



HAL
open science

Conception et modélisation d'un micro-actionneur à base d'élastomère diélectrique

Sofiane Soulimane

► **To cite this version:**

Sofiane Soulimane. Conception et modélisation d'un micro-actionneur à base d'élastomère diélectrique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2010. Français. NNT: . tel-00546239

HAL Id: tel-00546239

<https://theses.hal.science/tel-00546239v1>

Submitted on 14 Dec 2010

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :
ED GEET - Matériaux, technologie et composants de l'électronique

Présentée et soutenue par :
Sofiane SOULIMANE

le : Septembre 2010

Titre :

CONCEPTION ET MODELISATION D'UN MICRO-ACTIONNEUR A BASE
D'ELASTOMERE DIELECTRIQUE

Ecole doctorale :
Génie Electrique, Electronique et Télécommunications (GEET)

Unité de recherche :
LAAS (UPR 8001)

Directeur(s) de Thèse :
Henri CAMON

Rapporteurs :
Skandar BASROUR Professeur-Université Joseph Fourier Grenoble
Christophe MALHAIRE Maître de conférence/HDR-INSA Lyon

Autre(s) membre(s) du jury

François OLIVIER Professeur-Université Paul Sabatier Toulouse
Henri CAMON Chargé de Recherche/HDR-LAAS CNRS

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au LAAS, au sein du groupe Nano Ingénierie et Intégration du Système. Je tiens à remercier Monsieur Jean-Yves Fourniols, responsable du groupe, et Monsieur Raja Chatila, Directeur du LAAS, pour m'avoir donné la possibilité de travailler durant ces années de thèse sur ce sujet passionnant.

Je remercie les membres de jury, Monsieur Skandar Basrour, Professeur à l'université Joseph Fourier de Grenoble, Monsieur Christophe Malhaire, Maître de Conférences HDR à l'INSA Lyon et François Olivier, Professeur à l'université Paul Sabatier de Toulouse, pour le temps passé à l'examen de cette thèse et l'intérêt porté à ces travaux.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Henri Camon, pour son implication durant cette thèse et son soutien permanent.

Les caractérisations n'auraient pas pu se faire sans la collaboration du laboratoire des IMRCP, du CIRIMAT, et du service RMN de l'université de Toulouse. Je remercie Anne-Françoise Mingotaud, Chargé de recherche au laboratoire des IMRCP, pour les caractérisations par GPC et surtout sa disponibilité et ses conseils. Je remercie Sophie Guillemet, Chargé de recherche au CIRIMAT, pour m'avoir fourni des nanoparticules céramiques et aussi les discussions relatives aux propriétés de ces matériaux. Je remercie Maëlen Aufray, Maître de Conférences à ENCIASET et membre du CIRIMAT, qui m'a permis d'utiliser le dispositif d'Analyse Thermique Différentielle (DSC), pour sa disponibilité et ses conseils. Je remercie Marc Verdrenne, responsable du service RMN de l'université Paul Sabatier, pour son aide dans l'analyse de mes échantillons par RMN du Si²⁹.

Je tiens à remercier le Professeur Wen-Pin Shih de l'université de Taiwan pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au sein duquel les tests de compression mécanique ont été réalisés. Je remercie aussi tous les étudiants qui m'ont aidé à monter le dispositif au laboratoire TiMMel, leur accueil chaleureux et surtout de m'avoir accompagné tout au long du séjour.

Merci à Samuel Charlot, membre du service TEAM du LAAS, pour sa disponibilité et le temps consacré lors de la réalisation technologique.

Je remercie Stéphane Pinon pour sa contribution lors de son stage sur ce projet, pour son soutien et son aide.

Je remercie tout particulièrement Aurélien Bancaud pour les nombreux échanges scientifiques, les conseils prodigués et pistes envisagées tout au long de ces travaux.

Un grand merci à l'ensemble du personnel et aux doctorants de N2IS qui m'ont accompagné tout au long de cette thèse et qui rendent ce groupe convivial.

Je remercie le service TEAM et le service 2I pour la qualité de leur travail et leurs aides en salle blanche ainsi que lors des tests électriques.

Je remercie également tout le personnel du LAAS pour la qualité de leur accueil et leur gentillesse.

Enfin, je remercie mes parents, ma sœur, mes frères et mes amis proches pour leur soutien, confiance et intérêt tout au long de ce travail.

J'exprime du fond du cœur ma reconnaissance envers ma femme de m'avoir supporté tout le long de cette thèse.

Résumé

Les matériaux polymères, en particulier les EAP (Electro Active Polymer), sont de bons candidats pour le développement d'actionneurs de nouvelle génération, en particulier par leurs propriétés mécaniques et électriques. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au cours de cette thèse aux actionneurs polymères à base d'élastomère diélectrique et à leur intégration technologique.

Le principe de fonctionnement de ce type d'actionneur est basé sur l'attraction électrostatique entre deux électrodes qui prennent en sandwich l'élastomère qui jouera à la fois le rôle d'entrefer de permittivité relative supérieure à un et de ressort de rappel par ses propriétés élastiques. Les forces d'attraction sont proportionnelles à la constante diélectrique de l'élastomère et inversement proportionnel au module de Young de ce dernier. Notre choix s'est porté sur les polydiméthylsiloxanes (PDMS), matériaux à la fois très souple et pour lesquels une augmentation de la permittivité peut être obtenue par l'addition de nanoparticules.

Un procédé original de structuration des couches de « PDMS » sur une plaquette de silicium a été développé. Nous avons formulé ce polymère avec un composant photo-actif pour le rendre photosensible afin de pouvoir l'utiliser à l'image d'une résine lithographique conventionnelle et d'envisager la structuration dans un enchaînement de fabrication compatible avec les technologies microsystemes. Par ailleurs une caractérisation exhaustive nous a permis de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques impliqués lors des différentes étapes technologiques de réalisation aussi bien pour le matériau seul qu'additionné de nanoparticules de titanate de baryum. Nous nous sommes également attachés à mesurer la permittivité et les coefficients d'élasticité de ces matériaux à la fin du processus de fabrication vérifiant ainsi le maintien des propriétés initiales qui ont présidées au choix de ces matériaux.

Des actionneurs miniaturisés constitués d'une électrode inférieure fixe, d'une couche de PDMS structurée et d'une électrode supérieure libre ont ainsi été fabriqués, caractérisés et modélisés par élément finis à l'aide du logiciel Comsol. Nous avons utilisé des modèles hyper élastiques pour les confronter aux résultats obtenus. Il en ressort que si l'utilisation des dépôts de couches métalliques a permis de fabriquer des structures, la déformation maximale de l'actionneur est limitée néanmoins par l'élasticité de l'électrode métallique. Les résultats nous permettent d'envisager, pour les applications à l'optique, la réalisation de structures à focale variable dont deux exemples sont donnés en perspective.

Mot(s)-clé(s) : élastomère - PDMS - Actionneur - EAP - modèle hyperélastique - Modélisation par élément finis...

Abstract

Polymer materials have been proposed to be good candidates for the development of new actuators. Due to their tunable mechanical and electrical properties, they can be used as electro-active devices. In this manuscript, we focus on dielectric elastomers based actuators, and work toward establishing innovative and alternative integration/miniaturization processes inspired from microelectronics and MEMS technology. Dielectric elastomer actuators are made of an elastomer dielectric layer sandwiched between two conductive electrodes. Upon voltage application attraction forces between the electrodes generates a mechanical displacement correlated with the elastomer Young modulus and permittivity.

After a complete review of polymer materials as electro-active actuators, we propose to use the polydimethylsiloxane (PDMS) due to its high elasticity and its permittivity made adjustable by addition of ceramic nanoparticles. A original process for structuring PDMS layers is developed to overcomes the technological challenges encountered during the integration of such materials in a micro-actuator.

In addition, several method of characterization allowed us to better understand the physicochemical mechanisms involved at different technological steps for both the material alone or mixed with Titanate of Baryum nanoparticles. We also measured the permittivity and the elasticity modulus of these materials at the end of the manufacturing process thereby verifying the conservation and the enhancement of the initial properties that set our choice.

In parallel the response of our actuator is analyzed quantitatively by implementing a finite element model with the Comsol software, and by modeling the elastomer response with hyper elastic models. We show excellent correlation between the model and experimental deformations. Moreover, we determine that the thinness, hence the deformability, of the upper electrode guarantees high performances to the manufactured micro-actuator, and we conduct preliminary tests with a compliant electrode obtained with the PEDOT-PSS conductive polymer.

Keywords: elastomer - PDMS - Actuator- EAP - hyperelastic model – FEM...

ABRÉVIATIONS

- EAP : ElectroActive Polymer ou les polymères électroactifs
- SMA ou AMF : Shape Memory Alloy ou les alliages à mémoires de forme
- EAC : Electro Active Ceramic
- DE : Dielectric Elastomer ou elastomère diélectrique
- IPMC : Ionic Polymer-Metal Composite ou polymère composite ionique
- LCE : Liquid Crystal Elastomer- ou élastomères à cristaux liquides
- PDMS : polydiméthylesiloxane
- PVDF : Polyvinylidènefluoride
- P(VDF-TrFE) : Copolymère vinylidène-trifluoroéthylène
- P (VDF-TrFE) : Copolymère vinylidène-tétrafluoroéthylène
- P (VDF-HFP) : Copolymère vinylidène-Hexafluoropropylène
- PZT : Titanate Zirconate de Plomb
- EDOT : Ethylenedioxythiophene
- PEDOT :PSS : Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)
- TiO_3Ba : Titanate de Baryum
- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Titanate de calcium cuivre :
- GPC : Gel Permeation Chromatography ou chromatographie à exclusion stérique
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
- DSC : Differential Scanning Calorimetry ou l'analyse thermique par balayage
- RTV : Room Temperature Vulcanisation :
- PAC : Photo Active Compound ou composant photo-actif
- ΔG_m : L'énergie de Gibbs
- ΔH_m : L'enthalpie de mélange
- ΔS_m : L'entropie de mélange.
- V_m , le volume du mélange, δ_p et δ_s respectivement les paramètres de solubilités du polymère et du solvant, φ_p et φ_s les fractions molaires du polymère et du solvant
- \overline{M}_n : Masse molaire moyenne en nombre
- \overline{M}_w : Masse moléculaire moyenne en poids

- I : L'indice de polymolécularité.
- δ : déplacement chimique
- ν : fréquence de résonance de l'échantillon
- ϵ : permittivité du matériau
- Y ou E : Le module d'Young ou module élastique
- f_1 : fraction volumique du composant 1
- λ : Déformation relative

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1. GENERALITES SUR LES POLYMERES ELECTROACTIFS	4
1. LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME (AMF)	6
2. LES CERAMIQUES ELECTROACTIVES	7
3. LES POLYMERES ELECTROACTIFS	8
4. LES DIFFERENTS EAPS	10
4.1. LES EAPS IONIQUES	11
4.1.1. LES GELS IONIQUES	11
4.1.2. LES COMPOSITES POLYMERES-METAL IONIQUES (IPMC)	12
4.1.3. LES POLYMERES CONDUCTEURS IONIQUES	14
4.2. LES EAPS ELECTRONIQUES	15
4.2.1. LES POLYMERES FERROELECTRIQUES	15
4.2.2. LES POLYMERES A BASE DE FEUILLES DE MATERIAUX ELECTROSTRICTIFS	16
4.2.3. LES POLYMERES A BASE DE CRISTAUX LIQUIDES	17
4.2.4. LES FLUIDES ELECTORHEOLOGIQUES	17
4.2.5. LES EAPS DIELECTRIQUES	18
5. MARCHE DES EAPS	20
6. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS EAPS ET CHOIX DE LA TECHNOLOGIE	21
7. CONCLUSION	24
8. REFERENCES	25
CHAPITRE 2. INTEGRATION D'UN ELASTOMERE POUR REALISER UN MICRO-ACTIONNEUR.....	28
1. LES ELASTOMERES	30
1.1. LA FAMILLE DES ACRYLATES	30
1.2. LA FAMILLE DES SILICONES	34
1.2.1. STRUCTURE CHIMIQUE	35
1.2.2. PROCEDE DE RETICULATION	36
2. PROCEDE D'INTEGRATION	38
2.1. FORMULATION DU PDMS	39
2.2. LES ETAPES DE LA MISE EN ŒUVRE (HORS DEVELOPPEMENT)	41

2.2.1. LE DEPOT	41
2.2.2. L'INSOLATION	42
2.2.3. LE RECUIT	44
2.3. LE DEVELOPPEMENT	44
2.3.1. RESULTATS OBTENUS AVEC LE TOLUENE COMME REVELATEUR	47
2.3.2. RESULTATS OBTENUS EN DEVELOPPANT AVEC DU THF	48
2.4. DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE ALTERNATIF BICOUCHE	49
2.5. CHOIX DE L'ELECTRODE	50
2.5.1. COMPOSITES CONDUCTEURS	51
2.5.2. ELECTRODES METALLIQUES EN OR (AU)	52
2.5.3. ELECTRODES POLYMERES	55
2.6. AMELIORATION DE PROPRIETES DIELECTRIQUES	59
3. CONCLUSION	61
4. REFERENCES	62
CHAPITRE 3. CARACTERISATION STRUCTURALE ET DIELECTRIQUE DE L'ELASTOMERE INTEGRE	64
1. MESURES DES MASSES CARACTERISTIQUES DES PRE-POLYMERES DU PDMS SILGEL 612	
LES ELASTOMERES	66
1.1. DEFINITION DES MASSES CARACTERISTIQUE DES POLYMERES	67
1.2. CHROMATOGRAPHIE A EXCLUSION STERIQUE	68
2. ANALYSE DU PDMS (SILGEL 612) PAR SPECTROMETRIE DE RESONANCE MAGNETIQUE	
NUCLEAIRE. (RMN)	69
2.1. PRINCIPE DE LA MESURE	69
2.2. ANALYSE DES SPECTRES RMN	70
2.2.1. LE PRRPOLYMERE A (SILGEL 612 A)	71
2.2.2. LE PRRPOLYMERE B (SILGEL 612 B)	72
2.2.3. LE SILGEL 612 RETICULE (1:1)	73
2.2.4. LE SILGEL 612 RETICULE (1:1) AVEC TIO ₃ BA	74
3. ANALYSE THERMIQUE PAR DSC	75
3.1. PRINCIPE DE LA MESURE	75
3.2. ANALYSE THERMIQUE DU SILGEL 612 SELON LA FORMULATION	79
4. CARACTERISATION MECANIQUE	82
5. CARACTERISATION DIELECTRIQUE	84
5.1. EFFETS DE LA BENZOPHENONE	87
5.2. EFFETS DES NANOPARTICULES CERAMIQUES	88

6. CONCLUSION	92
7. REFERENCES	93
CHAPITRE 4. MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS ET CARACTERISATION DU MICRO-ACTIONNEUR	
DIELECTRIQUE	94
1. LES FORCES ELECTROSTATIQUES	97
2. LE MODELE MECANIQUE SUIVANT LA LOI DE HOOKE AVEC COUPLAGE A L'ELECTROSTATIQUE	
.....	99
3. LES MODELES MECANQUES PAR LA THEORIE STATISTIQUE	101
3.1. APPROCHE STATISTIQUE	101
3.2. APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE.....	103
4. OUTILS DE MODELISATION ET COEFFICIENTS DU MATERIAU	105
4.1. PRINCIPE DE LA FEM	105
4.2. LES ELEMENTS DE MAILLAGE	106
4.3. OUTILS DE CALCULS.....	107
4.4. STRUCTURES ET COEFFICIENT DES MODELES	107
5. MODELISATION A PARTIR DES MODELES HYPERELASTIQUES	108
5.1. COMPARAISON DES MODELES ET ANALYSE DES RAPPORTS DE FORMES.....	108
5.2. CAS DES ELECTRODES SOUPLES	110
6. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	112
6.1. DESCRIPTION DES STRUCTURES DE TEST	112
6.2. MESURE DE DEFORMATIONS	113
6.2.1. MICRO-ACTIONNEUR A BASE DE SILGEL 612	114
6.2.2. MICRO-ACTIONNEUR A BASE DE SILGEL 612 AVEC DU TiO_3Ba	116
7. FUTURS TRAVAUX : INTEGRATION DANS UN SYSTEME OPTIQUE	119
8. CONCLUSION	122
9. REFERENCES	123
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	124
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	128

INTRODUCTION GENERALE

Il existe une grande variété de principe d'actionnement, chacun présentant des avantages et des inconvénients relativement à chaque type d'application et nécessitant certaines propriétés ou performances. Dans cette étude, nous entrevoyons de nouvelles possibilités d'actionnement à commande électrostatique pour les microsystèmes avec des perspectives intéressantes en termes de performances, de flexibilité et de fabrication collective.

Récemment, l'utilisation de matériaux polymères pour la réalisation d'actionneur est apparu ce qui est une source d'innovation tant en termes de technologie qu'en termes de fonctions. Donc, Les matériaux polymères, possédant des propriétés physiques particulières, sont de bons candidats pour le développement d'actionneur de nouvelle génération.

A la fin des années 90, l'utilisation de polymères dans les systèmes électro actifs était en pleine expansion. Cela a conduit à la démonstration de la capacité du principe d'actionnement utilisant des polymères ainsi qu'à de nombreuses réalisations à l'échelle macroscopique et mésoscopique. En revanche peu de systèmes à l'échelle microscopique ont été présentés. Par conséquent de nombreuses avancées technologiques sont encore à réaliser : de l'amélioration des matériaux jusqu'à leurs utilisations, tout en passant par leurs caractérisations ainsi que la modélisation des mécanismes d'actionnement eux-mêmes. Puis, il reste encore à étudier en profondeur les micro- ou nano-actionneurs capables de créer un mouvement à l'échelle microscopique afin d'explorer les propriétés et les fonctionnalités de cette classe de matériau. Pour cela, des procédés dérivés de la micro-électronique et des procédés spécifiques innovants devront être introduits pour structurer ces matériaux tout en permettant d'atteindre des dimensions à l'échelle du micron. Ces technologies peuvent s'appuyer, en particulier, sur la lithographie, les méthodes de dépôt de couches minces à basse température ou les procédés plus exotiques au sens de la microélectronique (laminage, sérigraphie, collage, scellement, tamponnage...) tout en maîtrisant la reproductibilité de ces procédés de mises en œuvre. Ceci n'élimine pas des possibilités d'amélioration au niveau de la recherche en matériaux qui seront certainement nécessaire. Nous avons choisi de miniaturiser les actionneurs en polymères à base de diélectrique élastomère car ils sont aptes à permettre de grandes déformations hors plan mais avec l'inconvénient de nécessiter

une tension d'actionnement assez élevée. Cette miniaturisation va nous permettre d'aller dans le sens de l'abaissement de leur tension d'actionnement et d'ouvrir de nouveaux champs d'application.

A cet effet, ce document veut œuvrer dans ce sens, en se posant les questions essentielles suivantes :

- Peut-on utiliser les mêmes matériaux que ceux utilisés dans les actionneurs diélectriques lors d'actionnement à l'échelle macro- et mésoscopique ?
- Quelles vont être les performances et comment peut-on les améliorer ?

Nous allons tâcher de répondre à ces questions en exposant les difficultés et les avancées réalisées durant cette thèse mais également dans différents groupes de recherche.

Donc, ce manuscrit s'articulera comme suit :

- Au premier chapitre, un panorama des différents polymères électroactifs sera présenté, les avantages et les inconvénients de chaque type seront mis en relief.
- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons en détail les polymères susceptibles d'être intégrés dans les micro-actionneurs. Puis, nous exposerons nos travaux d'intégration pour la réalisation d'un micro-actionneur diélectrique utilisant un élastomère.
- Le troisième chapitre portera sur la caractérisation de l'élastomère et l'apport de la formulation lors de l'intégration : notamment l'utilisation d'un composant photo actif et de nanoparticules céramiques à propriété spécifique. Dans cette partie, nous présenterons une étude structurale utilisant plusieurs moyens de caractérisation physico-chimique: chromatographie à exclusion stérique, résonance magnétique nucléaire (RMN), test de compression....
- Enfin, au quatrième chapitre, nous aborderons la modélisation électro-mécanique et nous présenterons des résultats de simulation obtenus par des éléments finis. Ces résultats seront confrontés aux tests d'actionnement des prototypes fabriqués. Puis, nous donnerons quelques pistes de développement et d'optimisation et nous finirons par les conclusions et les perspectives.

CHAPITRE 1.

GENERALITES SUR LES POLYMERES

ELECTROACTIFS.

