positionnement de la poutre dépendant de la répartition préalable des ions à l'intérieur de l'actionneur. Au-delà de quelques minutes d'actionnement, le reflux du liquide ionique après un court-circuit, est incomplet et perturbe le retour mécanique de l'actionneur en le maintenant dans une position quasi stable pendant plusieurs heures, gardant ainsi une mémoire partielle de l'action réalisée précédemment.

Sauf indication contraire, nous décrirons à partir de maintenant la déformation par « l'amplitude de différence de déformation » qui, comme nous l'avons évoqué plus haut, correspond à la déformation totale à laquelle est retirée l'état de déformation avant mise sous tension électrique, c.à.d. en retirant la différence de déformation résiduelle liée à la précédente mesure. Cette donnée sera donc l'amplitude de différence de déformation qui sera notée DD_a .

6.1.2 Déformation et déformation résiduelle en fonction de l'amplitude de la tension électrique

Dans les expériences décrites précédemment, seule la tension électrique à 1,75 V a été utilisée pour déformer l'actionneur. Dans la mesure où un micro-robot serait actionné par de tels matériaux, une succession de sollicitations électriques avec des amplitudes de tension différentes et retour à la valeur zéro entre chaque mesure est envisageable. Cette situation a donc été, d'une certaine façon, prise en compte dans les mesures présentées Figure 44. Nous utilisons un actionneur sortant du LI, n'ayant jamais été mis sous tension électrique, et donc pour lequel une répartition des ions à l'intérieur du matériau est supposée homogène.

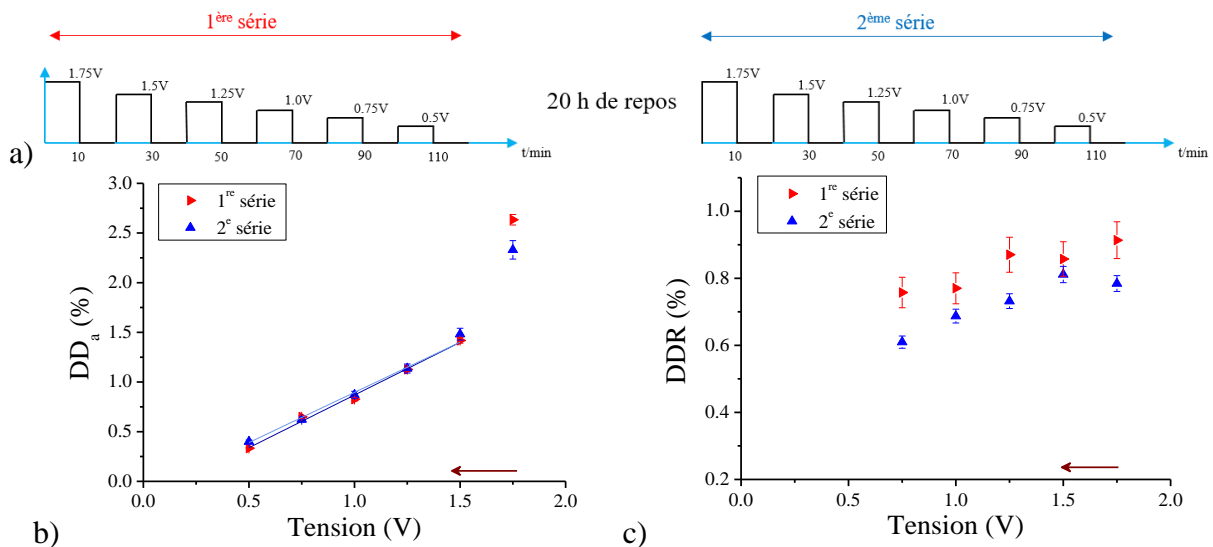


Figure 44: a) Evolution de la tension électrique en fonction du temps; b) DD_a en fonction de la tension électrique appliquée, de 1,75 V à 0,5 V, c) DDR de la poutre après court-circuit, (le sens décroissant de la tension électrique est indiqué par la flèche).

L'expérience présentée dans la Figure 44a commence par une tension de 1,75 V, suivie d'un court-circuit, et on répète ce protocole en diminuant la tension électrique progressivement par pas de 0,25 V, et en conservant toujours la même polarité (le sens décroissant de la tension électrique est indiqué par la flèche). Deux séries de mesures de DD_a sont réalisées sur le même échantillon, dans les mêmes conditions, mais avec un laps de temps d'environ 20 h de repos entre les deux séries (Figure 41b). Ce repos laisse le temps au LI de se redistribuer en partie dans le matériau et de relaxer la DDR autour de 0,1 %.

Pour les deux mesures (1^{re} et 2^e série) faites à une tension électrique de 1,75 V, on constate que les valeurs de DD_a sont différentes de 0,3 % tout en atteignant des valeurs très importante de 2,6 et donc 2,3 % respectivement (Figure 44b). De plus, ces valeurs de DD_a sont hors axe de la droite formée par la DD_a obtenue pour les autres tensions électriques (1,5 V à 0,5 V). Ces deux DD_a à 1,75 V, obtenues pour des états initiaux où la répartition du LI est particulièrement homogène, se distinguent des autres valeurs de DD_a obtenues aux autres tensions électriques (1,5 à 0,5 V). Ce résultat confirme l'hypothèse décrite précédemment, qui indique que si la répartition des cations est initialement homogène, ou a retrouvé une certaine homogénéité dans l'actionneur liée à un repos du matériau, alors cette situation est favorable pour amplifier la déformation. Ces effets sont, à notre avis, en étroite liaison avec la dynamique de mouvement des cations qui est favorisée quand ils sont répartis de façon homogène ou relativement homogène dans le matériau. Par contre, cette dynamique est plus limitée quand les cations sont déjà concentrés dans, ou à proximité de la cathode et quand ils n'ont pas eu le temps de refluer suffisamment. C'est effectivement ce qui s'observe pour les

actionnements aux tensions électriques plus faibles, où les mesures s'enchaînent avec 10 min d'actionnement et 10 min de court-circuit, ce qui ne laisse pas de temps suffisant au LI pour refluer (10 min par rapport à 20 h), et se traduit par une DDR importante variant entre 0,6 et 0,9 % après 10 min de court-circuit (Figure 44c). L'énergie apportée par l'actionnement a alors pour simple rôle de refaire basculer une partie des cations qui avaient reflué pendant la période où l'actionneur était en court-circuit. Dans la configuration où les cations se maintiennent à proximité de la cathode (DDR élevée), la DD_a est alors proportionnelle à la tension électrique appliquée (Figure 44a).

La Figure 44b montre aussi que si l'on répète l'expérience après 20 h de repos dans les mêmes conditions, la DD_a est répétable à condition de bien prendre en compte l'état de DDR qui existe avant chaque tension électrique appliquée. Ce résultat montre que lorsque la mesure est réalisée dans une situation où les ions sont dans une répartition bien définie connue (ici concentrés dans ou à proximité d'une électrode avec relaxation de 10 min), alors la DD_a produite sera répétable même si visuellement dans l'espace la courbure de la poutre sera différente.

Les DDR mesurées après les courts-circuits aux différentes mises sous tensions sont présentées en Figure 44c. Pour les deux séries de mesures, on observe une diminution de la DDR avec la diminution de la tension appliquée. De même, les DDR de la seconde série sont inférieures à celles de la première. Ceci indique que l'actionneur tend à revenir, au fur et à mesure des applications de tensions, plus facilement vers la position verticale, et donc que les ions reviennent de mieux en mieux vers le PSE (NBR-POE) après chaque court-circuit. Par ailleurs, la DDR de la 2^e série à 1,75 V devrait être inférieure à celle de 0,75 V de la 1^{re} série, mais il y a eu 20 h de repos entre temps, ce qui a minimisé l'effet.

Quelles seraient les raisons qui favoriseraient le retour des cations vers le PSE au fur et à mesure des tensions électriques appliquées ? :

- a) L'expulsion des cations à la cathode par le PEDOT ré-oxydé s'améliore.
- b) La force mécanique de rappel s'améliore et s'oppose de mieux en mieux à la DDR provoquée par les ions restant dans ou à proximité de la cathode. Cependant, nous verrons Figure 50 que la rigidité diminue après l'application d'une tension électrique de 1,75 V, indiquant que la capacité d'élasticité est plutôt diminuée et non pas augmentée.
- c) A force d'appliquer des tensions électriques, les ions écartent/dilatatent un peu plus les chaînes de polymère à chaque passage. Si les chaînes sont un peu plus écartées/dilatées, un chemin préférentiel peut se créer, et les ions peuvent circuler un peu plus facilement à chaque fois qu'une tension est appliquée et donc la mobilité des ions serait facilitée.

En conclusion, l'actionneur garde en mémoire chaque application de tension, et la répétition de mesures pourrait favoriser la mobilité des ions au sein du matériau en lien avec les phénomènes décrits en a) et c).

Afin de confirmer l'influence de la répartition des cations dans le matériau, une nouvelle mesure de DD_a a été réalisée sur un autre échantillon avec le même protocole. Nous retrouvons exactement la même situation que celle décrite Figure 44b : la première mesure à 1,75 V est supérieure aux DD_a des tensions inférieures, qui s'alignent entre elles. Dans cette nouvelle expérience, une dernière mesure à 1,75 V a été effectuée directement après la mesure à 0,5 V (Figure 45a). Cette dernière mesure s'applique alors à un actionneur dont les ions ont été confinés dans, ou à proximité, de la cathode par une succession de 6 mises sous tension de

même polarité. La DD_a trouvée s'aligne parfaitement avec la droite formée par les autres DD_a obtenues aux tensions électriques plus faibles (1,5 à 0,5 V) (Figure 45b) et donne une DD_a plus faible que celle mesurée lors d'une première mesure (1,75 V) pour laquelle les ions étaient distribués de façon homogène dans le matériau. Comme nous l'avons indiqué précédemment, dans des conditions similaires de répartition des ions dans l'actionneur, la DD_a reste proportionnelle à la tension électrique appliquée.

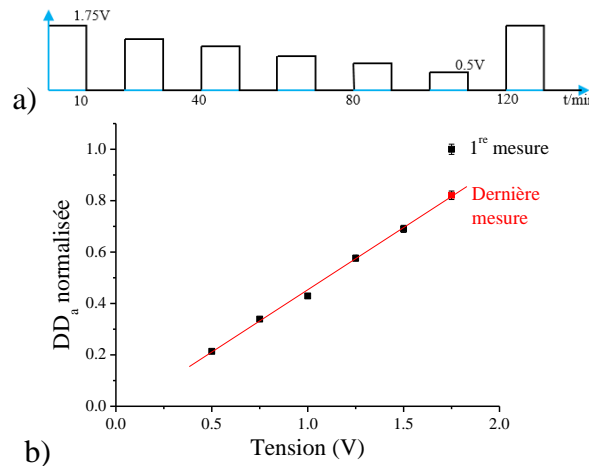


Figure 45: a) Evolution de la tension électrique en fonction du temps, choisie pour cette mesure ; b) DD_a normalisée (divisé par la valeur max) en tension décroissante de 1,75 V à 0,5 V, suivi d'une dernière mesure à 1,75 V. La DDR est prise en compte dans chaque calcul.

La Figure 46b montre la mesure de DD_a faite sur un échantillon inaltéré (la distribution des ions dans le matériau est supposée homogène) en tensions électriques croissantes, de 0,5 V à 1,75 V par pas de 0,25 V, suivi, sans pause, de mesures en tensions électriques décroissantes pour revenir à 0,5 V. Entre chaque mesure (après le court-circuit) de la 1^{re} série en mode croissant, quatre mesures de rigidité ont été réalisées, qui seront présentées dans la partie suivante. La différence donc avec la mesure faite Figure 44, c'est qu'au lieu de commencer par une tension élevée nous commençons ici par la tension la plus faible, ce que nous nommerons par la suite « mode croissant », alors que dans la situation de la Figure 44, nous étions en « mode décroissant ».

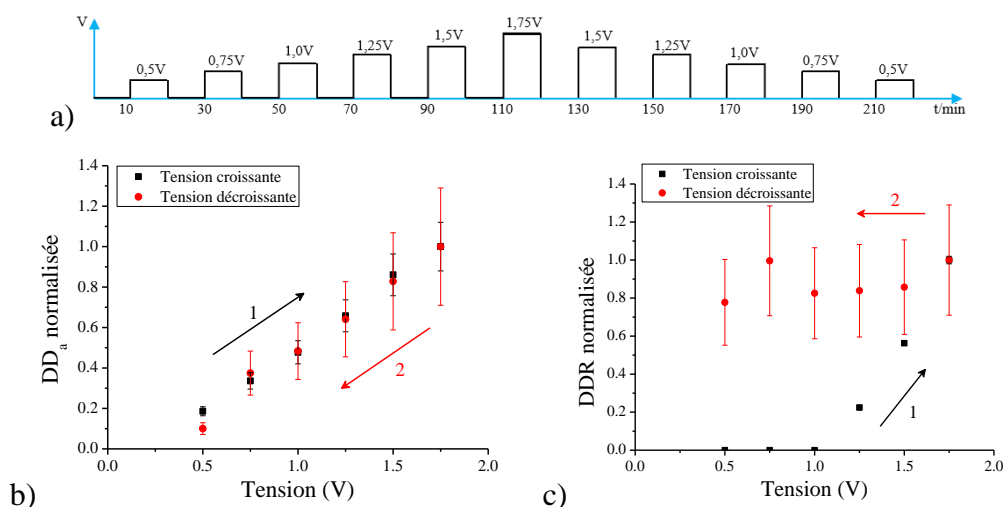


Figure 46: a) Evolution de la tension électrique en fonction du temps, choisie pour cette mesure ; Mesures b) de la DD_a normalisée et c) de la DDR normalisée en fonction de la tension appliquée : d'abord croissante puis décroissante.

On constate, en premier lieu que les mesures de DD_a s'alignent. En particulier la première mesure faite à 0,5 V n'est pas décalée par rapport aux autres mesures, bien que les ions soient préalablement répartis de façon homogène dans l'actionneur. De plus, les valeurs de DD_a obtenues en mode décroissant se superposent à celles obtenues en mode croissant. Par contre, les DDR (Figure 46c) dans les modes croissant et décroissant sont bien différentes : celles du mode croissant sont nulles jusqu'à 1 V, puis augmentent progressivement, tandis que celles du mode décroissant sont à peu près constantes et plus élevées (environ 0,8 %).

Comme la toute première mise sous tension électrique est faite à 0,5 V, l'énergie apportée aux ions est relativement faible, il est alors difficile pour les ions de migrer, seuls ceux déjà dans le PCE (cathode) et à proximité du PCE participent à la réduction et au gonflement de la cathode. Une fois le court-circuit réalisé, la poutre revient à son état initial comme le montre la Figure 46c, signifiant que l'énergie apportée aux cations ne provoque pas de concentration suffisante au niveau de la cathode ou à sa proximité pour s'opposer à la force élastique de rappel du matériau et provoquer la présence d'une DDR non nulle, après le court-circuit. Dans ce cas les cations ne reviennent pas forcément dans l'état initial mais l'élasticité du matériau contribue pleinement à ce retour de la poutre. Au-delà de 1 V, dans la phase de tensions électriques croissantes, on commence à mesurer une DDR non nulle, signifiant que l'on passe à un régime différent où la différence de déformation résiduelle, produite par la présence des cations dans la cathode ou à proximité, devient plus importante que la force de rappel mécanique de la poutre. Ce palier dépend de l'énergie apportée et peut-être aussi de son temps d'application. L'application successive des tensions électriques de même polarité entre 1 V et 1,75 V semble avoir maximisé la DDR puisque lorsque l'on refait une mesure à 1,75 V et aux autres valeurs de tension électrique décroissante, la DDR reste élevée et pratiquement constante. Ce que l'on observe est donc un phénomène d'accumulation : une partie des ions restent bloqués dans ou à proximité de la cathode de façon « optimale » à partir de l'application de la première tension électrique de 1,75 V, empêchant la poutre de revenir à son état initial au regard d'une période de 10 min. Cette expérimentation confirme à nouveau que certainement une partie des cations se retrouve bloquée dans une zone proche de la cathode, et que ce phénomène dépend de l'énergie apportée et de la durée d'application de la tension électrique. Il est aisé de penser que s'ils sont bloqués, il sera difficile de les déloger de leur position. C'est ce que l'expérience suivante essaie de prouver.

La Figure 47 présente les images de la déformation d'un actionneur soumis à des tensions décroissantes de 1,75 V à 1 V, par pas de 0,25 V. La mesure est réalisée dans un sens pendant 26 min, puis dans le sens opposé pendant la même durée, avant de changer de tension, sans court-circuit. Dans ce cas, les valeurs de DD sont absolues, puisqu'il n'y a pas de mesures intermédiaires de DDR et que l'on bascule directement la polarité. L'actionneur est d'abord déformé vers la droite (+ : polarité + appliquée sur l'électrode de droite) puis vers la gauche (- : polarité + appliqué sur l'électrode de gauche). Les lettres indiquent l'ordre de réalisation des mesures. Un côté préférentiel de déformation apparaît côté de la polarisation positive (+), qui était le premier sens de polarisation appliqué. En effet, sur une durée d'une trentaine de minutes à 1,75 V la migration est maximisée. Bien que les mêmes tensions électriques et durées soient appliquées pour déformer l'actionneur dans le sens opposé, la déformation côté (-) est moindre, gardant en mémoire l'action préalable réalisée.

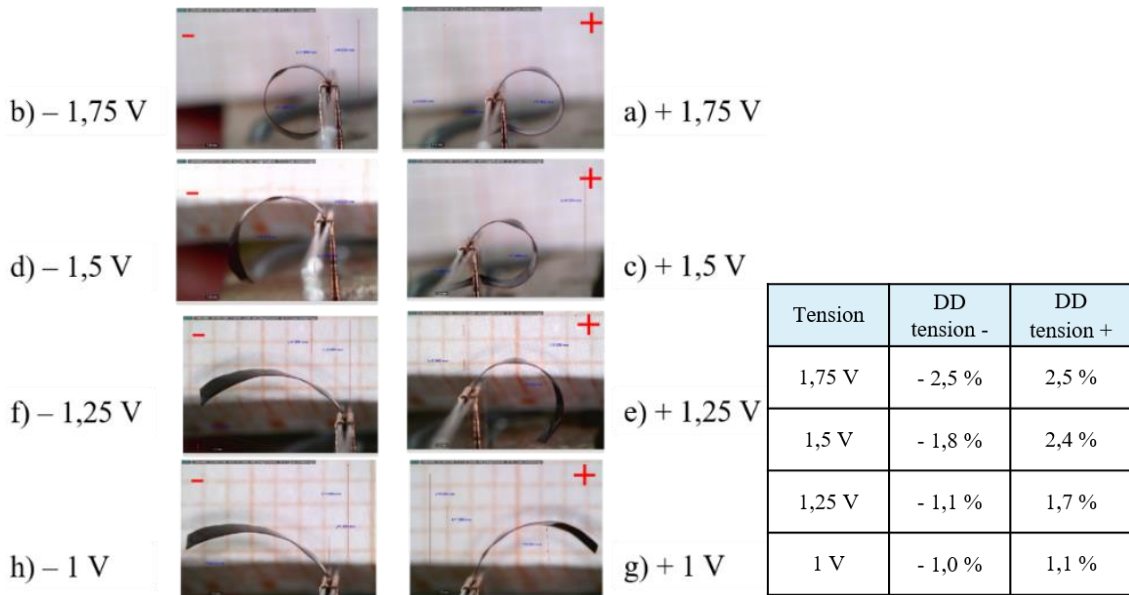


Figure 47: Images de la déformation d'un actionneur soumis à des tensions décroissantes positives (26 min) puis négatives (26 min), de 1,75 à 0,5 V par pas de 0,25 V, sans courts-circuits. Ordre des mesures de a) vers h).

Ceci indique que lors d'un actionnement en DC, l'état précédent de l'actionneur doit toujours être pris en compte dans la mesure suivante. De plus, le premier sens de polarisation va influencer le reste des déformations puisque l'actionneur se déformera plus dans ce premier sens par la suite que dans le sens opposé.

La cinétique d'une micro-poutre inaltérée a été mesurée pour la tension électrique de 1,75 V. Un échantillon a été actionné d'abord vers la droite (polarité + sur électrode de PCE de droite), pendant 40 min (2400 s), puis dans l'autre sens (vers la gauche, polarité + sur l'électrode de PCE de gauche) sans pause, pendant 96 min (5760 s). La DD a été mesurée par rayon de courbure toutes les secondes. Les courbes sont données Figure 48.

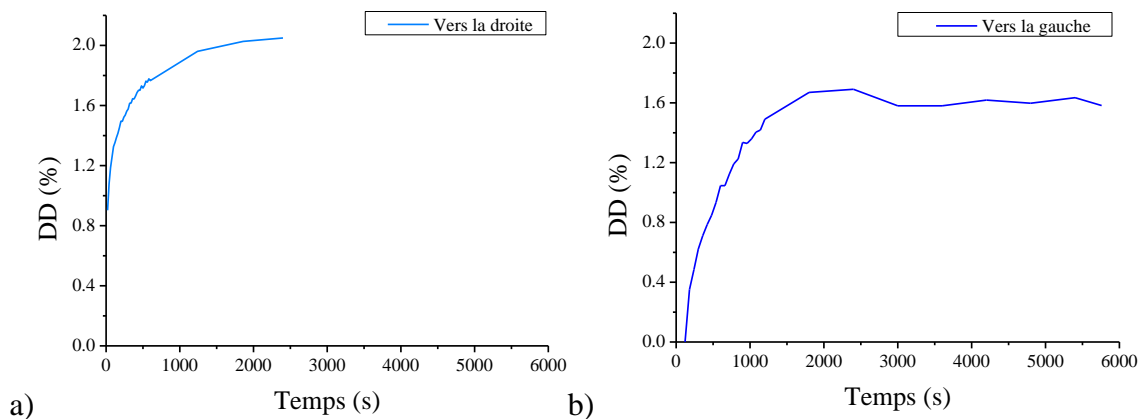


Figure 48: Mesure de la DD à 1,75 V en fonction du temps a) d'abord vers la droite pendant 2400 s (40 min), puis b) vers la gauche pendant 5760 s (96 min), sans court-circuit entre les deux étapes.

On observe que la première cinétique de la poutre vers la droite (Figure 48a) se traduit par une vitesse de mouvement qui semble plus rapide dans la phase initiale que la seconde cinétique vers la gauche (Figure 48b). A la fin des premières 40 min, une DD de 2,0 % est atteinte, et lorsque la tension est appliquée dans le sens opposé, il faut 2 min à l'actionneur pour revenir à la position verticale, et pour pouvoir ensuite mesurer un rayon de courbure dans le sens

inverse. L'actionneur atteint une DD maximale de 1,7 % au bout de 40 min (2400 s) dans ce second sens (Figure 48b). Dans le premier cas, 50 % de la DD maximale sont atteints en 30 s, tandis que dans l'actionnement en sens inverse, cette valeur est atteinte en 550 s (9 min). Lors du premier actionnement vers la droite, les cations initialement répartis de façon homogène dans le matériau, se retrouvent accumulés pendant un temps long dans l'électrode de gauche. Lorsque la polarité est inversée, les ions ont alors besoin de plus de temps pour se déplacer vers l'électrode opposée. Il est possible aussi, comme vu précédemment, que certains ions restent bloqués dans, ou à proximité de l'électrode de gauche, ce qui explique la plus faible DD observée lors de l'inversion de la polarité.

Ici nous montrons donc que le premier sens de polarisation va influencer la dynamique de déformation lorsque la polarité est inversée puisque l'actionneur ne se déforme pas à la même vitesse dans le sens opposé.

6.2 Rigidité et module d'Young

Comme cela a été évoqué précédemment, la DDR tend à diminuer au fur et à mesure que l'on applique des tensions dans un mode décroissant, indiquant que la poutre, après le court-circuit, tend à revenir de plus en plus vers la position verticale. Ceci est possible, entre autre, si la poutre avait tendance à se rigidifier. Cette section présente donc l'effet de la mise sous tension électrique des actionneurs sur l'évolution de leur rigidité après le court-circuit.

La rigidité des actionneurs a été mesurée par une approche quasi-statique. Elle est déterminée à partir de la mesure de la constante de raideur k , qui relie la flèche D générée par un chargement donné, dans notre cas la force F (cf. annexe 2.1.1) :

$$F = k \times D \quad (2)$$

La constante de raideur représente la résistance à la déformation élastique d'un matériau. Plus un matériau est raide, et plus il faut lui appliquer un effort important pour obtenir une déflexion donnée. Elle a été mesurée à l'aide du capteur de force FT-S1000 (Femtotools) positionné à 2 mm de l'encastrement. Le déplacement total de la poutre ne dépasse pas 200 μm pour rester dans le domaine élastique de déformation du matériau, et éviter aussi que le capteur de force ne glisse le long de la poutre. Cette constante de raideur est reliée au module d'Young, par la relation :

$$k = E \cdot w \cdot \frac{h^3}{4 \cdot L_c^3} \quad (3)$$

avec E le module d'Young de l'actionneur, w et h la largeur et l'épaisseur de l'actionneur, et L_c la longueur entre le point de mesure et le point d'encastrement de l'actionneur (annexe 2.1.1).

La littérature indique que la mise sous tension électrique alternative modifie la valeur du module d'Young et donc la rigidité des actionneurs [49], [50]. Nous avons donc souhaité voir dans quelle mesure la mise sous tension continue impactait cette grandeur dans notre cas. Avant tout actionnement, une mesure de rigidité de référence a été réalisée puis répétée 4 fois de suite sur un échantillon inaltéré et donne une valeur moyenne de $2,9 \pm 0,3$ N/m (Figure 49) avec des coefficients de régression linéaire élevés. Cependant, au fur et à mesure que l'on répète la mesure, la rigidité augmente légèrement. La même tendance a été observée pour un actionneur ne contenant pas de LI. La compréhension de cette augmentation de la constante

de raideur, que nous attribuons pour l'instant au protocole de mesure, est en cours d'étude. Cette remarque est valable sur plus de 85 % des mesures réalisées. Cette déviation constitue l'erreur qui sera affichée sur chaque mesure.

La constante de raideur a été mesurée avant toute mise sous tension sur plusieurs actionneurs (cf. annexe 2.1.2), donnant un module d'Young de $0,91 \pm 0,17$ GPa. Ce résultat est similaire à celui obtenu par K. Rohtlaid [12] pour des actionneurs de même composition (0,9 GPa).

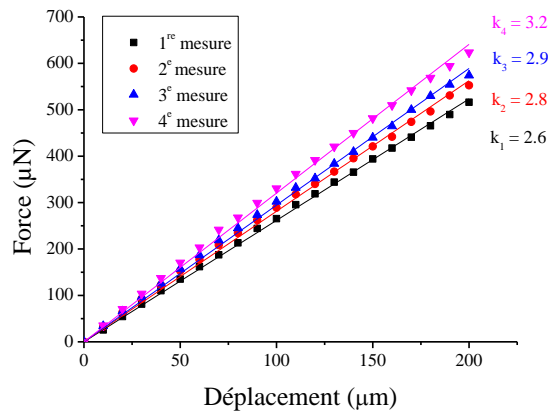


Figure 49: Graphe de la force appliquée en fonction de la flèche pour extraire la constante de raideur (coefficient directeur de la droite). La mesure a été effectuée 4 fois de suite, avant toute mise sous tension.

La rigidité a été ensuite mesurée sur un même échantillon suite à des mises sous tension électrique successives (Figure 50a). Cette mesure de rigidité a été réalisée lors de l'expérience décrite précédemment pour l'étude de la déformation (Figure 44). Une première série d'actionnements successifs de 10 min en tension électrique croissante, par pas de 0,25 V (de 0,5 V à 1,75 V) a été réalisée. Une seconde série en tension électrique décroissante a été réalisée de la même manière le lendemain, 17h30 après la dernière mesure de DD_a de la Figure 44. Les DDR mesurées après chaque court-circuit sont remises ici pour faciliter l'interprétation des résultats. Elles témoignent de la présence de cations restant dans la cathode. **Les mesures de rigidité ont été réalisées entre chaque actionnement juste après les 10 min de court-circuit.**

Lors de la première mise sous tension électrique à 0,5 V (Figure 50b), nous observons une légère augmentation de la rigidité ($k = 3,2 \pm 0,1$ N/m) par rapport à la valeur avant actionnement. Mais par la suite, après chaque tension électrique croissante, la rigidité de la poutre diminue jusqu'à être divisée par plus de deux lorsque la poutre est actionnée à la tension électrique de 1,75 V ($k = 1,4 \pm 0,1$ N/m). Cette modification de la rigidité de la poutre confirme que chaque application de tension électrique modifie ses propriétés mécaniques, cela se traduit ici par le fait que plus les cations semblent être concentrés dans ou à proximité de la cathode, malgré le court-circuit, plus ils contribuent à diminuer la rigidité. Cette hypothèse est renforcée par les mesures de DDR (Figure 50b-bis) : entre 0 et 1 V, les constantes de raideur sont similaires et on observe que les DDR sont nulles, indiquant que la poutre revient à sa position initiale et donc qu'il ne reste pas de cations dans la cathode. Au-delà de 1 V, les constantes de raideur diminuent progressivement, et on observe que les DDR augmentent, indiquant que la quantité de cations restant dans la cathode augmente.

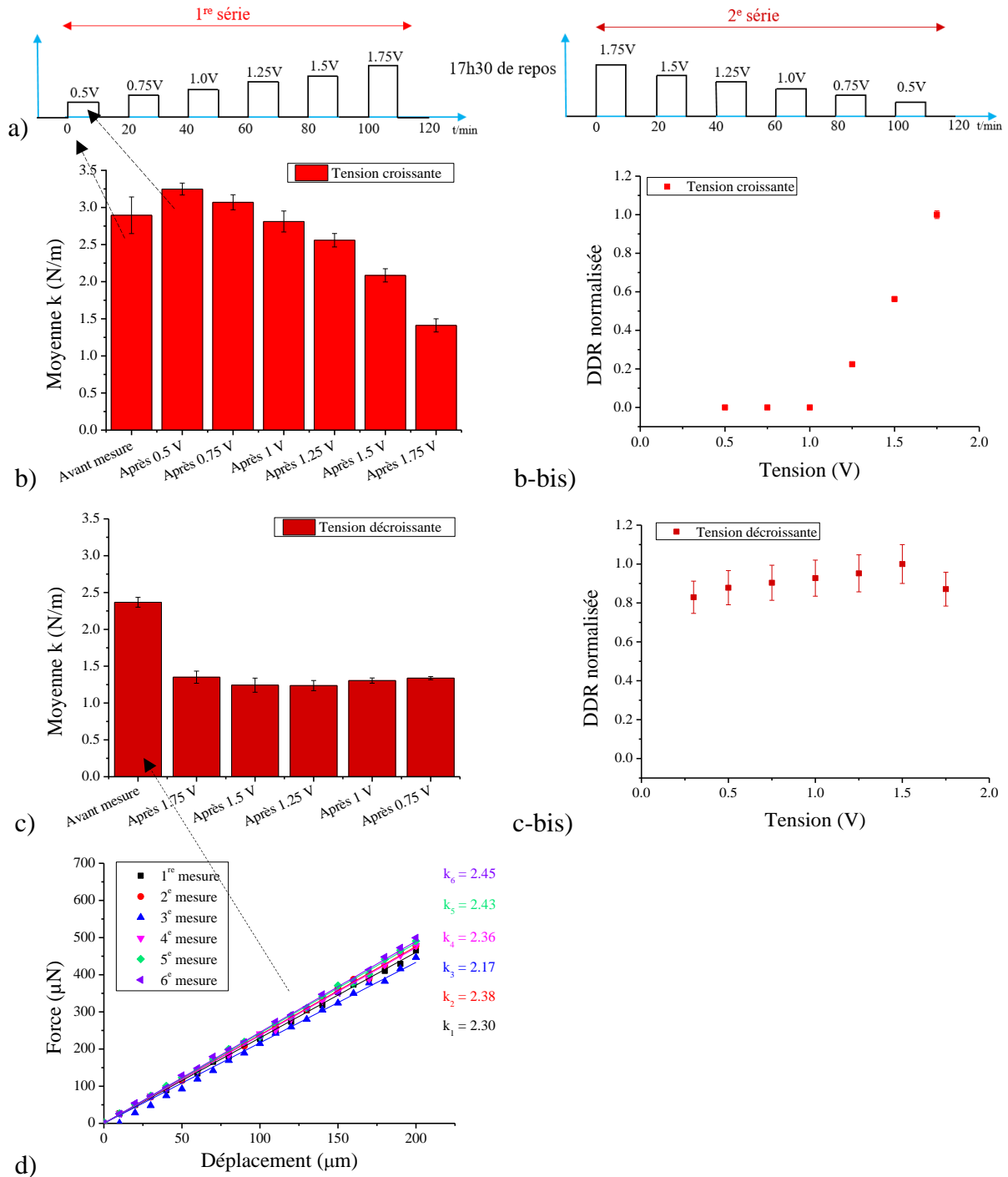


Figure 50: a) Mesures de la constante de raideur après chaque court-circuit de 10 min, b) en tension électrique croissante (0,5 à 1,75 V) et b-bis) DDR normalisée mesurée avant la mesure de rigidité ; c) 17h30 après la dernière mesure de la 1^{re} série, en tension électrique décroissante (1,75 à 0,75 V) et c-bis) DDR normalisée mesurée avant la mesure de rigidité ; d) Mesures de rigidité avant les mises sous tension de la 2^e série, et 17h30 après la dernière mesure de la 1^{re} série.

Après 17h30 de repos, la rigidité est à nouveau mesurée avant toute nouvelle mise sous tension électrique, à la valeur de $2,4 \pm 0,1$ N/m (Figure 50d). Cette valeur est inférieure à celle de la première mesure de la 1^{re} série. Ce résultat indique que le processus de reflux s'est opéré, mais dans un laps de temps insuffisant pour retrouver la répartition homogène du LI dans le matériau à l'état initial.

Il est très intéressant de constater Figure 50c que l'application d'une première tension à 1,75 V affecte profondément la tendance observée sur la Figure 50b. En effet, la tension de 1,75 V diminue brutalement la rigidité de la poutre à 1,3 N/m pour retrouver le niveau obtenu lors de la mesure de la veille. Par la suite, la décroissance en tension électrique stabilise la rigidité autour de la valeur de 1,2 N/m. Cette situation s'explique par une importante migration de cations, d'abord à la tension de 1,75 V, qui provoque des DDR importantes (Figure 50c-bis). Comme déjà dit précédemment, ces DDR résultent d'une déformation maintenue par le non reflux d'une proportion importante de cations. Les autres tensions électriques qui se succèdent ne changent pas la situation qui a été provoquée par la tension à 1,75 V car la part de cations déjà « bloquée » dans la cathode ou à proximité reste inchangée, contrairement à la première série de mesures en mode croissant où cette accumulation et ce blocage se réalisent au fur et à mesure de l'augmentation de la tension électrique.

Farajollahi *et al.* [50] ont montré que le module d'Young (et donc la rigidité) d'un actionneur tricouche de PEDOT/NBR-POE augmente lorsque l'état d'oxydation du PEDOT augmente. Les auteurs ont mesuré le module d'Young sur le tricouche en faisant varier la tension : - 1 V, 0 V et + 1 V, faisant ainsi varier l'état d'oxydation des couches de PEDOT de l'état oxydé à l'état réduit. Dans leur cas, l'électrolyte utilisé est le LiTFSI dans le carbonate de propylène, où les anions sont mobiles, qui seront donc expulsés du PCE lors de la réduction. Ils ont constaté que le module d'Young diminue lorsque la tension augmente (de - 1 à + 1 V). Les auteurs expliquent que l'insertion des anions mobiles pendant l'oxydation produit une plastification¹¹ de la couche de PEDOT, c.-à-d. que les chaînes de polymère sont plus espacées par l'insertion des anions et de molécules de solvant dans le cas de l'électrolyte utilisé, ce qui réduit la rigidité de la couche.

Les DDR témoignent de la présence de cations restant dans la cathode, ceci est confirmé par la diminution de la rigidité qui s'explique par le fait que ces cations dans le PCE jouent le rôle de plastifiants. Cette diminution de la rigidité est en contradiction avec l'hypothèse d'un meilleur retour de la poutre vers la position initiale (diminution des DDR) au fur et à mesure des tensions appliquées. Notre interprétation s'oriente donc plus vers une légère amélioration de la mobilité des cations.

6.3 Force bloquante

Cette partie présente l'étude de la dynamique de la force bloquante des actionneurs, pour une série de tensions électriques en mode décroissant. La dynamique de la force en inversant la polarité de la tension électrique est également présentée.

La Figure 51 montre une mesure de force bloquante à 1,75 V. La déformation de l'actionneur est bloquée par le capteur de force (Figure 51b), et on observe qu'après le court-circuit, celui-ci ne retrouve pas sa position initiale (Figure 51c), qui se traduit par une force résiduelle. Cette force résiduelle est prise en compte dans le calcul de la force suivante en la retranchant.

¹¹ Les molécules agissent en affaiblissant localement les forces de cohésion intermoléculaires, rendant ainsi possible le déplacement de segments de chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres, ce qui a pour effet de diminuer la rigidité de l'édifice moléculaire.

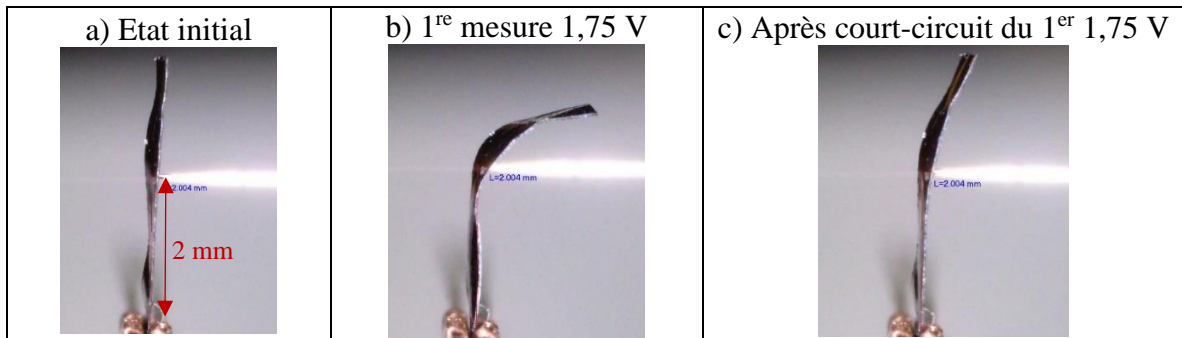


Figure 51: Images de la mesure avec le capteur de force, placé à 2 mm de l'encastrement : a) état initial de la poutre, avant toute mesure ; b) 1^{re} mesure à 1,75 V (un peu plus que 10 min) ; c) Etat de la poutre après le court-circuit de 10 min suite à cette mise sous tension électrique.

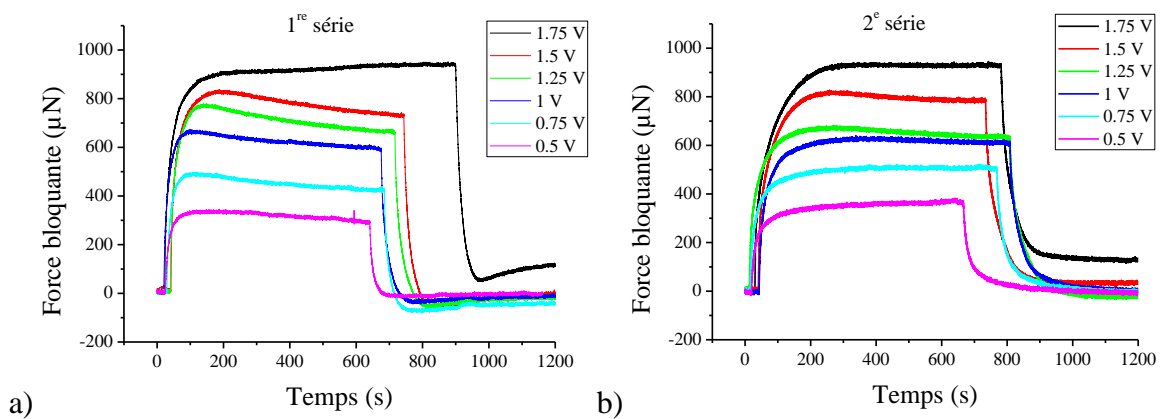


Figure 52: Mesures de la force bloquante en fonction du temps pour les différentes tensions appliquées de façon décroissante (environ 10 min sous tension + 10 min de court-circuit) : a) 1^{re} série d'un actionneur ; b) 2^e série sur le même actionneur, effectuée 25 h après la première. Chaque courbe a été remise à 0 graphiquement, pour une meilleure lecture.

La Figure 52 présente la dynamique de la force bloquante sous tension électrique. La première série de mesure de la force en fonction du temps a été réalisée en partant d'une tension de 1,75 V et en diminuant la tension électrique par pas de 0,25 V jusqu'à 0,5 V. Une seconde série a été réalisée 25 h plus tard de la même façon. Les forces en fonction du temps pour les différentes tensions sont présentées Figure 52a&b.

Lors de la première série de mesures (première mesure à 1,75 V puis décroissance de la tension par pas de 0,25 V), la force passe par un maximum pour les tensions de 1,5 à 0,5 V (Figure 52a), suivi par une légère chute progressive de la force d'approximativement 10 % au bout de 10 min par rapport à la force maximale. Lors de la deuxième série de mesures, réalisée de la même façon 25 h après la première série, on observe pour chaque tension électrique un plateau sans réelle diminution de la force (Figure 52b). La force atteint une valeur de $920 \pm 15 \mu\text{N}$ à 1,75 V.

Lorsque l'on applique pour la première fois à une tension de 1,75 V (Figure 52a) sur un actionneur pour lequel les cations sont répartis de façon homogène dans le matériau, alors nous observons une dynamique assez différente de celle observée pour la déformation. En effet, le temps de montée pour atteindre la déformation maximale est d'une dizaine de minutes pour la déformation (cf. Figure 39a) alors qu'il n'est que d'une trentaine de secondes (maximum 2 min) pour la force (Figure 52a&b). Notre hypothèse serait alors que le capteur de force empêche l'actionneur de se déformer dans la zone entre l'encastrement et le point de

mesure (Figure 51). Cette situation limite l'extension des chaînes de polymère côté cathode et leur contraction côté anode, favorisant ainsi un espace inter-chaînes plus ouvert, plus large que lorsque la poutre se courbe, facilitant à notre avis la mobilité des ions du LI. Cette plus grande liberté de mouvement permet aux cations de plus rapidement venir gonfler la cathode. De même, lorsque l'on réalise le court-circuit, le retour vers une force nulle ou proche de zéro est très rapide (35 s à 1,75 V) en comparaison du temps nécessaire à la déformation de la poutre pour revenir à une position verticale (plusieurs heures). Par ailleurs, il est remarquable de constater que sous tension électrique, la force générée par l'actionneur à base de PCE se maintient au moins pendant 10 min, contrairement à la plupart des actionneurs de type IPMC, où une chute de la force générée est observée comme expliqué section 6.1.1 [44], [51].

L'évolution de la force bloquante en fonction de la tension a été tracée pour les deux séries de mesures (Figure 53a). On observe que la force augmente avec la tension, comme observé (Figure 52a&b), et que les valeurs des deux séries sont similaires. Afin de compléter ces résultats, les temps de montée, nécessaires pour atteindre les plateaux de force, ont été calculés pour chaque tension électrique appliquée, et pour chaque série (Figure 53b). Le temps de montée correspond à la durée nécessaire pour passer de 10 à 90 % de la valeur du plateau de force. Elle est d'une trentaine de secondes dans la première série, et de l'ordre de 90 s dans la deuxième série pour une tension de 1,75 V appliquée. Le principal constat est que lors de la deuxième série de mesure, globalement, les temps de montée ont été multipliés par approximativement 2,5, alors que les forces produites par l'actionneur à chaque tension sont restées approximativement identiques (Figure 53a). Ce résultat indique que la mobilité des cations sous tension électrique a été drastiquement diminuée entre les deux séries.

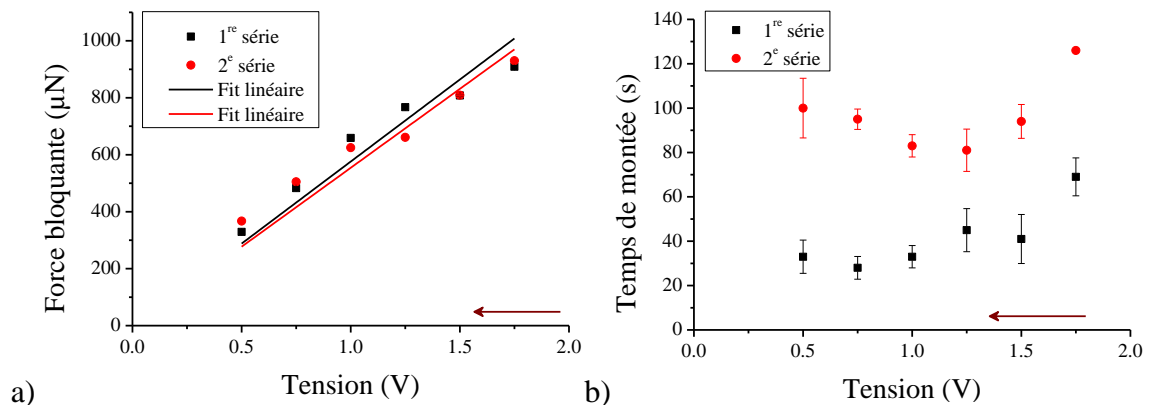


Figure 53: a) Mesure de la force bloquante en fonction de la tension appliquée (de 1,75 à 0,5 V) ; b) Temps de montée (durée pour passer de 10 à 90 % de la valeur de la force maximale) calculés à chaque tension (décroissante).

L'expérience suivante a pour but d'observer comment se comporte la dynamique de la poutre en force lorsque l'on commute la polarité d'un échantillon qui a déjà été mis sous tension continue. Nous prenons comme référence l'échantillon décrit dans la Figure 51a lors de sa première mise sous tension électrique à 1,75 V pour une mesure de force. La poutre est initialement verticale et le résultat de la mesure est redonnée en Figure 54a. La Figure 54b concerne un autre échantillon sur lequel une série de mesures de DD de 1,75 à 0,5 V en finissant par une dernière mise sous tension à 1,75 V a été réalisée. Nous avons ensuite attendu 17 h avant d'appliquer à nouveau une tension électrique de 1,75 V, mais en inversant alors la polarité pour faire la mesure de force présentée Figure 54b. Du fait de la déformation réalisée 17 h avant cette mesure de force, la poutre n'a pas eu le temps suffisant pour revenir à la verticale (nous avons vu que cela pouvait prendre 3 jours), comme le montre l'encart de la

Figure 54b. Pour la mesure de force le capteur a donc été placé en contact avec la poutre déformée vers la gauche à 2 mm de l'encastrement.

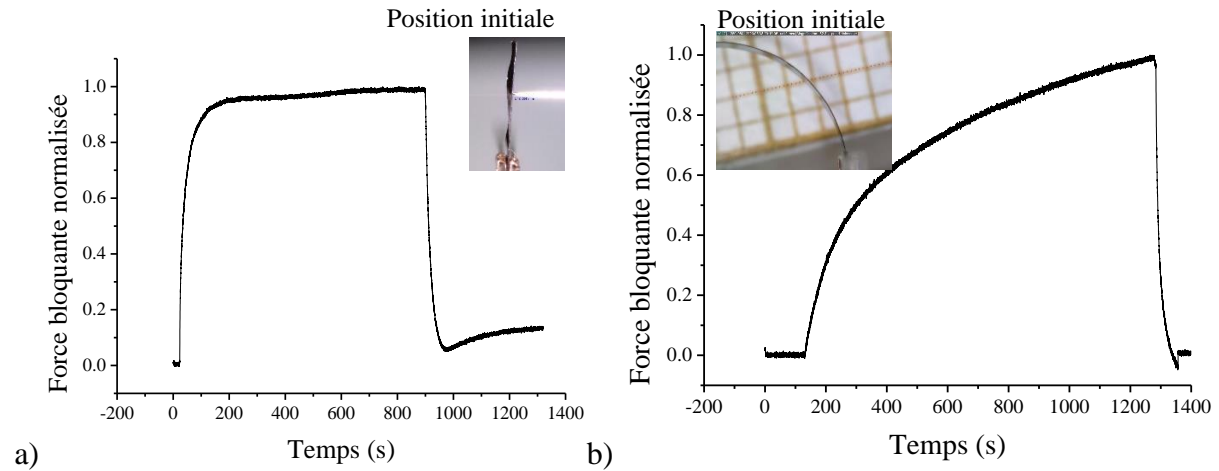


Figure 54: Enregistrement de la force normalisée (divisé par la valeur maximale) au cours du temps a) pour un actionneur n'ayant eu aucune mesure avant ; b) pour un actionneur ayant été actionné en déformation dans le sens opposé 17 h plus tôt.

Dans le premier cas (Figure 54a), l'échantillon est inaltéré et les ions sont supposés répartis de façon homogène dans le matériau. A l'application de 1,75 V, la force augmente pour atteindre un plateau avec un temps de montée d'approximativement 70 s. Dans le second cas (Figure 54b), on observe que la force augmente beaucoup plus lentement et n'atteint pas de plateau au bout de 20 min. Les ions sont préalablement contraints dans l'électrode opposée, ce qui est clairement mis en évidence par la position initiale de l'actionneur, donc le reflux des ions n'est pas fini et ils ont une grande difficulté à s'extraire de l'électrode de PCE ou de la proximité de cette électrode. Cela se combine à la difficulté à migrer sur une épaisseur de 35 μm vers l'autre électrode et à maximiser la force. Le processus est alors 50 fois plus lent que celui obtenu lorsque la répartition des ions dans le matériau est initialement homogène. Cette expérience est en accord avec celle réalisée en déformation dans les deux sens de polarisation (6.1.2, Figure 47).

Par ailleurs, la mesure de force de la Figure 54b a été répétée deux fois de plus (Figure 56), en gardant le même protocole à chaque mesure. On observe qu'il faut trois cycles de 1,75 V pour obtenir un plateau de force. Ceci montre que les sollicitations successives en polarité inverse affectent considérablement la force bloquante produite par l'actionneur lorsque l'on demande à ce dernier de changer la direction d'application de la force.

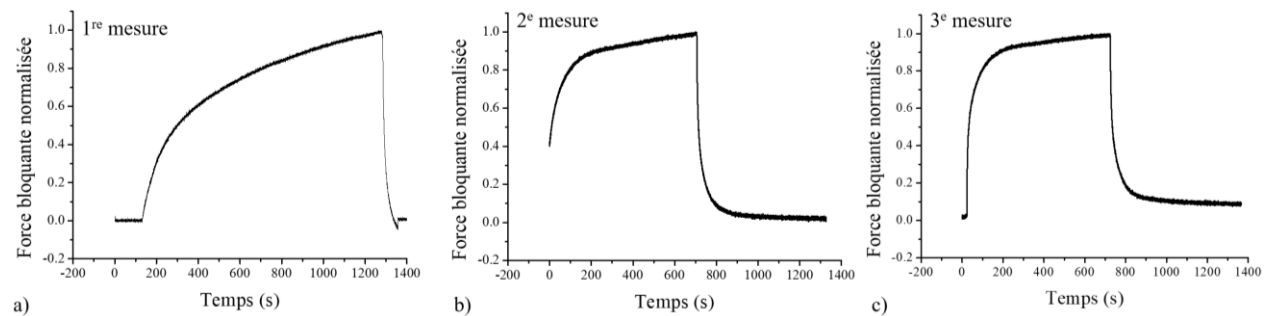


Figure 55: Mesures de la force bloquante (normalisée) au cours du temps trois fois de suite : 20 min d'actionnement + 10 min de court-circuit et ensuite pour les deux suivantes 10 min d'actionnement + 10 min de court-circuit à 1,75 V, après une série de mesure de DD_a 17 h plus tôt.

6.4 Synthèse sur les propriétés mécaniques d'un micro-actionneur sous tension DC

La tension a été appliquée en DC sur les actionneurs, pour 10 min de mise sous tension et 10 min de court-circuit, avec toujours la même polarité sauf indication contraire. Des mesures de déformation, de rigidité, et de force bloquante ont été réalisées sur des actionneurs n'ayant jamais subi aucune autre mesure auparavant, sauf indication contraire. Cette étude a permis de mettre en évidence les points suivants :

Déformation

- La DD reste relativement stable au cours du temps sous tension électrique une fois sa valeur maximale atteinte : une diminution de seulement 12 % est observée au bout de 30 min.
- La relaxation purement mécanique d'une micro-poutre est bien plus rapide que celle d'un actionneur qui a été soumis à une tension électrique et un court-circuit ;
- Soumis à un court-circuit, l'actionneur ne revient à sa position verticale qu'au bout de quelques jours ; cependant au bout de 10 min, une DDR peut être mesurée, l'actionneur étant dans un état de quasi équilibre ;
- La DDR indique que les cations ne reviennent pas à leur position d'origine après la mise en court-circuit, et au-delà de 10 min, le reflux des ions est très lent sans apport d'énergie électrique complémentaire ;
- La DD globalement obtenue dépend de la DDR préalable. Alors, la position de la poutre dans l'espace, lors de sa mise sous tension, ou après un court-circuit, sera légèrement variable en fonction des états précédents imposés à cette poutre ;
- La première tension électrique appliquée à l'actionneur sera plus efficace que les tensions appliquées avec la même polarité par la suite, favorisée par une répartition préalable des cations homogène dans le matériau ;
- Les DD_a obtenues successivement évoluent linéairement avec les tensions électriques appliquées tant que l'état préalable de la poutre (DDR) est pris en compte ;
- L'application successive de tensions électriques continues avec une même polarité favorise une légère augmentation de la mobilité des ions, caractérisée par une DDR continuellement décroissante. Le premier sens de polarisation influe sur les DD obtenues en inversant la polarité : les ions déplacés dans une direction pendant un temps long restent en partie bloqués d'un côté de l'actionneur, induisant une DD plus faible lorsque la polarité est inversée.

Rigidité

- La rigidité de l'actionneur diminue avec l'application de tensions électriques.
- La rigidité est liée à la quantité de charges contenue dans le PCE. Les cations mobiles jouent le rôle de plastifiant, elles créent de l'espace entre les chaînes de polymère, ce qui diminue la rigidité de l'actionneur.
- Cette tendance indique que la diminution des DDR est plutôt liée à une légère amélioration de la mobilité des cations au fur et à mesure des tensions appliquées.

Force bloquante

- Une faible relaxation, de 10 % seulement, est observée sous tension après 10 min, due probablement à un léger reflux des ions. Cet effet n'est pas observé lors d'une seconde série de mesures, où la force reste stable sur cette même durée.
- Les temps de montée de la seconde série sont supérieurs à ceux de la première série, alors que les valeurs de force des deux séries sont similaires.

- A l'inverse de la DD, où le déplacement de la poutre est libre, la poutre est ici bloquée par la pointe du capteur. Les chaînes de polymères sont donc moins déformées, et la viscoélasticité du matériau ne participe pas, ou peu, au reflux des cations. Des mesures de rigidité entre chaque mesure de force, et de courant pourraient aider à comprendre le comportement des ions et électrons lors de cette mesure.
- Si l'actionneur est déformé dans une polarisation inverse à celle de la mesure de la veille, la force augmente lentement sans atteindre de plateau, les ions étant restés dans l'électrode opposée. De plus, dans ce cas, il faut trois cycles à 1,75 V pour obtenir un plateau de force.

Ces phénomènes, qui sont directement liés au fonctionnement intrinsèque de l'actionneur, s'apparentent à un effet mémoire qui résulte de la combinaison de la répartition des ions dans l'actionneur et de leur mobilité perturbée dans certaines circonstances.

La section suivante va permettre de compléter ces résultats par l'évaluation des propriétés électriques des actionneurs soumis à une tension continue.

7 Propriétés électriques en tension continue

En raison des observations faites préalablement sur la déformation et la force, qui indiquent que pour un travail dans un mode de tension électrique quasi continu il y a nécessité de prendre en compte l'état initial de l'actionneur et/ou le niveau de répétition des tensions électriques appliquées avec une même polarité sur un actionneur, nous avons souhaité voir ce qu'il en était pour les paramètres électriques de l'actionneur.

7.1 Schéma équivalent électrique d'un micro-actionneur à base de PCE¹²

La représentation électrique classique qui est faite de l'actionneur [35], [52], [53] est celle présentée Figure 56a, où R_{ion} représente la résistance la membrane centrale et de l'électrolyte (PSE), R_e est la résistance dans l'épaisseur (11 μm) des couches de PCE, et où R_s représente la résistance de fuite entre les électrodes de PCE. Les résistances associées aux lignes et aux fils de cuivre, pour les prises de contact, sont représentées par R_g et R_w respectivement. La capacité électrique de chacune des électrodes de PCE est représentée par des C_L identiques car nous considérons notre système symétrique. La résistivité des électrodes a été mesurée à 59 $\mu\Omega\text{m}$, permettant de négliger la résistance dans l'épaisseur de PEODT:PSS car R_e est alors de 36 $\mu\Omega$. Les résistances R_g R_w des fils et des contacts de cuivre restent faibles au voisinage de 7 Ω . La résistance R_s , parallèle à R_{ion} , est supposée très grande. Nous verrons par la suite que R_{ion} est bien plus élevée que R_g et R_w , par conséquent, le circuit peut être simplifié par un circuit $R_{ion}.C$ série, où C prend en compte les capacités C_L des deux électrodes de PCE, comme représenté en Figure 56c.

¹² En collaboration avec S. Ghenna/IEMN-UPHF

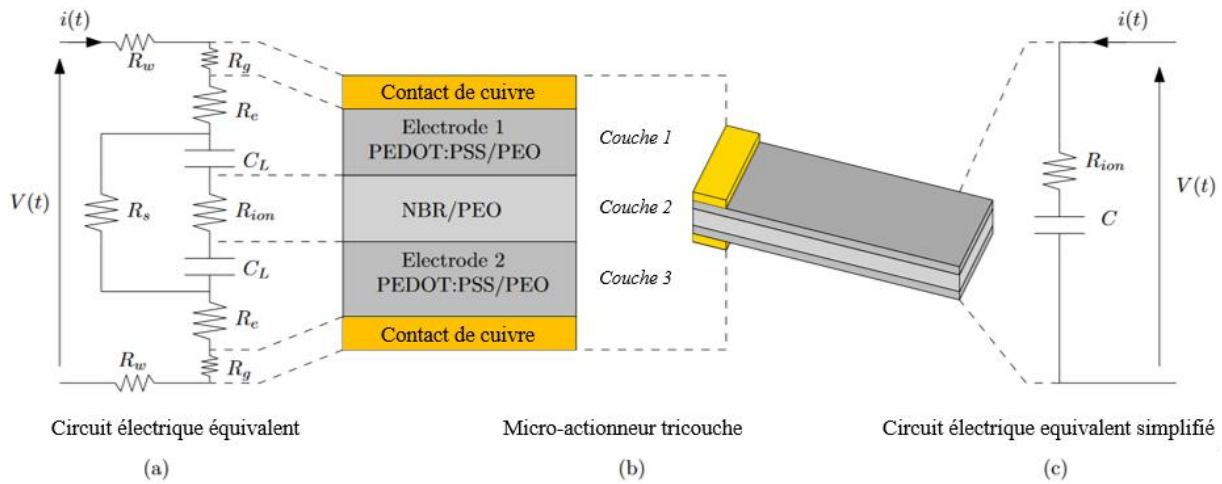


Figure 56: Configuration de l'actionneur tricouche et son circuit électrique équivalent.

La tension aux bornes du circuit $R_{ion}C$, dépendant du temps, peut s'exprimer comme suit :

$$V(t) = R_{ion} \cdot i(t) + \frac{1}{C} \int i(t) dt \quad (4)$$

où

$$\int i(t) dt = Q(t) \quad (5)$$

$Q(t)$ représente les charges électriques cumulées ; en substituant l'équation (5) dans l'équation (4), celle-ci devient :

$$C \cdot V(t) = \tau \frac{dQ}{dt} + Q(t) \quad (6)$$

Où $\tau = R_{ion} \cdot C$ représente la constante de temps. A l'état d'équilibre, $\frac{dQ(t)}{dt} = 0$, ce qui donne :

$$C \cdot V(t) = Q \quad (7)$$

Afin de déterminer les valeurs de R et C , une mesure du courant est faite sous l'effet d'un échelon de tension maintenu pendant 10 min. La durée peut paraître longue, car la charge du condensateur est bien plus rapide, mais nous avons souhaité nous maintenir dans les conditions de mesure déjà réalisées pour les autres paramètres que sont la déformation et la force. Pour cela des mesures de courant ont été réalisées sur plusieurs échantillons inaltérés par chronoampérométrie à l'aide d'un potentiostat (Gamry 600+), mais seulement les travaux sur un échantillon inaltéré sont présentés ici, tout en étant représentatifs des autres mesures. Les mesures sont réalisées en utilisant la gamme habituelle de tensions électriques entre 1,75 et 0,5 V en mode croissant ou décroissant, par pas de 0,25 V. Après que l'échelon de tension a été appliqué pendant 10 min, un retour à 0 V, correspondant à une mise en court-circuit, est réalisé pendant 10 min. La période d'échantillonnage choisie est de 0,01 s.

7.2 Courant électrique

A chaque tension appliquée, le courant a été enregistré pendant 10 min d'actionnement (charge) et 10 min de court-circuit (décharge). Ce courant a été mesuré pour des tensions appliquées en mode décroissant entre 1,75 et 0,5 V, par pas de 0,25 (Figure 57) sur un

échantillon inaltéré, puis en mode croissant, sans pause, entre 0,5 V et 1,75 V, par pas de 0,25 (Figure 57d&e). Le courant de charge du condensateur et le courant de décharge du condensateur ont été examinés respectivement sur les Figure 57b&d et Figure 57c&e. Les courants de charge et de décharge du condensateur ont été examinés respectivement sur les Figure 57b et Figure 57c. Pour une meilleure lisibilité la plage temporelle a été réduite à quelques secondes.

On constate pour la charge du condensateur (Figure 57b&d), une augmentation rapide du courant, lorsque la tension appliquée augmente, comme attendu. Cependant, pour le procédé de décharge (Figure 57c&e), ce n'est pas le cas : les pics obtenus pour les tensions 1,5 V et 1,75 V sont plus faibles qu'aux autres tensions moins élevées, mais plus larges. Ceci indique d'une part que les charges accumulées sont restaurées de façon plus lente et d'autre part que, dans ces cas, la dynamique de décharge est ralentie. Ce phénomène s'observe aussi bien en tension décroissante qu'en tension croissante.

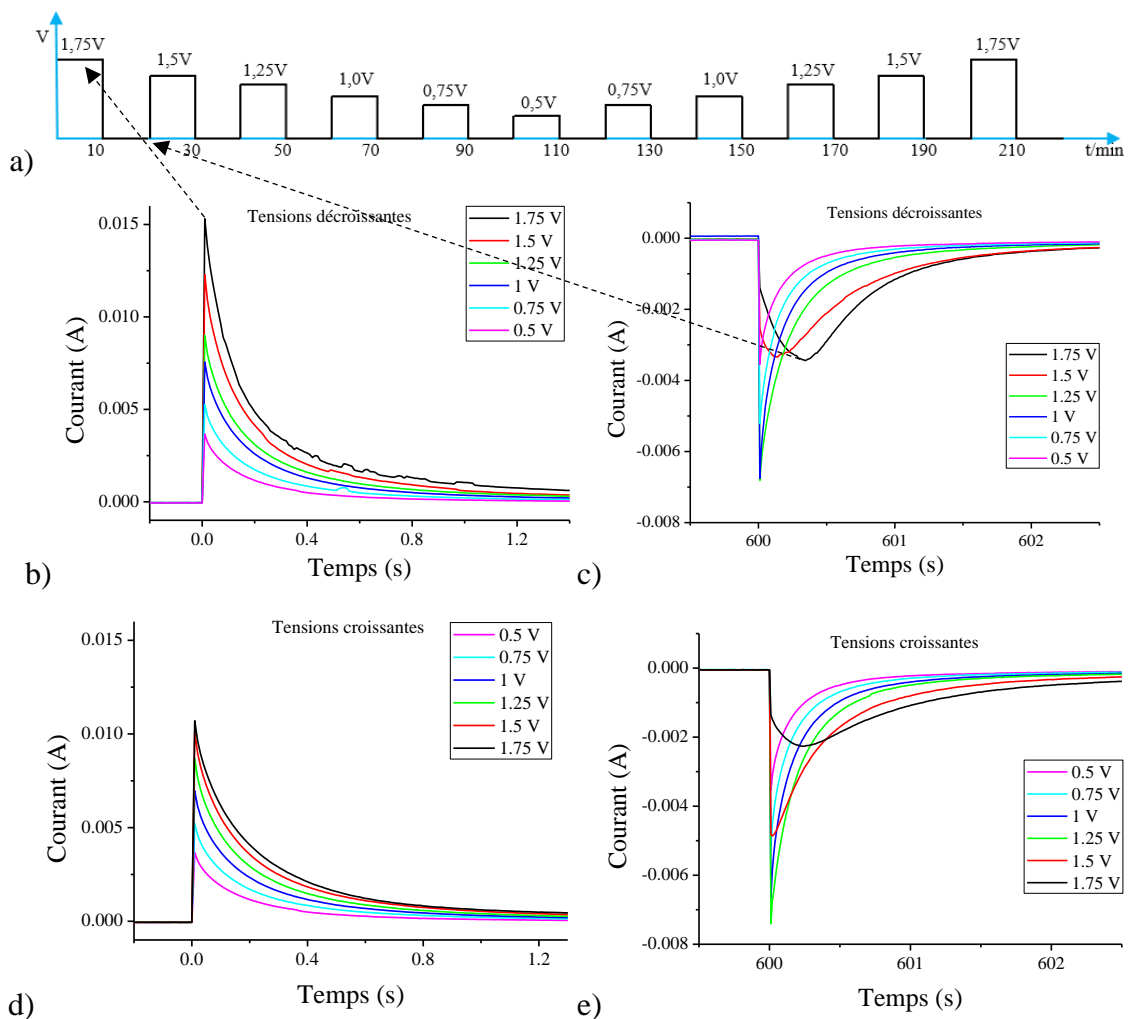


Figure 57: a) Evolution de la tension en fonction du temps de la mesure ; Mesures de courant en fonction du temps avec des applications de tension en mode décroissant b) charge, c) décharge, et en mode croissant d) charge, e) décharge.

7.3 Charge cumulée, charge restaurée et charge restante

La quantité de charges accumulées peut être déterminée grâce à l'équation (5). La charge peut donc être déduite par intégration de la courbe de courant, autrement dit en calculant la surface des pics de courant, comme indiqué en Figure 58a. La courbe résultante de la charge en fonction du temps est montrée Figure 58b. La même procédure a été réalisée pour la charge restituée à la décharge de l'actionneur. Ces résultats sont présentés dans la section suivante. La charge accumulée ou restituée, dont nous parlons ici, résulte de l'écoulement d'électrons provenant de l'oxydation/réduction des électrodes de PCE.

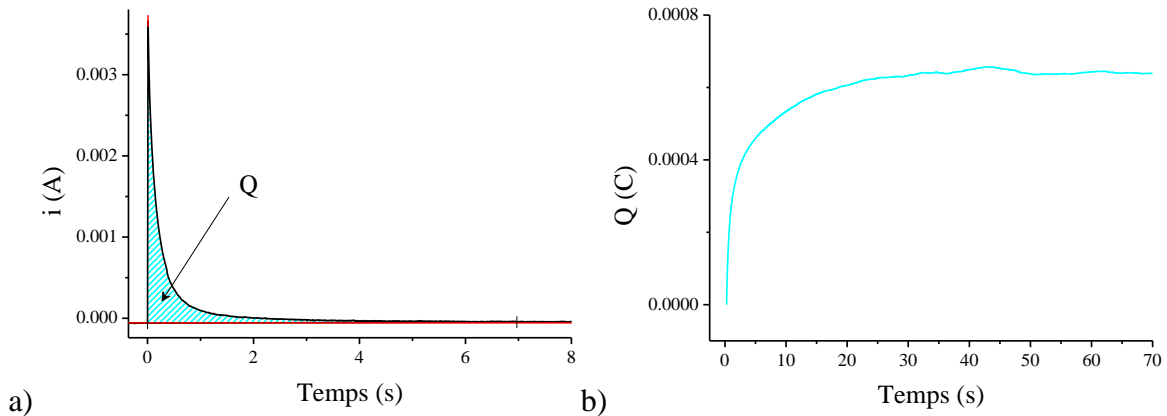


Figure 58: a) Intégration de la courbe de courant en fonction du temps pour déterminer la quantité de charges accumulées ; b) Courbe résultante de la charge en fonction du temps.

Généralement, la charge et la capacité sont déterminées par des mesures de voltamétrie cyclique, à une vitesse de balayage donnée, et entre une tension positive et négative [12], [54]–[56]. La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre un courant, en réponse à une variation continue du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique d'oxydo-réduction. Elle est utile pour extraire des données cinétiques qualitatives de la réaction. Différents pics apparaissent, où chaque pic correspond à un processus électrochimique particulier. Un exemple est donné Figure 59, mesuré sur un actionneur inaltéré, où apparaissent les pics d'oxydation et de réduction, pour une tension entre $\pm 1,5$ V et à une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans ce cas, la charge à l'oxydation est extraite par intégration de la surface de courant positive (zone où $i > 0$).

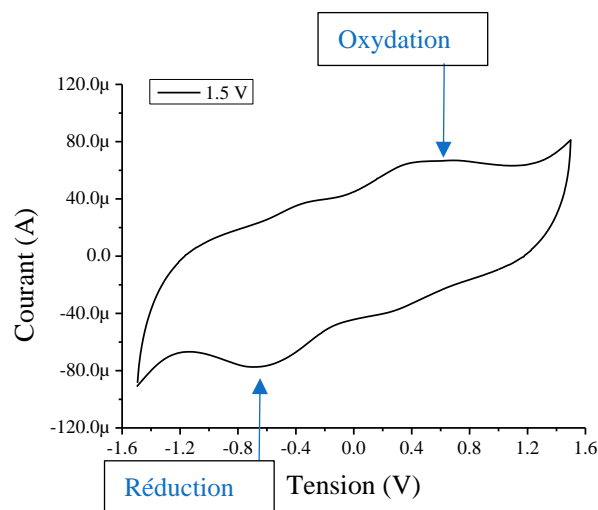


Figure 59 : Mesure de voltamétrie cyclique réalisée à $\pm 1,5$ V, à une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nous avons choisi de ne pas utiliser cette technique, car nous souhaitons rester dans les mêmes conditions de mesure utilisées pour la déformation et la force, c.-à-d. en tension continue sur une durée de 10 min avec 10 min de décharge pour extraire les paramètres charge, capacité, et résistance.

A partir des courbes de courant précédentes, les charges accumulées (mise sous tension) et restaurées (court-circuit) de l'actionneur ont été déterminées. Les résultats sont présentés Figure 60, où les courbes noires représentent la charge accumulée, et les courbes rouges la charge restaurée. Nous avons constaté que pour certaines valeurs de tension électrique la totalité de la charge accumulée n'était pas complètement restaurée : en soustrayant la charge restaurée à la charge accumulée, la charge non restaurée est obtenue et représentée par les courbes bleues.

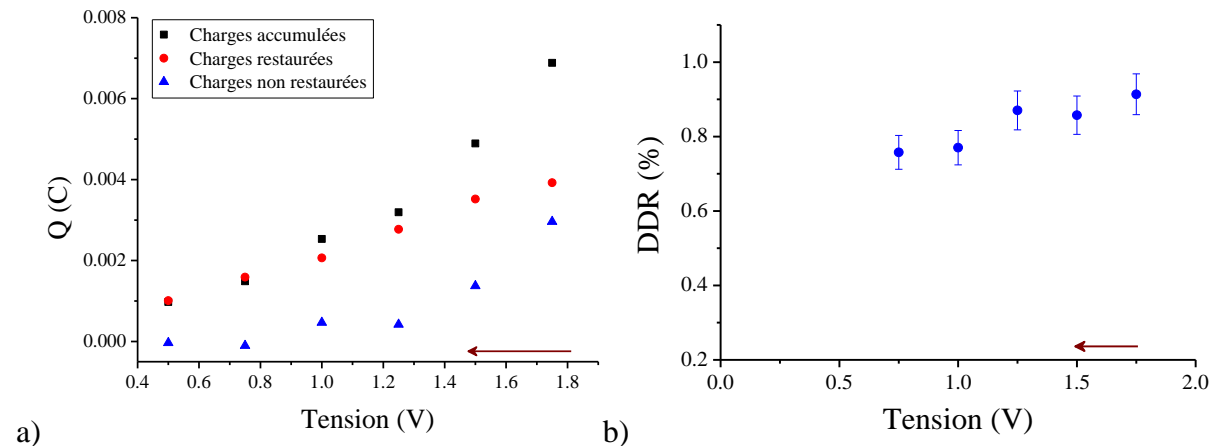


Figure 60: Courbes a) de la quantité de charges Q et b) des DDR en fonction de la tension appliquée en mode décroissant réalisée sur un autre échantillon.

La courbe Figure 60a compare les charges accumulées, restaurées et non restaurées, lorsque la tension est appliquée de façon décroissante. On observe que la charge restaurée (courbe rouge) est globalement inférieure à la charge accumulée (courbe noire) tant que la tension électrique appliquée est supérieure à 0,75V. Ceci indique qu'un court-circuit de 10 min, après une mise sous tension du même temps, ne permet pas au condensateur (actionneur) de décharger la totalité des charges accumulées. Comme ces charges ne sont pas restituées après le court-circuit, elles impactent la DDR. Afin de faciliter la lecture de ce résultat, nous avons ici reporté la courbe de DDR après une mise sous tension électrique décroissante (extrait de la Figure 44, 1^{re} série). L'interprétation que nous proposons ici est que : La présence de cations bloqués, en raison de leur lien avec les PSS⁻, combiné certainement à un blocage mécanique (cations coincés entre les chaînes de polymère), empêche en partie les PEDOT⁰, préalablement réduits à la cathode, de se ré-oxyder, et cela afin de maintenir une certaine neutralité électrique dans le squelette du PCE.

Comme dans cette situation nous avons commencé par des tensions électriques élevées, le blocage de ions s'est réalisé dès la première mise sous tension électrique et l'application des tensions électriques plus faibles suivantes, avec la même polarité, sont moins impactantes sur le comportement de l'actionneur.

Cependant, comme le montre la Figure 60b, la quantité d'ions bloqués tend à diminuer faiblement, se traduisant effectivement par une diminution des DDR. Comme nous l'avons évoqué précédemment, le fait d'appliquer successivement des tensions électriques tend à faciliter le passage des ions aux travers des chaînes de polymère. Toutefois, la part d'ions

apportés par ce phénomène n'est pas vraiment évaluable au travers des données de mesures de charge.

Le blocage des ions aux tensions plus élevées (1,75 – 1,5 V) induit le maintien de l'état électrochimique de certains sites de PEDOT : certains restent à leur état réduit PEDOT⁰ à la cathode (et PEDOT⁺⁺ à l'anode) et ne sont plus disponibles à une nouvelle oxydation/réduction aux tensions suivantes. Ensuite, aux plus basses tensions électriques (en-dessous de 1,25 V / 1 V), seule la partie de PEDOT libres de se réduire et de s'oxyder accumule ou restitue des charges en quantité égale au regard de la tension électrique appliquée. Comme une partie des charges n'est plus disponible, les charges accumulées et restituées sont alors en moins grande quantité une fois que des cations ont subi un blocage.

La part de PEDOT qui ne peut plus être oxydée/réduite en lien avec les électrons non restaurés (courbe bleue, Figure 60 : différence charges accumulées et non restaurées). Dès la première mise sous tension, où les ions sont au départ répartis de façon homogène dans le matériau, la quantité de charges non restaurés est de 3 mC, ce qui correspond à une perte de 43 % des charges qui pouvaient être transférées, et donc de la capacité du PEDOT à pouvoir s'oxyder/réduire.

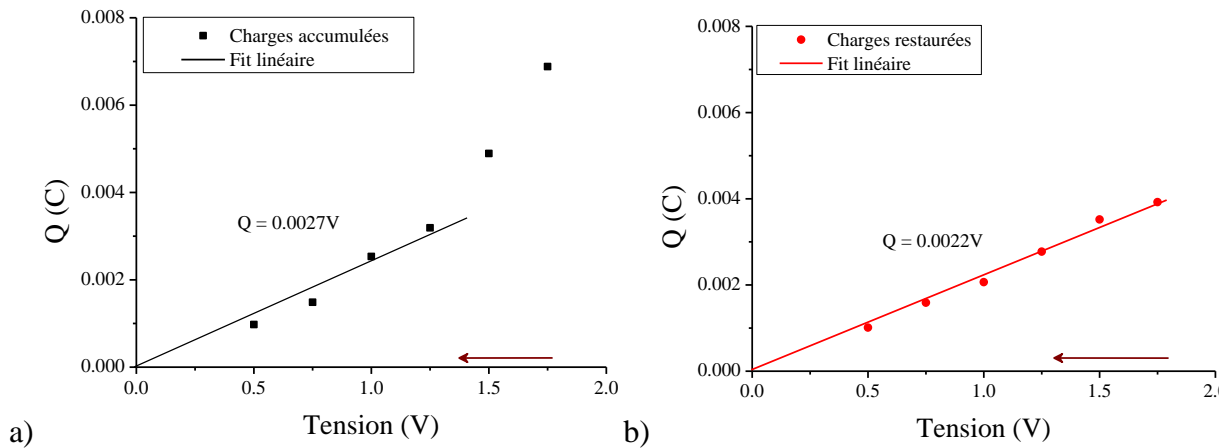


Figure 61: Quantité de charges Q en fonction de la tension appliquée a) pour les charges accumulées (procédé de charge) et b) pour les charges restaurées (procédé de décharge).

La charge de l'actionneur évolue de 6,9 mC à 1,75 V à 1,0 mC à 0,5 V (Figure 61a), soit des charges volumiques pour une électrode de PCE de $3,2 \times 10^7 \text{ C.m}^{-3}$ à $4,5 \times 10^6 \text{ C.m}^{-3}$ respectivement. Par ailleurs, on observe qu'entre 0,5 et 1,25 V, la charge est relativement proportionnelle à la tension appliquée, et le coefficient directeur de la droite fournit la valeur de la capacité de l'actionneur, qui est de 2,7 mF. En rapportant ces valeurs au volume, nous obtenons une capacité volumique pour une électrode de PCE de $1,3 \times 10^7 \text{ F.m}^{-3}$. Cette valeur pourrait être considérée comme sous-estimée puisque dès la première mise sous tension à 1,75 V, des charges restent « bloquées » dans l'électrode de PCE, et sa capacité de charge/décharge est diminuée par rapport à une situation où toutes les charges du PCE seraient disponibles. Ici nous ne l'avons pas fait, mais il serait donc intéressant d'étudier la charge d'un actionneur inaltéré en tension croissante, où la DDR est nulle à faible tension électrique ($< 1,25 \text{ V}$), et où nous pourrions espérer utiliser l'ensemble des charges disponibles du PCE (cf. Figure 46b). Dans le procédé de décharge (Figure 61b), les valeurs de capacité sont plutôt de 2,2 mF, soit une capacité volumique pour une électrode de PCE à la décharge de $1,0 \times 10^7 \text{ F.m}^{-3}$. Les valeurs de capacité à la charge et à la décharge sont donc similaires, mais l'on peut attribuer la légère faiblesse de la valeur de la capacité à la décharge par le fait qu'elle est obtenue sur la base d'un court-circuit et donc sans apport d'énergie.

K. Rohtlaid [12] avait réalisé une voltamétrie cyclique à ± 1 V avec une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour des actionneurs tricouches de composition identique à ceux présentés ici. Elle avait obtenu une charge volumique de $2,7 \times 10^7 \text{ C}\cdot\text{m}^{-3}$. La capacité volumique peut être déduite de cette mesure valeurs ($C = \frac{Q}{V}$) : $2,7 \times 10^7 \text{ F}\cdot\text{m}^{-3}$. Cette valeur de capacité volumique est supérieure à celles que nous obtenons. Ceci est dû au fait que K. Rohtlaid a réalisé sa mesure en alternatif (0,02 Hz) et donc que dans cette configuration les cations n'ont pas le temps d'être « bloquées ».

A l'issue des revues bibliographiques qui ont pu être faites pour ce travail, nous avons constaté que ces matériaux avaient de potentielles utilisations comme condensateur ou supercondensateur. Les résultats obtenus ont apporté les données nécessaires afin de réaliser les calculs d'énergie spécifique et de puissance spécifique pour notre structure tricouches. La densité massique d'énergie, ou énergie spécifique, correspond à la quantité d'énergie ($E = \frac{1}{2}C.V^2$ en W ou $\frac{E}{3600}$ en Wh) que l'actionneur peut restituer par rapport à sa masse. De la même façon, la puissance spécifique correspond à la puissance maximale ($P = V.I$) rapportée à la masse de l'actionneur. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 6. D'après le diagramme de Ragone, Figure 62, qui permet de comparer les performances des différents systèmes de stockage d'énergie, nos structures tricouches se situent dans la gamme des supercondensateurs.

A 1,5 V en mode décroissant, une énergie spécifique de $1,5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ et une puissance spécifique de $2,7 \times 10^4 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ sont obtenues pour l'actionneur, de masse 0,7 mg. A titre de comparaison, A. Khaldi [57] avait obtenu une puissance spécifique de $10 \times 10^4 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour un actionneur tricouche (PEDOT/PTHF-POE).

Tableau 6: Energie spécifique, puissance spécifique de l'actionneur à la charge, pour deux tensions électriques 0,5 V et 1,5 V.

Tension	Energie spécifique (Wh.kg ⁻¹)	Puissance spécifique (W.kg ⁻¹)
0,5 V	$9,8 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^3$
1,5 V	1,5	$2,7 \times 10^4$

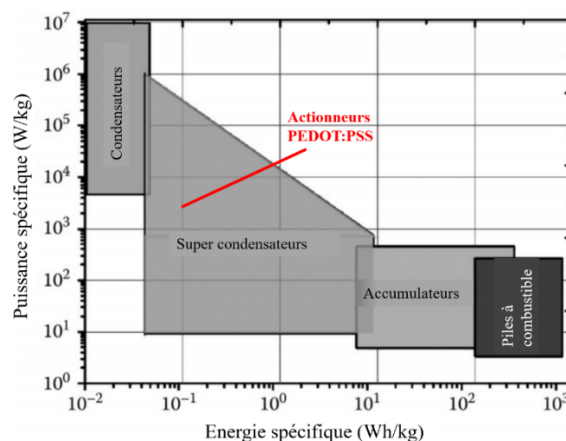


Figure 62: Diagramme de Ragone comparant les performances des systèmes de stockage d'énergie. Ligne rouge : celles de nos actionneurs tricouches à base de PEDOT:PSS.

L'effet de blocage des ions et de PEDOT⁰ maintenu dans son état électrochimique produit une diminution de l'énergie que l'actionneur peut emmagasiner au cours du temps. Cette observation rejoint le phénomène physicochimique d'effet mémoire décrit dans la littérature

pour des accumulateurs électriques (principalement nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique), lorsqu'ils ne sont pas complètement déchargés avant d'être rechargés [58]. Après quelques temps d'utilisation de cycles réguliers de l'accumulateur, il a été observé qu'il ne peut plus se décharger au-delà de la valeur à laquelle il a été habitué. L'accumulateur a « enregistré » ce niveau de décharge, phénomène qui a donc été appelé « effet mémoire ». Cet effet est dû à la croissance de larges cristaux de cadmium sur les électrodes dans ce genre de systèmes, ce qui réduit la surface effective.

A partir du moment où l'on dispose des données de déformation et de densité de charge volumique échangée, il est possible de proposer une description du couplage électromécanique. L'effet de couplage entre la déformation et la charge de l'actionneur a été proposé par Baughman *et al.* [59] la première fois, pour décrire la modification de la longueur d'un film de polyacéthylène correspondant à l'insertion d'ions. Ce couplage est décrit par la relation $\varepsilon = \alpha \cdot \rho$, avec ε la déformation, ρ la densité de charge volumique, et α une constante empirique de proportionnalité appelée rapport déformation/charge [55]. α a été déterminé en traçant la DD_a , mesurée sur un échantillon inaltéré avec des tensions en mode décroissant, en fonction de la densité de charge d'une électrode de PCE, Figure 63.

On observe une tendance linéaire entre 0,5 et 1,25 V de la DD_a en fonction de la charge volumique. Le rapport déformation/charge correspond au coefficient directeur de la droite ainsi formée, en divisant les valeurs de DD par 100 (en raison des valeurs en pourcentage), qui vaut $7,9 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle trouvée par K. Rohtlaid [12] pour des électrodes de PCE a priori identiques ($\sim 1,1 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$). Ce résultat était attendu puisque, pour une valeur de densité de charge similaire, nous obtenons une déformation supérieure : notre déformation a été mesurée en DC tandis que celle de K. Rohtlaid avait été réalisée à une fréquence de 0,1 Hz.

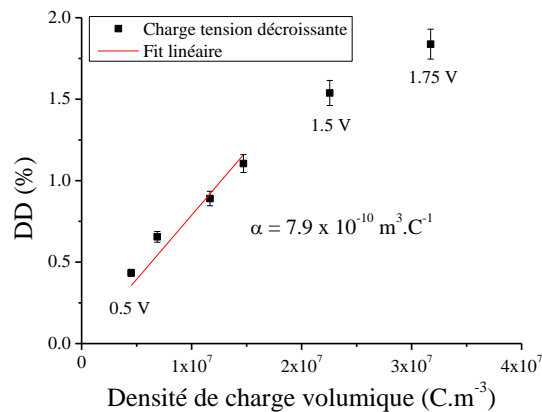


Figure 63: DD en fonction de la densité de charge volumique de l'actionneur. Le rapport déformation/charge correspond au coefficient directeur de la droite.

7.4 Résistance

En utilisant simplement la loi d'Ohm : $V = R_{ion} \cdot I$, (R_e considérée comme négligeable, vu section 7.1) la résistance de l'échantillon a été déduite et tracée en fonction de la tension électrique appliquée. Elles ont été calculées à partir de la valeur du courant maximum. Pour rappel, la tension a été appliquée d'abord de façon décroissante, puis sans pause de façon

croissante, avec le protocole habituel de 10 min sous tension (charge) suivi de 10 min en court-circuit (décharge). Les résultats sont donnés dans la Figure 64.

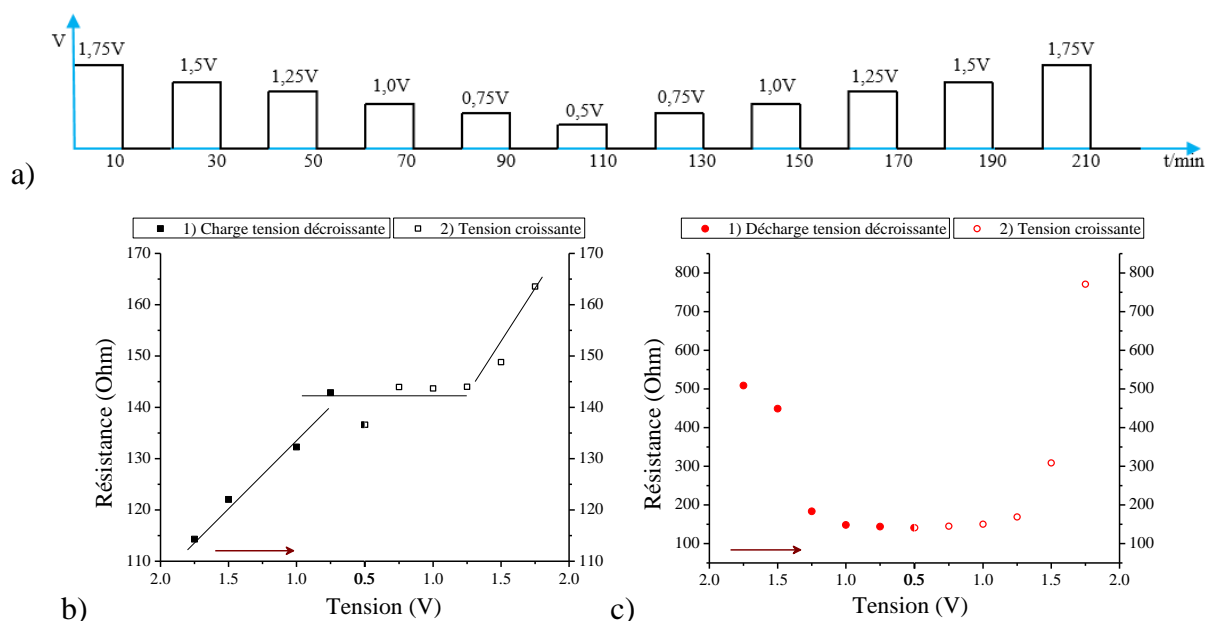


Figure 64: a) Evolution de la tension en fonction du temps ; Comparaison des résistances en fonction de la tension appliquée dans les procédés de b) charge et c) décharge.

La Figure 64b compare les résistances suivant l'ordre des tensions appliquées sur l'échantillon, dans le processus de charge : l'axe des abscisses débute à 2 V pour décroître à 0,5 V, et revient à 2 V (Figure 64a). On constate clairement qu'au fur et à mesure que l'on applique des tensions électriques sur un échantillon, toujours avec la même polarité et malgré le temps de repos (court-circuit de 10 min) entre deux tensions, sa résistance augmente progressivement. La résistance passe de 114 Ω à 163 Ω (soit une augmentation de 43 %) après avoir appliqué 11 tensions électriques pendant 10 min chacune.

Si la résistance augmente, c'est que les pics d'intensité en courant ne sont pas proportionnels à la tension électrique appliquée. L'actionneur évolue donc au fur et à mesure des tensions appliquées. Cependant, il a été vu que la quantité de charges accumulées ou restituées est relativement proportionnelle à la tension appliquée entre 0,5 et 1,25 V. Lors de la première mise sous tension électrique, la répartition des ions dans le matériau est homogène, et les électrodes de PCE ont toute liberté de s'oxyder/réduire dans leur totalité et de permettre une circulation rapide des électrons. Les cations étant encore assez mobiles, il en résulte une faible résistance à 1,75 et 1,5 V. Ces deux tensions électriques élevées provoquent ensuite un blocage conséquent d'une partie des cations dans/à proximité de la cathode (cf. DDR importantes, Figure 60b). Cette partie des cations bloqués empêche certains sites de PEDOT de s'oxyder ou de se réduire (leur état électrochimique est maintenu). En conséquence, aux tensions électriques suivantes le transfert d'électrons entre les électrodes de PCE est globalement réduit, ce qui diminue proportionnellement le courant et participe à l'augmentation de la résistance. La stabilisation de la résistance autour de 140 Ω entre 0,75 V en tension décroissante à 1,25 V en tension croissante (Figure 64b) indique qu'une même quantité d'électrons est transférée proportionnellement à la tension électrique appliquée et dans un laps de temps identique ; en effet les faibles tensions électriques n'induisent pas de blocages de cations supplémentaires. Lorsque l'on revient à 1,5 et 1,75 V des cations supplémentaires sont bloqués dans/à proximité de la cathode, maintenant des sites supplémentaires de PEDOT dans leur état électrochimique (oxydés ou réduits). Ceci a pour

effet de limiter un peu plus le transfert d'électrons mais cela reste insuffisant pour expliquer le niveau d'augmentation de la résistance, c'est donc que le transfert de charge prend plus de temps pour se faire, faisant étaler ici légèrement le pic de courant et diminuer artificiellement son maximum (Figure 57d).

La Figure 64c compare les résistances dans le procédé de décharge, en tension décroissante et croissante. Comme pour le graphe précédent (Figure 64b), l'axe des abscisses débute à 2 V, pour atteindre 0,5 V et à nouveau 2 V, suivant l'ordre d'application de la tension (Figure 64a). Dans ce cas, il n'y a plus d'apport d'énergie, mais il se produit toujours les réactions d'oxydation à la cathode et de réduction à l'anode, ce qui permet de relâcher l'attraction des cations à la cathode, et leur répulsion à l'anode.

Si l'on regarde dans un premier temps la résistance entre 1,25 V en tension décroissante et 1,25 V en tension croissante, on observe que celle-ci est relativement constante autour de 140 Ω . Sur cette gamme de tensions électriques, les électrons accumulés et restaurés sont similaires, tout comme les résistances à la charge et à la décharge. Ceci indique que le condensateur fonctionne dans son régime normal. Une partie des sites de PEDOT sont mobilisés par les cations bloqués, et seule la partie des sites de PEDOT non mobilisés joue son rôle de condensateur en série avec une résistance. Aux tensions électriques plus élevées (1,5 et 1,75 V) à la décharge, en tension décroissante, il a été observé que la quantité d'électrons restaurés est plus faible que celles d'électrons accumulés, expliquant en partie l'augmentation de la résistance (de nouveaux cations sont bloqués, limitant le transfert des électrons). Par ailleurs, les courbes de courant (Figure 57c&e) montrent qu'à ces tensions le transfert des électrons lors du court-circuit est beaucoup plus lent, puisque le pic de courant s'étale beaucoup plus dans le temps avec pour conséquence son écrasement, augmentant la résistance du matériau. Il en résulte aussi certainement une mobilité de reflux des cations beaucoup plus ralentie qu'aux basses tensions électriques. Ce point indique qu'un fort ralentissement du transfert des électrons se produit à ces tensions électriques en lien avec le fait que la part de PEDOT⁰ dans la cathode a plus de mal à libérer ses électrons en raison d'une plus grande efficacité de blocage par les cations qui se maintiennent dans la cathode.

7.5 Synthèse des propriétés électriques des actionneurs sous tension continue

L'actionneur a été considéré comme un simple circuit RC en série. Les valeurs de charge du condensateur ont pu être calculées à partir des courbes de courant, lors de la mise sous tension (charge) et lors d'une mise en court-circuit (décharge), et en tension décroissante puis croissante. La charge de l'actionneur est plus efficace dans le cas où les ions sont initialement répartis de manière homogène. Dans le procédé de décharge, la quantité de charges, indique qu'elles ne sont pas totalement restituées après le court-circuit. Ceci indique que les cations restent dans la cathode et bloquent l'état électrochimique de certains sites de PEDOT, après les 10 min de court-circuit dans certaines situations, comme observé pour la déformation et la force. La capacité du condensateur a ensuite été déduite. Celle-ci est similaire à la charge et à la décharge à condition d'être dans des tensions électriques inférieures à 1,5 V, avec une valeur de capacité volumique de $1,1 \pm 0,2 \times 10^7 \text{ F.m}^{-3}$.

Une augmentation de la résistance, à la charge, avec le nombre d'applications de tensions a été observée. Ceci est interprété comme une limitation du transfert des électrons, dû à un blocage d'une partie des cations dans une électrode de PCE au fur et à mesure que des tensions électriques sont appliquées. A la décharge, à faibles tensions, un plateau de la résistance a été observé, indiquant que la part de PEDOT non mobilisée par les cations

bloqués permet le fonctionnement normal du condensateur en série avec une résistance. Aux tensions plus élevées, une quantité plus importante d'ions est déplacée vers la cathode, dont une plus grande partie reste bloquée. Ce blocage provoque le maintien de l'état électrochimique de sites supplémentaires de PEDOT (oxydés ou réduits), limitant davantage le transfert d'électrons et induisant une augmentation de la résistance. De plus, ce transfert à la décharge, et à 1,5 – 1,75 V se fait sur un temps plus long qu'à plus faible tension.

Ces résultats complètent et s'accordent avec les observations faites sur les déformations en mode DC où l'on démontre que des cations bloquent la possibilité d'une partie des électrodes de PCE à s'oxyder/réduire. Ce résultat pourrait s'apparenter à un effet mémoire, en sachant qu'il apparaît compliqué une fois ce phénomène engagé de revenir à un état « normal ».

8 Performances des actionneurs

Nous venons de voir que l'application de tensions électriques en DC induit un « effet mémoire » : Lors de l'application de tensions, des ions sont bloqués dans une électrode de PCE, ce qui provoque des déformations et forces résiduelles, qui doivent être prises en considération lors des mesures. Un résultat de mesure va donc dépendre de celle précédemment réalisée (DDR ou force résiduelle). Afin d'évaluer correctement les performances des actionneurs, en déformation et en force, ces états résiduels ont été pris en compte dans les résultats présentés ici et ces mesures ont été réalisées sur trois actionneurs inaltérés dont les dimensions sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7: Dimensions des poutres des actionneurs découpés au laser.

Echantillons	Longueur L (µm)	Largeur w (µm)	Epaisseur h (µm)
Kira	5000	1427	35
Onyx	6762	1374	
Wellan	5754	1066	

Des études de répétabilité ont été réalisées afin de valider la possibilité d'utiliser ces actionneurs pour certaines applications. Il s'agit d'une tâche du projet Micro-TIP qui à tout son intérêt dans le projet Robocop. Dans ce projet où l'on souhaite utiliser ces actionneurs pour robotiser un implant cochléaire et en faciliter l'insertion dans l'oreille par le chirurgien, la répétabilité de l'actionnement est une donnée indispensable pour l'industriel, qui dans ce cas est la société Oticon. Cette répétabilité a consisté à réaliser une seconde série de mesures : une des applications visées pour l'instant pour ces actionneurs étant la micro-robotisation d'un implant cochléaire, les actionneurs ne seraient pas actionnés, à priori, plus de deux fois. Ces mesures sont présentées en annexe 2.2.5 et 2.3.2, montrant que les mesures en déformation sont répétables avec une variation entre les valeurs de 5 %. Cette répétabilité est plus variable pour la force bloquante (variation de 19 % pour un échantillon et de 5 % pour un autre). Cependant, la mesure en force bloquante doit être davantage étudiée pour comprendre le mécanisme des ions engagés (le capteur bloque ici la déformation de l'actionneur, contrairement à la déformation libre).

Seules les 1^{res} séries de mesure de déformation et de force bloquante sont donc présentées et comparées entre elles dans cette section.

8.1 Mesure de déformation

Les mesures ont été effectuées en tension décroissante, de 1,75 à 0,5 V, sur des actionneurs inaltérés, c.-à-d. qu'il n'y a eu aucune mesure effectuée avant. Puisque nous avons vu dans la section 6.1.2 du chapitre 2, que la première mesure de DD à 1,75 V est toujours supérieure aux DD des tensions suivantes, ces premières mesures ne sont pas affichées dans les résultats qui vont suivre.

Les mesures réalisées sur les différents actionneurs ont été comparées afin d'évaluer la reproductibilité. D'après la formule de la déformation par le rayon de courbure, $DD = \frac{h}{R}$, la déformation ne dépend que de l'épaisseur de l'actionneur, qui est supposée être identique pour les trois prototypes ($35 \pm 1 \mu\text{m}$). La longueur et la largeur des échantillons ne doivent donc pas faire varier la déformation.

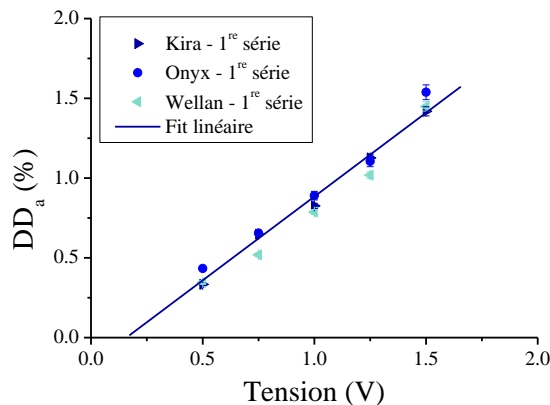


Figure 65: Graphe de la DD_a en fonction de la tension pour trois actionneurs de même épaisseur et de largeur et longueur différentes.

On peut observer sur la Figure 65 une évolution linéaire des mesures de DD_a en fonction de la tension pour les trois actionneurs entre 0,5 et 1,5 V, avec un coefficient de variation entre les pentes de 5 %. Nous avons donc vérifié que dans les gammes de longueur et de largeur que nous utilisons ces paramètres n'interviennent pas sur l'amplitude de la différence de déformation. Une valeur maximale de $1,8 \pm 0,1$ % est obtenue à 1,5 V, et de $0,83 \pm 0,05$ % à 1 V, après 10 min d'actionnement. La droite formée à partir des points coupe l'axe des DD_a à -0,2 %, et l'axe des tensions à 0,16 V. Cette valeur de DD_a est due au fait que la poutre, à la position initiale, n'est pas totalement verticale, ce qui n'est pas mesurable avec le rayon de courbure.

Pour information, K. Rohtlaid [12], qui a travaillé sur la même composition d'actionneur, avait obtenu une DD de 0,55 % à 1 V, et à une fréquence de 0,1 Hz. Il était attendu que notre DD_a soit supérieure, puisqu'en DC, nous laissons plus le temps à l'actionneur de se déformer.

8.2 Force bloquante

Le capteur de force est placé à 2 mm de hauteur par rapport à l'encastrement de l'actionneur. Etant donné que les actionneurs mesurent au minimum 5 mm de long, et qu'ils se déforment jusqu'à 2,6 % à 1,75 V, il a été nécessaire de couper le bout de l'actionneur pour ne pas qu'il interfère avec le capteur lors de la mise sous tension. La force bloquante a été mesurée sur des échantillons inaltérés, en tension décroissante. Ces mesures sont présentées dans cette section.

Effet de la largeur

La force développée par les actionneurs dépend de leurs dimensions. En effet, voici la formule de la force théorique [60] :

$$F = \frac{E_p \cdot \alpha \cdot \rho}{L} \cdot w \cdot \left(\frac{h_s}{2}\right)^2 \cdot \left[\left(1 + \frac{2 \cdot h_p}{h_s}\right)^2 - 1 \right] \quad (8)$$

Où E_p , α , ρ et h_p sont le module d'Young, le rapport déformation/charge, la densité de charge volumique et l'épaisseur d'une couche de PEDOT:PSS-POE, respectivement, h_s est l'épaisseur de la couche NBR-POE, w et L sont la largeur et la longueur de l'actionneur, respectivement.

Nous avons alors souhaité vérifier que la force est directement proportionnelle à la largeur de l'actionneur en se basant sur la formule de la force théorique (équation (8)).

Les épaisseurs sont considérées comme identiques ($35 \pm 1 \mu\text{m}$), les actionneurs étant fabriqués sur la même lame de verre. De plus, il a été montré section 8.1, que les mesures de DD, dont la formule dépend uniquement de l'épaisseur des actionneurs, sont similaires quelle que soit la largeur de l'actionneur. Toutes les mesures sont effectuées à une hauteur de 2 mm par rapport à l'encastrement, donc les longueurs sont également considérées comme identiques dans ce cas. Seule largeur des échantillons varie. D'après cette formule, la force doit augmenter avec la largeur de l'actionneur.

Les forces des trois actionneurs sont présentées Figure 66a. On observe qu'une force bloquante maximale de $987 \pm 6 \mu\text{N}$ est atteinte à 1,75 V, pour l'échantillon ayant une largeur de $1427 \mu\text{m}$. On observe ensuite que les actionneurs Kira ($w 1427 \mu\text{m}$) et Onyx ($w 1374 \mu\text{m}$) développent des forces similaires, tandis que l'échantillon de plus faible largeur Wellan ($w 1066 \mu\text{m}$) développe des forces plus faibles.

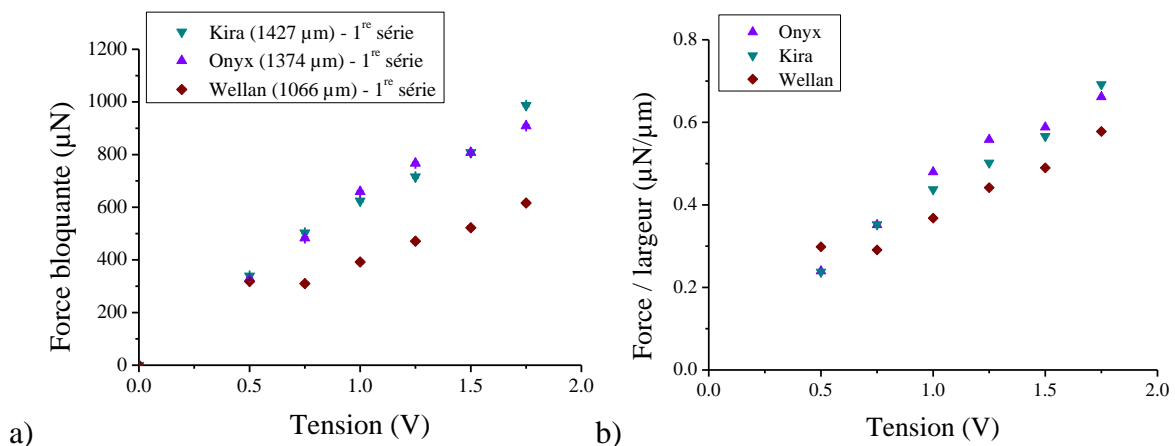


Figure 66: a) Graphe de la force bloquante en fonction de la tension appliquée tension pour trois largeurs différentes d'actionneurs : 1427, 1374 et 1066 μm (longueurs et épaisseurs identiques) ; b) Graphe du rapport force/largeur en fonction de la tension appliquée.

Pour comparer les mesures réalisées sur les trois actionneurs, qui possèdent chacun une largeur différente, il est alors nécessaire de diviser les forces obtenues par la largeur de l'échantillon en question.

On observe Figure 66b que les rapports force/largeur des trois échantillons sont similaires, avec une dispersion (rapport écart-type/moyenne) maximale de 13 %. Nous pouvons

considérer que la formule de force théorique est vérifiée dans le cas des actionneurs étudiés ici.

9 Conclusion

Ce chapitre a présenté l'élaboration et la caractérisation de micro-actionneurs mis en forme par découpe laser. Certaines applications, telles que la micro-robotisation d'un implant cochléaire pendant une phase de chirurgie, ou la saisie d'un objet par un micromanipulateur, qui sont les principales applications envisagées dans un futur proche, nécessitent que l'actionneur maintienne sa déformation dans un même sens, pendant plusieurs secondes, voire minutes. Par conséquent, les différentes mesures réalisées ont été menées sous tension continue.

Différentes mesures ont été réalisées sur les actionneurs tricouches : déformation, force bloquante, rigidité, et mesures électriques. Ces mesures ont été réalisées avec une même polarité, en tension continue, avec 10 min d'actionnement (charge) suivi de 10 min de court-circuit (décharge). Les principaux constats sont les suivants :

- Déformation : la valeur de la DD reste stable au cours du temps, et l'observation de DDR indique que les ions ne reviennent pas à leur position initiale après court-circuit. La DD est linéaire avec la tension tant que l'état préalable (DDR) de la poutre est pris en compte, et la première tension appliquée à 1,75 V est plus efficace car les ions sont répartis de façon homogène dans le matériau, contrairement aux tensions suivantes, où les ions sont accumulés à la cathode au fur et à mesure des tensions électriques appliquées. Les DDR diminuent avec le nombre d'applications de tensions, ce qui indique que la mobilité des ions est légèrement améliorée avec les applications de tension. Par ailleurs, lors de la décharge, la relaxation de la poutre est une combinaison de deux phénomènes : la relaxation purement mécanique de la poutre, et le reflux des ions.
- Force bloquante : la force bloquante est relativement stable au cours du temps, et comme pour la déformation, une tendance linéaire entre ces forces et la tension appliquée est observée, en prenant en considération les forces résiduelles. Les temps de montée d'une seconde série de mesures sont supérieurs à ceux de la première série. Lors de cette mesure, le mécanisme d'actionnement apparaît être différent de celui observé lors de la déformation libre de l'actionneur, car la déformation de la poutre est ici bloquée par le capteur de force. Les chaînes de polymère sont alors moins déformées, et la relaxation mécanique n'entre pas/peu en jeu.
- Rigidité : la rigidité de l'actionneur diminue lorsque le nombre de tensions appliquées augmente, ce qui provoque une accumulation des ions dans une électrode de PCE. Ces ions jouent le rôle plastifiant en espaçant les chaînes de polymère, ce qui diminue la rigidité de l'actionneur.
- Propriétés électriques : on distingue les phénomènes aux tensions inférieures à 1,25 V et au-delà :
 - o A basse tension, la charge de l'actionneur augmente lorsque la tension appliquée augmente. La quantité de charges accumulées et restituées est approximativement similaire, se traduisant par une résistance à peu près constante. A ces faibles tensions, le condensateur fonctionne classiquement. Cependant si préalablement une tension plus élevée a été appliquée, certains

sites du PEDOT ne seront plus disponibles à l'oxydation/réduction impliquant une concentration plus faible de cations en mouvement et donc une déformation non optimale de l'actionneur.

- A plus haute tension, l'observation de charges non restituées, après un court-circuit, indique que des cations restent bloqués dans la cathode, maintenant l'état électrochimique de certains sites de PEDOT (ils ne sont pas tous ré-oxydé à la cathode, et re-réduit à l'anode). Ce blocage des cations a pour conséquence une augmentation de la résistance. Ces résultats sont en accord avec ceux observés sur la déformation.

Ces phénomènes observés concordent entre eux, indiquant que les ions sont accumulés et en partie bloqués à la cathode lorsque des tensions continues sont appliquées avec la même polarité sur un temps long. Ils peuvent être considérés comme un effet mémoire.

Les performances en déformation et en force ont ensuite été mesurées, en tenant compte de l'effet mémoire. La différence de déformation et la force évoluent de façon linéaire avec la tension appliquée. A une tension de 1,5 V, les actionneurs ont développé une DD_a de $1,5 \pm 0,1$ %, et une force de $808 \mu\text{N} \pm 13$ % (pour une poutre de largeur 1,37 mm à 2 mm de l'encastrement). Par ailleurs, la conductivité électronique des films de PEDOT:PSS-POE a été évaluée par deux dispositifs 4 lignes, d'espacement différent (1 et 2 mm entre chaque ligne), et aucune différence significative de la mesure n'a été observée. Le dispositif le plus petit peut alors être utilisé sur des matériaux de petites dimensions. La valeur de la conductivité électronique trouvée pour le PEDOT:PSS-POE 40% est de $170 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Afin d'approfondir les résultats concernant la diffusion des cations et leur blocage aux valeurs élevées de tension ($> 1 \text{ V}$), une étude bibliographique sur la diffusion de ions dans des membranes devrait être faite afin d'identifier si ce type de situation arrive dans d'autres circonstances. Cette étude devrait aussi nous permettre de potentiellement revisiter nos hypothèses. Pour compléter ces mesures en mode actionneur, le blocage des ions pourrait être étudié aussi en fonction de l'épaisseur des électrodes de PCE, ou encore de la nature du LI. Par ailleurs, le fonctionnement de l'actionneur en force devrait être approfondi, afin de mieux comprendre les phénomènes observés.

Les performances des actionneurs pourraient être étudiées en fonction du taux d'humidité dans l'air ambiant, puisque le PEDOT:PSS est hygroscopique. Le PEDOT:PSS-POE a montré une tenue dans l'eau assez bonne, la question se pose alors si ses performances seraient affectées. La répétabilité de la mesure a été observée, et il serait intéressant de regarder les effets de fatigue sous tension continue, toujours dans une perspective d'utilisation dans un système industriel.

Par ailleurs, dans le cadre de visées applicatives, telles que l'utilisation de micro-actionneurs afin de robotiser un implant cochléaire ou le mouvement d'une micro-caméra, de tout premiers tests ont été réalisés en présence d'une masse en son extrémité ou en contact avec une structure souple (Figure 67). La Figure 67a présente la déformation d'un actionneur à $\pm 1,5 \text{ V}$ à 0,1 Hz, ayant en son extrémité des aimants de masse totale de 12,6 mg. Des déplacements de 8,2 mm vers la gauche et 5,2 mm vers la droite, mesurés en bout de poutre, ont été observés. En comparaison avec un actionnement sans masse à la même tension (Figure 67b), on observe que la présence d'une masse amplifie la déformation de l'actionneur, qui est doublée environ (sans masse : déplacements de 4,0 mm vers la gauche et 2,0 mm vers la droite). La Figure 67c montre l'actionnement d'un implant cochléaire fixé à l'actionneur par une goutte de LI. Le déplacement de l'actionneur est possible grâce au glissement de celui-ci sur l'implant. A $\pm 1 \text{ V}$ et 0,1 Hz, des déplacements d'environ 4,0 mm vers la gauche et 1,3

mm vers la droite ont été mesurés. Ces résultats sont encourageants pour les applications visées, et doivent être poursuivis pour d'autres tensions, mais également jusqu'à l'intégration de l'actionneur dans l'implant.

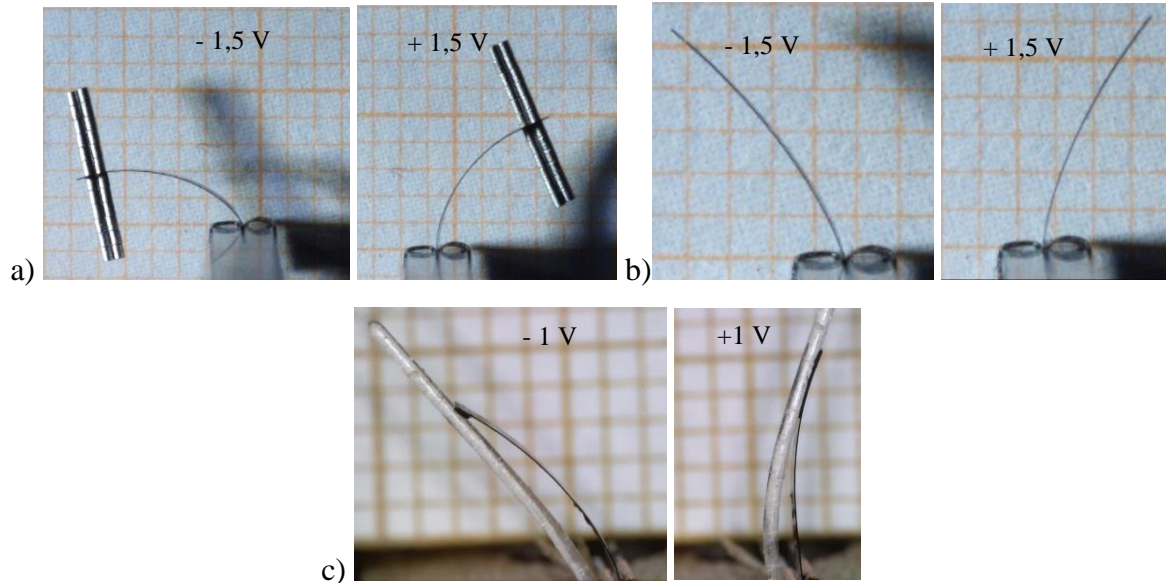


Figure 67: Images de la déformation d'actionneurs à 0,1 Hz a) à 1,5 V, sans masse ; b) à 1,5 V, ayant une masse d'aimants de 12,6 mg en son extrémité ; c) maintenu à un implant cochléaire par du LI.

La collaboration avec le LISV a permis de faire des tests de micromanipulation [61]. Un actionneur et un capteur de dimensions similaires ($4,2 \times 1,2 \times 0,03 \text{ mm}^3$) ont été assemblés en parallèle pour attraper un objet. Une interface homme-machine (BCI: brain computer interface) a été incluse, qui permet d'identifier le niveau d'attention de l'utilisateur et de le convertir en une tension de commande appropriée du doigt actif. La Figure 68 montre le micromanipulateur en action.

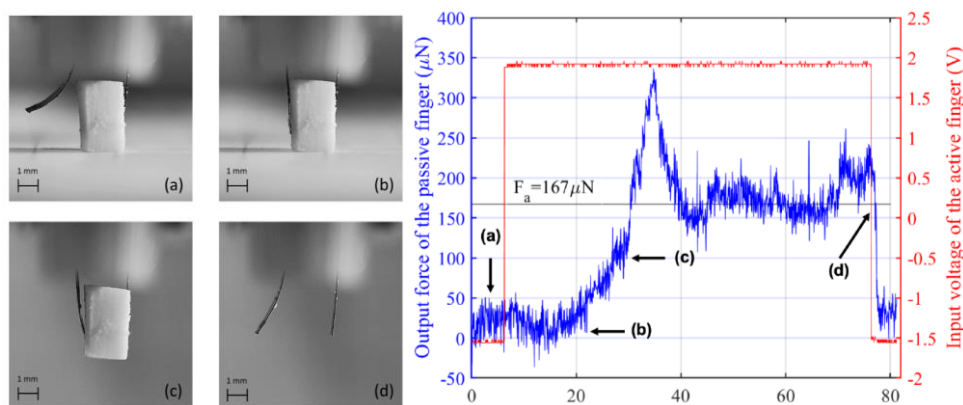


Figure 68: La saisie d'un objet avec un doigt actif (gauche) et un doigt passif (droite) et les mesures de force ressentie du capteur et de tension du doigt actif en fonction du temps : (a) ouverture du manipulateur ; (b) fermeture du manipulateur ; (c) saisie et levée de l'objet ; (d) réouverture et lâchée de l'objet [61].

Le prochain objectif est d'utiliser de la même façon des micro-actionneurs intégrés dans une structure souple, auxquels est ajoutée une connectique. Cette intégration est présentée dans le chapitre suivant.

- [1] T. N. Nguyen *et al.*, “Ultrathin electrochemically driven conducting polymer actuators: fabrication and electrochemomechanical characterization,” *Electrochim. Acta*, vol. 265, pp. 670–680, Mar. 2018.
- [2] A. Della Santa, D. De Rossi, and A. Mazzoldi, “Performance and work capacity of a polypyrrole conducting polymer linear actuator,” *Synth. Met.*, vol. 90, no. 2, pp. 93–100, Oct. 1997.
- [3] Y. Li, R. Tanigawa, and H. Okuzaki, “Soft and flexible PEDOT/PSS films for applications to soft actuators,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 7, p. 074010, Jul. 2014.
- [4] D. Wang, C. Lu, J. Zhao, S. Han, M. Wu, and W. Chen, “High energy conversion efficiency conducting polymer actuators based on PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrode,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 50, pp. 31264–31271, 2017.
- [5] Y. Wu, Y. Yang, C. Li, Y. Li, and W. Chen, “Flexible and Electroactive Textile Actuator Enabled by PEDOT:PSS/MOF-Derivative Electrode Ink,” *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 8, Mar. 2020.
- [6] N. Q. Khuyen, Z. Zondaka, M. Harjo, J. Torop, T. Tamm, and R. Kiefer, “Comparative Analysis of Fluorinated Anions for Polypyrrole Linear Actuator Electrolytes,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 5, p. 849, May 2019.
- [7] R. D. Field, P. N. Anandakumaran, and S. K. Sia, “Soft medical microrobots: Design components and system integration,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, no. 4, p. 041305, Dec. 2019.
- [8] “Twinnims Project.” [Online]. Available: <https://www.twinnims.eu/pages/about/>.
- [9] “robotisation de l’implant cochléaire – ROBOCOP.” [Online]. Available: <https://anr.fr/Projet-ANR-19-CE19-0026>.
- [10] “Microsystème incluant des transducteurs à base de réseaux Interpénétrés de Polymères – MicroTIP.” [Online]. Available: <https://anr.fr/Projet-ANR-15-CE08-0032>.
- [11] A. Maziz, “Microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques: vers l’intégration aux microsystèmes par de nouveaux procédés d’élaboration,” 2014.
- [12] K. Rohtlaid, “Fabrication, characterization and integration of microactuators and microsensors based on electronically conducting polymers,” 2019.
- [13] K. Rohtlaid, G. T. M. Nguyen, C. Soyer, E. Cattan, F. Vidal, and C. Plesse, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate)/Polyethylene Oxide Electrodes with Improved Electrical and Electrochemical Properties for Soft Microactuators and Microsensors,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 4, p. 1800948, Apr. 2019.
- [14] A. Elschner and W. Lövenich, “Solution-deposited PEDOT for transparent conductive applications,” *MRS Bull.*, vol. 36, no. 10, pp. 794–798, Oct. 2011.
- [15] Y. Xia and J. Ouyang, “Significant Different Conductivities of the Two Grades of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), Clevios P and Clevios PH1000, Arising from Different Molecular Weights,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4131–4140, Aug. 2012.
- [16] A. Kanwat, V. S. Rani, and J. Jang, “Improved power conversion efficiency of perovskite solar cells using highly conductive WO_x doped PEDOT:PSS,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 19, pp. 16075–16082, 2018.
- [17] T. F. Otero, J. G. Martinez, and J. Arias-Pardilla, “Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review,” *Electrochim. Acta*, vol. 84, pp. 112–128, Dec. 2012.
- [18] T. F. Otero, “Biomimetic Conducting Polymers: Synthesis, Materials, Properties, Functions, and Devices,” *Polym. Rev.*, vol. 53, no. 3, pp. 311–351, Jul. 2013.
- [19] D. De Rossi and P. Chiarelli, “Biomimetic Macromolecular Actuators,” 1993, pp. 517–530.
- [20] Q. PEI and O. INGANAS, “Electrochemical applications of the bending beam method; a novel way to study ion transport in electroactive polymers,” *Solid State Ionics*, vol. 60, no. 1–3, pp. 161–166, Mar. 1993.
- [21] T. F. Otero, E. Angulo, J. Rodríguez, and C. Santamaría, “Electrochemomechanical properties from a bilayer: polypyrrole / non-conducting and flexible material — artificial muscle,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 341, no. 1–2, pp. 369–375, Dec. 1992.
- [22] T. F. Otero and J. G. Martinez, “Electro-chemo-biomimetics from conducting polymers: fundamentals, materials, properties and devices,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 4, no. 12, pp. 2069–2085, 2016.
- [23] J. Ouyang, C.-W. Chu, F.-C. Chen, Q. Xu, and Y. Yang, “High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 203–208, Feb. 2005.
- [24] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, “On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment,” *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 25, pp. 8443–8450, Nov. 2004.
- [25] S. Löffler, B. Libberton, and A. Richter-Dahlfors, “Organic Bioelectronic Tools for Biomedical Applications,” *Electronics*, vol. 4, no. 4, pp. 879–908, Nov. 2015.
- [26] H.-S. Park, S.-J. Ko, J.-S. Park, J. Y. Kim, and H.-K. Song, “Redox-active charge carriers of conducting polymers as a tuner of conductivity and its potential window,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 2454, Dec.

- 2013.
- [27] L. Valdes, “Resistivity Measurements on Germanium for Transistors,” *Proc. IRE*, vol. 42, no. 2, pp. 420–427, Feb. 1954.
- [28] M. Döbbelin *et al.*, “Influence of Ionic Liquids on the Electrical Conductivity and Morphology of PEDOT:PSS Films,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 9, pp. 2147–2149, May 2007.
- [29] J. Atoyo, M. R. Burton, J. McGettrick, and M. J. Carnie, “Enhanced Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient in PEDOT:PSS via a Two-Step Ionic liquid and NaBH₄ Treatment for Organic Thermoelectrics,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, p. 559, Mar. 2020.
- [30] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, and K. Asaka, “Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 141, no. 1, pp. 179–186, Aug. 2009.
- [31] R. Torres *et al.*, “High frequency mass transfer responses with polyaniline modified electrodes by using new ac-electrogravimetry device,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6308–6312, Aug. 2010.
- [32] N. T. Nguyen *et al.*, “Microfabricated PEDOT trilayer actuators: synthesis, characterization, and modeling,” 2017, p. 101631K.
- [33] J. D. Madden, R. A. Cush, T. S. Kanigan, and I. W. Hunter, “Fast contracting polypyrrole actuators,” *Synth. Met.*, vol. 113, no. 1–2, pp. 185–192, Jun. 2000.
- [34] Y. Wu, G. Alici, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, “Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications,” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 16–17, pp. 1017–1022, Aug. 2006.
- [35] N. T. Nguyen *et al.*, “Nonlinear dynamic modeling of ultrathin conducting polymer actuators including inertial effects,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 27, no. 11, p. 115032, Nov. 2018.
- [36] C. Odin and M. Nechtschein, “Memory effect in conducting polymers: Electrochemical and ESR studies on polyaniline,” *Synth. Met.*, vol. 43, no. 1–2, pp. 2943–2946, Jun. 1991.
- [37] H. Grande and T. F. Otero, “Conformational movements explain logarithmic relaxation in conducting polymers,” *Electrochim. Acta*, vol. 44, no. 12, pp. 1893–1900, Jan. 1999.
- [38] H. Grande and T. F. Otero, “Intrinsic Asymmetry, Hysteresis, and Conformational Relaxation during Redox Switching in Polypyrrole: A Coulovoltametric Study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 39, pp. 7535–7540, Sep. 1998.
- [39] T. F. Otero, H.-J. Grande, and J. Rodríguez, “Reinterpretation of Polypyrrole Electrochemistry after Consideration of Conformational Relaxation Processes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 19, pp. 3688–3697, May 1997.
- [40] M. A. Vorotyntsev, M. Skompska, E. Pousson, J. Goux, and C. Moise, “Memory effects in functionalized conducting polymer films: titanocene derivatized polypyrrole in contact with THF solutions,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 552, pp. 307–317, Jul. 2003.
- [41] M. Porfiri, A. Leronni, and L. Bardella, “An alternative explanation of back-relaxation in ionic polymer metal composites,” *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 13, pp. 78–83, May 2017.
- [42] V. Vunder, A. Punning, and A. Aabloo, “Mechanical interpretation of back-relaxation of ionic electroactive polymer actuators,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 21, no. 11, p. 115023, Nov. 2012.
- [43] Y. Liu *et al.*, “Ion transport and storage of ionic liquids in ionic polymer conductor network composites,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 22, p. 223503, May 2010.
- [44] L. A. Hirano, L. W. Acerbi, K. Kikuchi, S. Tsuchitani, and C. H. Scuracchio, “Study of the Influence of the Hydration Level on the Electromechanical Behavior of Nafion Based Ionomeric Polymer-metal Composites Actuators,” *Mater. Res.*, vol. 18, no. suppl 2, pp. 154–158, Nov. 2015.
- [45] M. Annabestani, M. Maymandi-Nejad, and N. Naghavi, “Restraining IPMC Back Relaxation in Large Bending Displacements: Applying Non-Feedback Local Gaussian Disturbance by Patterned Electrodes,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 63, no. 4, pp. 1689–1695, Apr. 2016.
- [46] M. J. Fleming, K. J. Kim, and K. K. Leang, “Mitigating IPMC back relaxation through feedforward and feedback control of patterned electrodes,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 21, no. 8, p. 085002, Aug. 2012.
- [47] C. Jo, D. Pugal, I.-K. Oh, K. J. Kim, and K. Asaka, “Recent advances in ionic polymer–metal composite actuators and their modeling and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 7, pp. 1037–1066, Jul. 2013.
- [48] Z. Zhu, K. Asaka, L. Chang, K. Takagi, and H. Chen, “Multiphysics of ionic polymer–metal composite actuator,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 8, p. 084902, Aug. 2013.
- [49] T. Shoa, T. Mirfakhrai, and J. D. W. Madden, “Electro-stiffening in polypyrrole films: Dependence of Young’s modulus on oxidation state, load and frequency,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 11–12, pp. 1280–1286, Jun. 2010.
- [50] M. Farajollahi *et al.*, “Characterization and dynamic charge dependent modeling of conducting polymer trilayer bending,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 25, no. 11, p. 115044, Nov. 2016.
- [51] C. Bonomo *et al.*, “Tridimensional ionic polymer metal composites: optimization of the manufacturing techniques,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, no. 5, p. 055002, May 2010.

- [52] I. Dadras *et al.*, “Modeling and Experimental Analysis of the Mass Loading Effect on Micro-Ionic Polymer Actuators Using Step Response Identification,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 30, no. 2, pp. 243–252, Apr. 2021.
- [53] P. G. A. Madden, J. D. W. Madden, P. A. Anquetil, N. A. Vandesteeg, and I. W. Hunter, “The Relation of Conducting Polymer Actuator Material Properties to Performance,” *IEEE J. Ocean. Eng.*, vol. 29, no. 3, pp. 696–705, Jul. 2004.
- [54] T. N. Nguyen, “Ultrathin conducting polymer transducers: fabrication, characterization, and modeling,” 2018.
- [55] J. D. Madden, P. G. Madden, and I. W. Hunter, “Polypyrrole actuators: modeling and performance,” in *Smart Structures and Materials 2001: Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 2001.
- [56] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, “Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance,” *Nature*, vol. 516, no. 7529, pp. 78–81, Dec. 2014.
- [57] A. Khaldi, “Intégration d’actionneur à base de polymère conducteur électronique pour des applications aux microsystèmes,” 2012.
- [58] H. J. (Hendrik J. Bergveld and University Press Facilities), “Battery management systems : design by modelling,” *Int. J. Eng. Res. Technol.*, p. 37, 2020.
- [59] R. H. Baughman, L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, E. J. Plichta, and C. Becht, “Micro Electromechanical Actuators Based on Conducting Polymers,” 1991.
- [60] P. Madden, “Development and modeling of conducting polymer actuators and the fabrication of a conducting polymer based feedback loop,” 2003.
- [61] C.-J. Peng *et al.*, “Toward an Electroactive Polymer-Based Soft Microgripper,” *IEEE Access*, vol. 9, pp. 32188–32195, 2021.

Chapitre 3. Micro-capteur multicanaux & micromanipulateur intégrant un transducteur à base de PCE : Conception & Réalisation

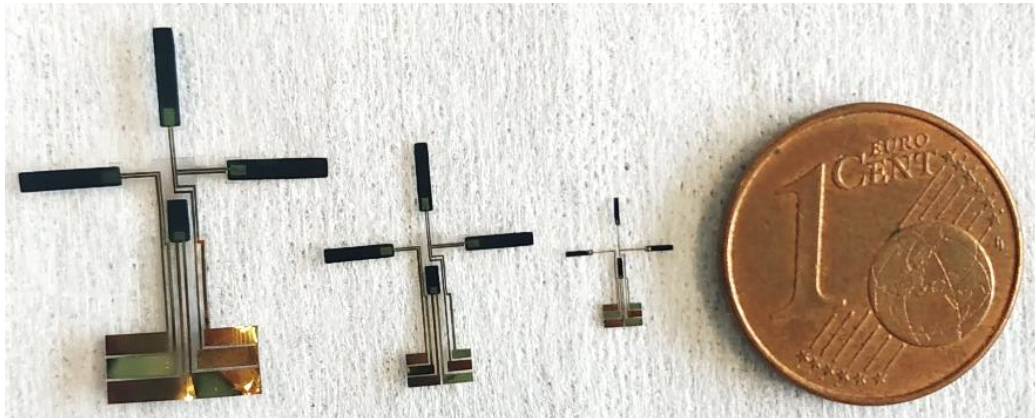


Table des matières

1	Introduction	115
2	Fabrication des micro-capteurs multicanaux	116
2.1	Electrodes supérieures et alignement des couches	118
2.1.1	Etape 1 : Les électrodes supérieures	118
2.1.2	Etape 2 : Les croix d'alignement	118
2.2	Etape 3 : Fabrication de l'actionneur	119
2.2.1	Le moule	119
2.2.2	Fabrication du semi-RIP	119
2.3	Gravure de l'actionneur	121
2.3.1	Etape 4 : Protection des actionneurs	121
2.3.2	Etape 5 : Gravure de l'or par gravure par faisceau d'ions	121
2.3.3	Etape 6 : Gravure de l'actionneur par RIE	123
2.3.4	Etape 7.1 : Protection des électrodes supérieures	124
2.3.5	Etape 7.2 : Gravure de l'or sur les actionneurs par IBE	124
2.4	Etape 7.3 : Les isolateurs	125
2.5	Electrodes inférieures	125
2.5.1	Etape 8 : Métallisation	126
2.5.2	Etape 9 : Gravure de l'or des électrodes inférieures par IBE	126
2.6	Libération des prototypes	127
2.6.1	Etape 10.1 : L'encapsulation	127
2.6.2	Etape 10.2 : Gravure en phase vapeur au XeF ₂ de la plaquette de Si	127
3	Fabrication des micromanipulateurs	129
3.1	Conception des prototypes	129
3.2	Choix des matériaux	133
3.3	Charge portée par le poignet	134
3.4	Procédé de fabrication	139
3.4.1	Etape 0 : Les joints souples	139
3.4.2	Etape 1 : Electrodes supérieures et étape 2 : croix d'alignement	139
3.4.3	Etape 3 : Fabrication de l'actionneur	140
3.4.4	Etapes 4 à 7 : Gravure de l'actionneur et protection des électrodes supérieures	141
3.4.5	Etape 7.3 : Les isolateurs	143
3.4.6	Etape 8 & 9 : Electrodes inférieures	143
3.4.7	Etape 9 bis : Les joints souples	144
3.4.8	Etape 10 : Libération des prototypes	144
3.5	Informations complémentaires sur les micromanipulateurs	145
4	Conclusion	148

1 Introduction

Dans le cadre du projet Micro-TIP, dans lequel s'inscrit ces travaux de recherche, l'objectif est le développement de deux démonstrateurs, choisis en concertation avec les partenaires du projet, intégrant des micro-transducteurs à base de PCE dans un support flexible, afin de promouvoir les polymères électroactifs et leur capacité d'être actionneur/capteur, pour la réalisation de futurs microsystèmes, en particulier pour la micro-robotique « souple ».

Le premier démonstrateur est ce que nous pourrions appeler un micro-capteur multicanaux (MCM) souple pour, par exemple, la caractérisation de surfaces (Figure 69a). Les micro-capteurs seront capables de transformer l'état d'une grandeur physique observée, comme un déplacement, en une grandeur utilisable, telle qu'une tension électrique. Dans le cas du MCM, lors du balayage d'une surface, les défauts du matériau analysé provoqueront un déplacement des différents capteurs, et ce déplacement sera transformé en une tension électrique en signal de retour. Pour réaliser ce prototype, celui-ci sera composé de plusieurs capteurs (sous forme de poutres) parallélisés, et électriquement indépendantes les unes des autres, avec une électrode commune et les autres indépendantes à chaque capteur. Alors qu'un profilomètre classique caractérise une surface en effectuant un balayage ligne par ligne, ce démonstrateur innovant permettrait une caractérisation en faisant l'acquisition simultanée de plusieurs lignes dans un seul balayage. Cependant, ce démonstrateur n'est pas envisagé comme un concurrent aux systèmes classiques de profilométrie, comme les profilomètres, les AFM ou caractérisation 3D par microscopies pour lesquels la précision et/ou la rapidité d'acquisition sont déjà très bien établis. Il s'agit plus de mettre en avant une possibilité de parallélisation d'une acquisition avec un matériau sensible souple intégré dans un support souple.

Le second démonstrateur est un micromanipulateur pour lequel nous espérons à terme que le signal en mode capteur puisse être utilisé en retour d'effort (Figure 69b). Ce prototype sera constitué de trois doigts, deux doigts sont opposés pour attraper un objet, dont l'un est actionneur et l'autre capteur [1]. Un troisième doigt est utilisé comme actionneur, pour une meilleure saisie de l'objet. Les deux doigts actionneurs sont reliés électriquement pour un actionnement simultané, tandis que le doigt capteur possède des contacts électriques indépendants. Un poignet actionneur, possédant ses propres contacts électriques, permet d'assurer une mobilité hors plan.

L'objectif de ce projet est d'avoir des dispositifs suffisamment matures pour révéler les capacités de ces micro-muscles artificiels pour l'industrialisation dans les domaines de la micro-robotique, la biomédecine, etc.

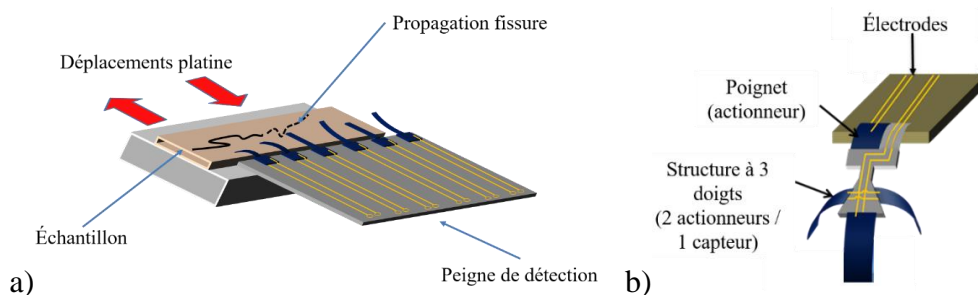


Figure 69: Schémas des prototypes à base de micro-transducteurs : a) Caractérisation de fissures avec une structure de peigne de détection (ou capteurs multicanaux) : chaque poutre est un micro-transducteur fonctionnant en mode capteur. b) Micromanipulateur à 3 doigts (2 actionneurs / 1 capteur) et un poignet (actionneur).

Le chapitre 1 a montré que les techniques de micro-fabrication ont pu être adaptées aux matériaux à base de PCE, et l'intégration dans différents dispositifs a pu être démontrée, dont certains incluant des contacts électriques. Ces techniques ont été adaptées pour la fabrication des deux démonstrateurs. Le procédé de fabrication présenté ici avait été initié par K. Rohtlaid [2]. Il permet l'intégration complète des transducteurs avec les connexions électriques en or, sans aucune manipulation manuelle.

Ce chapitre présente la fabrication des démonstrateurs du projet Micro-TIP, qui est divisé en deux grandes parties : la réalisation de MCM, et celle de micromanipulateurs. Les MCM ont été envisagés comme présentant un niveau de risque plus faible en terme de micro-fabrication et de validation de résultats attendus que le démonstrateur de micromanipulateur. Ce dernier démonstrateur représentait un niveau de risque plus élevé en raison d'une micro-fabrication plus complexe avec la volonté de transformer une structure fabriquée à plat en une structure 3D et d'envisager un rôle plus de micro-robot, puisque l'idée envisagée est d'attrapé un objet, et de ressentir cette préhension.

2 Fabrication des micro-capteurs multicanaux

Les principales techniques utilisées reprennent celles décrites dans le chapitre 1, c'est-à-dire la photolithographie et la gravure sèche. Le concept d'élaboration est basé sur l'alignement de couches sur une plaque de silicium. Des photomasques sont utilisés afin de définir les différents motifs. Ce sont des masques en polyester obtenus par impression jet d'encre, fabriqués en Angleterre (JD Photo Data). La taille des plus petits motifs ne doit pas être inférieure à 10 μm . Ces masques, bien qu'ils aient une moins bonne résolution que des masques en chrome, ont été choisis en raison d'un coût plus bas (15 masques polyester pour le prix d'un masque en chrome) et de la rapidité de livraison (2 jours maximum après la commande), laissant une plus grande marge de manœuvre pour faire des modifications de masques.

Les schémas de principe, issus des masques, des prototypes MCM à réaliser sont présentés Figure 70. Il y a des prototypes avec un nombre variable d'actionneurs (ou « poutres »), et un prototype en forme de U avec une poutre au centre (Figure 70 extrême droite). Ce prototype a été imaginé pour combiner les modes actionneur et capteur. L'un (le U avec une poutre) peut être déformé par l'application d'une tension électrique, et l'autre, entraîné dans son mouvement, sert à détecter la déformation subie. Ces fonctions seront plus amplement détaillées ultérieurement.

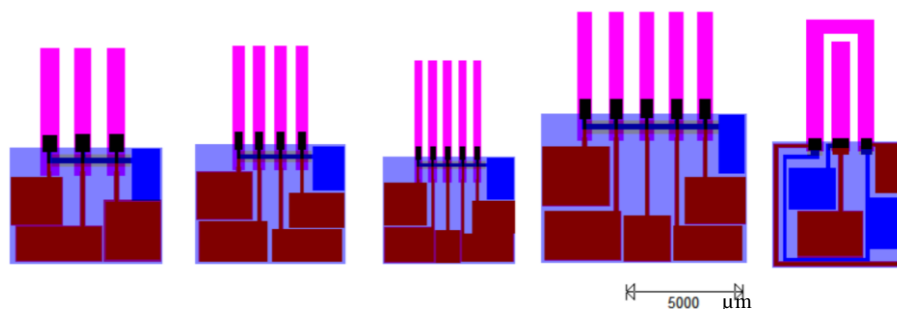


Figure 70: Schéma des MCM à réaliser : nombre variable de poutres et prototype U (à droite).

Les prototypes sont fabriqués sur une plaquette de silicium 2 pouces d'épaisseur 150 μm , polie double face, afin de réaliser un alignement face arrière, qui sera expliqué en section 2.1.2, et donc de déposer des croix d'alignement sur une surface polie plus visible que sur une surface non polie. Comme la dernière étape de fabrication est la gravure du silicium ($0,6 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) pour libérer les prototypes, cette épaisseur permet une manipulation aisée de la plaquette tout en limitant le temps de gravure. Les microstructures intégrant les micro-transducteurs sont fabriqués à l'envers sur la plaquette : les électrodes sont d'abord déposées, l'actionneur est fabriqué, puis encapsulé ; il faudra alors retourner le dispositif pour accéder aux électrodes. Ainsi, les premières électrodes déposées sont appelées « électrodes supérieures », et les secondes « électrodes inférieures ». Le choix de la libération des prototypes s'est porté sur la gravure de la plaquette, car le PEDOT:PSS utilisé dans les actionneurs est hygroscopique, ce qui empêche l'utilisation de solutions aqueuses. Une libération des prototypes par lift-off, qui consiste à utiliser une couche sacrificielle avant le début du procédé et qui sera solubilisée à la fin, comme avait pu le faire A. Maziz avec le PVA se solubilisant dans l'eau [3], ne peut donc être envisagée. Par ailleurs, la résine SU-8 est utilisée dans différentes étapes. Un avantage de cette résine biocompatible [4] (fournie par Microchem) est qu'elle est disponible sous différentes viscosités [5], [6] (cf. annexe 1, section 1.1.1), permettant de jouer sur son épaisseur, allant de 2 à 240 μm , et donc sa flexibilité. De plus, elle peut être facilement mise en forme par photolithographie, et son solvant ne contient pas d'eau. Afin de fluidifier la lecture, les paramètres de dépôts de résine SU-8 sont donnés en annexe 1 (section 1.1.1).

La Figure 71 ci-dessous présente les différentes étapes de micro-fabrication pour un système simple à une poutre, pour simplification. C'est ce procédé qui est utilisé pour la fabrication des micro-capteurs. Pour les micromanipulateurs, les étapes modifiées seront détaillées lors de la description (section 3.4). Chaque étape est ensuite décrite précisément dans les paragraphes suivants de cette section.

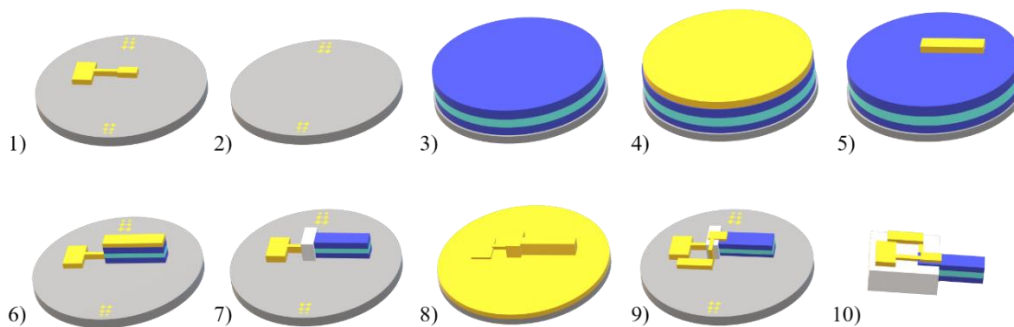


Figure 71: Schéma du procédé de fabrication d'un micro-actionneur simple. 1) Electrode supérieure. 2) Croix d'alignement face arrière. 3) Fabrication de l'actionneur. 4) Protection de la microstructure. 5) Gravure de l'or. 6) Gravure de l'actionneur. 7) Protection de l'électrode supérieure, gravure de l'or et isolateur. 8) Electrode inférieure. 9) Gravure de l'or. 10) Encapsulation et libération du micro-actionneur.

2.1 Electrodes supérieures et alignement des couches

2.1.1 Etape 1 : Les électrodes supérieures

Le choix du matériau pour les électrodes s'est porté sur l'or, étant un métal très stable et très peu réactif, inoxydable et qui peut être gravé facilement. Celui-ci résistera donc aux différentes étapes, et notamment aux solvants, durant le procédé. Cependant, l'or n'a pas de bonnes propriétés d'adhésion avec le silicium, ce qui pourrait entraîner un décollement lors du procédé de fabrication. Pour y remédier, une couche d'accroche est utilisée, qui est un métal possédant de bonnes propriétés d'adhérence avec le silicium [3]. Généralement, cette couche d'accroche utilisée est le chrome ou le titane. Le choix s'est porté sur le titane.

Par ailleurs, l'empilement des différentes couches nécessite un alignement parfait. Des micro-motifs en face avant sont alors réalisés pour un alignement en face arrière à l'étape suivante (Figure 72).

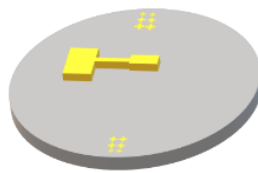


Figure 72: Etape 1: les électrodes supérieures et croix d'alignement en face avant de la plaquette de silicium

Afin d'obtenir les motifs désirés, la photolithographie est utilisée. Une résine positive, la S1828, est déposée par enduction centrifuge ($3000 \text{ tr.min}^{-1}/1000 \text{ tr.min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}/10 \text{ s}$) pour une épaisseur de $2,8 \mu\text{m}$. Un précuit sur plaque chauffante à une température de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 min est réalisé afin d'évaporer le solvant. Une insolation par une source UV de longueur d'onde 365 nm à 120 mJ.cm^{-2} permet ensuite d'obtenir les motifs des électrodes à l'aide d'un masque. Puis le substrat est plongé dans un bain développeur, le MF 319 (hydroxyde de tétraméthylammonium) spécifique à cette résine pour la révélation. Le dépôt métallique est ensuite réalisé par évaporation thermique (cf. annexe 1.4) : une couche d'accroche de 20 nm de Ti est déposée avant une couche de 300 nm d'or. Une immersion de la plaquette dans un bain d'acétone, étape appelée lift-off, permet de dissoudre la résine non insolée, révélant ainsi les structures en Ti/Au. L'épaisseur d'or choisie ici est relativement élevée car, dans la phase finale, cette couche sera encapsulée par de la SU-8, et devra rester bien encastrée dans le polymère.

2.1.2 Etape 2 : Les croix d'alignement

Les électrodes de PEDOT:PSS de l'actionneur est opaque, ce qui empêche de faire l'alignement des couches en face avant. Cependant, cela est possible par la réalisation de croix d'alignement en face arrière de la plaquette de Si. Le choix du métal s'est à nouveau porté sur l'or, étant assez contrasté sur la plaquette de silicium pour la phase d'alignement. De la même manière que pour les électrodes d'or, les croix sont réalisées par la technique du lift-off, comme décrit dans l'étape 1. Cette étape est réalisée en second, car il est plus facile de centrer les motifs des électrodes supérieures sur la plaquette que les croix d'alignement, qui ne sont placées qu'aux extrémités de la plaquette (Figure 73)



Figure 73: Etape 2: les croix d'alignement en face arrière de la plaquette de silicium.

2.2 Etape 3 : Fabrication de l'actionneur

2.2.1 Le moule

Un moule de résine est préparé sur tout le contour de la plaquette afin d'éviter les débordements du PEDOT:PSS lors de son dépôt à la pipette (Figure 74). Pour se faire, une couche de résine négative, la SU-8 (2035) est déposée sur la plaquette de silicium par enduction centrifuge pour une épaisseur de 60 μm (cf. annexe 1.1.1).

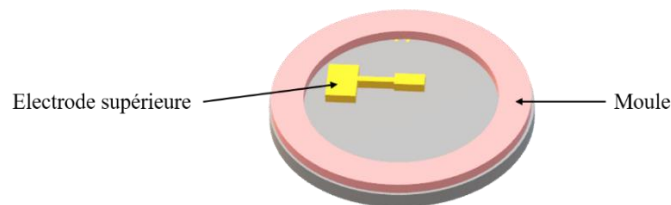


Figure 74: Schéma du moule. Il permet que la solution de PEDOT:PSS ne déborde pas lors de son dépôt à la pipette.

2.2.2 Fabrication du semi-RIP

L'actionneur est fabriqué de façon identique à celle des actionneurs découpés au laser (cf. chapitre 2).

Après préparation des solutions de PEDOT:PSS-POE et de NBR-POE, l'actionneur est fabriqué couche par couche, comme illustré en Figure 75. D'abord la solution de PEDOT:PSS-POE est déposée sur le substrat à l'aide d'une pipette (Figure 75a) puis l'eau est évaporée à 50 °C (Figure 75b). Ensuite la solution de NBR-POE est déposée par enduction centrifuge ($3000 \text{ tr.min}^{-1}/1000 \text{ tr.min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}/30 \text{ s}$) sur la couche de PEDOT:PSS-POE (Figure 75c), et le substrat est placé dans un dessiccateur sous azote à 50 °C pendant 45 min (Figure 75d). La dernière couche de PEDOT:PSS-POE est déposée sur le NBR-POE à l'aide d'une pipette et l'eau est évaporée à 50 °C (Figure 75e, f). Enfin, la formation du réseau est terminée par un recuit sous azote à 50 °C pendant 3 h et à 80 °C pendant 1 h (Figure 75g).

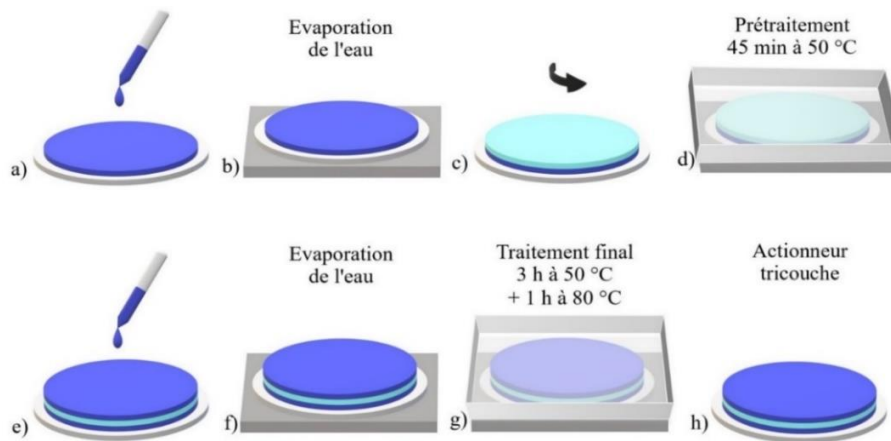


Figure 75: Schéma de la fabrication couche par couche d'un actionneur. a) PEDOT:PSS-POE déposé à l'aide d'une pipette. b) Evaporation de l'eau. c) Dépôt du NBR-POE à la tournette. d) Prétraitement : amorce de polymérisation. e) Seconde couche de PEDOT:PSS déposée à la pipette. f) Evaporation de l'eau. g) Traitement final de polymérisation. h) Actionneur tricouche à base de PEDOT:PSS.

Toutes les étapes suivantes ont été sélectionnées afin que l'actionneur ne soit pas en contact avec un milieu aqueux pour ne pas détériorer en particulier le PEDOT:PSS. Par ailleurs, la résine SU-8 est la seule résine utilisée dans la suite du procédé, étant la seule dont le développeur ne contient pas d'eau. L'effet de l'eau sur les actionneurs a d'ailleurs été testé (Figure 76) : un actionneur ne contenant pas de POE a été immergé dans un flacon d'eau (flacon de gauche), et un second actionneur contenant 40 % de POE a été immergé dans un second flacon d'eau (flacon de droite), ces photos ont été prises 2 ans après la mise en solution. On observe que l'actionneur ne contenant pas de POE dans les couches de PCE se décompose dans l'eau (Figure 76, flacon à gauche), des particules de PEDOT:PSS sont dispersées dans le flacon. Ceci a pu être observé dans les minutes qui ont suivi l'immersion dans l'eau. Par contre, l'actionneur contenant 40 % de POE (Figure 76, flacon à droite) ne s'est pas décomposé, même après 2 ans dans l'eau. Ce résultat est encourageant afin d'envisager l'utilisation de ces actionneurs dans des milieux biologiques. Bien que nos actionneurs soient tous fabriqués avec 40% de POE, nous avons décidé d'éviter au maximum l'utilisation de solutions contenant de l'eau dans notre procédé de fabrication. L'utilisation d'autres résines que la SU-8, dont le développeur est une solution basique, tel que le MF 319, ne peut donc être envisagée car il réagirait avec la fonction acide PSS du PEDOT:PSS, et dégraderait l'actionneur.

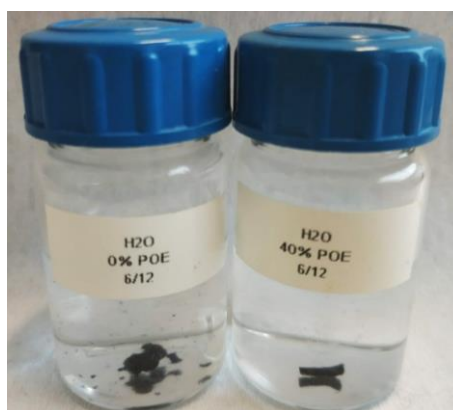


Figure 76: Photo d'actionneurs dont les couches de PEDOT:PSS contiennent 0% de POE (flacon de gauche) et 40% de POE (flacon de droite) après 2 ans d'immersion dans l'eau.

2.3 Gravure de l'actionneur

2.3.1 Etape 4 : Protection des actionneurs

Afin de mettre en forme les micro-actionneurs, les motifs désirés doivent être protégés avant gravure. Un dépôt de métal et de résine SU-8 a été choisi comme masque (Figure 77).

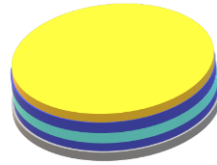


Figure 77: Etape 4: protection des microstructures des actionneurs par de l'or et de la SU-8.