Résumé

Ce chapitre se veut un coup de projecteur sur les polymères électroactifs (EAP) en termes de matériaux, de leurs capacités et de leurs potentiels à former des structures intelligentes. Ces nouveaux matériaux et les applications qui en découlent, continuent à faire l'objet de recherches et de démonstrations applicatives. Par conséquent, cette thèse est une grande opportunité pour démontrer la faisabilité de ce type d'actionneur à l'échelle microscopique.

Dans ce premier chapitre, et afin de replacer notre travail dans un contexte en pleine expansion, nous présentons un état de l'art portant sur les différents polymères électroactifs et leurs applications. Une présentation, de toutes les classes de matériaux électroactifs, de leurs propriétés et de leurs principes de fonctionnement, nous permettra de nous situer par rapport aux objectifs de la thèse. A partir de ces derniers, une comparaison des performances de ces polymères permettra de justifier le choix des polymères élastomères diélectriques comme actionneur dans cette étude.

Sommaire du chapitre 1

Chapitre 1. Généralités sur les polymères électroactifs	4
1. LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME (AMF)	6
2. LES CERAMIQUES ELECTROACTIVES	7
3. LES POLYMERES ELECTROACTIFS	8
4. LES DIFFERENTS EAPS	10
4.1. LES EAPS IONIQUES	11
4.1.1. LES GELS IONIQUES	11
4.1.2. LES COMPOSITES POLYMERES-METAL IONIQUES (IPMC)	12
4.1.3. LES POLYMERES CONDUCTEURS IONIQUES	14
4.2. LES EAPS ELECTRONIQUES	15
4.2.1. LES POLYMERES FERROELECTRIQUES	15
4.2.2. LES POLYMERES A BASE DE FEUILLES DE MATERIAUX ELECTROSTRICTIFS	16
4.2.3. LES POLYMERES A BASE DE CRISTAUX LIQUIDES	17
4.2.4. LES FLUIDES ELECTORHEOLOGIQUES	17
4.2.5. LES EAPS DIELECTRIQUES	18
5. MARCHE DES EAPS	20
6. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS EAPS ET CHOIX DE LA TECHNOLOGIE	21
7. CONCLUSION	24
8. REFERENCES	25

D'une manière générale, dans la famille des polymères électro-actifs, nous pouvons distinguer plusieurs types d'actionnement : électrostatique, électromagnétique, piézoélectriques, thermoélectriques... La limitation de ces technologies dépend des paramètres suivant : la déformation de l'actionneur, la pression d'actionnement, la rapidité de la réponse, le rendement énergétique... Généralement l'électro-activité dans un matériau est définie par une réponse réversible d'une ou plusieurs propriétés physico-chimiques. Nous pouvons diviser ces matériaux en trois types :

- les polymères électro-actifs «PEA» (Electro Active Polymer «EAP») [1] [2],
- les alliages à mémoires de forme «AMF» (Shape Memory Alloy or Smart Memory Alloy «SMA») [3],
- les céramiques électro-actives «CEA» (Electro Active Ceramic «EAC») [4].

1. LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME (AMF)

Les alliages à mémoire de forme (AMF) désignent une classe de matériaux qui, après déformation permanente à basse température, retrouvent leur forme initiale non déformée (mémorisée) par chauffage. Cette propriété est désignée comme "l'effet mémoire de forme". C'est lors du retour à sa forme initiale, par chauffage, que l'AMF est capable de générer un travail mécanique et donc d'entraîner une charge. C'est cet effet thermomécanique que l'on exploite lorsqu'on utilise un AMF en tant qu'actionneur. La propriété de mémoire de forme est due à une transformation de phase dans le matériau. Cette transformation entre deux phases solides, appelée "transformation martensitique", a lieu entre une phase haute température, appelée phase mère ou austénite, et une phase basse température, appelée phase produite ou martensite. Une telle transformation peut être induite par une simple variation de température ou par l'application d'une contrainte mécanique dans une plage de température adéquate. La phase austénitique correspond à la forme mémorisée de l'AMF. Pour utiliser ce type d'actionnement, il est nécessaire de lui adjoindre un élément

mécanique de rappel ou que le matériau à mémoire de forme soit éduqué (effort mémoire double sens). En effet, pour qu'un élément AMF puisse reprendre sa forme initiale par chauffage, il faut qu'il ait subi une déformation mécanique préalable. Un AMF peut atteindre des contractions importantes en longueur (de l'ordre de 10%) lorsqu'il est chauffé et retournera ensuite à sa longueur initiale lors d'un nouveau refroidissement. Le temps de la contraction est souvent régi par la vitesse de chauffage et parallèlement par la conductivité thermique dans l'AMF. Concernant l'utilisation des alliages à mémoire de forme comme actionneur, il existe un certain nombre de problèmes qui entravent leur utilisation. Le problème récurrent est le temps de refroidissement car celui-ci régit le retour à la forme initiale, limitant ainsi les temps de cycle d'expansion-contraction. L'effet mémoire de forme de ces matériaux peut se dégrader de façon significative après quelques centaines ou après quelques millions de cycles en fonction du degré de déformation. Cependant, on peut citer l'AMF à base NiTi en exemple [1] [3]. Son application dans le domaine de l'ostéosynthèse est à l'étude et semble prometteuse. Conçu à partir de plaques NiTi avec des formes osseuses, celles-ci sont bien refroidies en dessous de leur température de transformation. Une fois en place dans le corps, la plaque se chauffe à la température corporelle. Ainsi une force mécanique est générée par le NiTi sur l'os fracturé, ce qui accélère le processus de guérison.

2. LES CERAMIQUES ELECTROACTIVES

L'effet piézoélectrique a été découvert par Jacques et Pierre Curie en 1880. A cette époque, ils ont constaté que si certains cristaux étaient soumis à une contrainte mécanique, ils devenaient électriquement polarisés et le degré de polarisation était proportionnel à la contrainte appliquée. Cette propriété est liée à l'alignement des atomes dans un réseau cristallin, qui se traduit par une polarisation nette, et qui relie par conséquent le champ électrique et la pression exercée sur la matière. L'effet piézoélectrique est présent dans un certain nombre de cristaux naturels, par exemple le quartz. Pierre et Marie Curie ont également mis en évidence l'effet inverse, à savoir que ces mêmes matériaux se déformaient quand ils sont soumis à un champ électrique. En outre, ces matériaux sont alors utilisables comme actionneur : une différence de potentiel appliquée sur les faces d'un cristal génère une déformation du matériau dans une certaine direction. Nous noterons que les actionneurs utilisant les céramiques piézoélectriques présentent de petites déformations mais développent une grande force. Ils sont donc adaptés aux petits déplacements et présentent l'avantage d'être commandés à haute fréquence [4]. Ils sont couramment utilisés comme actionneur pour le déplacement de tête d'AFM (Atomic Force Microscope).

3. LES POLYMERES ELECTROACTIFS

Les polymères électroactifs ou plus communément « EAP », sont potentiellement intéressants pour de nombreuses applications. Ces polymères répondent à une stimulation électrique par un changement de taille ou un changement de forme significatif. [1, 2, 5-9]. Les EAP ont attiré beaucoup l'attention des ingénieurs et des scientifiques dans diverses disciplines. Même si Les applications des EAP sont encore à un stade embryonnaire, plusieurs recherches ont été entamées [2] au milieu des années 90 sur ces polymères stimulés électriquement, en particulier dans le domaine de la bionique : un domaine d'étude où les mécanismes robotisés sont basés sur des modèles d'inspiration biologique. En effet, plusieurs groupes de recherche ont misé sur ce type de technologie se fondant sur la capacité de ces matériaux à imiter le muscle naturel. De nombreux projets de recherches ont été amorcés pour réaliser des insectes robotisés, des éléments de pilotage de cathéter, des bras robotisés miniature... Cependant, peu d'efforts ont été faits pour tenter une miniaturisation de ces dispositifs.

Bar-Cohen [2] a développé une classification de ces polymères selon le mécanisme d'activation. Elle a été adoptée depuis par la communauté scientifique. Cette classification est indiquée au tableau 1.1.

Mécanisme d'activation	matériaux
Transport d'ions	Polymères conducteurs Gels polyélectrolytes Composites métal-polymère ionique
Champ électrique	Les polymères piézoélectriques Les polymères électrostrictifs Les élastomères à cristaux liquides Les élastomères diélectriques

Tableau 1.1. Classification des polymères électroactifs selon Bar-Cohen [2].

Comme cité plus haut, la caractéristique la plus attrayante d'un polymère électro actif est sa capacité à imiter le fonctionnement du muscle biologique, grâce à leur haute tenue à la rupture et à leur actionnement en grandes déformations. Ils présentent également des avantages pour leur légèreté, leur grande densité d'énergie par unité de volume ainsi que pour leur faible coût (pour la plupart).

On notera cependant que si la plupart d'entre eux sont connus depuis un certain temps, les applications effectives sont plus rares du fait essentiellement de la faiblesse des efforts de développement d'un point de vue technologique.

En général, les EAPs peuvent produire des déformations qui peuvent aller jusqu'à deux ordres de grandeur supérieures à celles obtenues avec des céramiques électro-actives (EAC). En outre, les EAP ont des réponses mécaniques supérieures aux alliages à mémoire de forme (SMA). Ils présentent par ailleurs une réponse plus rapide en plus de leur plus faible densité et de leur plus grande résilience. Une comparaison des propriétés des EAP présentée par Bar Cohen met en évidence les avantages des EAP comme une technologie pour l'actionnement.

Propriétés	EAP	AMF	EAC
Réponse d'actionnement	Jusqu'à 150%	<8%	Entre 0.1-0.3%
Force d'actionnement (MPa)	0.1-25	200	30-40
Vitesse de réaction	de la μ sec jusqu'à la minute	de la msec jusqu'à la minute	de la μ sec jusqu'à la seconde
Densité	1-2.5Kg/L	5-6Kg/L	6-8Kg/L
Tension de commande	EAP ionique : 1-7V EAP électronique : 10-150V/ μ m	5 V	50-800 V
Puissance consommée	de l'ordre du Méga Watt	de l'ordre du watt	de l'ordre du watt
Comportement mécanique	Résilient, élastique	Résilient, élastique	Fragile

Tableau 1.2. Comparaison entre les polymères électro-actifs (EAP), les matériaux à mémoire de forme (AMF) et les céramiques électro-actives (EAC) [1].

En règle générale, les EAP ont la capacité de subir des déformations jusqu'à deux ordres de grandeur plus élevées que les mouvements obtenus par des céramiques électro-actives qui sont par nature plus rigides et fragiles. Par comparaison à l'AMF, les temps de réponse des EAP sont plus courts, leurs masses sont plus légères et leurs résiliences plus importantes.

Les facteurs limitant pour les EAP sont la faiblesse des forces d'actionnement et de la densité d'énergie mécanique ainsi que le manque de robustesse. A l'observation du tableau comparatif précédent (tableau1.2), il ressort que le point fort des EAP est leur capacité qui permet de grandes déformations.

4. LES DIFFERENTS EAPS

Les EAP peuvent être classés en deux catégories principales : les EAP ioniques et les EAP électroniques. Pour ces derniers, l'actionnement est provoqué par un champ électrique et plus précisément par les forces de Coulomb.

EAP	Avantages	Inconvénients
Electronique	<ul style="list-style-type: none"> - fonctionne à température ambiante - fonctionne sur le long terme - une réponse rapide (ms) - fonctionnement statique sous champ constant (DC) - génère une force relativement importante 	<ul style="list-style-type: none"> - utilisation de forts voltages (50-150 V/μm) - nécessite de gérer les contraintes et les déformations - le fonctionnement à basse température dépend de la température de transition vitreuse - pour les ferroélectriques le fonctionnement à haute température dépend du point de curie
Ionique	<ul style="list-style-type: none"> - faible tension d'actionnement - utilisable en fléchissement - grand déplacement - fléchissement bidimensionnel dépendant de la polarité 	<ul style="list-style-type: none"> - ne peut fonctionner dans l'air mais obligatoirement dans un électrolyte - réponse lente (fraction de s) - force relativement faible - hydrolyse possible dans l'eau - l'intégration et la fabrication du polymère sont très difficiles

Tableau 1.3. Comparaison entre les EAP électroniques et ioniques.

Le mécanisme d'actionnement des EAP ioniques implique la mobilité ou la diffusion d'ions. Le tableau 1.3. illustre les avantages et les inconvénients des EAP électroniques et ioniques tel que décrit par Bar Cohen [2].

4.1. LES EAPS IONIQUES

4.1.1. LES GELS IONIQUES

L'application d'une différence de potentiel à un gel ionique tel que le gel d'acide acrylique par exemple cause le mouvement des ions hydrogène à l'intérieur ou hors du gel. Ceci modifie l'environnement et induit une transition de l'état acide à l'état alcalin se traduisant par une modification de la densité. Le matériau peut alors passer d'un état dense à un état enflé [10]. La température, le pH et la nature du solvant environnant sont autant de leviers qui permettent de passer d'un matériau plastique dur à un matériau mou et flexible. De tels matériaux, dont le comportement s'apparente à celui des cartilages dans les articulations, paraissent bien adaptés pour la réalisation, par exemple, de prothèses, mais leur faible résistance mécanique interdit de telles applications. Sur la figure 1.1, on peut voir la flexion d'un gel d'acide polyacrylamide. La flexion est provoquée grâce à une différence des taux de diffusion d'ions dans le gel et dans l'électrolyte. Bien que l'exigence de tension pour l'actionnement de gels ioniques soit faible, la diffusion des ions qui est à l'origine de l'actionnement conduit à des réponses lentes pour cette catégorie de matériaux. Des gels ioniques ont été utilisés pour construire des pinces à mâchoires parallèles et des sphincters artificiels urétéraux. Cependant pour la plupart, ils sont au stade de prototype sans un réel développement applicatif.

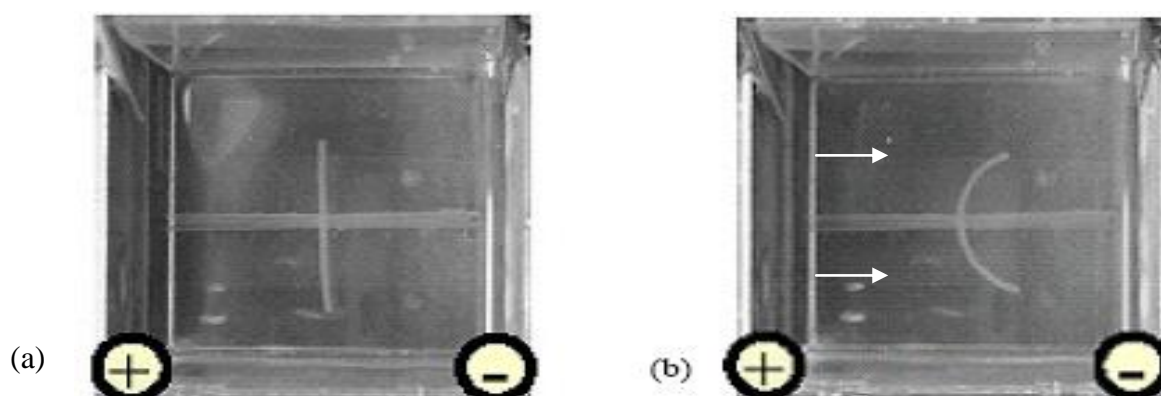


Figure 1.1. Gel ionique à l'état initial (a) et une fois activé (b) ; Les flèches indiquent le sens de la déformation.

4.1.2. LES COMPOSITES POLYMERES-METAL IONIQUES (IPMC)

Les composites polymère-métal ionique (Ionic Polymer Metal Composites : IPMC) sont une des variétés d'EAP [11] [12], et sont utilisés essentiellement pour des déplacements en fléchissements à des faibles valeurs en tension. Ces systèmes sont réalisés à partir de membranes organiques conductrices d'ions telles que le Nafion et le Flemion sur lesquelles sont déposées des électrodes. Le principe de fonctionnement est illustré dans la figure 1.2. La matrice polymère présente des canaux internes permettant le mouvement des cations (ions positifs) et des anions (ions négatifs), dans un réseau fixe polymérique. L'application d'un champ électrique entre les électrodes entraîne un déplacement d'ions à l'intérieur du matériau qui, au final, change la répartition du solvant près de chacune des électrodes. Les cations migrent vers la cathode (électrode négative) alors que les anions qui sont immobiles dans le polymère, subissent une force attractive de l'anode (électrode positive). Au même instant, les molécules d'eau diffusent vers les régions de grande concentration d'ions positifs, soit près de la cathode, pour équilibrer la distribution de charge. En conséquence, la région proche de la cathode augmente de volume alors que celle proche de l'anode diminue de volume. L'ensemble de ces phénomènes entraîne une flexion de l'échantillon d'IPMC vers l'anode.

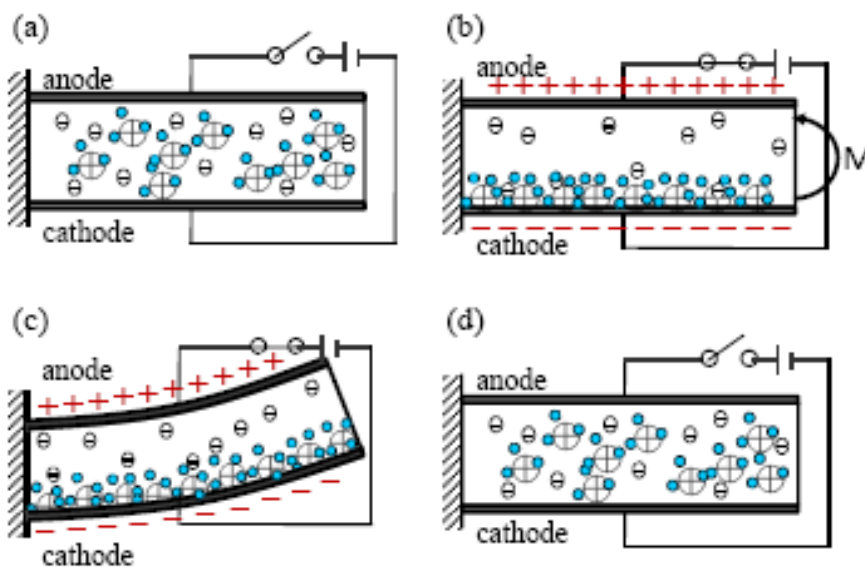


Figure 1.2. Principe de fonctionnement d'un IPMC (a) Répartition spatiale des ions à l'état initial (b) Répartition spatiale des ions suite à l'application d'un voltage (c) Flexion de l'IPMC (d) Retour à l'état initial.

Ce mécanisme ne peut pas produire un mouvement rectiligne mais autorise uniquement un mouvement de type flexion. Les angles de flexion sont potentiellement importants ($> 360^\circ$) pour des tensions d'alimentation relativement faibles (~ 5 V). Profitant d'une rigidité assez bonne pour ce type de matériau (module d'Young de 0,1 à 0,2 GPa), ils peuvent fournir des pressions de l'ordre de 0,1 MPa. Un des inconvénients réside dans le fait que les IPMCs nécessitent de l'eau pour un fonctionnement optimal. Un système fonctionnant dans l'air ambiant devra être humidifié régulièrement et ce, toutes les 3 à 5 minutes pour compenser les pertes d'eau dans les électrodes ainsi que par évaporation. Enfin, la vitesse de flexion n'est pas linéaire. Si la vitesse initiale est rapide ($< 0,1$ s), elle ralentit ensuite, pour atteindre des angles de flexion élevés. Le temps devient alors nettement plus long.

Une étape importante démontrant la potentialité applicative des EAP a été franchie en 2003 avec l'émergence du premier produit commercial. Ce produit est un poisson-robot qui est mu par un actionneur utilisant un polymère électro-actif de type IPMC. L'énergie pour l'actionnement est transmise au poisson-robot par l'intermédiaire de bobines d'induction électromagnétique dans le haut et le bas de l'aquarium, induisant un courant dans un solénoïde situé à l'intérieur du poisson. Le poisson-robot et l'aquarium ont été développés conjointement par les sociétés Ikeda-Eamex Corporation et Daiichi Kogei, au Japon. Les IPMCs montrent également leurs potentiels au travers d'une pince à quatre bras permettant la saisie d'objet comme représenté à la Figure 1.3.



Figure 1.3. Exemple de pince composée de quatre bras indépendants réalisés en IPMC.

L'application d'une tension permet le mouvement d'un bras. Ensemble, ils composent une pince [2].

4.1.3. LES POLYMERES CONDUCTEURS IONIQUES

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui se gonflent sous l'action d'un champ électrique induit par l'application d'une différence de potentiel. Suivant le sens de cette différence, il y aura insertion ou réjection d'ions entre le matériau et le milieu environnant. Ceci correspond à une oxydation ou une réduction, ce qui induit un changement de volume en raison de l'échange d'ions avec l'électrolyte.