La SU-8 a deux rôles ici : pouvoir graver l'or autour des microstructures d'actionneur, et à avoir des flancs verticaux lors de la gravure de l'actionneur. La résine SU-8 a été choisie, comme évoqué juste avant, en raison de la non présence d'eau dans son développeur et de la possibilité de faire des épaisseurs élevées. Cette résine sert aussi à limiter la sous-gravure lors de la gravure des micro-actionneurs. Cependant, elle se grave avec le même plasma, et avec une vitesse plus rapide que celle de l'actionneur. Pour travailler correctement, il faudrait que la résine SU-8 ait une épaisseur de l'ordre de 150 μm , d'une part pour éviter de graver le micro-actionneur et, d'autre part, pour permettre d'obtenir des flancs verticaux de l'actionneur après la gravure [7]. Par ailleurs, il n'est pas souhaitable qu'il reste de la SU-8 sur l'actionneur pour les étapes suivantes. En particulier si le dépôt de l'électrode inférieure d'or se faisait sur la SU-8 au lieu de se faire directement sur le polymère conducteur électronique PEDOT:PSS, ce qui empêcherait d'établir le contact électrique. En conséquence, une couche d'arrêt est nécessaire pendant la phase de gravure de l'actionneur. Encore une fois, le choix de la couche d'arrêt métallique s'est porté sur l'or. Bien que le titane ou encore l'aluminium permettent d'améliorer l'adhérence entre de l'or et de la SU-8 [8], l'or est déposé sans couche d'accroche entre le PEDOT:PSS et l'or, et entre l'or et la SU-8, afin d'éviter de multiplier le nombre de couches à graver. Une épaisseur de SU-8 de 24 μm est mise en forme sur l'or (300 nm par évaporation thermique).

2.3.2 Etape 5 : Gravure de l'or par gravure par faisceau d'ions

La technique de gravure IBE a été choisie pour graver l'or non protégé par la résine déposée précédemment (Figure 78).

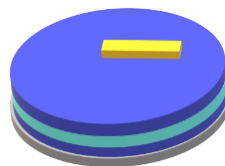


Figure 78: Etape 5: gravure de l'or non protégé par de la SU-8, pour permettre ensuite de graver l'actionneur tout en conservant celui protégé par les microstructures d'or et de SU-8.

Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'ions afin de retirer une ou plusieurs couches [9], dans notre cas la couche d'or. L'échantillon est placé dans l'appareil (Meyer Burger IonSys 500) sous une pression d'environ 5×10^{-4} mbar [9]. La méthode est décrite en annexe 1.2.2. Le plasma est dirigé vers l'échantillon à une puissance de 300 W. L'échantillon tourne à une vitesse de 15 tr.min⁻¹, pour fournir un profil de taux de gravure

axisymétrique. Il est également incliné à un angle de 45° par rapport au plasma. L'inclinaison offre un contrôle supplémentaire du profil de la paroi latérale ainsi qu'une optimisation de l'uniformité radiale ($\sim 5\%$ avec ces paramètres). Le porte-substrat est refroidi par un refroidisseur à 10°C . L'or est gravé à une vitesse de $15\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une densité de courant de $300\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, c'est-à-dire que les 300 nm d'or déposés sont totalement gravés en 20 min . La fin de la gravure est déterminée à l'aide d'un spectromètre de masse des ions secondaires (SIMS : secondary ion mass spectroscopy) qui indique si des atomes d'or sont encore présents sur la surface de l'échantillon [9]. La gravure est arrêtée lorsque la courbe est redescendue à la ligne de base et est stable, comme peut le montrer la Figure 79, signifiant que tout l'or a été gravé (le SIMS ne détecte plus d'atome d'or éjecté de la surface de l'échantillon).

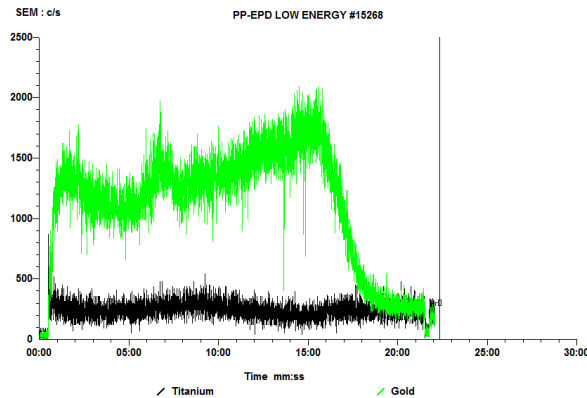


Figure 79: Analyse SIMS lors d'une gravure de l'or (vert) d'un échantillon par IBE.

L'épaisseur de SU-8 déposée précédemment, pour protéger l'or des microstructures des actionneurs, a été mesurée après gravure. Celle-ci n'a pas été endommagée par le plasma d'argon, la même épaisseur a été mesurée, soit $24 \pm 1\ \mu\text{m}$. Cette méthode est sélective, la gravure IBE n'attaque pas la SU-8.

Ainsi, comme le montre la Figure 80, les motifs des micro-actionneurs sont maintenant protégés par l'or et la SU-8 restants, et le reste de l'actionneur est accessible au plasma de la gravure RIE de l'étape suivante.

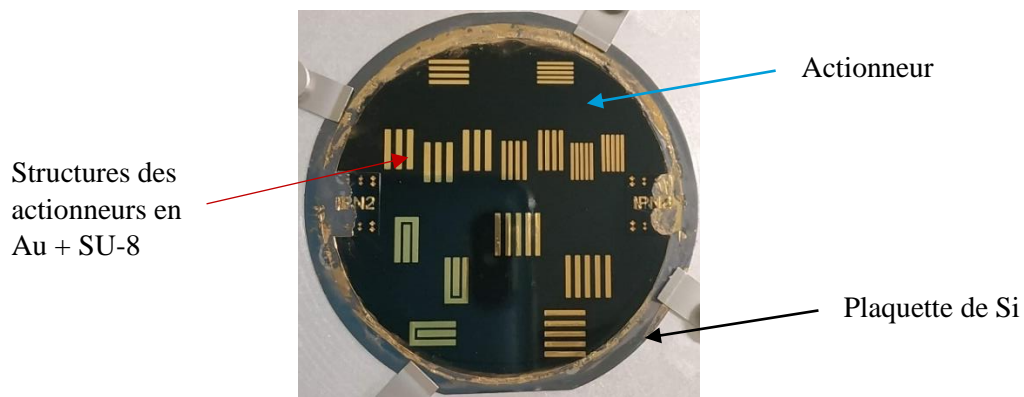


Figure 80: Photo d'un échantillon après gravure IBE (diamètre 2 pouces). Les structures protégées par la résine n'ont pas été gravées, contrairement à l'or tout autour.

2.3.3 Etape 6 : Gravure de l'actionneur par RIE

Une gravure purement physique de l'actionneur, utilisant l'IBE, n'est pas envisageable, le temps de gravure pour 25 μm d'épaisseur serait très long. La RIE est alors utilisée, combinant une gravure à la fois physique et chimique [3]. Les gaz utilisés pour la gravure de l'actionneur sont le O_2 et le CF_4 pour un rapport de 90/10 respectivement. Ce rapport avait été déterminé lors des travaux de thèse d'A. Khladi [10], pour des actionneurs tricouches de PEDOT/PTHF-POE et nous avons vérifié que pour nos tricouches de PEDOT:PSS-POE/NBR-POE, les paramètres étaient identiques (cf. chapitre 4).

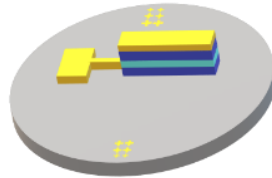


Figure 81: Etape 6: gravure de l'actionneur qui n'était pas protégés par les microstructures d'or et de SU-8. La couche de SU-8 est gravée en même temps.

La gravure est réalisée sous une pression à 200 mTorr et à une puissance de 300 W. L'actionneur est totalement gravé au bout de 35 min (Figure 81), et avec une vitesse de gravure de $0,71 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La résine SU-8 de protection des actionneurs (cf. 2.3.1) est gravée en même temps que l'actionneur et est totalement gravée en 12 min, d'où l'utilité d'avoir sous la SU-8 une couche d'or permettant de bloquer la gravure pendant les 23 min restantes, celle-ci étant gravée à une vitesse de $2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La sélectivité de l'actionneur par rapport à la SU-8 est alors de 0,4. Il est vrai que cette couche de SU-8 pourrait être augmentée vu sa vitesse de gravure, mais une trop importante épaisseur fait augmenter les temps de recuit et de développement dans le solvant, ce qui peut jouer sur les propriétés mécanique et électronique de l'actionneur. Cette dégradation possible est alors limitée en faisant le choix d'une épaisseur de 24 μm de SU-8. Des résidus sont observables sur la surface de la plaquette et de la couche d'or au-dessus de l'actionneur (Figure 82). Nous pouvons supposer qu'il s'agit de PEDOT:PSS et de résine SU-8 non complètement gravés sur la plaquette de silicium et la couche d'or respectivement, mais aussi qu'il s'agit de redépôt de produits de réaction de ces deux matériaux avec les gaz du plasma. Ce point sera rediscuté dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

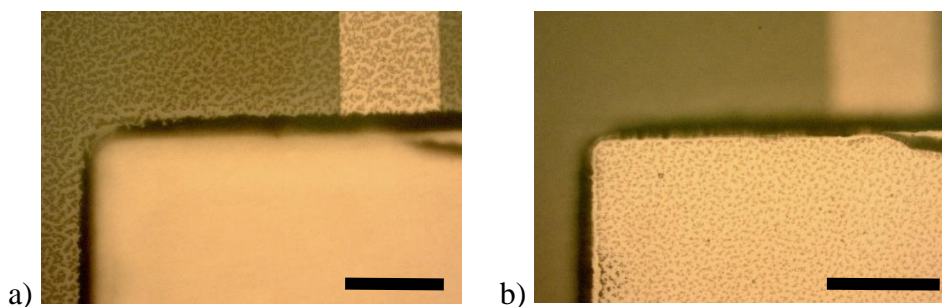


Figure 82: Photo des résidus après gravure RIE d'un échantillon. a) Résidus sur la plaquette de silicium et les électrodes supérieures. b) Résidus sur l'or des actionneurs. (barres d'échelle 100 μm)

La Figure 83 montre le résultat de cette gravure sur toute la plaquette de silicium.

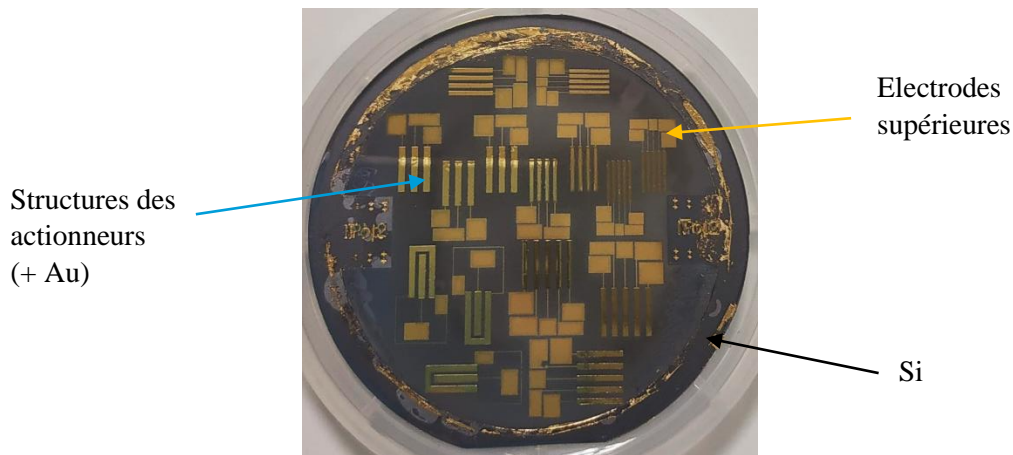


Figure 83: Photo d'un échantillon (diamètre 2 pouces) après gravure RIE de l'actionneur, laissant apparaître la plaquette de Si.

2.3.4 Etape 7.1 : Protection des électrodes supérieures

Avant de pouvoir continuer la suite du procédé, il est nécessaire de retirer la couche d'or de masquage sur les transducteurs, qui augmente la rigidité du matériau et induit des contraintes. Afin de ne pas graver les électrodes d'or supérieures en même temps (Figure 84), celles-ci sont protégées par de la résine SU-8 (série 2010), d'épaisseur 10 μm .

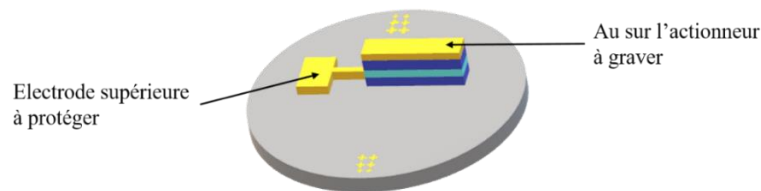


Figure 84: Etape 7.1 : schéma d'un actionneur après la gravure RIE de l'actionneur. L'électrode supérieure d'or est à protéger avant de graver l'or sur l'actionneur.

2.3.5 Etape 7.2 : Gravure de l'or sur les actionneurs par IBE

De la même manière que dans l'étape 5, l'or est gravé avec les mêmes paramètres, pendant 20 min (Figure 85).

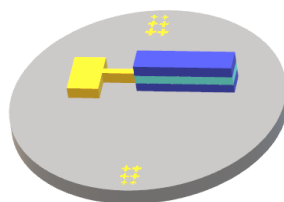


Figure 85: Etape 7.2 : l'or présent sur les micro-actionneurs est gravé.

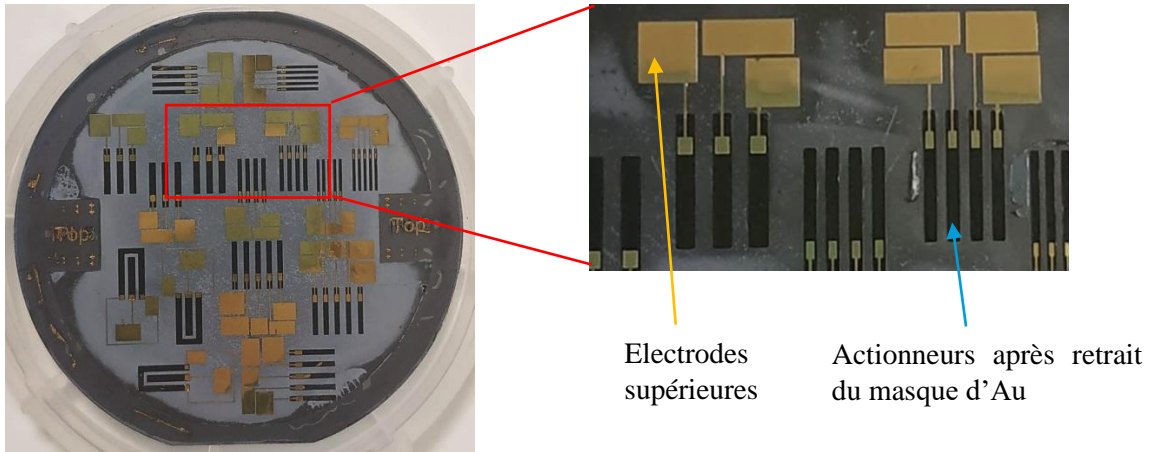


Figure 86: Photo d'un échantillon (diamètre 2 pouces) après gravure IBE pour retirer l'or sur les micro-actionneurs.

La Figure 86 montre que l'or a bien été gravé sur les micro-actionneurs, sans graver celui des électrodes supérieures protégées par la couche de SU-8, grâce à la forte sélectivité qui existe en IBE entre l'or et la SU-8.

2.4 Etape 7.3 : Les isolateurs

Pour procéder au dépôt des électrodes inférieures, il faut s'assurer que la couche d'or ne fasse pas contact entre les couches de PEDOT:PSS supérieure et inférieure en se déposant sur les flancs de l'actionneur gravé. Pour cela une couche isolante en SU-8 est ajoutée sur la zone où va passer l'électrode inférieure d'or (Figure 87). Ceux-ci sont réalisés avec de la SU-8 (série 2002) afin d'obtenir une épaisseur de 2 μm . Contrairement à la couche de protection des électrodes supérieures qui doit être relativement épaisse pour la gravure, celle de la couche d'isolation électrique doit être fine afin de permettre à l'or de passer sur la résine et sur la surépaisseur du transducteur en gardant une continuité électrique (Figure 88).

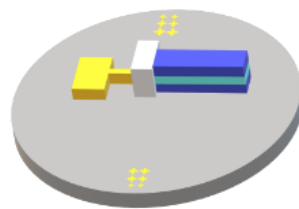


Figure 87: Etape 7. : réalisation d'isolateur en SU-8 (2 μm d'épaisseur) à l'embase de l'actionneur, où passent les électrodes d'or, pour éviter les courts-circuits entre les deux couches de PCE et l'électrode inférieure d'or qui va les recouvrir à l'étape suivante.

2.5 Electrodes inférieures

Les électrodes d'or inférieures sont ensuite réalisées. Cette étape est l'un des point clé de ce procédé de micro-fabrication. En effet, l'électrode doit rester continue alors qu'elle doit passer de la surface du silicium à la surface de l'actionneur qui se trouve approximativement 25 μm plus haut.

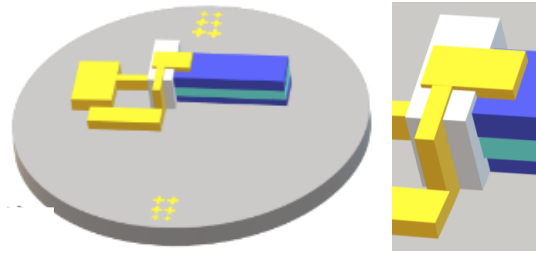


Figure 88: Etape 9: réalisation des électrodes inférieures, qui recouvrent l'actionneur en passant sur l'isolateur en SU-8.

2.5.1 Etape 8 : Métallisation

Seule une couche de 300 nm d'or est déposée par évaporation thermique pour réaliser les électrodes inférieures. Bien que cette couche soit déposée à la fois sur l'actionneur, et la plaquette de silicium, il a été choisi de ne pas mettre de couche d'accroche en Ti. La couche d'encapsulation en SU-8 qui se fait dans l'étape suivante va empêcher l'or de se décoller. La couche d'accroche sur le PEDOT:PSS est aussi évitée afin de ne pas risquer d'avoir la formation d'une couche isolante entre le PEDOT:PSS et l'or. De plus, dans la phase d'utilisation des prototypes, les contacts électriques se font en retournant les prototypes (c'est-à-dire sur la face qui était en contact avec la plaquette de silicium), où l'on viendrait donc faire les connexions sur la couche d'accroche et non pas sur l'or comme souhaité.

2.5.2 Etape 9 : Gravure de l'or des électrodes inférieures par IBE

Un dépôt de résine permet de structurer les électrodes d'or inférieures et de les protéger lors de la gravure IBE. Ainsi, la résine SU-8 est déposée de la même façon que pour la protection des électrodes supérieures (étape 7.1). Les paramètres utilisés, pour graver l'or non protégé, sont identiques à ceux utilisés lors des étapes 6 et 7.2. Le résultat est illustré dans la Figure 89 ci-dessous. Les électrodes inférieures sont plus foncées que les électrodes supérieures. Cela est dû aux résidus de la gravure RIE observés en Figure 82, point qui sera approfondi dans le chapitre 4.

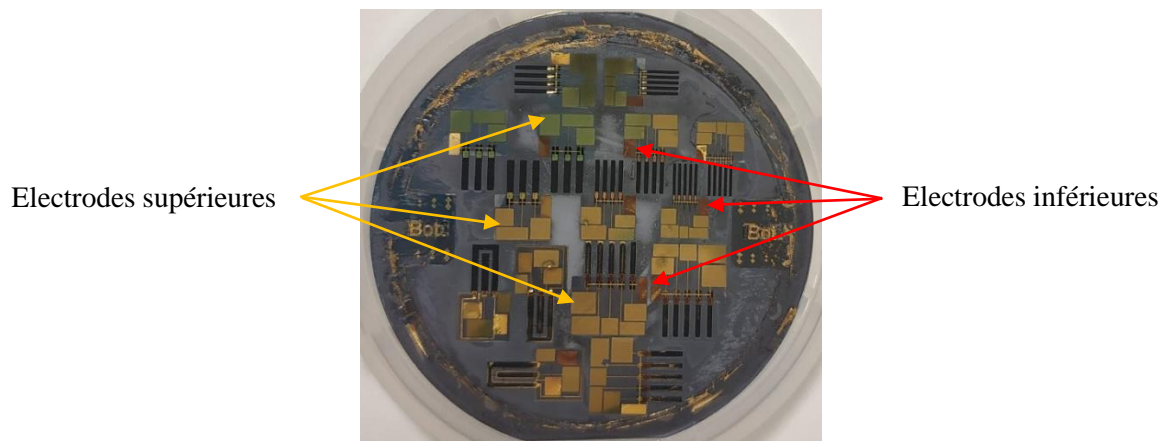


Figure 89: Photo d'un échantillon (diamètre 2 pouces) après gravure IBE des électrodes inférieures d'or. Les électrodes inférieures sont plus foncées que les électrodes supérieures.

2.6 Libération des prototypes

2.6.1 Etape 10.1 : L'encapsulation

Afin de pouvoir manipuler les microstructures, il est nécessaire d'encapsuler une partie de l'embase des transducteurs et surtout les électrodes (Figure 90). Ainsi, un dépôt de SU-8 est réalisé avec une épaisseur de 60 μm . Cette résine doit recouvrir l'épaisseur des actionneurs (25 μm) et permettre d'avoir un minimum de rigidité afin que, lors de la prise de contact avec les pointes PH100, ces dernières ne transpercent pas l'or. De plus cette épaisseur est adéquate pour manipuler facilement les prototypes.

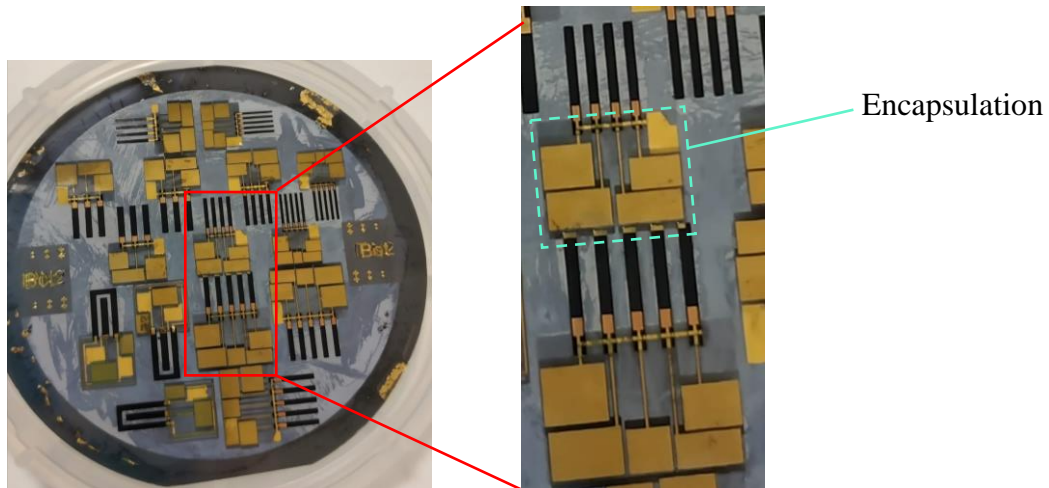


Figure 90: Photo d'un échantillon (diamètre 2 pouces) après encapsulation.

2.6.2 Etape 10.2 : Gravure en phase vapeur au XeF_2 de la plaquette de Si

La dernière étape de ce procédé de fabrication est la libération des micro-actionneurs (Figure 91).

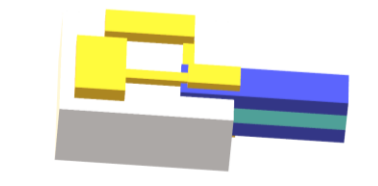


Figure 91: Etape 10: libération des prototypes par gravure de la plaquette de silicium, après encapsulation des électrodes d'or.

Cette étape consiste à graver la plaquette de silicium. Il s'agit d'une gravure chimique sèche par le gaz XeF_2 : au contact du silicium, la molécule se décompose en xénon et en fluor, qui attaque le silicium en produisant du tétrafluorure de silicium ($2 \text{XeF}_2 + \text{Si} \rightarrow 2 \text{Xe} + \text{SiF}_4$). Le silicium est ainsi gravé en utilisant des cycles de gravure au XeF_2 en phase vapeur à une pression de 4 Torr, dans une chambre sous une pression de 1 Torr, où est mis l'échantillon. Il a été nécessaire d'effectuer en moyenne 709 cycles, avec une durée d'impulsion de 20 s/cycle, afin de graver les 150 μm de silicium.

Afin de réduire ce temps de gravure, il est possible d'amincir la plaquette de silicium à la fin du procédé de fabrication, et avant la gravure au XeF_2 , en protégeant préalablement la face de la plaquette où sont les prototypes. Cette solution est à l'étude, mais n'a pas pu être mise en

œuvre pendant ma thèse, car l'équipement était défectueux et que sa réparation a pris plus de temps que prévu.

Les prototypes de MCM finaux sont présentés dans la Figure 92 ci-dessous.



Figure 92: Photo des prototypes de MCM après intégration complète, incluant les contacts électriques en or. Chaque poutre d'un prototype peut être actionnée individuellement.

Deux types de prototypes peuvent être observés Figure 92 : des structures avec un nombre de poutres variable (nommées 3P, 4P, 5P, en fonction du nombre de poutres), et une structure en forme de U avec une poutre centrale, reliée au U par trois joints de SU-8. Ce dernier prototype a été conçu pour pouvoir combiner les modes actionneur et capteur : une tension peut être appliquée sur le U, qui va se déformer et entraîner la poutre centrale dans son mouvement, sur laquelle une différence de potentiel serait mesurée en retour. Les différentes dimensions des prototypes sont présentées dans Tableau 8.

Tableau 8: Dimensions des prototypes MCM.

	3P	4P	5P		U
Dimensions actionneurs $L_1 \times w_1$ (mm ²)	5,4 × 0,7	5,3 × 0,5	5,5 × 0,6	5,5 × 0,3	U : 5,4 × 0,7 Poutre : 4,3 × 0,8
Dimension encapsulation $L_2 \times w_2$ (mm ²)	4,9 × 6,5	5,1 × 6,4	6,3 × 8,8	4,5 × 5,6	5,5 × 6,0

Certaines parties de l'encapsulation peuvent être légèrement grises (Figure 92), pouvant être dû aux résidus lors de la gravure RIE de l'actionneur, ou encore à des résidus de la plaquette de silicium. Les effets des étapes de gravure seront davantage étudiés dans le chapitre suivant.

Ainsi, ces étapes permettent la réussite de la micro-fabrication de ces prototypes. Ce procédé a été réalisé sur plusieurs plaquettes de silicium, et les mêmes prototypes sont obtenus, prouvant sa robustesse. Les micro-actionneurs sont alors prêts à être immergés dans du liquide ionique (EMITFSI), afin de pouvoir être actionnés. Les performances de ces prototypes seront étudiées dans le chapitre 5.

L'objectif d'optimiser et de finaliser ce procédé de fabrication initié par K. Rohtlaid durant sa thèse a donc été couronné de succès. Le procédé est répétable et robuste. Il permet la réalisation de plusieurs micro-actionneurs simultanément, dont la forme peut être modifiée à souhait.

Le second objectif a été la réalisation de micromanipulateurs (Figure 69b). Des étapes du procédé ont été ajoutées, et sont présentées dans la partie suivante.

3 Fabrication des micromanipulateurs

Comme présenté en chapitre 1, section 5.4, différents manipulateurs souples ont été développés depuis les années 1980, avec différentes combinaisons : actionneurs et capteurs, ou actionneurs seuls, de la pince à deux doigts à la main anthropomorphique. Généralement, les systèmes de mains anthropomorphiques utilisent des moteurs externes, qui peuvent être encombrants. L'utilisation des EAP ioniques a permis d'envisager leur champ d'application à la médecine biologique, grâce à leur faible tension d'actionnement. Les micromanipulateurs à base de PCE réalisés jusqu'à maintenant s'apparentent plus à une pince, tandis que nous avons souhaité nous rapprocher de la structure d'une main humaine, en incluant trois doigts, ainsi qu'un poignet.

3.1 Conception des prototypes

Le micromanipulateur a été imaginé en s'inspirant d'une main, avec un poignet et trois doigts qui sont apparentés à de simples poutres encastrées à une seule extrémité pour les doigts, et encastrée aux deux extrémités pour le poignet. Le pincement d'un objet se fait à l'aide d'un doigt en mode actionneur en opposition avec un doigt en mode capteur. Le fait d'avoir un actionneur en face d'un capteur a pour but de réaliser un pincement comme celui réalisé en collaboration avec le LISV (cf. chapitre 2). Un deuxième doigt en mode actionneur peut être utilisé. Le poignet, en mode actionneur, assure la mobilité de la main hors plan, comme présenté Figure 93a. Nous appellerons « paume » la partie reliant les doigts et le poignet, et « bras » la partie, à partir du poignet, contenant toutes les électrodes afin de faire les contacts vers une future électronique intégrée, ou non (Figure 93a).

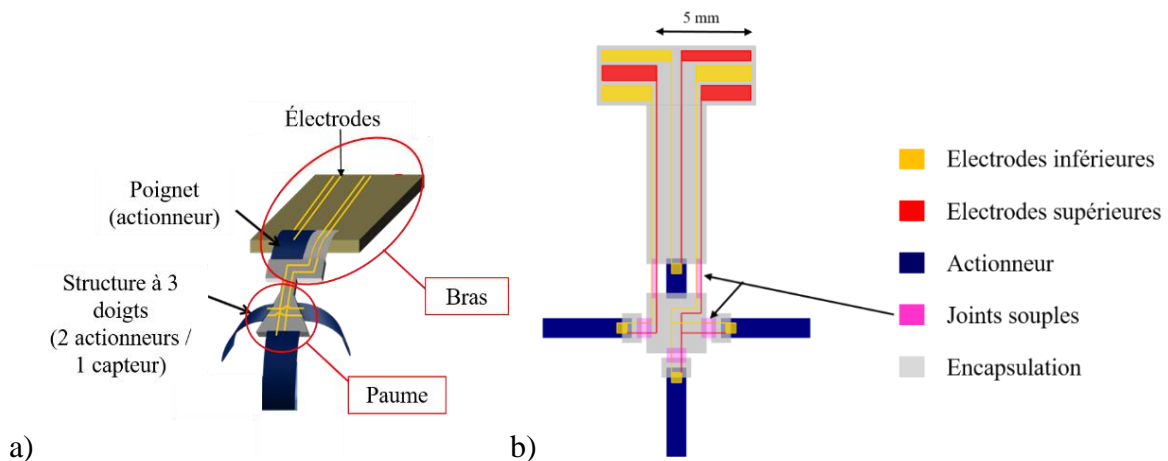


Figure 93: Schémas du prototype de micromanipulateur. a) La paume relie les doigts. Le bras contient les électrodes à partir du poignet. b) Schéma à l'échelle du prototype.

Pour alimenter les deux doigts actionneurs et le doigt capteur, des lignes électriques d'or doivent passer entre deux joints souples (Figure 93b). L'une d'entre elle alimente simultanément deux doigts, qui seront donc commandés simultanément, en tant qu'actionneurs. Le troisième doigt, est alimenté séparément pour être utilisé soit comme actionneur soit comme capteur. Le poignet possède également une alimentation individuelle, pour être actionné séparément.

Les joints souples

Les joints souples (en rose, Figure 94) permettent de faire passer les électrodes d'or de la paume jusqu'au bras. Deux sont présents de part et d'autre du poignet, qui subiront un faible mouvement angulaire, et trois sont présents au niveau des doigts, pour les relier à la paume.

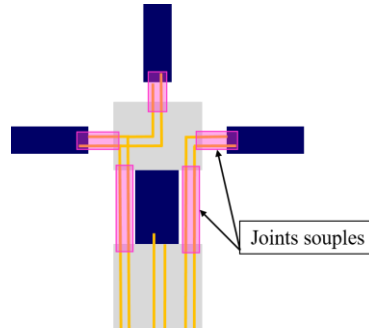


Figure 94: Schéma des joints souples (rose): 3 au niveau des doigts, et 2 au niveau du poignet.

L'un des verrous technologiques dans ce prototype est la réalisation de ces joints souples, particulièrement au niveau des doigts. D'une part, afin d'attraper un objet sans que l'actionneur doive fournir une trop grande déformation, l'idéal serait que les doigts tiennent, au repos, perpendiculairement à la paume. Pour ce faire, il a été décidé que la longueur des joints souples doit être égale à l'épaisseur de l'encapsulation de la paume (ex : 235 μm , Figure 95). Ainsi, en repliant le doigt, l'épaisseur de l'encapsulation du doigt devrait se bloquer sous celle de la paume.



Figure 95: Schéma vue de profil du pliage d'un doigt. L'espace entre le doigt et la paume est égale à l'épaisseur de la paume pour permettre de bloquer le doigt lors de son pliage.

D'autre part, des lignes électriques d'or de 0,3 μm d'épaisseur ne résisterait pas à la déformation sur une telle longueur. Pour y remédier, il a été envisagé de protéger ces électrodes de part et d'autre, par deux couches de résine SU-8 de même épaisseur. De cette façon, les lignes d'électrodes d'or seraient placées à la ligne neutre des joints souples (Figure 96), et ne subiraient pas les contraintes de la flexion, et auraient un allongement nul.

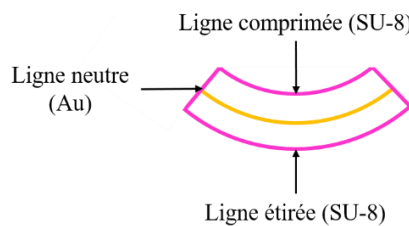


Figure 96: Schéma de la flexion d'un joint souple, assimilé à une poutre, avec la couche de SU-8 inférieure étirée, la couche supérieure de SU-8 comprimée, et la ligne neutre d'or gardant sa longueur.

Etant donné que ces joints doivent être souples, et pouvoir se plier à 90° , l'épaisseur de résine SU-8 doit être fine. La SU-8 2010 a donc été choisie pour une épaisseur de $5\ \mu\text{m}$. Cette solution a été testée pour validation, afin de vérifier à la fois si cette épaisseur permet d'avoir un joint suffisamment souple, et que les électrodes d'or ne seront pas déchirées lors du pliage. Pour ce faire, une couche de résine Omnicoat (fournie par Microchem) a été déposée sur une plaquette de silicium. Cette résine est utilisée en tant que couche sacrificielle, pour permettre de décoller les motifs de joints souples de la plaquette. Le solvant de cette résine est une base (MF 319), qui ne peut donc pas être utilisée en présence des actionneurs de PEDOT:PSS, mais dans le cas de ce test, elle peut être utilisée puisque les actionneurs ne sont pas présents. Ensuite une couche de résine SU-8 a été déposée pour une épaisseur de $5\ \mu\text{m}$, suivi de $0,3\ \mu\text{m}$ d'or, et enfin une seconde couche de SU-8 de même épaisseur que la première a été déposée. Les motifs rectangulaires de joints souples ont été décollés par dissolution de la couche de résine Omnicoat. Les détails de cette expérience sont détaillés en annexe 1 (section 1.1.2).

La Figure 97 montre le test de pliage d'un joint souple, de dimension $9 \times 6\ \text{mm}^2$. La partie transparente apparaissant sous l'or correspond à de la SU-8.

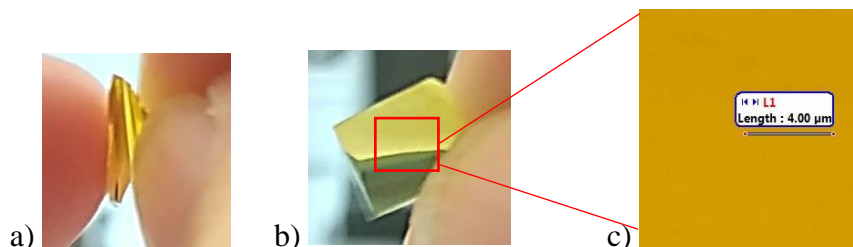


Figure 97: Photos du test des joints souples (dimensions $9 \times 6\ \text{mm}^2$). a) Pliage de l'or entre deux couches de SU-8. b) Etat de l'or après pliage. Aucune fissure de l'or observée. c) Zoom de l'or après pliage.

Après un pliage à plus de 90° (Figure 97a), l'or entre les deux couches de résine ne présente pas fissure (Figure 97b,c). Cette protection de part et d'autre des électrodes d'or devrait donc permettre qu'elles résistent en particulier au pliage hors du plan des trois doigts.

L'encapsulation

Comme pour les micro-capteurs multicanaux, l'encapsulation va permettre de manipuler les microstructures. Pour ces prototypes, il existe trois zones d'encapsulation (Figure 98).

La zone 1 correspond à l'encapsulation des doigts, qui peut être assimilée à l'encapsulation des micro-capteurs, pour un système mono-poutre. De plus, elle vient encapsuler une extrémité du joint souple pour faire passer les électrodes d'or.

La zone 2 correspond à la paume, qui permet d'encapsuler au centre toutes les lignes d'or provenant des doigts, ainsi que l'autre extrémité des joints souples. Elle encapsule également une extrémité du poignet.

La dernière zone 3, qui forme le bras, vient encapsuler l'autre extrémité du poignet, les joints souples de part et d'autre du poignet, et toutes les électrodes d'or. C'est sur cette zone que se feront les contacts électriques pour alimenter le poignet, et les doigts.

Ces zones doivent être suffisamment rigides, et donc épaisses, pour manipuler le prototype, en particulier lors de la mise en place des contacts électriques pour le faire fonctionner. Cependant en régulant l'épaisseur à souhait nous pouvons diminuer cette rigidité.

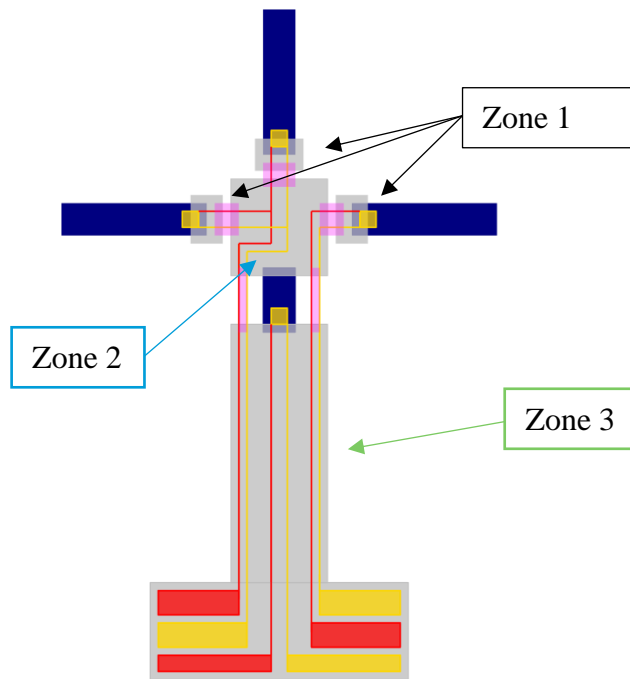


Figure 98: Schéma des différentes zones d'encapsulation (grises) : zone 1 : encapsulation des doigts ; zone 2 : celle formant la paume ; zone 3 : celle formant le bras.

Les doigts et le poignet

Les actionneurs/capteur à base de PCE constituent les doigts et le poignet, comme expliqué plus haut. Ils peuvent être assimilés à une mono-poutre des prototypes MCM, et sont donc constitués de la même façon, avec les électrodes d'or inférieures et supérieures, un isolateur pour éviter un court-circuit entre les deux couches de PCE et l'électrode inférieure, et une encapsulation (Figure 99). Le poignet possède en plus une encapsulation à l'autre extrémité de l'actionneur pour le relier à la paume. Lors de son actionnement, il devra alors supporter le poids de la paume et des doigts.

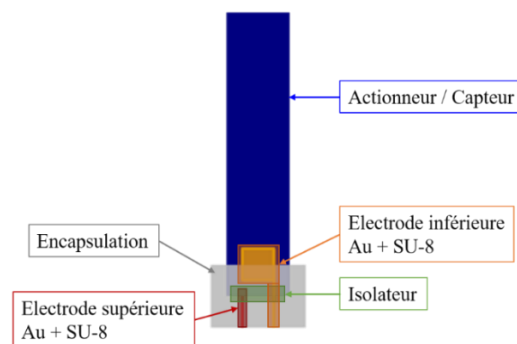


Figure 99: Composition d'un doigt ; le poignet possède en plus une encapsulation à l'autre extrémité de l'actionneur.

Le nouvel élément par rapport aux prototypes micro-capteurs est le joint souple, qui permet de relier les doigts à la paume, la paume au poignet, et le passage des électrodes d'or jusqu'au poignet. Par conséquent, le procédé de fabrication reprend celui des MCM, mais deux étapes sont ajoutées pour l'intégration des joints souples.

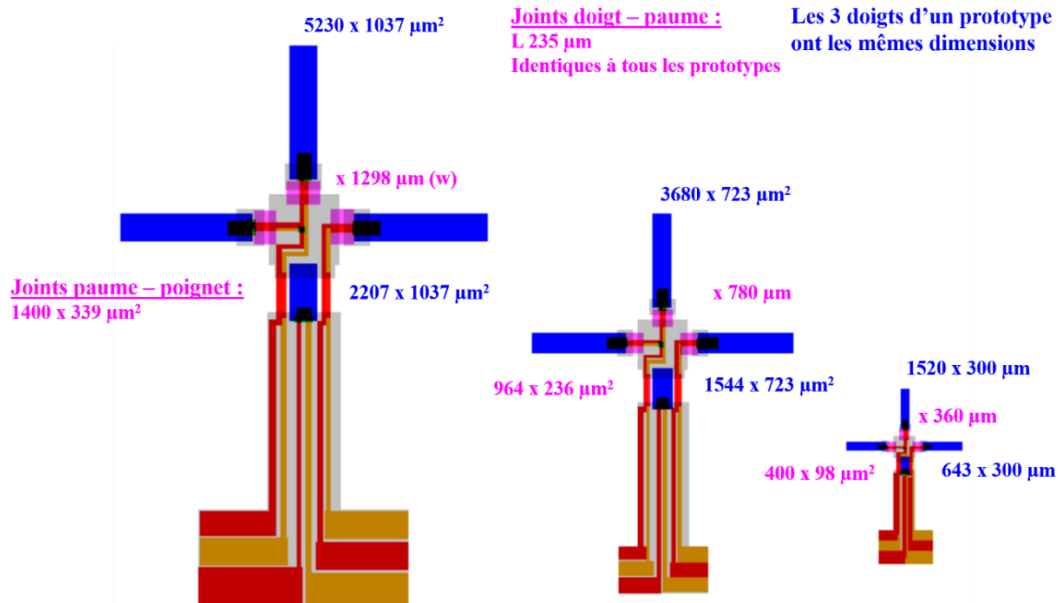


Figure 100: Dimensions des trois micromanipulateurs, en bleu celles des doigts et poignet et en rose celles des joints souples. Les trois doigts d'une main ont les mêmes dimensions, et de même pour les joints souples.

Trois tailles de prototypes ont été réalisées, le plus petit étant de taille similaire, pour les actionneurs/capteurs, à celle des MCM. La force des actionneurs étant dépendante des dimensions des actionneurs, nous ne voulions pas produire un prototype plus petit, au risque qu'il ne puisse pas accomplir sa tâche. Les deux autres tailles sont donc supérieures. Ces dimensions des trois prototypes sont présentées en Figure 100. Sur un même prototype, les doigts ont les mêmes dimensions, et il en est de même pour les joints souples. De plus, tous les joints souples, pour les trois prototypes, ont la même longueur, correspondant à l'épaisseur de l'encapsulation, pour bloquer plus tard les doigts perpendiculairement à la paume, comme expliqué plus haut (Figure 95).

3.2 Choix des matériaux

Les matériaux utilisés ont été choisis en fonction de ce qui a déjà été réalisé [2], [3], [10]. Tout comme dans le procédé de fabrication des MCM, la résine SU-8, dont l'épaisseur peut être modifiée pour jouer sur sa rigidité, a été choisie pour différents éléments des micromanipulateurs :

- La SU-8 2010 pour les protections des électrodes supérieures et inférieures ($10 \mu\text{m}$, identique aux MCM)
- La SU-8 2002 pour les isolateurs ($2 \mu\text{m}$, identique aux MCM)
- La SU-8 2075 pour l'encapsulation
- La SU-8 2010 pour les joints souples

Il a été choisi d'épaissir la résine d'encapsulation formant la paume et le bras, par rapport aux MCM, afin d'obtenir une certaine rigidité pour que la résine, une fois durcie, reste droite sous le poids de la main. Elle a été décidée à $235 \mu\text{m}$, étant la plus grande épaisseur possible pour une seule enduction centrifuge de résine SU-8 2075 (cf. annexe 1.1.1).

Les joints souples sont un nouvel élément des prototypes par rapport aux MCM. Lors du test préalable, la SU-8 2010 a été utilisée pour une épaisseur de $5 \mu\text{m}$. Néanmoins, étant donné

que les électrodes d'or sont déposées sur la plaquette de silicium et doivent passer par-dessus les joints souples, il a été décidé d'amincir cette épaisseur à 2 μm , pour ne pas risquer qu'elles se déchirent aux passages à niveaux. Cette épaisseur a déjà été obtenue par l'utilisation de la SU-8 2002, pour les isolateurs. Après plusieurs tests, il s'est avéré difficile d'obtenir une couche homogène sur toute la surface de la plaquette de silicium avec cette résine, étant la moins visqueuse. La différence avec l'étape des isolateurs est que dans ce cas, la résine est déposée directement sur la plaquette de silicium, alors que dans les cas des isolateurs, une fine couche de résidus est présente sur la surface du silicium, suite aux gravures, ce qui peut améliorer son adhérence à la surface. Une des raisons pour laquelle la SU-8 2002 n'adhère pas bien à la plaquette de silicium serait l'état de surface de cette plaquette. Il arrive aussi que certaines plaquettes d'une même boîte aient été reconditionnées par le fabricant, et n'ont plus le même état de surface qu'une plaquette vierge. Certains dépôts deviennent alors difficiles, malgré les nettoyages préalables de la plaquette. Une solution aurait été de déposer deux couches de SU-8 2002, mais dans ce cas l'épaisseur désirée serait dépassée. Pour remédier à ce problème, la SU-8 2010, plus visqueuse, peut être utilisée pour déposer une épaisseur de 5 μm , qui peut être réduite à 2 μm par gravure RIE.

3.3 Charge portée par le poignet

Comme évoqué plus haut, le poignet est encapsulé à chaque extrémité et devra supporter le poids de la main (paume et doigts) lors de son actionnement. Afin de s'assurer que l'actionneur du poignet sera capable de soulever le poids de la main, des calculs de poids théoriques ont été effectués, à partir l'équation (1) :

$$P = m \cdot g \quad (1)$$

où P est la force de pesanteur, m la masse du matériau et g l'accélération de la pesanteur (9,81 $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$).

Ainsi, la force gravitationnelle de chaque partie du prototype est calculée. La masse des différentes couches de SU-8 a été calculée à partir des densités volumiques (cf. annexe 1.1.1 [5], [6]) et des dimensions sélectionnées. Le calcul est détaillé, Tableau 9, pour celui d'un doigt d'un micromanipulateur de la plus petite taille. Ce calcul a également été fait pour les deux autres tailles de micromanipulateur de la même façon, mais seuls les résultats seront donnés.

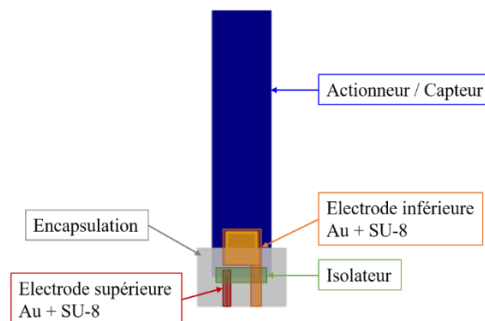


Figure 101: Schéma d'un doigt du micromanipulateur, comprenant l'actionneur, une couche d'or + SU-8 des électrodes inférieure (jaune) et supérieure (rouge), une couche de SU-8 en isolateur (vert), et une couche de SU-8 d'encapsulation de l'embase de l'actionneur et des électrodes.

En regardant la Figure 101, un doigt est composé d'un actionneur, de la résine de protection des électrodes supérieures et inférieures, composée de rectangles et de lignes, de la résine

d'un isolateur, situé sur l'actionneur et sous l'électrode inférieure pour éviter tout court-circuit, et de la résine d'encapsulation, comprenant l'embase de l'actionneur et les électrodes pour former la base du doigt (comme la première phalange). Le joint souple n'a pas été compté dans la composition du doigt, mais a bien été pris en compte dans le calcul de masse totale de la main.

Tableau 9: Exemple des calculs de la masse d'un doigt pour le calcul du force de pesanteur d'un micromanipulateur de petite taille. Les électrodes supérieures et inférieures ont été calculées ensembles.

1 Doigt					
	Encapsulation SU-8 2075	Isolateur SU-8 2002	Protections électrodes SU-8 2010	Electrodes or	Actionneur
Volume (m ³)	$3,9 \times 10^{-11}$	$2,1 \times 10^{-13}$	$2,6 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-12}$
Masse volumique (g.m ⁻³)	$1,2 \times 10^6$	$1,1 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$	$1,9 \times 10^1$	$1,0 \times 10^{6*}$
Masse (g)	$4,9 \times 10^{-5}$				

* masse volumique à partir d'une pesée

Sur le même principe, la paume, de même composition mais sans l'actionneur, a une masse de $2,2 \times 10^{-4}$ g. La main est composée de 3 doigts et donc de 3 joints souples par doigt, eux-mêmes composés de 2 couches de SU-8 (une couche sous les électrodes et une par-dessus). La main a alors une masse de $3,6 \times 10^{-4}$ g. Le poids de la main peut maintenant être calculée. Les résultats pour les trois tailles de prototype sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10: Calculs de la force de pesanteur d'une main pour les trois tailles de prototype.

	Main – Petit prototype	Main – Moyen prototype	Main – grand prototype
Masse (kg)	$3,6 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-6}$
Poids (μN)	3,6	19	66

En utilisant la loi de la force de pesanteur, le poids de la main a été calculée à $3,6 \mu\text{N}$ pour le petit micromanipulateur, et à $66 \mu\text{N}$ pour le grand micromanipulateur.

Afin de vérifier que les prototypes seront capables de fonctionner, les forces théoriques des actionneurs du poignet ont été calculées selon l'équation suivante [11] :

$$F = \frac{E_p \cdot \alpha \cdot \rho}{L} \cdot w \cdot \left(\frac{h_s}{2}\right)^2 \cdot \left[\left(1 + \frac{2 \cdot h_p}{h_s}\right)^2 - 1\right] \quad (2)$$

Où E_p , α , ρ et h_p sont le module d'Young, le rapport déformation/charge, la densité de charge volumique et l'épaisseur d'une couche de PEDOT:PSS-POE, respectivement, h_s l'épaisseur de la couche NBR-POE, w et L la largeur et la longueur de l'actionneur, respectivement.

Tableau 11: Calculs des forces théoriques que peut développer un micromanipulateur à 1 V.

Paramètres	Unités	Poignet – petit prototype	Poignet – Moyen prototype	Poignet – Grand prototype
E_p	Pa	$1,5 \times 10^9$		
α^{13}	$m^3.C^{-1}$	$4,9 \times 10^{-10}$		
ρ^{14} (à 1 V)	$C.m^{-3}$	$1,1 \times 10^7$		
L	m	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$
w	m	$3,0 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$
h_s	m	$1,3 \times 10^{-5}$		
h_p	m	$6,4 \times 10^{-6}$		
$F^{théorique}$	μN	249	159	151

D'après les calculs théoriques (Tableau 11), les forces théoriques des poignets sont largement supérieures aux forces de pesanteur calculées des mains. Par ailleurs, on observe que le plus petit prototype peut développer une force au poignet d'environ 250 μN , ce qui est supérieur aux deux autres prototypes, qui développent une force entre 150 – 160 μN . Ceci est dû au fait que la longueur du poignet est plus petite (la force est inversement proportionnelle à la longueur de l'actionneur).

Par ailleurs, une simulation par éléments finis a été réalisée afin d'identifier comment les joints à droite et à gauche du poignet pouvaient limiter le débattement produit par l'actionneur.

Simulation par éléments finis¹⁵

Le comportement du poignet a été étudié pour les trois cas présentés en Figure 102:

- Cas A : la couche d'or (500 nm) n'est pas prise en considération dans les joints souples d'une épaisseur totale de 20,5 μm .
- Cas B : la couche d'or (0,5 μm d'épaisseur) est prise en considération.
- Cas C : l'épaisseur des joints souples est divisée par 2 par rapport au cas A, soit 10,25 μm , et l'or n'est pas pris en compte.

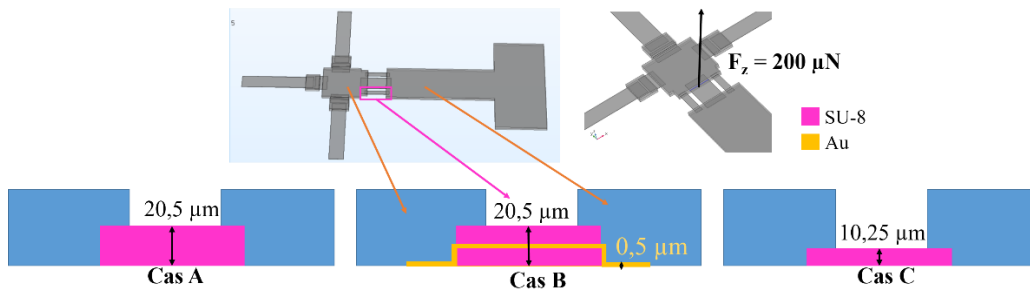


Figure 102: Cas étudiés dans la simulation par éléments finis : cas A : la couche d'or n'est pas prise en compte ; cas B : la couche d'or est prise en compte ; cas C : la couche d'or n'est pas prise en compte et l'épaisseur des joints souples est réduite.

Nous considérons que le poignet produit une force de 200 μN à son extrémité, cf. Tableau 11 (Figure 102), et le déplacement du poignet et les contraintes de Von Mises sont évaluées. Ces contraintes déterminent les endroits les plus sollicités mécaniquement parlant, et prennent en

¹³ Valeur issue d'une mesure de déformation ($\epsilon = \alpha \times \rho$) réalisée à 1 V sur une poutre de MCM de dimensions similaires.

¹⁴ Valeur issue d'une mesure de charge réalisée sur une poutre de MCM de dimensions similaires.

¹⁵ En collaboration avec Sofiane Ghenna (IEMN/UPHF)

compte des composantes de contraintes en flexion, cisaillement et torsion. Les simulations pour les trois cas sont présentés Figure 103.

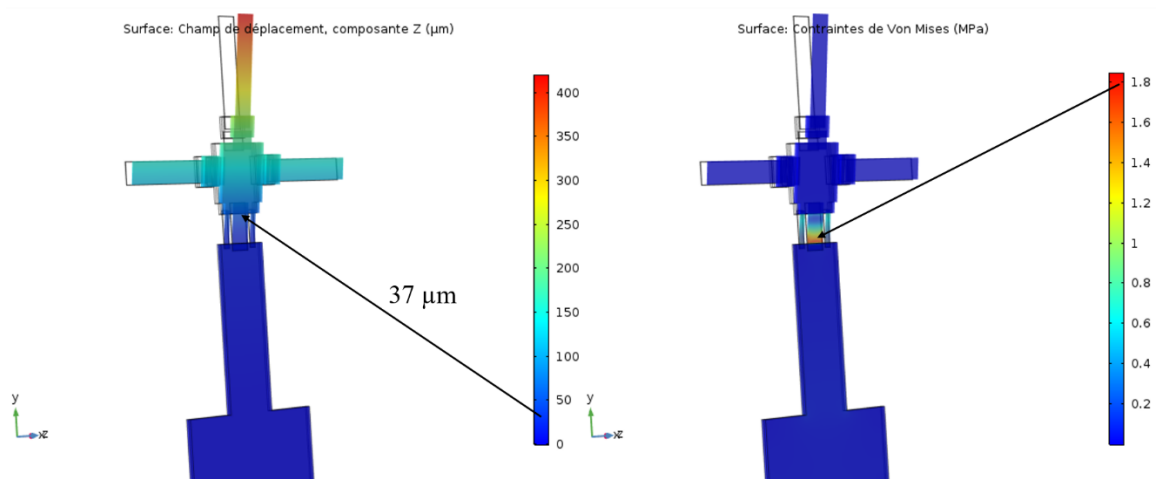
Dans le cas A, l'épaisseur totale des joints souples est de 20,5 μm et l'or n'est pas pris en considération. La force appliquée induit un déplacement de 37 μm au niveau du poignet (Figure 103 cas A), et les contraintes de Von Mises les plus élevées sont de 1,8 MPa à la base du poignet de l'actionneur. La résistance à la traction, ou limite d'élasticité, de la résine SU-8 est de 60 MPa d'après le fournisseur [6], et a été mesurée à 66 MPa par des chercheurs [12]. La contrainte de Von Mises (1,8 MPa) est donc inférieure à la limite d'élasticité de la SU-8. Des études ont également été menées pour déterminer la résistance à la traction de films de PEDOT:PSS, mesurée à 57 MPa pour des films de dimensions $50 \times 2 \text{ mm}^2 \times 21 \mu\text{m}$ [13], et à 54 MPa pour des films contenant 66,7 % en masse de PSS par rapport au PEDOT, et de dimensions $50 \times 2 \text{ mm}^2 \times 20 \mu\text{m}$ [14]. Ces valeurs sont également supérieures aux contraintes de Von Mises. La limite d'élasticité des joints souples et de l'actionneur n'est donc pas atteinte.

Lorsque les électrodes d'or, d'épaisseur 0,5 μm , sont prises en compte dans les joints souples, cas B Figure 103, le déplacement n'évolue pas (37 μm), tandis que les contraintes de Von Mises augmentent jusqu'à 6 MPa, évaluées sur les joints souples au niveau de la paume (Figure 103 cas B). Cette valeur est inférieure aux limites d'élasticité de la SU-8 (60 – 66 MPa) et du PEDOT:PSS (54 – 57 MPa). La limite d'élasticité de l'or est de 205 MPa [15]. Par conséquent, la couche d'or et les joints souples de SU-8 ne perturbent pas le fonctionnement de l'actionneur du poignet.

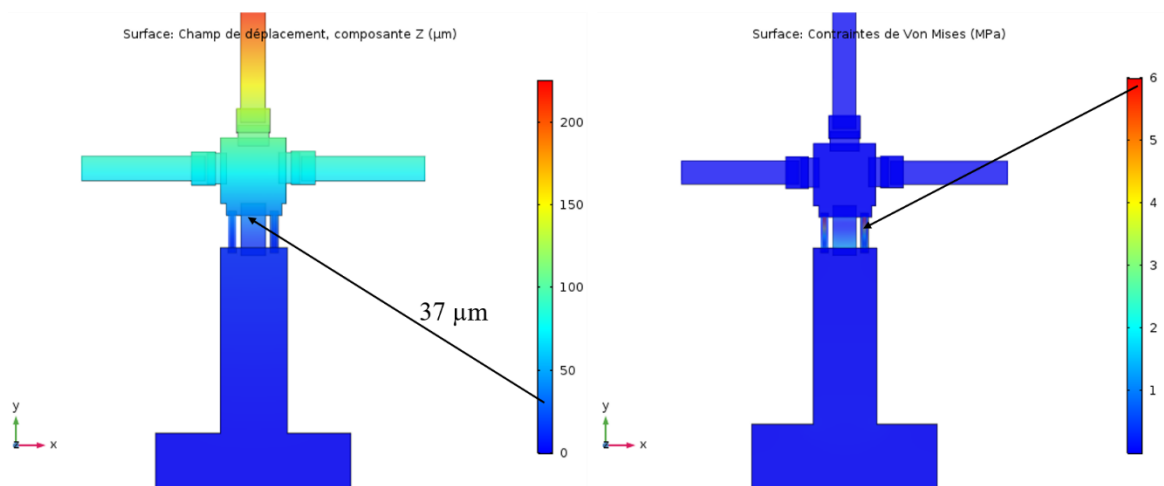
Par ailleurs, la Figure 103 cas C, où l'épaisseur des joints souples est réduite à 10,25 μm mais où les électrodes d'or ne sont pas prises en considération, montre que cette diminution de l'épaisseur n'a pas d'influence sur les contraintes de Von Mises, qui restent comme dans le cas A à 1,8 MPa. Toutefois, la déformation de l'actionneur au niveau de la paume est améliorée à 55 μm . Cette déformation est de 37 μm dans le cas A, où l'épaisseur des joints souples est de 20,5 μm .

Par conséquent, les joints souples et les électrodes d'or au niveau du poignet n'empêchent pas le fonctionnement de l'actionneur.

Cas A: électrodes d'or non prises en considération



Cas B: électrodes d'or prises en considération



Cas C: électrodes d'or non prises en considération et épaisseur des joints souples divisée par 2

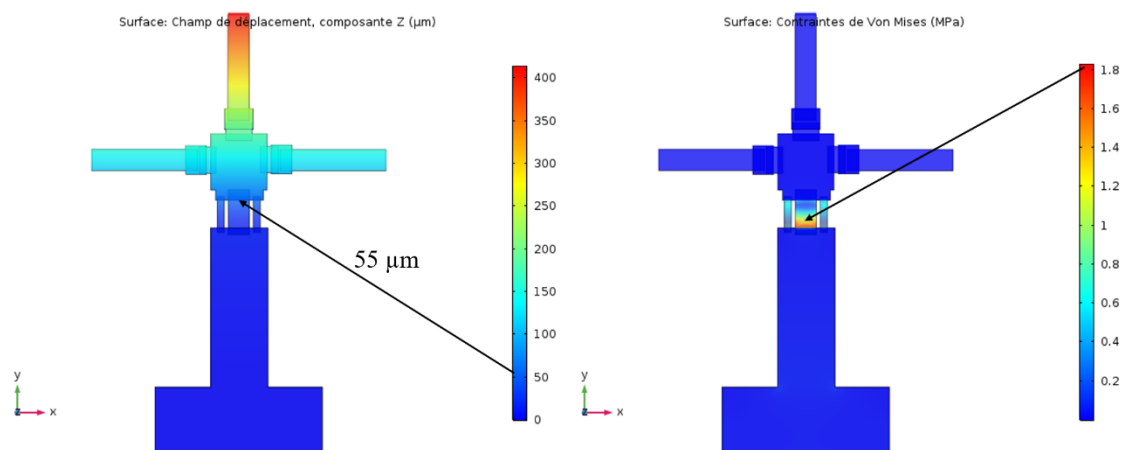


Figure 103: Simulations par éléments finis de la déformation et des contraintes de Von Mises pour les trois cas étudiés lorsqu'une force de $200 \mu\text{N}$ est appliquée au poignet.

3.4 Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication reprend celui des MCM présenté dans la section 2, les paramètres de fabrication ne seront donc pas détaillés à nouveau. Toutefois, certaines étapes ont été ajoutées, comme expliqué plus haut, telles que les joints souples et de la gravure :

- Une étape est ajoutée pour la première couche des joints souples (étape 0)
- Etapes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 : inchangées
- Une étape est ajoutée pour la seconde couche des joints souples (étape 9 bis)
- Etape 10 : inchangée

3.4.1 Etape 0 : Les joints souples

Afin de donner une tenue mécanique aux électrodes d'or (longueur 235 μm et épaisseur 0,3 μm), de les isoler électriquement (entre le doigt et la paume), et surtout pour éviter qu'elles ne se cassent lors du pliage des doigts pour les placer hors plan, ces lignes d'or sont encapsulées de part et d'autre (cf. 3.1).

Pour cela, les électrodes sont protégées de part et d'autre par de la résine. Comme expliqué section 3.2, une première couche est déposée par enduction centrifuge avec de la SU-8 2010 pour une épaisseur de 5 μm . Cette épaisseur est ensuite réduite à 2 μm par gravure RIE (O_2/CF_4 90/10 ; 200 mTorr ; 300 W). La vitesse de gravure de cette résine étant de 2 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, la résine est gravée pendant 1 min 30 s). Ce plasma va par la suite être remplacé par un plasma oxygéné pur, ce plasma-ci provoquant des résidus comme il le sera expliqué à l'étape 4.

3.4.2 Etape 1 : Electrodes supérieures et étape 2 : croix d'alignement

Les électrodes supérieures (Ti/Au 20/300 nm) sont ensuite réalisées. Bien que de la résine soit présente sur la surface, la majeure partie des électrodes est déposée sur la plaquette de silicium. Le titane reste nécessaire comme couche d'accroche sur le silicium et sur la SU-8. Grâce à la réduction de l'épaisseur des joints souples, les électrodes d'or sont continues : chaque électrode est testée électriquement avec un ohmmètre aux deux extrémités (Figure 104). L'électrode supérieure n'est pas centrée sur le joint souple pour laisser la place au dépôt de l'électrode inférieure plus tard.

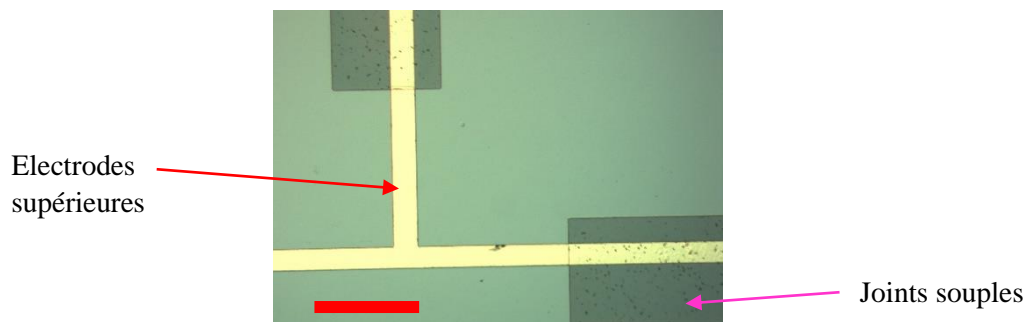


Figure 104: Image des électrodes supérieures déposées sur les joints souples. (barre d'échelle 580 μm)

Comme pour les premiers prototypes, les croix d'alignement sont réalisées en face arrière pour permettre un alignement des couches après la fabrication de l'actionneur, qui est opaque.

3.4.3 Etape 3 : Fabrication de l'actionneur

Une couronne en SU-8, d'épaisseur 60 μm , est ensuite déposée en bordure de la plaquette de silicium, pour éviter des débordements lors du dépôt du PEDOT:PSS-POE à la pipette.

Lors du développement, des résidus de résine sont observés (Figure 105) sur la surface du silicium, qui ne partent pas en remettant la plaquette dans le solvant. La Figure 105b montre que les résidus contournent l'or et ne sont donc présents que sur la surface du silicium.

La différence avec le procédé de fabrication des MCM est l'étape précédente de gravure RIE. Le plasma O_2/CF_4 , et plus particulièrement le CF_4 , est alors suspecté d'en être la cause. Une interaction entre le silicium et le plasma doit se produire lors de la gravure et modifier la surface. Cette modification de surface pourrait interagir avec la résine déposée ensuite. Cette hypothèse sera développée dans le chapitre 4.

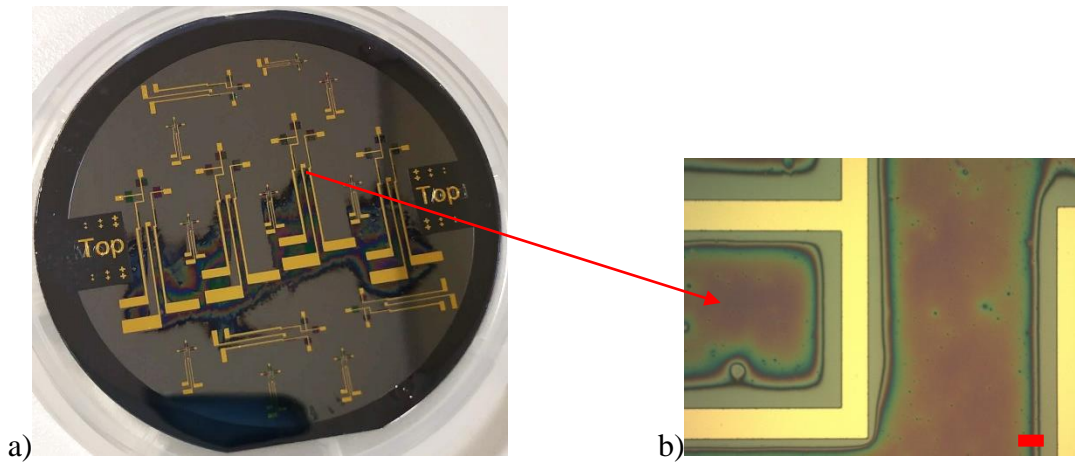


Figure 105: Photos des résidus de résine lors du développement de la SU-8 pour le moule. a) Vue des résidus sur toute la plaquette (diamètre 2 pouces). b) Agrandissement au microscope optique des résidus : présents uniquement sur le silicium. (barre d'échelle 107 μm)

Si les résidus ne sont pas retirés, les électrodes inférieures (étape 9) seront déposées par-dessus. Cette fine couche de résine isolante peut empêcher de réaliser un contact avec cette électrode au moment de la mise sous tension électrique des actionneurs. Une solution simple et rapide est la gravure de ces résidus en RIE.

Le CF_4 étant suspecté d'être la cause des résidus, un plasma O_2 pur (200 mTorr, 300 W) est utilisé. 1 min de gravure est suffisante pour éliminer ces résidus, et ne pas totalement graver les joints souples (Figure 106), laissant 1 μm d'épaisseur.

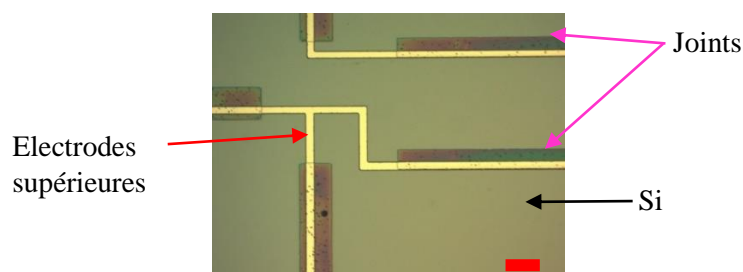


Figure 106: Image de la plaquette de silicium après gravure RIE O_2 pur. Il ne reste plus de résidus et les joints souples sont encore présents. (barre d'échelle 580 μm)

L'actionneur peut ensuite être fabriqué, de la même manière que pour les MCM présentée en section 2.2.2.

3.4.4 Etapes 4 à 7 : Gravure de l'actionneur et protection des électrodes supérieures

Les microstructures des actionneurs (doigts et poignet) sont protégées par une couche d'or (300 nm), puis une couche de SU-8 2010 (24 μm). L'or non protégé est ensuite gravé par IBE pendant 20 min, avec les mêmes paramètres que pour les MCM. Comme le montre la Figure 107, il ne reste que l'or des microstructures, protégé par la SU-8 après gravure.

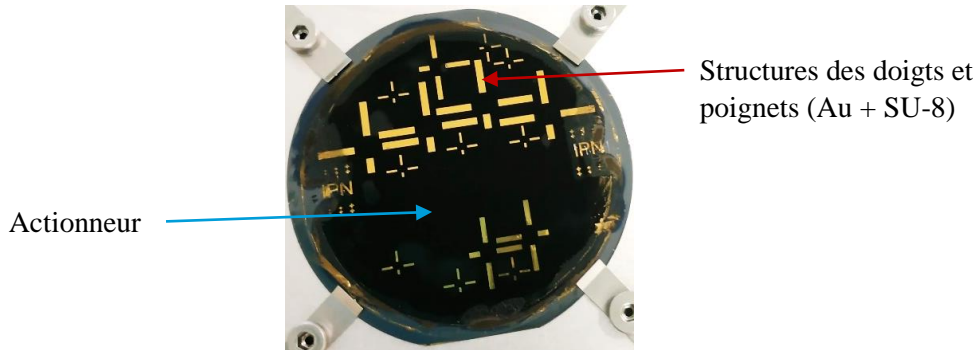


Figure 107: Photo d'un échantillon après gravure IBE de l'or. (diamètre 2 pouces)

L'actionneur est ensuite gravé pendant 35 min avec un plasma O_2/CF_4 90/10, en gravant uniquement le temps nécessaire.

La Figure 108a montre que l'actionneur a totalement été gravé. Malgré un temps minimal de gravure de l'actionneur, la Figure 108b montre aussi que les joints souples en SU-8 ont disparu puisqu'ils sont sensibles au plasma qui grave l'actionneur. Comme la SU-8 se grave à la vitesse de $2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ dans ce plasma, il suffit donc d'une minute pour éliminer les joints souples, ce qui est inévitable dans la mesure où l'on ne contrôle pas précisément la fin d'attaque de l'actionneur. Cependant, la résine sous les électrodes supérieures d'or n'a pas, ou peu, été gravée. Les électrodes supérieures seront alors protégées de chaque côté, tandis que les électrodes inférieures ne seront protégées que d'un côté, en espérant que cela fonctionne tout de même.

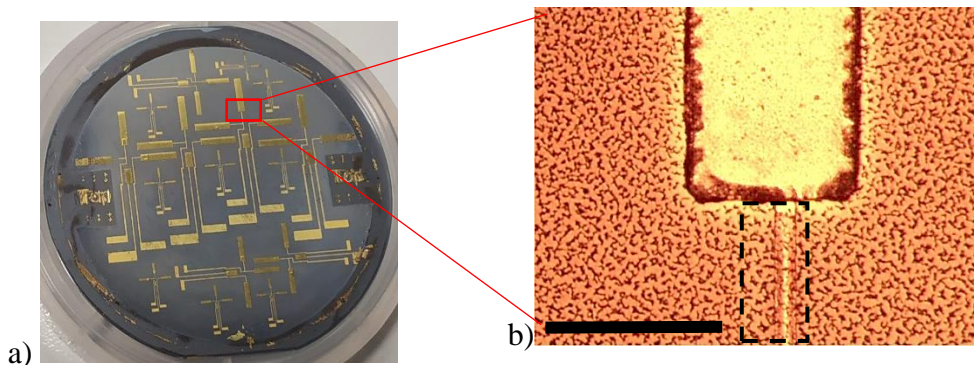


Figure 108: Images d'un échantillon après gravure de l'actionneur. a) L'actionneur est gravé totalement et les électrodes d'or sont intactes (diamètre 2 pouces). b) Agrandissement d'une partie de l'échantillon : observation de redépôt de l'actionneur lors de la gravure, et disparition (pointillés) des joints souples dépassant des électrodes supérieures. (barre d'échelle $300 \mu\text{m}$)

Cette image montre également la présence de résidus de fin de gravure : résidus provenant de matériaux qui ne se gravent pas par notre plasma ou redéposés pendant la phase de gravure, comme vu au paragraphe 2.3.3.

Etape 7.1 : Protection des électrodes supérieures

Les électrodes supérieures d'or doivent ensuite être protégées avant de retirer l'or présent sur les actionneurs. La SU-8 2010 est déposée pour une épaisseur de 10 μm .

A nouveau, à cette étape, le développement de la résine ne se déroule pas correctement, et elle reste présente à certains endroits sur le Si (Figure 109). Il est possible que la première gravure RIE réalisée en soit la cause, provoquant une modification de la surface du Si à ce moment-là. Il est également possible que cette modification ait été accrue lors de la gravure de l'actionneur si le plasma fluoré en est bien la cause.

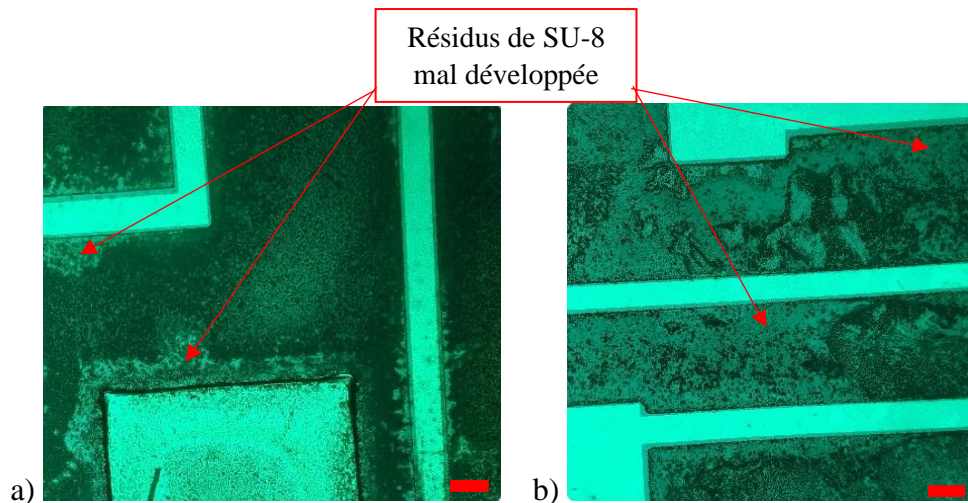


Figure 109: Images des résidus de résine au développement de la SU-8 a) au niveau d'un actionneur et b) au niveau des électrodes. (barres d'échelle 120 μm)

Tout comme pour retirer les résidus de résine SU-8 du moule (étape 4), ces résidus sont éliminés par un plasma O_2 pur, pendant 1 min (200 mTorr, 300 W). Bien que l'actionneur (sensible au plasma) soit présent, cette étape est ici possible car ils sont encore protégés par l'or (cf. Figure 108a). Par ailleurs, la résine de protection des électrodes est suffisamment épaisse (10 μm) pour qu'elle ne soit pas entièrement gravée : après la gravure de ces résidus, les électrodes supérieures d'or sont encore protégées par 8 μm de résine.

Etape 7.2 : IBE de l'or des actionneurs

L'or des actionneurs peut ensuite être gravé par IBE pendant 20 min, sans craindre de graver les électrodes supérieures, comme montré en Figure 110.

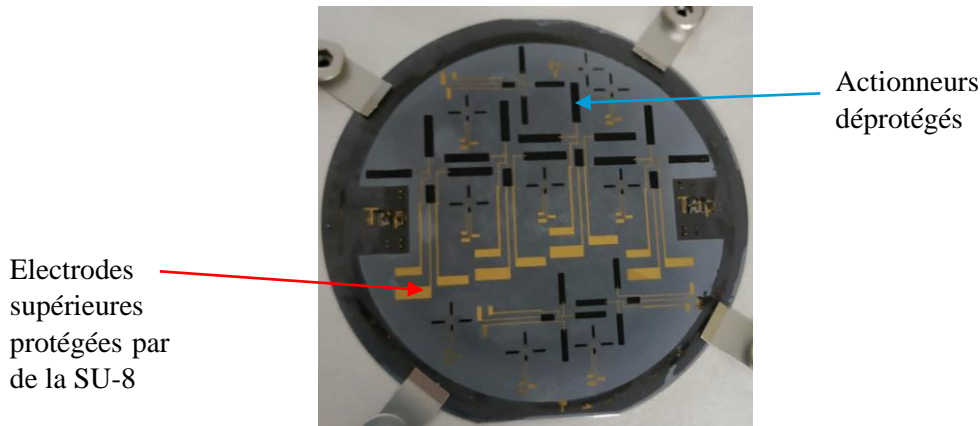


Figure 110: Photo d'un échantillon après IBE (diamètre 2 pouces). L'or sur les actionneurs a été totalement gravé sans endommager les électrodes.

3.4.5 Etape 7.3 : Les isolateurs

Des isolateurs doivent être déposés pour éviter tout court-circuit entre les couches inférieure et supérieure de polymère conducteur avec l'électrode inférieure d'or les recouvrant (Figure 111a). De la résine SU-8 2002 (2 μm) est déposée au niveau de l'embase des actionneurs, et au niveau de la paume, où l'électrode inférieure passera par-dessus la première (Figure 111b). Les résidus observés sur la surface de la plaquette, Figure 111b, sont les résidus provenant de la gravure de l'actionneur.

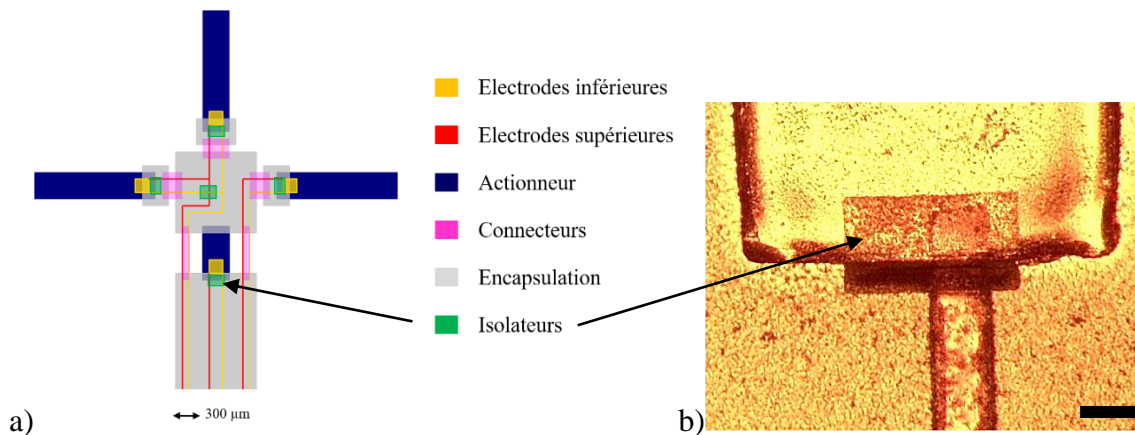


Figure 111: a) Schéma des emplacements des isolateurs. b) Image d'un isolateur déposé sur l'embase d'un actionneur et l'électrode supérieure. (barre d'échelle 150 μm)

3.4.6 Etape 8 & 9 : Electrodes inférieures

Les électrodes inférieures peuvent ensuite être réalisées, par une évaporation d'or (300 nm). Comme pour les MCM, il a été choisi de ne pas mettre de couche d'accroche en Ti, puisque la couche d'encapsulation en SU-8 qui se fait dans l'étape suivante va empêcher l'or de se décoller. Les électrodes inférieures ont une couleur plus foncée que les électrodes supérieures (Figure 112), dû à la présence des résidus sur la surface du silicium. Les structures sont protégées par un dépôt localisé de SU-8 2010 (10 μm). Avant protection par la résine, la résistance de l'or entre la zone de prise de contact jusqu'au-dessus de l'actionneur est mesurée à 0 Ω , indiquant la bonne continuité des électrodes, et qu'il n'y a pas de rupture électrique lors du passage sur la partie supérieure de l'actionneur.

L'or non protégé peut alors être gravé, pendant 20 min, pour structurer les électrodes inférieures (Figure 112).

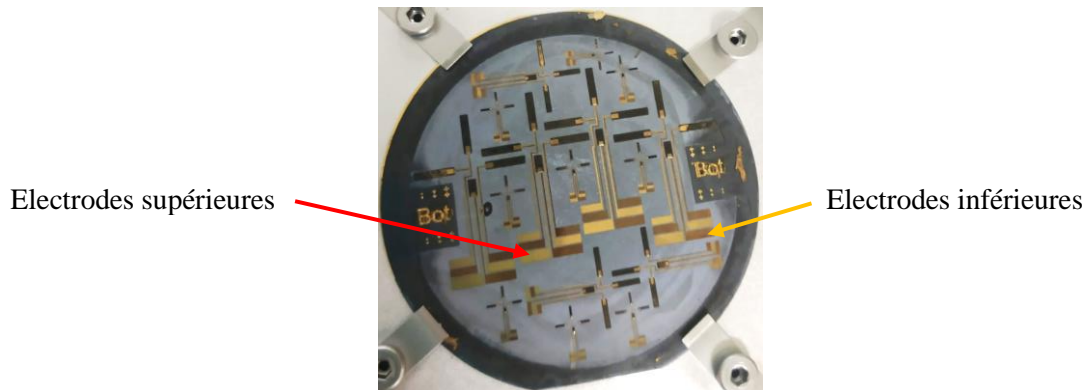


Figure 112: Photo d'un échantillon (diamètre 2 pouces) après IBE de structuration des électrodes inférieures.

3.4.7 Etape 9 bis : Les joints souples

Cette étape est ajoutée par rapport au procédé des MCM. Les électrodes ayant été réalisées, la seconde couche des joints souples peut être déposée, avec une épaisseur de 5 μm (Figure 113).

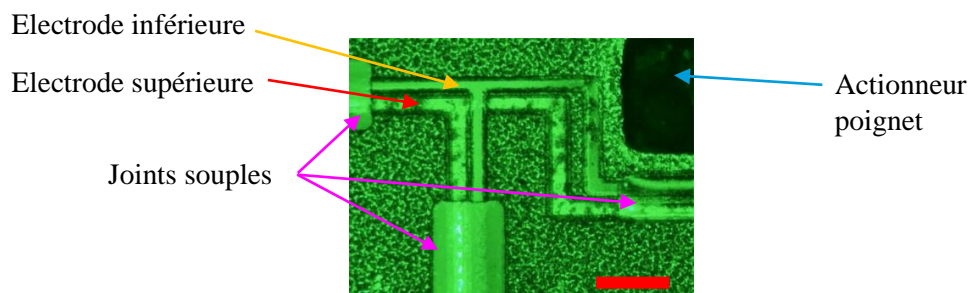


Figure 113: Image de la seconde couche des joints souples pour l'encapsulation des électrodes. (barre d'échelle 580 μm)

3.4.8 Etape 10 : Libération des prototypes

L'encapsulation doit être suffisamment rigide pour que tout le prototype puisse être manipulé sans risquer de casser les électrodes ou toute autre partie. Une épaisseur de 235 μm de SU-8 2075 est alors déposée pour réaliser l'embase des doigts, la paume et le bras du micromanipulateur. Elle recouvre également les joints souples, pour une protection totale des électrodes (Figure 114).

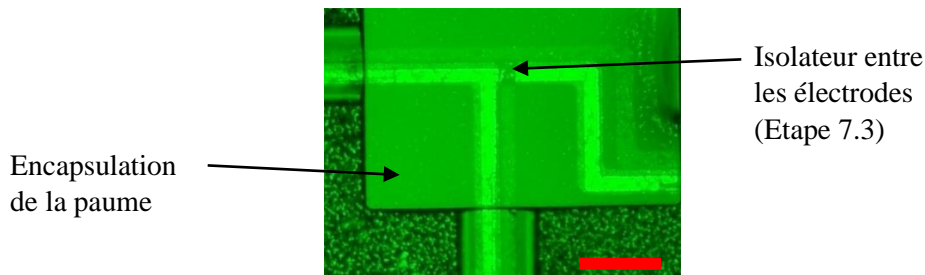


Figure 114: Image de l'encapsulation de la paume des prototypes. (barre d'échelle 580 μm)

Enfin, la dernière étape est la libération des prototypes, par la gravure du silicium au XeF_2 en phase vapeur, pendant une durée moyenne de 709 cycles, avec une durée d'impulsion de 20 s/cycle, comme pour les MCM. La gravure est arrêtée quand il n'y a plus de silicium.

3.5 Informations complémentaires sur les micromanipulateurs

Le prototype final est montré en Figure 115. Pour rappel, le procédé de fabrication est réalisé à l'envers, c'est-à-dire que les contacts en or sont accessibles par la face qui était en contact avec la plaquette de Si. La face du prototype qui était en contact avec la plaquette sera appelée « face Si », et la face de fabrication couche par couche sera appelée « face procédé ».

L'image de droite (Figure 115b) correspond à un agrandissement de la paume du micromanipulateur présenté en Figure 115a. Des résidus gris dans l'encapsulation peuvent être observés. Il s'agit des résidus de la gravure RIE de l'actionneur encapsulés dans la résine, et/ou des résidus de silicium lors de sa gravure.

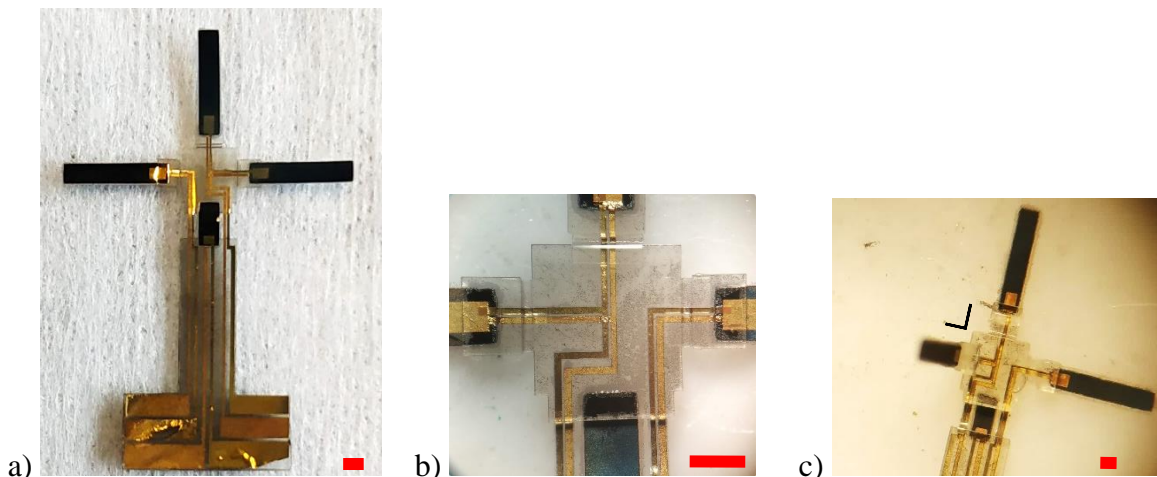


Figure 115: Photos d'un grand prototype final d'un micromanipulateur (face procédé), et b) Agrandissement de la paume. c) Repliement d'un doigt, à 90° par rapport à la paume, en bloquant l'encapsulation du doigt sur celle de la paume. (barres d'échelle 1 mm)

Afin de pouvoir maintenir les doigts perpendiculairement à la paume, la longueur des joints souples, entre la paume et les doigts, correspond à l'épaisseur de la paume, soit 235 μm . La Figure 115c montre le doigt de gauche bloqué dans cette position. Néanmoins, cette opération est très délicate et la plupart des joints souples se cassent au moment du blocage sur la paume.

Par ailleurs, lors de l'immersion dans la liquide ionique (LI), la tension superficielle à l'interface du LI et du prototype qui apparaît lors de leur retrait du LI cause parfois la rupture des joints souples et donc des connexions électriques. Dans certains cas, nous avons essayé

d'éviter l'immersion totale des prototypes, et de déposer quelques gouttes de liquide ionique au niveau de chaque actionneur du prototype (doigts et poignet), en s'assurant que la membrane ionique soit également imprégnée par les gouttes.

Afin de remédier aux problèmes de cassure des joints, de nouveaux masques ont été réalisés. La longueur des joints souples a été augmentée afin de bien laisser la possibilité aux électrodes d'or de se plier. Leur largeur a été réduite, ce qui permet de diminuer légèrement le poids de la main. L'épaisseur des électrodes d'or a été augmentée à 500 nm afin de les rendre moins fragiles. La longueur de l'actionneur pour le poignet a été agrandie afin de laisser plus de liberté/souplesse lors de l'actionnement. Le nouveau modèle est présenté en Figure 116b.

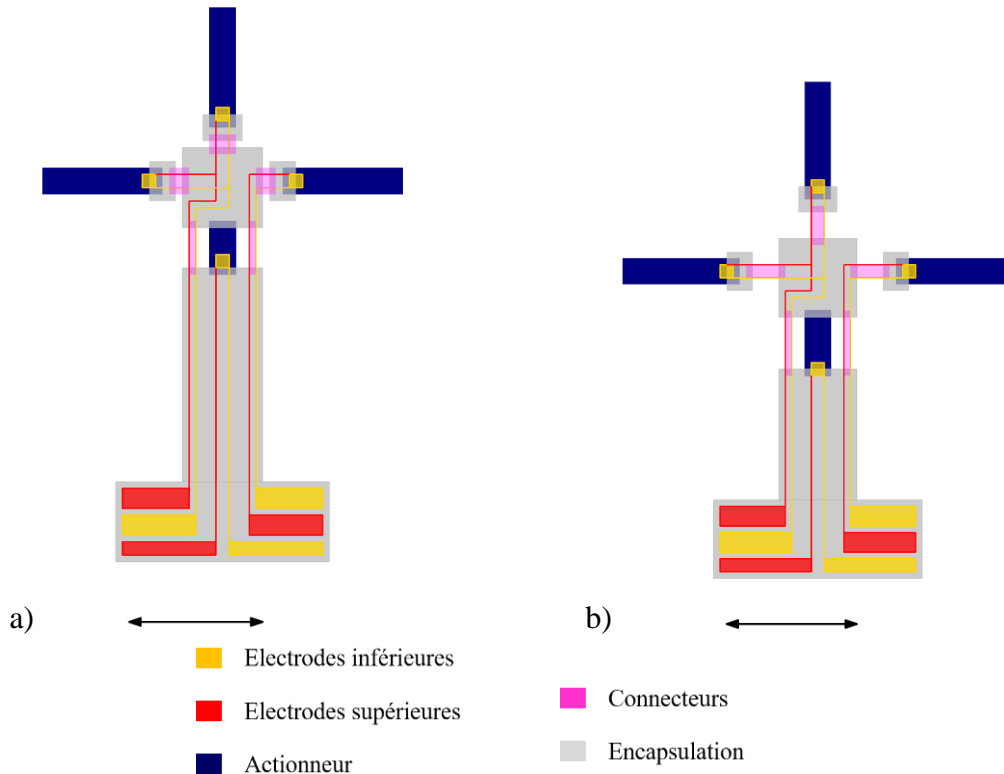


Figure 116: Schémas des masques des micromanipulateurs : a) la version 1; b) la version 2 : les joints souples sont allongés et affinés, l'actionneur du poignet est allongé, et la bras est raccourci (barres d'échelle 5 mm).

Par ailleurs, dans le procédé de fabrication, l'étape de gravure de l'or sur les actionneurs (étape 7.2) a été supprimée, et les 300 nm de protection des actionneurs sont alors gravés lors de la gravure des électrodes inférieures. Ceci permet d'une part de protéger la surface des actionneurs lors des étapes suivantes, et d'autre part de réduire le temps du procédé de fabrication. De plus, la réduction de l'épaisseur de la première couche des joints souples est réduite par une gravure RIE en O_2 pur, ce qui permet de supprimer les gravures de nettoyage. L'épaisseur de l'encapsulation (paume et bras) est également réduite à 60 μm , ce qui permet aussi de diminuer le temps de recuit et de développement de la résine. Cette épaisseur est finalement suffisamment rigide pour constituer le bras et la paume.

Les nouveaux micromanipulateurs sont présentés en Figure 117. La Figure 117b présente un prototype, face procédé. Des résidus d'or sont observables sur les actionneurs, doigts et poignet. Bien que la dernière étape de gravure de l'or soit plus longue afin de graver l'épaisseur des électrodes inférieures (500 nm) et celle de protection des actionneurs (300 nm), l'or n'est pas totalement gravé. Il pourrait également s'agir de redépôts d'or sur les actionneurs, qui n'est pas éjecté de l'échantillon et donc que le SIMS ne détecte pas. On peut

également observer sur la résine d'encapsulation quelques résidus gris, pouvant provenir de la gravure de l'actionneur, ou/et de la gravure du silicium. A contrario, la Figure 117c montre le prototype face Si. Cette face, qui n'a donc subi que la gravure du silicium, présente des actionneurs bleus opaques, sans résidus.

Par ailleurs, comme peut le montrer la Figure 117d, les électrodes d'or, ne sont pas fissurées au niveau du passage sur les actionneurs. Cependant, ce n'est pas le cas pour tous les prototypes. En effet, après vérification avec un ohmmètre, les électrodes supérieures sont toujours continues, mais ce n'est pas le cas pour toutes les électrodes inférieures. Soit la résine de protection de l'or (joints souples) empêche de faire la mesure, soit il y a coupure du contact quelque part et, a priori, dans la zone où la couche d'or doit remonter le long des 25 μm de l'épaisseur de l'actionneur. Pour y remédier et, malgré tout tenter un actionnement, une feuille d'or peut être déposée pour former un pont entre les parties coupées.

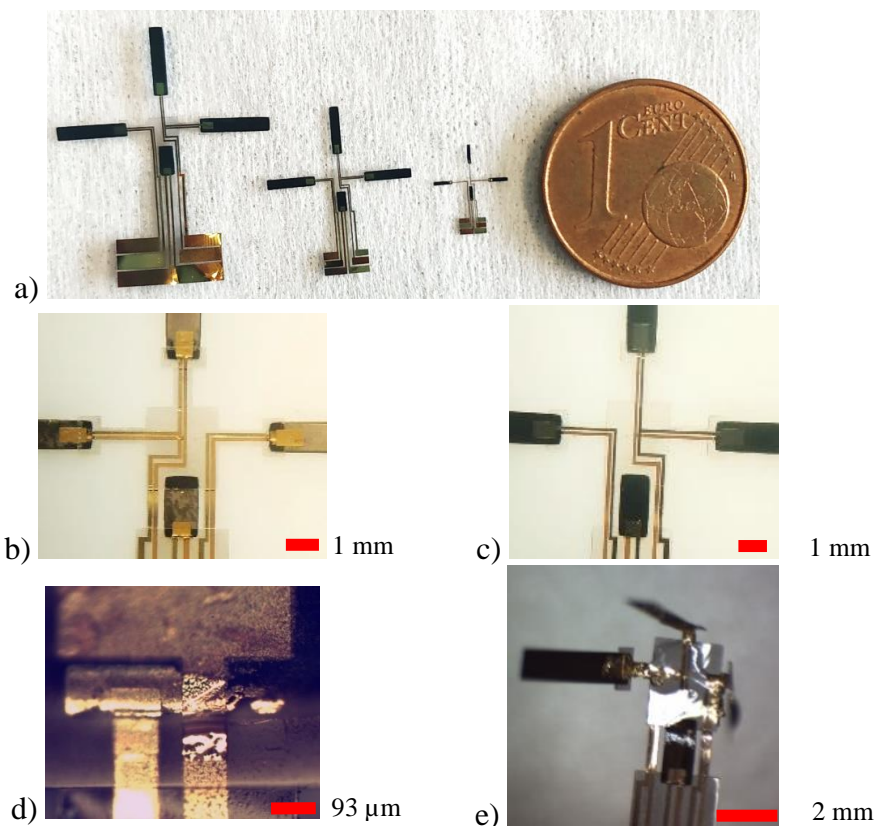


Figure 117: Photos des nouveaux micromanipulateurs (joints souples allongés, poignet allongé, et bras raccourci). a) Photo générale des micromanipulateurs. b) Paume face procédé. Des résidus d'or sont observés sur les actionneurs. c) Paume face Si. d) Vue des électrodes d'or (500 nm), qui descendent de l'actionneur, au niveau des joints souples. e) Doigts pliés par de la colle UV.

Etant donné que la longueur des joints souples est supérieure à l'épaisseur de la résine d'encapsulation, les doigts ne peuvent plus être bloqués sous cette épaisseur pour les maintenir à 90° par rapport à la paume. Cependant, l'utilisation d'une colle se solidifiant à l'exposition d'une source UV a permis de réussir cette délicate étape (Figure 117e).

Afin de maintenir les bras perpendiculairement par rapport à la paume, il serait intéressant de trouver un matériau capable de rester dans une position après un stimulus extérieur, tel qu'une source IR. Par exemple, des origamis auto-pliant ont été développés [16][17]. Uchida *et al.* ont créé des motifs de carbone noir en forme de « + » sur une feuille rétractable et ont démontré un auto-plier de la feuille 2D (à plus de 160°) par irradiation IR [17]. Une chaleur

d'environ 170 °C a été nécessaire pour activer la contraction des feuilles [16]. Yasuga *et al.* ont proposé un substrat électronique flexible, structuré en origami, dont les faces sont parallèles aux surfaces de la cible de fixation [18]. Un polymère thermo-rétractable, une polyoléfine, a été utilisée pour le mécanisme d'auto-plier. Le détachement d'un substrat ne s'est pas produit dans la plage d'observation à 90 °C mais a eu lieu à 100 et 110 °C pendant 160 et 80 s respectivement. Cependant, ces températures sont trop élevées pour être appliquées à nos matériaux sans les endommager, mais intégrer un système similaire compatible avec nos matériaux serait très intéressant pour les micromanipulateurs.

Pour résumer, les micromanipulateurs ont été réalisés avec succès, pour trois tailles de prototypes, avec une largeur d'actionneur pour les doigts allant de 300 µm à 1 mm. Les joints souples ont été allongés pour permettre de mieux les plier. Le pliage des doigts a été réussi à deux reprises avec le système de blocage et mérite un travail complémentaire pour en faire une solution viable et innovante. Ce blocage, sur les joints allongés, a lui été réalisé grâce à l'utilisation d'une colle se solidifiant sous une source UV. En raison de la gravure de la première couche des joints souples, les électrodes d'or sont particulièrement fragiles à ce niveau. Pour remédier à ce problème, une solution sera proposée dans le chapitre 4, qui consiste à utiliser la découpe laser en remplacement à la gravure RIE. Si une coupure a pu être observée, soit parce que les électrodes d'or ne sont plus à la ligne neutre des joints souples, du fait de leur gravure en même temps que celle de l'actionneur (cf. section 3.4.4), soit à cause des différents passages à niveaux (silicium/actionneur), les électrodes coupées ont pu être reliées grâce à la pose d'une feuille d'or au niveau des joints souples. Les essais d'actionnement seront présentés en chapitre 5.

4 Conclusion

Le projet Micro-TIP a pour objectif de promouvoir les micro-transducteurs à base de PCE, et leur capacité à être actionneur et capteur, pour le domaine de la micro-robotique, à travers deux démonstrateurs sur support souple. Le premier est un micro-capteur multicanaux, qui peut permettre la caractérisation de la surface d'un matériau en plusieurs points simultanément. Le deuxième est un micromanipulateur incluant trois doigts et un poignet.

Afin de développer ces démonstrateurs, les techniques de micro-fabrication, telles que la photolithographie et la gravure sèche, ont été utilisées. Les deux démonstrateurs ont ainsi pu être fabriqués avec succès.

Le procédé de fabrication des MCM a été rendu robuste dans le sens où les étapes de micro-fabrication ont été stabilisées et répétées. Il a permis de corriger des problèmes inattendus, tels que ceux des résidus de résine. Deux étapes ont été ajoutées pour la fabrication des micromanipulateurs, pour l'ajout des joints souples (étape 0 : première couche des joints, et étape 9 bis : seconde couche des joints). L'utilisation de la RIE pour graver l'actionneur a provoqué la gravure de la première couche des joints souples. Ce fait a pour conséquence de fragiliser les électrodes d'or dans ces zones. Une solution, qui consiste à remplacer la RIE par de la découpe laser, sera présentée dans le chapitre 4, qui dévoilera les effets des différentes étapes de gravures sur les actionneurs.

Le procédé de fabrication développé et présenté dans ce chapitre a fait l'objet de deux productions scientifiques :

- Seurre L., Rohtlaid K., Nguyen G.T.M., Soyer C., Ghenna S., Grondel S., Vidal F., Cagneau B., Plesse C., Cattan E., "Demonstrating Full Integration Process for Electroactive Polymer Microtransducers to Realize Soft Microchips", *2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, Vancouver, BC, Canada, 2020, pp. 917-920, doi: 10.1109/MEMS46641.2020.9056371.
- Rohtlaid K., Seurre L., Nguyen G.T M., Curley G., Soyer C., Grondel S., Vidal F., Plesse C., Cattan E., "PEDOT:PSS-based micromuscles and microsensors fully integrated in flexible chips," *Smart Mater. Struct.*, vol. 29, no. 9, p. 09LT01, Sep. 2020, doi: 10.1088/1361-665X/aba48f.

Ce travail a également permis d'initier deux autres projets de recherche Robocop et Twinnims, ainsi qu'une collaboration avec la start-up Robeauté.

Le projet Robocop consiste à intégrer ces actionneurs/capteurs le long d'un implant cochléaire, pour faciliter le travail du chirurgien durant l'intervention. Traditionnellement, le chirurgien pousse l'implant dans la cochlée, canal en forme de spirale dans l'oreille interne (Figure 118), cette opération est réalisée à « l'aveugle » et peut engendrer des dommages irréversibles (70 % de réussite seulement). La création d'un nouveau type d'implant avec une fonction active (actionneur) et une fonction passive (capteur) permettrait un meilleur contrôle lors de l'insertion de l'implant, ce qui augmenterait le taux de réussite de l'intervention et diminuerait le risque de trauma des patients. L'approche envisagée pour ce type de d'implant est celle des MCM avec une unique poutre.

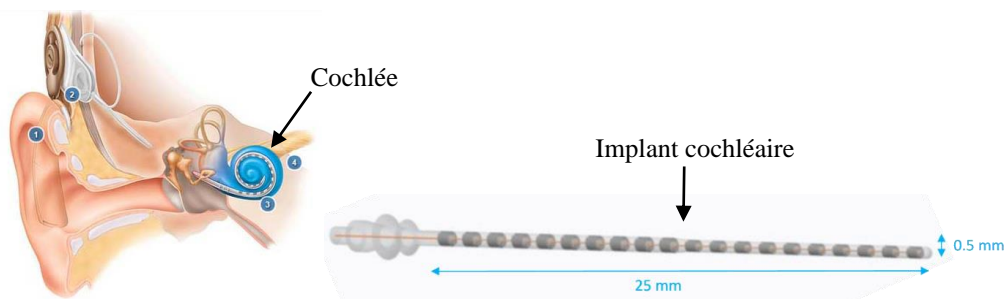


Figure 118: Implant cochléaire dans le cas d'une perte auditive sévère. Le projet Robocop a pour but d'intégrer une partie active (actionneur) et passive (capteur) à l'implant pour faciliter le travail du chirurgien.

L'objectif du projet européen H2020 Twinnims, en collaboration avec une équipe Estonienne, est de développer un micromanipulateur proche de celui présenté ici afin d'orienter une micro-caméra au bout d'un endoscope. Cet outil permettrait de remplacer à terme les otoscopes et de faciliter le diagnostic de l'otite.

La start-up Robeauté, fondée par Bertrand Duplat en 2016, a pour but de mettre au point un dispositif médical submillimétrique pour administrer des thérapies locales et micro-invasives dans le cerveau, avec une motilité 3D et une connectivité en temps réel. Nos micro-transducteurs intégrés seraient utilisés pour orienter une microcapsule et réaliser de la manipulation et de la délivrance de médicaments très localisés.

Les perspectives de mise en forme d'actionneur/capteur sur la base des procédés décrits dans ce chapitre sont donc multiples.

Nous pensons également que le système de blocage mis en place avec la SU-8, pour les doigts des micromanipulateurs, peut être un outil très intéressant pour de nombreuses applications où l'on souhaite mettre des éléments hors du plan. Des structures en forme de ponts ou de membranes doivent être testées dans un futur proche. Le design d'une micro-pompe est à l'étude dans une configuration assez différente de celle proposé en 2021 par l'équipe de E. Jager [19].

- [1] S. Ebrahimi Takalloo, J. D. W. Madden, S. Mirabbasi, and M. Farajollahi, “Apparatus and methods for providing tactile stimulus incorporating tri-layer actuators,” US 10 , 229 , 5, 2019.
- [2] K. Rohtlaid, “Fabrication, characterization and integration of microactuators and microsensors based on electronically conducting polymers,” 2019.
- [3] A. Maziz, “Microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques: vers l’intégration aux microsystèmes par de nouveaux procédés d’élaboration,” 2014.
- [4] K. V. Nemani, K. L. Moodie, J. B. Brennick, A. Su, and B. Gimi, “In vitro and in vivo evaluation of SU-8 biocompatibility,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 7, pp. 4453–4459, Oct. 2013.
- [5] Microchem, “SU-8 2025, SU-8 2035, SU-8 2050 and SU-8 2075.” [Online]. Available: https://amolf.nl/wp-content/uploads/2016/09/datasheets_SU-82000DataSheet2025thru2075Ver4.pdf.
- [6] Microchem, “SU-8 2000.5, SU-8 2002, SU-8 2005, SU-8 2007, SU-8 2010 and SU-8 2015.” [Online]. Available: https://amolf.nl/wp-content/uploads/2016/09/datasheets_SU-82000DataSheet2000_5thru2015Ver4.pdf.
- [7] A. Khaldi *et al.*, “Conducting interpenetrating polymer network sized to fabricate microactuators,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 16, p. 164101, Apr. 2011.
- [8] M. Nordström, A. Johansson, E. S. Noguero, B. Clausen, M. Calleja, and A. Boisen, “Investigation of the bond strength between the photo-sensitive polymer SU-8 and gold,” *Microelectron. Eng.*, vol. 78–79, pp. 152–157, Mar. 2005.
- [9] M. Burger, “IonSys equipment for Ion Beam Etching (IBE).”
- [10] A. Khaldi, “Intégration d’actionneur à base de polymère conducteur électronique pour des applications aux microsystèmes,” 2012.
- [11] P. Madden, “Development and modeling of conducting polymer actuators and the fabrication of a conducting polymer based feedback loop,” 2003.
- [12] J. Chu, J. Gao, L. Guan, G. Zhang, and Z. Liu, “Mechanical characterization of SU-8 thin films through varying effective aspect ratios for microelectromechanical systems application,” *J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS*, vol. 11, no. 2, pp. 023006–1, Jun. 2012.
- [13] H. Okuzaki, H. Suzuki, and T. Ito, “Electrically driven PEDOT/PSS actuators,” *Synth. Met.*, vol. 159, no. 21–22, pp. 2233–2236, Nov. 2009.
- [14] T. Horii, S. Endo, and H. Okuzaki, “High-Strain Electro-Active PEDOT/PSS Solid Actuators,” *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, vol. 41, no. 1, pp. 21–24, 2016.
- [15] “Gold - Properties and Uses - Supplier Data by Goodfellow.” [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1965>.
- [16] M. T. Tolley, S. M. Felton, S. Miyashita, D. Aukes, D. Rus, and R. J. Wood, “Self-folding origami: shape memory composites activated by uniform heating,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 9, p. 094006, Sep. 2014.
- [17] T. Uchida, H. Yasuga, T. Tachi, E. Iwase, and H. Onoe, “Self-Folding Acute-Angle Origami Driven by Surface Bending Force,” in *2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2020, pp. 992–993.
- [18] H. Yasuga, A. Eda, K. Suto, T. Tachi, and E. Iwase, “An Origami-Structured Flexible Electronic Substrate with Faces Parallel to Target-of-Attachment Surfaces,” in *2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2020, pp. 909–912.
- [19] Y. Zhong, D. Filippini, and E. W. H. Jager, “A Versatile Flexible Polymer Actuator System for Pumps, Valves, and Injectors Enabling Fully Disposable Active Microfluidics,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 6, no. 1, p. 2000769, Jan. 2021.

Chapitre 4. Impact des étapes de gravure sur les micro-actionneurs intégrés

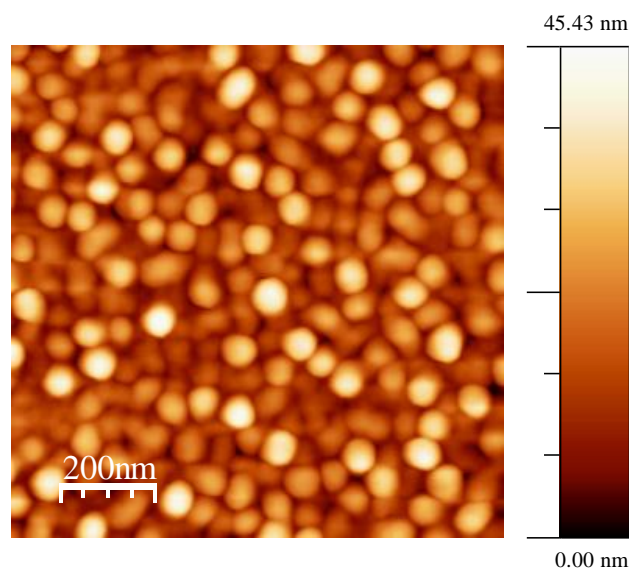


Table des matières

1	Introduction	155
2	Gravure de l'actionneur	156
2.1	Résumé des précédents travaux de gravure des actionneurs	157
2.2	Gravure des actionneurs à base de PEDOT:PSS	159
2.2.1	Vitesse de gravure de l'actionneur en fonction des proportions en O_2/CF_4	159
2.2.2	Vitesse de gravure du PEDOT:PSS en fonction de la présence en POE	160
2.2.3	Gravure d'un actionneur tout-solide	162
2.3	Synthèse sur la gravure de l'actionneur	163
3	Effet des étapes de gravure dans l'intégration des actionneurs	164
3.1	Présentation globale de l'état de surface des actionneurs suite à leur l'intégration	164
3.2	Effets de la gravure RIE	165
3.2.1	Résidus en surface du silicium après la RIE	166
3.2.2	Impact des résidus de gravure RIE sur la suite du procédé	175
3.2.3	Résidus sur les flancs des actionneurs	176
3.2.4	Synthèse des effets de la gravure par RIE	181
3.3	Effets de la gravure IBE	181
3.3.1	Synthèse des effets des gravures IBE	188
3.4	Effets de la gravure finale de la plaquette du silicium	189
3.4.1	Synthèse des effets de la gravure au XeF_2	192
4	Procédé de découpe laser	193
4.1	Application du procédé par découpe laser	194
5	Conclusion	196

1 Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, des techniques de micro-fabrication ont été utilisées et adaptées pour le micro-dimensionnement d'actionneurs à base de PCE.

Les procédés de micro-fabrication qui ont permis de réaliser les micro-capteurs multicanaux (MCM) et les micromanipulateurs ont été développés avec succès grâce à la forte utilisation de la photolithographie et de la gravure sèche. Dans ce chapitre nous avons cherché à observer, au plus près, les effets induits à chacune des étapes. En effet, chaque étape de micro-fabrication peut avoir un impact sur les matériaux présents sur la plaquette de silicium. Ce qui va nous intéresser plus particulièrement dans ce chapitre seront les potentiels détériorations physicochimiques sur les micro-transducteurs intégrés. Ces observations pourront mettre en perspective les résultats des mesures électromécaniques de ces micro-transducteurs intégrés discutés dans le chapitre 5.

Après la fabrication de l'actionneur, 5 étapes de photolithographie de la SU-8 sont réalisées¹⁶. Les impacts potentiels sur les micro-transducteurs sont dans ce cas de deux ordres : a) le développeur s'introduit dans le matériau et b) la multiplication des recuits en pré et post insolation (10 au total) modifie la structure des polymères. Cependant, les temps de développement sont réalisés au minimum de temps nécessaire, et les recuits sont réalisés par palier de température pour ne pas créer de contrainte dans les différentes couches. Ces aspects ne sont pas traités dans ce chapitre, car il n'y a pas d'effets constatés sur la surface des actionneurs. Nous verrons néanmoins que la SU-8 et les plasmas de gravure, que nous avons utilisés, produisent des interactions indésirables.

Par ailleurs, parmi les procédés de micro-fabrication, les étapes de gravures sont bien connues comme pouvant potentiellement produire des résidus de gravure qui parfois peuvent avoir du mal à être évacués au pompage. Dans notre cas différentes étapes de gravure sèche ont été utilisées :

- la RIE pour graver simultanément l'actionneur et la SU-8 servant de masque,
- l'IBE pour graver l'or servant de masque de fin d'attaque et pour former les électrodes supérieures,
- la gravure en phase vapeur au XeF₂ pour graver la plaquette de Si et libérer les prototypes.

Nous verrons que chacune de ces étapes de gravure n'est pas à impact nul. La résolution des problèmes observés ou des solutions alternatives seront, dans certains cas, proposées. Avant d'aborder les conséquences que peuvent avoir les différentes étapes de gravure post fabrication des micro-actionneurs à base PEDOT:PSS, ce chapitre présentera dans un premier temps, l'étude de la vitesse de gravure du micro-transducteur en RIE.

¹⁶ Les étapes de micro-fabrication avant la réalisation du micro-transducteur n'ont pas présenté de défauts susceptibles de l'endommager.

2 Gravure de l'actionneur

La gravure plasma des polymères a été décrite depuis plusieurs dizaines d'années [1]. Le mélange de gaz fluorés et de dioxygène est l'un des plus utilisés pour la gravure des polymères [2][3].

Lors du procédé de fabrication des micro-actionneurs, présenté en chapitre 3, la technique RIE a été utilisée pour structurer les actionneurs. Les micro-actionneurs ont été protégés localement par un masque de résine SU-8 combiné à une couche mince d'or. L'actionneur non protégé a ensuite été gravé par un plasma O_2/CF_4 (90/10) à 300 W et 200 mTorr (Figure 119). Sauf précision contraire, les paramètres plasma RIE sont ceux indiqués ici.

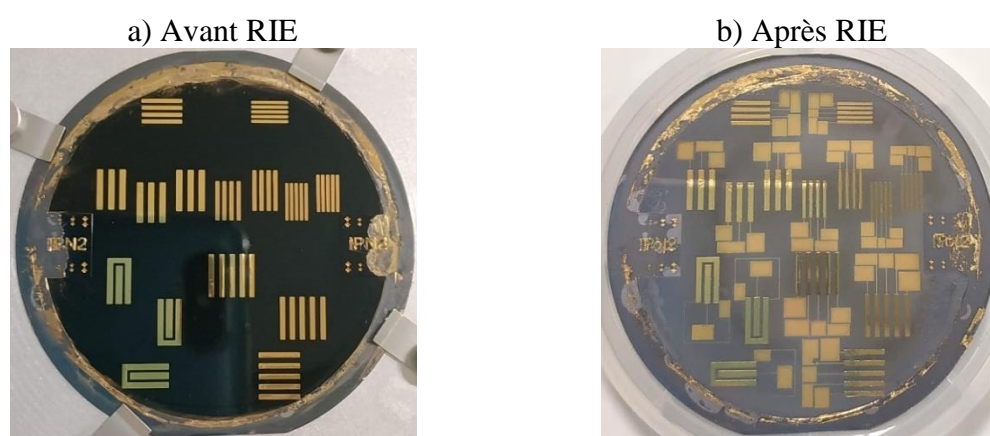


Figure 119: Photos d'un échantillon a) avant gravure RIE: l'actionneur est protégé localement par de l'or et de la SU-8 comme masque ; b) après gravure RIE : l'actionneur non protégé a totalement été gravé par un plasma O_2/CF_4 (90/10), 300 W, 200 mTorr.

Des travaux ont préalablement été réalisés sur la gravure RIE d'actionneurs à base de PCE [4]–[6], dont les plus importants sont ceux d'A. Khaldi [4]. Il avait notamment déterminé un optimum de gravure des actionneurs pour un plasma O_2/CF_4 90/10 (300 W, 200 mTorr) pour un tricouche PEDOT/**PTHF-POE**/PEDOT. Le Tableau 12 compare les vitesses de gravure des actionneurs des précédents travaux de recherche sur le sujet.

Tableau 12: Résultats des travaux, issus de la collaboration IEMN/LPPI, sur la gravure des actionneurs tricouches à base de PCE à partir d'un plasma RIE O_2/CF_4 (90/10, 300 W 200 mTorr). Ces résultats concernent la gravure de l'épaisseur totale du tricouche.

	A. Khaldi [4]	A. Maziz [5]	L. Seurre ¹⁷
Actionneurs (PCE/ PSE)	PEDOT/ PTHF-POE	PEDOT/ NBR-POE	PEDOT:PSS-POE/ NBR-POE
épaisseur (μm)	12	14	25
Masque	SPR 220 7.0	SPR 220 7.0	SU-8 + Au
Temps pour graver la totalité de l'actionneur (min)	8	14	35
Vitesse pour graver la totalité de l'actionneur ($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)	1,5	0,9	0,71

Ce Tableau 12 montre que les tricouches envisagés ces dernières années ont évolué du PEDOT/PTHF-POE/PEDOT vers le PEDOT:PSS-POE/NBR-POE/ PEDOT:PSS-POE. Au final, deux types de PCE et de PSE respectivement sont à prendre en compte. Ce tableau

¹⁷ Cf. chapitre 3.

donne une information sur les épaisseurs, les temps de gravure et la vitesse de gravure pour graver la totalité des tricouches. Pour résumer, l'épaisseur globale des actionneurs a été augmentée, afin d'obtenir plus de force d'actionnement. Si le PCE a évolué du PEDOT vers le PEDOT:PSS-POE c'est en raison de sa plus grande simplicité de fabrication conduisant à l'amélioration de la robustesse du procédé, voir les travaux de thèse de K. Rohtlaid [6]. Pour un actionneur identique à celui présenté dans ces travaux, elle avait obtenu une vitesse de gravure de $0,65 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La différence avec la vitesse de gravure que nous avons obtenue ($0,71 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) est due à l'appareil de gravure, qui est le même, mais dont les résultats peuvent varier sensiblement suite à une maintenance par exemple. Par ailleurs les conductivités électroniques obtenues sont améliorées par l'ajout de POE au PEDOT:PSS [6]. Les mécanismes qui régissent les vitesses de gravure de ces tricouches ont fait l'objet d'analyses dans les travaux de A Khaldi et A. Maziz pour des tricouches réalisés à partir de PEDOT. Nous allons ici proposer une analyse complémentaire prenant en compte le PEDOT:PSS comme PCE et montrer pour la première fois les effets de la modification du pourcentage de POE dans la couche sur les vitesses de gravure.

Cette partie a pour but donc d'apporter des résultats nouveaux et complémentaires sur l'étude de la gravure des actionneurs à base de PCE.

2.1 Résumé des précédents travaux de gravure des actionneurs

Comme indiqué précédemment c'est A. Khaldi [4] qui a initié les travaux de gravure plasma. Il a montré qu'un optimum de gravure des actionneurs tricouches PEDOT/PTHF-POE et PEDOT/NBR-POE, qui n'a été gravé que sur quelques minutes, est obtenu pour un plasma aux gaz O_2/CF_4 90/10, à 300 W et 200 mTorr. La vitesse de gravure de ce dernier actionneur n'apparaît pas dans le Tableau 12 car il s'agit d'un point extrait d'une étude de gravure réalisée sur un temps court, et non de la gravure de la totalité d'un actionneur. Un masque de résine positive (SPR 220) avait été utilisé pour protéger les structures des actionneurs et obtenir des flancs de gravure verticaux. La sélectivité, qui est la vitesse de gravure du matériau par rapport à la vitesse de gravure du masque, avait alors été mesurée. Celle-ci doit être la plus élevée possible car le but est de dégrader totalement l'actionneur en gravant le moins possible la couche protectrice. Dans notre cas la sélectivité vis-à-vis de la résine SU-8 a été abordée dans le chapitre 3. Les résultats de gravure d'A. Khaldi sont présentés Figure 120.

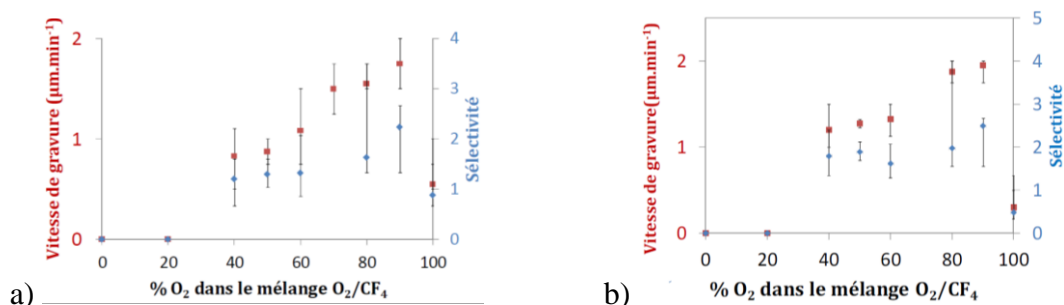


Figure 120: Vitesses de gravure des actionneurs a) PEDOT/NBR-POE, et b) PEDOT/PTHF-POE en fonction de la composition du mélange de gaz O_2/CF_4 , à 300 W et 200 mTorr [4]. Temps de gravure de 4 min.

Comme le montre la Figure 120, une concentration seuil d'oxygène dans le plasma est nécessaire pour que la gravure puisse se produire [4]. En dessous de 20 % d' O_2 , la gravure n'est pas possible car le fluor contamine la surface du matériau et la passive. Au-delà de 20 % d' O_2 , la concentration seuil est dépassée et la vitesse de gravure augmente

proportionnellement avec le taux d'oxygène dans le plasma. Une complémentarité entre les espèces actives se produit à 90 % d'O₂ dans le plasma. Le rôle majeur du fluor dans le plasma est l'augmentation de la densité des atomes libres d'oxygène par la favorisation de la dissociation des molécules de dioxygène. Au-delà de 90 % d'O₂, une chute de la vitesse de gravure est observée, car la densité des radicaux oxygénés est impactée par la disparition du fluor dans le plasma. Les meilleures proportions en gaz ont donc été déterminées à 90/10 d'O₂/CF₄, pour lesquelles des vitesses de gravure de 1,95 et 1,75 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été obtenues pour la gravure du PEDOT/PTHF-POE et PEDOT/NBR-POE respectivement. Cependant ces valeurs ont été obtenues sur des durées courtes de gravure : 4 min. La vitesse de gravure n'étant pas linéaire avec le temps [4], ces valeurs diffèrent donc des valeurs indiquées dans le Tableau 12, où il s'agit des vitesses pour graver la totalité d'un actionneur.

Un point remarquable du travail d'A. Khaldi a été de démontrer la possibilité de graver un polymère conjugué, comme le PEDOT, ou un polymère saturé, comme le PTHF, insensibles au plasma d'O₂/CF₄. En effet, lorsque le PEDOT est à proximité d'une matrice NBR-POE, mélangé avec du POE ou que le PTHF est préparé avec du POE, les sensibilités au plasma du PEDOT et du PTHF sont modifiées (Tableau 13). Il a montré qu'une haute concentration en radicaux oxygénés $\ddot{\text{O}}$ est nécessaire pour faciliter la gravure du PEDOT, et que la dégradation du POE présent à proximité dans la couche centrale, ou au sein même du matériau, et dont la structure est riche en oxygène, permettait la formation de radicaux hydroxyle OH^{*}, activant la dégradation du PEDOT et du PTHF par la rupture des liaisons π . Ainsi, la présence d'atomes d'oxygène au sein des structures de polymères tels que PEDOT et PTHF permet d'activer la gravure, par un phénomène dit « d'auto-gravure ». Ce phénomène a également été observé par la suite par A. Maziz pour la gravure d'un actionneur PEDOT/NBR-POE, avec une vitesse de gravure de 0,9 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ pour un temps de gravure de 5 min, avec des paramètres de gravure identiques (Tableau 13).

Tableau 13: Vitesses de gravure, sur des temps courts (4 – 5 min), de polymères participant à la fabrication des tricouches avec le plasma optimisé O₂/CF₄ (90/10) à 300 W et 200 mTorr. (N.M : non mesurable)

	A. Khaldi [4]	A. Maziz [5]
	Vitesse de gravure ($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)	
	Gravure de 4 min	Gravure de 5 min
POE	1	1
NBR	0,5	0,5
PEDOT	N.M	N.M
RIP ¹⁸ NBR-POE (50-50)	0,5	0,4
PEDOT/NBR-POE	1,75	0,9

A. Maziz a également étudié la vitesse de gravure du PEDOT avec des taux de POE variant de 10 à 30 %, en plasma O₂/CF₄ [5]. Pour un temps de gravure de 1 min du film, il a obtenu des vitesses de gravure allant de 0,47 à 0,9 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ pour des taux de POE de 10 et 30 % respectivement. L'auteur a ainsi démontré 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.

¹⁸ Les deux réseaux NBR et POE sont réticulés l'un dans l'autre, contrairement à nos actionneurs où le NBR n'est pas réticulé.

2.2 Gravure des actionneurs à base de PEDOT:PSS

Depuis quelques années, avec les travaux de K. Rohtlaid et ceux présentés dans ce manuscrit, les actionneurs sont réalisés en utilisant non plus le PEDOT mais du PEDOT:PSS comme polymère conducteur. Il apparaissait donc nécessaire de vérifier si la présence de cette nouvelle couche pouvait faire évoluer les résultats préalablement obtenus pour la gravure. Cette partie présente donc l'étude de la vitesse de gravure en fonction des proportions en O_2/CF_4 des actionneurs à base de PEDOT:PSS et en fonction de la quantité de POE contenue dans le PEDOT:PSS.

2.2.1 Vitesse de gravure de l'actionneur en fonction des proportions en O_2/CF_4

L'étude sur les actionneurs PEDOT:PSS-(40 %)POE/NBR-POE a été menée dans l'équipement de gravure utilisé pour les travaux précédents d'A. Khaldi, d'A. Maziz et de K. Rohtlaid. Dans cette section, la vitesse de gravure est étudiée en fonction des proportions en gaz.

Un actionneur fabriqué sur une lame de verre est gravé pendant 10 min pour différents ratios O_2/CF_4 en protégeant la partie que l'on souhaite ne pas graver à l'aide d'une seconde lame de verre. Plusieurs mesures (six) d'épaisseur entre les zones non gravées et celles gravées sont réalisées. Le procédé est répété pour chaque proportion de gaz du plasma.

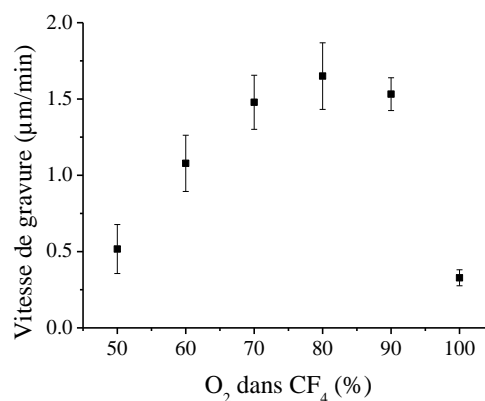


Figure 121: Etude de la vitesse de gravure RIE d'un actionneur composé de PEDOT:PSS-POE/NBR-POE en fonction des proportions de O_2 dans le CF_4 dans le plasma, à 300 W et 200 mTorr.

On peut observer Figure 121, que les plus hautes vitesses de gravure sont obtenues à des proportions O_2/CF_4 de 70/30 ($1,48 \pm 0,18 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$), 80/20 ($1,65 \pm 0,22 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) et 90/10 ($1,53 \pm 0,11 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). Ces vitesses de gravure sont similaires à celles obtenues par A. Khaldi en 2012 (Figure 120a). La légère diminution pourrait être dû à la présence de la nouvelle couche de PEDOT:PSS. Cependant, lors de la réalisation de notre propre étude de gravure nous avons constaté, que suite à une maintenance de l'équipement de gravure, des modifications sensibles des vitesses de gravure pouvaient apparaître. Ces différences de vitesses de gravure peuvent alors être dues à l'évolution du bâti de gravure au cours des années. Par contre, l'évolution de la vitesse de gravure avec le pourcentage d' O_2 dans le plasma est sensiblement identique à celle observée par A. Khaldi (Figure 120), avec une augmentation de la vitesse de gravure alors que le pourcentage de CF_4 diminue et une chute de la vitesse de gravure est aussi observable pour un plasma O_2 pur.

Le plasma O_2/CF_4 (90/10) est choisi pour la suite de l'étude, afin de limiter la présence de fluor dans le plasma, qui pourrait interagir par la suite avec en particulier la résine SU-8 et le silicium.

2.2.2 Vitesse de gravure du PEDOT:PSS en fonction de la présence en POE

Certains auteurs ont montré la possibilité de graver le PEDOT:PSS, notamment par l'utilisation d'un plasma oxygène [7]–[10]. Charlot *et al.* [11] ont gravé des couches de PEDOT:PSS par ICP-RIE¹⁹, avec trois gaz différents : l'argon, l'oxygène et le trifluorométhane. L'équipement de gravure délivre des impulsions de 800 W à 2 MHz dans le générateur ICP et jusqu'à 150 W de RF (radio frequency) 13,56 MHz. Les débits de gaz ont été fixés à 100 sccm, avec une pression de 10 mTorr. Pour chaque cas, les puissances d'entrée RF et ICP ont été légèrement différentes, ce qui ne permet pas de comparer directement les vitesses de gravure, mais donne une indication sur l'efficacité du mécanisme de gravure. L'équipe a obtenu une vitesse de gravure de 0,02 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ à 100 W pour un gaz d'argon. Pour un gaz d'oxygène, la vitesse de gravure a diminué tout au long du processus de 0,4 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (les premières minutes) à 0,07 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (après 8 – 10 min de gravure). Enfin, pour un gaz de trifluorométhane (CHF_3), la vitesse de gravure a été de 0,14 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, en étant plutôt constante. Ils montrent ainsi qu'un gaz à base de fluor offre des vitesses de gravure stables, contrairement au plasma d'oxygène où les vitesses de gravure diminuent avec le temps. La gravure du PEDOT:PSS par le mélange des deux gaz a été mesurée en RIE par A. Khaldi [4], qui a obtenu une vitesse de gravure de 0,5 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ aux proportions 90/10 de O_2/CF_4 (300 W, 200 mTorr). La gravure de ce PCE a également été réalisée par RIE avec un autre gaz, l'hélium : Raut *et al.* [12] ont obtenu une vitesse de gravure de 0,015 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ à 25 W, 200 mTorr et un débit de gaz de 50 sccm¹. Le mélange de gaz oxygéné et fluoré dans le plasma semble donc être la meilleure méthode pour graver le PEDOT:PSS.

A. Khaldi et A. Maziz ont montré la possibilité de graver des polymères insensibles au plasma O_2/CF_4 par un phénomène d'auto-gravure, expliqué en 2.1, en ajoutant au sein de la structure, un polymère pouvant libérer des espèces actives dans la scission des chaînes de polymère [4]. Cependant, jusqu'à présent la proportion de cet ajout de POE n'a pas été prise en compte. La question qui se pose alors est : est-ce qu'en ajustant la quantité de POE, et donc la source de génération d'espèces actives dégradant le polymère, une vitesse de gravure accordable est possible ?

Pour répondre à cette question, des échantillons de PEDOT:PSS d'une part, et de NBR d'autre part, ont été préparés sur des plaques de verre avec différents pourcentages de POE (0 à 50 %). Les échantillons sont ensuite gravés, pendant 2 min, de la même manière que pour les actionneurs, dans un plasma RIE O_2/CF_4 90/10 à 300 W et 200 mTorr. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 122).

¹⁹ L'ICP-RIE est un équipement de gravure RIE équipé d'une source plasma inductive, qui génère un plasma de haute densité due au couplage inductif entre l'antenne RF (radio frequency) et le plasma. La différence entre une ICP-RIE et une RIE est la séparation de la source ICP RF et de la cathode qui génère un DC bias (valeur autour de laquelle une sinusoïde fluctue) et attire les ions sur le wafer. Ainsi, il est possible de découpler le courant et l'énergie des ions qui arrivent sur le substrat.

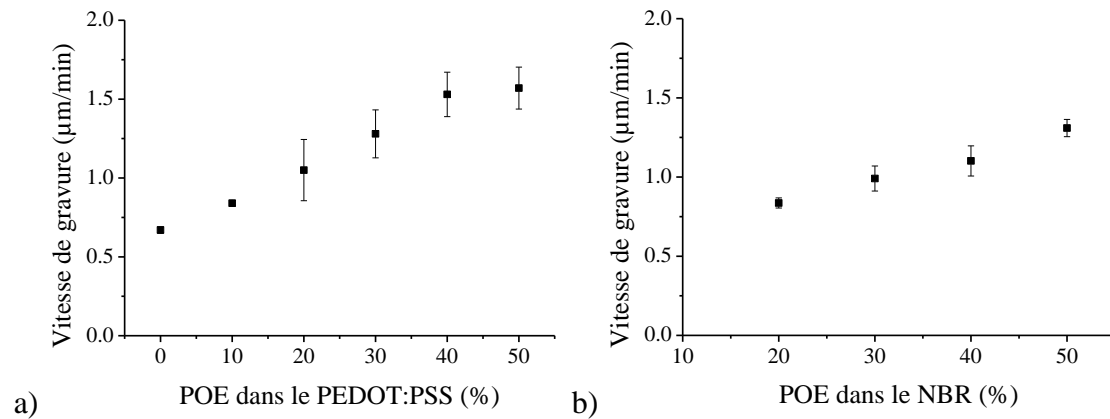


Figure 122: Étude de la vitesse de gravure en fonction de la quantité en % POE a) dans le PEDOT:PSS et b) dans le NBR, par un plasma O_2/CF_4 (90/10), à 300 W et 200 mTorr.

La Figure 122 montre que la vitesse de gravure augmente avec la quantité de POE dans le PEDOT:PSS, tout comme dans le NBR.

Étude sur le PEDOT:PSS, Figure 122a : On peut observer que le PEDOT:PSS seul est gravé à une vitesse de $0.67 \pm 0.02 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, alors que la vitesse de gravure du PEDOT seul n'avait pas été mesurable dans l'étude d'A. Khaldi (Tableau 13). Ceci pourrait s'expliquer par la présence du PSS qui apporte des atomes d'oxygène à la structure, par le groupement sulfonate (SO_3^-), et permettrait ainsi une « auto-gravure » du PCE en libérant des radicaux oxygénés, comme le fait le POE. De plus, cette vitesse de gravure du PEDOT:PSS est doublée quand 40 % de POE sont ajoutés. L'étude n'a pas été réalisée au-delà de 50 %, en raison de l'apparition de séparations de phase. Ce phénomène pourrait être la cause de la stagnation de la vitesse de gravure qui semble être observée entre 40 % et 50 % de présence de POE dans le PEDOT:PSS.

Étude sur le NBR, Figure 122b : tout comme pour le PEDOT:PSS, la vitesse de gravure du NBR augmente avec la quantité de POE présente. Le NBR seul n'a pu être préparé pour cette étude, la solution étant trop visqueuse après évaporation du solvant. Cependant, l'étude d'A. Khaldi a montré que la vitesse de gravure du NBR/PEDOT (sans POE) n'était pas mesurable [13]. Une vitesse de gravure de $1.31 \pm 0.05 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ a été atteinte pour le NBR-POE (50-50). Cette vitesse est supérieure (augmentation de 162 %) à celle mesurée par A. Khaldi et A. Maziz (Tableau 13). Cette différence est due à la structure du réseau lors de sa synthèse : le réseau NBR-POE de A. Khaldi et A. Maziz est un réseau RIP, c'est-à-dire que le réseau de NBR est réticulé dans le réseau de POE, tandis que dans notre étude il s'agit d'un semi-RIP : le NBR n'est pas réticulé dans le réseau POE. Un réseau où le NBR n'est pas réticulé permettrait de casser plus facilement les chaînes de polymères.

Cette expérience est en accord avec la théorie d'A. Khaldi (cf. 2.1). L'ajout du POE, dans un réseau de polymères, permet d'augmenter la vitesse de gravure des polymères par la génération de radicaux oxygénés au sein même du matériau. De plus, cette vitesse augmente avec la quantité de POE dans le réseau. En augmentant la quantité de POE, d'une part les propriétés mécaniques du semi-RIP sont affaiblies car la quantité de NBR est diminuée, et d'autre part, la production de radicaux oxygénés est augmentée avec le POE ce qui facilite la scission des chaînes du NBR.

Cette étude serait à compléter par la gravure d'autres polymères, comme le PDMS, un polymère saturé. Garra *et al.* [14] ont montré la difficulté, bien que possible, à graver le PDMS par RIE. Le PDMS est un polymère à base de silicium, qui contient des liaisons

siloxanes (Si-O-Si), constituant le squelette des chaînes du polymère, et qui ne sont pas facile à briser par un plasma oxygène. Cependant, ils ont montré que l'ajout d'oxygène au CF₄ permet de graver le PDMS. L'équipe a optimisé le taux de gravure de ce polymère à 0,33 μm.min⁻¹ en ajoutant 25 % d'O₂ dans le CF₄, à 270 W et 47 mTorr. Les auteurs expliquent l'amélioration du taux de gravure quand de l'O₂ est ajouté à du CF₄ par deux phénomènes : (1) l'addition d'O₂ permet d'augmenter la quantité d'atomes de fluor réactifs dans le plasma, et (2) le PDMS est un polymère à base de silicium, qui contient du carbone et de l'hydrogène sous forme de groupes méthyle (CH₃) qui apparaissent périodiquement le long des chaînes de polymères. Il est possible que ces groupes méthyles soient plus facilement éliminés lorsque de l'oxygène est ajouté au plasma, ce qui augmente le taux d'attaque global de la structure PDMS.

O'Brien *et al.* [15] ont montré que l'ajout de POE (jusqu'à 1,5 %) à la structure était possible et qu'elle permet d'augmenter l'hydrophilie du PDMS durablement à l'air (mesurée jusqu'à 30 jours). Il serait alors intéressant de voir si l'ajout de POE permet d'améliorer aussi la vitesse de gravure du PDMS.

2.2.3 Gravure d'un actionneur tout-solide

Dans le cadre du projet MicroTIP, les travaux de F. Braz Ribeiro [16] ont montré qu'il était possible d'utiliser des actionneurs tout-solides, où les ions seraient déjà intégrés à la structure tricouche. Ses travaux ont conduit à la fabrication d'actionneurs tout-solides composés, pour les couches de PCE, de PEDOT:PSS-LiTFSI, et pour la membrane centrale, de POE et d'un polymère liquide ionique dérivé de la poly(épichlorohydrine-co-oxyde d'éthylène) [16], dont les structures sont présentées en Figure 123. Le LiTFSI étant un sel, il permet un apport d'ions sous forme solide.

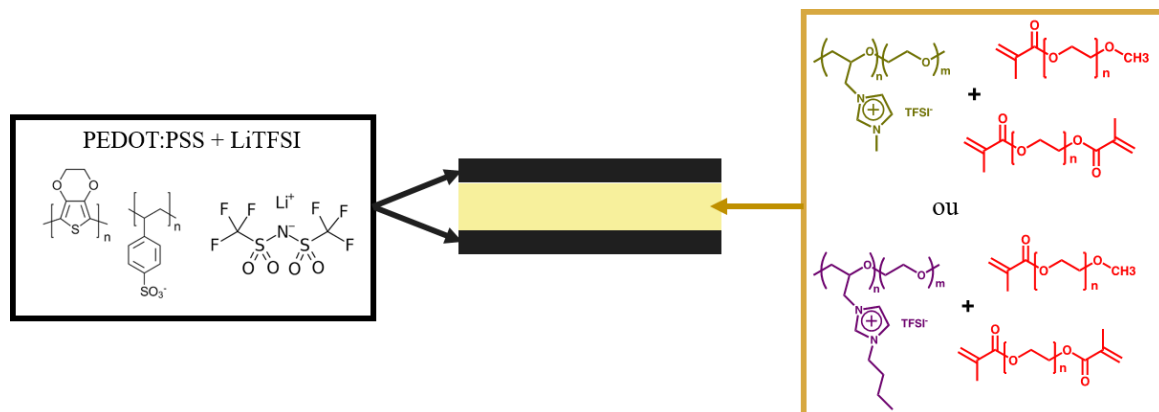


Figure 123: Structure des actionneurs tout-solide de F. Braz Ribeiro. Les couches de PCE sont composées de PEDOT:PSS-LiTFSI. La membrane centrale est composée de POE et d'un polymère liquide ionique dérivé de la poly(épichlorohydrine-co-oxyde d'éthylène).

La vitesse de gravure de ces actionneurs en RIE sous plasma O₂/CF₄ (90/10), sous les mêmes conditions que nos actionneurs, est mesurée à 0,27 μm.min⁻¹. La couche de PCE ne contenant pas de POE, la vitesse de gravure de ce dernier est donné par la Figure 122a (0,67 μm.min⁻¹). Ce n'est donc pas ce matériau qui limite la vitesse de gravure globale de l'actionneur. La présence de LiTFSI dans le PCE pourrait expliquer la faible vitesse de gravure. En effet, il a été montré qu'une trop grande quantité de fluor dans le plasma diminue la vitesse de gravure (2.1). La structure de ces nouveaux actionneurs contenant déjà du fluor par la présence de TFSI dans le polymère conducteur et dans la matrice centrale, la concentration en fluor dans le plasma est automatiquement augmentée par les produits de réaction extraits de l'actionneur,

provoquant une diminution de la vitesse de gravure. L'issue serait de travailler en oxygène pur, sans certitude que le taux de fluor dans le plasma continue à rester à un niveau trop important. D'autres gaz pourraient aussi être envisagés. Nous avons choisi, comme nous le verrons par la suite, de nous réorienter vers l'utilisation de la découpe laser pour la mise en forme des actionneurs et cela pour différentes raisons qui seront explicitées dans le paragraphe 4.

2.3 Synthèse sur la gravure de l'actionneur

Lors de cette étude de la gravure des actionneurs à base de PEDOT:PSS, les proportions en gaz et l'effet de la concentration en POE dans le NBR et le PEDOT:PSS ont été étudiés.

Le comportement de la courbe des vitesses de gravure en fonction des proportions en gaz est similaire à celui obtenu par A. Khaldi. Ceci est en accord avec sa théorie qu'il y a une concentration seuil d'oxygène pour que la gravure puisse se produire. Une faible présence de fluor dans le plasma permet d'augmenter la densité des radicaux oxygénés dans le plasma. Ces résultats ont confirmé le choix du plasma O_2/CF_4 90/10 (300 W, 200 mTorr) pour la gravure de nos actionneurs PEDOT:PSS-POE/NBR-POE.

Ces conditions plasma ont ensuite été utilisées pour l'étude de la gravure du PEDOT:PSS en fonction de différentes proportions en POE. Les résultats ont montré que la présence de POE permet d'augmenter la vitesse de gravure. Ceci confirme encore une fois la théorie d'auto-gravure du polymère proposée par A. Khaldi initialement sur un seul pourcentage de POE. La présence de POE au sein du PEDOT:PSS engendre la libération de radicaux oxygénés lors de la gravure, ce qui permet de graver le polymère de « l'intérieur ». Cette expérience a aussi été menée sur le NBR, où il a été observé que la vitesse de gravure augmente également avec la quantité de POE présente. Ainsi, la présence de POE permet d'augmenter les vitesses de gravure des polymères insensibles ou peu sensibles au plasma O_2/CF_4 .

Pour finir, une étude de la gravure d'une nouvelle génération d'actionneur tout solide a été menée et a montré que le plasma O_2/CF_4 n'était pas adapté pour graver ce nouveau matériau avec des vitesses de gravure acceptables : l'utilisation de la découpe laser, pour la mise en forme, s'avère dans ce cas une solution plus adaptée. Cette méthode sera présentée ultérieurement.

Lors de ce travail d'intégration des micro-actionneurs au sein d'une structure souple avec électrodes d'or, nous avons souhaité voir à chaque étape de gravure si des améliorations pouvaient être réalisées sur nos choix technologiques de micro-fabrication. Lors des phases de gravure, qui sont considérées comme les plus impactantes, nous avons recherché à identifier si le procédé induisait des défauts physiques pouvant avoir un impact sur les résultats des mesures électromécaniques.

3 Effet des étapes de gravure dans l'intégration des actionneurs

Durant le procédé de fabrication, présenté dans le chapitre 2, des résidus ont pu être observés après les étapes de gravure, qui ont notamment pu être gênants et dû être éliminés pour la fabrication des prototypes. Dans cette partie, les défauts induits après les différentes étapes de gravure seront examinés en détail. Ces analyses sont réalisées sur les MCM, fabriqués selon le procédé décrit Chapitre 3. Afin de simplifier les écritures nous noterons PEDOT:PSS par la suite pour une couche de PEDOT:PSS contenant 40 % de PEO.

3.1 Présentation globale de l'état de surface des actionneurs suite à leur l'intégration

Avant de regarder précisément les effets de chaque étape de gravure, une vue globale des actionneurs intégrés pour la réalisation des micro-capteurs est présentée ici.

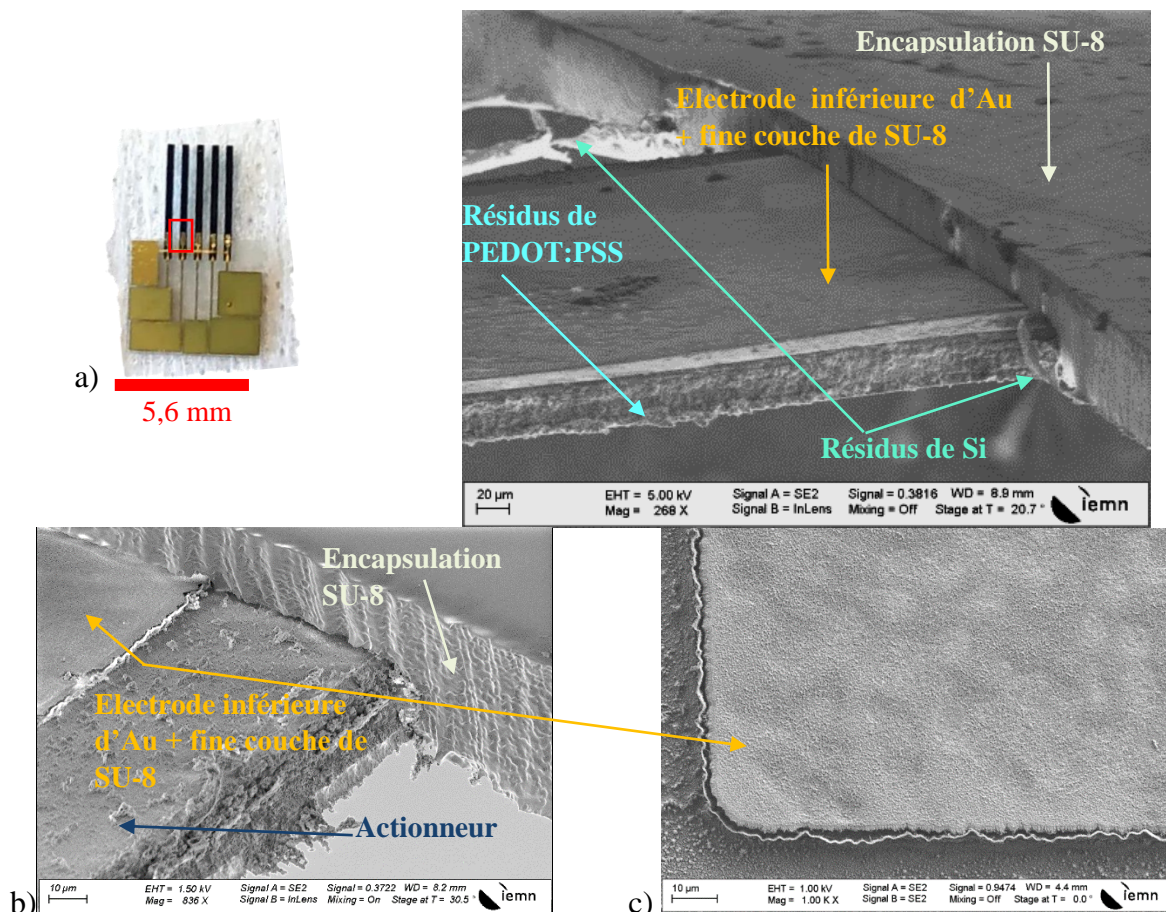


Figure 124: Images MEB d'un actionneur intégré, face du procédé de fabrication, de la zone encadrée en rouge du prototype de micro-capteurs. a) Vue d'une poutre encastree dans la SU-8 d'encapsulation. b) Agrandissement d'une zone d'encapsulation. c) Vue de dessus de la SU-8 protégeant l'électrode inférieure d'or.

L'image MEB Figure 124a montre une poutre d'un prototype encapsulée dans la SU-8, où l'électrode inférieure d'or protégée par la SU-8 est également visible. Différents résidus peuvent être observés : ceux situés au niveau inférieur de l'actionneur (flèche bleue, Figure

124a), pouvant provenir de l'actionneur et/ou de la plaquette de Si, et ceux situés au niveau inférieur de la SU-8 d'encapsulation (flèches vertes, Figure 124a), provenant de la plaquette de Si lors de sa gravure. La Figure 124b montre un agrandissement de la zone d'encapsulation de l'actionneur. On peut observer que le flanc de l'encapsulation de SU-8 est ondulé (Figure 124b). Cet effet est dû à l'utilisation de masques de photolithographie en plastique : les masques utilisés ont été fabriqués sur des films transparents par impression jet d'encre, qui ont donc une moins bonne résolution que des masques fabriqués en chrome par écriture électronique directe. On observe également des résidus sur la surface de l'actionneur, qui peuvent être du redépôt de l'actionneur lors sa gravure et/ou des résidus d'or. La Figure 124c montre la surface de l'électrode inférieure d'or protégée par de la SU-8, déposée sur l'actionneur. On peut remarquer que la surface de la SU-8 présente des creux, pouvant être dus aux impacts des atomes d'argon lors de la gravure IBE de l'or des électrodes inférieures. Il est également possible que ces creux soient simplement dus à l'état de surface du PEDOT:PSS, reproduit par l'or qui a été évaporé par-dessus.

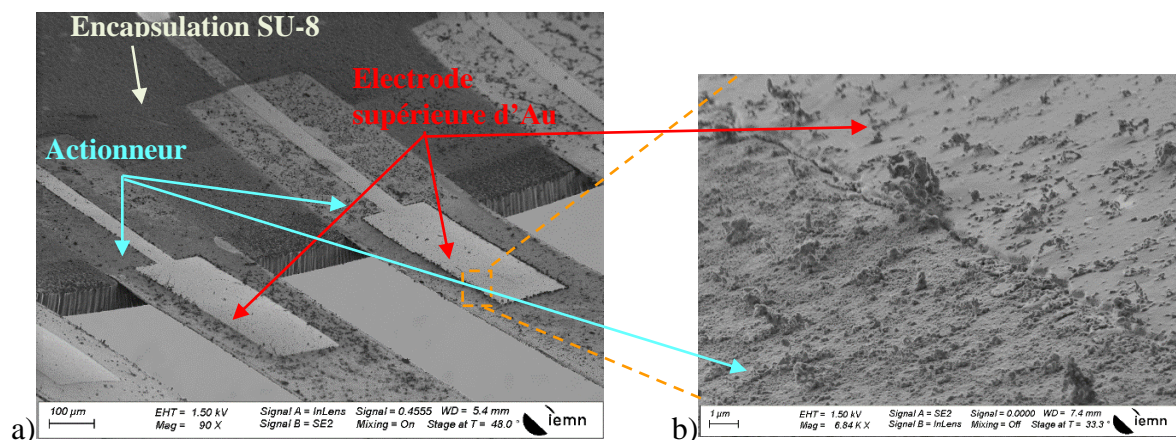


Figure 125: Images MEB d'actionneurs intégrés, d'un prototype de micro-capteurs, face qui était en contact avec la plaquette de Si. a) Vue d'ensemble (barre d'échelle 100 µm) ; b) Agrandissement (cadre orange) de l'actionneur et de l'électrode supérieure (barre d'échelle 1 µm).