Figure 1.4. "Fleur" micro-origami à base de polymère conducteur par Smela et al. [13, 14].

La figure 1.4 montre l'actionnement d'une bicouche Or/polypyrrole structurée en micro-origami. Avec le polypyrrole, le polyaniline est parmi les polymères conducteurs les plus largement utilisés. A l'Université du Texas, Wu et al. [15] travaillent sur la fabrication des nerfs de guidage nerveux à base de polymère conducteur (le polypyrrole) permettant la régénération de cellules nerveuses du cordon vertébral. Il a été amplement prouvé que la charge électrique renforce considérablement cette régénération nerveuse [16]. Cette étude a montré tout l'avantage de ce type de polymère conducteur en les utilisant comme nerf stimulant. La synthèse d'une forme biodégradable du polypyrrole est un domaine de recherche en cours, puisque les matériaux biodégradables présentent moins de risques à long terme sur la santé [17] dans le cas d'implantation dans le corps humain. En ce moment, plusieurs laboratoires et entreprises développent des polymères conducteurs pour en faire des actionneurs. Nous pouvons citer notamment Micromuscle AB Westmansgatan (suède), Artificial Muscle Inc. (AMI) fondé en 2003 par SRI International déjà précurseur dans la recherche en EAP, Santa Fe Science and Technology (USA), et EAMEX Corporation (japon) et Molecular Mechanisms LLC (USA).

4.2. LES EAPS ELECTRONIQUES

4.2.1. LES POLYMERES FERROELECTRIQUES

La ferroélectricité est l'effet inverse de la piézo-électricité. La piézoélectricité est un couplage entre le comportement mécanique et électrique d'un matériau. Quand un matériau piézo-électrique est pressé, une charge électrique s'accumule sur sa surface.

L'application d'un champ électrique induit un alignement des domaines polaires, avec comme résultat une déformation du matériau. Les polymères ferroélectriques peuvent être exploités comme actionneurs dans l'air, sous vide ou dans l'eau.

Les polyvinylidènefluorure (PVDF) (figure 1.5) et ses copolymères sont les matériaux les plus exploités dans la famille des ferroélectriques [5]. L'inconvénient principal de ce type de polymère est l'effet d'hystérésis.

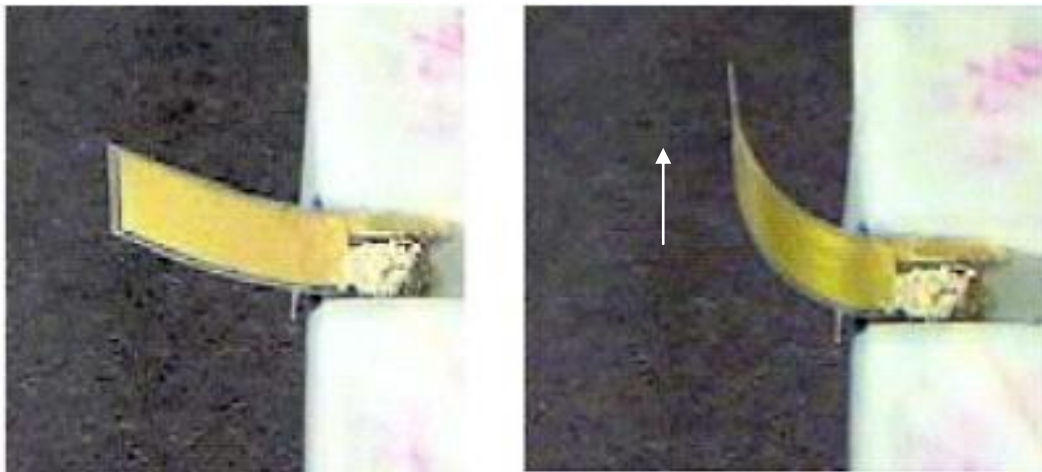


Figure 1.5. Exemple d'actionnement de type flexion obtenu avec un polymère ferroélectrique : dans l'état initial (partie gauche) et dans l'état actionné (partie droite).

4.2.2. LES POLYMERES A BASE DE FEUILLES DE MATERIAUX ELECTROSTRICTIFS

L'électrostriction est l'un des principaux phénomènes de couplage électro-mécaniques dans les matériaux diélectriques. Elle est caractérisée par une dépendance quadratique de la déformation de la couche par une polarisation induite par un champ électrique. La plupart des exemples remarquables des polymères électroactifs manifestant un effet électrostrictif pertinent sont représentés par des copolymères à base de poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) avec du trifluoroéthylène (P (VDF-TrFE)), avec du tétrafluoroéthylène (P (VDF-TFE)) et avec Hexafluoropropylène (P (VDF-HFP)) [18]. Ces matériaux ont généralement une structure semi-cristalline moléculaire (cristaux plongés dans une matrice amorphe). De tels polymères ont typiquement des modules d'élasticité de l'ordre de 1 à 10 GPa. En appliquant un champ électrique élevé (ordre de $100 \text{ V}/\mu\text{m}$,) pour un P (VDF-TrFE) préalablement irradié avec des électrons, des déformations jusqu'à 4% ont été mesurés avec une force relativement large et un temps de réponse de l'ordre de quelques microsecondes. L'inconvénient de ce type d'actionneur reste la tension de mise en œuvre ($100\text{V}/\mu\text{m}$), qui est une caractéristique de presque toutes les variétés de matériaux d'actionnement au sein du groupe des EAP électroniques. Des études récentes [19] ont montré qu'une réduction drastique des champs électriques peut être obtenue en mélangeant à la matrice polymère un élément fortement diélectrique. En particulier, les matériaux composites réalisés par dispersion de phtalocyanine de cuivre (CuPc) dans une matrice de P (VDF-TrFE) ont montré une déformation de 2% avec un champ électrique appliqué de $13 \text{ V}/\mu\text{m}$, soit moins d'un sixième de la valeur habituelle nécessaire à la déformation d'une matrice de polymère pur. La figure 1.6 montre la déflexion d'un polymère électrostrictif de ce type réalisé par Su et al[20].

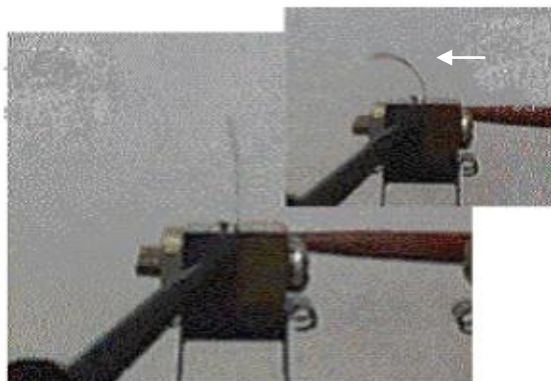


Figure 1.6. Actionneur électrostrictif : en bas dans son état initial et en haut à l'état actionné.

4.2.3. LES POLYMERES A BASE DE CRISTAUX LIQUIDES

Ceux sont des matériaux composites constitués d'élastomères à cristaux liquides (Liquid Crystal Elastomer- LCE) greffés dans un polymère conducteur. Sous l'effet d'une sollicitation extérieure, par effet joule par exemple, un changement structural est opéré. En effet, lors de l'excitation les chaînes macromoléculaires peuvent glisser les unes sur les autres facilement ainsi le matériau peut être étiré avec peu d'effort. Cet étirement donne un changement dans l'ordre et l'alignement des chaînes latérales comportant les LCEs. Dans la figure 1.7, sont représentées les tiges mésogènes de Cristaux liquides greffées dans les chaînes du polymère. L'actionnement est donc le résultat de ces changements par effet joule, représenté par une transition entre les phases nématiques (Etat allongé) et isotropes (non aligné) sur une période de moins d'une seconde [2]. Le processus inverse est beaucoup plus lent, car il nécessite le refroidissement du composite.

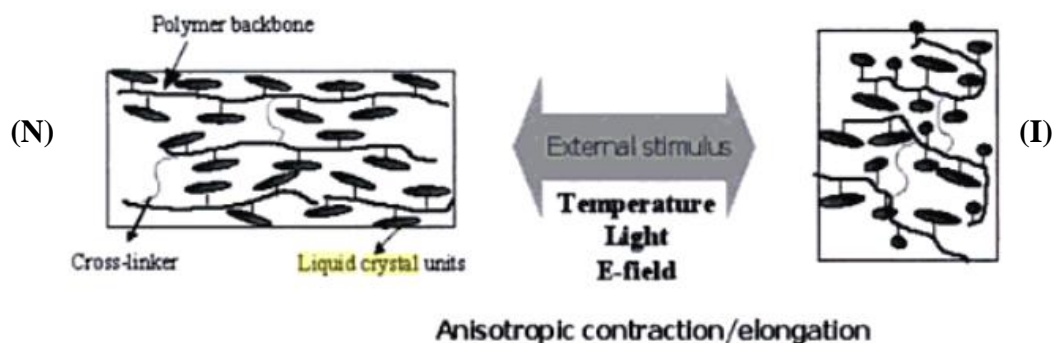


Figure 1.7. Représentation schématique des LCEs greffés dans un polymère dans un état aligné (N) et dans un état isotrope (I) [21].

Les champs généralement appliqués de l'ordre 1,5 mV/m sont inférieurs à ceux des polymères ferroélectriques et des élastomères diélectriques [6]. Par conséquent, pour une même épaisseur de matériau la tension appliquée sera plus faible. En plus ces matériaux ont une faible raideur, une grande résistance à la traction et ils nécessitent une faible charge pour entraîner une grande déformation.

4.2.4. LES FLUIDES ELECTORHEOLOGIQUES

Les fluides électro-rhéologiques (ER) sont constitués de petites particules en suspension dans un liquide. Sous l'action d'un champ électrique ces particules s'organisent et amènent le liquide à se structurer (formation de fibrilles et de clusters) ainsi qu'à une gélification, et ceci avec un temps de réponse très court. Les polymères interviennent dans les formulations de ces fluides soit au niveau de la phase continue (silicones) soit au niveau de la phase dispersée (polysaccharides, polyaniline...). Ces fluides sont constitués d'une part d'un fluide isolant auquel est rajouté des particules extrêmement fines (0,1 - 100 μm) obtenues à partir de l'amidon, de la chaux, du gypse, du carbone ou de la silice [22]. L'effet électro-rhéologique découle du fait que les particules en suspension ont une plus grande constante diélectrique par rapport au fluide de base. Sous effet d'un champ électrique, les particules s'alignent suivant ses lignes de champ formant ainsi des chaînes. Ce changement structurel modifiera la viscosité du fluide électro rhéologique, ainsi que sa limite d'élasticité et d'autres paramètres rhéologiques. La figure 1.8 montre le passage lors de l'actionnement d'un état liquide à un état plus consistant (visqueux) contracté autour des électrodes.



Figure 1.8. Fluide électrorhéologique : à l'état initial (à gauche) et à l'état actionné (à droite) [23].

Les délais de réponse sont de l'ordre de la milliseconde. On a imaginé utiliser ces fluides dans l'industrie automobile pour la réalisation de valves, d'amortisseurs ou d'embrayages. Cependant, les prévisions optimistes de développement, émises au début des années 90, ne se sont pas réalisées pour plusieurs raisons : le besoin d'un équipement jugé finalement trop lourd pour la génération des champs nécessaires et des contraintes seuils insuffisantes des fluides. Par ailleurs, il est difficile de contrôler ces systèmes dans une large gamme de température et c'est là un problème essentiel pour les applications au domaine automobile. Ceux sont plutôt des applications en robotique qui sont envisagées à l'heure actuelle.

4.2.5. LES EAPS DIELECTRIQUES

Dans la fin des années 90, ces matériaux ont commencé à être exploités pour la réalisation d'actionneur. En 1998, le groupe de Pelrine [7, 24-27] a démontré la potentialité de nombreux polymères commerciaux à être utilisés comme des polymères diélectriques dans des applications. Cette équipe a été pionnière pour l'utilisation de tels polymères. Depuis, de nombreux groupes de recherches à travers le monde travaillent sur ce type d'actionneurs. Plusieurs équipes se sont spécialisées dans leur intégration [28] et leur utilisation [29-31] en passant par leur caractérisation [26, 32, 33] et leur modélisation [25, 34]. Ainsi, ces polymères diélectriques sont généralement mis en avant comme étant de nouveaux actionneurs pour la robotique, la mécatronique, la biomimétique [23]. Ces actionneurs sont basés sur un élastomère diélectrique et sont généralement constitués d'un film polymère pris en sandwich entre deux électrodes compliantes (ou souples).

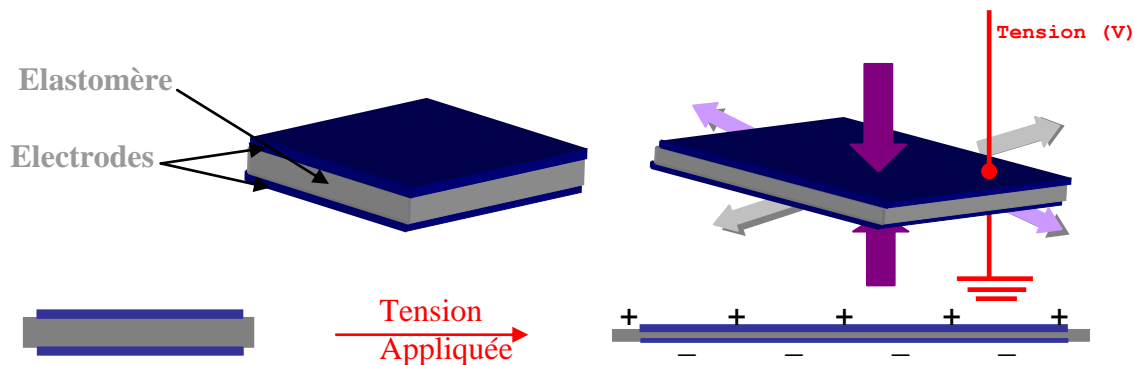


Figure 1.9. Principe de fonctionnement d'un actionneur à base de diélectrique élastomère.

Une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, causant alors une compression en épaisseur et un étalement du film polymère qui peut aller jusqu'à 30% de l'épaisseur initiale (figure 1.9). Le volume de l'élastomère restant constant, puisque incompressible, la compression se traduit par une augmentation de la surface. La figure 1.10 montre l'actionnement d'un élastomère diélectrique de forme circulaire. Ce type d'actionneur sera discuté plus en détail dans le chapitre 2.

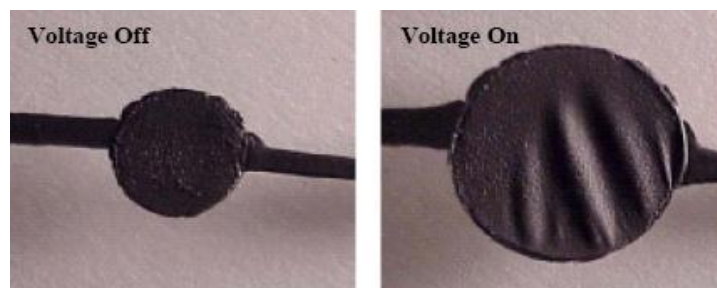


Figure 1.10. Déformation circulaire d'un élastomère diélectrique avec des électrodes en carbone : à gauche dans l'état initial et à droite actionné [15]. On peut noter l'agrandissement de la surface suite à la compression normale.

Le groupe de Carpi et al. de l'université de Pise, Centre de recherche "E. Piaggio " en Italie [30] [35] [33], a réalisé un long ruban d'élastomère qu'il a ensuite replié en accordéon. Il s'agit d'un film préalablement étiré de VHB 4910 pris en sandwich entre des électrodes en graisse de carbone. La figure 1.11 montre la contraction de ce type d'empilement permettant d'obtenir de grandes déformations suite aux repliements.

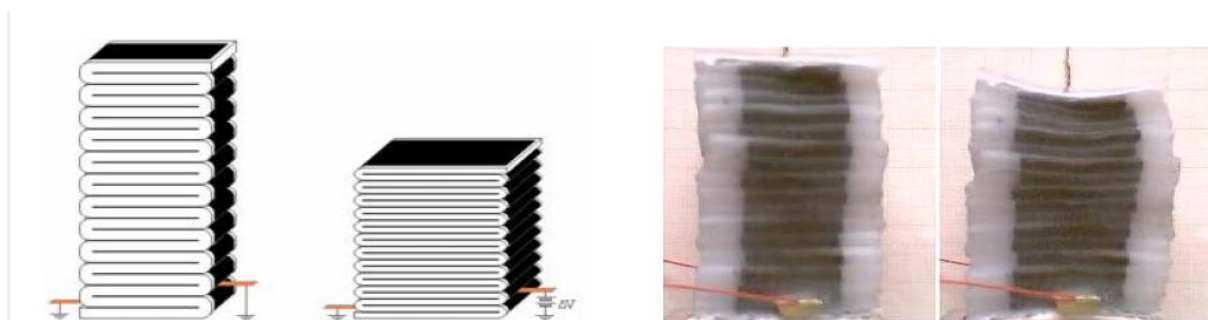


Figure 1.11. Actionneur contractile obtenu par repliement d'un ruban d'élastomère à l'état de repos et activé [35].

Nous reviendrons en détail sur les performances de la technologie élastomère diélectrique dans le prochain chapitre. Dans ce qui suit, on va la comparer à d'autres technologies d'actionnement afin de déterminer si cette technologie est viable pour des applications d'actionnement.

5. MARCHE DES EAPS

Selon une étude de marché de l'Innovative Research and Products Inc (iRAP) intitulé "polymère électroactifs: actionneurs et capteurs - types, applications, nouveaux développements, structure Industrielle et marché global" [9], le marché mondial pour les actionneurs et les capteurs à base d'EAP a atteint un volume de 15 millions de dollars en 2007. Ce montant devrait passer à 247 millions de dollars d'ici 2012. L'Amérique du Nord jouera un rôle majeur avec environ 66% de part de marché dès 2007, suivi par l'Europe à 21,3%, le Japon à 9,3%, et le reste du monde à 3,3%. Le taux de croissance devrait être de 71,3% à 91,8% pour ces quatre grandes régions durant la période 2007-2012.

La demande d'actionneurs et de capteurs à base d'EAP provient essentiellement de laboratoires de recherche/développement dans un but d'innovation. En Amérique du Nord, Il existe un grand nombre d'équipes de R&D en EAP issus des laboratoires universitaires et institutionnels. Les capteurs (utilisant les matériaux intelligents et des applications nécessitant des déformations élevées) représentent environ 16% du marché total en 2007. Cette étude iRAP a segmenté en quatre secteurs

les demandes de dispositifs à base d'EAP : les dispositifs médicaux, les matériaux intelligents, la mécatronique numérique, et les capteurs à haute performance. Les fabricants de polymères électroactifs s'attendent à une concurrence intense à l'avenir en particulier au niveau applicatif. Ce secteur est et restera encore en pleine évolution tout en étant très concurrentiel. Les dispositifs médicaux représentaient la plus grande part du marché, jusqu'à 77,3% en 2007, et ne cessera de croître. Il est suivi par les matériaux intelligents représentant 13,3%, la mécatronique numérique 6,7%, et les capteurs à haute performance 2,7%.

Un autre point important qui renforce notre motivation est que le taux de pénétration des technologies EAP reste très faible. Plusieurs éléments peuvent être considérés comme à l'origine de cette situation :

- faible développement des technologies,
- très grand nombre de matériaux pas toujours maîtrisés dans leur synthèse ou leurs propriétés,
- absence de standardisation et de cadre normatif.

Notre étude aura pour but de contribuer au développement d'une nouvelle technologie générique à base de polymère électroactif. La suite de ce chapitre donnera plus de justifications par rapport au choix du principe de fonctionnement et du polymère utilisé.

6. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS EAPS ET CHOIX DE LA TECHNOLOGIE

Le tableau 1.4 compare les différentes technologies d'actionnement à base de polymères électroactifs (existantes et/ou nouvellement développées). Ce tableau donne une comparaison entre les différents EAP en termes de performance de déformation, de pression générée, de densité d'énergie élastique.

Les valeurs des déformations maximales indiquées dans ce tableau correspondent à des mesures expérimentales. La pression et la densité d'énergie élastique sont des valeurs calculées via des modèles électro mécaniques non linéaires, aux éléments finis.

Par ailleurs nous n'avons pas pu introduire une comparaison avec les actionneurs dont le principe de fonctionnement est électrochimique ou électro rhéologique car les données expérimentales sont manquantes ou incomplètes dans la littérature. Comme on peut le voir dans le tableau, les actionneurs à base de polymère ionique ont des performances intéressantes en termes de déformation et de tension d'actionnement (quelques volts). Cependant, ce type d'actionnement présente une limitation dans son emploi car il doit fonctionner dans un milieu liquide ce qui réduit notamment les domaines d'application. De plus, la synthèse de ces polymères très spécifiques reste très chère rajoutant un inconvénient de coût supplémentaire.