La Figure 125 présente la face du prototype qui était en contact avec la plaquette de Si. Sur cette face, les actionneurs n'ont donc « subi » qu'une étape du procédé de fabrication : la gravure en phase vapeur au XeF₂ de la plaquette. On observe sur la surface de l'actionneur et de la fine couche d'or (500 nm) des résidus, qui doivent provenir de la plaquette de Si après sa gravure.

Différents défauts (résidus, impacts) sont observés, pouvant être dus aux différentes étapes de gravure. Les effets de chaque étape de gravure sont présentés dans les parties suivantes.

3.2 Effets de la gravure RIE

Dans l'intégration des actionneurs, la gravure RIE O₂/CF₄ (90/10), est utilisée afin de les micro-structurer (cf. chapitre 3, étape 6 dans le procédé). Deux types d'effets liés à cette gravure ont été identifiés et seront présentés ici :

- Des résidus de gravure observés juste après l'étape de gravure RIE (étape 6) à la surface du silicium, là où en principe tout l'actionneur a été gravé, et sur la surface de l'or se trouvant sur les actionneurs. Nous rappelons ici que dans cette phase de gravure les poutres d'actionneur sont protégées par un masque physique composé d'une couche d'or de 0,5 µm et d'une couche de SU-8 de 24 µm. Cette dernière couche

disparaît au bout de 12 min tandis que la durée de la gravure totale de l'actionneur est de 35 min. Donc la couche d'or, insensible au plasma O_2/CF_4 , protège l'actionneur mais est aussi une surface, sur laquelle du redépôt peut se faire.

- Des résidus de gravure observés sur le flanc des micro-actionneurs par MEB-EDX, et cela une fois que toute l'intégration est faite. Ce point signifie que potentiellement ces résidus peuvent provenir de l'étape de gravure RIE mais aussi de toutes les autres étapes qui suivent, soit de l'étape 7 à l'étape 9 du procédé de fabrication des MCM. Ces étapes incluent des gravures IBE de l'or et des photolithographies de résine SU-8.

3.2.1 Résidus en surface du silicium après la RIE

Des résidus ont été observés sur la surface de l'or protégeant l'actionneur, ainsi que sur le reste de la plaquette de Si (Figure 126a&b). Dans la situation présentée Figure 126, l'actionneur vient d'être gravé par RIE, ainsi que la totalité de la couche de résine SU-8, protégeant les microstructures recouvertes aussi localement d'une couche d'or, utilisée comme ultime barrière de fin d'attaque. Les Figure 126a&b montrent un tapisserie assez complet de la surface du silicium et de l'or sous forme d'îlots de résidus assez serrés les uns des autres. La forme de ces résidus est floconneuse et ils se dressent, semble-t-il, à la surface du silicium ou de l'or (Figure 126b). Ils ont été analysés en EDX uniquement sur le silicium et non pas sur le haut de l'actionneur recouvert d'or car, entre autres, en EDX les pics de soufre et d'or se chevauchent. Le spectre EDX et la cartographie montrent la présence, là où sont positionnés les résidus, de soufre (Figure 126c), de sodium (Figure 126d), et de fluor (Figure 126e), tandis que les pics de l'or (à 9,712 et 2,12 keV) sont absents (Figure 127). Le carbone apparaît aussi au niveau des résidus mais semble recouvrir plus largement la surface du silicium. Les éléments soufre et sodium n'étant présents que dans le PEDOT:PSS, nous pouvons conclure que les résidus proviennent soit d'une gravure incomplète de la couche de PEDOT:PSS se trouvant en contact avec le silicium ou d'un redépôt provenant, entre autres, de la couche de PEDOT:PSS. En effet, il ne faut pas négliger le fait que le carbone et l'oxygène (non mesuré ici) contenus dans la résine SU-8 (cf. annexe 1.1.1), et le PEO, ainsi que de l'azote présent dans les groupements nitriles du NBR, peuvent aussi participer à la formation de ces résidus au même titre que les éléments carbone et oxygène contenus dans le PEDOT:PSS. Comme indiqué plus haut la résine SU-8 est cependant gravée en totalité au bout de 12 min, alors que la gravure de la deuxième couche de PEDOT:PSS n'est que très peu gravée à ce stade, ce qui tendrait à exclure les composés de la SU-8 dans ce processus. La Figure 126e montre que le fluor est principalement présent aux endroits où sont détectés les éléments soufre et sodium. Ceci tendrait à indiquer qu'il s'est produit une fluoration des résidus que nous attribuons au PEDOT:PSS.

Le fluor pourrait provenir du plasma fluoré utilisé (O_2/CF_4). En effet, il a été montré que l'addition de fluor dans les gaz, comme CF_4 , C_2F_6 , SF_6 et NF_3 , permet d'augmenter la concentration des atomes d'oxygène par rapport à celle obtenue dans un plasma d'oxygène pur [17]. Cependant, la présence de fluor peut également conduire à une fluoration. La fluoration des polymères peut se faire soit par greffe d'atomes de fluor ou de radicaux CF_x . Des études ont montré que l'utilisation de SF_6 conduit à la liaison d'atomes de fluor à la surface du polymère, la fluoration par C_2F_6 est dominée par des radicaux CF_x , et que la réaction de fluoration par CF_4 est dominée par la liaison d'atomes de fluor à la surface (Figure 128) [18].

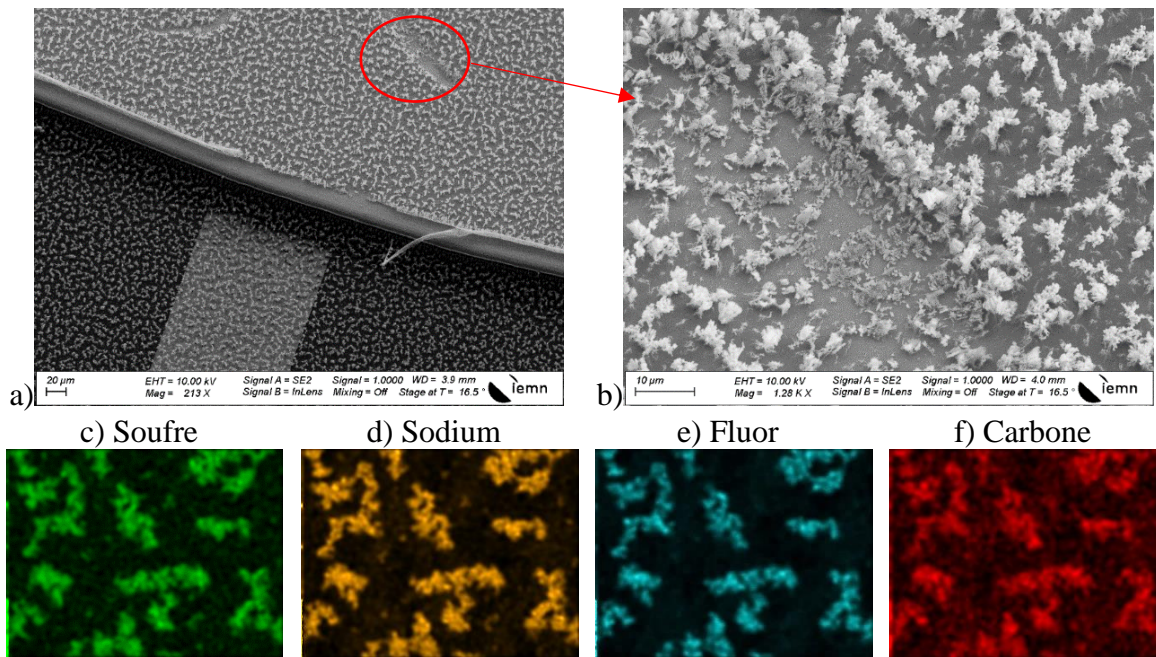


Figure 126 : Images MEB des résidus après gravure RIE sur la plaquette de Si. a) Vue sur un actionneur et une électrode d'Or sur Si. b) Agrandissement d'une zone sur la couche d'or où il y a eu passage d'un coton-tige ; et cartographies EDX des résidus présents sur la surface de la plaquette de Si : détection c) du soufre, d) du sodium, e) du fluor, f) du carbone (résolution des images $525 \times 394 \mu\text{m}$).

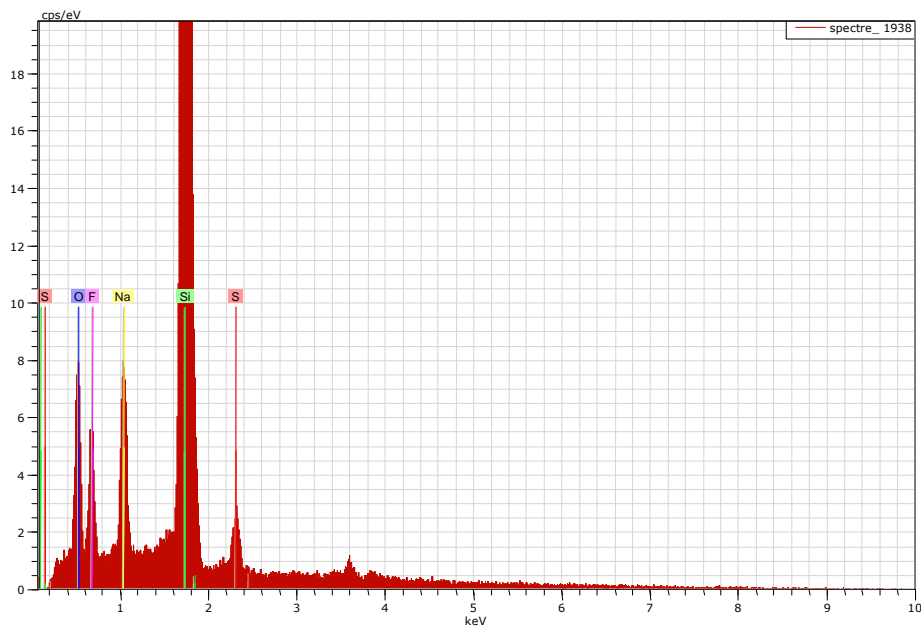


Figure 127: Spectre EDX des résidus sur la plaquette de silicium après gravure RIE : le soufre, l'oxygène, et le sodium proviennent de l'actionneur ; le silicium de la plaquette ; absence d'or.

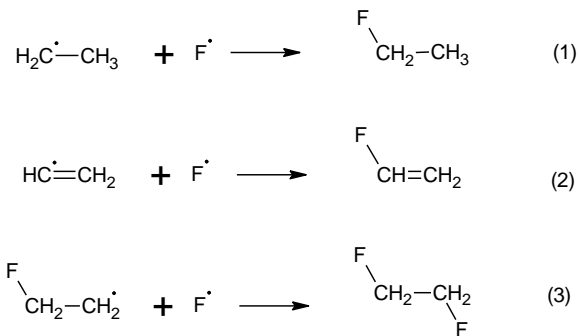


Figure 128: Réactions de fluoration par CF_4 possibles, dominées par la liaison d'atome de fluor [18].

Nous avons aussi détecté ces résidus sur le masque d'or qui protège les actionneurs. Nous n'avons pas fait d'analyse EDX sur cette partie de l'échantillon, en considérant que nous avons à priori le même type de résidus que sur le silicium et d'autre part car la présence de soufre aurait été masquée par le signal du support en or du fait de la proximité des pics de ces deux éléments en EDX. Comme la présence de ces résidus n'apparaît, bien sûr, qu'après le retrait total de la résine SU-8, nous pouvons donc considérer ici qu'il s'agit d'un redépôt de produits de gravure résultant principalement de la gravure du NBR, du POE et plus probablement du PEDOT:PSS, étant donné que ces résidus sont très similaires, comme le montrent les images MEB, à ceux observés sur le silicium. Cependant cela n'exclut pas qu'il y ait des différences. Il est important aussi de noter ici que ces résidus se trouvent sur une surface d'or inerte chimiquement (Nous supposons ici que la résine SU-8 lors de son retrait n'a pas laissé d'élément en surface pouvant provoquer l'apparition de ces résidus, nous avons vu dans d'autres étapes de fabrication qu'une gravure de la résine SU-8 dans ce même plasma ne produisait pas de résidus de réaction) signifiant que ce n'est pas une réaction chimique avec la surface qui produit un résidu qui ne peut être gravé, mais que tout simplement c'est le résidu lui-même qui s'avère difficile à éliminer lors de la gravure. Le peu d'adhérence de ces résidus à la surface de l'or a été vérifié puisque nous avons pu les déplacer avec un coton-tige (Figure 126b). De ces informations, nous pouvons donc supposer que les résidus visibles sur le substrat de silicium sont aussi des résidus de gravure difficilement attaquables par le plasma utilisé.

Afin de compléter cette identification des phénomènes, une couche de PEDOT:PSS a été déposée sur une lame de verre recouverte de 300 nm d'or, puis le PCE a été gravé en RIE (paramètres identiques à ceux de la gravure de l'actionneur).

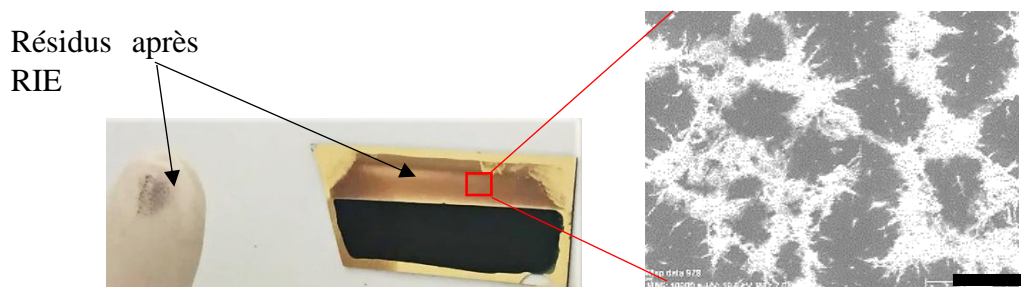


Figure 129: Image de la gravure RIE (O_2/CF_4) d'une couche de PEDOT:PSS déposée sur une couche d'or (barre d'échelle 1 μm).

La Figure 129 montre le résultat de la gravure du PCE déposé sur une couche d'or. Sur le bas de la lame de verre le PEDOT:PSS non gravé, et sur la partie supérieure de la lame de verre la zone gravée. Sur cette dernière partie, nous constatons à nouveau la présence d'une grande

quantité de résidus. L'image MEB montre des résidus très similaires en termes de formes et de répartition à ceux observés Figure 126.

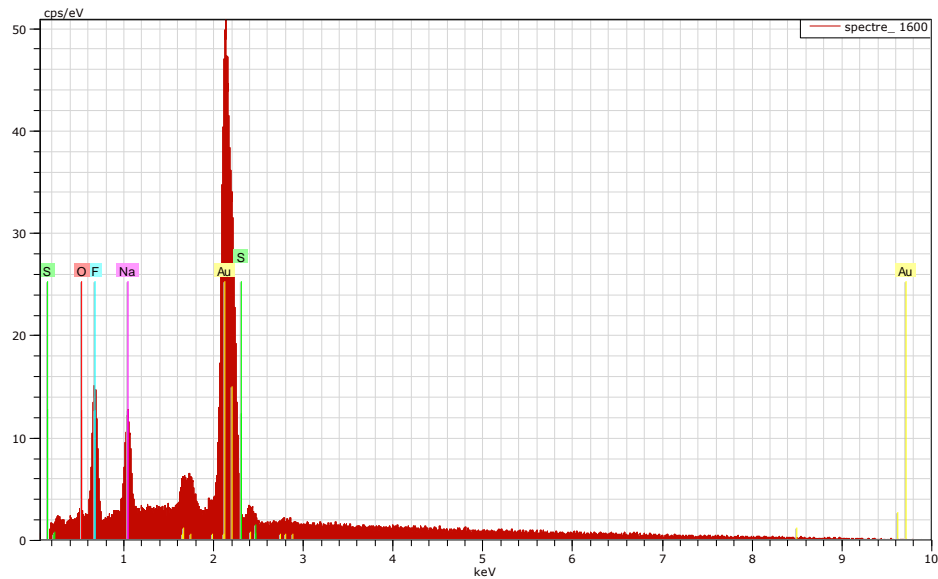


Figure 130: Spectre EDX des résidus de la gravure RIE de PEDOT:PSS sur la couche d'or, observés au MEB Figure 10.

Une analyse EDX a révélé la présence dans l'ordre, d'une faible quantité de carbone et d'oxygène, de fluor, de sodium, de silicium, d'or, et potentiellement de soufre (Figure 130). Les images de cartographie EDX par élément chimique (Figure 131) montrent clairement que le sodium, attribué à la solution commerciale de PEDOT:PSS et le fluor provenant du plasma sont présents uniquement sur les résidus. Pour l'oxygène, la cartographie donne une concentration relative plus importante sur les résidus identifiés sur l'image MEB mais sa présence est aussi partiellement détectée sur le reste de l'image. Les images de cartographie EDX pour l'or montre bien sûr qu'il y en a partout, le signal étant affaibli là où il y a des résidus, indiquant que l'or provient du support et que les résidus n'en contiennent probablement pas. La cartographie EDX du soufre n'est pas à prendre en compte ici car elle est une simple copie de celle de l'or du fait que sur le spectre EDX, les pics d'or et de soufre se chevauchent. Comme pour les actionneurs lors de la fabrication (Figure 126), ces résidus partent en passant le doigt dessus (Figure 129). Cependant, la réalisation d'un nettoyage à l'alcool et/ou à l'acétone, ainsi qu'à l'eau déionisée, la soufflette d'azote, ou encore les ultrasons dans l'alcool (IPA), ne permettent pas de les faire partir.

Ces résultats montrent à nouveau, d'une part que ces résidus proviennent de la non dégradation totale de la couche de PEDOT:PSS mais aussi d'une fluoration des résidus de gravure de cette couche. De notre point de vue ces résidus sont formés, entre autres, à base de sodium, fluor, soufre, carbone et oxygène. D'autre part, ces résidus sur une surface inerte comme l'or ne semblent pas pouvoir se retirer aisément par les méthodes conventionnelles utilisées en micro-fabrication.

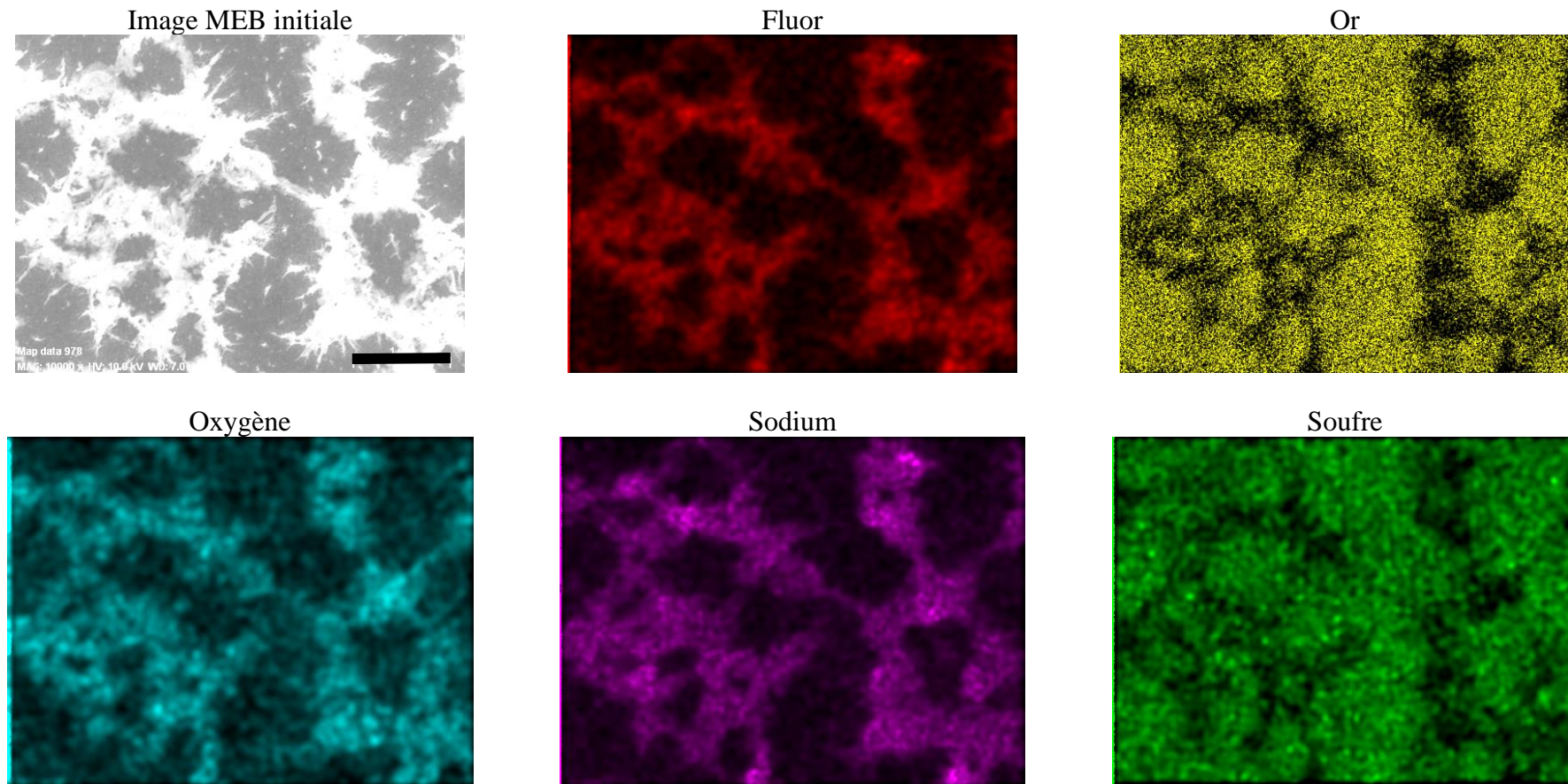


Figure 131: Cartographie EDX par éléments des résidus après gravure RIE de PEDOT:PSS sur une couche d'Or (barre d'échelle 1 μm).

Dans cette étude, nous sommes donc concernés par les interactions plasma/surfaces qui ont largement été étudiées et publiées. Nous avons regardé dans ce domaine plus particulièrement les travaux de C. Cardinaud *et al.* Ils indiquent qu'en raison de la complexité de la chimie des plasmas, de nombreuses réactions se produisent à la surface du matériau, qui ne conduisent pas nécessairement à de la gravure [19]. Ceci est particulièrement le cas avec les plasmas à base d'hydrocarbures et de fluorocarbones. Une chimie complexe se produit dans le plasma et sur les murs de la chambre, conduisant à la formation d'une large variété de sous-produits, y compris d'espèces à hautes masses moléculaires. Dans le cas particulier de la gravure de Si et SiO₂ dans les plasmas fluorocarbonés, il existe une compétition à la surface entre une fluoration, pouvant conduire par la suite à de la gravure, et le dépôt d'un film fluorocarboné. Ainsi, la surface d'une plaquette de Si est modifiée chimiquement, voire légèrement gravée, par un plasma O₂/CF₄.

Dans l'hypothèse d'une fluoration de la surface du silicium, nous pourrions imaginer qu'à la fin de la gravure de l'actionneur, alors que le silicium devient accessible au plasma, une fluoration de sa surface se fait pouvant alors favoriser le maintien de résidus à sa surface, issus de la gravure du PEDOT:PSS, eux-mêmes fluorés. Cette modification de la surface du silicium n'est pas visible en EDX, car elle est dissimulée par les résidus fluorés de PEDOT:PSS et que la technique d'analyse n'est pas suffisamment sensible.

Afin de vérifier l'hypothèse de la modification de surface du Si en présence d'un plasma fluoré, un plasma O₂/CF₄ a été réalisé sur la moitié d'une plaquette de Si, avec les paramètres de gravure de l'actionneur (proportion en gaz 90/10, 300 W, 200 mTorr) pendant 20 min. L'autre moitié a été protégée, par une plaque de verre, afin d'être prise comme référence. Les surfaces ont été analysées en XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) et les spectres sont présentés ci-dessous, Figure 132.

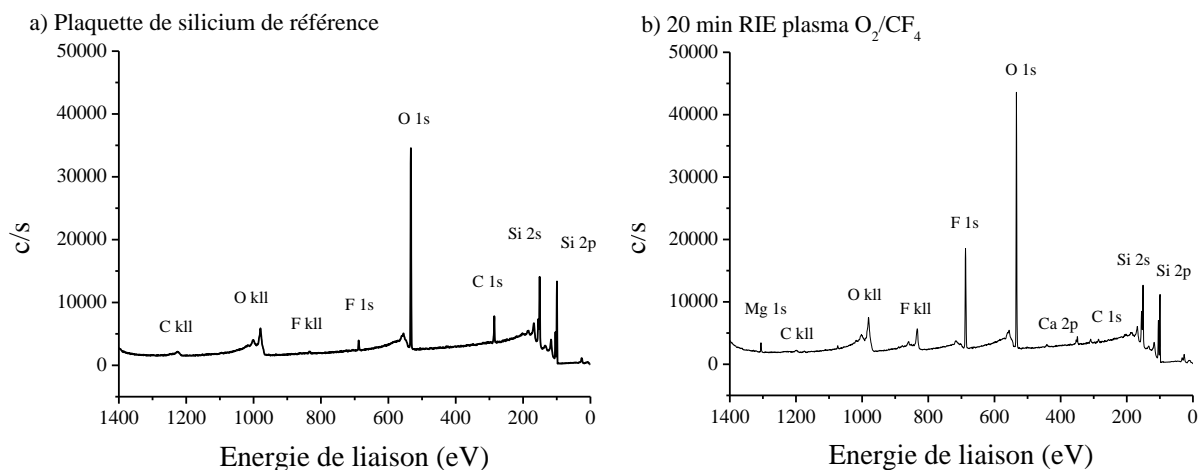


Figure 132: Spectres XPS de la surface du Si. a) Si de référence, sans aucun traitement. b) Si ayant subi 20 min de plasma O₂/CF₄ (90/10 ; 300 W ; 200 mTorr).

Chaque atome a une structure électronique ordonnée propre. Les électrons qui composent cette structure sont répartis sur des niveaux d'énergies définies (orbitales atomiques : s, p, d, f, etc.). C'est pourquoi un spectre peut présenter plusieurs pics (niveaux d'énergie) pour un même atome, comme le Si 2s, Si 2p.

On observe une très faible quantité de fluor F 1s (688 eV [20]) dans le spectre de référence (Figure 132a), de l'oxygène O 1s (533 eV [21]) dû à l'oxyde natif, et du carbone C (285,5 eV [22]). Après un plasma de 20 min sous O₂/CF₄, on observe (Figure 132b) une forte augmentation (facteur 1,5, cf. Tableau 14) des pics de l'oxygène O 1s montrant que le plasma

O₂ a participé à oxyder davantage le silicium, une diminution du carbone C qui a logiquement été nettoyé par le plasma O₂ et, une forte augmentation de la présence de fluor (facteur 13,7, cf. Tableau 14) en surface du silicium sur les pics F 1s et F 1s. Par ailleurs, de nouvelles espèces sont observées sur le spectre réalisé sur la plaquette de silicium ayant vu le plasma : les éléments magnésium Mg 1s (1306 eV [23]) et calcium Ca 2p (349,5 et 353 eV [24]) apparaissent en faible quantité. Il s'agit là certainement d'une contamination venant soit d'une gravure effectuée avant celle-ci – l'échantillon qui a précédé notre test est du verre gravé avec un plasma O₂/N₂ – soit de résidus restant dans le bâti RIE après plusieurs gravures. Une procédure de nettoyage par plasma O₂ pendant 5 min de la chambre est mise en place après chaque utilisateur en principe. Dans ce dernier cas, on peut se demander si le plasma de nettoyage a bien été réalisé, et si les 5 min sont suffisantes pour éliminer les résidus des gravures précédentes.

Tableau 14: Positions, aires sous la courbe et rapports d'intensité des éléments de l'analyse XPS.

Eléments	Position (eV)	Aire sous la courbe (unité arbitraire)	Rapport d'intensités
Si 2p dans SiO ₂	104	8597	1,7
Si 2p dans SiO ₂ après plasma	104,5	14760	
O 1s	533	71840	1,5
O 1s après plasma	533,5	107300	
F 1s	688	3906	13,7
F 1s après plasma	687,5	53650	
Ca 2p _{1/2}	349,5	4360	-
Ca 2p _{3/2}	353		
Mg 1s	1306	4057	-

La comparaison entre les spectres de référence et après traitement au plasma concernant les espèces Si et F est présentée dans les spectres de la Figure 133a et de la Figure 133b respectivement. Les graphes ont été normalisés par rapport au pic « Si 2p dans Si » : le pic du Si 2p dans Si est pris comme référence (car c'est un pic qui ne va pas ou peu être modifié par une liaison chimique, donc il va être de même intensité sur les 2 graphes et c'est alors plus simple pour comparer). Donc toutes les valeurs d'intensité sont divisées par son pic d'intensité, ce qui a été fait sur tous les spectres XPS qui suivent.

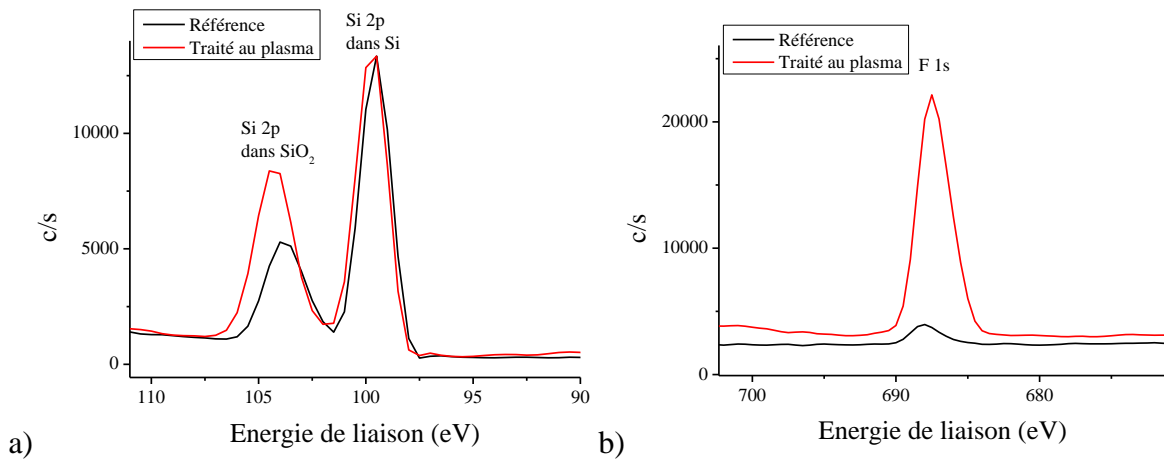


Figure 133: Comparaison des spectres XPS de a) l'élément silicium et b) l'élément fluor, avant et après traitement du Si au plasma O_2/CF_4 (normalisé par rapport au pic « Si 2p dans Si »).

Le spectre Figure 133a montre la présence de liaisons de type Si-Si (99,5 eV) et Si-O (104 eV) [25]. Une intensité plus importante du pic de la liaison Si-O est observée après traitement au plasma, avec un rapport d'intensité des aires de 1,7 (Tableau 14). De plus, un léger décalage du pic à 104,5 eV est observé. Ceci pourrait être dû à un effet de charge et/ou à un environnement chimique des espèces modifié, tel que la création de liaisons Si-F ou SiOF.

Le dernier spectre, Figure 133b, montre clairement la contamination du Si par le F, avec un rapport d'intensité des aires de 13,7 (Tableau 14), confirmant l'hypothèse de modification chimique de la surface de la plaquette de Si.

Cette hypothèse a notamment été vérifiée par la réalisation d'un plasma O_2 pur pour graver de la résine SU-8. Lors de l'étape suivante de dépôt de SU-8, aucun résidu n'a été observé lors du développement, contrairement à ce qui avait été observé avec un plasma O_2/CF_4 . Cependant, graver l'actionneur en O_2 pur pour éviter cette fluoration du Si et des polymères prendrait trop de temps (vitesse de gravure en O_2/CF_4 de $0,71 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, pour $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur, cf. 2.2.1). Comment alors éliminer ou réduire les résidus de gravure ?

J.P. Simko *et al.* ont fait une étude pour identifier la meilleure façon d'éliminer des résidus fluorocarbonés de la surface de silicium après un plasma en RIE CF_4/H_2 [26]. Des nettoyages en plasma H_2 et en plasma O_2 ont été réalisés sur les échantillons de Si, après RIE CF_4/H_2 , afin de comparer les deux techniques. Une étude en XPS a permis d'analyser la surface du silicium après nettoyage (Figure 134). Le premier spectre (Figure 134a) montre l'analyse XPS d'un échantillon de silicium après 5 min de gravure RIE $CF_4/(40\%)H_2$, où l'on peut observer l'importance des pics F(A)²⁰ et F 1s correspondant au fluor, dus à la contamination par le plasma. Le deuxième spectre (Figure 134b) est l'analyse XPS du nettoyage d'une surface de silicium par un plasma H_2 après avoir été gravé. On peut observer que le signal du carbone a diminué et que celui du fluor a considérablement diminué, tandis que le pic dû à la couche du substrat de silicium a augmenté en intensité, indiquant que la contamination a disparu. La seule nouvelle contamination produite par l'exposition au plasma H_2 est une petite augmentation en intensité de l'oxygène due à une légère oxydation de la surface. Le troisième spectre (Figure 134c) montre l'analyse XPS d'un échantillon gravé après un nettoyage par un plasma O_2 . La concentration en fluor est réduite, et tout le carbone contaminant est éliminé

²⁰ F(A) correspond à une transition Auger : des rayons X sont généralement émis. Parfois, les rayons X peuvent interagir avec un autre électron orbital, qui peut être éjecté de l'atome. Ce deuxième électron éjecté est appelé électron Auger.

par le plasma O_2 , mais une oxydation de la surface s'est produite. Ainsi, les plasmas RIE H_2 ou O_2 sont efficaces pour faire disparaître ou réduire respectivement les contaminations fluorées de la surface du silicium, le plasma H_2 ne conduisant pas à l'oxydation de la surface.

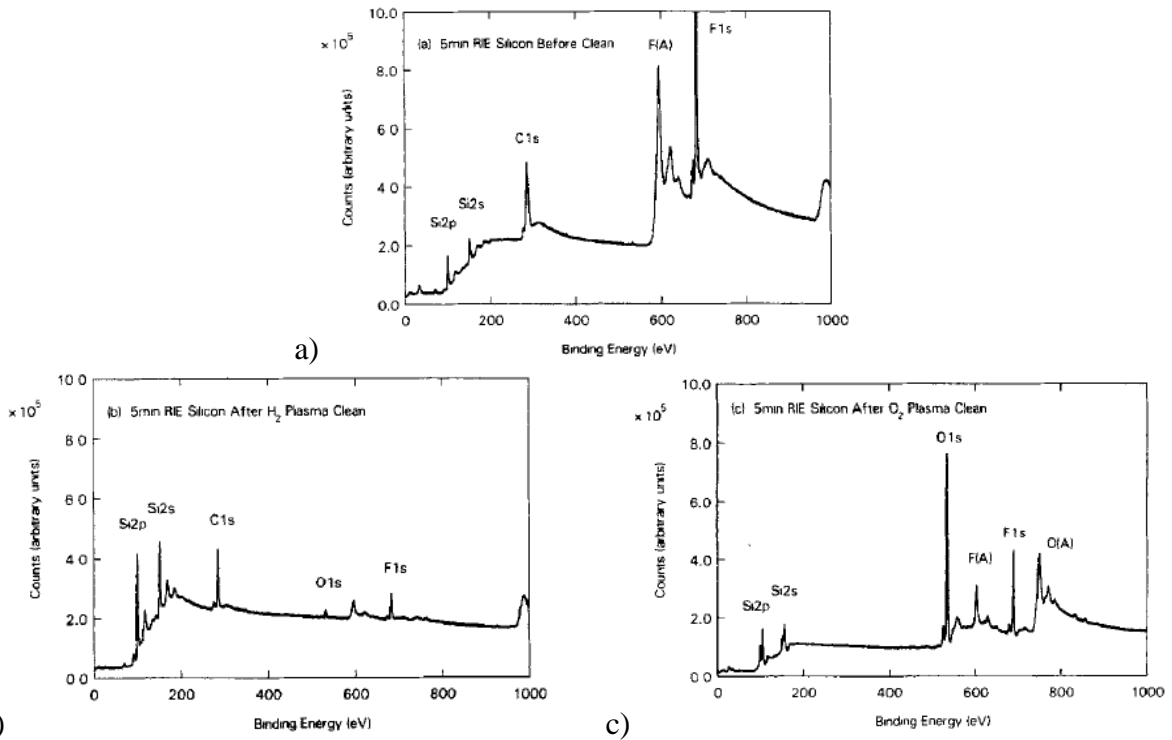


Figure 134: Spectres XPS de l'étude de J.P. Simko pour retirer les résidus fluorocarbonés de la surface de Si. a) Spectre XPS après 5 min de plasma CF_4/H_2 , avant nettoyage. b) Spectre XPS après 5 min de nettoyage au plasma H_2 . c) Spectre XPS après 5 min de nettoyage au plasma O_2 . Spectres issus de l'article de J.P. Simko [26].

Par conséquent, nous avons envisagé que la gravure de l'actionneur pouvait débuter avec un plasma O_2/CF_4 et pourrait être finalisée par un plasma O_2 pur afin d'éviter la contamination de la surface du Si par le fluor (Figure 135).

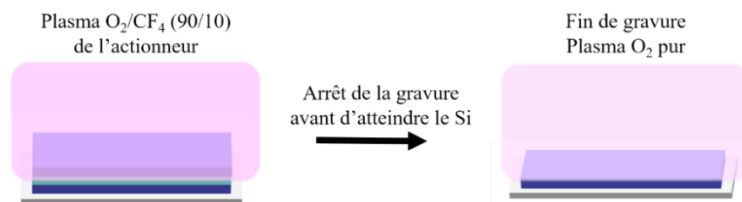


Figure 135: Schéma de la gravure de l'actionneur pour éviter la contamination du Si par le fluor: l'actionneur est gravé en O_2/CF_4 . Avant d'atteindre la surface du Si, la dernière couche de PCE est gravée en O_2 pur pour éviter la fluoration de la plaquette.

Cette expérience a été réalisée sur une plaque de verre pour plus de simplicité, mais le résultat n'a pas été satisfaisant puisque nous avons constaté à nouveau la présence de résidus, visibles à l'œil nu (Figure 136). Ils semblent d'ailleurs plus difficiles à enlever, puisqu'ils ne partent plus au passage d'un coton-tige.

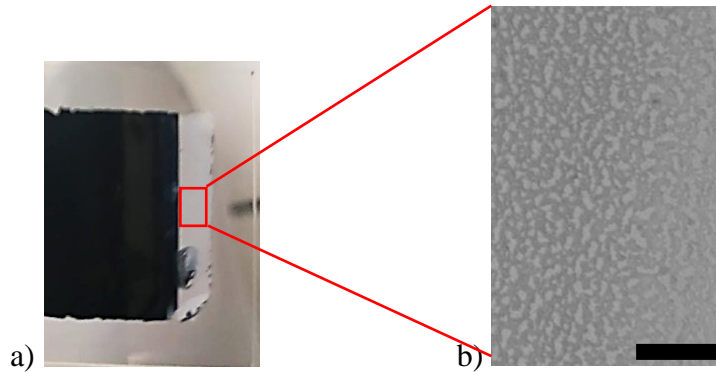


Figure 136: a) Images des résidus (blancs) d'un actionneur après une gravure RIE en O_2 pur. b) Agrandissement des résidus (barre d'échelle $0,8 \mu m$).

Lorsque le premier plasma O_2/CF_4 est utilisé, à la fois le polymère et la plaquette de silicium subissent une fluoruration. Etant donné que les résidus ne partent pas malgré un dernier plasma en oxygène pur, il est possible que le dernier plasma participe à la réaction : une liaison se forme entre la plaquette de silicium fluorée et les résidus de gravure qui se redéposent sur la plaquette. Dans ce cas, le plasma oxygéné ne détruirait pas la liaison mais réagirait avec. Afin de retirer efficacement ces résidus, une solution d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène serait efficace, mais cela détruirait par la même occasion l'actionneur.

3.2.2 Impact des résidus de gravure RIE sur la suite du procédé

Les résidus proviennent probablement de la dernière couche de PEDOT:PSS gravée (présence de sodium dans les résidus). Ils se maintiennent à la surface du silicium car, d'une part, une fois qu'ils sont fluorés, ils forment des composés qui ne peuvent être gravés, ou difficilement, et d'autre part, car la surface du silicium est aussi fluorée favorisant des liaisons chimiques avec les résidus.

La présence de ces résidus fluorés et de la surface du silicium fluorée a aussi un impact non négligeable sur l'étape de micro-fabrication suivante (étape 7 du procédé de fabrication des capteurs parallélisés cf. chapitre 3). Cette étape consiste à protéger les électrodes supérieures d'or par de la résine SU-8 pour permettre de graver celui présent sur les microstructures de l'actionneur après sa gravure RIE (Figure 137).

L'impact observé est qu'au développement de la résine SU-8, de nouveaux résidus se forment (Figure 138), liés à un développement incomplet de la résine.

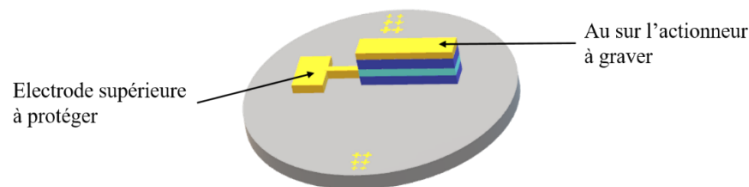


Figure 137: Schéma de l'étape 7.1 du procédé de fabrication : l'actionneur a été gravé à l'étape précédente, sauf les microstructures protégées par l'or. La couche d'or des électrodes supérieures est protégée par de la SU-8 pour permettre ensuite de graver l'or sur les micro-actionneurs.

Malgré une augmentation du temps de développement, les résidus demeurent. Or, ce problème n'existe pas si la résine est déposée sur une plaquette qui n'a préalablement pas subi de plasma fluoré. En effet, après avoir réalisé un plasma O_2 pur sur une plaquette de Si, de la résine SU-8 a été déposée, et la résine non insolée a bien été dissoute, ne laissant aucun résidu sur la surface, tandis que la même expérience avec un plasma O_2/CF_4 , sur une plaquette de Si

« neuve », conduit à des résidus de résine qui ne se dissolvent pas au développement. Ce résultat indique que, parce que les résidus de gravure de l'actionneur sont fluorés et que la surface de silicium l'est aussi, alors le développement de la résine SU-8 est perturbé.

Cette réaction pourrait être activée par la chaleur lors de l'insolation et/ou des recuits. Han *et al.* [27] ont montré la possibilité de fluorer la surface de résines époxy par simple traitement thermique contre un film de polymère fluoré, le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les auteurs ont déposé plusieurs résines époxy sur un film de PTFE, qui ont ensuite été durcies à température constante à 150 °C pendant 1 h. Après le traitement thermique, le composite époxy-PTFE a pu revenir à la température ambiante pendant une période d'environ 6 h dans le four à isolation thermique. La feuille de PTFE utilisée comme substrat a été séparée du polymère époxy durci par délaminage mécanique à température ambiante. Leurs analyses XPS ont montré la fluoration de la surface des résines par le PTFE. De ce fait, la résine SU-8 a pu réagir avec la surface fluorée de la plaquette de Si, par simple traitement thermique. Bien que dans notre procédé de fabrication la température de recuit n'est que de 95 °C, cette température pourrait être suffisante pour activer la fluoration.

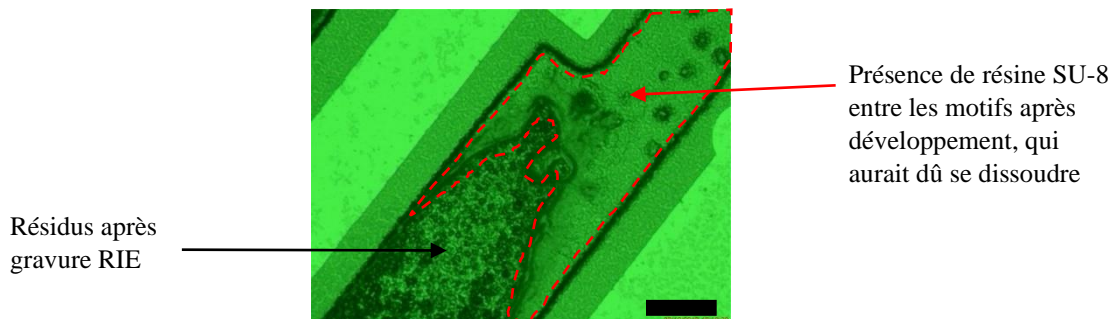


Figure 138: Image au microscope optique des résidus après développement de la SU-8 de protection des électrodes supérieures d'or (étape après la gravure RIE de l'actionneur) (barre d'échelle 90 µm).

Ces résidus de résine sont éliminables par un plasma O₂/CF₄, ou par un plasma O₂ pur, qui permettrait d'éviter ce problème lors des prochains dépôts de SU-8. Cependant, l'étude de la vitesse de gravure des actionneurs en fonction des proportions en gaz (section 2.2.1) a montré qu'il n'est pas envisageable de graver l'actionneur en O₂ pur. Une solution sera proposée en section 4.

3.2.3 Résidus sur les flancs des actionneurs

Les images MEB-EDX des actionneurs des prototypes de MCM sont présentées en Figure 139. Ces images ont été réalisées à la fin du procédé de fabrication, après la libération des prototypes par la gravure de la plaquette de Si (étape 10 dans le procédé). Pour rappel, après une découpe laser sur des actionneurs non intégrés réalisés sur plaque de verre, une observation sur la tranche permet de voir les trois couches de l'actionneur distinctement (Figure 139a&b).

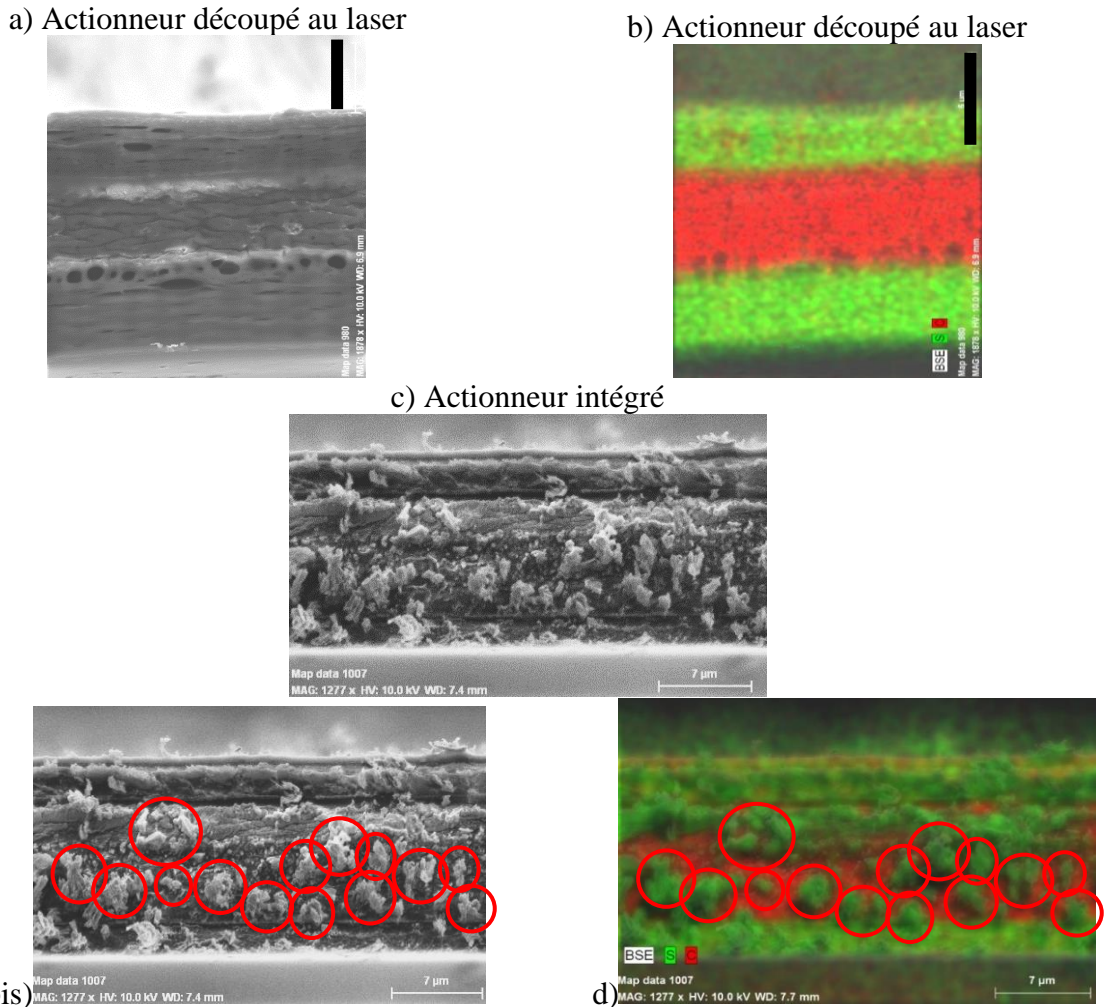


Figure 139: Images MEB-BSE et cartographies EDX d'un actionneur a, b) après une découpe laser (barre d'échelle 5 µm) et c) gravé par RIE (O_2/CF_4). d) Le PEDOT:PSS est identifié par le S (vert) et le NBR-POE par le C (rouge). Le PEDOT:PSS est détecté sur la couche centrale.

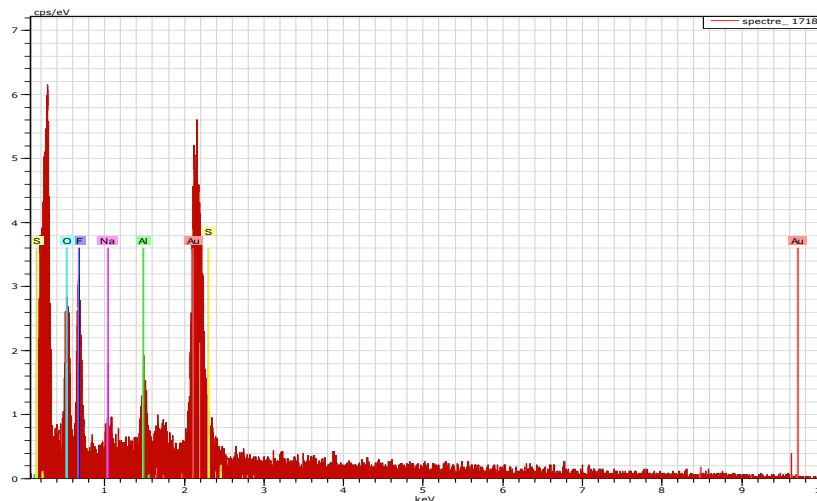


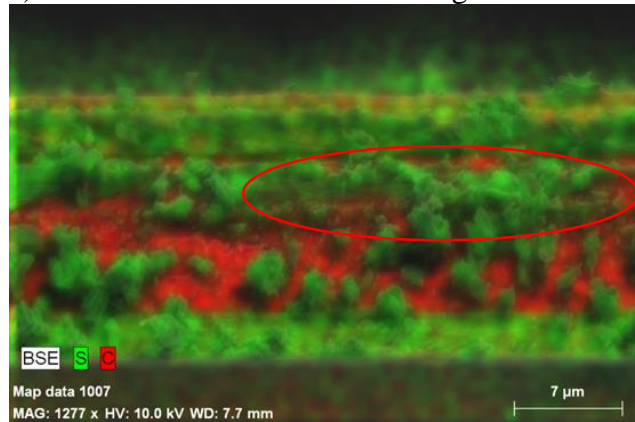
Figure 140: Spectre EDX de la tranche d'un actionneur (Figure 139c) après le procédé de fabrication.

Des cavités sont observées principalement à l'interface PCE/PSE. Dans le cas d'une gravure RIE, on observe qu'il est plus délicat de distinguer les trois couches de l'actionneur. En effet, comme le montre bien la Figure 139c, la couche, plutôt centrale où l'on devrait trouver le

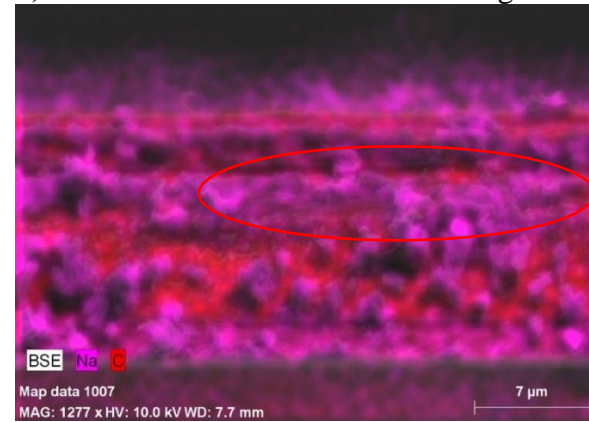
NBR-POE, est fortement recouverte de matière formant des excroissances, parfois de plusieurs micromètres, posées ou accrochées à la surface du flanc de l'actionneur. Cette surface, sous ces résidus, semble relativement lisse tout en l'étant moins que dans le cas d'une découpe laser. L'analyse des éléments chimiques (Figure 139d, et Figure 140) montre la présence de soufre, en vert, sur la couche centrale, qui provient fort probablement des couches de PEDOT:PSS, étant les seules à contenir un tel élément. Mais il peut également s'agir d'or car les pics d'or et de soufre se confondent, comme observé sur le spectre EDX (Figure 140). Il s'agit donc de résidus issus de la gravure des couches de PEDOT:PSS qui viennent se redéposer en quantité et de façon très visible sur la couche centrale. L'analyse EDX, Figure 140, Figure 141 et Figure 142, indique la présence de sodium, principalement localisé au niveau des résidus, correspondant au PEDOT:PSS. Du fluor est détecté sur les mêmes résidus. Comme expliqué plus haut (section 3.2.2), cette contamination est due au plasma fluoré en RIE. Cette fluoration peut également être accentuée par la gravure finale de la plaquette de silicium, faite en phase vapeur au XeF₂. Par manque de temps, nous n'avons pas analysé des actionneurs n'ayant subi qu'une gravure en phase vapeur pour vérifier la contamination à cette étape. La présence d'aluminium observé sur le spectre, Figure 140, provient du support à échantillon du MEB, il n'est donc pas à prendre en compte. De l'or est également détecté, son pic sur le spectre EDX se confond avec celui du soufre mais sa présence est indéniable. En effet, à ce stade du procédé, l'or a été gravé à deux reprises :

- Pour retirer l'or présent sur la surface des micro-actionneurs après la RIE. Cette étape a pu donc redéposer de l'or gravé sur la tranche des micro-actionneurs.
- Pour la mise en forme des électrodes inférieures d'or, où l'or a été évaporé sur toute la surface, puis celui non protégé par de la résine a été gravé par IBE. A cette étape, il est possible que de l'or n'ait pas été complètement gravé sur la tranche, bien que l'échantillon soit incliné à un angle de 45° par rapport au faisceau d'ions pour éviter cet effet, ou/et de l'or se redépose sur la tranche pendant cette phase de gravure.

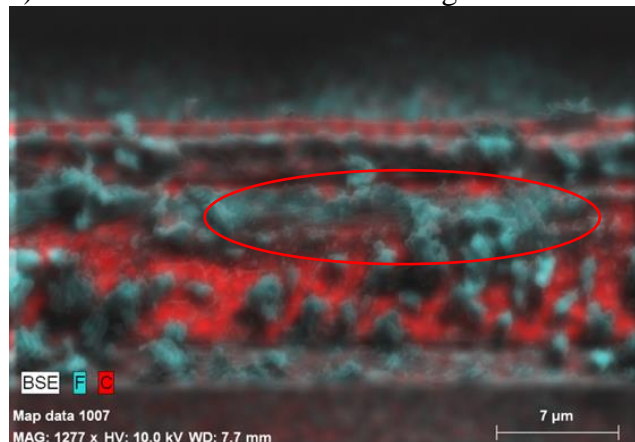
a) Soufre en vert et carbone en rouge



b) Sodium en violet et carbone en rouge



c) Fluor en bleu et carbone en rouge



d) Soufre et or , les pics se confondent

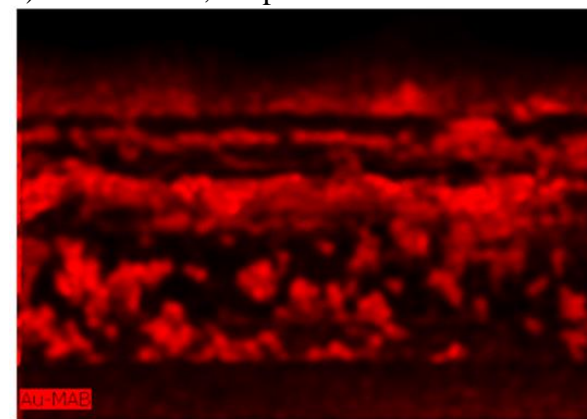
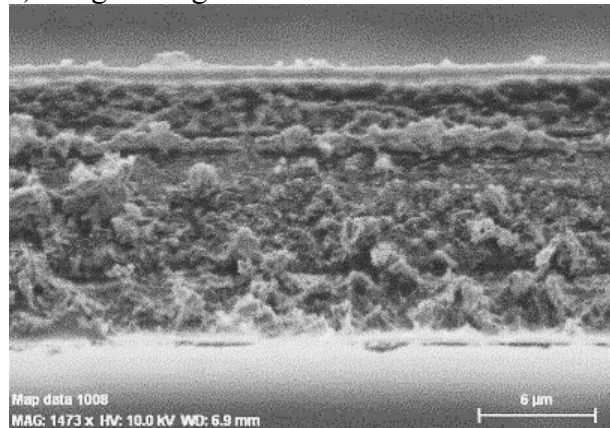
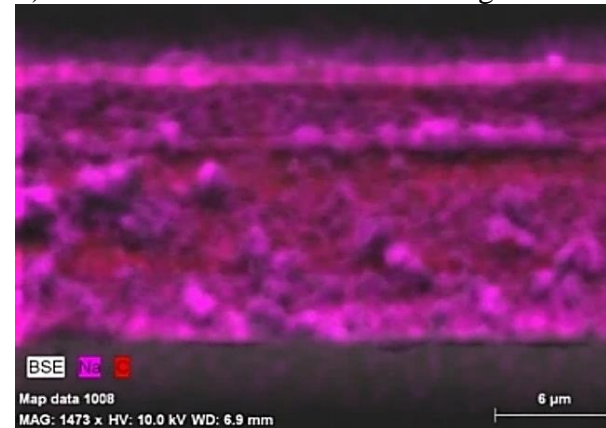


Figure 141: Cartographies MEB-EDX d'un actionneur gravé par RIE. Observation de résidus sur les trois couches, a) Identification du soufre (vert) et du carbone (rouge). b) Identification du sodium (rose) et du carbone (rouge). c) Identification du fluor (bleu) et du carbone (rouge). d) Identification de l'or (rouge) dont le pic se confond avec celui du soufre (barres d'échelle 7 μm).

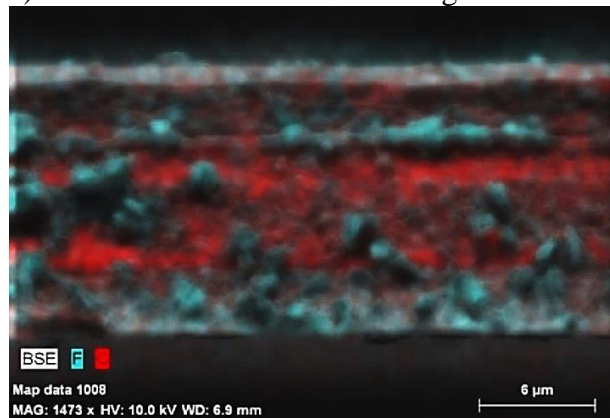
a) Image d'origine



b) Sodium en rose et carbone en rouge



c) Fluor en bleu et carbone en rouge



d) Soufre et Or, les pics se confondent

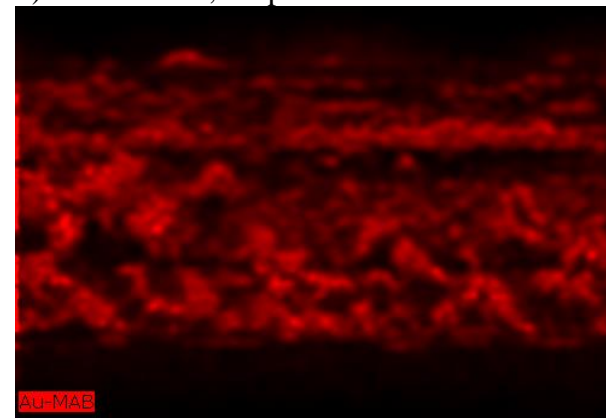


Figure 142: Images MEB-BSE et cartographies EDX d'un second actionneur gravé par RIE. a) Observation de résidus sur les trois couches. b) Identification du sodium (rose) et du carbone (rouge). c) Identification du fluor (bleu) et du carbone (rouge). d) Identification de l'or (rouge) dont le pic se confond avec celui du soufre (barres d'échelle 6 μ m)

3.2.4 Synthèse des effets de la gravure par RIE

Les différentes analyses réalisées après l'étape de gravure par RIE en plasma O_2/CF_4 (90/10) des micro-actionneurs ont permis de mettre en évidence :

- La présence de résidus sur toute la surface de la plaquette après cette gravure. Ils sont de même aspect sur l'or protégeant les microstructures de l'actionneur que sur le silicium. Il s'agit donc de redépôt de l'actionneur, et aussi de la résine SU-8 utilisée comme masque. Les analyses EDX de ces résidus sur la surface montrent la présence de soufre, de sodium, ce qui permet de préciser qu'il s'agit plus probablement de résidus issus de la couche de PEDOT:PSS se trouvant sur le silicium. Du fluor est détecté sur les zones où sont détectés le soufre et le sodium. Les résidus observés sont donc des redépôts, qui ont été fluorés par le plasma.
- La fluoration de la surface du silicium, par des analyses XPS lorsque le substrat a été mis en présence d'un plasma O_2/CF_4 (90/10). Cette fluoration de la surface peut participer à la fluoration des résidus et à leur maintien à la surface du silicium.
- Une forte interaction de la résine SU-8 avec les surfaces ou résidus fluorés. En effet après la gravure de l'actionneur, de la SU-8 a été déposée pour protéger les électrodes d'or supérieures, pour pouvoir graver celui présent sur les microstructures (utilisé comme masque en fin de gravure de l'actionneur). Lors de ce dépôt de SU-8, la résine non insolée ne s'est pas correctement dissoute : de la résine reste sur la plaquette de silicium, entre les motifs de protection des électrodes. Ces résidus ne se produisent que lorsqu'il y a préalablement eu un plasma fluoré. Ils ne se produisent pas s'il s'agit d'un plasma O_2 pur sur une plaquette de Si. La fluoration de la surface du silicium et des résidus interagit donc avec la résine SU-8.
- Des résidus sur la tranche de l'actionneur sont observés à la fin du procédé, ils correspondent principalement à du redépôt de PEDOT:PSS (soufre et sodium détectés). Du fluor a aussi été détecté sur ces résidus de PEDOT:PSS, indiquant qu'il se produit une fluoration du PCE lors de la gravure par le plasma fluoré. Enfin, la présence d'or détecté sur la tranche est probablement due à du redépôt lors des gravures IBE.

Afin d'éviter cette étape de gravure RIE une solution alternative sera proposée en section 4.

3.3 Effets de la gravure IBE

Nous nous intéressons maintenant aux phases de gravure IBE (en annexe 1.2.2, une explication de la technique de gravure est donnée). Cette gravure intervient trois fois dans le procédé : la première avant la gravure RIE (étape 5, cf. chapitre 3), la deuxième juste après la gravure de l'actionneur pour retirer l'or sur les microstructures (étape 7.2, cf. chapitre 3, Figure 143a-b), et la troisième pour structurer les électrodes inférieures (étape 9, cf. chapitre 3, Figure 143c-d). Seules les deux dernières étapes peuvent avoir un impact sur les micro-actionneurs. En effet, même si une observation SIMS de fin d'attaque est utilisée, nous ne pouvons pas négliger le fait que le faisceau d'ions va bombarder, sur un laps de temps court (sur une durée de 15 % du temps total de gravure qui est de 20 min, pour une densité de courant de $300 \mu A.cm^{-2}$) la surface du PCE. De plus, la température du substrat augmente à $150^\circ C$ pendant la phase de gravure. Par ailleurs, nous avons observé à la sortie du bâti IBE qu'il était difficile de parfaitement retirer l'or à la surface du PEDOT:PSS par cette méthode.

En effet, des points d'or sont encore visibles à l'œil après cette étape, pouvant être soit de l'or pas complètement gravé, car lors de l'évaporation, de l'or s'insère dans les interstices de la surface PCE, créant localement des épaisseurs différentes, soit de l'or qui se redépose à la surface du PCE pendant la gravure. Ceci ne constitue pas vraiment un problème pour la suite des étapes d'intégration et pour le fonctionnement électromécanique de l'actionneur, puisqu'il s'agit d'un matériau conducteur sur un autre matériau (le PEDOT:PSS) qui se veut conducteur aussi. Cet or gravé serait gênant s'il se redéposait sur les flancs des actionneurs, ce qui est probable au regard des analyses EDX faite au paragraphe 3.2.3. Nous avons eu la curiosité de regarder cette surface de plus prêt au MEB.

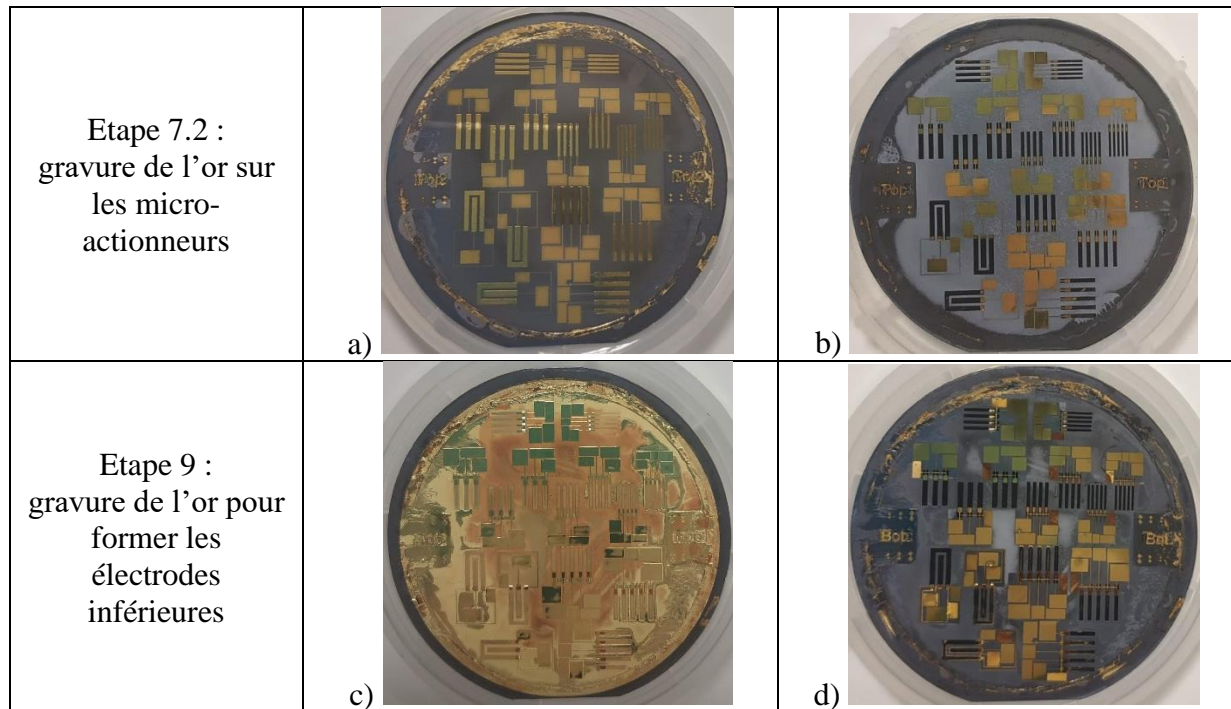


Figure 143: Etapes IBE pouvant avoir un impact sur les micro-actionneurs : Etape 7.2 : (a-b) l'or est retiré des micro-actionneurs ; Etape 9 : (c-d) l'or est retiré pour former les électrodes inférieures.

Après fabrication des MCM la surface d'un actionneur a été observée (Figure 144b), et comparée à celle d'un actionneur fabriqué sur une lame de verre (Figure 144a). On peut constater qu'un actionneur qui n'a subi aucun traitement (Figure 144a) présente une surface relativement lisse, tandis que la surface d'un actionneur ayant subi un traitement IBE (Figure 144b) présente une surface granuleuse. De plus, des zones surélevées par rapport au reste de la surface, que nous nommerons des « cratères » sont observés par endroit, comme sur la Figure 144b.

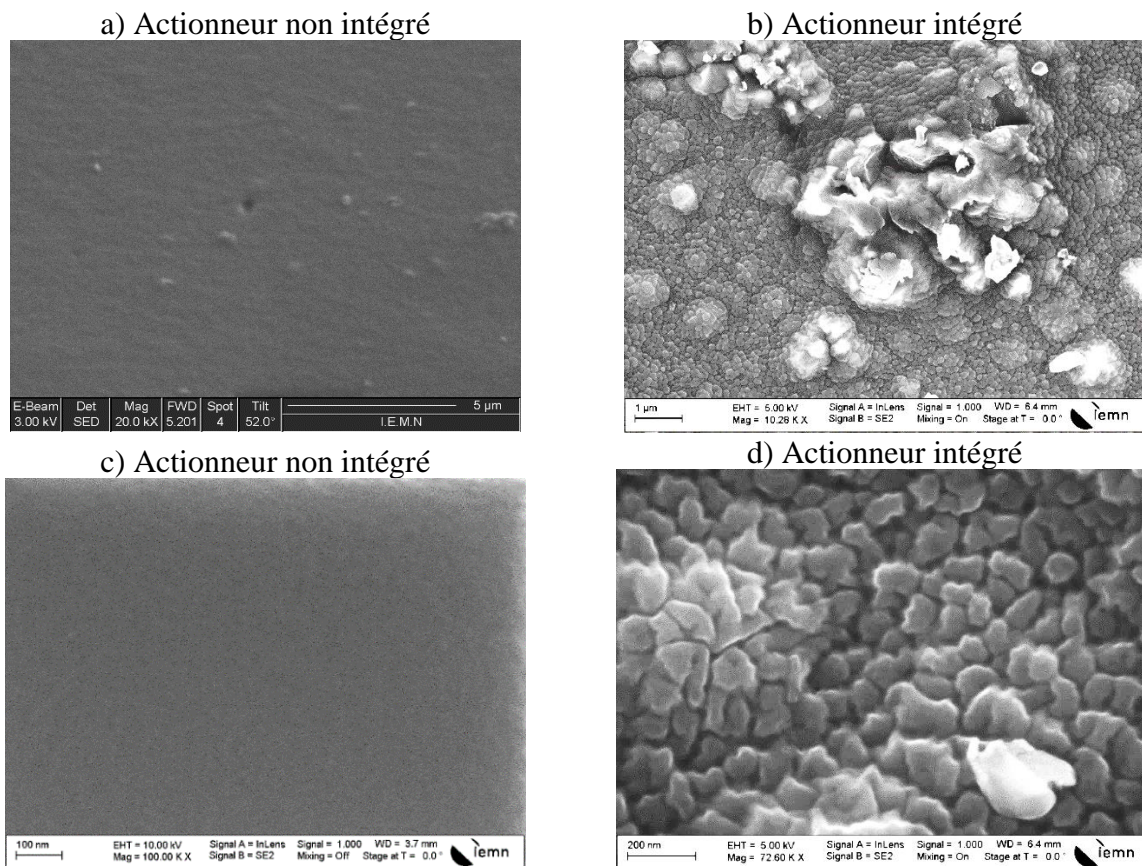


Figure 144: Images MEB de la surface d'un actionneur a) n'ayant subi aucun traitement (barre d'échelle 5 µm) et son agrandissement en c) (barre d'échelle 100 nm) ; b) après intégration (barre d'échelle 1 µm) et d) son agrandissement (barres d'échelle 200 nm).

Deux hypothèses peuvent être avancées sur les aspects cratères observés sur la surface :

- La première hypothèse est que localement, l'or n'aurait pas été gravé correctement comme indiqué plus haut. Par ailleurs, le mode ESB (électrons rétrodiffusés, où l'intensité du signal est fortement liée au numéro atomique de l'échantillon) indique la présence d'un élément lourd sur le haut du cratère, laissant supposer qu'il s'agit de l'or. De plus, des résidus d'or peuvent être observés visuellement (cf. chapitre 3) un peu partout, qui seraient du redépôt lors de la gravure IBE pour retirer la couche d'or de la surface des actionneurs, ou des restes d'or qui n'auraient pas été gravés.
- La seconde hypothèse consiste à dire que sous l'effet de l'échauffement dû au bombardement, des bulles en surface du PEDOT:PSS se créent, pouvant être causées par une évaporation d'eau du PEDOT:PSS. L'échauffement n'étant pas assez puissant, le gaz formé resterait à l'état de bulles, sans exploser, la surface serait alors surélevée et fortement perturbée. Par ailleurs, la température atteinte du substrat pendant la gravure (150 °C) peut faire dilater les bulles observées à l'interface du NBR-POE/PEDOT:PSS sur les tranches des actionneurs découpés au laser (cf. section 3.2.3).

Une gravure FIB a été réalisée pour tenter de comprendre comment la surface du PCE est modifiée, elle est présentée en annexe (section 1.2.2). Cette manipulation a montré qu'un faisceau d'énergie de 3 kV fait « buller » la surface du PCE (Figure 145) et que ces bulles explosent ensuite. Ainsi, lors de l'IBE où le faisceau d'ions est de plus faible énergie (700 V) un échauffement de la surface peut se produire, créant ces monticules, et ondulations de surface observées. Cet échauffement modifierait localement la surface de l'actionneur.

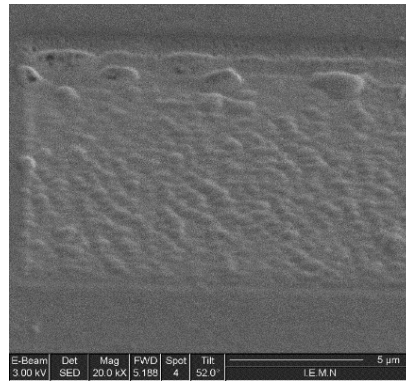


Figure 145: Image de la surface du PEDOT:PSS après quelques secondes de FIB.

Une analyse par AFM, présentée Figure 146, a été réalisée sur la surface d'un actionneur intégré. Les images ont été traitées à l'aide du logiciel WSxM 4.0 9.1. L'image AFM donne un même aspect que les images MEB (Figure 144d), une surface granuleuse, avec des cratères par endroit.

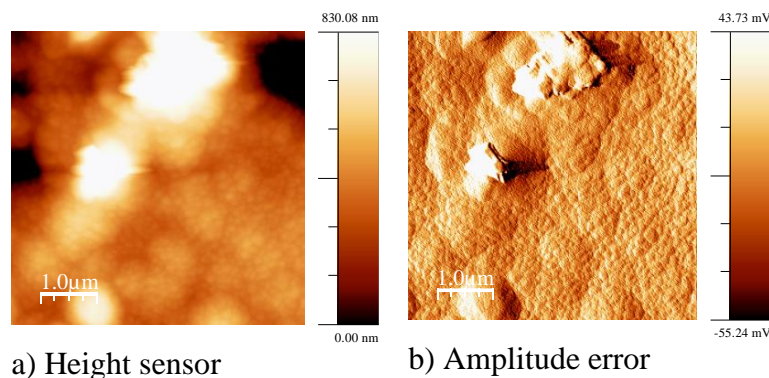


Figure 146: Images AFM de la surface d'un actionneur intégré.

L'analyse de la rugosité est réalisée sur l'image réelle (Height sensor Figure 146a). La rugosité moyenne est de 148 nm, avec un pic maximal de 975 nm, et une hauteur moyenne de 479 nm. La rugosité de la surface (RMS²¹) est de 207 nm. Ces valeurs ne sont pas représentatives de l'ensemble de la surface de l'échantillon, car les perturbations ne sont pas les mêmes en différentes zones de la surface de l'actionneur : par endroits des grains fins, à d'autres des cratères se combinant avec ces grains fins et une ondulation de surface.

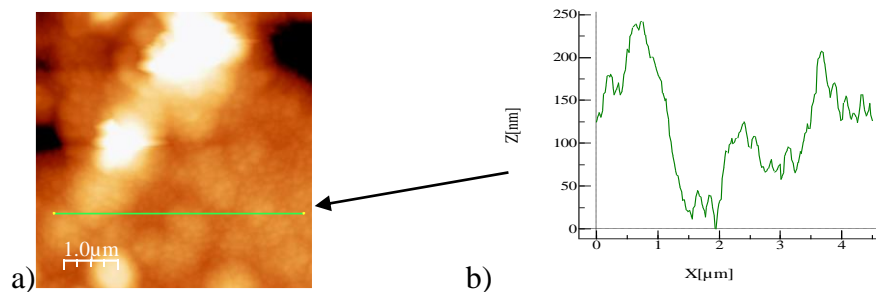


Figure 147: Analyse AFM de la surface d'un actionneur intégré. a) Image réelle (Height sensor) et b) analyse de la rugosité au niveau de la ligne verte sur l'image AFM.

²¹ RMS (root mean square roughness): racine carrée de la distribution de la hauteur de la surface, considérée comme plus sensible que la rugosité moyenne.

L'analyse du profil montre les différences de hauteur sur une distance choisie (ligne verte, Figure 147a). Ce profil montre que la surface de l'échantillon à cet endroit présente des différences de hauteur, avec une hauteur maximale d'environ 250 nm.

Gokan *et al.* [28] ont utilisé un faisceau neutre d'argon avec une énergie d'accélération de 500 eV et une densité de courant d'environ $0,9 \text{ mA.cm}^{-2}$ (pression 2×10^{-4} Torr) sur différents polymères, dont le polyméthacrylate de méthyle. Ils ont mesuré une vitesse de gravure de 280 \AA.min^{-1} , et une augmentation de la rugosité de la surface qu'ils ont attribuée à un dégazage du polymère dû à l'augmentation de la température de surface. Cependant, avec un courant de densité de $0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$, ils n'observent pas de rugosité de la surface des polymères, même en gravant plus longtemps qu'avec les premiers paramètres.

Ceci confirme que les étapes d'IBE, réalisées avec un courant de densité de $0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$, ont pu augmenter la rugosité de la surface de PEDOT:PSS. Bien que les auteurs n'aient pas observé de modification de la surface des polymères étudiés pour cette même densité de courant, le PEDOT:PSS a pu, lui, être sensible au bombardement ionique, et à la chaleur engendrée, pendant les 3 dernières minutes de gravure de l'or. Par ailleurs, sur les images MEB des tranches des actionneurs (section 3.2.3), des bulles ont été observées à l'interface PEDOT:PSS/NBR-POE. Il est alors possible d'émettre l'hypothèse que lors de l'échauffement de l'échantillon en IBE, ces bulles tendent à remonter vers la surface, ce qui pourrait créer des cratères.

Pour un actionneur fabriqué sur lame de verre, n'ayant subi aucune étape du procédé de micro-fabrication, la surface de la couche supérieure de PEDOT:PSS a été analysée par AFM pour comparaison avec les surfaces de PEDOT:PSS ayant subi des étapes de gravure par faisceau d'ions (Figure 148).

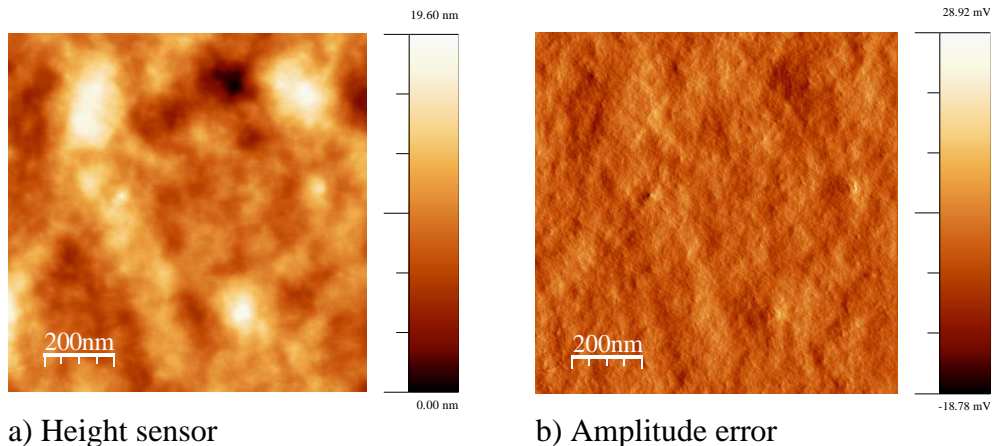


Figure 148: Images AFM de la surface d'un actionneur non intégré (a-b). L'actionneur a été préparé sur une lame de verre, et analysé en AFM sans aucune étape d'intégration.

Les images AFM montrent qu'un actionneur n'ayant subi aucune étape d'intégration ne présente pas de surface granuleuse, contrairement à l'actionneur intégré (Figure 146). La RMS de la surface Figure 148a est de 3 nm seulement, avec un pic maximal de 20 nm. Cette rugosité est 10 fois inférieure à celle de l'actionneur ayant subi les étapes d'intégration (Figure 146).

Afin de confirmer que cette modification de surface est bien due à l'étape de gravure IBE, un dépôt seul de PEDOT:PSS sur verre a été bombardé pendant 5 min par un faisceau d'Ar (700

V, 300 W). La surface est ensuite observée au MEB et comparée à la surface non gravée (Figure 149).

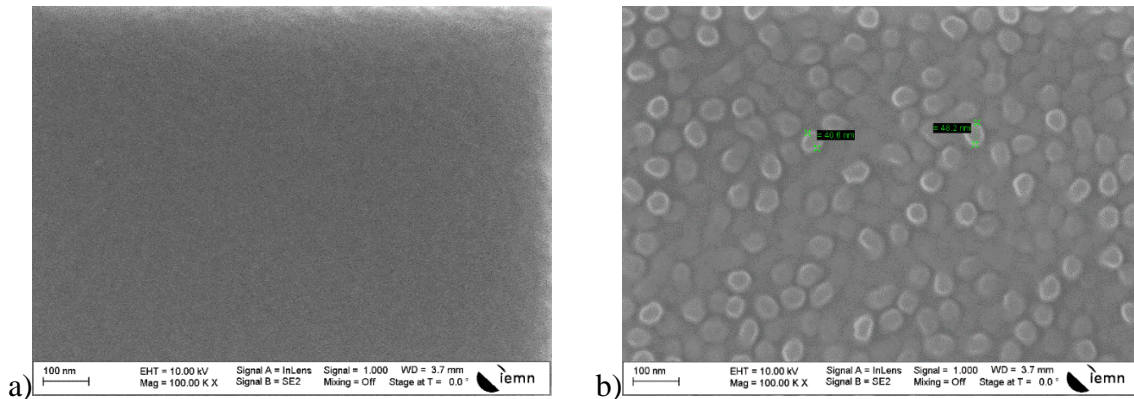


Figure 149: Images MEB de la surface a) de PEDOT:PSS n'ayant subi aucun traitement, et b) de PEDOT:PSS ayant subi 5 min de plasma d'Ar en IBE (300 W, 700 V).

La surface initiale de PEDOT:PSS non gravée (Figure 149a) et celle gravée 5 min en IBE (Figure 149b) sont observées avec la même échelle. Ces images confirment que le bombardement d'Ar lors d'une étape d'IBE modifie la surface du PEDOT:PSS, la rendant granuleuse, avec des grains de diamètre 51 ± 6 nm. La taille des grains a été mesurée sur un actionneur qui a subi les étapes d'IBE du procédé d'intégration, Figure 144c, pour comparaison. Le diamètre est de 124 ± 26 nm après deux étapes d'IBE. Cette augmentation (143 %) s'explique par le fait que le test de gravure Figure 149b n'a été effectué qu'une seule fois, tandis que les actionneurs intégrés ont subi deux fois l'étape d'IBE. La seconde gravure IBE a donc accentué cet effet.

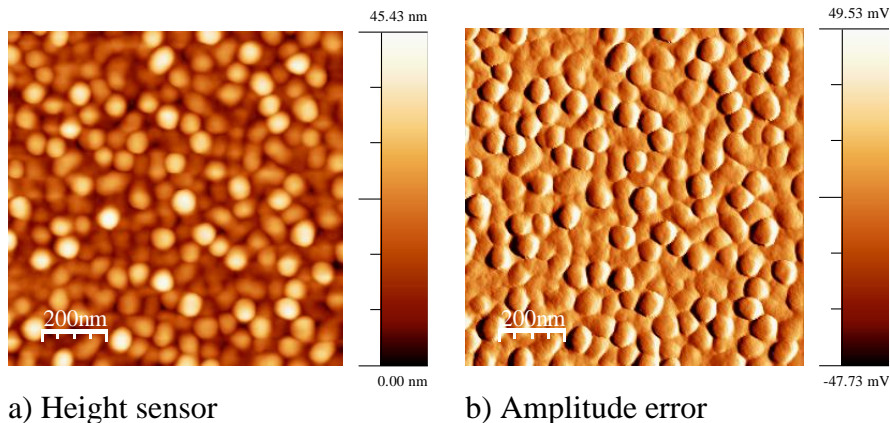


Figure 150: Images AFM de la surface de PEDOT:PSS-POE ayant subi 5 min de plasma d'Ar en IBE (300 W, 700 V).

La surface du PEDOT:PSS-POE bombardée (Figure 149b) a également été analysée par AFM (Figure 150). La RMS de la surface est de 21 nm, avec un pic maximal de 50 nm. Cette rugosité est 5 fois supérieure à celle du PCE n'ayant subi aucun traitement.

Huang *et al.* [29] ont étudié la réticulation du PEDOT:PSS avec le POE (40 % par rapport au PEDOT:PSS), réalisée à une température de 130 °C. La morphologie du PEDOT:PSS et du PEDOT:PSS-POE avant et après traitement thermique a été observée par AFM (Figure 151).

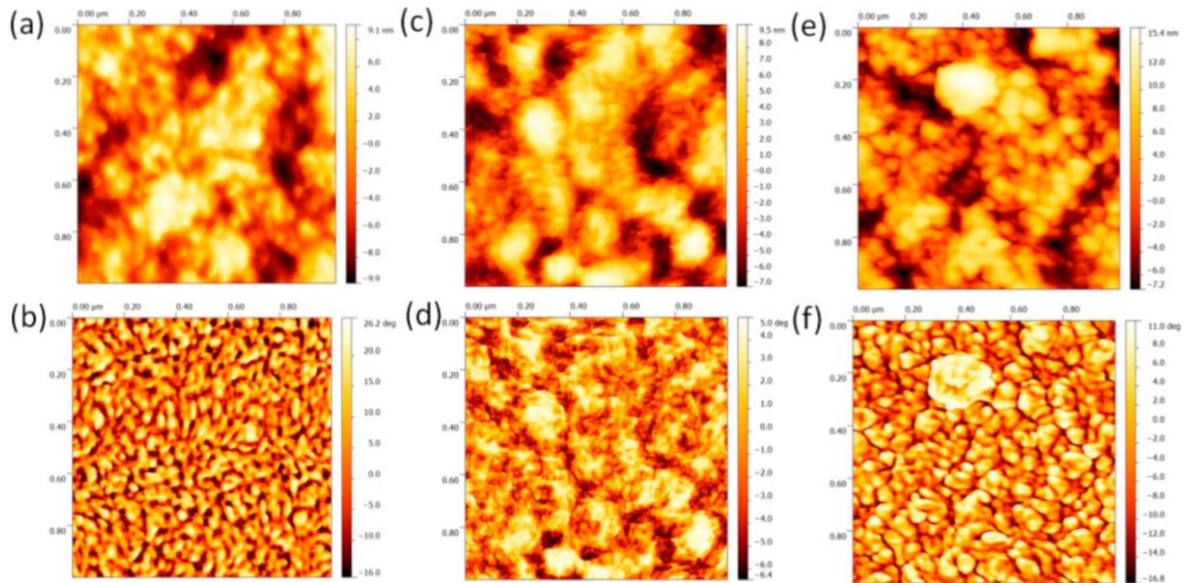


Figure 151: Image AFM de l'étude de T.M. Huang *et al.* [29] © 2013 Published by Elsevier Ltd (a, c, e) Height sensor ; (b, d, f) Phase. (a, b) : film de PEDOT:PSS ; (c, d) : film de PEDOT:PSS-POE non traité ; (e, f) : film de PEDOT:PSS-POE après traitement thermique à 130 °C pendant 12 h.

D'après Crispin *et al.* [30], les domaines claires dans l'image de phase (colonne de droite Figure 151) des films de PEDOT:PSS correspondent au PEDOT conducteur, tandis que régions sombres sont assignées aux domaines riches en PSS, isolant. Les auteurs [29] indiquent que pour le PEDOT:PSS-POE non traité, Figure 151c&d, les particules de PEDOT:PSS sont gonflées, dû à l'adsorption de POE sur les particules, comme le POE existe sous sa forme liquide à température ambiante. Après traitement thermique à 130 °C, les films de PEDOT:PSS-POE présentent une structure granulaire (Figure 151e&f), où chaque grain est isolé par 20 nm d'épaisseur environ d'isolant de POE/PSS réticulé [29]. En comparaison avec le film non traité (Figure 151c&d), le film traité (Figure 151e&f) présente des domaines plus larges de PEDOT et de plus faibles distances entre les domaines voisins de PEDOT. Ils expliquent que dans un environnement acide, comme en présence de PSS, le groupement éther du POE réagit avec un proton et est clivé pour former un groupement hydroxyle (-OH) à la fin des chaînes clivées du POE. A haute température, les groupements hydroxyle réagissent davantage avec les groupement sulfonate (-SO₃H) du PSS pour former un ester d'acide sulfonique. Ce mécanisme, présenté en Figure 152, a été proposé par Subramanian *et al.* [31]. Par ailleurs, un sous-produit de la réaction est l'élimination d'eau résultant de la réaction de condensation entre les groupements sulfonate et hydroxyle.

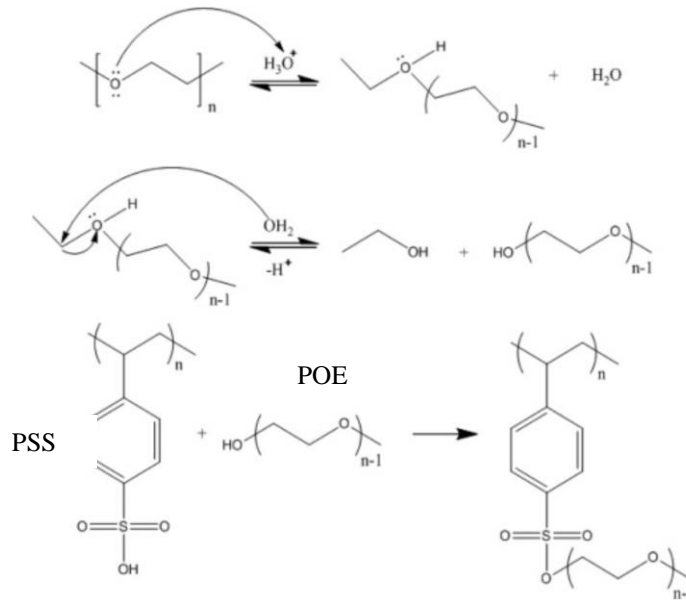


Figure 152: Mécanisme de la réaction de la formation d'ester d'acide sulfonique entre le POE et le PSS [29], [31] © 2013 Published by Elsevier Ltd.

Ces grains, observés Figure 151e&f, sont similaires à ceux observés Figure 150, sur le film de PEDOT:PSS-POE gravé 5 min en IBE. Pendant cette gravure, le système de mesure de la température du substrat indique une température de 150 °C. Comme expliqué par Huang *et al.* [29], à cette température, le POE peut réagir avec le PSS, pour former un ester d'acide sulfonique. Les domaines clairs, ou grains, Figure 150, correspondraient alors aux domaines de PEDOT, séparés par des zones sombres isolantes de POE/PSS.

3.3.1 Synthèse des effets des gravures IBE

Deux étapes d'IBE peuvent affecter l'état de surface d'un actionneur lors du procédé de fabrication : celle pour retirer l'or de protection des microstructures lors de la RIE, et celle pour structurer les électrodes inférieures, où l'or a été évaporé sur toute la surface. Après ces étapes, on observe l'apparition d'une surface granulaire et donc une augmentation de la rugosité de la surface des actionneurs, ainsi que l'apparition de « cratères » voire d'ondulations de la surface.

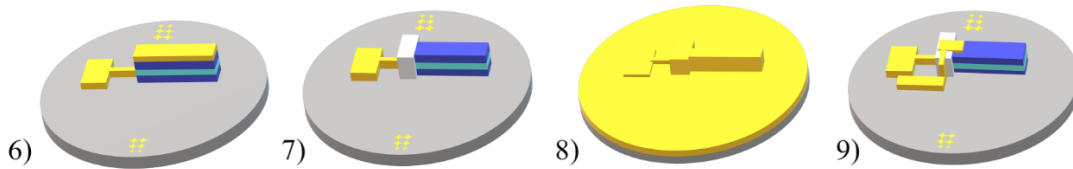
- L'échauffement de la surface, dû au bombardement, provoque des « bulles » et des ondulations de surface,
- La granulométrie fine est 5 fois plus importante par rapport à un PCE non gravé ; elle peut être dû à un réarrangement moléculaire suite à la réaction entre le PSS et le POE à haute température (150 °C),
- Le fait de réaliser deux IBE sur la même surface de PCE semble augmenter la taille des grains.
- La présence localisée de résidus d'or sur la surface du PCE, non gravé par l'IBE, ajoute à la rugosité de surface du PCE

Pour éviter les cratères et les ondulations de surface, un refroidissement plus efficace de l'échantillon peut être envisagé. Pour aller dans ce sens l'achat d'un porte substrat refroidit à l'hélium, pour l'IBE, a été fait mais n'a pu être mis en place à temps pour des essais.

Afin de limiter ces modifications de la surface, une autre solution est de supprimer l'étape 7.1 de gravure de l'or de la surface des micro-actionneurs après RIE (Figure 153). Pour former les

électrodes inférieures, cette couche est recouverte par 500 nm d'or pour les électrodes inférieures, et l'IBE est utilisée pour graver à la fois celui pour former les électrodes inférieures et celui restant sur les micro-actionneurs. Cette dernière IBE dure alors un peu plus longtemps (10 min supplémentaires) pour retirer la double épaisseur (300 nm de protection lors de la RIE et 500 nm pour l'électrode inférieure) sur les micro-actionneurs. Ainsi, les micro-actionneurs ne subissent qu'une seule étape d'IBE.

a) Version 1 du procédé de fabrication



b) Version 2 du procédé de fabrication

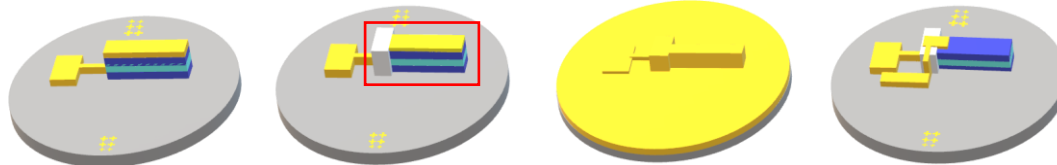


Figure 153: Schémas de procédé de fabrication: a) première version où l'or est retiré des micro-actionneurs après la gravure RIE de l'actionneur (étape 7.1) ; b) L'étape 7.1 est supprimée : l'or reste sur le micro-actionneur, il est recouvert par l'or pour former les électrodes inférieures (étape 8) et est retiré en même temps que lors de l'IBE des électrodes inférieures (étape 9).

3.4 Effets de la gravure finale de la plaquette de silicium

La dernière étape de gravure est celle de la plaquette de silicium en phase vapeur au fluorure de xénon (XeF_2) pour la libération des micro-actionneurs (Figure 154).

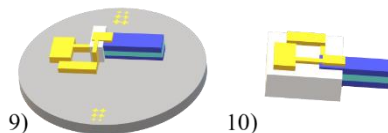
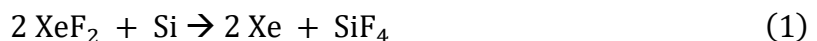


Figure 154: Etape 10 du procédé de fabrication: la libération des prototypes par la gravure en phase vapeur au XeF_2 de la plaquette de silicium.

Le procédé se passe en 4 étapes : 1. Pompage du vide dans la chambre de gravure (environ 20 mTorr). 2. Le XeF_2 est introduit dans la chambre et la temporisation pour une durée d'impulsion commence. 3. La vanne d'entrée du XeF_2 est fermée dès que la pression de la chambre a atteint la valeur souhaitée. 4. La réaction de l'équation (1) commence et le silicium est gravé pour la durée d'impulsion choisie.



En phase vapeur, les réactions reposent sur l'adsorption de molécules ou de composés halogènes, leur dissociation en espèces réactives halogénées, et la formation de composés volatiles de silicium [32]. Ces réactions tendent à être totalement isotropiques, conduites par la diffusion, sans préférence pour un plan cristallin en particulier. Le XeF_2 se présente sous forme d'un solide cristallin incolore sous pression atmosphérique et à température ambiante,

mais le passage à une pression inférieure à 4 Torr permet la sublimation des cristaux [33]. Le XeF_2 se décompose alors en xénon et en fluor, ce dernier attaque le silicium en produisant du tétrafluorure de silicium.

La vitesse de gravure du silicium au XeF_2 dépend de la surface à graver (plus la surface à graver est importante, plus le taux de gravure diminue [34]), de la pression de gravure et du temps de chaque cycle de gravure ou de la durée d'impulsion [35].

Lors de notre gravure, la plaquette est retournée (face des actionneurs contre le support) afin de graver les $150\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La gravure dure en moyenne 4 h pour une plaquette de 2 pouces soit une vitesse de gravure d'approximativement $0.6\ \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Lors de l'achat des substrats nous ne sommes pas regardant sur la cristallinité et le dopage car il est difficile d'obtenir de tels substrats actuellement en 2 pouces, en conséquence ces deux informations ne sont pas fournies par le constructeur et ne sont pas vérifiées par nos soins. Au début de la gravure, un film blanc est observé sur la surface de la plaquette (Figure 155). Un état de l'art a été réalisé afin de s'informer sur les travaux de recherche dans ce domaine et de les confronter à nos résultats.

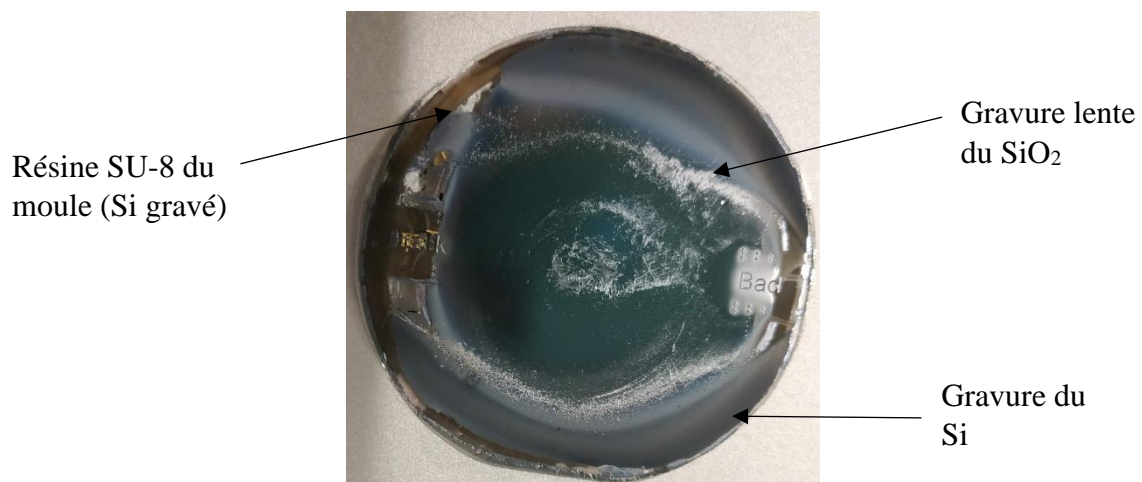


Figure 155: Image de la gravure d'une plaquette de silicium, apparition d'un film blanc lors de la gravure du SiO_2 .

D'après les travaux de S. Mhedhbi [33] et de M. Abou Daher [36], la gravure du silicium est réalisée avec une vitesse de $3 - 4\ \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ pour des plaquettes amincies (jusqu'à $150\ \mu\text{m}$) et polies, de cristallinité (1.0.0) ou (1.1.1), avec une pression dans la chambre de 800 mTorr, une pression de XeF_2 de 3 Torr et une durée d'impulsion de 30 s (correspondant à la durée d'un cycle). Ces échantillons ont préalablement subi une déshydratation pendant 10 min à $180\ ^\circ\text{C}$. De leur côté, Chang *et al.* [35] ont montré que sur des plaquettes de Si de cristallinité (1.0.0), dopé n et d'épaisseur de $356 - 406\ \mu\text{m}$, les vitesses de gravure du silicium sont de $1\ \mu\text{m}/\text{impulsion}$ pour de larges surfaces exposées (quelques cm^2) et de $40\ \mu\text{m}/\text{impulsion}$ pour de petites surfaces exposées (une centaine de μm^2). Pour une durée d'impulsion de 1 min, la vitesse moyenne de gravure est de $5 - 10\ \mu\text{m}/\text{impulsion}$. Ils ont démontré aussi que l'utilisation d'une pression constante de gravure conduit à une légère diminution de la vitesse de gravure comparé à la gravure par impulsion ($3 - 5\ \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ à 2.5 Torr). Tous les échantillons ont été déshydratés dans un four à $120\ ^\circ\text{C}$ pendant au moins 5 min. Si la déshydratation n'était pas réalisée, un film blanc était observé peu après que la gravure ait commencé. Ce film, qui correspond à la gravure de la couche de SiO_2 , fait chuter la vitesse de gravure, et pourrait même complètement l'arrêter. Il pourrait être un polymère de fluorure de

silicium, formé par la réaction entre le XeF₂, le silicium, et une couche d'eau à la surface du silicium.

La présence d'humidité peut également expliquer la légère gravure de l'oxyde de silicium (SiO₂), qui a été observée sur des échantillons non déshydratés [35]. Le mécanisme de gravure du SiO₂ est présumé être la formation d'acide fluorhydrique (HF) par la décomposition du XeF₂ en présence d'eau. Chu *et al.* [37] ont étudié la gravure de plaquettes de Si de cristallinité (1.0.0) dopé p, et également de cristallinité (1.1.1) dopé p, présentant des résultats similaires au (1.0.0), en termes de vitesse de gravure et d'apparition de film blanc sur des échantillons non déshydratés. Comme l'équipe de Chang, ils ont observé que la déshydratation des plaquettes de silicium était nécessaire pour le graver. En effet, les oxydes natifs n'empêchent pas la gravure, mais il est évident qu'ils peuvent ralentir le début de la gravure de quelques minutes. L'humidité sur la plaquette, qui cause la formation de HF à l'exposition au XeF₂, résulte en la gravure du SiO₂. Cette équipe a également montré que la vitesse de gravure par impulsion dépend des dimensions des motifs à graver. Les vitesses de gravure sont de l'ordre de 3 – 5 µm/impulsion verticalement et de 1.75 – 4.25 µm/impulsion latéralement, avec une durée d'impulsion de 1 min et une pression de 3 Torr. Une diminution de la vitesse de gravure a été observée pour de plus petites ouvertures. Il est donc plus facile de graver le silicium lorsque les motifs sont larges. Par ailleurs, ils ont observé que la vitesse de gravure est plus rapide dans les 15 premières secondes, et qu'elle diminue fortement après 4 min. La vitesse de gravure au XeF₂ n'est donc pas une fonction linéaire avec le temps de gravure.

Ainsi, la cristallinité des plaquettes de silicium n'a pas d'impact sur la vitesse de gravure. La vitesse lente des échantillons est donc due à la présence d'humidité à la surface. Les paramètres utilisés par M. Abou Daher [36] ont été testés, mais la vitesse de gravure n'a pas été améliorée.

Une solution pour accélérer la gravure du silicium serait alors la déshydratation, mais la nature des matériaux présents sur la plaquette doit être prise en compte afin de ne pas dégrader les prototypes. D'une part, une étude de E. Vitoratos *et al.* [38] a montré qu'un traitement thermique à 120 °C du PEDOT:PSS conduit à une augmentation de la conductivité électronique par la suppression de l'excès de PSS isolants. Pareillement, une augmentation de la conductivité électronique a été observée sur les actionneurs tricouches de F. Braz Ribeiro, après un traitement thermique de 130 °C des électrodes de PEDOT:PSS-LiTFSI [16]. D'autre part, les différentes couches de SU-8 utilisées dans le prototype peuvent être impactées par une trop haute température. En effet, la résine a une température de transition vitreuse de 50 – 55 °C non réticulée, et celle-ci passe à plus de 200 °C une fois la résine réticulée [39]. Cependant, une haute température conduit à des contraintes internes dans le matériau, pouvant causer des craquelures. Bien que Microchem (fournisseur de la résine) indique de faire un recuit après insolation à 65 et 95 °C, les auteurs préconisent d'utiliser des températures entre 55 et 75 °C et de prolonger le recuit pour minimiser les contraintes internes. Les travaux d'A. Bontemps [40] et de D. Faux [41] ont permis d'optimiser les recuits de cette résine pour éviter les contraintes et craquelure, en réalisant des montées en températures progressives par rampe (utilisées dans ces travaux), ainsi qu'une redescente progressive en température en fin de cuisson. Réaliser une déshydratation à plus de 100 °C en fin de procédé, serait alors un risque de faire fluer la SU-8 et/ou de créer des craquelures au sein des prototypes, en particulier dans la dernière couche d'encapsulation SU-8 qui est la plus épaisse, et engendrer alors des cassures des électrodes d'or. De plus, plus l'épaisseur de la résine est importante, et plus la contrainte dans le matériau augmente. Une solution, évoquée au chapitre 3 (section 2.6.2), serait d'amincir l'épaisseur de la plaquette avant sa gravure. Ceci permettrait de réduire le temps de gravure, et par la même occasion de retirer/réduire l'oxyde natif.

Par ailleurs, bien que les actionneurs ne soient pas en regard direct avec le gaz, ou seulement à la fin de la gravure, cette étape est également susceptible de modifier les actionneurs. D'une part, le gaz contient du fluor donc il peut accentuer la fluoruration de l'actionneur créée en RIE (cf. section 3.2). Afin de vérifier si cette étape participe à la fluoruration, il serait nécessaire de ne faire subir que cette étape à un actionneur, ce qui n'a pu être fait par manque de temps. D'autre part, quelques résidus de Si sont présents sur certains prototypes à la fin de la gravure. Ces résidus à la surface des actionneurs ont été observés au MEB.

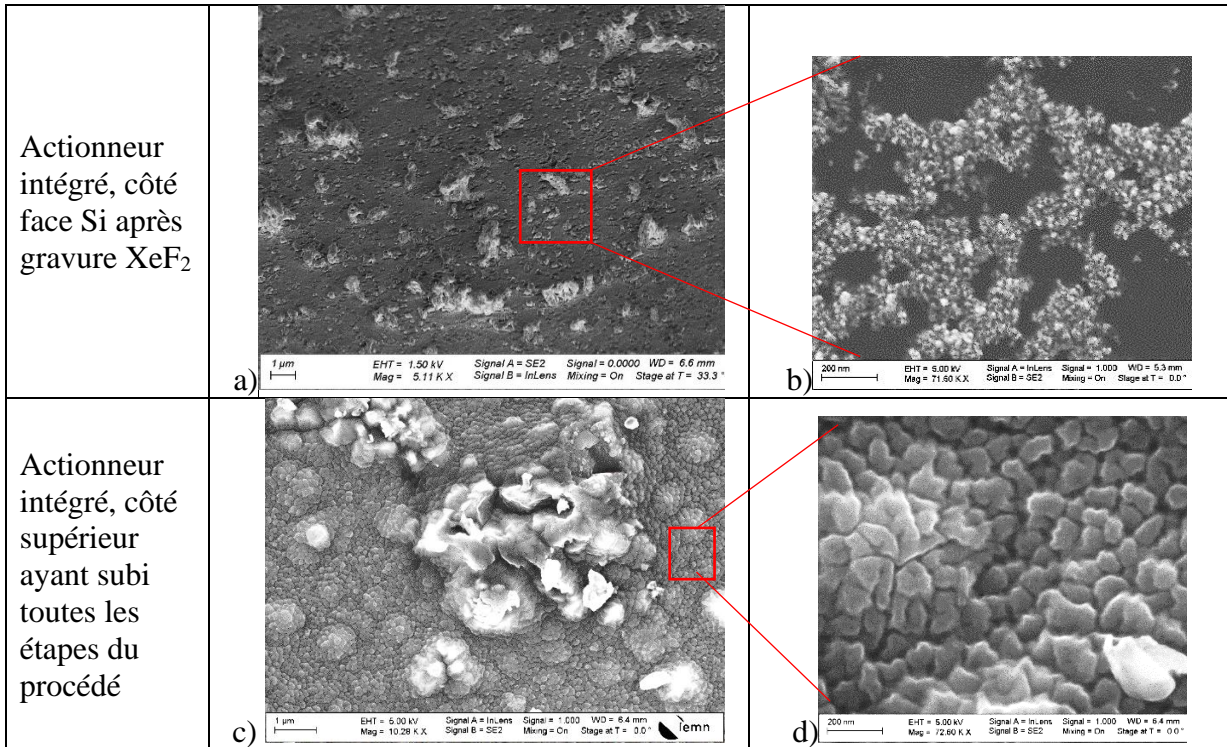


Figure 156: Images MEB de a) la surface d'un actionneur intégré qui était en contact avec le silicium, après gravure XeF₂. b) Agrandissement de la surface (barre d'échelle 200 nm). c) Surface d'un actionneur intégré, face ayant subi toutes les étapes de fabrication. d) Agrandissement de la surface ayant subi toutes les étapes de fabrication (barre d'échelle 200 nm).

Après gravure XeF₂, la surface de l'actionneur intégré, côté face Si (Figure 156a, b), présente des résidus de la plaquette de Si non gravés, d'ailleurs visibles à l'œil nu (cf. chapitre 3). En comparaison avec la surface opposée de l'actionneur, ayant subi toutes les étapes de fabrication (Figure 156c, d), la surface en contact avec le Si ne présente pas une structure granuleuse, comme celle observée après l'IBE, ni le type de résidus provoqués par la RIE.

3.4.1 Synthèse des effets de la gravure au XeF₂

Pour libérer les prototypes, la plaquette est retournée (prototypes contre le support) pour graver le Si en phase vapeur au XeF₂. Au début de la gravure, un film blanc apparaît sur la plaquette. Ce film est dû à la présence d'eau sur la surface de la plaquette de Si. Le faible taux de vitesse de gravure est dû, d'une part à l'oxyde natif SiO₂, et d'autre part à la grande quantité de Si à graver. Afin d'augmenter la vitesse de gravure, une déshydratation de la plaquette serait nécessaire. Cependant, chauffer à plus de 100 °C risquerait de créer des contraintes dans les différentes couches de résine SU-8, voire la fissurer. Dans ce cas, il pourrait être envisagé d'amincir les épaisseurs des plaquettes, soit avant le procédé mais en gardant une épaisseur suffisante pour permettre la manipulation, soit à la fin du procédé mais en ayant protégé préalablement les actionneurs, cette dernière solution est en cours d'étude.

4 Procédé de découpe laser

Il a été vu dans les sections précédentes que la gravure RIE engendre :

- Du redépôt de l'actionneur, qui ne part pas avec les méthodes de nettoyages testées (ultrasons, solvants, jet d'eau et d'air, plasma oxygène pur).
- Une fluoruration de la plaquette de Si, qui interagit avec la SU-8 lors de son dépôt, ce qui oblige à ajouter une étape de nettoyage (plasma oxygène pur) de ces résidus.

Il a été vu dans les sections précédentes aussi que la gravure IBE engendre :

- Une modification de la surface, la rendant granuleuse.
- Un redépôt d'or sur la surface des actionneurs.

Afin de remédier à ces problèmes, un nouveau procédé a été envisagé, utilisant la découpe laser à la place de la gravure RIE. Il est inspiré du procédé utilisé pour les micro-actionneurs fabriqués sur lame de verre (cf. chapitre 2) et donc non intégrés. Le procédé est présenté Figure 157.

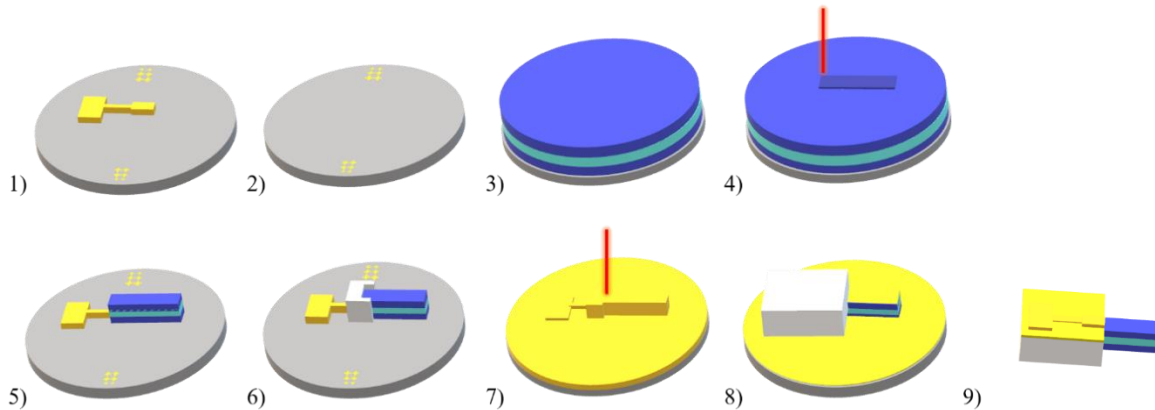


Figure 157: Schéma du procédé de découpe laser des micro-actionneurs : 1) Dépôt et protection SU-8 des électrodes supérieures ; 2) Croix d'alignement ; 3) Fabrication de l'actionneur ; 4) Découpe laser de l'actionneur ; 5) Pelage de l'actionneur ne laissant que la microstructure ; 6) Isolateurs en SU-8 à la base de l'actionneur ; 7) Evaporation d'or pour les électrodes inférieures et découpe laser pour retirer l'or des flancs de l'actionneur ; 8) Encapsulation SU-8, et gravure IBE de l'or sur l'actionneur ; 9) Libération du prototype par gravure au XeF_2 de la plaquette de Si.

Le début du procédé se déroule comme pour l'original : les étapes 1 (dépôt des électrodes supérieures) et 2 (croix d'alignement) sont inchangées. Avant la fabrication de l'actionneur (étape 3), les électrodes supérieures sont protégées par une couche de SU-8 ($5\ \mu\text{m}$). Cette étape permet d'empêcher leur découpe lors du passage du laser. Après la fabrication de l'actionneur, les microstructures sont découpées au laser (étape 4). Puis, le reste de l'actionneur est « pelé » de la surface de la plaquette (étape 5) à l'aide d'une pince, pour ne laisser que les microstructures des actionneurs. Les isolateurs en SU-8 sont ensuite déposés sur le pourtour de la base du micro-actionneur pour éviter tout court-circuit (étape 6). Pour réaliser les électrodes inférieures (étape 7), de l'or est déposé sur toute la surface par évaporation thermique. Une seconde découpe laser permet de retirer l'or sur les flancs du micro-actionneur (qui aurait créé un court-circuit). Les électrodes et l'embase de l'actionneur sont encapsulées par de la SU-8 et l'or sur l'actionneur est gravé par IBE (étape 8), et enfin, les prototypes sont libérés par la gravure de la plaquette de Si (étape 9), comme dans le procédé original. Pour faire les connexions électriques (en retournant le prototype, Figure 157.9), l'électrode supérieure est différenciable par sa protection en SU-8 qui marque son

contour. La connexion avec l'électrode inférieure peut se faire sur tout le reste de la surface de l'encapsulation.

Ce nouveau procédé permet d'éviter deux étapes d'IBE, ainsi qu'une étape d'évaporation (qui permettrait de protéger les micro-actionneurs pour la gravure RIE), et la gravure RIE. Rappelons qu'une gravure RIE dure 35 min, une gravure IBE 20 min (comptons 1 h, avec le chargement et la stabilisation du plasma), une étape de SU-8 dure 2 h, et une évaporation d'or peut être faite pour le lendemain (étant réalisée par un ingénieur). Ce procédé permet donc de gagner un temps considérable, une gravure laser ne durant que 10 min. Par ailleurs, il permet aussi d'éviter les effets des gravures RIE et IBE discutés dans les sections précédentes, c'est-à-dire une fluoration de la surface et les problèmes de SU-8 qui suivent, des résidus de l'actionneur et d'or sur la surface.

4.1 Application du procédé par découpe laser

Ce nouveau procédé a été testé pour la fabrication des micromanipulateurs. Le même laser que pour la découpe des actionneurs sur lame de verre a été utilisé (cf. chapitre 2). Les images de la découpe et du pelage de l'actionneur sont présentées ci-dessous.

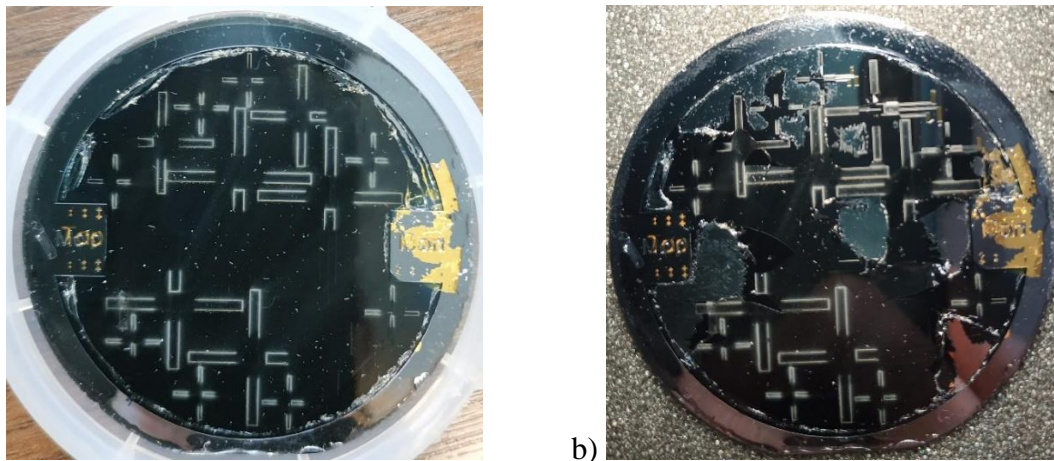


Figure 158: Images a) d'un actionneur après découpe laser des microstructures des doigts et poignets des micromanipulateurs, b) début du pelage de l'actionneur autour des microstructures (diamètre 2 pouces).

Après la découpe laser, l'actionneur a été « pelé » à l'aide d'une pince et d'une aiguille, en commençant par les bords de la plaquette (Figure 158b). Ce pelage ne se déroule pas aussi facilement que pour les actionneurs sur lame de verre. Rappelons que l'actionneur est constitué de trois couches : une couche centrale de NBR-POE et deux couches de PEDOT:PSS de part et d'autre. Lors de pelage, les deux premières couches sont pelées assez facilement, mais la dernière couche de PCE se sépare des deux et se casse facilement, étant fine (6 μm d'épaisseur). De plus, par endroit, elle semble être « collée » à la plaquette de Si. Un agrandissement de la surface après pelage est présenté Figure 159.

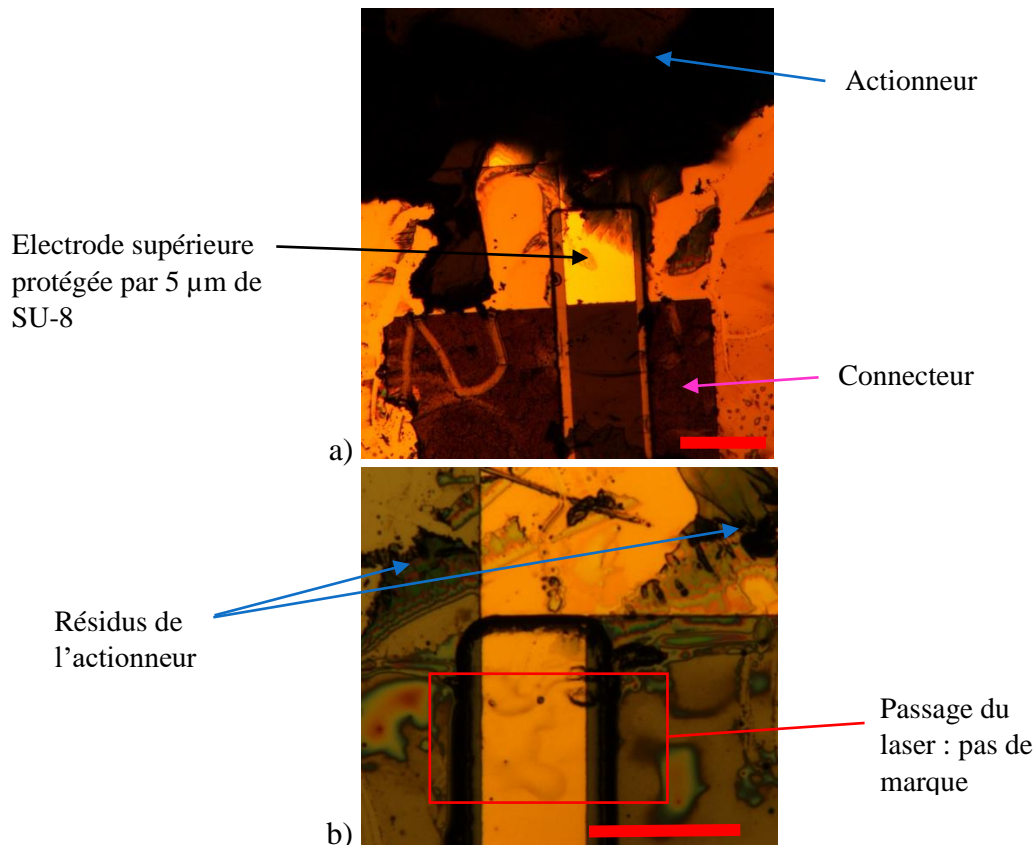


Figure 159: Images a) de la surface de la plaquette de silicium après pelage, b) agrandissement de la zone de passage du laser sur les électrodes d'or protégées par 5 µm de résine (barres d'échelle 107 µm).

La Figure 159a montre qu'au pelage, la première couche de PCE ne s'est pas bien décollée, laissant des résidus sur la surface de la plaquette. Figure 159b, la base de l'actionneur, au niveau de l'électrode a été soulevée pour vérifier que l'électrode d'or n'a pas été coupée au passage du laser. La résine (5 µm d'épaisseur) ne présente aucune trace de passe de découpe du laser.

La cause de l'adhérence du PCE avec la plaquette de Si peut être due aux étapes réalisées avant la fabrication de l'actionneur, à savoir :

- La réalisation des connecteurs en SU-8 (protection des électrodes libres entre les doigts et la paume du micromanipulateur, cf. chapitre 3)
- Le plasma O₂ pur pour réduire l'épaisseur des connecteurs et/ou les résidus de redépôt de SU-8 en résultant

Différents tests ont alors été réalisés :

- Préparation d'une couche de PCE directement sur une plaquette de Si, identique à celle utilisée plus haut
- Dépôt de SU-8 sur le même type de plaquette, plasma O₂ pur (4 min), puis fabrication du PCE
- Plasma O₂ pur (4 min) sur le même type de plaquette, puis fabrication du PCE

Le PCE a ensuite été pelé sur chacune des plaques.



Figure 160: Pelage de l'actionneur fabriqué sur les motifs des connecteurs en SU-8 des micromanipulateurs, dont l'épaisseur a été diminuée par un plasma d'oxygène pur.

Il n'a eu aucun problème lors du pelage : la couche de PCE s'est décollée sans laisser de résidus sur la plaquette (Figure 160). Puisque ces étapes ne sont pas la cause de l'adhérence observée sur les premiers prototypes, de nouveaux échantillons devraient être réalisés avec ce protocole.

5 Conclusion

Pour l'intégration de ces actionneurs, trois techniques de gravure ont été utilisées : la RIE pour graver simultanément l'actionneur et la SU-8 servant de masque, l'IBE pour graver l'or servant de masque de fin d'attaque et pour former l'électrode inférieure, et la gravure en phase vapeur au XeF₂ pour graver la plaquette de silicium et libérer les structures. Les principales conclusions obtenues pour ces trois types de gravures sont les suivantes :

- RIE : L'étude de gravure par RIE des actionneurs a montré un optimum de vitesse pour un plasma O₂/CF₄ à 90/10 (200 mTorr, 300 W). L'ajout de POE dans les polymères (PEDOT:PSS et NBR) permet d'augmenter la vitesse de gravure par un apport d'atomes d'oxygène au sein de la structure. Des résidus de gravure ont été observés sur les flancs de l'actionneur, contenant des éléments du PEDOT:PSS (identifiés par le S et le Na). Du fluor est également détecté, localisé principalement sur le PEDOT:PSS, sur les flancs mais aussi en surface. L'utilisation d'un plasma fluoré entraîne la fluoration du PEDOT:PSS, de la surface de la plaquette de silicium, et de la SU-8 lors de son dépôt à l'étape suivante. La fluoration de la résine SU-8 est évitée par l'utilisation d'un plasma d'oxygène pur à l'étape de la réduction de l'épaisseur des joints souples pour les micromanipulateurs. Ce plasma ne peut être utilisé pour la gravure d'un actionneur de 25 μm d'épaisseur, la vitesse de gravure étant très lente (0,3 μm.min⁻¹).
- IBE : Les actionneurs bombardés par les atomes d'argon, lors des gravures des électrodes d'or, présentent une surface granuleuse, contrairement aux actionneurs découpés au laser. Un échauffement de la surface dû au bombardement provoque l'apparition de « cratères », pouvant être attribués à un dégazage du PCE dû à l'échauffement de la surface, et/ou à de l'or qui n'a localement pas été gravé. La présence de petites cavités à l'interface PEDOT:PSS-POE/NBR-POE pourrait

également agir sur ce phénomène. Les deux étapes d'IBE (élimination de la barrière de fin d'attaque RIE sur les micro-actionneurs, et mise en forme des électrodes inférieures) augmentent la rugosité de la surface du PCE, la rendant granuleuse. Cette granulosité peut être due à un réarrangement moléculaire, suite à la réaction entre le PSS et le POE, à haute température. Ces effets peuvent être limités par la suppression d'une étape d'IBE, celle de l'élimination de la barrière de fin d'attaque RIE sur les micro-actionneurs. Cette couche est alors gravée en même temps que la celle de la mise en forme des électrodes inférieures d'or.

- Gravure en phase vapeur au XeF_2 : des résidus de Si sont observés sur la surface en contact avec la plaquette.

Un nouveau procédé a été envisagé : l'utilisation de la découpe laser pour graver les actionneurs. Les électrodes supérieures sont protégées par de la résine avant la fabrication de l'actionneur, et les micro-actionneurs sont simplement mis en forme par une découpe laser. Ce nouveau procédé permet d'éviter les étapes de gravure RIE et IBE, ainsi que les résidus de ces gravures et la fluoration de la surface et du PCE. Elle permet ainsi un gain de temps considérable (10 min de découpe laser, au lieu d'un jour et 2h30 avec le procédé original). Lors des premiers essais, la première couche de l'actionneur a été difficile à décoller de la surface de la plaquette. Les étapes antérieures à la fabrication de l'actionneur ne sont pas la cause de l'adhérence en surface du PCE à la surface, nous continuons à chercher la cause de cette adhérence qui n'apparaît pas systématiquement (sur d'autres prototypes réalisés par un autre doctorant le phénomène est apparu une fois sur trois). Ce procédé serait alors à refaire tout en approfondissant la compréhension de ce phénomène. Ce procédé sera aussi fondamental pour d'autres matériaux qui se graveraient difficilement ou pas du tout en RIE comme par exemple les actionneurs tout solide réalisé par F. Braz Ribeiro [16].

Les défauts observés dans le procédé original n'empêchent pas le fonctionnement des actionneurs, mais ils peuvent être une cause d'une diminution de leurs performances (en déformation et en force) par rapport aux actionneurs découpés au laser. C'est ce qui va être étudié dans le chapitre suivant.

- [1] B. D. Ratner, A. Chilkoti, and G. P. Lopez, "Plasma Deposition and Treatment for Biomaterial Applications," in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Elsevier, 1990, pp. 463–516.
- [2] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, J. J. Beulens, and G. S. Oehrlein, "Chemical dry etching of silicon nitride and silicon dioxide using CF₄/O₂/N₂ gas mixtures," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 14, no. 5, pp. 2802–2813, Sep. 1996.
- [3] F. D. Egitto, L. J. Matienzo, and H. B. Schreyer, "Reactive ion etching of poly(tetrafluoroethylene) in O₂-CF₄ plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 5, pp. 3060–3064, Sep. 1992.
- [4] A. Khaldi, "Intégration d'actionneur à base de polymère conducteur électronique pour des applications aux microsystèmes," 2012.
- [5] A. Maziz, "Microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques: vers l'intégration aux microsystèmes par de nouveaux procédés d'élaboration," 2014.
- [6] K. Rohtlaid, "Fabrication, characterization and integration of microactuators and microsensors based on electronically conducting polymers," 2019.
- [7] A. Colsmann, F. Stenzel, G. Balthasar, H. Do, and U. Lemmer, "Plasma patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 5, pp. 1750–1752, Jan. 2009.
- [8] S. Zhang, E. Hubis, C. Girard, P. Kumar, J. DeFranco, and F. Cicoira, "Water stability and orthogonal patterning of flexible micro-electrochemical transistors on plastic," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 7, pp. 1382–1385, 2016.
- [9] D. T. Simon *et al.*, "Organic electronics for precise delivery of neurotransmitters to modulate mammalian sensory function," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 9, pp. 742–746, Sep. 2009.
- [10] S. Ouyang *et al.*, "Photolithographic patterning of PEDOT:PSS with a silver interlayer and its application in organic light emitting diodes," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 8, pp. 1822–1827, Aug. 2014.
- [11] B. Charlot, G. Sassine, A. Garraud, B. Sorli, A. Giani, and P. Combette, "Micropatterning PEDOT:PSS layers," *Microsyst. Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 895–903, Jun. 2013.
- [12] B. Raut, D. K. Chambers, C. B. O'Neal, and S. Selmic, "Reactive Ion Etching of Light Emitting MEH-PPV and Conducting PEDOT:PSS Polymer Materials," in *Electronic and Photonic Packaging, Electrical Systems Design and Photonics, and Nanotechnology*, 2006, pp. 341–344.
- [13] A. Khaldi *et al.*, "Conducting interpenetrating polymer network sized to fabricate microactuators," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 16, p. 164101, Apr. 2011.
- [14] J. Garra, T. Long, J. Currie, T. Schneider, R. White, and M. Paranjape, "Dry etching of polydimethylsiloxane for microfluidic systems," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 3, pp. 975–982, May 2002.
- [15] D. J. O'Brien, A. J. Sedlack, and M. Paranjape, "Facile Methods to Make PDMS Hydrophilic: A Time Evolution Study for Microfluidic Devices," in *2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2020, pp. 346–349.
- [16] F. Braz Ribeiro, "Synthèse et caractérisation de micro-actionneurs tout-solides à base de polymères conducteurs électroniques et polymères liquides ioniques," CY Cergy Paris Université, 2020.
- [17] F. D. Egitto, "Plasma etching and modification of organic polymers," *Pure Appl. Chem.*, vol. 62, no. 9, pp. 1699–1708, Jan. 1990.
- [18] M. Strobel, S. Corn, C. S. Lyons, and G. A. Korba, "Surface modification of polypropylene with CF₄, CF₃H, CF₃Cl, and CF₃Br plasmas," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 23, no. 4, pp. 1125–1135, Apr. 1985.
- [19] C. Cardinaud, M.-C. Peignon, and P.-Y. Tessier, "Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 164, no. 1–4, pp. 72–83, Sep. 2000.
- [20] "XPS Fluorine." [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/fluorine.php>.
- [21] "XPS Oxygen." [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/oxygen.php>.
- [22] "XPS Carbon." [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>.
- [23] "XPS Magnesium." [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/magnesium.php>.
- [24] "XPS Calcium." [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/calcium.php>.
- [25] C. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, and B. Grolleau, "Analyse XPS des surfaces de Si et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃-C₂F₆. Polymérisation et gravure," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 24, no. 3, pp. 309–321, 1989.
- [26] J. P. Simko, G. S. Oehrlein, and T. M. Mayer, "Removal of Fluorocarbon Residues on CF₄/H₂ Reactive-Ion-Etched Silicon Surfaces Using a Hydrogen Plasma," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 1, pp. 277–284, Jan. 1991.
- [27] H. S. Han, K. L. Tan, and E. T. Kang, "Fluorination of epoxy surfaces by a physical method," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, no. 3, pp. 296–304, Apr. 2000.
- [28] H. Gokan, S. Esho, and Y. Ohnishi, "Dry Etch Resistance of Organic Materials," *J. Electrochem. Soc.*,

- vol. 130, no. 1, pp. 143–146, Jan. 1983.
- [29] T.-M. Huang, S. Batra, J. Hu, T. Miyoshi, and M. Cakmak, “Chemical cross-linking of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) using poly(ethylene oxide) (PEO),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 23, pp. 6455–6462, Nov. 2013.
- [30] X. Crispin *et al.*, “The origin of the high conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) plastic electrodes,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 18, pp. 4354–4360, 2006.
- [31] C. Subramanian, M. Giotto, R. A. Weiss, and M. T. Shaw, “Chemical Cross-Linking of Highly Sulfonated Polystyrene Electrospun Fibers,” *Macromolecules*, vol. 45, no. 7, pp. 3104–3111, Apr. 2012.
- [32] G. T. A. Kovacs, N. I. Maluf, and K. E. Petersen, “Bulk micromachining of silicon,” *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 8, pp. 1536–1551, 1998.
- [33] S. Mhedhbi, “Développement de composants flexibles en technologie hétérogène pour des applications hautes fréquences,” Lille, 2017.
- [34] The MEMS Equipment Company, “Xetch ® X4 Series System Manual Table of Contents,” 2010. [Online]. Available: https://www.nanofab.utah.edu/assets/svn/__svn__/equipment/staff/etching/dry-isotropic/xactix-x2-xef2/Manufacturer+Information/XACTIX+Xetch+System+Manual/XACTIX+Xetch+System+Manual.pdf.
- [35] F. I. Chang *et al.*, “Gas-phase silicon micromachining with xenon difluoride,” 1995, p. 117.
- [36] M. A. DAHER, “Réalisation et optimisation de Transistors HEMT GaN forte puissance et haute fréquence par technologie de transfert de couches sur substrat hôte,” 2020.
- [37] P. B. Chu *et al.*, “Controlled pulse-etching with xenon difluoride,” in *Proceedings of International Solid State Sensors and Actuators Conference (Transducers '97)*, 2002, vol. 1, pp. 665–668.
- [38] E. VITORATOS *et al.*, “Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS,” *Org. Electron.*, vol. 10, no. 1, pp. 61–66, Feb. 2009.
- [39] Rodrigo Martinez-Duarte and Marc J. Madou, *Microfluidics and Nanofluidics Handbook*. CRC Press, 2016.
- [40] A. Bontemps, “Prototypage d’un objet volant mimant l’insecte,” UPHF, 2013.
- [41] D. Faux, “Couplage modal pour la reproduction de la cinématique d’une aile d’insecte et la génération de portance d’un nano-drone bio-inspiré,” UPHF, 2018.

Chapitre 5. Micro-actionneurs intégrés & Capteurs

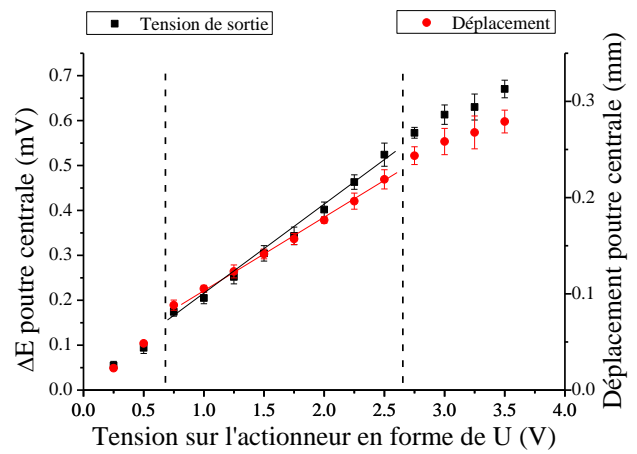
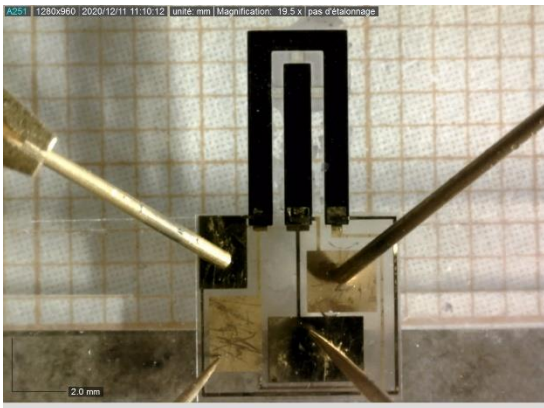


Table des matières

1	Introduction	203
2	Caractérisation des MCM	203
2.1	Performances d'actionneurs intégrés de travaux précédents	203
2.2	Les MCM	204
2.3	Propriétés électriques	206
2.4	Propriétés électromécaniques	208
2.4.1	Rigidité et module d'Young	208
2.4.2	Protocole de mesure de déformation et de force bloquante	210
2.4.3	Mesure de différence de déformation	210
2.4.4	Mesures de force bloquante	211
2.4.5	Comparaison des actionneurs intégrés avec les actionneurs découpés au laser	213
2.4.6	Micro-capteurs multicanaux	214
3	Les micromanipulateurs	216
4	Capteurs	218
4.1	Capteurs découpés au laser	218
4.2	Capteurs intégrés	222
5	Conclusion	227

1 Introduction

Le chapitre 3 a présenté l'intégration de micro-actionneurs à base de PEDOT:PSS pour la réalisation d'une microstructure souple, comprenant des électrodes d'or pour les contacts électriques. Deux types de prototypes ont été fabriqués : des micro-capteurs multicanaux (MCM) et des micromanipulateurs.

Le chapitre 4 a montré que certaines étapes de fabrication, en particulier les étapes de gravure (RIE, IBE, et XeF₂) peuvent modifier l'état de surface des micro-actionneurs. Par conséquent, ce chapitre a pour but d'évaluer les performances des micro-actionneurs intégrés, et de vérifier si le procédé de fabrication a pu avoir un impact par rapport aux micro-actionneurs découpés au laser.

Dans le chapitre 2, les performances de micro-actionneurs, ayant été simplement découpés au laser, ont été présentées. Il a été montré qu'il existe un effet mémoire lors de l'application de tensions électriques continues, et que l'état initial induit par la mesure précédente doit toujours être pris en considération. Cette étude n'a pas été refaite sur les micro-actionneurs intégrés, mais le protocole de mesures, adopté suite à la mise en évidence de l'effet mémoire, a été utilisé pour les résultats présentés dans ce chapitre. Le fonctionnement en mode capteur est également présenté dans ce chapitre.

Ce chapitre est divisé en trois grandes parties :

- Les différentes performances des MCM seront présentées, puis comparées à celles des actionneurs découpés au laser. Ces performances incluent la déformation, et la force bloquante. Leur rigidité a également été évaluée, ainsi que leurs propriétés électriques.
- Le fonctionnement des micromanipulateurs, suite à leur fabrication, sera vérifié. Les actionneurs ont été testés en déformation, avec les doigts à 90° par rapport à la paume.
- Le mode capteur de ces matériaux, découpés au laser et intégrés, sera étudiées. La capacité de détection des deux types de capteurs sera comparée afin d'identifier si le procédé de micro-fabrication a altéré leur sensibilité.

2 Caractérisation des MCM

Cette partie présente les mesures électriques, et électromécaniques, c.-à-d. de rigidité, déformation, et force bloquante, réalisées sur les poutres des MCM. Cependant nous évoquerons, pour commencer, les travaux de recherche antérieurs réalisés par les chercheurs qui, au sein du LPPI et de l'IEMN, ont œuvré aux avancées techniques et scientifiques et qui ont permis de proposer aujourd'hui des dispositifs plus aboutis.

2.1 Performances d'actionneurs intégrés de travaux précédents

Avant de présenter les résultats des performances des micro-actionneurs intégrés, cette partie présente rapidement les travaux réalisés précédemment au sein de l'équipe MEMS bioinspirés [1]–[3], sur des micro-poutres. Des actionneurs tricouches, de PEDOT/PTHF-POE pour A. Khaldi [1] avaient été micro-dimensionnés par photolithographie et RIE. A. Maziz [2] avait avancé l'intégration en ajoutant une électrode d'or à des actionneurs de PEDOT-10%POE/NBR-POE, tandis que K. Rohtlaid [3] avait intégré les deux électrodes d'or sur des

actionneurs de PEDOT:PSS-40%POE/NBR-POE. Lors de ces travaux, les caractérisations électromécaniques de ces microstructures intégrées avaient été réalisées en tension électrique alternative (signal carré). Les performances de ces micro-actionneurs, après leur procédé d'intégration respectifs, sont résumés dans le Tableau 15.

Tableau 15: Performances d'actionneurs intégrés dans de précédents travaux de recherche.

	A. Khaldi [1]	A. Maziz [2]	K. Rohtlaid [3]
Actionneur PCE/PSE	PEDOT/ PTHF-POE	PEDOT-10%POE/ NBR-POE	PEDOT:PSS-40%POE/ NBR-POE
Dimensions de l'actionneur (μm^3) L \times w \times h	900 \times 300 \times 17	650 \times 100 \times 10	2000 \times 200 \times 23
Fréquence	0,05 Hz		0,1 Hz
Tension		± 5 V	± 1 V
Déformation	1,83 % à ± 2 V Sous vide 10^{-4} Pa	0,13 % à 0,2 Hz	0,2 %
Force bloquante (position capteur)	3,5 μN à 4 V w 100 μm (50 μm)	0,75 μN à 1 Hz (bout de poutre)	30 μN (2 mm de l'encastrement)

Les micro-actionneurs présentés dans le Tableau 15 possèdent des dimensions différentes, et les mesures ont été réalisées sous des tensions électriques et fréquences différentes. Etant donné que la déformation et la force bloquante dépendent de ces paramètres, la comparaison des performances est délicate, c'est pour cela que nous donnons donc ici quelques éléments afin de faciliter cette comparaison. Plus la fréquence d'actionnement diminue, plus l'actionneur a de temps pour se déformer et pour maximiser la force bloquante. Lorsque la tension électrique diminue, l'énergie fournie à l'actionneur pour se déformer est moins grande, et alors les valeurs de déformation et de force diminuent également. Par ailleurs, la force augmente avec l'épaisseur et la largeur et est dépendante du point de mesure par rapport à l'encastrement (plus la distance est courte à l'encastrement plus la force est importante) (cf. chapitre 2).

La particularité des mesures présentées dans ce manuscrit est qu'elles ont été faites en tension continue, et sur une durée de 10 min. L'actionneur a alors la possibilité d'atteindre une déformation maximale pendant ce temps. Cette méthode de caractérisation diffère donc fondamentalement des travaux [1]–[3]. Les performances des actionneurs devraient donc être supérieures à celles présentés dans le Tableau 15, pour une même tension électrique appliquée.

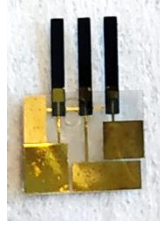

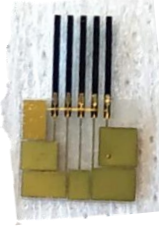
2.2 Les MCM

Trois types de MCM ont été caractérisés, ayant des dimensions différentes, présentés dans le Tableau 16. Les actionneurs de ces prototypes possèdent la même épaisseur de $25 \pm 1\mu\text{m}$, mais des longueurs (L) et largeurs (w) différentes. Cette épaisseur est inférieure à celles des actionneurs fabriqués sur lame de verre ($35 \pm 1\mu\text{m}$) car la surface de dépôt de la solution de PCE diffère alors que la même quantité est déposée :

- Les lames de verre utilisées sont de dimensions $75 \times 25 \text{ mm}^2$, soit une surface de 1875 mm^2 , mais une délimitation à l'aide de scotch est faite pour éviter le débordement de la solution de PCE, qui réduit d'environ 5 mm de chaque côté la longueur et la largeur. La surface de dépôt est alors d'environ 970 mm^2 .
- Les plaquettes de silicium utilisées sont de diamètre 2 pouces, soit une surface de 2027 mm^2 . Un moule est également réalisé en SU-8. Dans ce cas, la surface de dépôt est égale à la surface du disque intérieure à la couronne de SU-8 déposée, soit de 1500 mm^2 . Il est donc logique que l'épaisseur soit plus fine, puisque la surface de dépôt est supérieure à celle d'une lame de verre.

Comme la longueur de l'actionneur est grande par rapport aux dimensions transverses, nous appellerons « poutre » la partie de l'actionneur qui sera caractérisée. Pour rappel, chaque poutre possède sa propre électrode d'or supérieure, tandis que l'électrode inférieure est commune, ce qui permet d'actionner les poutres de façon individuelle. Les différents prototypes portent le nom du nombre de poutres (P) présentes : 3P, 4P, et 5PF (F pour fines, par opposition à un autre prototype à 5 poutres de largeur supérieure).

Tableau 16: Trois prototypes de MCM, et leurs dimensions (épaisseur commune de $25 \mu\text{m}$).

3P (3 poutres)	4P (4 poutres)	5PF (5 poutres fines)
		
L $5412 \mu\text{m}$ w $728 \mu\text{m}$	L $5306 \mu\text{m}$ w $324 \mu\text{m}$	L $5170 \mu\text{m}$ w $300 \mu\text{m}$

Alors que les contacts électriques étaient réalisés par deux lignes de cuivre sur deux plaques de verre pour les actionneurs découpés au laser, des supports spécifiques ont été réalisés en collaboration avec le LISV pour les actionneurs intégrés. Un exemple est présenté en Figure 161, pour un prototype 5PF. Chacun des contacts de cuivre a été disposé pour correspondre à la position exacte de chacune des électrodes d'or du prototype qui sont accessibles sur une même face du support en SU-8.

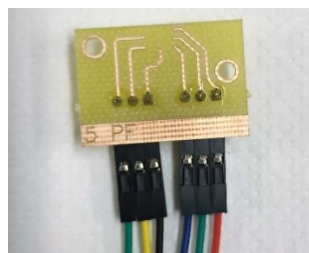


Figure 161: Support pour réaliser les contacts électriques des prototypes, ici spécifique au 5PF. Le fil rouge est pour l'électrode commune, et les autres sont pour actionner les poutres individuellement.

2.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques sur des prototypes de MCM ont été étudiées. Comme pour les actionneurs découpés au laser, la charge des actionneurs intégrés a pu être calculée par intégration des courbes de courant. Les charges volumiques et les résistances ont été comparées avec celles obtenues pour les actionneurs découpés au laser (cf. chapitre 2), pour deux tensions électriques : 0,75 et 1,25 V.

La Figure 162 compare les courbes de courant à 0,75 V d'un actionneur non intégré (en noir) et d'un actionneur intégré (en rose). On observe premièrement que la courbe de courant pour l'actionneur intégré est très bruitée comparé à la courbe de courant de celui non intégré. Ce bruit provient du fait que l'on est proche de la limite de détection de la pince ampèremétrique. On observe ensuite que le pic de courant de l'actionneur intégré (rose) est beaucoup plus faible (facteur 100), et plus large que celui de l'actionneur non intégré (noir). Ce dernier point indique que le processus électrochimique des électrodes de PCE se fait beaucoup plus lentement.

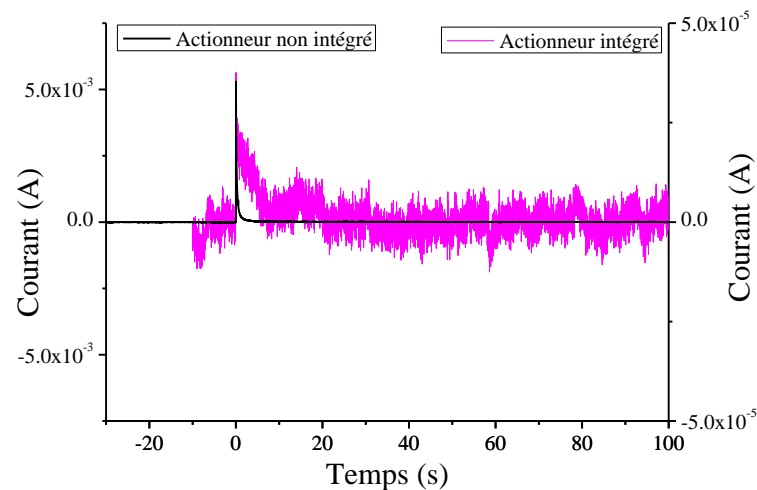


Figure 162: Comparaison des courbes de courant à la charge, à 0,75 V, d'un actionneur non intégré (cf. chapitre 2) et d'un actionneur intégré.

La Figure 163 présente la comparaison des charges volumiques calculées, pour une électrode de PCE, des actionneurs intégrés et ceux découpés au laser. Cette comparaison a été faite pour les deux tensions électriques de 0,75 V et 1,25 V dans la phase de charge (Figure 163a) et la phase de décharge (Figure 163b). On observe dans les deux cas que la charge volumique des actionneurs découpés au laser est au minimum 3 fois supérieure à celle des actionneurs intégrés.

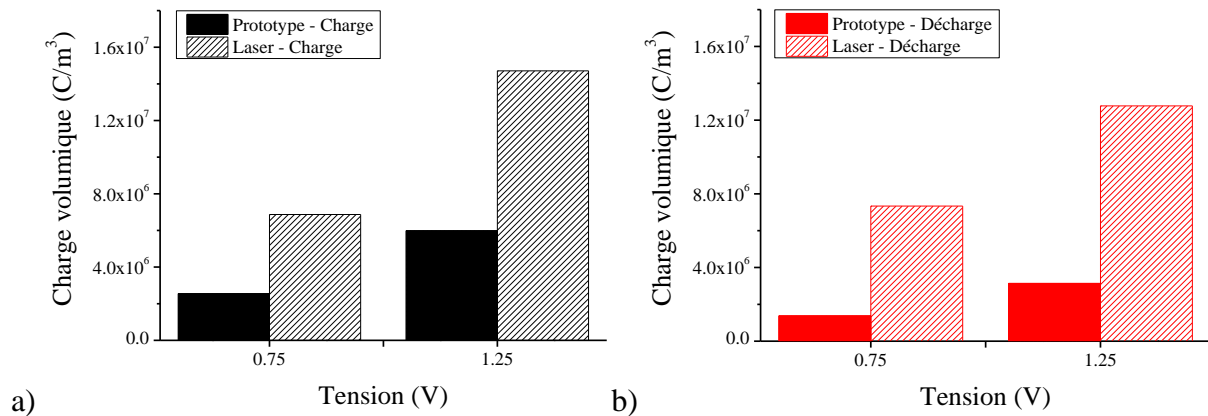


Figure 163: Comparaison des charges volumiques entre les actionneurs intégrés et ceux découpés au laser selon les procédés a) de charge et b) de décharge.

La résistance, (Figure 164), a également été calculée à partir des pics de courant pour les actionneurs intégrés. Celle-ci, rapportée au volume d'une électrode de PCE, est comparée à celle calculée pour les actionneurs découpés au laser (cf. chapitre 2). On observe que les résistances volumiques des actionneurs intégrés sont 10^3 fois supérieures à celle des actionneurs découpés au laser. La différence de charges volumiques seule ne peut expliquer cette forte augmentation de la résistance des actionneurs intégrés ; ceci s'explique par le fait que le pic de courant s'écrase et s'étale dans le temps : le processus d'oxydation/réduction des électrodes de PCE se fait sur un temps plus long pour les actionneurs intégrés que pour les actionneurs découpés au laser, ce qui est notamment visible par les courbes de courant de la Figure 162.

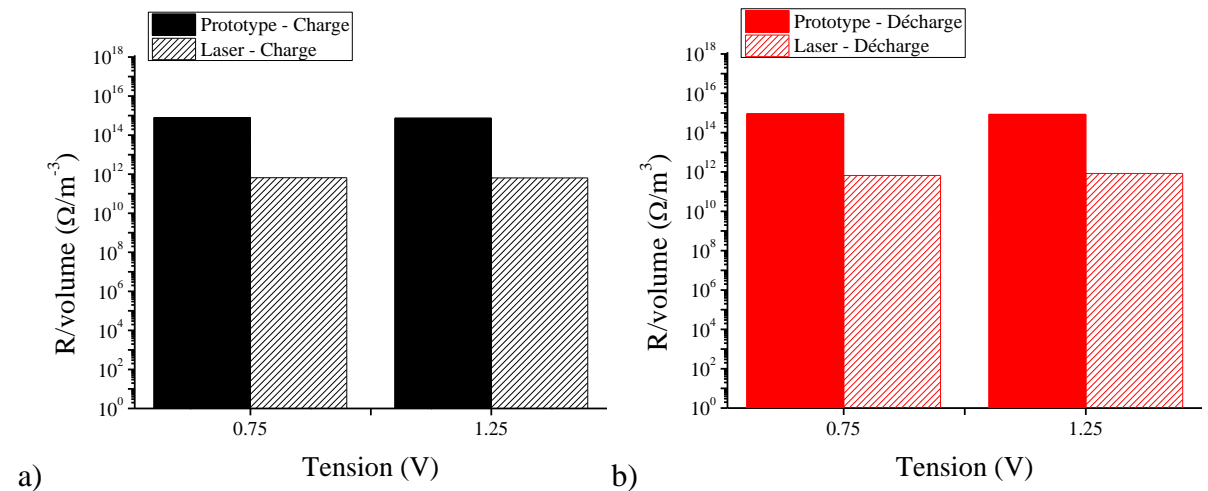


Figure 164: Comparaison des résistances volumiques entre les actionneurs intégrés et ceux découpés au laser selon les procédés a) de charge et b) de décharge.