Actionneur à base de :	Déformation maximale (%)	Tension d'actionnement	Pression générée (Mpa)	Densité d'énergie élastique (J/g)
DEA polyisoprène, polyacrylate, polysilicon [26]	11-150	>50 V/μm	0,1-7,2	0,01-3,4
Copolymère electrostrictif PVDF-TrFE [5]	4	>100 V/μm	15	0,17
Polymères ferroélectrique PVDF [5]	0,1	>150 V/μm	4,8	0,0013
Polymère conducteurs : polyaniline [36] [36]	10	Déflexion quelques volts	450	23
Gels ioniques [11, 12]	>40	Déflexion quelques volts		
Muscle naturel [23]	>40	mécanisme naturel	0,35	0,07

Tableau 1.4. Comparaison suivant quatre critères pour les EAP.

Pour autant, les élastomères diélectriques ne sont pas les meilleurs candidats suivant les critères d'examen choisis. Mais ils présentent un bon compromis et peuvent être considérés comme une piste d'intérêt dans le cadre de notre travail.

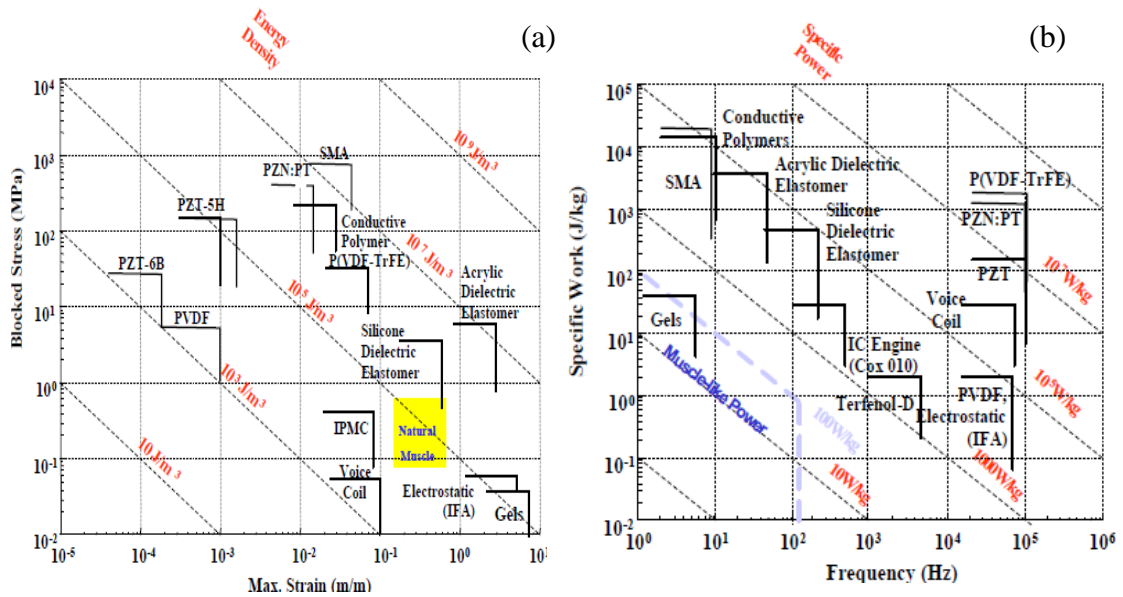


Figure 1.12. Classification par la DARPA et SRI international entre différents matériaux électro-actifs et mécanisme d'actionnement (a) courbe contrainte-déformation relative et courbe d'iso-densité d'énergie, (b) courbe travail spécifique-fréquence de fonctionnement.

Une étude menée par la DARPA et SRI international a permis d'effectuer une comparaison entre différents matériaux électro actifs. Celle-ci est illustrée par les deux graphes de la figure 1.12. La figure 1.12 a illustre la relation contrainte/déformation relative et permet une comparaison entre les actionneurs utilisant des polymères (polymères diélectriques (acrylates et silicones), les IPMC, les

gels ioniques, les polymères conducteurs, les polymères électrostrictifs) et d'autres types d'actionneur (les alliages à mémoire de forme (SMA) les actionneurs magnétiques (voice coil), les actionneurs électrostatiques (Integrated Forces Array : IFA), les actionneurs piézoélectriques et le muscle naturel). Ce graphe illustre le fait que les matériaux piézoélectrique donnent des faibles déformations pour des fortes contraintes alors que les polymères électro-actifs, notamment les actionneurs diélectriques, ont une grande déformation pour de plus faibles contraintes.

Nous notons également que les performances des actionneurs diélectriques sont proches de celles du muscle naturel, ce qui suggère que cette technologie peut potentiellement être utilisée pour la réalisation de muscles artificiels dans les applications biomimétiques car ceux-ci sont souvent biocompatibles. Le graphe 1.12 b illustre la relation entre le travail spécifique (qui n'est autre que la densité d'énergie rapporter à la masse volumique) en fonction de la fréquence d'utilisation

Nous remarquons que les matériaux piézoélectriques peuvent fonctionner jusqu'à 100 kHz alors que le fonctionnement des actionneurs utilisant des polymères électro actifs est plus à basse fréquence (<1 kHz). Ceci sera un facteur limitant pour un certain nombre d'applications.

Au-delà de ces paramètres généraux, d'autres considérations importantes subsistent :

- l'environnement de fonctionnement (quelle gamme de température, d'humidité, l'actionneur peut-il supporter ?),
- la précision de la déformation et donc de son contrôle,
- et la répétabilité de la déformation et la fatigue de ces matériaux qui impacte la fiabilité fonctionnelle et sa durée de vie ?

A l'état actuel de la littérature, ces derniers aspects sont non disponibles compte tenu de la jeunesse du développement de ces matériaux, et plus particulièrement lors de leur utilisation en tant que matériau d'actionnement. Cependant, des estimations à partir des propriétés de matériaux connues suggèrent que la technologie élastomère diélectrique est potentiellement prometteuse. Par exemple, les propriétés mécaniques et électriques de silicone caoutchoucs ne varient pas de façon significative dans la plage de température -50°C - 200°C ce qui est remarquable pour un matériau organique.

Ces matériaux présentent clairement des avantages potentiels pour de nombreux domaines d'application où la biocompatibilité s'impose. Ils sont également d'intérêt pour les domaines d'application que sont la micro fluidique ou l'optique. Un désavantage de ce type de matériau est la forte valeur de la tension de commande nécessaire pour avoir une déformation importante. Pour les applications où les déformations sont moins grandes on peut réaliser des couches plus fines et donc utiliser des tensions plus faibles. Le champ de rupture restera une contrainte du même ordre en appliquant cette dernière stratégie.

7. CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons passé en revue les différents types de technologies à base de polymères électro-actifs et effectué une comparaison entre-elles suivant plusieurs critères. Cette comparaison nous a permis d'identifier la technologie la plus pertinente en termes de performance, d'application, de simplicité de fonctionnement... Globalement, les performances des élastomères diélectriques nous apparaissent suffisamment encourageantes pour estimer qu'elle pourrait être utilisée dans de nouveaux systèmes à commande électrostatiques (MEMS polymères) en bénéficiant :

- de la légèreté intrinsèque à ces matériaux,
- de la compacité par rapport aux technologies d'actionnements plus classiques tels que les actionneurs électromagnétiques et piézoélectriques.

Nous avons choisi d'utiliser les EAP à base d'élastomères diélectriques qui sont plus proches d'une possibilité d'intégration. Ils permettent d'envisager une technologie générique de masse peu coûteuse même s'ils nécessitent l'utilisation de forts voltages (50-150 V/ μm). Sachant que les EAP ioniques et IPMC ont été écartés à cause de leur inconvénient majeur, à savoir leur environnement de fonctionnement qui est exclusivement en milieu liquide, nous nous sommes donc focalisés sur les polymères électro actifs diélectriques qui sont généralement constitués d'un film d'élastomère pris en sandwich entre deux électrodes compliantes (ou souples). La mise en place d'une technologie d'intégration par un procédé générique dans une démarche de miniaturisation nous semble une opportunité pertinente et originale pour accéder à de nouvelles applications à l'échelle microscopique.

8. RÉFÉRENCES

- [1] A. O'Halloran and F. O'Malley, "Materials and technologies for artificial muscle: a review for the mechatronic muscle project," *Topics in Bio-Mechanical Engineering*, vol. 1, pp. 184-215, 2004.
- [2] Bar-Cohen, "Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles : reality, potential, and challenges," 2001.
- [3] Airoidi and B. Rivolta, "Thermal cycling and intermediate R-phase in NiTi system," *Physica Scripta*, vol. 37, pp. 891-894, 1988.
- [4] E. Rozniecka, G. Shul, J. Sirieix-Plenet, L. Gaillon, and M. Opallo, "Electroactive ceramic carbon electrode modified with ionic liquid," *Electrochemistry Communications*, vol. 7, pp. 299-304, 2005.
- [5] Q.-M. Zhang, V. Bharti, and X. Zhao, "Giant Electrostriction and Relaxor Ferroelectric Behavior in Electron-Irradiated Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer," *Science*, vol. 280, pp. 2101-2104, 1998.
- [6] W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Krüger, M. Lösche, and F. Kremer, "Giant lateral electrostriction in ferroelectric liquid-crystalline elastomers," *Nature*, vol. 410, pp. 447-450, 2001.
- [7] G. Kofod, P. Sommer-Larsen, R. Kornbluh, and R. Pelrine, "Actuation Response of Polyacrylate Dielectric Elastomers," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 14, pp. 787-793, 2003.
- [8] R. Kornbluh, R. Pelrine, J. Eckerle, and J. Joseph, "Electrostrictive polymer artificial muscle actuators," presented at IEEE International Conference on Robotics & Automation, 1998.
- [9] B.-L. Gupta and T. Abraham, "Electro-active polymer actuators - types, applications, new developments, industry structure and global markets," in *INNOVATIVE RESEARCH AND PRODUCTS (iRAP), INC.*, 2008.
- [10] Y. OSADA and J. GONG, "Stimuli-responsive polymer gels and their application to chemomechanical systems," *Progress in polymer science*, vol. 18, pp. 187-226, 1993.
- [11] Y. Bar-Cohen, S. Leary, A. Yavrouian, K. Oguro, S. Tadokoro, J. Harrison, J. Smith, and J. Su, "Challenges to the application of IPMC as actuators of planetary Mechanisms," presented at International Symposium on Smart Structures and Materials, 2000.
- [12] M. Shahinpoor, "Conceptual Design, Kinematics and Dynamics of Swimming RobotSict ructures using Ionic Polymeric Gels muskle," *Smart Materials and Structures*, vol. 1, pp. 91-94, 1992.

- [13] E. Smela, "Microfabrication of PPy microactuators and other conjugated polymer devices," *Journal of Micromechanical Microengineering*, vol. 9, pp. 1-18, 1999.
- [14] Y. Lid, L. Oh, S. Fanning, B. Shapiro, and E. Smela, "Fabrication of folding microstructures actuated by polypyrrole/gold bilayer," presented at The 12th international Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, 2003.
- [15] A. Wu, E.-C. Venancio, and A.-G. MacDiarmid, "Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes," *Synthetic Metals*, vol. 157, pp. 303–310, 2007.
- [16] C. Schmidt, S. V., J. Vacant, and R. Langer, "Stimulation of neurite outgrowth using an electrically conducting polymer," *Applied Biological Science*, vol. 94, pp. 8948–8953, 1997.
- [17] Z. Wang, C. Roberge, Y. Wan, L.-H. Dao, R. Guidoin, and Z. Zhang, "A biodegradable electrical bioconductor made of polypyrrole nanoparticle/poly(D,L-lactide) composite: A preliminary in vitro biostability study," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 66, pp. 738-746, 2003.
- [18] J.-Y. Li and N. Rao, "Micromechanics of ferroelectric polymer-based electrostrictive composites," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 52, pp. 591 – 615, 2004.
- [19] Q.-M. Zhang, H. Li, M. Poh, F. Xia, Z.-Y. Cheng, H. Xu, and C. Huang, "An all-organic composite actuator with a high dielectric constant," *Nature*, vol. 419, pp. 284-287, 2002.
- [20] T.-B. Xua and J. Su, "Development, characterization, and theoretical evaluation of electroactive polymer-based micropump diaphragm," *Sensors and Actuators*, vol. 121, pp. 267-274, 2005.
- [21] M. Warner and E. M. Terentjev, "Liquid Crystal Elastomers," C. P. OXFORD, Ed., 2003.
- [22] R. Sakurai, H. Seeb, T. Saito, and M. Sumita, "Effect of matrix viscoelasticity on the electrorheological properties of particle suspensions," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 81, pp. 235-250, 1999.
- [23] T. Mirfakhrai, J.-D.-W. Madden, and R.-H. Baughman, "Polymer artificial muscles," *materials today*, vol. 10, pp. 30-38, 2007.
- [24] G. Kofod, "The static actuation of dielectric elastomer actuators: how does pre-stretch improve actuation?," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, pp. 215405, 2008.
- [25] G. Kofod and P. Sommer-Larsen, "Silicone dielectric elastomer actuators: Finite-elasticity model of actuation," *Sensors and Actuators*, vol. 122, pp. 273-283, 2005.
- [26] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, and S. Chiba, "High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators," *Materials Science and Engineering*, vol. 11, pp. 89-100, 2000.

- [27] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, "High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%," *Science*, vol. 287, pp. 836-839, 2000.
- [28] P. Dubois, S. Rosset, S. Koster, J. Stauffer, S. Mikhailov, M. Dadras, N.-F. de Rooij, and H. Shea, "Microactuators based on ion implanted dielectric electroactive polymer (EAP) membranes," *Sensors and Actuators*, vol. 130, pp. 147-157, 2006.
- [29] C. Jean-Mistral, "Récupération d'énergie mécanique par polymères électroactifs pour microsystèmes autonomes communicants." Grenoble: Université Joseph Fourier, 2009.
- [30] F. Carpi and D. De Rossi, "Dielectric elastomer cylindrical actuators: electromechanical modelling and experimental evaluation," *Materials Science and Engineering*, vol. 24, pp. 555-562, 2004.
- [31] A. Pimpin and Y. Suzuki, "Microelectrostrictive actuator with large out-of-plane deformation for flow-control application," *Journal of micromechanical systems*, vol. 16, pp. 753-763, 2007.
- [32] J.-S. Plante and S. Dubowsky, "On the performance mechanisms of Dielectric Elastomer Actuators," *Sensors and Actuators*, vol. 137, pp. 96-109, 2007.
- [33] F. Carpi, A. Mannini, G. Frediani, and D. De Rossi, "Contractile and buckling actuators based on dielectric elastomers: devices and applications," *Advances in Science and Technology Vol. (2008) pp 186-191*, vol. 61, pp. 186-191, 2008.
- [34] M.-T. Wissler, "Modeling dielectric elastomer actuators," SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY in ZURICH, 2007.
- [35] F. Carpi, C. Salaris, and D. De Rossi, "Folded dielectric elastomer actuators," *Smart Materials and Structures*, vol. 16, pp. 300-305, 2007.
- [36] K. Oguro, Y. Kawami, and T. H., "Bending of an Ion-Conducting Polymer Film-Electrode Composite by an Electric Stimulus at Low Voltage," *Transducer Journal of Micromachine Society*, vol. 5, pp. 27-30, 1992.

CHAPITRE 2.

INTEGRATION D'UN ELASTOMERE POUR REALISER UN MICRO-ACTIONNEUR.

Résumé

Une introduction permettra d'indiquer les motivations qui ont conduit à ce travail et la finalité de cette étude : aborder la réalisation de nouveaux actionneurs électrostatiques sur silicium. Il s'agira d'une part de mettre en place une technologie générique pour le polymère diélectrique choisi et d'aller vers des réalisations à plus petites dimensions que celles mises en œuvre habituellement avec ces matériaux dans l'objectif de limiter les tensions d'actionnement.

Par la suite, les principes de fabrication du micro-actionneur et l'organisation des différents niveaux de la filière de fabrication que nous avons élaboré seront exposés. Puis nous décrirons plus en détail les différentes étapes de réalisation des différents prototypes. Ce procédé comporte trois niveaux de photolithographie et nous préciserons les améliorations apportées au cours du développement des prototypes. Nous indiquerons également les tests entrepris utilisant différents types d'électrodes mais également les analyses sur la formulation du polymère diélectrique lors de l'insertion de différentes céramiques à haute permittivité en vue de l'amélioration des propriétés diélectriques du matériau.

Sommaire du chapitre 2

CHAPITRE 2. INTEGRATION D'UN ELASTOMERE POUR REALISER UN MICRO-ACTIONNEUR.....	28
1. LES ELASTOMERES	30
1.1. LA FAMILLE DES ACRYLATES.....	30
1.2. LA FAMILLE DES SILICONES.....	34
1.2.1. STRUCTURE CHIMIQUE.....	35
1.2.2. PROCEDE DE RETICULATION.....	36
2. PROCEDE D'INTEGRATION	38
2.1. FORMULATION DU PDMS.....	39
2.2. LES ETAPES DE LA MISE EN ŒUVRE (HORS DEVELOPPEMENT)	41
2.2.1. LE DEPOT	41
2.2.2. L'INSOLATION	42
2.2.3. LE RECUIT	44
2.3. LE DEVELOPPEMENT	44
2.3.1. RESULTATS OBTENUS AVEC LE TOLUENE COMME REVELATEUR.....	47
2.3.2. RESULTATS OBTENUS EN DEVELOPPANT AVEC DU THF.....	48
2.4. DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE ALTERNATIF BICOUCHE	49
2.5. CHOIX DE L'ELECTRODE	50
2.5.1. COMPOSITES CONDUCTEURS.....	51
2.5.2. ELECTRODES METALLIQUES EN OR (AU).....	52
2.5.3. ELECTRODES POLYMERES	55
2.6. AMELIORATION DE PROPRIETES DIELECTRIQUES	59
3. CONCLUSION	61
4. REFERENCES	62

La mise au point d'une filière technologique permettant la réalisation d'un actionneur demande de définir des opérations technologiques successives, indépendantes et compatibles entre elles. Le fondement de notre actionneur réside principalement dans l'intégration d'un élastomère dans une technologie compatible avec les filières de réalisation des microsystèmes, par ces aspects basse température. Cette intégration ouvre le champ à plusieurs applications dans des domaines différents que cela soit comme actionneur individuel ou intégré et comme élément actif dans des systèmes plus complexes.

Les technologies de mise œuvre habituelles restent, à la vue de la littérature, très éloignées relativement aux technologies de la microélectronique. Notre premier souci a été de permettre l'intégration d'une étape de structuration du polymère au plus près des procédés classiques de la microélectronique et des MEMS. Cette volonté nous a conduit à imaginer un travail au niveau de la chimie même du matériau pour obtenir l'équivalent d'une résine ouvrant ainsi des potentialités sur la conception et le design de tels matériaux.

Ainsi, la réalisation d'un motif en élastomère par photolithographie devait s'appuyer sur le choix de l'élastomère, de sa photosensibilisation et du développement du procédé.

Notre travail a, dans un premier temps, consisté à lister les élastomères pouvant intervenir comme actionneur dans notre dispositif. Pour cela, nous nous sommes inspirés des élastomères déjà intégrés dans les actionneurs macroscopiques.

1. LES ELASTOMERES

Les élastomères font partie de la famille des polymères. Ils possèdent des propriétés spécifiques comme le pouvoir de supporter les grandes déformations et leur grande élasticité. Deux grandes familles sont citées de manière récurrente dans ce type d'actionneur : la famille des acrylates et la famille des silicones.

1.1. LA FAMILLE DES ACRYLATES

Nous ne pouvons pas parler d'actionneur à base d'élastomère diélectrique sans mentionner les polyacrylates. Les acrylates sont des polymères de la famille des vinyles. Les monomères acrylates sont des esters qui contiennent des groupes vinyles, c'est-à-dire deux atomes de carbone doublement liés, directement attachés au carbone du groupe carbonyle. Du fait de ses propriétés, le polyacrylate a été un des premiers matériaux utilisé pour démontrer la capacité de réalisation

d'actionneur polymère [1] [2]. Le caoutchouc acrylique [3], est souvent représenté dans la série VHB avec différentes épaisseurs sous forme de film adhésif avec une bonne régularité en épaisseur (figure 2.1).



Figure 2.1. Photo du ruban polyacrylate VHB 4910 de chez 3M.

Plusieurs actionneurs ont été réalisés en utilisant ce matériau pris en sandwich entre deux électrodes faites en graisse de carbone conductrice. [4] [5]. Le choix de la graisse de carbone est de permettre la déformation des électrodes lors de la contraction du film du fait de sa souplesse naturelle et d'une conductivité suffisante pour que le potentiel appliqué soit constant sur l'ensemble de la surface du polymère.

Parmi les applications de la littérature, on citera la réalisation d'un obturateur optique. La figure 2.2 montre un exemple d'actionneur réalisé avec film étiré du VHB [6]. Dans l'état initial, le disque central est occultant du fait de son épaisseur initiale. Lorsque la tension est appliquée, le film est aminci par la contraction due aux forces électrostatiques au point de devenir suffisamment fin et donc transparent pour l'observation d'un motif sous-jacent. Le matériau est suffisamment peu absorbant et peu diffusant pour permettre une vision non déformée de ce motif sous-jacent. Dans l'exemple illustré, la lettre "W" devient visible lorsque la tension est appliquée. L'avantage de cette approche est que la structure est extrêmement simple et donc à très faible coût.

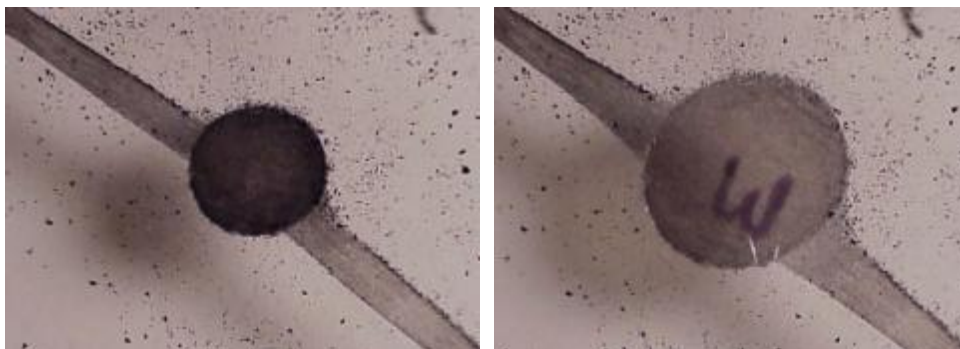


Figure 2.2. Obturateur optique basé sur un actionneur de VHB étiré. La lettre "W" sous-jacente est visible uniquement lorsque la tension est appliquée.

Une deuxième application a été mise en avant par le groupe de Carpi [7] qui a réalisé une structure à membrane. Les structures de ce type sont particulièrement bien adaptées pour la réalisation de pompes, mais pourraient également être utilisées pour l'optique adaptative, la réalisation de haut-parleurs [7] ou la modification de texture d'une surface pour la modification et le contrôle de son aérodynamisme. Une simple couche acrylique comprenant des membranes de diamètres allant jusqu'à 17 mm a permis de produire des pressions de 10 kPa. Ce groupe a démontré la faisabilité de petites pompes utilisant un seul film acrylique comme élément d'actionnement monté en série avec des diodes micro-fluidiques. Ces pompes produisent des débits de l'ordre de 30-40 ml/min avec des pressions allant jusqu'à 2,5 kPa. Le montage en cascade de pompes et de diodes peut être utilisé pour augmenter la pression. Un dispositif attractant avec des diaphragmes élastomères diélectriques, par opposition aux diaphragmes piézo-électriques, montre que le déplacement peut être relativement important, sans perdre pour autant les performances. La figure 2.3 montre une membrane à base acrylique subir une déformation importante hors-plan dans laquelle le diaphragme passe d'une configuration plate à une configuration hémisphérique.

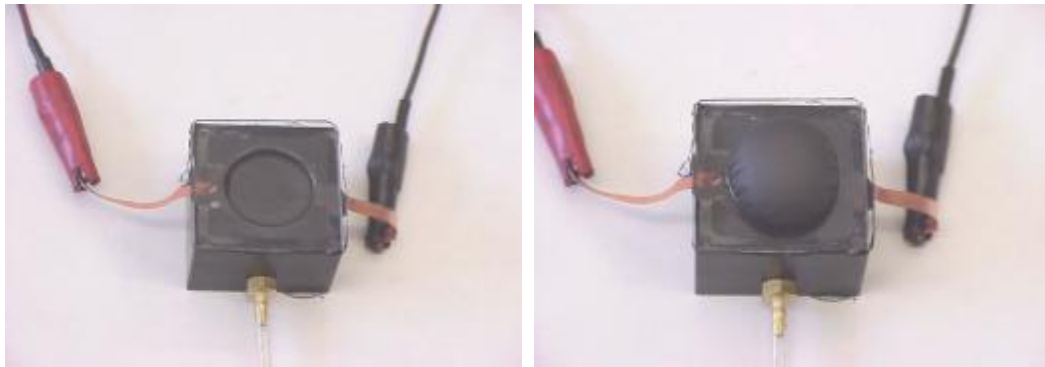


Figure 2.3. Membrane acrylique à l'état initial et actionnée.

D'autres applications, en particulier dans le domaine de la santé, sont potentiellement intéressantes pour l'avenir. On citera les éclisses dans le domaine médical, puisque de tels actionneurs ont un comportement contrainte-déformation similaire à celui du muscle naturel. Ces caractéristiques sont également bien adaptées pour des applications d'actionneurs pour la robotique d'inspiration biologique voire pour les applications médicales ou biomédicale où pour tout système pour lequel la reproduction des performances du muscle humain est désirée. Cette dernière voie offre la promesse de prothèses, de structures de type exosquelette pour les personnes à mobilité réduite, et même de cœur artificiel. Bien que ces applications biomédicales soient encore à réaliser, les premières réalisations utilisant ce type d'actionneurs pour la robotique sont effective [8].

La figure 2.4 illustre un exemple applicatif. Il s'agit d'une éclipse active pour la rééducation motrice des doigts de la main. La figure 2.4 a illustre l'existant, à savoir un ressort constitué d'une simple bande élastique qui s'oppose à l'abaissement volontaire du doigt. La figure 2.4 b illustre la version électro active en développement, pour laquelle il est possible de moduler l'effort contrariant l'abaissement du doigt. Ce type d'actionneur est compatible avec une imagerie IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) de sorte que l'on peut observer directement l'action des muscles ou l'évolution des lésions des tissus mous pendant la rééducation du patient.

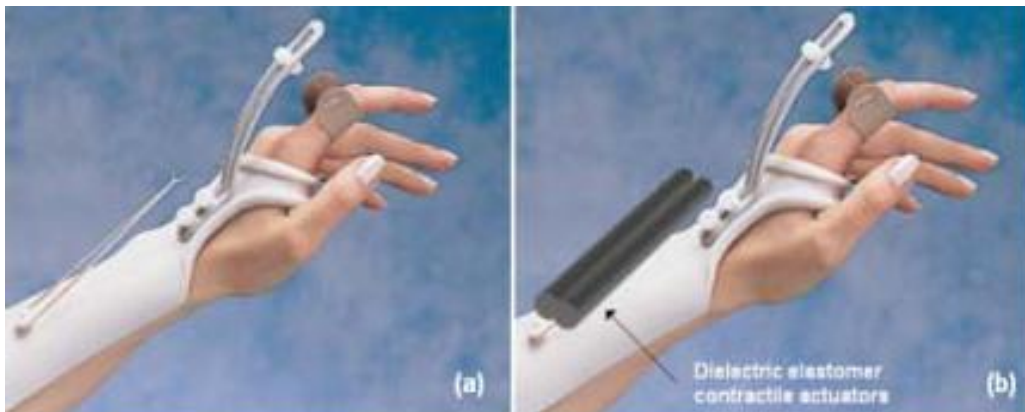


Figure 2.4. Éclipse passive (à gauche) et active (à droite).

Dans le domaine réciproque de la récupération d'énergie, le CEA-Leti [9] a développé un dispositif de récupération d'énergie à base de matériau acrylique. L'énergie mécanique liée au mouvement, humain en l'occurrence, est transformée en énergie électrique et constitue une source d'énergie électrique autonome à l'utilisateur. Ce dispositif a été intégré dans une genouillère à cause de l'amplitude du mouvement de cette articulation par rapport aux autres articulations du corps humain (figure 2.5.).



Figure 2.5. Récupération de l'énergie mécanique par le mouvement du genou.

De ces applications, nous constatons que ce domaine reste très ouvert et que le désavantage des tensions d'actionnement requises peut poser problèmes (tableau 1.2 du chapitre 1). Ces exemples applicatifs montrent que le développement de nouveaux matériaux et dispositifs à base d'élastomères diélectriques est une voie intéressante pour la réalisation d'actionneurs atteignant le niveau de performance des muscles artificiels. Cela passera par le développement de nouveaux matériaux pouvant être actionnés par des champs beaucoup plus faibles.

La miniaturisation de ces actionneurs semble la meilleure solution pour minimiser ces tensions mais cela fait apparaître d'autres difficultés. Nous en citerons deux contraintes immédiates : la structuration des matériaux à petite échelle, et la réalisation d'électrodes souples.

Par exemple, le fait que les films acrylates soient déjà mis en forme (ruban) restreint les possibilités de réalisation. Plusieurs groupes de recherche ont essayé d'étirer ce polymère pour avoir une couche plus fine permettant d'améliorer les forces exercées malgré la constat d'un abaissement de la permittivité du matériau[6]. Une solution alternative développée est l'empilement des couches. L'utilisation de pré-polymère en solution est une voie alternative également très intéressante dans l'objectif d'une intégration à une échelle inférieure car elle permet un travail sur le matériau lui-même. Ceci reste vrai même si des techniques adéquates de structuration sont mises en œuvre. La meilleure famille candidate pour ce cahier des charges est celle des silicones ($\epsilon_r=2.7$) même si leur constante diélectrique reste presque deux fois plus faible que celle des acrylates ($\epsilon_r=4.7$). Nous pouvons aussi formuler ces solutions avec des nanoparticules céramiques pour augmenter la constante diélectrique.

1.2. LA FAMILLE DES SILICONES

Les silicones sont une famille de polymères présentant des propriétés physico-chimiques particulières. Parmi lesquelles nous pouvons citer, une température de transition basse (-160 à -110°C), une bonne tenue thermique (jusqu'à 250°C), de bonnes propriétés diélectriques ($\epsilon_r= 2,7$ avec de faibles pertes), une résistance importante à l'oxydation et à l'hydrolyse, une faible mouillabilité, une perméabilité élevée aux gaz et une grande flexibilité des chaînes macromoléculaires constituant le polymère procurant une grande élasticité [10-12].

Dans ce travail, le choix du diélectrique intégré dans l'actionneur s'appuie sur cette dernière propriété d'élasticité pour donner une grande amplitude de déformation lors de l'actionnement.

Nous avons choisi d'utiliser le polydiméthylsiloxane (PDMS) qui présente un conditionnement en solution permettant un dépôt par tournette, et une élasticité ajustable en fonction du taux de réticulation du polymère. Pour effectuer des formulations avec ce type de polymère, nous devons avoir une connaissance approfondie de ses propriétés physico-chimiques. Dans ce qui suit, nous présentons un résumé des principales caractéristiques de ce polymère.

1.2.1. STRUCTURE CHIMIQUE

Le PDMS est un polymère dont la formule chimique du motif de base est représentée Figure 2.6. Son unité de répétition possède une masse de 74 g.

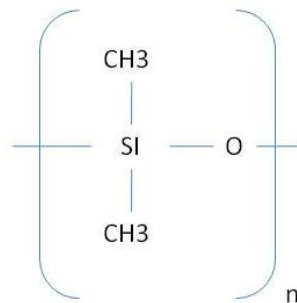


Figure 2.6. Structure chimique du PDMS (n : représente le nombre d'unités de répétition du monère diméthylsiloxane.

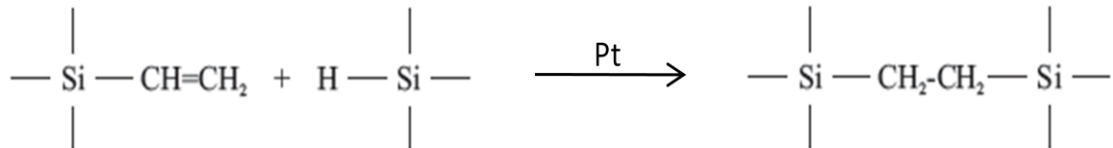
Le nombre d'unité de répétition (n) souvent interprété comme le degré de polymérisation de la chaîne, celui-ci peut varier d'une chaîne à une autre. C'est pour cela que la masse molaire du polymère dépend de la distribution des degrés de polymérisation des chaînes constituant le polymère. Cette distribution des tailles des chaînes influe non seulement sur l'élasticité du matériau mais aussi sur la viscosité du polymère en allant des huiles jusqu'aux gels et par conséquent sur les épaisseurs des films déposés. La section 1 du chapitre suivant donne La distribution des tailles des chaînes du PDMS Silgel 612 utilisé dans cette étude.

1.2.2. PROCEDE DE RETICULATION

La réticulation des silicones se forme à l'aide de liaisons chimiques covalentes, en pontant les sites réactifs des longues chaînes par d'autres molécules parfois sous l'effet d'un catalyseur. Nous pouvons distinguer deux types procédés de réticulation [12-14] :

- à froid (Room Temperature Vulcanisation : RTV),
- à chaud.

Le procédé de réticulation à chaud suit un mécanisme radicalaire nécessitant la présence de peroxydes organiques. La durée, et la température de l'étape de réticulation déterminent les caractéristiques mécaniques de l'élastomère. Dans notre étude, nous nous intéressons au procédé de réticulation à froid où ces élastomères sont formulés à partir d'huiles réactives de degré de polymérisation variable. Il est à noter que sous effet de l'élévation de la température la réticulation de ces élastomères peut être accélérée. Dans ce procédé de réticulation à température nécessite des chaînes portant des groupements réactifs et la présence d'un catalyseur. Ces PDMS se présentent soit en mono-composant soit en bi-composant. Pour le mono composant le catalyseur est souvent l'étain (Sn) et la réticulation est activée par l'humidité atmosphérique. Dans les systèmes bi-composants comme ceux utilisés dans cette étude, la réticulation est activée lors du mélange des deux composants. En présence du platine (Pt) dans le rôle de catalyseur la réticulation se produit par hydrosilylation : cette réaction d'addition nécessite une double liaison carbone carbone [12]:



La double liaison forme généralement les liaisons de terminaisons des chaînes de PDMS.

D'autres modes de réticulation peuvent existés, on peut citer :

- la réaction d'hydrogénésilane avec le silanol,
- la condensation des silanols avec des fonctions alcoxy.

Ces deux types de réactions nécessitent du sel d'étain comme catalyseur.

Après réticulation, les produits se présentent sous 3 formes physiques : élastomères compacts obtenus par la méthode hydrosilylation, mousses souples obtenues par la méthode hydrogénosilane et gels de consistance variable obtenus par la dernière méthode.

Dans notre étude, nous restons dans la catégorie de ces silicones bi-composant réticulables à froid car leur réticulation est plus facile à adapter à un procédé d'intégration comparée au gomme réticulable à chaud qui sont plus rigides. Nous utilisons des formulations commerciales listées dans le tableau ci-dessous. Des essais RMN ont été effectués sur le produit utilisé pour améliorer la compréhension des phénomènes impliqués dans le processus de réticulation. Le tableau 2.1 montre les PDMS commerciaux déjà utilisés ou susceptibles d'être utilisés dans un actionneur électrostatique. Le fait que ce matériau soit commercialisé en solution rend plus facile son dépôt, par tournette (spin-coating). C'est pour cela que nous avons dirigé nos travaux vers une ou des méthodes d'intégration du PDMS dans une technologie compatible avec les procédés classiques du silicium.

Composant	Nom commercial	Fabricant	Forme commerciale
PDMS	Sylgard 182 [15]	Dow Corning	Kit : composant A et B sous forme Liquide
PDMS	Elastosil 625 [16]	IMCD	Kit : composant A et B sous forme Liquide
PDMS	Silgel 612 [17]	IMCD	Kit : composant A et B sous forme Liquide

Tableau 2.1. Listing des élastomères susceptibles d'être intégrés.

2. PROCEDE D'INTEGRATION

Après cette description générale du PDMS, nous nous focaliserons sur les procédés d'intégration de ce type de matériau. Le PDMS a été choisi en fonction de la gamme d'épaisseur des couches que l'on pouvait déposer et des propriétés mécaniques : le module de Young essentiellement. Plusieurs producteurs de silicones se partagent le marché. Nous avons cité dans le tableau les plus présents sur le marché européen. Nous utilisons deux types de PDMS existant sur le marché, dont les caractéristiques sont similaires :

- le Sylgard 184 de Dow Corning,
- le Silgel 612 (kit de deux composants A et B) de IMCD France SAS.

Pour chacun de ces matériaux nous avons travaillé sur les autres paramètres du procédé pouvant influencer l'aspect de la couche structurée. Les paragraphes suivants présentent les résultats sur la photosensibilisation de ces polymères.

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'aspect final de la couche structurée. Nous avons identifié :

- le type de photo-initiateur,
- la technique de dépôt,
- les additifs pour l'amélioration des propriétés diélectriques de l'élastomère,
- la topographie sous-jacente,
- la qualité de l'adhésion,
- les traitements thermiques,
- les conditions de l'environnement de travail (température et humidité),
- les conditions de stockage...

Pour comprendre l'évolution de ces paramètres, il faut connaître les séquences de mise en œuvre. Le procédé de réalisation est le suivant :

- définition des proportions des composants du PDMS et du photo-initiateur,
- dépôt,
- insolation,
- recuit ($T^{\circ}\text{C} \approx 115^{\circ}\text{C}$),
- révélation ou développement.

Une description détaillée du matériau et des étapes de réalisation est nécessaire pour voir l'intérêt de chacune d'elles.

2.1. FORMULATION DU PDMS

Le PDMS et l'agent réticulant sont intimement mélangés dans les proportions 10:1 pour le Sylgard et 1:1 pour le Silgel 612. Il est à noter que ces proportions donnent après réticulations des modules de Young de 0.2 MPa et de 0.005 MPa, respectivement. La différence des modules d'élasticité est due à la différence de formulation des deux produits et non pas aux proportions des mélanges. Pour rendre ces PDMS sensibles aux longueurs d'ondes d'insolation situées dans l'ultra-violet, nous devons ajouter à nos solutions de pré-polymères un composant photo-actif (Photo Active Compound ou PAC) [18]. Il est à signaler qu'il est possible de formuler le PDMS avec plusieurs types PAC qui peuvent être répartis en deux classes :

- soit des PACs ajoutés pour obtenir des couches PDMS se comportant comme des résines négatives [19] ; dans ce cas le PAC a pour rôle d'amorcer la réticulation,
- soit des PACs ajoutés pour obtenir des couches PDMS se comportant comme des résines positives [20] ; dans ce cas le PAC a pour rôle de retarder la réticulation ce qui aura pour conséquence de rendre les zones insolées plus rapidement solubles dans le solvant utilisé comme développeur.

Dans notre cas, nous ne voulons pas modifier le processus de réticulation du PDMS, puisque nous voulons qu'après la structuration du motif, celui-ci soit peu modifié chimiquement pour conserver les propriétés mécaniques qui ont justifié le choix de ce matériau. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser des PACs conduisant à la réalisation d'un matériau se comportant comme une résine positive.

Deux PACs étaient candidats pour jouer ce rôle : l'Irgacure disponible en solution et la Benzophénone uniquement disponible sous forme de cristaux [18]. Nous avons remarqué que nos PDMS ne sont pas ou trop peu solubles dans l'Irgacure. Ceci a été mis en évidence par la non-homogénéité sur les plaquettes après un procédé complet de fabrication, c'est-à-dire après insolation et révélation.

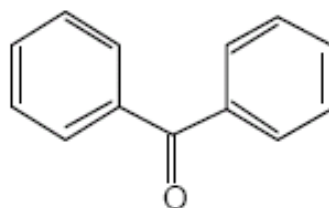


Figure 2.7. Structure chimique de la Benzophénone.

Dans le cas de la benzophénone dont la structure chimique est représentée par la figure 2.7, sa forme commerciale en cristaux nous oblige à les dissoudre soit en utilisant un solvant de la benzophénone et du PDMS, soit en faisant fondre ces cristaux par une cuisson au delà de sa température de fusion. C'est cette seconde méthode qui a été adoptée car l'utilisation de solvant a pour effet de créer une trop forte rugosité (de 2 à 6 μm pour des épaisseurs de couches de 18 μm). Dans cette étude, les meilleurs résultats sont obtenus pour des concentrations de 2% en benzophénone par rapport au poids du PDMS formulé (Sylgard 184 ou Silgel 612). Le mélange est placé dans une cloche à vide jusqu'à disparition des bulles d'air qui ont été incorporées lors du mélange.