Il est assez clair que la diminution de la charge volumique et l'augmentation de la résistance volumique sont dues aux étapes du procédé de fabrication :

- l'IBE qui a modifié potentiellement la surface d'une des électrodes de PCE.
- Les développements dans le solvant de la résine SU-8 ont également pu participer à cet effet, mais pour l'instant nous n'avons pas pu identifier le type d'endommagement.

Cette étude devrait être approfondie pour mieux comprendre les phénomènes observés et identifier les facteurs les plus impactants afin d'améliorer le procédé de micro-fabrication. Le système de mesure à 4 lignes, présenté au chapitre 2 (section 4) devra être adapté aux poutres

des actionneurs intégrés (trop petites pour les systèmes actuels) afin de mesurer leur conductivité électronique. La charge de l'actionneur pourrait également être étudiée en fonction des étapes du procédé de micro-fabrication. Ces étapes, telles qu'un recuit, une immersion dans le développeur de la SU-8, une gravure RIE ou IBE, etc. seraient appliquées sur différents actionneurs (une étape par actionneur), puis une mesure de courant serait réalisée sur chacun des échantillons, afin de calculer la charge et identifier l'étape critique.

2.4 Propriétés électromécaniques

Cette partie présente les mesures de rigidité, de déformation et de forces bloquantes des actionneurs intégrés. Une dernière section sera consacrée à la comparaison des résultats avec ceux obtenus pour les actionneurs découpés au laser (chapitre 2).

2.4.1 Rigidité et module d'Young

Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'il a fallu plusieurs étapes pour la fabrication des actionneurs intégrés, incluant des photolithographies, gravures, recuits. Nous avons donc trouvé intéressant de mesurer la rigidité des actionneurs après intégration, avant toute mise sous tension.

La rigidité a été mesurée avec la même méthode que celle utilisée pour les actionneurs découpés au laser (cf. chapitre 2) et cela sur trois actionneurs intégrés préalablement immergés dans du LI (Tableau 16), et la valeur obtenue est de $2,7 \pm 1,1$ GPa, avant toute mise sous tension. Cette valeur est élevée par rapport à celle des actionneurs découpés au laser : $0,9 \pm 0,2$ GPa, avant mise sous tension. Cette augmentation indique que le procédé de micro-fabrication a un impact sur la rigidité des micro-actionneurs intégrés. Durant le procédé, de nombreuses photolithographies (5 dans le procédé des micro-capteurs) sont réalisées, qui incluent des recuits (2 par dépôt de résine SU-8) et des immersions dans le solvant de développement de la SU-8. Afin de vérifier si ces étapes jouent un rôle dans l'augmentation de la rigidité des micro-actionneurs, des actionneurs découpés au laser ont été soumis chacun à une étape différente du procédé : une immersion dans le développeur de la SU-8 pendant 15 min, ce qui correspond à la durée totale des immersions de toutes les photolithographies ; ou deux recuits dans le dessiccateur utilisé pour les recuits de la résine avant et après insolation.

La constante de raideur k a ensuite été mesurée par la mesure de la force en fonction du déplacement appliqué, et les résultats sont présentés en Figure 165. Pour les échantillons ayant subi les recuits, elle a été mesurée sur les deux faces de l'actionneur, la face 1 étant celle ayant été en contact avec la lame de verre posée sur le dessiccateur. Un actionneur découpé au laser, et n'ayant subi aucun autre traitement, a été pris comme référence (Figure 165 noir).

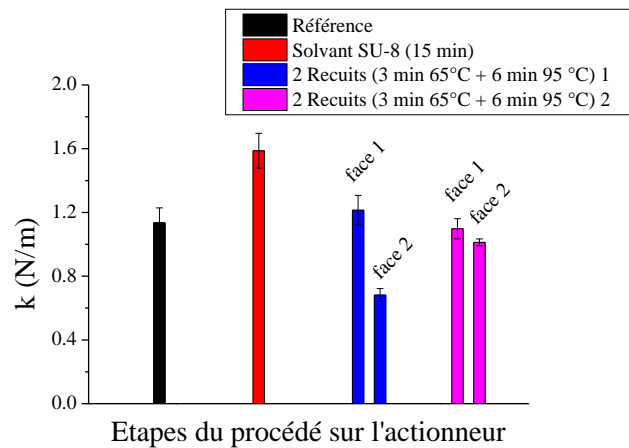


Figure 165: Constante de raideur en fonction des étapes du procédé effectué sur un actionneur découpé au laser : l'échantillon noir est la référence ; l'échantillon rouge a subi 15 min d'immersion dans le développeur de la SU-8 ; deux échantillons (bleu 1 et rose 2) ont subi chacun 2 recuits dans le dessiccateur.

On observe que l'augmentation de la constante de raideur est principalement due à l'immersion dans le développeur de la SU-8 pendant 15 min. Par contre, les recuits ne semblent pas avoir d'impact significatif sur la raideur des actionneurs. Il semblerait qu'une face ait une rigidité inférieure, celle qui n'était pas en contact avec le dessiccateur. Cependant, l'échantillon 1 (bleu) face 2 est anormalement bas, en comparant avec l'échantillon 2 (rose).

Afin d'identifier si l'augmentation de la rigidité serait due à la présence du développeur de la SU-8 au sein de l'actionneur, celui-ci a été immergé pendant 30 min dans ce solvant, puis 10 min dans l'isopropanol (IPA). L'IPA est utilisé après chaque étape de photolithographie de SU-8 pour rincer l'actionneur et éliminer la présence du développeur. L'actionneur a ensuite été pesé, et sa masse a été comparée à celle avant immersion. Cependant, la masse de l'actionneur après immersion est identique à sa masse initiale. Tout le solvant est alors éliminé de l'actionneur par l'IPA.

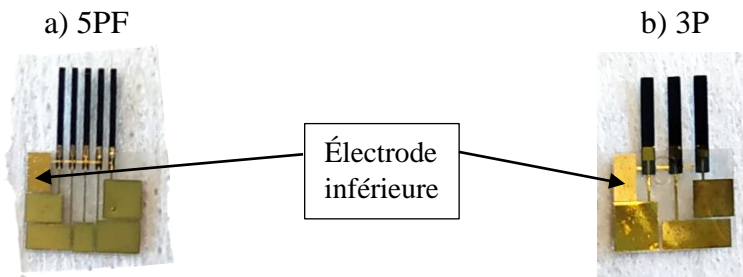
Par conséquent, les 5 étapes d'immersion dans le développeur de la SU-8 semblent être la principale cause de l'augmentation de la rigidité. Par ailleurs, Zhou *et al.* [4] ont réalisé une étude sur l'effet de la température sur des films de PEDOT:PSS. Ils n'ont observé aucun changement notable de la structure des films pour des traitements thermiques à basse température (-177 °C), température ambiante (21 °C) et à haute température (100 °C). La température n'a donc pas à priori d'effet sur le comportement mécanique du PEDOT:PSS.

L'augmentation de la rigidité peut impacter les performances des actionneurs, qui sont étudiées dans la section suivante. Il faut alors chercher à limiter le contact de l'actionneur avec le développeur SU-8 soit en réalisant des épaisseurs de SU-8 plus fines lorsque l'application le permet, ce qui permet de diminuer le temps de développement, soit en maintenant une couche d'or sur la surface de l'actionneur pour éviter le contact direct de l'actionneur avec le développeur, les bords des micro-actionneur ne seront cependant pas protégés. Par ailleurs, le procédé de micro-fabrication en développement, consistant à remplacer la gravure RIE des micro-actionneur par une découpe laser, permet d'éliminer une étape de photolithographie de SU-8 (celle de mise en forme des micro-poutres), et donc une étape de développement dans le solvant.

2.4.2 Protocole de mesure de déformation et de force bloquante

De nombreux prototypes ont été réalisés, mais une proportion non négligeable de poutres n'a pas fonctionné. La ligne électrique de l'électrode inférieure commune qui monte sur l'actionneur et redescend jusque sur la plaquette de silicium, et ceci pour chaque poutre (partie critique dans ce procédé), a souvent pour conséquence la perte de contact, particulièrement pour les dernières poutres. Il s'agit d'un problème à régler dans le futur, sur lequel l'équipe a des idées, sujet qui reste un verrou technologique important à améliorer.

Le protocole de mesure est identique à celui présenté au chapitre 2. Les mesures sont réalisées en DC, par tensions décroissantes, de 1,75 à 0,5 V par pas de 0,25 V avec toujours la même polarité (actionnement toujours dans la même direction). La tension est appliquée pendant 10 min, suivie d'un court-circuit de 10 min également. La déformation a été mesurée par la méthode du rayon de courbure R_c . Pour chaque échantillon, la force est mesurée à la même hauteur par rapport à l'encastrement, soit 2 mm. Les résultats présentés prennent en compte les DDR et les forces bloquantes résiduelles. Les mesures ont été réalisées sur trois prototypes de micro-capteurs (Figure 166), dont deux sont de mêmes dimensions (B-5PF, A-5PF), et un de dimensions différentes (3P), présentés dans le Tableau 7. Des mesures de déformation et de force ont été réalisées sur ces prototypes avant que le protocole soit optimisé (un an auparavant). Ils ne sont donc pas considérés comme inaltérés.



5PF-1: la nomenclature utilisée ici correspond à la position de la poutre par rapport à l'électrode inférieure, commune à toutes les électrodes.

Figure 166: Images des prototypes de MCM caractérisés mécaniquement.

Tableau 17: Dimensions des actionneurs découpés au laser

Echantillons	Longueur L (μm)	Largeur w (μm)	Epaisseur h (μm)
A/B-5PF	5170	324	25
3P	5412	728	

2.4.3 Mesure de différence de déformation

La DD_a a été mesurée sur trois prototypes, A-5PF-1, B-5PF-1 et 3P-1, dont le chiffre indique la position de la poutre (Figure 166) et les premières mesures effectuées sont comparées entre elles (Figure 167a). On observe que la DD_a augmente avec la tension de façon linéaire entre 0,5 et 1,5 V. Comme pour les actionneurs découpés au laser, la première tension appliquée à 1,75 V est supérieure et hors axe des autres tensions plus basses (0,5 à 1,5 V) qui suivent une tendance linéaire. Ceci est dû à ce que nous avons appelé « l'effet mémoire » : comme expliqué au chapitre 2, la répartition des ions est homogène à l'état initial, favorisant une première DD importante, tandis que pour les tensions suivantes, les cations sont concentrés dans la cathode, empêchant une oxydation/réduction optimale des électrodes de PCE. Ce n'est cependant pas le cas pour l'actionneur 3P. Ceci est dû au fait qu'un test de fonctionnement a été effectué préalablement à 1,5 V (30 s charge – 30 s décharge), ce qui a pu engendrer le

blocage des cations préalablement au début de la mesure. Dans ce cas, la répartition des ions n'est pas homogène dans le matériau lors de la 1^{re} mesure, et alors la DD_a à 1,75 V s'aligne avec les autres DD_a aux tensions plus basses.

La DD_a atteint en moyenne une valeur de $0,7 \pm 0,1$ % à 1,5 V (Figure 167a), lorsqu'une série de tension est appliquée pour la première fois sur l'actionneur. Une variation (écart-type/moyenne) jusqu'à 30 % est observée sur les valeurs de DD_a entre les trois actionneurs. On observe que les deux actionneurs B et A 5PF-1 se superposent entre 0,5 et 1,5 V (variation maximale de 8 %, équivalent à la barre d'erreur sur chaque mesure). Les valeurs de 3P-1 sont globalement inférieures aux prototypes 5PF. Cela peut être due à la répartition non homogène des cations au moment du début de cette série de mesures, à cause du test de fonctionnement réalisé à 1,5 V. Il est également possible que cet actionneur fonctionne moins bien, en raison du procédé de fabrication et des conséquences des gravures présentées au chapitre 4, ou encore qu'il est actionné vers le côté où sa déformation est moins bonne que dans l'autre sens. Des mesures en courant alternatif, qui seront présentées en section 2.4.6 montre qu'un actionneur intégré se déforme mieux dans un sens que dans l'autre.

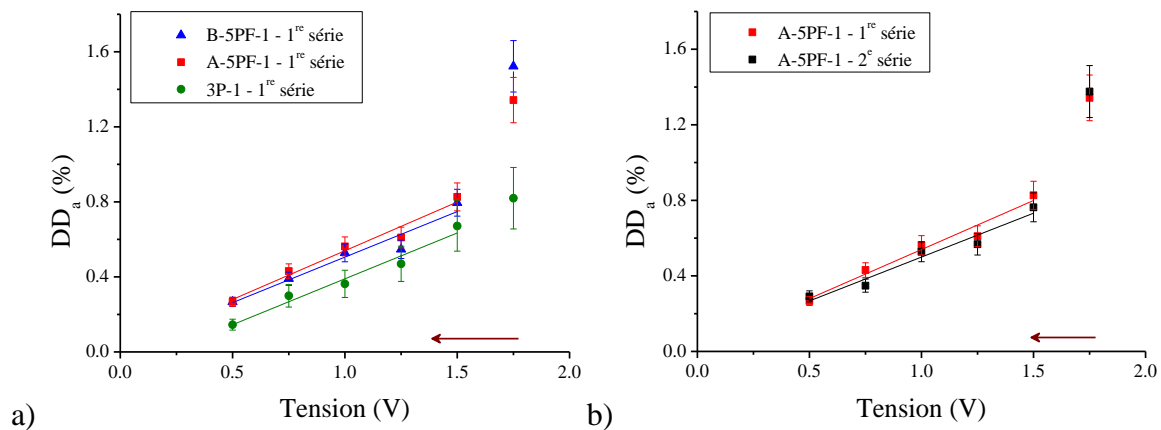


Figure 167: Graphes de la DD_a en fonction de la tension pour des actionneurs intégrés a) sur la 1^{re} série de mesures de trois prototypes, b) sur une même poutre d'un prototype A-5PF.

La déformation a également été mesurée sur une poutre d'un même prototype, 5PF-1, et une seconde mesure a été réalisée le lendemain (Figure 167b). La DD_a atteint une valeur de $0,8 \pm 0,1$ % à 1,5 V. Par conséquent, la mesure est répétable dans ce cas. Cette répétabilité devrait être étudiée sur d'autres actionneurs intégrés afin d'avoir une meilleure estimation de la dispersion des résultats.

K. Rohtlaid [3], qui avait également réalisé une intégration de micro-actionneurs du même type, d'épaisseur $23 \mu\text{m}$, avait obtenu une DD de $0,2$ % à 1 V, à une fréquence de $0,1$ Hz. Pour la même tension, en DC, nous avons obtenu une DD_a de $0,6 \pm 0,1$ %. Ce résultat était attendu, puisque nous laissons plus de temps à l'actionneur pour se déformer.

2.4.4 Mesures de force bloquante

Les mesures de force bloquante ont été effectuées sur le prototype B-5PF, de largeur $324 \mu\text{m}$. La première mesure a été réalisée sur la deuxième poutre (B-5PF-2). Une seconde mesure a été effectuée sur la première poutre (B-5PF-1) sachant qu'une première série de mesures en déformation avait été effectuée sur cette poutre deux jours auparavant : il sera donc considéré comme une 2^e série pour la mesure de force. Pour comparer avec une largeur différente d'actionneur, une mesure de force bloquante a été réalisée sur l'actionneur 3P-1, qui a déjà

subi une mesure de déformation 1 h plus tôt, et qui sera donc considéré comme une 2^e série. Le Tableau 18 récapitule l'historique des mesures des échantillons avant la mesure de force.

Tableau 18: Récapitulatif de l'historique des mesures des actionneurs avant la mesure de force.

Echantillon	B-5PF-1	B-5PF-2	3P-1
Mesure précédente	1 ^{re} série de DD	non altéré	1 ^{re} série de DD
Temps avant la mesure de force	2 j	-	1 h

La Figure 168 présente les mesures de force bloquante de ces prototypes. On observe Figure 168a que, pour les deux séries de mesure des prototype B-5PF, la force bloquante augmente linéairement, entre 0,5 et 1,5 V, avec la même pente (1 % d'écart) jusqu'à 119 μN pour la poutre 2 du prototype pour laquelle il s'agit de la toute première mesure, tandis que pour la poutre 1 du même prototype, qui avait subi une première série de déformations, la valeur maximale atteinte à 1,5 V est de 69 μN . Les valeurs à la première tension à 1,75 V sont supérieures aux autres valeurs, dû au fait que la répartition des ions dans le matériau est plus homogène. Cependant, on observe que les valeurs de force sur la poutre qui a été soumise à une série de mesures de déformation avant la série de mesures de force sont plus faibles en moyenne de 60 % par rapport à celles obtenue sur une poutre qui n'avait pas été altérée auparavant. Cette situation n'ayant pas été répétée plusieurs fois, nous ne pouvons pas conclure sur le phénomène qui induit cette situation. Les pistes à envisager seront à nouveau que la mesure en force bloquée ne produit pas des effets similaires à ceux de la déformation libre, un endommagement de l'actionneur ou de la partie connexion intégrée peut aussi être à l'origine de ce résultat.

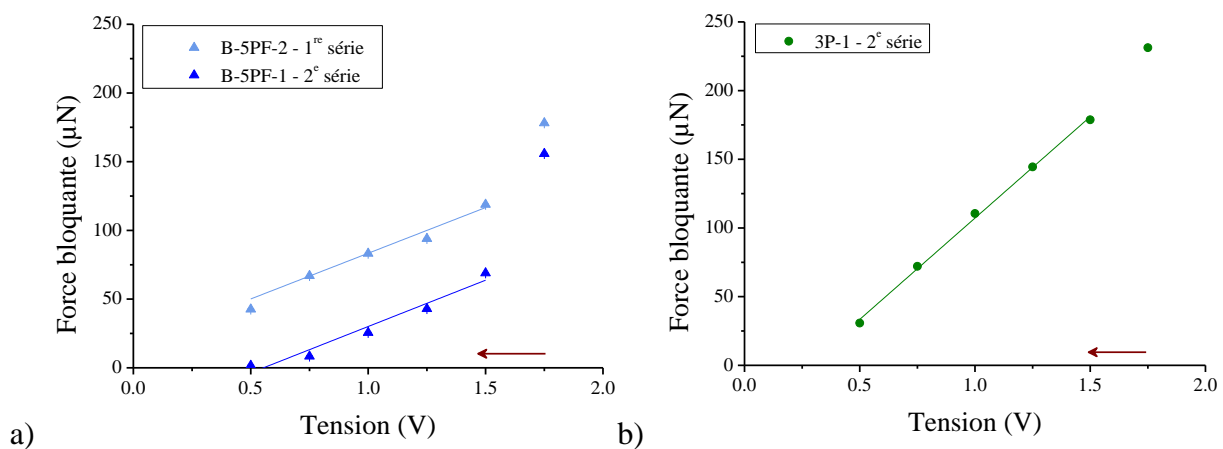


Figure 168: Mesures de force bloquante en fonction de la tension sur les prototypes a) B-5PF (w 324 μm), et b) 3P (w 728 μm).

La force bloquante a été mesurée sur le prototype 3P, de largeur 728 μm , en seconde série (après une série de DD, 1 h plus tôt) sur la première poutre (Figure 168b). La force bloquante augmente également linéairement jusqu'à 231 μN à 1,75 V. La première mesure à 1,75 V s'aligne avec les autres valeurs, car les ions ont préalablement été accumulés dans la cathode lors de la mesure de DD. Ces valeurs sont alors, a priori, plus faibles que s'il s'agissait d'une 1^{re} série de mesure de force.

Il a déjà été vu (cf. chapitre 2) que la force d'un actionneur dépend de ses dimensions. La mesure étant effectuée à 2 mm de hauteur et les épaisseurs étant similaires ($25 \pm 1 \mu\text{m}$), la force bloquante va varier uniquement en fonction de la largeur de l'échantillon. La poutre du

prototype 3P (728 μm) étant plus large que le prototype B-5PF (324 μm), il est attendu que les valeurs de force bloquante soient plus importantes.

2.4.5 Comparaison des actionneurs intégrés avec les actionneurs découpés au laser

Nous avons déjà vu que pour la charge volumique et la résistance des évolutions apparaissaient entre les mesures faites sur les matériaux intégrés et non intégrés. Cette section compare maintenant les performances en déformation et en force bloquante des actionneurs intégrés et non intégrés afin de voir l'impact de la micro-fabrication sur les propriétés mécaniques des actionneurs.

Les actionneurs non intégrés font référence à ceux présentés au chapitre 2, fabriqués sur lame de verre et découpés au laser. Leurs performances en déformation et en force des 1^{res} séries de mesure de la section 8 du chapitre 2 sont reprises ici afin de les comparer aux actionneurs intégrés. Par conséquent, uniquement les mesures de 1^{res} séries en déformation et en force des actionneurs intégrés sont prises ici en compte pour la comparaison.

La Figure 169a présente les DD_a des 1^{res} séries d'actionneurs découpés au laser et ceux intégrés. On observe une divergence des pentes entre les deux types d'actionneurs, celle des actionneurs découpés au laser étant supérieure à celle des actionneurs intégrés. Trois raisons peuvent contribuer à cette perte de déformation :

- Les gravures RIE et les résidus observés sur les flancs ont pu limiter l'absorption du LI. La quantité d'ions dans le matériau est alors réduit, ce qui diminue la DD_a .
- La rigidité de la poutre a augmenté, ce qui limite sa déformation.
- Il a été vu dans le chapitre 2 que la déformation est proportionnelle à la charge volumique ρ de l'actionneur ($DD = \alpha \cdot \rho$). La diminution des valeurs de ρ (vu paragraphe 2.3) des actionneurs intégrés contribue à une diminution d'ions mis en mouvement et donc de la DD_a (cf. section 2.3).

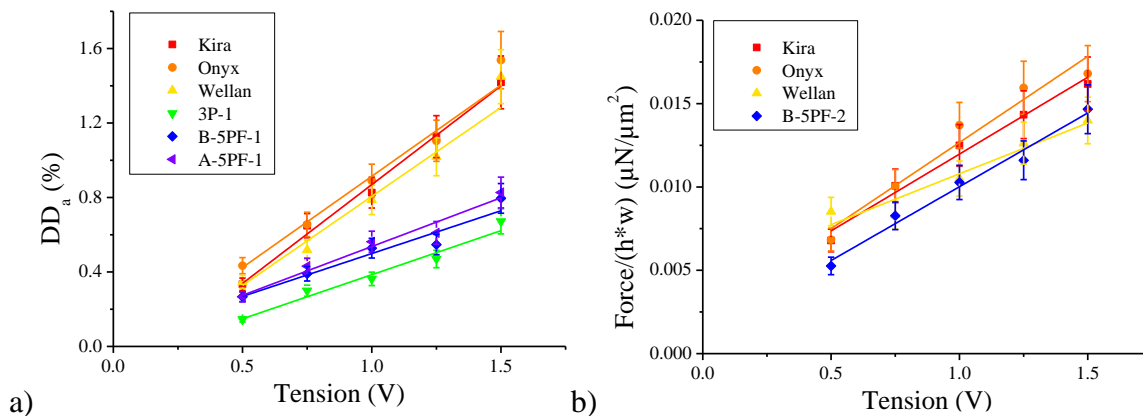


Figure 169: a) DD_a 1^{res} séries et b) Rapport force/(h*w) 1^{res} séries en fonction de la tension appliquée regroupant les actionneurs découpés au laser et les prototypes.

Etant donné que les actionneurs découpés au laser présentent des dimensions supérieures à celles des prototypes, il est logique que leurs performances en force soient supérieures. En effet, une force jusqu'à 987 μN a été obtenue pour un actionneur découpé au laser de largeur 1,43 mm et d'épaisseur 35 μm , tandis qu'elle est de 231 μN pour un actionneur intégré, de

largeur 324 μm et d'épaisseur 25 μm . D'après la formule de la force bloquante²² théorique, celle-ci dépend de la largeur w de l'actionneur, ainsi que des épaisseurs du PSE (h_s) et du PCE (h_p). L'épaisseur du PSE est similaire pour les deux prototypes, puisqu'elle est déposée par enduction centrifuge, tandis que l'épaisseur du PCE est déposée à la micropipette pour une même quantité de solution de PCE sur des surfaces différentes (cf. 2.2). La longueur n est pas prise en compte puisque le capteur de force est positionné à 2 mm pour toute mesure. La force augmente donc lorsque la largeur et l'épaisseur du PCE augmentent. Afin de s'affranchir des différences de dimensions, il est possible de diviser la force par la largeur et l'épaisseur. Cette méthode permet ainsi de comparer les actionneurs découpés au laser et les prototypes, et de vérifier si le procédé de fabrication a impacté leurs performances en force. Les mesures de 1^{res} séries en force bloquante sont confrontées, ce qui n'inclue que le prototype B-5PF-2 pour comparer les deux types d'actionneurs.

La Figure 169b présente les rapports force/($w \times h$) pour les 1^{res} séries d'actionneurs découpés au laser et des prototypes, en fonction de la tension appliquée. On observe dans ce cas que la dispersion des données de 1^{res} séries est de 20 %. Les valeurs des deux types d'actionneurs sont alors similaires, ce qui est certainement dû à l'augmentation de la rigidité de l'actionneur intégré²², qui a été multipliée par 3, ceci ayant partiellement compensé la diminution des propriétés électriques. Cette comparaison ayant été faite avec une seule poutre intégrée, ce résultat doit être pris avec prudence.

En conclusion, on observe, pour des 1^{res} séries de mesure, une divergence de l'évolution de la DD, où les valeurs des prototypes sont plus faibles que celles des actionneurs découpés au laser. Toutefois, la DD évolue toujours linéairement avec la tension. Pour la force, les valeurs évoluent également linéairement avec la tension appliquée. Un écart de 20 % est observé, où les forces du prototype sont les plus faibles. Ces données montrent que le procédé de micro-fabrication a affecté les propriétés mécaniques des actionneurs intégrés. Toutefois, l'augmentation de la rigidité permet d'augmenter artificiellement leurs performances en force, les rendant similaires à celles des actionneurs non intégrés.

2.4.6 Micro-capteurs multicanaux

L'objectif de ces prototypes étaient de démontrer que chaque micro-poutre serait capable de détecter un signal parallèlement aux autres poutres à l'aide de micro-transducteurs souples enchâssés dans un support souple ou semi-souple (Figure 170a).

Dans cette microstructure, la fine électrode d'or commune à chacune des poutres, monte et redescend 6 ou 8 fois (selon le nombre de poutres) sur une hauteur d'environ 25 μm (épaisseur de l'actionneur) (Figure 170b). Cette étape est le point clé pour que toutes les poutres soient connectées et que de la récupération de signaux en simultané soient possibles.

Cette section présente des mesures complémentaires des MCM, réalisées en courant alternatif signal carré, avec un actionnement simultané des poutres et en parallèle (les poutres sont activées les unes indépendamment des autres).

²² $F = \frac{E_p \cdot \alpha \cdot \rho}{L} \cdot w \cdot \left(\frac{h_s}{2}\right)^2 \cdot \left[\left(1 + \frac{2 \cdot h_p}{h_s}\right)^2 - 1\right]$, avec L la longueur (fixée à 2 mm), w la largeur, h_p l'épaisseur du PCE et h_s l'épaisseur du PSE.

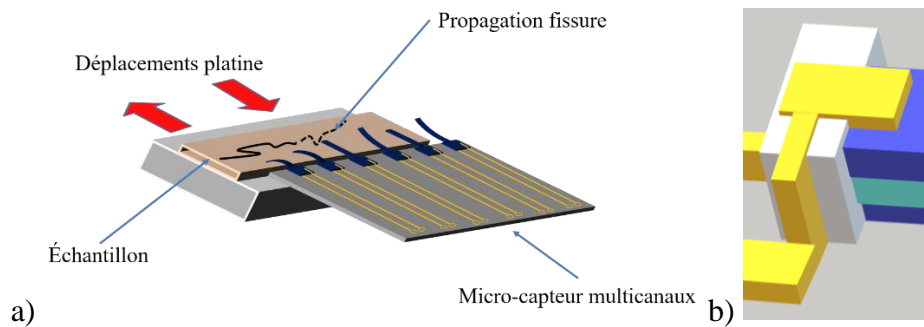


Figure 170: Schémas a) du démonstrateur du MCM pour la caractérisation de surface d'un matériaux ; b) de la zone de passage de l'électrode d'or inférieure sur l'isolateur et sur l'actionneur (étape 9 du procédé de micro-fabrication, chapitre 3, section 2.5).

Des séquences d'images d'un actionnement des poutres d'un prototype 5P ($w = 600 \mu\text{m}$) en simultané à 0,1 Hz, sont présentées Figure 171a. La première image (Figure 171a, gauche) montre 4 poutres verticales vues du dessus, avant la mise sous tension électrique, tandis que la seconde image (Figure 171a, droite) montre l'actionnement de trois poutres à + 1,5 V.

La Figure 171b montre une séquence d'images où les poutres d'un prototype 3P sont actionnées en parallèle à $\pm 2V$. La poutre de gauche a été actionnée à 1 Hz, tandis que les deux autres poutres (centrale et de droite) ont été actionnées à 0,1 Hz de façon déphasée. Ce résultat montre que l'actionnement parallélisé est possible, et par conséquent qu'il est possible d'accéder au retour de signal en mode capteur, qui sera présenté en section 4. L'objectif visé par le projet Micro-TIP de développer un micro-captur multicanal sur support souple incluant les contacts électriques a donc été atteint.

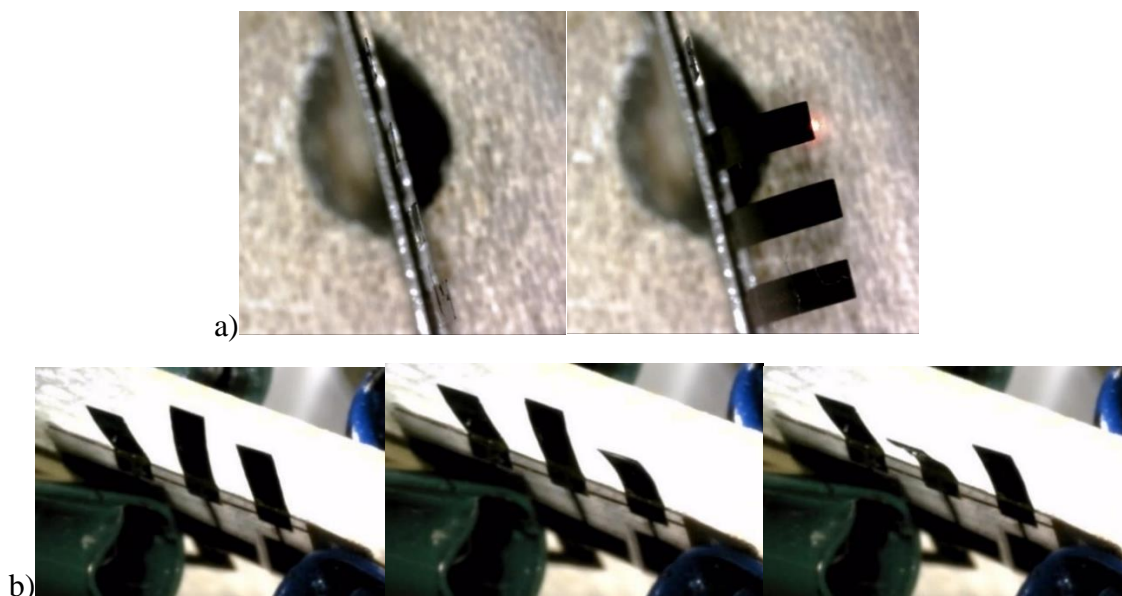


Figure 171: Séquences d'images de prototypes en actionnement: a) actionnement simultané à 0,1 Hz et 1,5 V des poutres d'un prototype 5P ; b) actionnement à $\pm 2 V$ en parallèle des poutres d'un prototype 3P : poutre de gauche actionnée à 1 Hz et les deux autres poutres actionnées à 0,1 Hz de façon déphasée.

La Figure 172 montre l'actionnement d'un prototype 5P, vue de côté, dont les poutres sont plus larges ($w = 600 \mu\text{m}$) que celles du 5PF ($324 \mu\text{m}$), à $\pm 2 \text{ V}$. On observe que l'actionneur se déforme plus vers la gauche (Figure 172, image de gauche) que vers la droite (Figure 172, photo de droite). Le côté qui se déforme le moins correspond au côté où l'actionneur a subi toute les étapes du procédé de fabrication. Ceci indique l'électrode de PCE qui a subi le procédé de fabrication (électrode de droite de l'actionneur, Figure 172) a été endommagée par le procédé de fabrication, provoquant une asymétrie de la déformation.

A l'occasion de cette mesure, et sur les images disponibles ici, nous pouvons voir, Figure 172, sur l'image de gauche, que la tache rouge, correspondant au point du laser, est étalée, et « glisse » sur l'actionneur : plus l'on augmente la tension électrique, plus la déformation de l'actionneur à 2 mm de l'encastrement devient importante et le point laser se retrouve tangent à la surface du cercle que forme la micro-poutre, et le déplacement de cette dernière n'est plus mesuré au même point. Ce phénomène montre la limite d'utilisation du laser. Le lecteur disposera d'un complément d'informations en annexe 2.2.4 où un calcul montre aussi la limite de l'utilisation de la formule de Sugino pour le calcul de la DD.

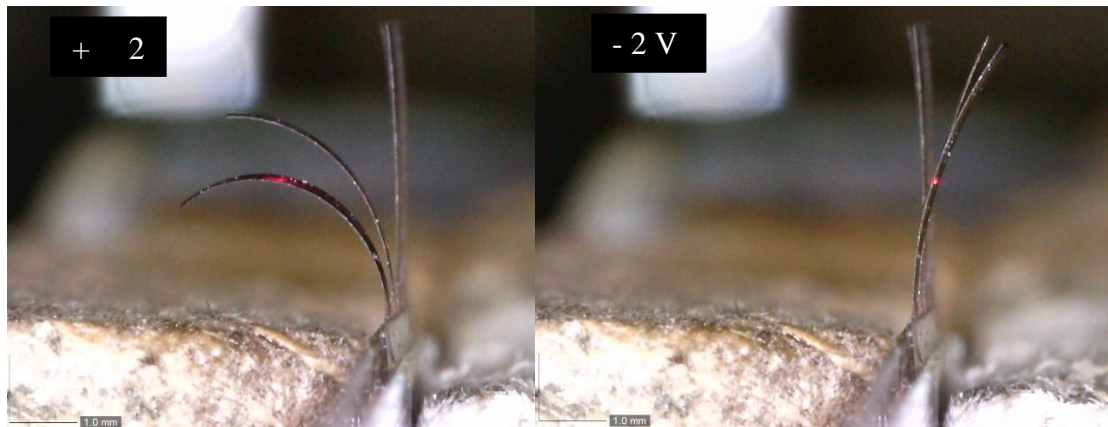


Figure 172: Actionnement à 0,1 Hz et $\pm 2 \text{ V}$ d'un prototype 5P ($w 600 \mu\text{m}$). Position du laser (point rouge) à 2 mm de l'encapsulation.

3 Les micromanipulateurs

Nous avons montré la réussite de la fabrication de micromanipulateurs dans le chapitre 3. Trois tailles de prototypes ont été développées, mais cette partie présente les résultats des prototypes de plus grande taille (Figure 173), en raison de la plus grande facilité à les manipuler. Le point délicat après la fabrication était de plier les doigts à 90° par rapport à la paume, dans le but d'attraper un objet. Le chapitre 3 a également montré que cette étape a été réussie, grâce à la pose de points de colle UV. Cette section présente alors les essais d'actionnement du prototype.

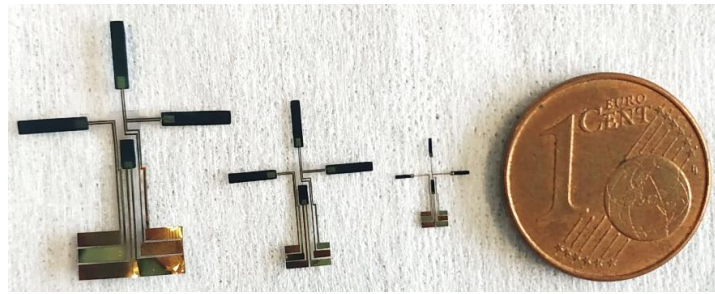


Figure 173: Micromanipulateurs développés. Les essais dans ce chapitre sont faits sur le plus grand.

Après fabrication, les actionneurs ont été immergés dans le LI pendant 72 h, en s'assurant chaque jour que les actionneurs sont humides pour qu'ils s'en imprègnent. Après imprégnation, et séchage des électrodes d'or, dans le cas où certaines électrodes n'étaient pas continues, une feuille d'or a pu être déposée au niveau des joints souples, afin de tenter l'actionnement. La coupure des électrodes d'or est due au fait que celles-ci passent sur différents niveaux d'épaisseurs sur une longue distance (de la plaquette de silicium, en passant entre les joints souples, puis de la plaquette pour passer sur les actionneurs). Cette coupure peut également être due au fait que la première couche des joints souples a été gravée en même temps que celle de l'actionneur (cf. chapitre 3, section 3.4.4), et dans ce cas les électrodes d'or ne sont plus dans la ligne neutre (cf. chapitre 3, section 3.1), alors au moment du pliage des doigts, celles-ci ont pu être coupées.

Ce n'est qu'après cette étape que de la colle a été déposée sur les joints pour maintenir les doigts à 90°. Les contacts électriques ont ensuite été réalisés avec des micro-pointes (Karl Suss Microtec PH100 Precision Micromanipulator), et la tension a été appliquée graduellement à une fréquence de 0,1 Hz, jusqu'à observation d'un mouvement.

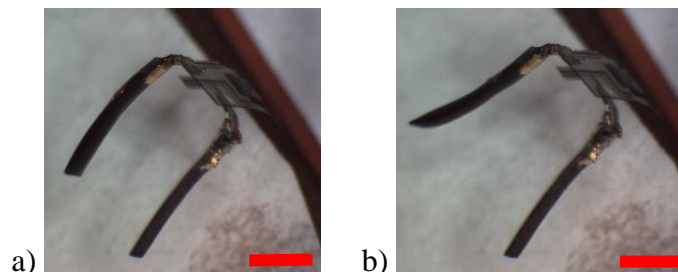


Figure 174: Photos d'un actionneur sous une tension de 2 V et une fréquence de 0.1 Hz. a) Actionnement dans un sens, puis b) dans l'autre. (barres d'échelle 2 mm)

La Figure 174 montre qu'un léger actionnement a été observé sous une tension de 2 V. Les deux actionneurs opposés ont fonctionné ensemble, tandis que l'actionneur seul (placé au-dessus) a peu fonctionné.

Le faible actionnement à 2 V pourrait être dû à une présence de LI insuffisante au sein des actionneurs. De plus, des actionneurs cassés ont été testés afin de vérifier si cela vient des actionneurs, or ce n'est pas le cas. Les actionneurs fonctionnent d'autant mieux en leur ajoutant, pendant leur actionnement, une goutte de LI. Le problème vient donc des contacts électriques.

Bien que l'objectif d'attraper un objet n'a pas encore été atteint, de nouvelles fabrications avec le procédé utilisant la découpe laser, au lieu de la RIE, devrait le permettre. Ce procédé renforcera les électrodes d'or au niveau des joints souples, puisque la première couche de ces joints ne serait pas gravée en même temps que l'actionneur (cf. chapitre 3).

4 Capteurs

Le fait qu'un matériau soit capteur signifie qu'il est capable de transformer une grandeur physique, une déformation ou une contrainte, en une grandeur utilisable : une tension électrique. Cette caractéristique existe sur de nombreux EAP, tels que les PCE, les IPMC, les nanotubes de carbones, les élastomères diélectriques ou encore les polymères liquides cristallins [5]. L'application d'une contrainte ou d'une déformation génère la migration des ions et perturbe la distribution des charges dans le matériau induisant un courant mesurable [6], [7]. Wu *et al.* [7] ont présenté un modèle « Deformation Induced Ion flux » (flux d'ions induit par déformation), pour estimer l'amplitude de la réponse du capteur. La base du modèle est que la contrainte mécanique change le volume du polymère, affectant la répartition de la concentration en ions dans le polymère et, par conséquent, déplaçant l'équilibre de cette répartition des ions entre la phase polymère et la phase électrolyte. Le mécanisme en capteur est alors différent du mécanisme en actionneur. Certains auteurs ont montré une relation linéaire [8] à la contrainte appliquée pour insérer/expulser des ions et la réponse électrique en circuit ouvert. Cette relation est appelée l'effet piézo-ionique.

Shoa *et al.* [8] ont montré cette relation linéaire entre la tension générée et la contrainte appliquée, pour des films autosupportés de PPy (dimensions $10 \times 4 \times 0,01 \text{ mm}^3$). En appliquant une contrainte de 0,45 MPa (pic à pic), induisant un déplacement de 0,22 %, le film de PPy a généré une tension d'environ 20 μV . En 2007, Wu *et al.* [7] ont présenté les capacités en mode capteur d'actionneurs tricouches à base de PPy fonctionnant à l'air. Leur matériau, de dimensions $20 \times 1 \times 0,11 \text{ mm}^3$, a généré un signal de l'ordre du millivolt en réponse à des déflexions de l'ordre du millimètre, ou une densité de charge d'environ 1000 C.m^{-3} pour une déformation de 1 % de la couche de PPy. L'équipe a montré la linéarité qui existe entre la densité de charge et la déformation appliquée. Plus récemment, le mode capteur a été évalué sur des actionneurs de plus petite taille ($6,8 \times 1,2 \times 0,035 \text{ mm}^3$) et sur les mêmes matériaux que ceux développés dans ces travaux : K. Rohtlaid [3] a obtenu un signal de 0,42 mV pour une déformation de 0,5 %.

Cette partie présente les mesures en mode capteur de trois échantillons découpés au laser, et de quatre prototypes, dont un qui associe les modes actionneur et capteur.

4.1 Capteurs découpés au laser

Dans cette étude, les capacités en mode capteur de nos actionneurs sont évaluées par application d'un déplacement. Dans ce cas, où le déplacement est mesuré par un laser, la déformation est calculée par la formule de Sugino [9] (annexe 2.2.3) : $DD = \frac{2.D.h}{D^2 + L_c^2}$.

L'expérience a donc été de déplacer la poutre d'une distance donnée, et de mesurer la différence de potentiel (ddp) en retour. Pour ce faire, comme pour les mesures de déplacement et de force, la poutre en actionneur est placée entre deux contacts en cuivre collés sur deux plaques de verre pour la maintenir verticale. Le potentiostat Gamry 600+ est utilisé pour mesurer la ddp (symbolisée par ΔE). Le capteur de force est placé en face de la poutre et à 2 mm de hauteur par rapport à l'encastrement. Le capteur de force étant placé sur une platine micrométrique de déplacement automatisée (précision du déplacement : 1 μm), il est alors aisé de programmer le déplacement souhaité. Comme le capteur de force appuie sur la poutre pendant le déplacement, nous disposons aussi simultanément de la force appliquée sur la micro-poutre. Le déplacement est maintenu quelques secondes, puis le capteur est reculé de la

même distance pour relâcher la poutre. Cette action est répétée plusieurs fois sur une durée totale de 200 s. Ce protocole est ensuite répété pour un autre déplacement. Un exemple d'enregistrement est représenté en Figure 175.

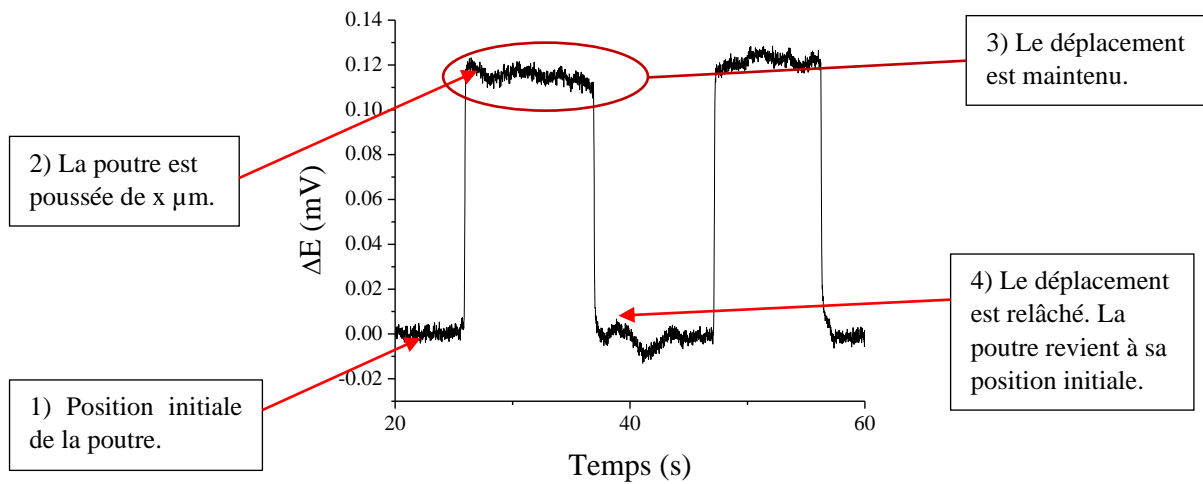


Figure 175: Enregistrement de la ddp en fonction du temps : 1) La poutre est à sa position initiale verticale ; 2) Elle est poussée de $x \mu\text{m}$ par le capteur de force ; 3) Ce déplacement est maintenu environ 10 s ; 4) Le capteur est reculé de la même distance x et la poutre revient à sa position initiale.

A chaque déplacement appliqué, l'amplitude de la tension de sortie a été mesurée lorsque le capteur pousse la poutre, et lorsque le capteur est relâché. Cette amplitude correspond à la différence entre la ddp mesurée à son déplacement maximal et la ddp mesurée à sa position initiale (point 2 - point 1, Figure 175) dans le cas où le capteur pousse la poutre. Lorsque le déplacement est relâché, l'amplitude correspond à la différence entre la mesure de la ddp à la fin du maintien du déplacement, et la ddp au retour à sa position initiale (point 3 - point 4, Figure 175). Les amplitudes de ddp mesurées à l'application de la contrainte (en poussant) et à son relâchement (en relâchant) sont présentées Figure 176.

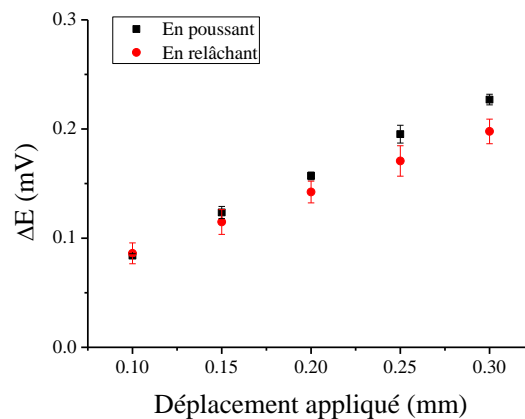


Figure 176: Mesure de l'amplitude de la ddp selon si le capteur pousse la poutre (noir) ou si le capteur est reculé pour relâcher la poutre.

Tout d'abord, on observe sur la Figure 176, que la ddp augmente linéairement avec le déplacement appliqué. Ensuite, on observe que lorsque le déplacement appliqué augmente, l'écart entre la ddp en poussant la poutre et en la relâchant s'accroît. Cette tendance a été observée sur deux autres échantillons, et l'écart mesuré à 0,3 mm de déplacement appliqué, est d'en moyenne 0,02 mV seulement. Cette différence est due à la dynamique des ions : le capteur pousse la poutre, ce qui provoque une diffusion rapide, ou relativement « brutale » des

ions, et fait apparaître un pic de ddp (Figure 175, point 2). Le déplacement est ensuite maintenu et le signal de ddp diminue légèrement (Figure 175, point 3), indiquant que les ions ont pu légèrement refluer avant de relâcher la poutre. Pour la suite des mesures, les valeurs de ddp discutées sont celles mesurées lorsque l'actionneur est poussé.

La Figure 177 présente les mesures de ddp en fonction du déplacement appliqué pour 3 échantillons : Kira, Wellan et Onyx. Ces trois échantillons ont des dimensions différentes, que nous rappelons dans le Tableau 19, et la même épaisseur de 35 μm . Par ailleurs, la force appliquée par le capteur lors de la poussée de la poutre a été mesurée pour chaque déplacement appliqué. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 20.

Tableau 19 : Surfaces des capteurs, qui ont tous la même épaisseur.

Echantillons	Kira	Wellan	Onyx
Surface poutre $L \times w$ (mm ²)	5,00 \times 1,43	5,75 \times 1,07	6,76 \times 1,37

Le capteur de force est placé à une hauteur de 2 mm par rapport à l'encastrement, la longueur est alors considérée comme constante, donc le seul paramètre changeant est la largeur de l'échantillon.

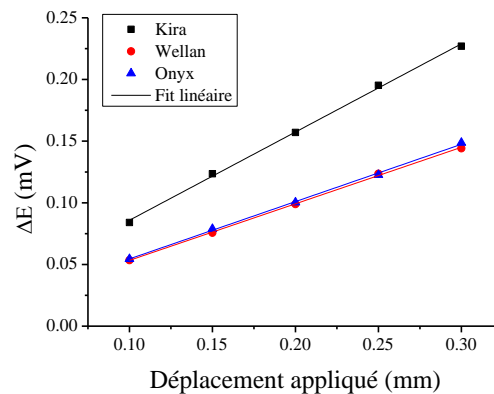


Figure 177: Graphe de la ddp en fonction du déplacement appliqué pour 3 échantillons Kira, Onyx et Wellan, ayant la même épaisseur.

Tableau 20: DD_a et force appliquées correspondant aux déplacements appliqués sur les trois prototypes.

Déplacement appliqué	Déformation calculée	Kira (w 1,43 mm) Force appliquée	Wellan (w 1,07 mm) Force appliquée	Onyx (w 1,37 mm) Force appliquée
0,10 mm	0,12 %	232 μN	89 μN	178 μN
0,15 mm	0,19 %	291 μN	130 μN	268 μN
0,20 mm	0,24 %	348 μN	169 μN	364 μN
0,25 mm	0,31 %	434 μN	213 μN	433 μN
0,30 mm	0,36 %	530 μN	246 μN	515 μN

Pour les trois échantillons, on observe Figure 177 que la tension de sortie augmente linéairement avec le déplacement appliqué, ce qui était attendu. On observe également que les valeurs de ddp pour Wellan et Onyx sont similaires, alors que celles de Kira sont supérieures de 50 % par rapport aux autres. La ddp maximale mesurée est de 0,23 mV pour un

déplacement de 0,3 mm (DD de 0,36 %), et pour une force appliquée de 495 μ N (Tableau 20, Kira).

Des travaux ont été menés sur l'effet des dimensions de capteurs PEDOT/NBR-POE sur le signal de ddp, par V. Woehling [10]. Il a montré que la largeur n'a pas d'influence sur la ddp. Il a également montré que lorsque l'épaisseur augmente, la ddp diminue, ce qui n'entre pas en compte ici, puisque les actionneurs étudiés ont la même épaisseur. Il a ensuite évalué l'effet de la longueur de deux façons différentes. La première en faisant varier la longueur stimulée entre les contacts électriques et le capteur de force, qu'il appelle « longueur effective ». Cette longueur effective correspond à la partie de l'échantillon qui est vraiment sollicitée lors de la déformation (Figure 178). La seconde en faisant varier la « longueur morte », qui correspond à la longueur non sollicitée, située au-dessus du point du capteur de force (Figure 178).

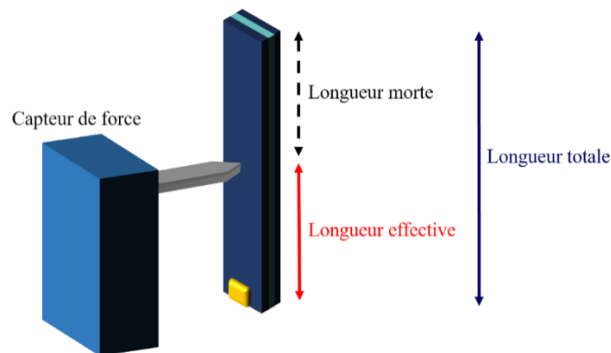


Figure 178: Schéma de la longueur effective et de la longueur morte en fonction de la position du capteur de force pour pousser le matériau lors d'une mesure en mode capteur.

Il a montré que la ddp augmente linéairement si la longueur effective augmente, tandis qu'elle diminue linéairement si la longueur morte augmente. Il a ainsi estimé que la longueur morte ne doit pas représenter plus de 80 % de la longueur totale du capteur pour obtenir une réponse électrique correcte, et éviter l'atténuation du signal de sortie.

Nous avons donc reporté les longueurs mortes dans le Tableau 21 ainsi que le rapport de la longueur effective sur la longueur totale qui donne le pourcentage de longueur effective noté p.

Tableau 21: Longueur morte (mm) et pourcentage de longueur effective p (%) des trois capteurs.

Echantillons	Kira	Wellan	Onyx
Longueur morte (mm)	2,94	3,75	4,76
Pourcentage de longueur effective p (%)	68	53	42

On observe que Kira possède la plus petite longueur morte, il paraît donc logique maintenant que sa ddp mesurée soit supérieure à celle des deux autres capteurs, pour lesquels la ddp est atténuée par la valeur de longueur morte. Le rapport ddp/p a ensuite été calculé pour comparer le signal de la ddp rapporté au pourcentage de longueur effective. Le graphe correspondant est présenté Figure 179.

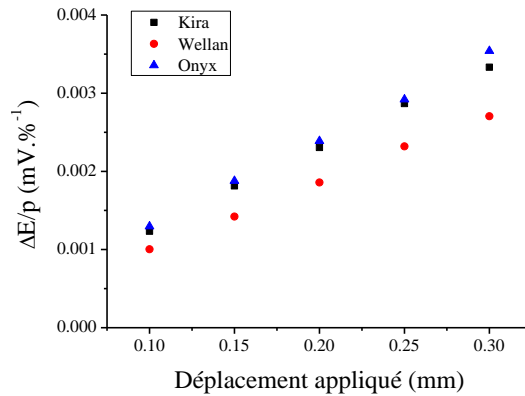


Figure 179: Rapport $\Delta E/p$ pourcentage de longueur effective en fonction du déplacement appliquée pour les trois capteurs Kira, Wellan et Onyx.

La Figure 179 montre que, cette fois, les valeurs des rapports $\Delta E/p$ se rapprochent, avec un coefficient variation de 13 %. Par conséquent, la $\Delta E/p$ fournie par des capteurs dépend de la longueur effective (sollicité). Ces valeurs sont similaires pour les trois échantillons, lorsque cette longueur est prise en compte.

4.2 Capteurs intégrés

Tout comme pour les actionneurs découpés au laser, il est possible d'utiliser ces actionneurs intégrés comme capteurs. Cette mesure a pu être réalisée sur trois prototypes 3P, 4P et 5PF. Un dernier prototype (prototype U) a été étudié, conçu spécialement pour utiliser simultanément les modes actionneur et capteur.

Les MCM

La $\Delta E/p$ a été mesurée sur trois actionneurs intégrés, 3P, 4P et 5PF, en fonction du déplacement appliqué par le capteur de force, placé au centre de la poutre à 2 mm de l'encastrement, dans la SU-8, de la micro-poutre. Un exemple de mesure est présenté sur la Figure 180 donnant la force appliquée par le capteur de force, pour un déplacement de 0,4 mm, et la $\Delta E/p$ résultante mesurée à l'aide du potentiostat Gamry en mode circuit ouvert. Cette mesure est réalisée de la même façon pour différents déplacements, et donc différentes déformations.

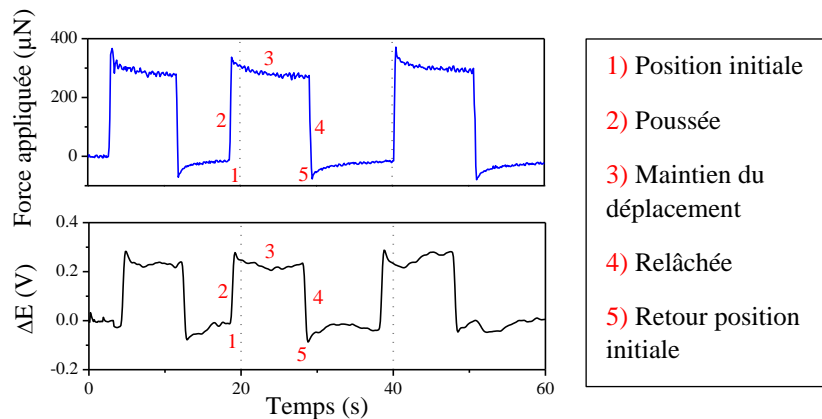


Figure 180: Graphes de (en haut) la force appliquée par le capteur sur la poutre, pour un déplacement de 0,4 mm, en fonction du temps et de (en bas) la $\Delta E/p$ résultante.

Dans le cas des prototypes les pourcentages de longueur effective des capteurs sont similaires (47 %) et la longueur effective n'a donc pas d'influence sur la ddp. La Figure 181 présente les valeurs brutes de ddp des trois actionneurs en fonction du déplacement appliqué. Les DD_a correspondant aux déplacements appliqués ont été calculées, ainsi que les forces appliquées, mesurées par le capteur de force au moment de la poussée de la poutre, et sont présentées pour les trois prototypes dans le Tableau 22.

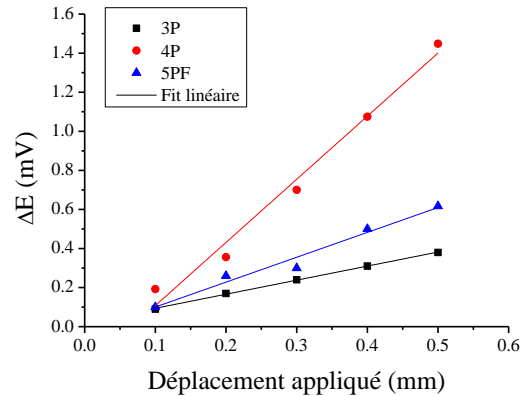


Figure 181: ddp en fonction du déplacement appliqué pour les prototypes 3P, 4P et 5PF de même longueur.

Tableau 22: DD_a et force appliquées correspondant aux déplacements appliqués sur les trois prototypes.

Déplacement appliqué	Déformation calculée	3P (w 728 μm) Force appliquée	4P (w 471 μm) Force appliquée	5PF (w 324 μm) Force appliquée
0,1 mm	0,12 %	87 μN	35 μN	29 μN
0,2 mm	0,24 %	178 μN	69 μN	60 μN
0,3 mm	0,36 %	267 μN	140 μN	73 μN
0,4 mm	0,47 %	336 μN	204 μN	115 μN
0,5 mm	0,58 %	356 μN	290 μN	137 μN

On observe tout d'abord, Figure 181, que la ddp est linéaire avec le déplacement appliqué, et qu'une ddp maximale de 1,45 mV est obtenue pour un déplacement de 0,5 mm, soit une DD de 0,58 %, et une force appliquée de 290 μN pour l'échantillon 4P (Tableau 22). On constate ensuite une assez grande variation entre les ddp des trois prototypes, ayant des longueurs sollicitées similaires. Cette variation peut être due au procédé de micro-fabrication. Une étude est en cours afin d'identifier les facteurs pouvant faire varier les valeurs de ddp des prototypes. La ddp pourrait être mesurée en fonction des différentes étapes du procédé (une immersion dans le développeur de la SU-8, une gravure IBE, etc.).

Par ailleurs, ces mesures ont été réalisées de façon identique à celles faites sur les actionneurs découpés au laser. Une ddp de 0,23 mV a été obtenue pour déplacement de 0,30 mm appliqué, soit une DD de 0,36 %, sur un capteur découpé au laser, d'épaisseur (h) 35 μm . Cette valeur est 3 fois inférieure à celle obtenue sur un capteur intégré (4P), d'épaisseur 25 μm , pour lequel une ddp de 0,70 mV a été obtenue pour le même déplacement. V. Woehling [10] avait étudié l'influence de l'épaisseur du capteur (PEDOT/NBR-POE) sur la ddp, et il avait constaté que la diminution de l'épaisseur entraîne une augmentation du signal. La sensibilité de l'actionneur a donc été triplée sur le capteur intégré 4P, par diminution de l'épaisseur. Pour les deux autres capteurs intégrés, la sensibilité est plutôt similaire à celle des capteurs non

intégrés. Ceci peut être dû au procédé d'intégration, qui aurait affecté différemment ces deux prototypes par rapport à 4P.

Le prototype U

Le prototype dit « U », présenté Figure 182, a été conçu pour coupler dans une même microstructure souple un actionneur et un capteur réalisés avec le même matériau. La partie en forme de U est l'actionneur, il possède ses propres électrodes d'or pour lui appliquer une tension électrique et le déformer. La poutre centrale possède également ses propres électrodes d'or, pour être utilisée comme capteur. Nous aurions pu inverser les rôles bien sûr, mais l'efficacité d'actionnement de la forme en U est plus efficace. La poutre centrale est reliée au U par trois ponts de SU-8 qui sont encadrés en pointillés sur la Figure 182 car peu visibles sur la photo. De cette façon, lorsque le U se déforme à l'application d'une tension, la poutre centrale est déformée en même temps et sa déformation est transformé en ddp en retour. De tels systèmes permettent une « auto-détection », pour éviter l'utilisation de capteurs externes (vidéo caméra ou télémètres laser) et de disposer de l'élément capteur au plus proche de l'actionneur afin d'aider au contrôle. Des configurations à base d'IPMC, similaires à celles présentées ici, ont été développées par Kruusamäe *et al.*, qui permettent d'utiliser les fonctions d'actionnement et de capteur en parallèle [11], [12]. Des structures à base de RIP tricouche (PEDOT/NBR-POE ; dimensions $7 \times 3 \times 0,3 \text{ mm}^3$) ont été développées par Festin *et al.* [13], dans le but de mimer les moustaches (vibrisses) d'un rat, qui vibrent (actionnent) en même temps qu'elles captent.

Le démonstrateur a été placé sur un support pour lui permettre de se déformer dans les deux sens (vers le haut et vers le bas). Les contacts électriques sont réalisés avec 4 pointes, comme observé en Figure 182, grâce au système Karl Suss Microtec PH100 Precision Micromanipulator. La tension a été appliquée sur le U, à une fréquence de 0,1 Hz, et le déplacement a été mesuré par le capteur de déplacement laser LKG 32 Keyence, placé au-dessus de la poutre centrale afin que le point laser se trouve à 3 mm de sa zone d'encastrement. La ddp de sortie a été mesurée sur la poutre centrale, par le potentiostat Gamry 600+, dans le mode circuit ouvert, pendant une durée de 200 s.

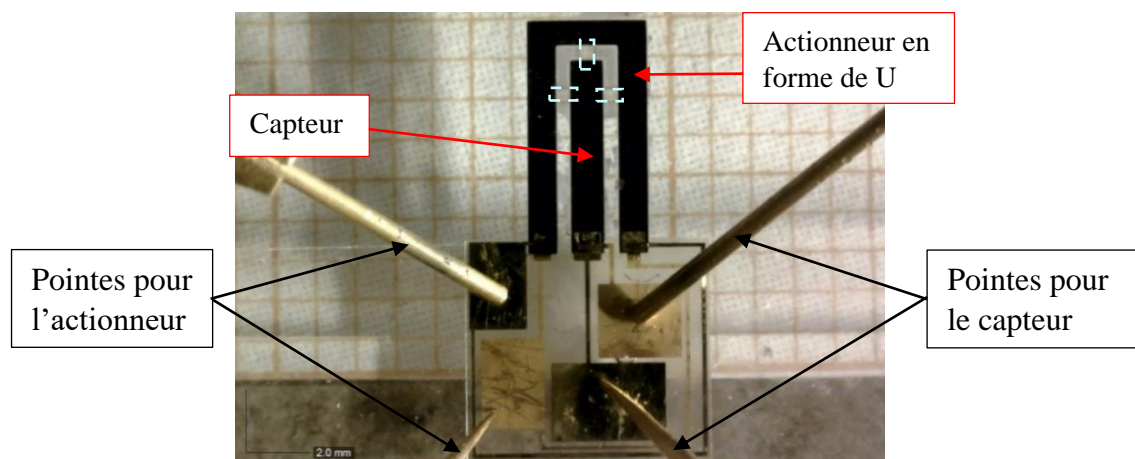


Figure 182: Image du prototype U : La partie en forme de U est utilisée comme actionneur ; la poutre centrale est utilisée comme capteur, relié à l'actionneur par trois ponts en SU-8.

La tension étant appliquée à une fréquence de 0,1 Hz, l'actionneur oscille autour de sa position initiale 0 (Figure 183), vers le haut et vers le bas. Dans ce cas, l'amplitude de déplacement de l'actionneur mesurée par le laser est double. Or, on souhaite mesurer le

déplacement maximum sur une demi période. Par conséquent, le déplacement à prendre en compte est égal à la différence des pics positif et négatif, divisé par 2, comme montré en Figure 183c. Ce calcul est réalisé pour chaque pic d'un graphe et le déplacement résultant, à la tension électrique donnée, est une moyenne de ces déplacements maximum sur le temps de l'acquisition (200 s). Cette procédure est réalisée pour différentes tensions électriques appliquées au U. Ce protocole a aussi été appliqué sur la tension de sortie, ou les ddp, apparaissant suite à la déformation de la poutre centrale (Figure 183d).

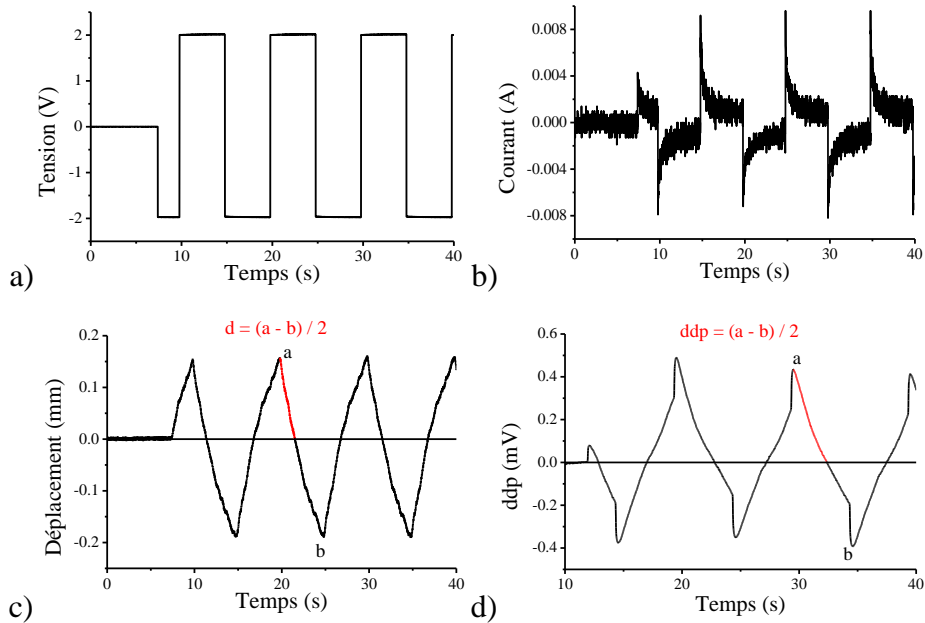


Figure 183: Enregistrements a) de la tension, b) du courant, c) du déplacement, et d) de la ddp en fonction du temps, mesurés sur la poutre centrale et en appliquant une tension de 2 V à 0,1 Hz sur l'actionneur en forme de U. Les courbes ont été limitées sur la base de temps à 40 s mais la mesure s'est poursuivie pendant 200 s environ.

De cette façon, la déformation de la poutre centrale, induite par l'actionneur en forme de U, a pu être tracée en fonction de la tension appliquée sur le U, de 0,25 à 3,5 V (par incrément de 0,25 V).

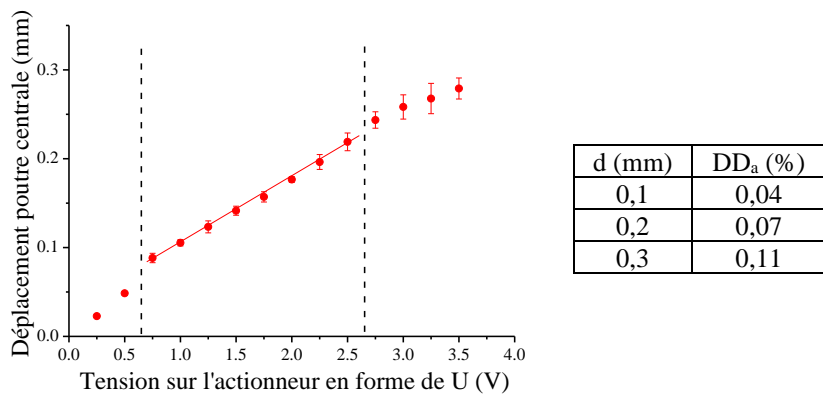


Figure 184: Mesure du déplacement de la poutre centrale en fonction de la tension appliquée sur le U à 0,1 Hz (hauteur du laser 3 mm de l'encastrement). Tableau des DD_a calculées par la formule de Sugino correspondant aux déplacements (d).

On observe, Figure 184, une linéarité de la réponse en déplacement de la poutre en fonction de la tension électrique appliquée sur le U entre 0,75 et 2,5 V. En dessous et au-delà de cette

gamme de tensions, il y a un changement de pente. En dessous de 0,75 V, l'énergie apportée au PCE est peu efficace pour générer l'oxydation/réduction du matériau et donc le mouvement de cations (Figure 185). Au-delà de 2,5 V, la déformation de la poutre centrale commence à se stabiliser. Cette stagnation provient du fait que le U est alors soumis à des tensions électriques telles qu'un état d'oxydation maximal du PCE est atteint : cela peut être vu comme une jauge (Figure 185) au-delà de laquelle il n'est plus possible de fournir des électrons supplémentaires. Lorsque la tension augmente, de plus en plus d'électrons sont fournis sur la chaîne du PCE à la cathode (et inversement à l'anode), ce qui entraîne un gain dans le nombre de cations insérés (ou extraits). Cet accroissement approche un état d'oxydation (ou réduction) complet à partir d'une certaine tension, qui semble être ici 2,5 – 3 V. Lorsque cette limite est atteinte, bien que la tension soit augmentée, l'état d'oxydation du PCE (ou réduction) est à son maximum, et l'électrode ne peut plus accueillir (ou expulser) davantage de cations. Par conséquent, à partir de 2,5 V, l'état d'oxydation du PCE actionneur est atteinte, la déformation commence à se stabiliser.

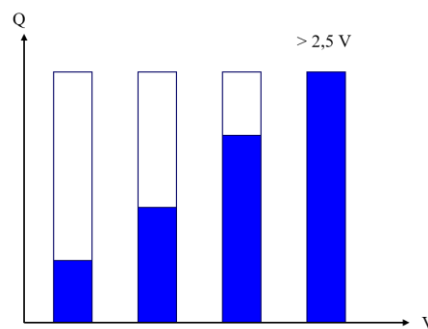


Figure 185: Schéma de la jauge de charge de l'électrode de PCE : insertion de cations à la cathode (expulsion de cations à l'anode).

La Figure 186 présente la ddp de la poutre centrale en fonction de son déplacement induit par celui de l'actionneur en forme de U. On observe que la ddp du capteur (poutre centrale) évolue linéairement avec le déplacement entre 0,09 et 0,28 mm ($R^2 > 0,99$), soit des DD_a de 0,03 % et 0,1 %, qui correspondent aux tensions appliquées de 0,75 à 3,5 V sur l'actionneur en forme de U. En-dessous de 0,75 V, des ddp de 0,05 et 0,09 mV ont été mesurées pour des déplacements de 0,02 et 0,05 mm, soit des DD_a de 0,01 et 0,02 % respectivement. Ces deux points sont hors axe, indiquant qu'il peut s'agir de la limite de détection du capteur. Le capteur peut donc quantifier un déplacement au minimum entre 0,03 et 0,10 %.

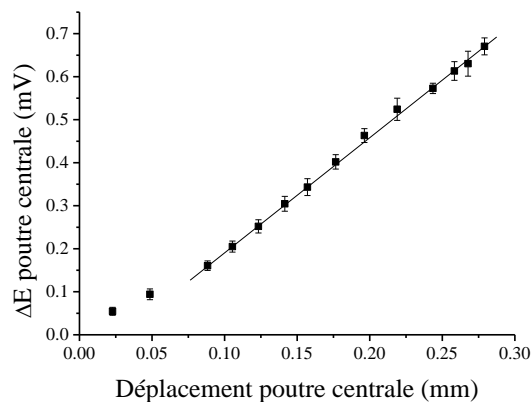


Figure 186: ddp de la poutre centrale en fonction son déplacement induit par l'actionneur en forme de U.

Par ailleurs, les valeurs de ddp Figure 186 sont similaires à celles mesurées pour les poutres MCM pour un déplacement similaire, pour lesquelles le déplacement était imposé par le capteur de force. Cependant, dans le cas des MCM le déplacement est appliqué à une position en hauteur de 2 mm, tandis que dans le cas du U le déplacement est mesuré à 3 mm. Les calculs des DD_a , par la formule de Sugino, sont alors inférieurs à ceux des MCM puisqu'un même déplacement est mesuré à une plus grande distance à l'encastrement (3 mm comparé à 2 mm pour les MCM). Une étude de la mesure de DD en fonction de la hauteur du laser, présentée en annexe 2.2.4, montre que la DD augmente lorsque la distance à l'encastrement diminue.

Pour résumer les résultats des prototypes, les capteurs MCM ont détecté des ddp entre 0,10 et 1,45 mV pour des déformations entre 0,12 et 0,58 % respectivement. Le prototype U a détecté des ddp entre 0,16 et 0,67 mV pour des déformations entre 0,03 et 0,10 % respectivement. Le prototype U est alors plus sensible que les poutres MCM, puisque pour une ddp similaire détectée, une déformation plus petite est mesurée par le prototype U (0,16 mV pour 0,03 % pour le prototype U vs. 0,19 mV pour 0,12 % pour le MCM 4P).

Nous avons donc montré qu'il est possible de combiner les modes actionneur et capteur dans un dispositif souple micro-intégré en utilisant le même matériau. Différentes formes et combinaisons de couplage peuvent être envisagées sur la base de ce procédé. Le niveau de déformation souhaité peut être vérifié en temps réel par le capteur.

5 Conclusion

Ce chapitre a présenté la caractérisation d'actionneurs après une intégration incluant les électrodes d'or supérieures et inférieures, pour des prototypes de MCM et de micromanipulateurs.

Différentes mesures ont été réalisées sur les MCM, telles que des mesures électriques, de rigidité, de déformation, et de force bloquante. Ces résultats ont été comparés à ceux des actionneurs non intégrés, c.-à-d. ceux découpés au laser, présentés au chapitre 2. Les mesures électriques ont montré que la charge volumique, pour une électrode de PCE, est 3 fois inférieure à celles des actionneurs découpés au laser, tandis que la résistance volumique leur est 1000 fois supérieure. Ceci montre que le procédé redox des électrodes de PCE est beaucoup plus lent que lorsque l'actionneur n'a pas été intégré. Ces premiers résultats indiquent que le procédé de fabrication a impacté les électrodes de PCE. La rigidité des actionneurs intégrés a été mesurée, et un module d'Young de $2,7 \pm 1,1$ GPa a été obtenu. Cette augmentation ($\times 3$ environ) par rapport aux actionneurs non intégrés est due au procédé de fabrication, et principalement aux développements dans le solvant de la résine SU-8. Des mesures de déformation et de force ont été réalisées en DC, en tension décroissante de 1,75 V à 0,5 V, avec 10 min d'actionnement suivi de 10 min de court-circuit. Une déformation de $0,76 \pm 0,08$ % et une force de 179 μ N ont été obtenues à 1,5 V. Pour la force bloquante, il s'avère que les valeurs du rapport force/(w*h) sont du même ordre que celles obtenues pour les actionneurs découpés au laser. Par contre, les mesures de DD se révèlent être plus faibles que celles obtenues sur les actionneurs découpés au laser. Les mesures électriques et de rigidité peuvent expliquer la diminution des valeurs de DD des actionneurs intégrés. En effet, une poutre plus rigide aura plus de difficulté à se déformer. En contrepartie, cette rigidité

permet de palier en partie la diminution de la charge de l'actionneur, fournissant des valeurs de force bloquante du même ordre de grandeur que celles des actionneurs découpés au laser.