2.2. LES ETAPES DE LA MISE EN ŒUVRE (HORS DEVELOPPEMENT)

Dans cette partie nous détaillerons les étapes du procédé de structuration du PDMS sans la dernière étape de développement qui donne la structuration finale de la couche. Cette dernière sera définie ultérieurement pour mettre en avant les résultats obtenus par ce procédé.

2.2.1. LE DEPOT

Nous avons retenu la méthode de dépôt de résine par tournette (figure 2.8.). Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre et ne nécessite que des investissements modérés (bas coût). De plus, c'est une technique de base de la microélectronique. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en trois phases :

- le dépôt de la solution,
 - la mise en rotation commençant par une phase d'accélération,
 - la rotation à vitesse constante qui permet l'éjection de l'excès du liquide déposé, la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme et le début d'évaporation des solvants les plus volatils.
- L'épaisseur du PDMS est ajustée par les deux paramètres suivants : l'accélération et la vitesse de rotation.

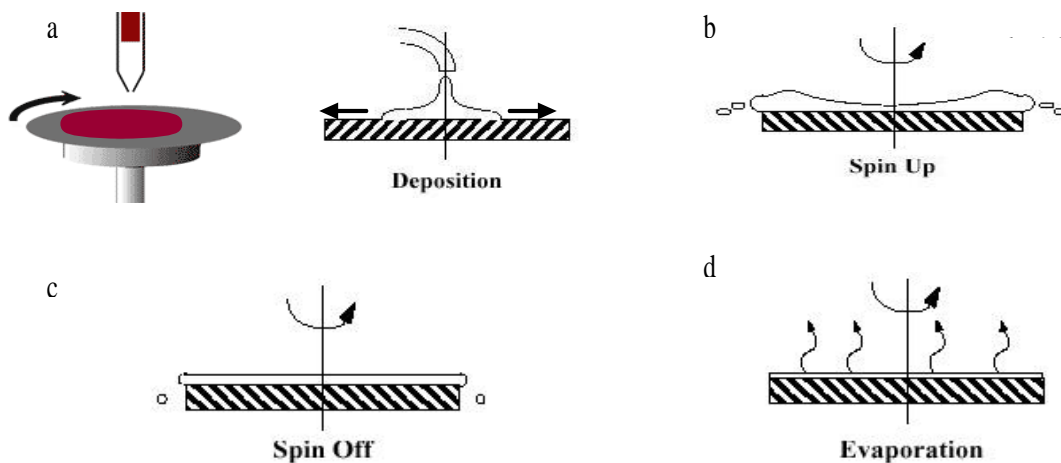


Figure 2.8. Etapes successives d'étalement d'un film par spin-coating.

Nous pouvons obtenir des films de PDMS avec des épaisseurs comprises entre 10 et 90 μm en dépôt pleine plaque. Par exemple, avec une vitesse de 3000 tr/min, l'épaisseur du dépôt obtenue est de 12 μm pour le Silgel 612 et de 15 μm pour le Sylgard 184. La figure 2.9 donne la courbe épaisseur du dépôt en fonction de la vitesse de rotation.

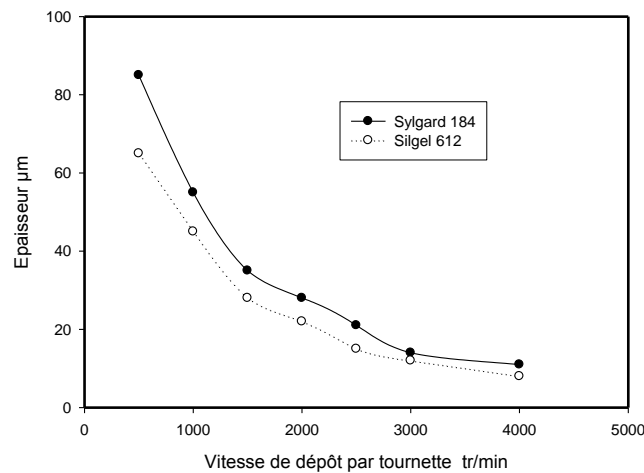


Figure 2.9. Courbes de l'épaisseur du dépôt du PDMS pour le Sylgard 184 et le Silgel 612 en fonction de la vitesse de rotation

La différence entre les résines classiques et nos solutions de pré-polymères de PDMS est que les premières contiennent jusqu'à 30% de solvant contrairement aux formulations de siloxanes que nous utilisons qui ne contiennent pas de solvant. Cette différence est importante, puisque, elle nous permet de s'affranchir de l'étape de cuisson avant l'insolation. Cette cuisson permet l'évaporation des solvants résiduels peu volatils encore contenus dans la couche. Opérer une cuisson de la couche aurait pour conséquence d'accélérer sa réticulation. L'effet du composant photo-actif (la benzophénone) serait également annihilé. En effet la benzophénone agit comme inhibiteur de réticulation suite à une activation par UV.

2.2.2. L'INSOLATION

L'insolation est l'étape qui permet de modifier toute ou partie de la « résine » au travers d'un masque. Celle-ci est considérée comme positive lorsque les parties insolées deviennent solubles dans le développeur et négatives dans le cas inverse. L'insolation se fait par une source UV, généralement une lampe à mercure, dont les différents pics d'émission se situent dans chacune des trois régions suivantes (G-line [$\lambda=436$ nm], H-line [$\lambda=405$ nm], I-line [$\lambda=365$ nm], Deep UV [$\lambda=248$ nm]). La pureté chromatique de la source de lumière peut être obtenue par des filtres qui permettent la sélection de certaines longueurs d'onde. Dans notre cas on utilise tout le spectre UV (250-450 nm) d'une lampe à vapeur de mercure dans un aligneur EVG 612 (75 mW/cm^2). Cela est justifié par le fait que le spectre d'absorption de la benzophénone est maximum dans le DUV (figure 2.10) [18].

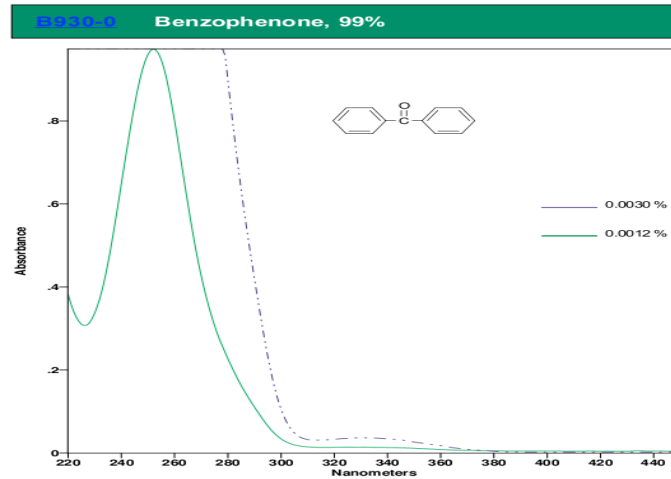


Figure 2.10. Courbe d'absorption de la benzophénone.

Lors d'insolation, dans les zones éclairées, la benzophénone réagit avec les groupements de réticulation du PDMS en bloquant cette dernière. Le premier paramètre important est la dose d'insolation correspondant au produit intensité de la source par le temps d'exposition. L'intensité est un paramètre machine généralement fixé.

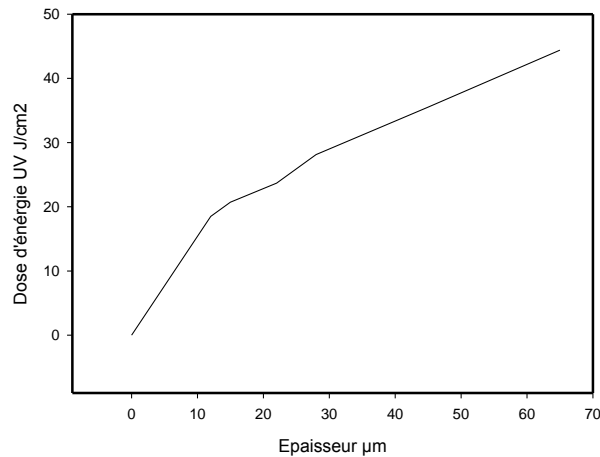


Figure 2.11. Variation des doses critiques d'insolation en fonction de l'épaisseur du film de PDMS pour le Silgel 612.

On a fait varier le paramètre temps pour le réglage du procédé. Le seuil de sensibilité (ou dose minimale) est déterminé comme la dose minimale permettant de développer une partie du motif, et la dose critique (ou dose maximale) comme la dose permettant le développement de la totalité de l'épaisseur de la résine. Ce dernier paramètre est donc dépendant de l'épaisseur déposée. La figure 2.11 représente la dose critique pour différentes épaisseurs de Silgel 612. Les résultats sont

identiques pour le Sylgard 184. Les courbes de dose critique sont similaires car les proportions en poids de la benzophénone sont identiques.

2.2.3. LE RECUIT

Après insolation, un recuit est effectué. Il a pour rôle de stimuler la réticulation du film. Comme mentionné précédemment, ces PDMS appartiennent à la famille des siloxanes RTV donc réticulables à froid (température ambiante). Cependant une augmentation de température agira comme un accélérateur du processus de réticulation par agitation thermique. Dans les parties non-insolées la réticulation est accélérée. Dans les parties insolées, cette réticulation est retardée par la benzophénone activée lors de l'insolation. La meilleure sélectivité entre les parties insolées et non-insolées sera obtenu à l'expiration de ce temps de retard. L'optimum a été trouvé pour 150°C et 30s. Au delà de ce temps, la sélectivité disparaît progressivement car la réticulation devient effective dans toutes les parties, insolées et non-insolées. En deçà de ce temps, la réticulation des parties non-insolées n'est pas suffisante pour avoir une sélectivité lors du développement.

2.3. DEVELOPPEMENT

La qualité des motifs est également liée à l'étape de développement. Cette dernière dépend de plusieurs paramètres :

- la température de développement,
- le temps de développement,
- le volume à développer,
- le fluage de la résine (à limiter),
- ...

Il est à noter que la non-optimisation de ces paramètres engendre des artefacts (voir figures ci-dessous) lors de la réalisation des motifs.

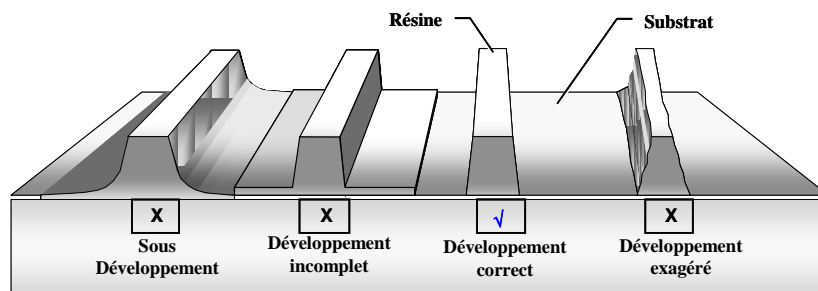


Figure 2.12. Problèmes éventuels causés par l'étape de développement.

Avant l'optimisation de ces paramètres, un point important s'est posé : quel est le solvant le mieux adapté à la dissolution des parties insolées et suffisamment sélectif vis-à-vis des parties non-insolées ?

Un bon solvant pour un polymère donné est déterminé par sa capacité à produire son gonflement. Celui est déterminable en thermodynamique des polymères en solution par le calcul de l'énergie de Gibbs ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

avec ΔH_m l'enthalpie de mélange, T la température et ΔS_m l'entropie de mélange.

La valeur de l'entropie de mélange est déterminée par les conformations des chaînes macromoléculaires du polymère. On pourra la considérer comme constante dans notre cas et en première approximation.

L'énergie de Gibbs devra être négative pour favoriser le mélange et donc avoir un bon solvant. Un gonflement maximal est obtenu pour une valeur de l'enthalpie de mélange ΔH_m proche de zéro. L'enthalpie de mélange est défini par la relation suivante :

$$\Delta H_m = V_m(\delta_p - \delta_s)^2 \varphi_1 \varphi_2$$

avec V_m , le volume du mélange, δ_p et δ_s respectivement les paramètres de solubilités du polymère et du solvant, φ_p et φ_s les fractions molaires du polymère et du solvant.

Elle s'approchera de zéro quand les paramètres de solubilité du solvant et du polymère sont proches. A partir des équations de Hildebrand-Scatchard [21] on peut déterminer la valeur du paramètre de solubilité du PDMS qui est égal à $\delta_p = 7.3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. Une étude expérimentale de Lee et al [21] sur le gonflement du PDMS dans différents solvants a donné les résultats présentés dans la figure 2.13.

Dans cette figure, le paramètre S en ordonnée ne représente pas l'entropie de mélange ΔS_m mais le gonflement mesuré expérimentalement avec $S = D/D_0$, où D est la longueur du PDMS dans le solvant et D_0 est la longueur du PDMS sec. La ligne verticale hachurée représente la valeur du paramètre de solubilité calculé du PDMS. Ces travaux nous permettent de choisir un ensemble de solvant ayant la propriété d'être de bon solvant pour le PDMS. Lors de nos tests de développement, nous avons vérifié que les solvants numérotés de 1 à 6 gonflent bien le PDMS mais ils ne donnent pas de sélectivité entre les parties insolées et non-insolées.

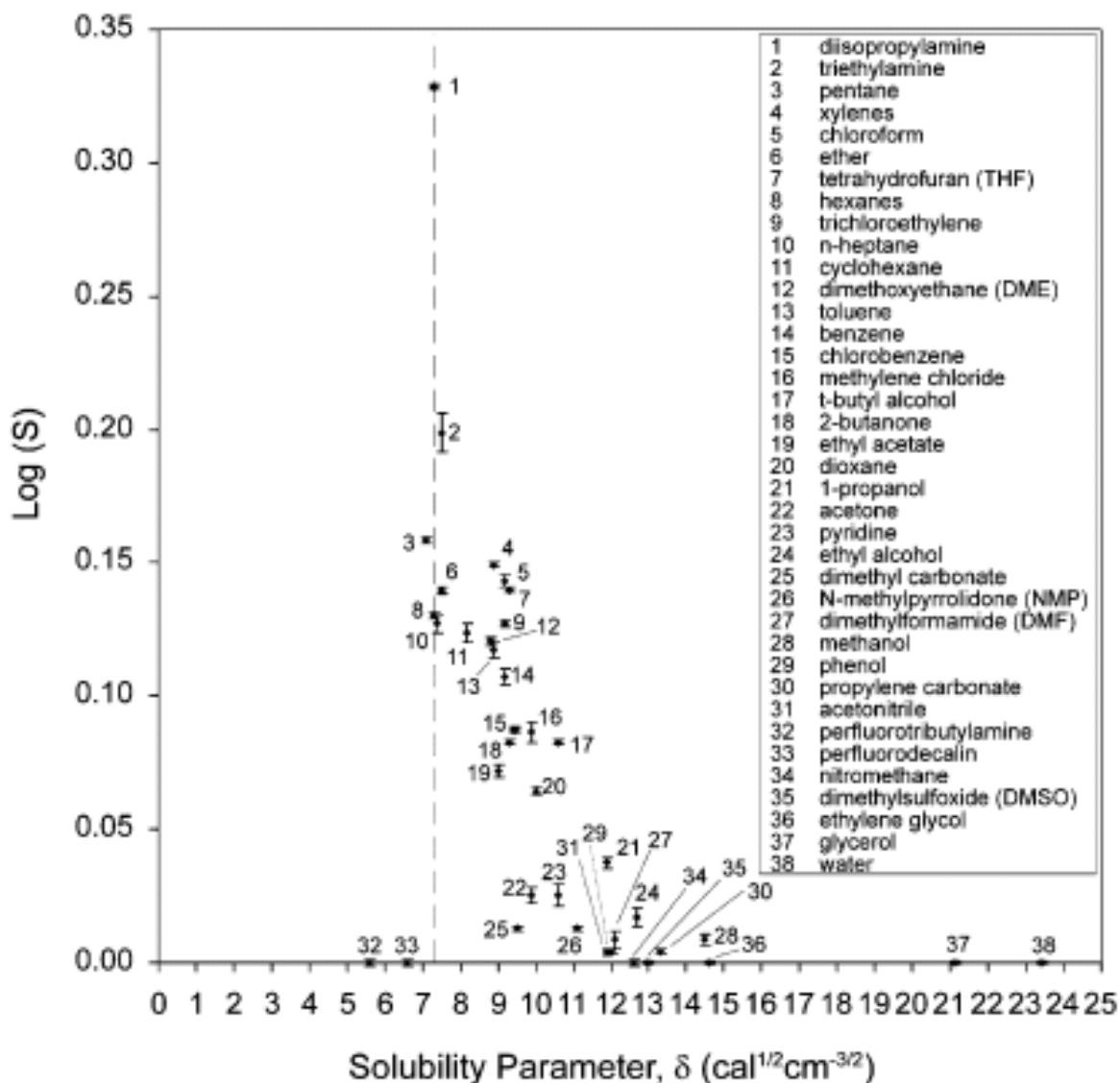


Figure 2.13. Gonflement du PDMS en fonction des paramètres de solubilité des différents solvants.

Dans les 32 solvants potentiels restants, nous avons choisi de les tester, relativement à la sélectivité entre parties insolées et non-insolées, uniquement ceux qui permettent un gonflement intermédiaires. Les numéros 7 (Tétrahydrofurane ou THF) et 13 (Toluène) ont été finalement retenus. Leurs structures chimiques sont illustrées dans la figure 2.14.

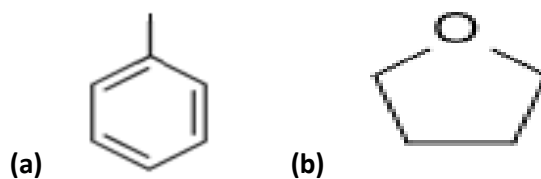


Figure 2.14. Structure chimique du toluène (a) et du THF (b).

2.3.1. RESULTATS OBTENUS AVEC LE TOLUENE COMME REVELATEUR

Dans le cas du sylgard 184, les essais de développement par toluène (dissolution durant 30 secondes) d'une couche de 15 µm (formulation et procédé décrit ci-dessus) ont montré une possibilité de structuration sur une plaque de silicium. Cependant, la résolution des motifs reste très faible puisque nous ne pouvons pas ouvrir des canaux en dessous de 100 µm de large (figure 2.15.).

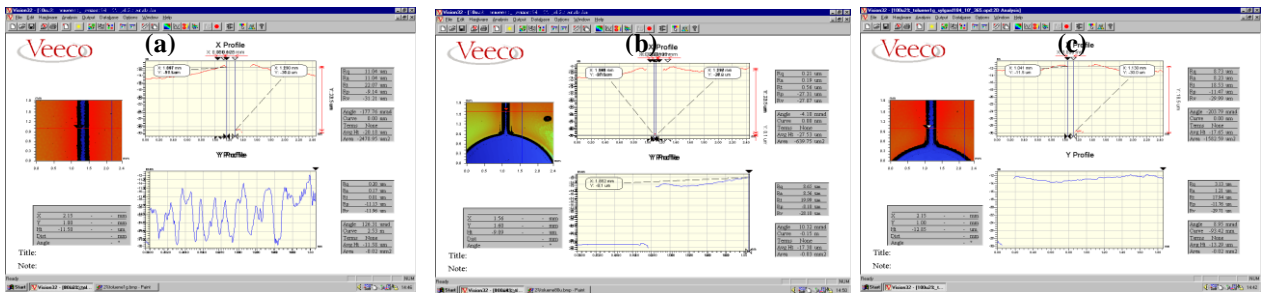


Figure 2.15. Images par interférométrie optique sur des canaux de différentes largeurs : (a) canal de 100 µm, (b) 200 µm et (c) 500µm.

Par ailleurs, nous observons aussi un profil en « casquette » de 5 µm de large aux bords des motifs (partie non visible en interférométrie optique et apparaissant donc en noir sur les images). Ce profil est sûrement dû aux caractéristiques mécaniques du PDMS. Les élastomères d'une manière générale possèdent un module de Young compris entre quelques kilo Pa et un méga Pa alors que celui des résine de photolithographie est plutôt dans la gamme des giga Pa permettant d'obtenir des profils droits en bord de motif. L'hypothèse d'un fluage du PDMS en bord de motif est raisonnable pour expliquer un profil arrondi et non-droit en bord de ligne. Il est à signaler qu'une cuisson à 100°C après le développement est nécessaire pour évaporer le solvant restant dans le film PDMS.