Les prototypes de micromanipulateurs ont été testés après leur fabrication. Un faible actionnement a pu être observé à 2 V.

Ces actionneurs ont également été caractérisés en tant que capteurs : lorsqu'un déplacement est induit, le matériau est déformé, et alors la répartition des charges va être modifiée, ce qui va générer une ddp. Cette capacité de détection a été évaluée sur trois capteurs découpés au laser de longueurs différentes et d'épaisseur 35 μm , et trois capteurs intégrés, de longueurs similaires et d'épaisseur 25 μm .

La ddp a été mesurée linéaire avec le déplacement appliqué. Pour les capteurs découpés au laser, une ddp maximale de 0,23 mV a été détectée pour un déplacement de 0,3 mm, soit une déformation de 0,36 %. Lorsque la longueur effective (sollicitée) est prise en compte, les valeurs des trois capteurs se rejoignent avec un coefficient de variation de 13 %. Pour les capteurs intégrés, une ddp maximale de 1,45 mV a été obtenue pour une déformation de 0,58 %. Il existe une assez importante variation entre les valeurs de ddp des prototypes, dont nous n'avons pas identifié la cause précise pour le moment, qui peut être due à une ou plusieurs étapes du procédé de micro-fabrication. De plus, en comparant les capteurs intégrés et non intégrés, le signal de détection a été triplé pour un prototype (4P) par une diminution de 10 μm de l'épaisseur.

Par ailleurs, les modes actionneur et capteur ont pu être combinés grâce au prototype U. Une gamme de tensions entre 0,25 et 3,5 V a été appliquée à 0,1 Hz sur l'actionneur en forme de U, induisant le déplacement sur la poutre centrale, sur laquelle le déplacement a été détecté. La courbe de déplacement en fonction de la tension montre une évolution linéaire entre 0,75 et 2,5 V. Au-delà de 2,5 V, l'oxydation du PCE est complète, se traduisant par une stagnation du déplacement, tandis qu'en dessous de 0,75 V, il semble s'agir de la limite d'efficacité du procédé d'oxydo-réduction du PCE. La ddp mesurée sur la poutre centrale évolue linéairement, de 0,16 à 0,67 mV, avec les déformations entre 0,03 et 0,10 % respectivement, correspondant aux tensions appliquées sur le U de 0,75 à 3,5 V. Le prototype U a détecté une ddp similaire à celle des MCM pour une plus petite déformation. La sensibilité du prototype U est alors plus accrue que celle des MCM.

Par conséquent, les actionneurs ont été impactés par les étapes de micro-fabrication. Le procédé de micro-fabrication remplaçant la gravure RIE de l'actionneur par la découpe laser permet d'éviter une évaporation thermique d'or, une photolithographie et une gravure IBE, ce qui permet de limiter l'endommagement de l'actionneur. Le comportement électrique et mécanique des actionneurs suite à ce procédé devra être étudié afin de le vérifier. Une étude des propriétés électriques de l'actionneur en fonction des étapes du procédé, telles qu'une immersion dans le solvant de la SU-8, une gravure IBE ou encore un recuit, permettra de déterminer l'étape critique du procédé. De plus, lorsque l'application le permet, les épaisseurs des couches de SU-8 pourraient être réduites afin de limiter le temps dans le solvant de développement.

L'objectif d'attraper un objet n'a pas été atteint, mais une nouvelle fabrication de prototypes en utilisant le procédé de découpe laser devrait le permettre.

Le mode capteur devrait être approfondi sur les capteurs intégrés, notamment pour déterminer tous les paramètres qui peuvent influencer le signal.

- [1] A. Khaldi, “Intégration d’actionneur à base de polymère conducteur électronique pour des applications aux microsystèmes,” 2012.
- [2] A. Maziz, “Microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques: vers l’intégration aux microsystèmes par de nouveaux procédés d’élaboration,” 2014.
- [3] K. Rohtlaid, “Fabrication, characterization and integration of microactuators and microsensors based on electronically conducting polymers,” 2019.
- [4] J. Zhou *et al.*, “The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 46, pp. 9903–9910, 2014.
- [5] T. Wang *et al.*, “Electroactive polymers for sensing,” *Interface Focus*, vol. 6, no. 4, p. 20160026, Aug. 2016.
- [6] K. Farinholt and D. J. Leo, “Modeling of electromechanical charge sensing in ionic polymer transducers,” *Mech. Mater.*, vol. 36, no. 5–6, pp. 421–433, May 2004.
- [7] Y. Wu, G. Alici, J. D. W. Madden, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, “Soft Mechanical Sensors Through Reverse Actuation in Polypyrrole,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3216–3222, Nov. 2007.
- [8] T. Shoa, J. D. W. Madden, T. Mirfakhrai, G. Alici, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, “Electromechanical coupling in polypyrrole sensors and actuators,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 127–133, Jun. 2010.
- [9] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, and K. Asaka, “Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 141, no. 1, pp. 179–186, Aug. 2009.
- [10] V. Woehling, “Nouveaux développements de matériaux électroactifs à base de polymères conducteurs électroniques : Vers une intégration dans des systèmes biomédicaux,” Université Cergy-Pontoise, 2016.
- [11] K. Kruusamäe, A. Punning, A. Aabloo, and K. Asaka, “Self-Sensing Ionic Polymer Actuators: A Review,” *Actuators*, vol. 4, no. 1, pp. 17–38, Mar. 2015.
- [12] K. Kruusamäe *et al.*, “Electromechanical model for a self-sensing ionic polymer–metal composite actuating device with patterned surface electrodes,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 20, no. 12, p. 124001, Dec. 2011.
- [13] N. Festin *et al.*, “Actuation and Sensing properties of Electroactive Polymer Whiskers,” *Procedia Comput. Sci.*, vol. 7, pp. S4–S7, 2011.

Conclusion générale & Perspectives

Conclusion générale

Les actionneurs/capteurs à base de PCE sont des candidats très prometteurs pour le développement de microstructures souples mécaniquement mobiles pouvant intégrer des systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS) souples, plus élaborés. Ces travaux de thèse avaient pour objectifs l'intégration d'actionneurs/capteurs à base de PCE dans une structure souple en incluant des contacts électriques, de tester les actionneurs dans des conditions proches de celles utilisées en micro-robotique, i.e. en tension continue, et d'explorer les effets de l'intégration par des mesures comparatives entre les actionneurs intégrés et des actionneurs non intégrés.

Dans une première partie, des actionneurs à base de PEDOT:PSS-POE ont été mis en forme par découpe laser. Pour certaines applications, comme la fermeture d'un micromanipulateur pour attraper un objet, l'application d'une tension continue est nécessaire. Dans ce sens, la dynamique en déformation et en force bloquante de ces actionneurs, d'épaisseur 35 μm , a été étudiée lors de l'application de tensions continues pendant 10 min, suivi de 10 min de court-circuit, majoritairement avec une même polarité et en mode décroissant (1,75 à 0,5 V). Nous avons observé que la DD et la force bloquante de l'actionneur, sous tension, sont relativement stables au cours du temps. A 1,5 V, une DD de $1,5 \pm 0,1 \%$ et une force bloquante jusqu'à 809 $\mu\text{N} \pm 13 \%$ ont été mesurées. Après la mise en court-circuit de l'actionneur, malgré une relaxation de l'actionneur, des déformations et forces bloquantes résiduelles ont été observées, indiquant qu'une partie des cations reste « bloquée » dans une électrode du PCE, produisant une déformation et une force résiduelles. Par ailleurs, cette relaxation se produit grâce à la combinaison de la relaxation purement mécanique du polymère et du reflux lent des ions. Suite à une application de tension dans un sens, lorsque le sens de polarité est inversé, une DD et une force plus faibles sont obtenues, du fait qu'une partie des ions est restée bloquée dans l'électrode opposée, dans laquelle les ions avaient été accumulés premièrement. L'accumulation des cations dans une électrode de PCE donne lieu également à une diminution de la rigidité de l'actionneur. Nous avons voulu approfondir ces résultats par la mesure des propriétés électriques de ces actionneurs, dans les mêmes conditions. Aux faibles tensions (< 1,25 V), le condensateur (actionneur) fonctionne classiquement. Aux tensions plus élevées (1,75 – 1,25 V), une partie des charges est non restituée, confirmant le blocage des ions dans une électrode afin de maintenir l'électroneutralité au sein du matériau. Ce blocage induit une limitation du transfert des électrons, qui se traduit par une augmentation de la résistance au fur et à mesure des mises sous tension. Malgré la réalisation d'un court-circuit pour décharger l'actionneur, le blocage des cations peut être dû d'une part à un « emprisonnement » de ces derniers par les chaînes de polymère, et d'autre part au maintien de l'état électrochimique de certains sites de PEDOT, l'un pouvant impliquer l'autre. Les observations des mesures électriques vont dans le même sens que celles des mesures mécaniques. Le blocage d'une certaine quantité de cations au fur et à mesure que des tensions sont appliquées, modifiant l'état de l'actionneur, peut être considéré comme un effet mémoire.

Ces mesures ont permis de mieux comprendre le fonctionnement des actionneurs en tension continue, et constituent des informations précieuses pour la modélisation et le contrôle de l'actionneur dans l'application visée.

Un travail d'intégration des micro-actionneurs dans une structure souple, avec les contacts électriques, a ensuite été réalisé et présenté en deuxième partie. Le projet consistait à

développer deux démonstrateurs afin de promouvoir les PCE comme micro-transducteurs souples, pouvant intégrer des MEMS plus élaborés. Les deux démonstrateurs étaient, d'une part des micro-capteurs multicanaux (MCM), pour l'acquisition parallélisée de signaux lors de la déformation de micro-poutres de PCE, et d'autre part des micromanipulateurs, incluant trois doigts, deux en tant qu'actionneurs pour la saisie, et un en tant que capteur pour le retour d'effort, ainsi qu'un poignet en tant qu'actionneur. L'un des points clés de ce procédé était d'avoir une couche d'or continue, pour l'une des électrodes, qui doit surmonter un passage vertical de l'épaisseur de l'actionneur (25 μm). Pour réaliser les démonstrateurs, les techniques de micro-fabrication ont été utilisées, telles que la photolithographie, l'évaporation thermique d'or, la RIE pour la mise en forme de l'actionneur, et l'IBE pour celle des électrodes d'or. Les deux démonstrateurs ont ainsi pu être fabriqués avec succès. Cette méthode a permis une fabrication collective des prototypes (une quinzaine par plaquette de silicium de diamètre 2 pouces), et les problèmes inattendus rencontrés au cours de ce procédé ont pu être corrigés. Par ailleurs, ce procédé permet une configuration des actionneurs/capteurs dans des formes variées, plus ou moins complexes.

Suite à la fabrication des micro-actionneurs intégrés, nous avons vu comment les étapes du procédé pouvaient impacter les performances des actionneurs par rapport aux actionneurs découpés au laser, en particulier les étapes de gravures. La gravure RIE a été utilisée pour mettre en forme les microstructures de l'actionneur, par un plasma O_2/CF_4 (90/10 ; 200 mTorr, 300 W). Nous avons pu montrer que l'ajout de POE au PEDOT:PSS et au NBR permet d'augmenter leur vitesse de gravure, grâce à un apport de radicaux oxygénés lors de la gravure qui permet une « auto-gravure » du matériau. Cette gravure a engendré l'apparition de résidus sur les flancs de l'actionneur et la surface de la plaquette de silicium, provenant des couches de PCE. Par ailleurs, il s'est révélé que ce plasma fluoré provoque une fluoration de l'actionneur, ainsi que de la surface de la plaquette de silicium. Les étapes de gravure IBE pour graver l'or, d'abord présent sur les microstructures des actionneurs puis pour mettre en forme les électrodes d'or inférieures, ont fait apparaître des cratères et des grains sur la surface de l'actionneur. Les cratères peuvent être dus à l'échauffement de la surface du PCE par le plasma d'atomes d'argon, qui peut provoquer une évaporation de l'eau contenue dans le PCE, et/ou à de l'or non gravé localement. La surface granuleuse, quant à elle, peut être due à un réarrangement moléculaire suite à la réaction entre le PSS et le POE à haute température (150 °C) durant cette gravure. La dernière étape de gravure du procédé de fabrication consistait à graver la plaquette de silicium, par une gravure en phase vapeur au XeF_2 , pour la libération des prototypes. Des résidus de silicium ont pu être observés sur la surface de l'actionneur et de la SU-8 d'encapsulation. Le développement d'un nouveau procédé, actuellement en cours, utilisant la découpe laser en remplacement de la RIE permettra d'éviter la fluoration de l'actionneur et les problèmes qu'elle a pu engendrer, et de supprimer une étape de photolithographie, d'évaporation et deux étapes de gravure IBE, ce qui permettra une réalisation des micro-transducteurs plus rapide que le procédé présenté ici.

Dans une dernière partie, les micro-actionneurs intégrés de type MCM, d'épaisseur 25 μm , ont été caractérisés de la même façon que pour les actionneurs découpés au laser du chapitre 2, en appliquant le même protocole de mesure en tension continue. A 1,5 V une DD de $0,8 \pm 0,1$ % et une force bloquante jusqu'à 179 μN ont été obtenues. En comparaison avec les actionneurs découpés au laser, les valeurs de force bloquante sont du même ordre (diminution de 10 %, ce qui entre dans la marche d'erreur), tandis que les mesures de DD divergent, particulièrement lorsque la tension augmente (écart de 50 % des coefficients directeurs des

droites). La diminution de la DD est due, d'une part à une augmentation de la rigidité des actionneurs intégrés (triplée par rapport aux actionneurs découpés au laser), causée par les cinq immersions dans le solvant de développement de la résine SU-8 ; d'autre part les mesures électriques des actionneurs ont indiqué que la charge volumique des actionneurs intégrés est diminuée et la résistance électrique est augmentée par rapport aux actionneurs découpés au laser. Ces différences observées par rapport aux actionneurs découpés au laser sont attribuées au procédé d'intégration. Par ailleurs, les micro-poutres des MCM ont été actionnées indépendamment les unes des autres, validant l'objectif du projet Micro-TIP pour les MCM avec support souple et incluant les contacts électriques. Le fonctionnement des micromanipulateurs a ensuite été testés. Les doigts ont pu être positionnés hors plan (90° par rapport à la paume) grâce à une colle se solidifiant à l'exposition d'une source UV. Les électrodes d'or, particulièrement fragiles au niveau des joints souples, en partie gravés en même temps que la gravure de l'actionneur, ont pu être reliées grâce à la pose de feuille d'or. Un faible actionnement a pu être observé à 2 V. L'objectif d'attraper un objet n'a pas pu être atteint, mais ces résultats sont encourageants. Le nouveau procédé de micro-fabrication, utilisant la découpe laser en remplacement de la RIE, devrait permettre d'atteindre cet objectif. Enfin, la capacité de ces matériaux à être capteur a été étudiées sur les actionneurs découpés au laser (épaisseur $35\ \mu\text{m}$) et les actionneurs intégrés (épaisseur $25\ \mu\text{m}$). Un déplacement donné a été appliqué et la différence de potentiel (ddp) a été mesurée. Celle-ci est triplée lorsque l'épaisseur de l'actionneur est diminuée de $10\ \mu\text{m}$ (35 à $25\ \mu\text{m}$) pour un prototype, bien que l'actionneur ait subi le procédé d'intégration. Par ailleurs, le prototype U a permis de combiner actionnement et détection. Une tension a été appliquée sur le U, relié par des joints de SU-8 à une poutre centrale alors entraînée par le mouvement du U. Sur cette poutre centrale, la ddp a pu être mesurée en fonction du déplacement induit par le U. La tendance du signal de la ddp suit celle du déplacement. Ce capteur peut quantifier un déplacement au minimum entre 0,03 et 0,10 %. Une ddp de 0,67 mV a été obtenue pour une déformation de 0,1 %, induit par une tension appliquée de 3,5 V.

Ces travaux ont permis d'une part de mieux comprendre le fonctionnement d'actionneurs à base de PEDOT:PSS-POE sous tension continue, et d'autre part de montrer que les actionneurs à base de PCE peuvent intégrer dans une structure souple, en incluant les contacts électriques, grâce aux techniques de micro-fabrication. Par ailleurs, le nouveau procédé utilisant la découpe laser, en remplacement de la gravure RIE, permettra une mise en forme simple et rapide de tout type d'actionneurs, qui ne peuvent habituellement être gravés par RIE.

Perspectives

La première perspective de ce travail est d'obtenir un micromanipulateur fonctionnel, et de collaborer ensuite avec le LISV, l'un des partenaires de ce projet, afin d'associer l'électronique adaptée, ce qui a déjà pu être réalisé avec des actionneurs découpés au laser, formant alors un micromanipulateur à deux doigts (un actionneur et un capteur).

Le procédé de micro-fabrication a par ailleurs permis d'initier deux autres projets de recherche, Robocop et Twinnims, ainsi qu'une collaboration avec la start-up Robeauté. Le projet Robocop consiste à intégrer des micro-actionneurs/capteurs de type MCM à une unique poutre le long d'un implant cochléaire afin de permettre un meilleur contrôle de l'implant lors de son insertion dans l'oreille du patient. Le projet Twinnims a pour objectif de développer un micromanipulateur proche de celui présenté ici afin d'orienter une micro-caméra au bout d'un endoscope. Cet outil permettrait de remplacer à terme les otoscopes et de faciliter le diagnostic des otites. La collaboration avec la start-up Robeauté a pour but, quant à elle, de mettre au point un dispositif médical submillimétrique pour administrer des thérapies locales et micro-invasives dans le cerveau, avec une motilité 3D et une connectivité en temps réel. Nos micro-transducteurs intégrés seraient utilisés pour orienter une microcapsule et réaliser le transport et la délivrance de médicaments très localisés.

L'étude de la dynamique des actionneurs a permis d'améliorer la compréhension de leur fonctionnement, mais elle révèle également d'autres pistes à explorer, notamment le fonctionnement de l'actionneur en force bloquante, c.à.d. quand sa déformation est bloquée. L'étude de la dynamique, notamment le blocage des ions, pourrait être explorée en faisant varier plusieurs paramètres, tels que l'épaisseur de l'actionneur ou encore la nature du liquide ionique utilisé. Les performances des actionneurs pourraient également être étudiées lorsque le taux d'humidité, et/ou la température dans l'environnement ambiant varient. Par ailleurs, quel serait leur comportement dans des conditions proches de celles du corps humain (37 °C, dans du liquide physiologique) ? Ces pistes sont à explorer aux vues des applications visées, citées plus haut. Enfin, la fatigue du matériau pourra également être étudiée, afin de connaître les limites de fonctionnement des micro-transducteurs.

Annexes

Table des matières

1	Annexe 1 : Techniques de micro-fabrication utilisées	239
1.1	Photolithographie	239
1.1.1	Résine négative SU-8	239
1.1.2	Test d'encapsulation de l'or par les joints souples du micromanipulateur (Chapitre 3)	242
1.2	Gravure	243
1.2.1	Gravure ionique réactive (RIE)	243
1.2.2	Gravure par faisceau d'ions (IBE) et résultats complémentaire du chapitre 4	243
1.2.3	Gravure en phase vapeur au XeF ₂	245
1.3	Découpe laser	246
1.4	Dépôt métallique	246
1.4.1	Evaporation thermique	246
2	Annexe 2 : Méthodes de mesure	246
2.1	Rigidité et module d'Young	246
2.1.1	Relation entre la rigidité et le module d'Young	246
2.1.2	Résultats complémentaires du chapitre 2	248
2.2	Différence de déformation	250
2.2.1	Méthode de mesure par R _c	250
2.2.2	Formule de Sugino	251
2.2.3	Limite d'utilisation de la formule de Sugino	251
2.2.4	Résultats complémentaires du chapitre 2	253
2.3	Force bloquante	254
2.3.1	Le capteur de force	254
2.3.2	Résultats complémentaires du chapitre 2	255

1 Annexe 1 : Techniques de micro-fabrication utilisées

1.1 Photolithographie

La lithographie optique est un procédé qui permet le transfert de l'image d'un masque sur un substrat. Une fine couche de résine photosensible est déposée sur le substrat. Elle est ensuite exposée à une source lumineuse (rayonnement ultra-violet UV) à travers un masque optique présentant des zones opaques et transparentes et reproduisant les motifs souhaités. Les motifs sont ensuite révélés dans une solution chimique, ce qui aboutit à une reproduction des motifs en relief du masque (Figure 187).

Les résines photosensibles sont dites négatives ou positives. Elles sont composées d'une matrice de polymère, d'un composé photoactif, et d'un solvant qui va déterminer leur viscosité.

♦ Résine négative : l'exposition à la lumière UV va entraîner la polymérisation et la réticulation des zones exposées, les rendant insolubles.

♦ Résine positive : la partie exposée va se transformer sous l'action de la lumière UV, entraînant un réarrangement moléculaire qui libère des liaisons hydrogènes, ce qui augmente sa solubilité. Dans la partie non exposée, le composé photoactif va former des liaisons hydrogènes avec la matrice pour inhiber sa solubilité.

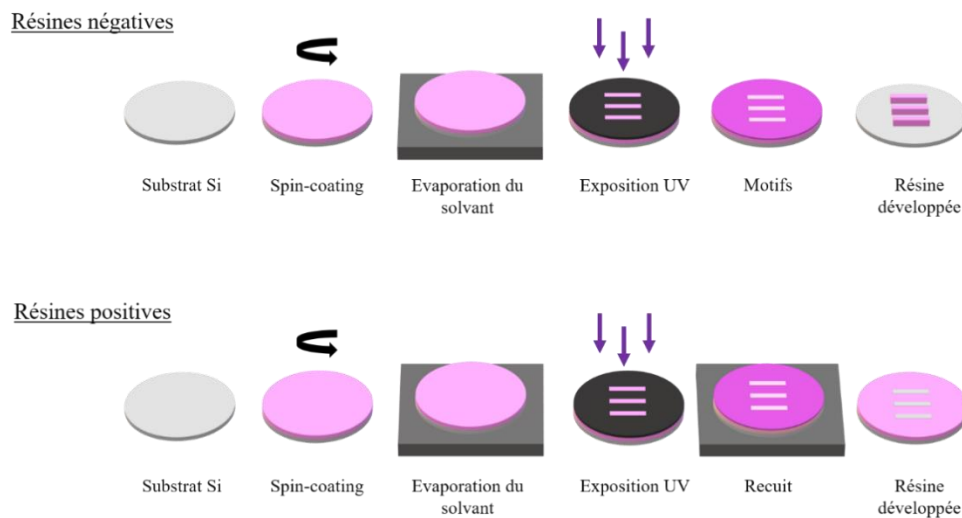


Figure 187: Schémas des procédés de photolithographie des résines négatives et positives.

1.1.1 Résine négative SU-8

SU-8 est une photorésine négative catalysée par un acide, fabriquée en dissolvant la résine EPON® SU-8 (une marque déposée de Shell Chemical Company) dans un solvant organique tel que l'acétate d'éther méthylique de propylène glycol (PGMEA), ou la cyclopentanone ou la gamma-butyrolactone et en ajoutant jusqu'à 10 % en poids de sel d'hexafluoroantimoniate de triarylsulfonium comme photoinitiateur. Les formulations commerciales comprennent également 1 à 5 % de carbonate de propylène. La viscosité de la résine photosensible et donc la gamme des épaisseurs accessibles sont déterminées par le rapport entre la quantité de solvant et la résine SU-8. La résine SU-8 est un dérivé époxy multifonctionnel, très ramifié,

constitué de bisphénol-A novolac glycidyl éther. En moyenne, une seule molécule contient huit groupes époxy qui expliquent le 8 du nom SU-8 (Figure 188).

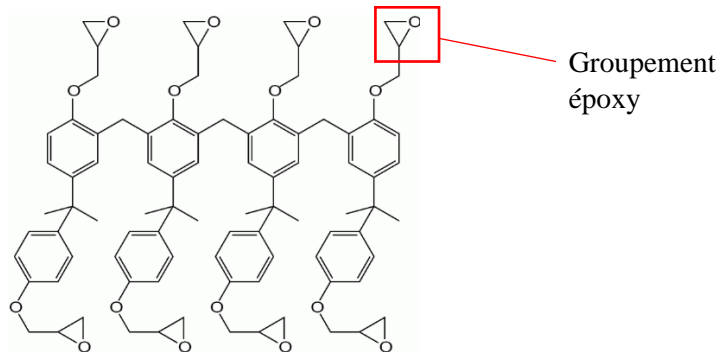


Figure 188: structure chimique de la résine SU-8.

La procédure de réticulation est la suivante :

- Dépôt par enduction centrifuge.
- Précuit pour évaporer le solvant.
- Exposition UV (365 nm) : génération d'une faible concentration d'acide fort qui ouvre les cycles époxy, et agit comme un catalyseur de la réaction de réticulation.
- Recuit : le processus de réticulation activé lors de l'exposition est davantage activé par l'application de chaleur. La SU-8 est entièrement polymérisée après une cuisson appropriée.
- Développement : la SU-8 non polymérisée se dissout lors de l'immersion dans un agent de développement tel que le PGMEA.

Procédé de mise en forme de la résine SU-8

Il existe plusieurs séries de résine SU-8, qui vont se différencier par leur viscosité et permettre d'atteindre les épaisseurs voulues. Ces caractéristiques sont présentées dans le Tableau 23.

Tableau 23: Tableau des types de résine SU-8 série 2000 et leur viscosités.

SU-8 séries 2000	Contenu solide (%)	Viscosité (cSt)	Densité (g/mL)	Gamme d'épaisseurs (μm)
2002	29,00	7,5	1,123	2 – 3
2010	58,00	380	1,187	10 – 20
2035	69,95	7000	1,227	35 – 120
2075	73,45	22000	1,236	60 – 240

Pour le dépôt de la résine par enduction centrifuge, il est recommandé de réaliser un pré-étalage à $500 \text{ tr.min}^{-1} / 100 \text{ tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pendant 10 s, capot ouvert, suivi de 30 s capot fermé à la vitesse adaptée selon l'épaisseur voulue (Figure 189).

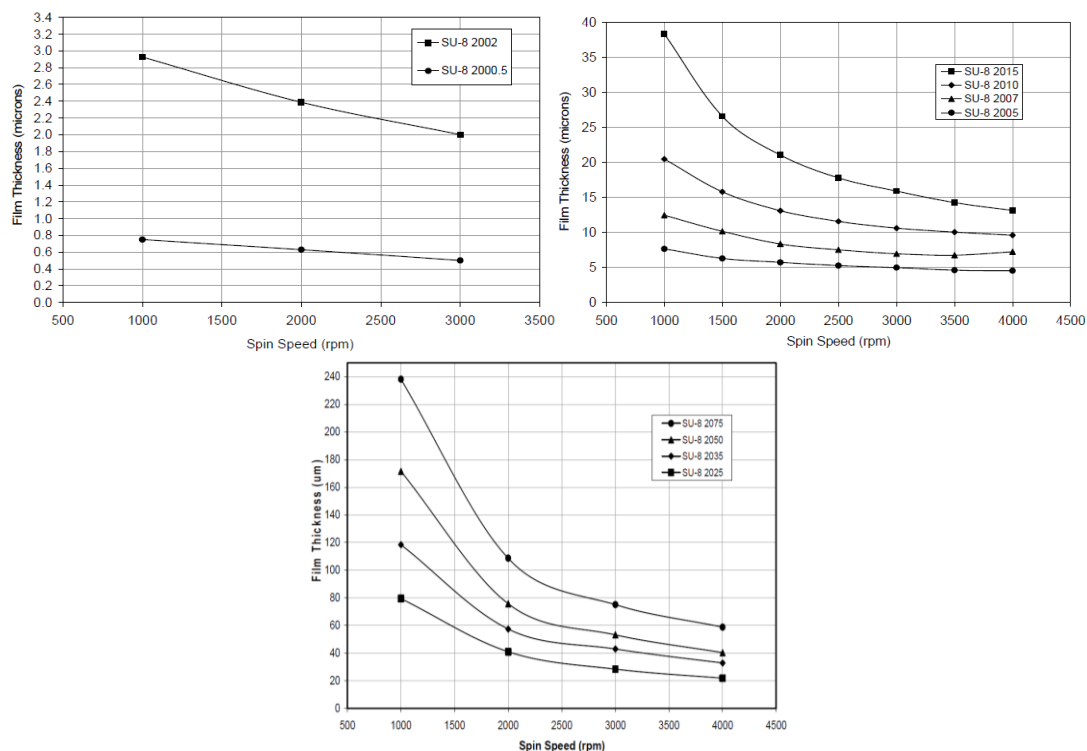


Figure 189: Abaques des épaisseurs en fonction de la vitesse de rotation par enduction centrifuge pour différentes viscosités de résine SU-8 série 2000, fournies par Microchem. Les résines 2002, 2010, 2035 et 2075 ont été utilisées dans ces travaux.

Le précuit permet d'évaporer le solvant de la résine, dont les temps varient en fonction de l'épaisseur déposée. Celui-ci est réalisé en deux plateaux, un à 65 °C et un à 95 °C. Ces temps sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24: Temps des préculs (avant exposition UV) en fonction des épaisseurs de SU-8.

Epaisseurs	65 °C (min)	95 °C (min)
0,5 – 2 μm	-	1
3 – 5 μm	-	2
6 – 15 μm	-	2 – 3
16 – 25 μm	-	3 – 4
26 – 40 μm	-	4 – 5
45 – 80 μm	3	6 – 9
85 – 110 μm	5	10 – 20
115 – 150 μm	5	20 – 30
160 – 255 μm	7	30 – 45

Le précuit est suivi de l'exposition à un rayonnement UV (365 nm) à travers un masque, qui va permettre de définir les motifs de la résine à conserver. La densité d'énergie à appliquer est indiquée dans le Tableau 25.

Tableau 25: Energie d'exposition UV (365 nm) et temps de recuit après insolation en fonction des épaisseurs de SU-8.

Epaisseurs	Insolation	Recuits après insolation	
	Energie UV (mJ.cm ⁻²)	65 °C (min)	95 °C (min)
0,5 – 2 µm	60 – 80	-	1 – 2
3 – 5 µm	90 – 105	-	2 – 3
6 – 15 µm	110 – 140	-	3 – 4
16 – 25 µm	110 – 140	-	4 – 5
25 – 40 µm	150 – 160	1	5 – 6
45 – 80 µm	160 – 215	1 – 2	6 – 7
85 – 110 µm	215 – 240	2 – 5	8 – 10
115 – 150 µm	240 – 260	5	10 – 12
160 – 255 µm	260 – 350	5	12 – 15

Pour finaliser la réticulation de la résine, un recuit est réalisé, dont les temps en fonction de l'épaisseur sont indiqués dans le Tableau 25.

Enfin, la résine est développée dans le solvant approprié (« SU-8 developer ») pour dissoudre les parties non insolées de la résine et révéler les motifs.

1.1.2 Test d'encapsulation de l'or par les joints souples du micromanipulateur (Chapitre 3)

Pour la réalisation des joints souples, un test préalable d'encapsulation de l'or entre deux couches de SU-8, sous forme de rectangles, a été réalisé (cf. chapitre 3). Le protocole de ce test est détaillé dans cette section.

- Etape 1_ **Couche sacrificielle** : Une couche sacrificielle est déposée en premier lieu sur une plaquette de Si, pour permettre de libérer les rectangles d'or. La résine Omnicoat (Microchem) est déposée par enduction centrifuge pour une épaisseur de 200 nm (capot ouvert : 500 tr.min⁻¹ / 100 tr.min⁻¹.s⁻¹ / 10 s, et capot fermé : 1000 tr.min⁻¹ / 1000 tr.min⁻¹.s⁻¹ / 20 s). Puis un recuit est réalisé à 120 °C pendant 1 min. Une seconde couche est déposée de la même façon ; une seconde épaisseur permet de faciliter le lift-off des structures finales.
- Etape 2_ **Première couche de SU-8** : La première couche de SU-8 est déposée par enduction centrifuge pour une épaisseur de 5 µm (capot ouvert : 500 tr.min⁻¹ / 100 tr.min⁻¹.s⁻¹ / 10 s, et capot fermé : 3500 tr.min⁻¹ / 100 tr.min⁻¹.s⁻¹ / 30 s). La résine subit un précuit et un recuit de 3 min à 65 °C et 6 min à 95 °C, après une exposition UV (365 nm) à 125 mJ.cm⁻² à travers un photomasque. Les structures (rectangles) sont ensuite révélées dans le développeur de la SU-8 pendant 3 min et rincées à l'IPA.
- Etape 3_ **Couche d'or** : Une couche d'or, qui constituera les électrodes d'or dans les micromanipulateurs, est déposée par évaporation thermique pour une épaisseur de 300 nm.
- Etape 4_ **Seconde couche de SU-8** : L'or est ensuite recouvert par une couche de SU-8 d'épaisseur 5 µm, de la même façon que la première.
- Etape 5_ **Libération des rectangles d'or encapsulés dans la SU-8** : Les rectangles d'or encapsulés dans la SU-8 sont libérés par la dissolution de la couche sacrificielle Omnicoat dans le solvant MF319, jusqu'à ce que les structures flottent.

1.2 Gravure

Trois types de gravure ont été utilisés dans ces travaux : la gravure ionique réactive, principalement pour graver l'actionneur, la gravure par faisceau d'ions, pour graver l'or, et la gravure en phase vapeur, pour graver la plaquette de silicium.

1.2.1 Gravure ionique réactive (RIE)

La gravure réactive ionique (RIE), a été utilisée pour graver l'actionneur, mais aussi la résine SU-8, dans le procédé de micro-fabrication (cf. chapitre 3). Le système Oxford PlasmaLab 80Plus a été utilisé dans ces travaux.

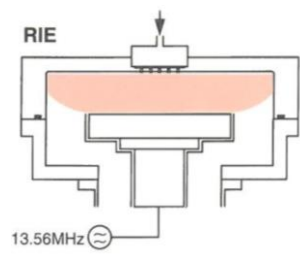


Figure 190 : Schéma de la chambre du système RIE.

L'électrode inférieure est alimentée par radiofréquence (13,56 MHz) et le reste du corps de la chambre fait office de seconde électrode, reliée à la masse. Le plasma formé dans la chambre est responsable de la gravure par le biais de deux mécanismes principaux : la dissociation des gaz neutres d'alimentation (O_2 , SF_6 , etc.) en radicaux réactifs (O, F, CF, ...) qui peuvent enlever chimiquement la matière d'un substrat, et le bombardement ionique du corps du plasma vers la surface. Les deux mécanismes sont connus pour fonctionner en synergie, permettant des taux de gravure beaucoup plus élevés que l'un ou l'autre mécanisme seul.

1.2.2 Gravure par faisceau d'ions et résultats complémentaire du chapitre 4

Dans la gravure par faisceau d'ions (IBE), un faisceau d'ions inerte est utilisé pour la pulvérisation physique pure de l'échantillon. Cette technique est couramment utilisée pour structurer des métaux ou d'autres matériaux qui ne sont pas accessibles aux procédés de gravure plasma physico-chimique.

La chambre de procédé du IonSys500 est composée de deux parties :

- la source de faisceau d'ions
- la chambre à vide de procédé

La source de faisceau d'ions (IBS) est composée d'une petite chambre à plasma, en alumine (Al_2O_3), d'un système d'extraction d'ions à trois grilles, et de trois neutralisateurs de faisceau de plasma (PBN) (Figure 191). Un seul PBN est utilisé à la fois, les deux autres sont des pièces de rechange. Celui-ci a pour rôle de produire des électrons pour démarrer le plasma et pour neutraliser le faisceau. Le plasma est créé en appliquant une puissance micro-ondes (2,45 GHz), qui va exciter les atomes de(s) gaz fourni(s) à l'IBS.

Un système d'extraction d'ions à trois grilles est placé entre le plasma et la chambre de traitement :

- la première grille (flottante) est appelée grille d'écran, car elle protège le plasma du potentiel externe,

- la deuxième grille (accélération) est réglée négativement par rapport à la tension du faisceau (sur l'anneau anodique) et à la grille finale. Les ions positifs sont accélérés en passant par la grille d'écran. La différence de potentiel totale ($U_{\text{acc}} - U_{\text{beam}}$) attire les ions à des vitesses élevées, de sorte que la distribution angulaire des ions se rapproche de zéro,
- la troisième grille (la masse) décélère l'énergie d'accélération excédentaire (U_{acc}) des ions afin que les ions aient une énergie proche de celle du U_{beam} .

Entre la sortie de l'IBS et l'échantillon à graver, aucune accélération ne se produit car le porte-échantillon est relié à la terre. La pression de travail dans la chambre à vide (après les grilles) est maintenue basse (environ 10^{-4} mbar), de sorte que très peu de collisions se produisent. La chambre à vide est composée d'un porte substrat et d'un obturateur. La position du support est réglable pour un angle de faisceau d'ions compris entre 0 et 90° . L'ensemble de l'unité peut être tourné par un moteur avec un maximum de $20 \text{ rpm} \cdot \text{min}^{-1}$ et refroidi à l'eau. Sa température est contrôlée entre -20 et $+60$ °C par un refroidisseur. L'obturateur (en graphite) contrôle le temps exact du processus de gravure. De plus, cet obturateur est constitué d'une coupe de Faraday qui détermine la densité de courant du faisceau d'ions avant le début de la gravure.

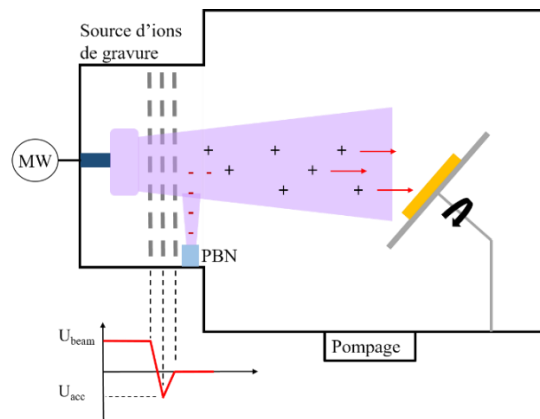


Figure 191: Schéma de l'IBS et de la chambre à vide du procédé, montrant comment le potentiel varie à travers le système d'extraction d'ions à trois grilles

Un détecteur de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) collecte les ions secondaires éjectés de chaque couche de la surface en cours de gravure. Il joue le rôle de détection de fin d'attaque et permet ainsi d'arrêter le processus à la fin de la gravure d'une couche de l'échantillon.

Résultats complémentaires du chapitre 4

Afin de tenter d'observer comment se modifie la surface de l'actionneur lors de l'IBE, une analyse FIB (focused ion beam, ou sonde ionique focalisée) a été tentée. Cette technique utilise un faisceau d'ions (Gallium), où les ions sont accélérés à une énergie de 3 kV sur une zone de l'échantillon. Cette zone est pulvérisée sous l'impact et émet une partie des éléments qui la constituent sous forme d'ions appelés ions secondaires, qui permettent de former une image. Cette technique est beaucoup plus puissante que l'IBE (3 kV vs. 700 V), on ne peut donc pas observer les mêmes phénomènes que lors d'une gravure IBE. L'expérience a été réalisée sur une plaque de PEDOT:PSS-POE, et les photos à différents instants t de la gravure sont présentées en Figure 192.

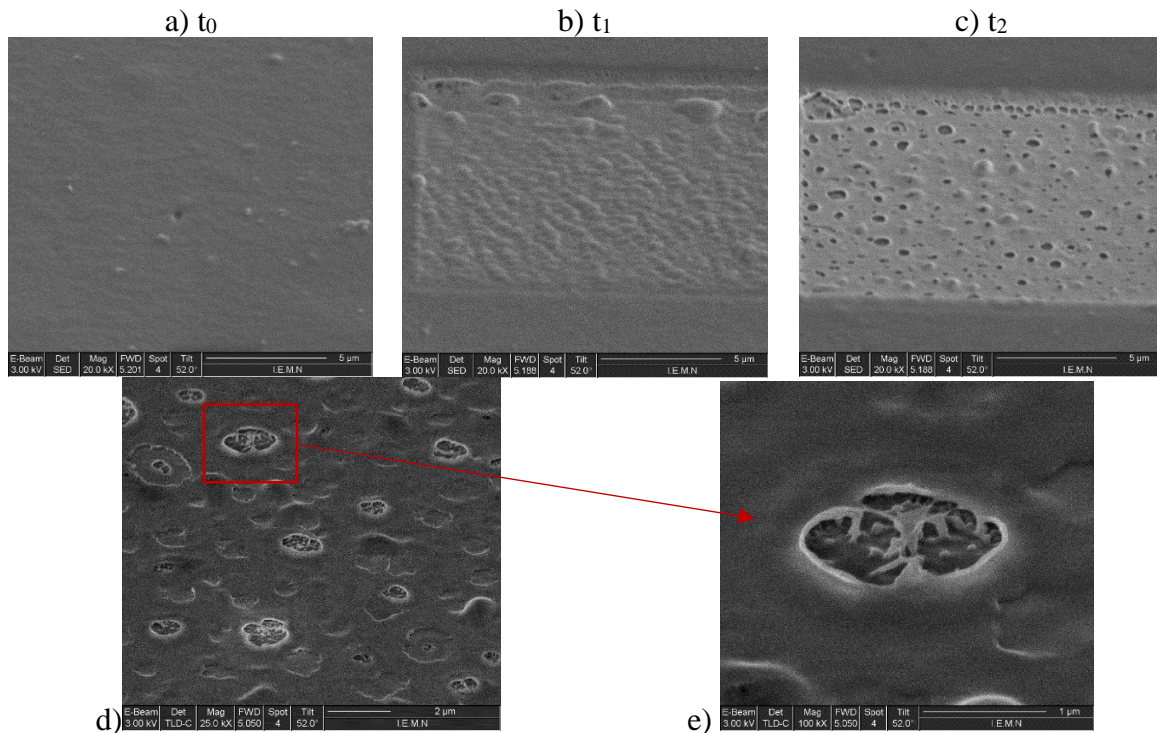


Figure 192: Images lors d'une gravure FIB d'une plaque de PEDOT:PSS-POE : a) Avant toute gravure. b) Après quelques secondes de gravure : formation de bulles en surface. c) A la fin de la gravure : explosion des bulles en surface. d) Image FIB au cours de la gravure entre t_1 et t_2 . e) Agrandissement d'un cratère.

Avant toute gravure FIB, la surface de l'échantillon ne présente pas de grains (Figure 192a). Au cours de la gravure, il a été observé que des bulles se forment d'abord à la surface (Figure 192b), puis finissent par exploser, créant des cratères (Figure 192c, d). Il est également possible d'observer dans les cratères, certains grains qui apparaissent (Figure 192e). Le faisceau d'ions envoyé sur l'échantillon crée un échauffement de la surface, ce qui la fait « buller », puis ces bulles finissent par exploser. Les grains dans les cratères ont été observés aux endroits où la gravure venait de se terminer, ce qui signifie que la surface commence seulement à buller à cet endroit, tandis que les endroits où la gravure est finie depuis longtemps sont lisses, la bulle ayant fini d'exploser. Par ailleurs, on observe (Figure 192e) que sous les cratères, de la matière est encore présente. Les bulles ne peuvent donc pas provenir de la couche intermédiaire de NBR-POE, et l'échauffement ne se fait qu'en surface. Ces images renforcent l'idée que l'échauffement de la surface, par le faisceau d'ions en IBE, crée des ondulations de surface et l'apparition de cratères.

1.2.3 Gravure en phase vapeur au XeF_2

La gravure en phase vapeur, sans plasma, au XeF_2 est une technique sélective mais assez lente. Le XeF_2 se présente sous forme d'un solide cristallin incolore sous pression atmosphérique et à température ambiante. Le passage à une pression inférieure à 4.0 Torr permet la sublimation des cristaux. Le XeF_2 se décompose alors en Xe et F, et ce dernier attaque le silicium en produisant du SiF_4 : $2 XeF_2 + Si \rightarrow 2 Xe + SiF_4$. L'appareil utilisé est le Xetch Xactix X3B.

Le procédé se fait en quatre étapes :

- Pompage du vide dans la chambre de gravure

- Le XeF₂ est introduit dans la chambre
- La vanne d'entrée du XeF₂ se ferme dès que la pression de la chambre a atteint la valeur souhaitée
- La réaction de l'équation commence et le silicium est gravé pour la durée d'impulsion choisie

1.3 Découpe laser

La découpe laser est une combinaison de la vaporisation et de l'expulsion de la matière fondue. Lorsqu'un faisceau de rayonnement laser focalisé frappe une surface, les électrons présents dans le substrat sont excités par les photons du laser. Cette excitation entraîne la production de chaleur par absorption de l'énergie des photons. Les effets du chauffage provoquent la fusion ou la vaporisation du matériau, ce qui entraîne l'élimination des matériaux.

Pour la découpe des actionneurs au laser, un laser femtoseconde (durée d'impulsions 10^{-15} s) TANGERINE (Amplitude system) a été utilisé. Il délivre un train d'impulsions de 300 fs de largeur dans l'infra-rouge à 1030 nm. Des cristaux non-linéaires sont placés en sortie de tête laser afin d'obtenir du vert (515 nm) et de l'UV (343 nm). La longueur d'onde utilisée pour la découpe des actionneurs à base de polymères conducteurs est dans l'UV. Le taux de répétition a été choisi à 100 kHz afin de minimiser les effets thermiques.

1.4 Dépôt métallique

1.4.1 Évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique consiste à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur un substrat. Le métal est déposé dans un creuset, qui est chauffé à haute température et s'évapore sur le substrat. Le support planétaire est en rotation afin d'améliorer l'uniformité du dépôt. Le dépôt est effectué dans une chambre sous vide secondaire (ex : 10^{-4} Pa), pour éviter toute contamination, et augmenter le libre parcours moyen des particules.

2 Annexe 2 : Méthodes de mesure

2.1 Rigidité et module d'Young

2.1.1 Relation entre la rigidité et le module d'Young

La Figure 193 illustre l'actionneur, assimilé à une poutre encastree. On considère une force \vec{F} appliquée en $x = L$, dont la composante suivant z est notée $-F$. D'après le principe fondamental de la statique, la somme des forces est nulle, ce qui se traduit ici par le fait que la force \vec{R} , correspondant à la réaction du support, est égale et opposée à la force \vec{F} , et donc $R_0 = F$.

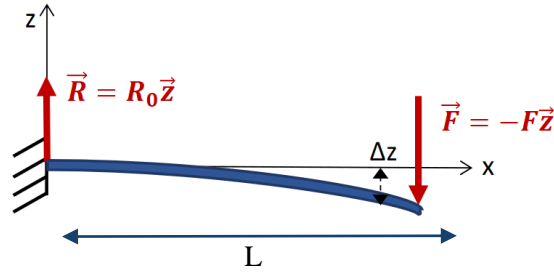


Figure 193 : Schémas de la poutre encastrée au repos à gauche, et sollicitée à droite.

La valeur du moment fléchissant en n'importe quel point, tel que $0 < x < L$, correspond au moment résultant en un point x donné de toutes les actions extérieures situées à droite de la section fictive passant par ce point. Cela se traduit par :

$$M_f(x) = F \cdot x \quad (1)$$

La théorie des poutres donne la relation entre la déformée γ , le moment fléchissant M_f , le module d'Young du matériau E , et le moment quadratique I :

$$\gamma = \frac{-M_f}{E \cdot I} \quad (2)$$

De plus, on peut considérer que pour des petites déformations, on a :

$$\gamma \approx \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (3)$$

Où u est la déformation et correspond ici à Δz sur la Figure 7, et est également appelée la flèche.

En substituant les relations (1) et (2) dans (3), cela donne :

$$E \cdot I \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -F \cdot x \quad (4)$$

Etant donné que la section ici est constante, et que le matériau est considéré homogène, le terme $E \cdot I$ est constant, et on peut facilement intégrer deux fois par rapport à x . on obtient alors :

$$E \cdot I \cdot u(x) = -F \cdot \frac{x^3}{6} + ax + b \quad (5)$$

Où a et b sont les constantes d'intégration. Celles-ci peuvent être déterminées grâce aux conditions aux limites :

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x}(L) = 0 \Rightarrow a = \frac{F \cdot L^2}{2 \cdot E \cdot I} \\ u(L) = 0 \Rightarrow b = \frac{-F \cdot L^3}{3 \cdot E \cdot I} \end{cases} \quad (6)$$

Finalement, on obtient :

$$u(x) = \Delta z(x) = \frac{F}{E \cdot I} \cdot \frac{-x^3 + 3L^2 \cdot x - 2L^3}{6} \quad (7)$$

Flèche maximale :

$$u(L) = \frac{F \cdot L^3}{3 \cdot E \cdot I} \quad (8)$$

De plus, d'après la loi de Hooke :

$$F = k \cdot \Delta z(L) \quad (9)$$

Ce qui permet de trouver la relation reliant la constante de raideur du matériau et son module d'Young :

$$k = \frac{3 \cdot E \cdot I}{L^3} \quad (10)$$

Le moment quadratique I, également appelé moment d'inertie, correspond au moment quadratique de la surface S par rapport à l'axe Oz (Figure 194).

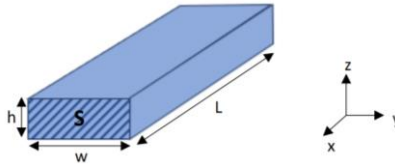


Figure 194: Schéma des dimensions de la poutre.

Il s'exprime tel que :

$$I = \iint_S z^2 dS \quad (11)$$

On peut le déterminer en intégrant sur la surface S :

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\frac{w}{2}}^{\frac{w}{2}} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} z^2 dy dz \\ &= w \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} z^2 dz \\ &= w \left[\frac{1}{3} z^3 \right]_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \\ &= \frac{w}{3} \left(\frac{h^3}{8} - \left(-\frac{h^3}{8} \right) \right) \\ &\Rightarrow I = \frac{w \cdot h^3}{12} \end{aligned} \quad (12)$$

2.1.2 Résultats complémentaires du chapitre 2

La rigidité des actionneurs intégrés a été mesurée par une approche quasi-statique. Elle est déterminée à partir de la mesure de la constante de raideur k, qui relie le déplacement appliqué (Δz) et la force mesurée (F) :

$$F = k \times \Delta z \quad (13)$$

La rigidité a été mesurée à l'aide du capteur de force FT-S1000 (Femtotools), qui pousse l'actionneur à une vitesse de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, jusqu'à atteindre un déplacement de $200 \mu\text{m}$, puis le capteur revient vers sa position initiale avec la même vitesse.

A partir de la constante de raideur, le module d'Young peut être calculé suivant l'équation d'après les équations (10) et (12) :

$$E = \frac{4 \cdot k \cdot L_c^3}{w \cdot h^3} \quad (14)$$

Où k est le coefficient directeur de la droite $F = f(\Delta z)$, L_c est la hauteur du capteur de force par rapport à l'encastrement de l'actionneur, w et h sont la largeur et l'épaisseur de l'actionneur respectivement.

Cette mesure a été réalisée à différentes hauteurs sur la poutre afin de prendre en compte une dispersion sur la mesure de la hauteur.

Les résultats sont présentés par ordre de réalisation de mesure sur un même échantillon dans le Tableau 26. Les mesures sur un même échantillon sont réalisées les unes à la suite des autres, sauf si précisé. Les données sont tracées en Figure 195 pour mieux constater si une tendance apparaît dans les résultats.

Tableau 26: Mesures de la constante de raideur avant toute mise sous tension, et calcul du module d'Young, mesurée à des hauteurs différentes par rapport au point à l'encastrement de l'actionneur. Actionneurs d'épaisseur $35 \mu\text{m}$, et de largeur w différentes.

Echantillons	Hauteur du capteur L_c (mm)	k (N/m)	Module d'Young E (GPa)
Onyx 1 (w 1,37 mm)	2	1,34	0,67
	2,5	0,75	0,73
	3	0,46	0,77
Kira 1 (w 1,43 mm)	2	2,30	1,21
	2,5	0,99	1,01
	3	0,57	1,00
Wellan 1 (w 1,07 mm)	2	1,23	0,79
	2,5	0,71	0,90
	3	0,44	0,96

On observe, Figure 195, que la rigidité diminue lorsque la position en hauteur du capteur de force augmente, ce qui est logique par rapport à l'équation (2). On observe également que lorsque la largeur de l'échantillon augmente, pour une même hauteur, la constante de raideur augmente. En effet, l'actionneur Kira possède la plus grande largeur ($1427 \mu\text{m}$), et Wellan la plus petite ($1066 \mu\text{m}$).

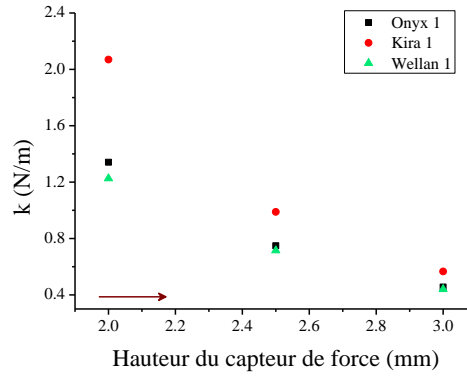


Figure 195: Mesure de la constante de raideur en fonction de la hauteur du capteur de force sur l'actionneur, avant toute mise sous tension, et pour 3 actionneurs. La mesure est effectuée en augmentant la hauteur du capteur de force. (Données du Tableau 26)

Pour chacun des échantillons, le module d'Young calculé est d'en moyenne (sur les trois hauteurs du capteur de force, tenant compte d'une répétition de la mesure à chaque hauteur) $0,89 \pm 0,25$ GPa, $0,90 \pm 0,14$ GPa et $0,93 \pm 0,11$ GPa pour Onyx 1, Kira 1 et Wellan 1 respectivement. Les valeurs en fonction de la hauteur du capteur de force sont donc similaires, puisque la dispersion des mesures correspond à celle calculée 4 fois de suite, avant toute mise sous tension sur un même échantillon ($\pm 0,3$ N/m, cf. chapitre 2). Il n'y a donc pas de variation significatives du module d'Young en fonction de la hauteur du capteur de force ou de ses dimensions. Dans ces travaux, nous avons choisi de fixer la hauteur à 2 mm par rapport à l'encastrement de l'actionneur, pour rester à la même hauteur que pour les autres mesures.

2.2 Différence de déformation

La différence de déformation (DD, ou habituellement symbolisée par ε) d'un mouvement en flexion est calculée soit grâce à la courbure de l'actionneur (méthode par rayon de courbure R_c), soit par la mesure du déplacement et la formule de Sugino.

2.2.1 Méthode de mesure par R_c

Une photo est prise par une micro-caméra Dino Lite AM7000/AD7000, généralement au bout de 10 min de mise sous tension. Afin de suivre au mieux la déformation de l'actionneur, un cercle en 3 points est tracé : un point est placé à l'encastrement de l'actionneur, le deuxième au milieu, et le troisième au bout extrême, comme expliqué dans le chapitre 2.

Calcul de l'erreur

L'erreur de la mesure de DD (ΔDD) prend en compte l'erreur de mesure de l'épaisseur (Δh) des actionneurs (réalisée sur toute la largeur de l'échantillon), et l'erreur de la mesure des 3 R_c (ΔR_c , mesurés sur les photos prises par la micro-caméra).

$$DD = \frac{h}{R_c}$$

Calcul de l'erreur relative sur la déformation : $\frac{\Delta DD}{DD} = \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta R_c}{R_c}$

2.2.2 Formule de Sugino

La DD est calculée par la formule de Sugino ($DD = \frac{2.D.h}{D^2+L_c^2}$) lorsque le déplacement est mesuré par le laser, soit pour les mesures en des déplacements en mode capteur. Cette section montre comment on passe de la déformation par le R_c ($\frac{h}{R_c}$) à la formule de Sugino.

La déformation de l'actionneur est représentée par un arc de cercle (bleu), de rayon R_c , dont la courbure est $\frac{1}{R_c}$.

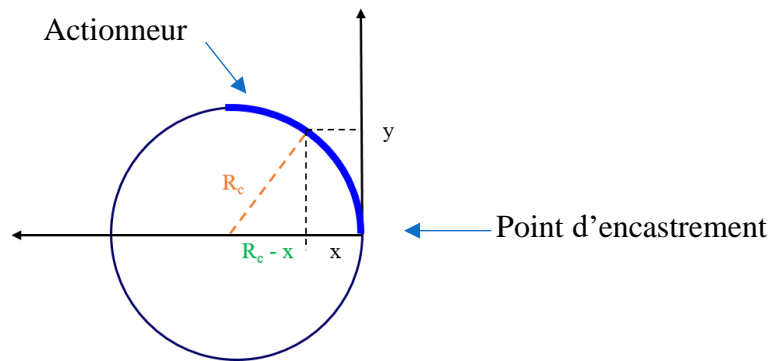


Figure 196: Principe de calcul de la courbure des actionneurs.

Le rayon du cercle est calculé à partir des coordonnées x et y de l'actionneur, dans un repère orthonormé :

$$R_c^2 = (R_c - x)^2 + y^2$$

$$\Rightarrow R_c = \frac{x^2 + y^2}{2 \cdot x}$$

Le rayon ainsi trouvé est remplacé dans la formule de la courbure :

$$\frac{1}{R_c} = \frac{2 \cdot x}{x^2 + y^2}$$

En considérant $x = D$ le déplacement de l'actionneur, et $y = L_c$ la hauteur du laser par rapport à l'encastrement, et en considérant l'épaisseur de l'actionneur h , la déformation de l'actionneur s'écrit :

$$\%DD = \frac{h}{R_c} \times 100 = \frac{2 \cdot D \cdot h}{D^2 + L_c^2} \times 100$$

2.2.3 Limite d'utilisation de la formule de Sugino

Des mesures de déformations ont été réalisées en fonction de la hauteur du laser sur la poutre d'un actionneur découpé au laser, aux tensions 0,5, 1 et 1,5 V. La DD, calculée par la formule, a été normalisée (division par la valeur maximale obtenue à 1,5 V et pour une hauteur de 2 mm).

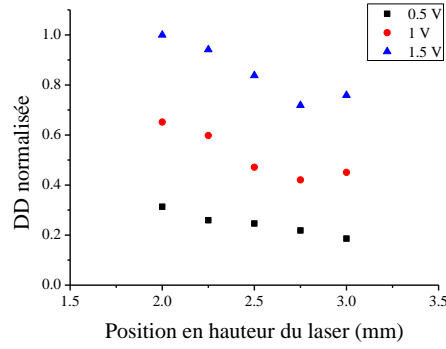


Figure 197: DD normalisée en fonction de la position en hauteur du laser par rapport à l'encastrement.

On observe Figure 197 que la DD n'est pas linéaire en fonction de la position en hauteur du laser, quelle que soit la tension. Ceci tendrait à indiquer que la courbure de l'actionneur n'est pas homogène, et que l'actionnement est plus efficace proche des contacts électriques.

Afin d'observer l'influence du déplacement de l'actionneur et de la position en hauteur du laser sur la valeur de DD, la fonction $\%DD = \frac{2.D.h}{D^2+L_c^2} \times 100$ a été tracée. L'épaisseur h , identique pour chaque échantillon a été fixée à 0,03 mm.

Le déplacement D a d'abord été défini comme variable, et la valeur de la position en hauteur du laser L_c a été changée pour trois valeurs, 0,7, 2 et 3 mm, pour observer l'influence du déplacement obtenu sur la DD.

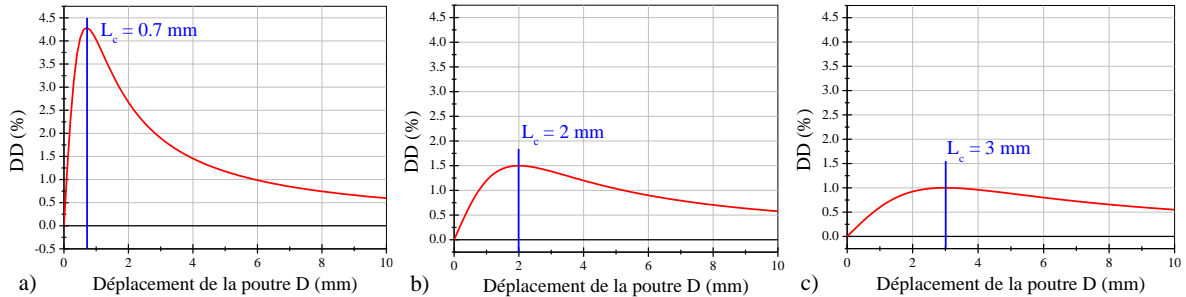


Figure 198: Graphes de la DD en fonction du déplacement de la poutre d'un actionneur, pour une épaisseur h de 0,03 mm, et pour trois hauteurs du laser fixées à a) 0,7 mm, b) 2 mm, et c) 3 mm.

On observe, Figure 198, que la DD augmente tant que $D \leq L_c$. Ainsi, si les valeurs de déplacement de la poutre deviennent supérieures à la hauteur du laser fixée, les calculs de DD deviennent incohérents : la DD diminue alors que le déplacement augmente.

Puis D a été fixé, pour trois valeurs 0,2, 1 et 2 mm, et L_c a été pris comme variable, pour regarder l'influence de la hauteur sur la DD.

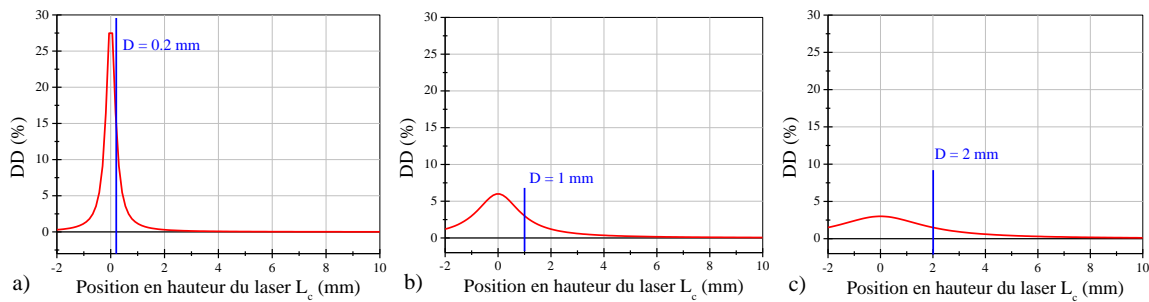


Figure 199: Graphes de la DD en fonction de la position en hauteur du laser L_c sur la poutre d'un actionneur, pour une épaisseur h de 0,03 mm, et pour trois valeurs de déplacements fixées à a) 0,2 mm, b) 1 mm et c) 2 mm.

Dans ce cas, Figure 199, on observe que plus le déplacement (D) de la poutre augmente, moins la position en hauteur du laser n'a d'influence sur la DD : la courbe s'aplatie. Lorsque les déplacements sont faibles (Figure 199a), le point de déplacement se situe dans une pente importante de la fonction de la $DD = f(L_c)$, et la moindre petite variation de la position du laser conduira à une variation importante de la DD résultante.

Pour résumer, les DD obtenues par la formule dépendent fortement du déplacement de la poutre et de la position du laser :

- Les valeurs de déplacement de la poutre doivent être inférieures à la position en hauteur du laser. Le laser ne doit donc pas être placé trop bas sur la poutre. Cependant, si le laser est placé trop haut, à haute tension, le laser glissera sur la poutre (comme vu au chapitre 5, section 2.3.6), voire la poutre sort du champ de mesure.
- Si le déplacement de la poutre est faible (comme à 0,5 V par exemple), la moindre variation de la position en hauteur du laser va créer des écarts importants dans les valeurs de DD. Il est alors important de fixer la position du laser pour toutes les mesures, pour pouvoir les comparer.

Pour placer correctement le laser, il faudrait donc avoir une idée du déplacement maximal de la poutre, dans la gamme de tension choisie, en réalisant un test préalable, pour pouvoir placer suffisamment haut sur la poutre sans que le signal du déplacement soit perdu. Cette méthode est plutôt adaptée pour des mesures en courant alternatif (généralement 0,1 Hz). Par exemple, à 0,1 Hz, pour nos actionneurs découpés au laser, le laser devrait être placé à une hauteur de 1 mm, afin de pouvoir suivre le déplacement jusqu'à 1,75 V.

Etant donné que nous actionneurs produisent de grandes déformations sous tension en DC, en particulier à 1,5 et 1,75 V, il est préférable d'utiliser le rayon de courbure, qui prend en compte l'entière déformation de l'actionneur.

2.2.4 Résultats complémentaires du chapitre 2

Répétabilité

Une première série de mesure est effectuée sur un actionneur inaltéré, puis la mesure a été répétée le lendemain (en moyenne 21 h après la 1^{re} série). Ceci a été fait sur trois actionneurs différents. Les résultats sont présentés Figure 200 :

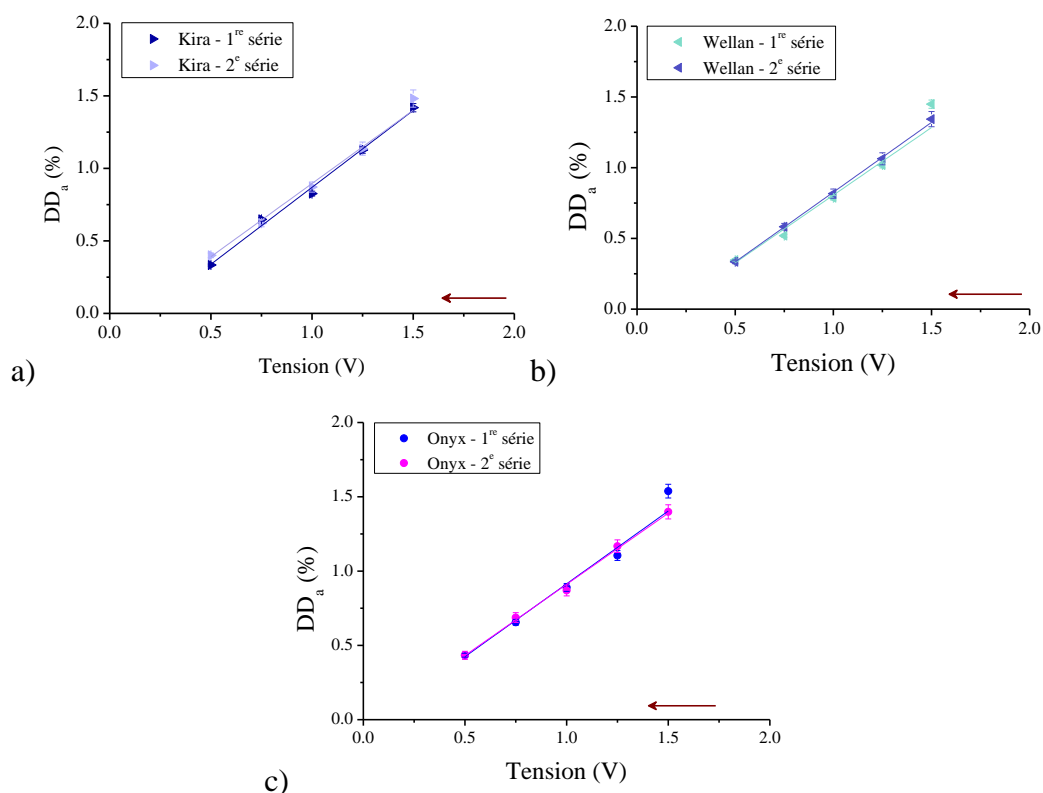


Figure 200: Graphes de la DD_a en fonction de la tension appliquée (de 1,75 à 0,5 V) sur trois découpes laser « neuves » a) Kira, b) Wellan, c) Onyx.

Pour les trois échantillons, on observe que la DD_a diminue linéairement lorsque la tension diminue. De plus, les mesures de la 2^e série s'alignent avec celles de la 1^{re} série. Une déformation maximale de $1,5 \pm 0,1$ % est obtenue à 1,5 V. La mesure est donc répétable.

2.3 Force bloquante

2.3.1 Le capteur de force

Le capteur de force utilisé est un capteur capacitif constitué de deux peignes semi-conducteurs interdigités se trouvant sur une platine de déplacement qui permet de réaliser des déplacements suivant les axes x, y et z par pas de 1 μm .

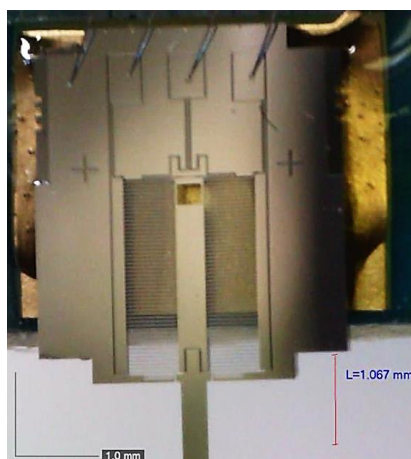


Figure 201: Vue de dessus du capteur de force.

Lorsqu'une force est appliquée sur le capteur, il y a déformation des peignes interdigités. De ce fait, la distance entre chaque « dent » des peignes varie, et avec elle la capacité du condensateur formé par ces dents. En effet, on a la relation suivante:

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S}{d}$$

où C est la capacité, S la surface des deux plaques du condensateur, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau qui se trouve entre les deux plaques (l'air ici), et d la distance entre les plaques (Figure 202a).

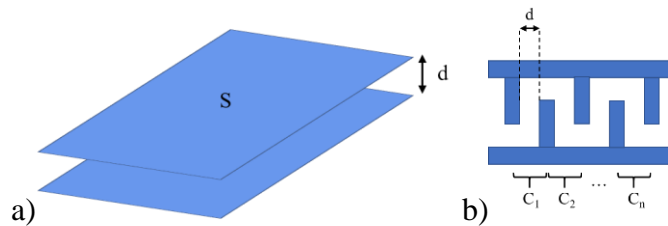


Figure 202: Schémas a) d'un condensateur ; b) des peignes interdigités du capteur de force.

Le capteur est donc en fait constitué de n condensateurs (Figure 202b). L'impédance équivalente de l'ensemble de ces condensateurs dépend de la déformation qui elle-même dépend de la force appliquée.

2.3.2 Résultats complémentaires du chapitre 2

Répétabilité

Comme pour la DD, une 1^{re} série de mesures de force bloquante est réalisée sur un échantillon neuf, puis une seconde le lendemain (en moyenne 21 h après la 1^{re} série), sans actionnements intermédiaires. Les mesures de la force bloquante en fonction de la tension appliquée sont présentées en Figure 203.

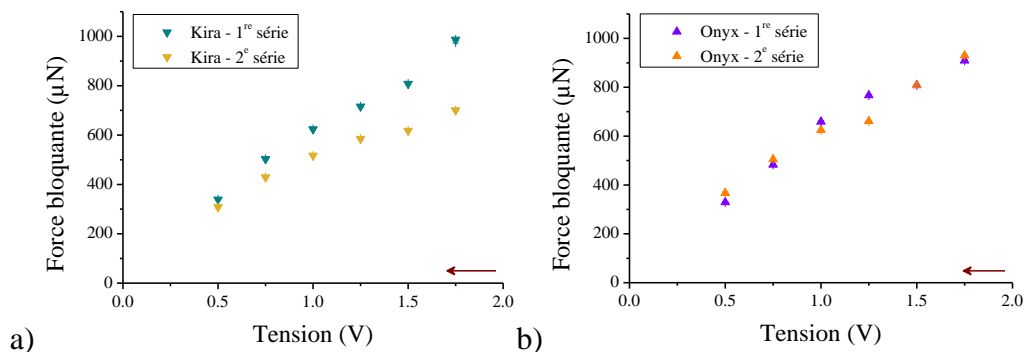


Figure 203: Graphes de la force bloquante en fonction de la tension appliquée (1,75 à 0,5 V) sur deux découpes laser « neuves » : a) Kira 3, b) Onyx 4.

On observe la même tendance que pour la DD, la force bloquante diminue lorsque la tension diminue. Une force maximale de 990 μN est obtenue à 1,75 V. L'actionneur Kira présente une plus importante variation (jusqu'à 19 % entre les points à 1,75 V) entre les deux séries de force bloquante par rapport à Onyx (5 %). Pour rappel, une variation de 5 % a été obtenue pour les mesures de DD (cf. section 2.2.4). Les mesures de force bloquante sont alors moins répétables que celles de DD. Ceci pourrait être dû au fait que l'actionneur travaille contre une charge de très grande rigidité (le capteur de force), qui bloque sa déformation. Cette étude

devrait être réalisée sur d'autres actionneurs pour une meilleure évaluation de la répétabilité en force bloquante.

Concernant l'échantillon Onyx, les mesures de force bloquantes n'ont pas été réalisées sur un actionneur neuf, mais ayant déjà subi deux séries de mesures de DD avant (Figure 204). De la même façon, deux séries de mesures de force bloquante sont réalisées avec 20 h de repos intermédiaire.

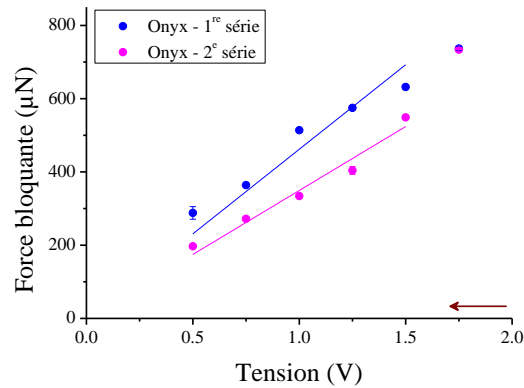


Figure 204: Graphes de la force bloquante en fonction de la tension appliquée (1,75 à 0,5 V) sur deux découpes laser ayant déjà subi des mesures : Onyx (deux séries de DD avant).

On observe pour ces actionneurs que les mesures de force bloquante sont moins répétables lorsqu'il y a déjà eu des actionnements auparavant, avec une variation entre les valeurs de force bloquante jusqu'à 30 %. Cet effet peut être dû à de la fatigue du matériau, qui apparaît au-delà de 2 h d'alternance de tension continue avec une même polarité, et court-circuit.

RESUME

Les polymères conducteurs électroniques (PCE) ont la capacité de se contracter et s'étendre de manière réversible en volume et/ou longueur en réponse à une stimulation extérieure, ce qui leur a valu le nom de « muscle artificiel ». Ces actionneurs peuvent également générer un signal électrique en réponse à une stimulation mécanique. Ils sont donc à la fois actionneurs et capteurs. Ces matériaux actifs représentent ainsi des candidats prometteurs pour le développement de systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS) souples. Cette thèse consiste à développer et caractériser des micro-transducteurs à base de PCE pour la réalisation de microsystèmes sur supports souples. Pour répondre aux besoins de certaines applications, telle que la micro-robotique pour la saisie d'un objet par un micromanipulateur, des micro-actionneurs, avant intégration, ont été caractérisés en terme de déformation et de force par l'application d'une tension continue. L'étude de la dynamique d'actionnement fournit des résultats cruciaux pour améliorer la compréhension du matériau, et permettre de modéliser son fonctionnement afin de réaliser ensuite un contrôle des micro-transducteurs adéquat pour l'application visée. Les techniques de micro-fabrication, telles que la photolithographie et la gravure sèche, ont été adaptées afin de mettre en forme les actionneurs à l'échelle submillimétrique pour l'élaboration de démonstrateurs sur support souple, incluant les contacts électriques. Le procédé de micro-fabrication mis au point permet la mise en forme des micro-transducteurs dans des configurations complexes. Les deux démonstrateurs élaborés sont : un micro-capteur multicanaux et un micromanipulateur incluant trois doigts et un poignet, afin de disposer dans le futur d'un retour haptique. Les effets induits par chacune des étapes du procédé d'intégration sont observés. En effet, chaque étape de micro-fabrication peut avoir un impact sur les matériaux présents sur la plaquette de silicium. Cette étude est particulièrement intéressante pour déterminer les potentiels impacts sur les micro-transducteurs et de ce fait, sur leur capacité à assurer leur fonction d'actionneur et de capteur, qui est ensuite étudiée et comparée à celles des micro-transducteurs non intégrés.

Mots clés : micro-transducteurs, polymères conducteurs électroniques, micro-fabrication

ABSTRACT

Electronically conducting polymers (ECP) are able to reversibly expand and contract in shape/volume in response to an external stimulus, thus called “artificial muscles”. These actuators are also able to generate an electrical signal in response to a mechanical stimulation. Then, they are both actuators and sensors. These active materials represent thus promising candidates for the development of soft microelectromechanical systems (MEMS). This PhD thesis consists of the development and the characterization of ECP-based micro-transducers for the realization of soft microsystems. To meet the needs of some applications, such as micro-robotics for the seizure of an object by a micro-gripper, before integration, the micro-actuators are characterized in strain and blocking force under direct current voltage. The study of the actuation dynamics provide crucial results to improve the understanding of the material, and to model its operation in order to realize an adequate micro-transducer control for the targeted application. Micro-fabrication techniques, such as photolithography and dry etching, have been used to shape the micro-transducers at sub-millimeter scale for the elaboration of prototypes on flexible chip including the electrical contacts. The developed process allow shaping the micro-transducers in complex configurations. Two prototypes have been developed: a multichannel micro-sensor and a micro-gripper with three fingers (two as actuators, one as sensor) and a wrist (as actuator), to have a haptic feedback in the future. The process effects on the micro-transducers are observed. Indeed, each micro-fabrication step might have an impact on the materials present on the wafer. This study is particularly interesting to determine the potential impacts on the micro-transducers and thus on their ability to perform their actuator and sensor function, which is then studied and compared to those of non-integrated micro-transducers.

Key words: micro-transducers, electronically conducting polymers, micro-fabrication