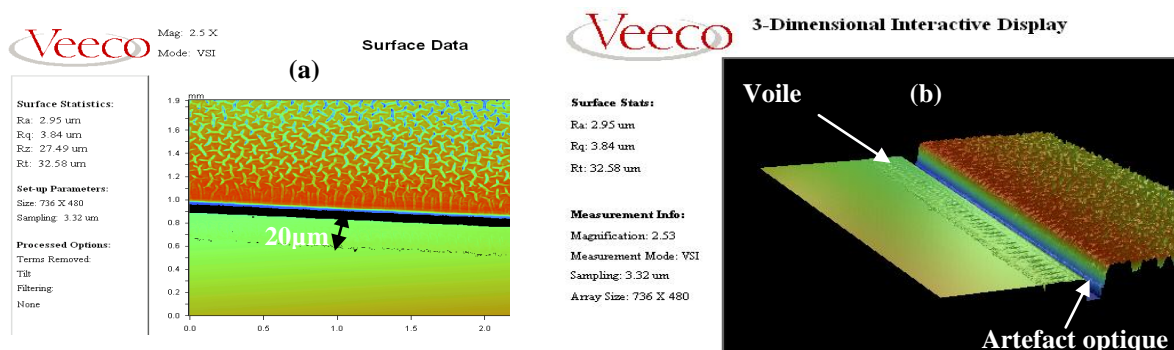


Figure 2.16. Images par interférométrie optique sur un motif de Silgel 612 (a) vu de dessus (b) image en 3 dimensions.

Dans le cas du Silgel 612, la figure 2.16 montre des images obtenues par interférométrie optique avec des motifs similaires, suivant le même procédé mais sur une couche de 12 μm d'épaisseur. Nous constatons une rugosité importante dans les parties non-insolées que nous avons mesurés dans la gamme des 6 μm .

De l'observation des motifs après développement, nous pouvons remarquer :

- le même profil « casquette » vue en interférométrie comme un relief en creux de 5 μm de largeur,
- un voile aux bords du motif présent sur 20 μm en largeur et situé dans la zone insolée. Ceci est attribué la faible tenue mécanique du Silgel (module de Young encore plus faible : 0.005 Mpa) par comparaison avec le Sylgard 184. Ce voile limite la résolution du procédé.
- Une rugosité importante en surface supérieure à 4 μm pour des épaisseurs de 12 μm de Silgel 612

Ces inconvénients nous ont amenés à abandonner le développement avec le toluène.

2.3.2. RESULTATS OBTENUS EN DEVELOPPANT AVEC DU THF

Pour un film de 12 μm d'épaisseurs de Silgel 612, nous n'avons pas pu développer des motifs à cause d'un décollement très rapide du film du PDMS du substrat. La grande capacité du THF à solubiliser les chaînes macromoléculaires non-réticulées favorise le décollement du PDMS. Pour le Sylgard 184, nous avons réussi à obtenir la sélectivité entre la partie insolée et non-insolée (figure 2.17 Et 2.18). Néanmoins, le THF reste très agressif vis à vis de notre procédé dans la mesure où nous observons un décollement au delà de 15 secondes de dissolution.

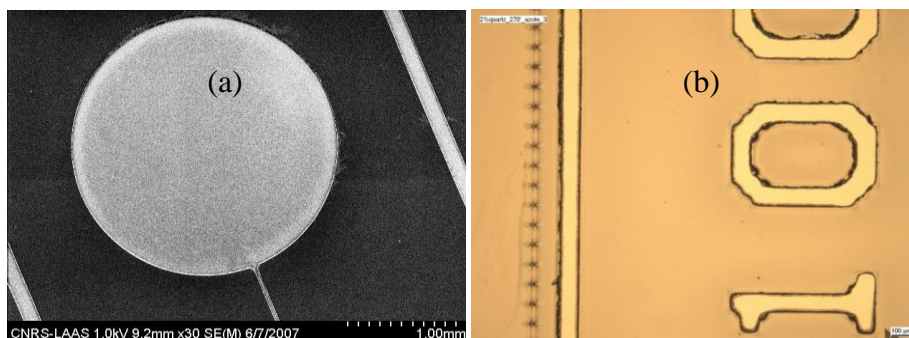


Figure 2.17. (a) Image MEB et (b) image en microscope optique d'un motif de Sylgard 184 développé avec du THF. Le canal est de 100 μm de large.

Une optimisation du temps de développement (10 secondes de dissolution) et un rinçage rapide à l'eau désionisée (EDI) nous a permis cependant d'ouvrir des canaux inférieurs à 40 μm de largeur (figure 2.18).

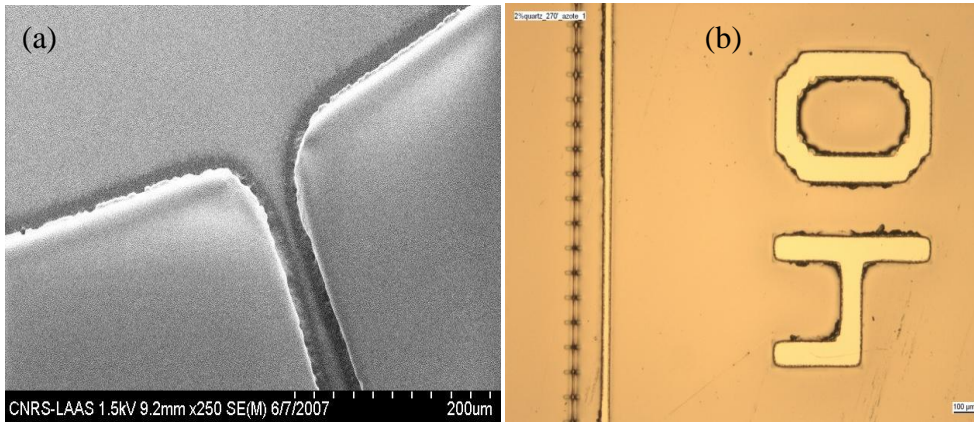


Figure 2.18. (a) Image MEB et (b) image en microscopie optique d'un motif de Sylgard 184 développé avec du THF Le canal est 40 μm de large.

2.4. DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE ALTERNATIF BICOUCHE

Pour s'affranchir du problème du voile, nous avons développé une méthode alternative inspirée du procédé Lift-off (figure 2.19 : étape 1 et 2). Pour cela, nous avons tout d'abord réalisé un moule ou master qui présente en creux les structures que l'on désire obtenir au final. Ce master est réalisé en résine AZ 4562 par un procédé de photolithographie classique avec une épaisseur de 20 μm .

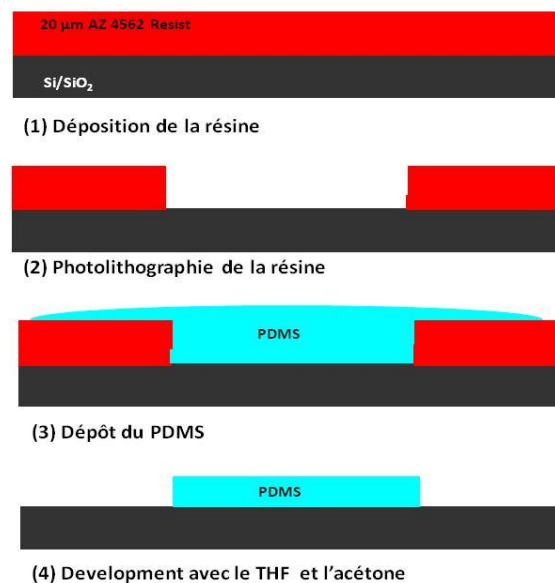


Figure 2.19. Représentation schématique du procédé type lift-off pour créer des motifs en Silgel 612.

Après la réalisation du master, nous déposons le PDMS en pleine plaque (étape (3)) et nous exposons aux UV uniquement les parties à libérer (c'est-à-dire les parties recouvrant le master). Lors du développement, nous utilisons du THF comme développeur. Suit l'étape de rinçage à l'acétone pour dissoudre et enlever la couche de résine initiale (étape (4)). Il est à noter qu'après intégration du PDMS, une cuisson à 100° permettra d'évaporer le solvant résiduel du Silgel 612.

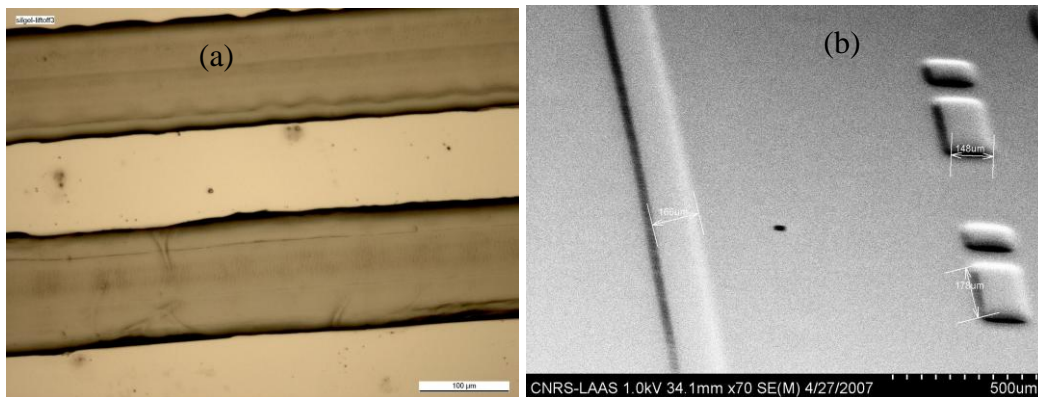


Figure 2.20. Photo en microscopie optique (a) et image MEB (b) de motif de Silgel 612 obtenus par le procédé de type Lift-off.

Ces résultats restent très importants puisque nous réussissons ainsi à lithographier des motifs en Silgel 612 en conservant un module d'Young faible qui est de l'ordre de 0.005 Mpa.

Ayant trouvé un procédé de structuration du Sylgard 184 et du Silgel 612 similaire à une étape de photolithographie sur des substrats à base de silicium (Si, SiO₂, Si₃N₄), est ce que ce procédé reste compatible sur d'autres matériaux qui constitueront une des électrodes du dispositif final ?. Dans ce qui suit nous présenterons les différentes électrodes testées (Au, Polymère conducteur, SU8-silver...)

2.5. CHOIX DE L'ELECTRODE

Les matériaux ayant pour propriétés d'être électriquement conducteurs et mécaniquement compliant (souples) sont utilisés dans un large champ d'application. C'est ce type de matériaux que nous utiliserons pour réaliser les électrodes des actionneurs électro actifs élastomères.

Le choix des matériaux et la fabrication des électrodes pour les dispositifs à base de polymères électro actifs est un domaine très actif de recherche. La qualité des électrodes est évidemment une des clés nécessaires au bon fonctionnement de cette technologie. En effet, si les électrodes sont trop rigides, les déformations pour une tension d'actionnement donnée diminueront. Et le dispositif sera de fait moins performant.

Il existe trois classes d'électrode :

- les composites conducteurs,
- les fines couches métalliques, généralement obtenus par dépôt PVD (Physical vapor Deposition) sur l'élastomère,
- les polymères conducteurs.

Pour se faire, nous avons sélectionné un matériau de chaque classe.

2.5.1. COMPOSITES CONDUCTEURS

Il s'agit généralement de particules métalliques dispersées dans une matrice polymère. Ceux sont des dernières qui lui confèrent une bonne conductivité électrique [22]. Les graisses de carbone et les poudres de graphite sont très souvent utilisées dans les élastomères électro actifs car leur déformation en épaisseur peuvent aller jusqu'à 30% [4]. L'avantage des composites est qu'ils sont, en général, plus hydrophobes que les couches métalliques. Ils sont de fait plus compatibles avec le PDMS naturellement hydrophobe. Cependant, ces composites ne peuvent pas être intégré dans un enchaînement technologique de type micro-système. Nous avons effectué des tests avec un composite à base de résine photosensible, la SU-8 Silver. Ce composite est commercialisé par Gersteltec Sàrl. Il est composé d'une résine négative SU-8 très couramment utilisé en micro-fuidique et chargé avec des nanoparticules d'argent ce qui lui confère des propriétés conductrices (10^3 S/m). Les particules d'argent sont, en moyenne, de l'ordre du nanomètre mais elles se regroupent en agrégats de $1,5 \mu\text{m}$ [23] [24].

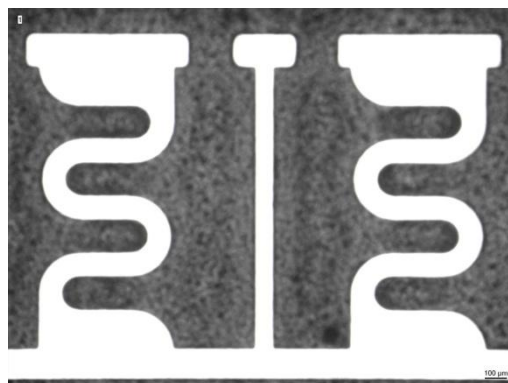


Figure 2.21. Structuration d'une couche SU-8 de $32 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur une plaque de Silicium

La résine SU-8 Silver (GCM 3060) a une consistance très visqueuse. Cette caractéristique est un inconvénient majeur puisqu'elle ne nous permet pas d'obtenir des couches conductrices fines

(inférieures au micron). L'épaisseur la plus fine obtenue est de 32 μm (figure 2.21) pour des vitesses de rotation de 4000 tr/m. Des tests de dilution dans le PGMEA (propylène glycol méthyl ether acetate), solvant de la SU-8 standard, ont permis de diminuer l'épaisseur de la couche déposée. Pour une dilution 2:1 (deux parts en poids du solvant pour une part en poids de la résine) et une vitesse de rotation de 4000 tr/min nous avons pu descendre jusqu'à un micron. Cette épaisseur reste d'un point de vue mécanique encore trop importante. Parallèlement à ce problème, la dilution entraîne une dispersion des agrégats d'Ag et le seuil de percolation assurant la conductivité électrique n'est plus atteint. La couche perd sa conductivité. Un problème similaire de perte de photosensibilité est causé par la dilution croissante.

2.5.2. ÉLECTRODES METALLIQUES EN OR (AU)

La réalisation d'électrodes métalliques est intéressante du fait de la conductivité. Même si mécaniquement la rigidité des métaux peut être importante (plusieurs dizaines de GPa, les plus petites étant le Césium 1,7 GPa, le lithium 4,9 GPa), la capacité à pouvoir réaliser des couches fines continues permettra d'obtenir une grande souplesse, caractéristique primordiale pour notre dispositif.

Métaux	In	Mg	Au	AL	Ag	Ti	Cu	Pt	Cr	Mo
Module d'Young (GPa)	11	45	77	69	83	114	124	168	289	329

Tableau 2.2. Modules d'Young pour les métaux en salle blanche

L'or est un candidat potentiel car il est ductile et peut être obtenu en couches minces. Il est possible d'obtenir une couche continue dès quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.

Ce matériau, qui est un excellent conducteur électrique, est connu en technologie silicium. Il est facile de réaliser l'électrode inférieure par lift-off. Le même procédé peut être envisagé pour la réalisation de l'électrode supérieure sur le PDMS.

L'intégration du PDMS au dessus de l'or nécessite d'augmenter l'affinité entre le PDMS et la surface métallique. Le caractère hydrophobe du PDMS et hydrophile de l'or n'est pas une configuration idéale propre à favoriser l'accroche des deux matériaux. C'est pourquoi une étape de modification des propriétés de surface est nécessaire. Cet objectif peut être atteint soit en modifiant les propriétés physico-chimique de la surface (greffage de fonction apolaire par exemple) soit en modifiant la topographie afin de créer un ancrage mécanique. Les principaux traitements de surface sont les suivants :

- Le traitement mécanique (sablage, grenailage, polissage) qui modifie la rugosité et prépare ainsi les surfaces. Ces traitements augmentent l'adhérence entre les matériaux à assembler par augmentation de la surface de contact. Ils créent des anfractuosités qui sont autant de points d'ancrage pour favoriser l'adhésion. Cette méthode n'est pas judicieuse dans notre cas car difficilement contrôlable et peu compatible dans un enchaînement technologique.
- Les traitements physiques par bombardement d'ions. Ces méthodes sont souvent utilisées pour effectuer un décapage de surface et sont souvent utilisées sur les surfaces polymères pour les rendre hydrophiles. Cependant dans notre cas l'or est déjà hydrophile et on cherche à le rendre hydrophobe.
- Les traitements chimiques. Une fonctionnalisation de la surface nous semble une meilleure solution pour la rendre hydrophobe [25]. De plus c'est une méthode douce, s'effectuant à froid et sélective dans certain cas. Pour cela, nous avons utilisé des molécules d'alcanethiols qui possèdent des groupements fonctionnalisés soufre (S) compatibles avec plusieurs métaux (Au, Cr, Al,...) et d'un groupement alcane hydrophobe. Nous avons choisi d'utiliser du 1-octadecanethiol de chez Sigma-Aldrich [26]. La dissolution des cristaux de thiols s'opère sous ultrasons dans une solution d'éthanol (les proportions utilisées sont les suivantes : 14.3 mg de 1-octadecanethiol pour 50 ml d'éthanol durant 6 heures). Le tableau 2.3 montre les différentes mesures d'angles de contact de l'eau désionisée (EDI) sur différentes surfaces. Plus l'angle de contact est grand plus la surface est hydrophobe. L'or possède une surface naturellement hydrophile ayant un angle de contact compris entre 15 et 30°. L'or une fois fonctionnalisé avec les thiols présente des angles de contact proche de celui du PDMS.

Surface type	Angle de contact de l'EDI
Si	105°
PDMS	98-111°
Au	15-30°
Au fonctionnalisé par le 1-octadecanethiol	106°
Cr	68°
Cr fonctionnalisé par le 1-octadecanethiol	95°

Tableau 2.3. Les angles de contact de l'EDI pour différentes surface avant et après la fonctionnalisation.

La figure 2.22 illustre un coin de motif en Silgel 612 réalisé suivant le procédé décrit précédemment sur une surface d'or sans fonctionnalisation (Fig. 20-a) et après fonctionnalisation (20-b). Le

décollement du Silgel 612 est perceptible sur la figure de gauche alors que le motif sur la figure de droite est plus conforme à la forme souhaitée.

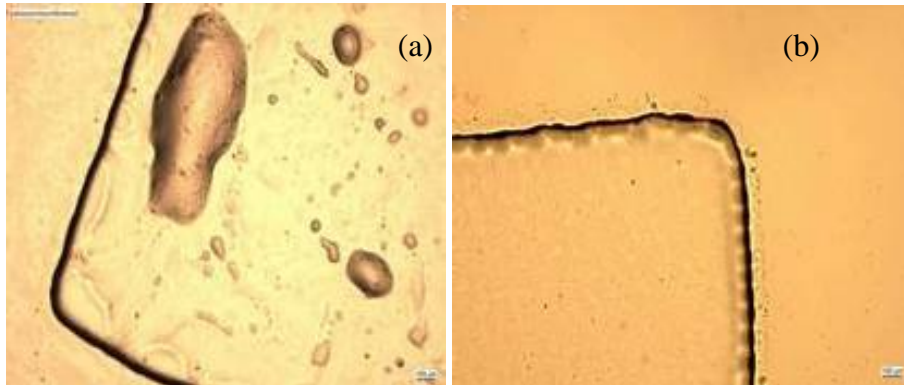


Figure 2.22. (a) décollage du Silgel 612 sur une surface d'or non-fonctionnalisée.(b) adhésion du Silgel 612 sur une surface d'or fonctionnalisée

Étant donné que nous cherchons, dans un premier temps, à obtenir des actionneurs de type pistons, avec des électrodes inférieures fixes, dans ce qui suit nous adopterons ce type de traitement qui améliore l'adhésion pour la réalisation des électrodes inférieures dans nos dispositifs.

L'intégration de l'or comme électrode supérieure est faite par le procédé de lift-off dont les étapes sont décrites dans la figure 2.23 :

- protection des zones sans contact électrique (lithographie),
- dépôt d'une fine couche d'or : nous avons choisi des épaisseurs de l'ordre de 100 nm. En effet, des simulations mécaniques utilisant le logiciel COMSOL ont montré l'importance d'avoir des électrodes possédant une souplesse suffisante pour permettre une contraction significative,
- rinçage à l'acétone permettant de définir les électrodes supérieures et les zones de contacts.

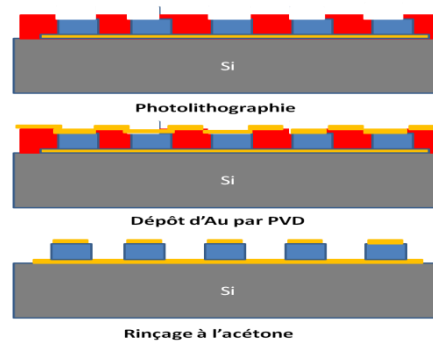


Figure 2.23. Procédé d'intégration de l'électrode d'or supérieur.

Nous observons cependant des microfissures à la surface de nos électrodes comme le montre les photos au MEB représentées dans la figure 2.24.

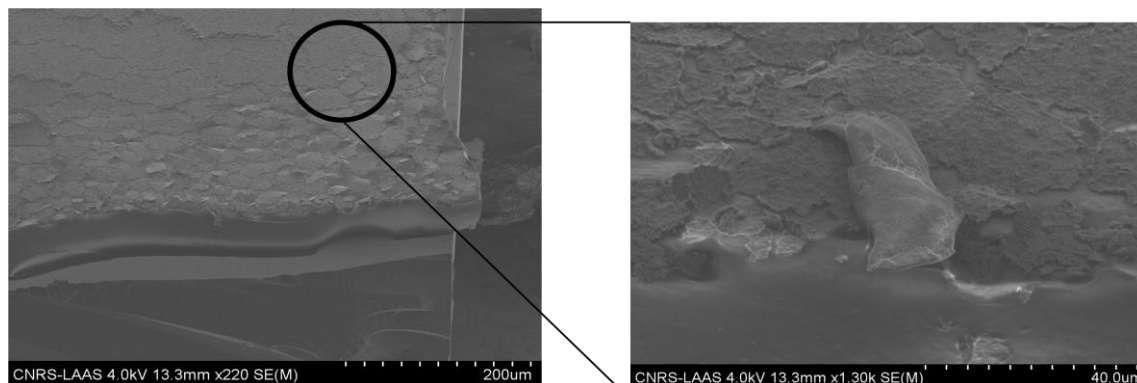


Figure 2.24. Photos MEB de l'électrode supérieure en Au.

Même si des microfissures apparaissent clairement sur l'électrode supérieure, nous avons pu vérifier expérimentalement que la continuité électrique était assurée sur la totalité de sa surface.

2.5.3. ELECTRODES POLYMERES

Une autre classe de matériaux est intéressante pour la réalisation de notre dispositif. Ceux sont les polymères conducteurs. Ils présentent l'avantage d'être souples, conducteurs et peuvent s'intégrer dans un procédé basse température. Notre choix s'est porté sur les polymères conducteurs à base de PEDOT dont les caractéristiques sont reportées sur le tableau ci-dessous. Ce travail a été effectué au le laboratoire TiMMeL (Tiny Machine and Mechanics Lab) en collaboration avec le Professeur Wen-Pin SHIH à l'Université Nationale de Taïwan (NTU)).

Type de polymères et conductivité	Composition	Aspect	Nom commercial et fournisseur
PEDOT 30 S/cm [27]	monomères en solution : 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) et additifs pour la polymérisation	Solution jaunâtre	CLEVIOS™ M V2 – HC Starck
PEDOT :PSS 200 S/cm [28]	Dispersion de deux polymères en solution : Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)	Solution Bleu	CLEVIOS™ P HC V4 – HC Starck

Tableau 2.4. Descriptions générales des polymères conducteurs utilisées pour les électrodes supérieures : composition et conductivité.

Le procédé de dépôts des électrodes est le suivant :

- traitement en plasma O₂ des surfaces de PDMS,
- dépôts par tournette des polymères conducteurs,
- recuit.

Les couches de PEDOT et PEDOT/PSS sont obtenues après un traitement thermique à 100°C pendant 20 minutes. Dans le cas du PEDOT, ce recuit induit la polymérisation des monomères et l'évaporation du solvant. Pour le PEDOT/PSS il n'a pour rôle que l'évaporation du solvant puisque le matériau est déjà polymérisé. Le premier travail a consisté à déterminer le bon procédé pour l'obtention d'une couche homogène sur le Sylgard 184 et le Silgel 612. L'adhérence du PEDOT ou du PEDOT/PSS n'est pas naturelle sur les poly diméthyl siloxanes à cause de la différence d'hydrophobicité. Une étape de création de radicaux libres sur la surface est nécessaire. Nous effectuerons donc un décapage par plasma oxygène systématiquement (Puissance = 55W, t=30s).

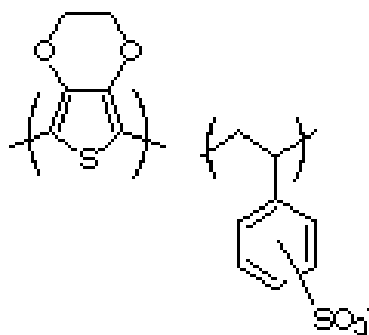


Figure 2.25. Structure chimique de l'unité de répétition du PEDOT poly(3,4-ethylenedioxythiophène) et du PSS poly(styrenesulfonate)

Nous avons observé une formation d'agrégats uniquement pour le PEDOT, que cela soit sur du Sylgard 184 ou du Silgel612. Une augmentation de la vitesse de centrifugation permet d'obtenir une meilleure homogénéité des couches déposées et d'éviter la formation de gros agrégats. La figure 2.26 illustre ce phénomène.

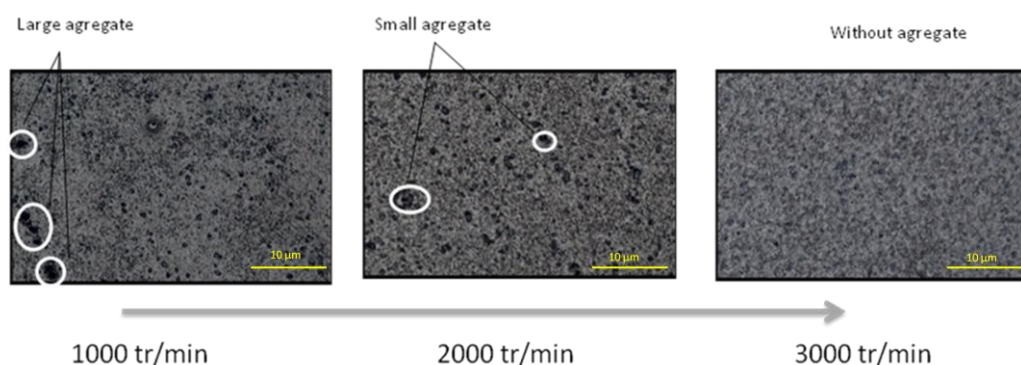


Figure 2.26. Évolution de la taille des agrégats avec la vitesse de rotation lors du dépôt par tournette.

L'origine de ce phénomène peut être relié au fait que la polymérisation du PEDOT ne se fait qu'après le dépôt contrairement au PEDOT/PSS qui est déjà polymérisé.

Nous choisirons systématiquement d'effectuer les dépôts avec la plus grande vitesse de rotation également pour l'obtention d'une électrode plus fine (2 μm dans le cas du PEDOT et 0,2 μm dans le cas du PEDOT/PSS).

De même, nous avons observé des plissements uniquement lors des dépôts de PEDOT ou de PEDOT/PSS sur Silgel 612. La figure 2.27 illustre l'aspect des couches déposées (ici le PEDOT/PSS) sur les deux PDMS employés.

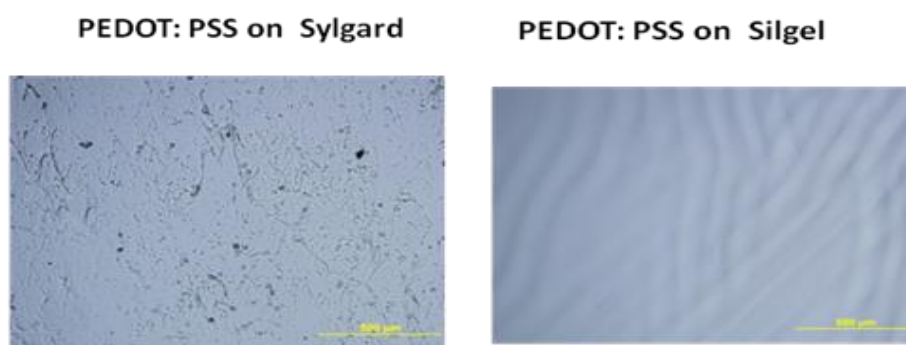


Figure 2.27. Aspect du PEDOT :PSS sur (a) le sylgard 184 et (b) le Silgel 612.

Pour un dépôt de PEDOT sur le Silgel 612, on peut observer des zones avec des plissements (Figure 2.28 à gauche). Elles sont typiquement significatives de contraintes mécaniques dans la couche. Certaines zones sont mécaniquement relaxées et plates (Figure 2.28 au milieu), d'autres ont été contraintes jusqu'à atteindre la valeur de rupture (Figure 2.28 à droite).

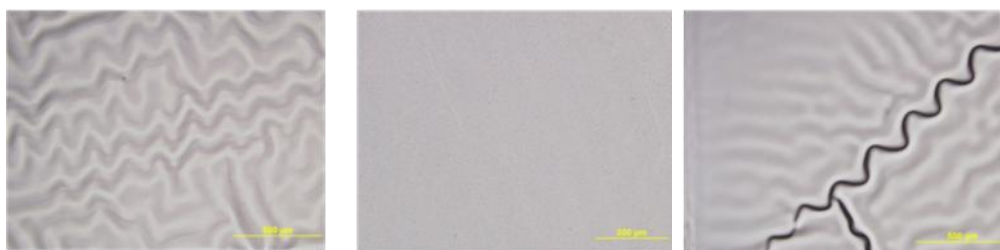


Figure 2.28. Aspect du PEDOT sur Silgel 612.

Le même type de plissements est observable avec le PEDOT/PSS (figure 2.27, image de droite). Nous avons remarqué que les craquelures et plissements observés sont en fait préexistants au dépôt de l'électrode et sont créés suite au traitement par plasma oxygène.

Ceci nous a amené à travailler sur les paramètres du procédé plasma et notamment sur le paramètre puissance. Par la mesure de l'angle de contact, nous avons constaté un écart entre le Sylgard 184 et le Silgel 612 pour les conditions initiales (55 W, 30 s) que nous supposons être à l'origine de la

différence de comportement vis-à-vis des plissements. Une augmentation de la puissance du réacteur permet d'obtenir des valeurs d'angles de contact identiques pour les deux catégories de PEDOT (Figure 2.29). Par ailleurs nous avons constaté que cela permet de faire disparaître les contraintes dans la couche et d'éviter le phénomène de plissements et de craquelures précédemment observés. Ce comportement a été constaté dès que la puissance du plasma dépasse 80 W, toujours pour des durée de traitement de 30 s.

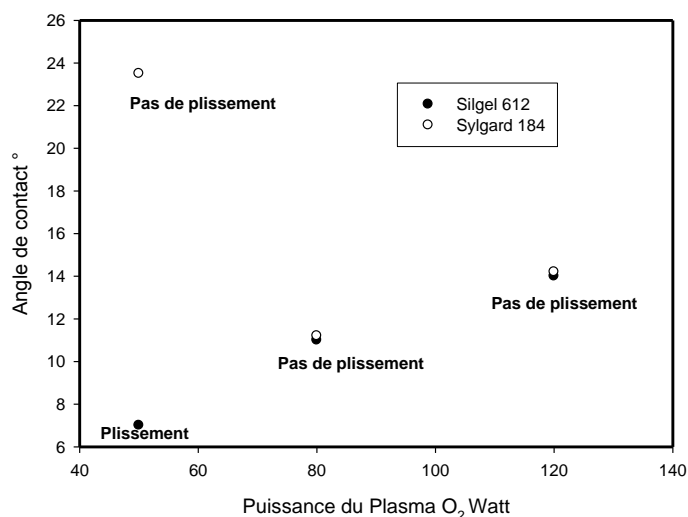


Figure 2.29. Mesure d'angle de contact en fonction de la puissance dans le réacteur.

Des expériences de mesures électriques ont été menées afin de vérifier le caractère conducteur des électrodes (Tableau 2.5). Les valeurs sont conformes aux données du fabricant confirmant la non-dégradation des propriétés dans notre procédé de fabrication.

Polymère conducteur	PEDOT [27]	PEDOT/PSS [29]	Type de bicouche	PEDOT /Sylgard 184	PEDOT/PSS /Sylgard 184	PEDOT /Silgel 612	PEDOT/PSS /Silgel 612
Résistivité	$2 \cdot 10^{-2}$ Ohm/cm ²	$3,6 \cdot 10^{-3}$ Ohm/cm ²	Résistivité en M ohm/carré	1,2-1,3	0,06 -0,09	19-50	5-10

Tableau 2.5. Mesure de résistivité des électrodes en fin de fabrication des structures.

Le PEDOT/PSS reste, conformément aux valeurs nominales, plus conducteur que le PEDOT. La figure 2.30 montre les premiers essais d'intégration du PEDOT/PSS comme électrode supérieure sur le Silgel 612. Nous pouvons remarquer des cassures au niveau des passages de marche entre l'électrode de

prise de contact et l'électrode supérieure. Nous n'avons pas eu le temps d'aborder complètement ce développement.

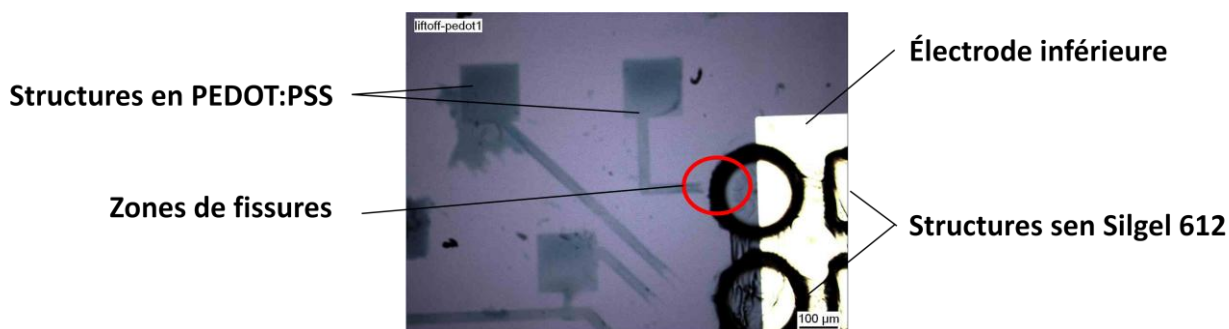


Figure 2.30. Essai de structuration de PEDOT:PSS comme électrode supérieure.

L'optimisation de ce procédé permettra de remplacer l'électrode d'or supérieure par une électrode nettement plus souple pour diminuer les contraintes induites par le dépôt d'or et en même temps permettre une plus grande déformation lors de l'actionnement.

2.6. AMELIORATION DE PROPRIETES DIELECTRIQUES

Une autre manière d'améliorer les performances de cet actionneur est de modifier la permittivité du PDMS puisque la force exercée est proportionnelle à la constante diélectrique. Ceci peut se faire en chargeant l'élastomère de particules ayant une permittivité supérieure à celle du PDMS ($\epsilon_r=2,7$).

Nous avons testé trois types de céramiques dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

Type de céramique	TiO ₃ Ba Sigma Aldrich [30]	TiO ₃ Ba synthétisé par le laboratoire CIRIMAT [31]	Le titanate de calcium cuivre : CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ synthétisé par le laboratoire CIRIMAT [31]
Constante diélectriques	150	500 à 3000	200 à 3500
Taille des nanoparticules	<100nm	<150nm	<300nm

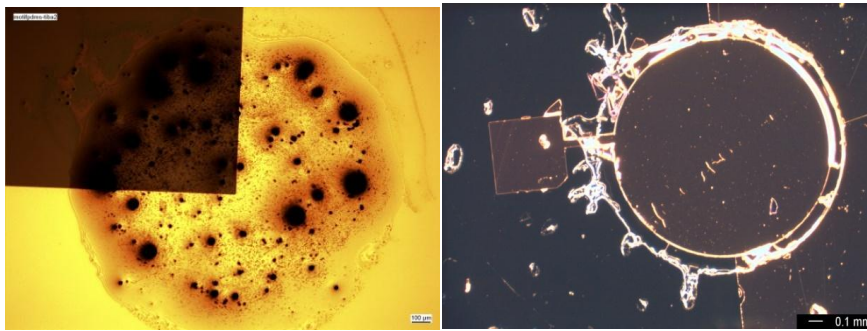
Tableau 2.6. Propriétés et caractéristiques de nanoparticules céramiques formulées dans le PDMS.

Il est à noter que la constante diélectrique de la céramique dépend non seulement de la méthode de synthèse mais également de la taille des particules finales. Nous avons ajouté ces nanoparticules dès le début du procédé, c'est-à-dire lors de la formulation avec le composant photo actif (la

benzophénone), en aidant la formation du mélange par ultrasons. Nous avons constaté une rugosité des couches déposées. Cette rugosité est consécutive à la formation d'amas de $TaBiO_3$ et dépend beaucoup de l'épaisseur de la couche déposée. Cependant on a remarqué qu'elle devient négligeable (de l'ordre 100nm) à partir de 45 μ m d'épaisseur. Aussi, nous avons remarqué que :

- plus la taille des nanoparticules est grande plus on a formation de grands amas même en utilisant les ultrasons après leur introduction dans le PDMS. Donc, il fallait choisir des poudres de nanoparticules dont la taille caractéristique est la plus petite possible. Pour cela on a adopté TiO_3Ba de chez Sigma Aldrich,
- plus la fraction en poids des nanoparticules est grande plus on augmente la constante diélectrique et en parallèle on diminue la résolution du procédé.

Le procédé de structuration du PDMS présenté ci-dessus reste valide pour des proportions en poids du TiO_3Ba allant jusqu'à 10% (figure 2.31).



Figures 2.31. Structuration de Silgel 612 formulé avec (a) sans électrode supérieure (b) (a) avec électrode supérieure.

Au delà de ces proportions, il est difficile de structurer ce type de formulation. Il est à noter que la résolution du procédé de structuration est deux fois plus faible par rapport au Silgel 612 sans ces nanoparticules céramiques. Nous pouvons avoir même des résidus aux bords du motif comme c'est le cas dans la figure 2.31 (b). Ces résidus n'empêchent pas le fonctionnement du micro-actionneur. Dans les chapitres suivants, nous essayons de voir l'apport exact de ce type de formulations en procédant à des caractérisations physico-chimiques, des mesures électriques et tests de mises sous tension.

3. CONCLUSION

Après avoir décrit les différents actionneurs à base de diélectrique élastomère, nous justifions le choix des matériaux dans un objectif de miniaturisation et d'intégration dans un procédé technologique de type microsysteme. Nous avons premièrement identifié les étapes d'un procédé de photosensibilisation de PDMS considéré comme l'élastomère présentant un bon compromis entre propriétés mécaniques et manufacturabilité. Dans un second temps, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet de chacune des étapes du procédé de réalisation par le biais d'une étude technologique en salle blanche menée sur deux types de PDMS commerciaux:

- Sylgard 184 de Dow Corning, ayant un module de Young de 0,5 Mpa
- Silgel 612 d'IMCD France SAS, ayant un module de Young de 0,005 Mpa

Nous avons montré que l'étape de développement dépend à la fois des étapes du procédé (notamment le choix du développeur et des propriétés mécaniques). Pour le Sylgard, nous avons réussi à réaliser des motifs avec une résolution acceptable. Pour ce type de PDMS, nous pouvons ouvrir des canaux de 40 μm de large en utilisant du THF comme développeur. En utilisant du PDMS type Silgel 612, avec ce type de procédé, nous avons obtenu des motifs possédant une grande rugosité en surface avec un voile de 20 μm aux bords des motifs avec du toluène comme développeur. Ces inconvénients, nous ont poussé à mettre en œuvre un nouveau procédé type lift-off pour obtenir des motifs avec une surface plane et des bords de motifs droits. Avec ce type de procédé, nous pouvons réaliser des motifs de PDMS à très faible module de Young (0.005Mpa) ce qui signifie une très grande amplitude de déformation. Donc pour la suite de l'étude nous avons retenu ce type de PDMS. Sachant que la déformation est proportionnelle à la permittivité relative, nous avons formulé et chargé le Silgel 612 avec des nanoparticules céramiques dans le but d'améliorer les propriétés diélectriques de ce polymère. Aussi, on a décrit le procédé d'intégration des électrodes en or et pourquoi nous avons retenu ce type de matériau, en le comparant avec d'autres classes de matériaux, pour réaliser les électrodes de notre microsysteme.

4. REFERENCES

- [1] R. Kornbluh, R. Pelrine, J. Eckerle, and J. Joseph, "Electrostrictive polymer artificial muscle actuators," presented at IEEE International Conference on Robotics & Automation, 1998.
- [2] Bar-Cohen, "Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles : reality, potential, and challenges," 2001.
- [3] 3M, *Technical Dat VHB Tapes*, 2009.
- [4] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, and S. Chiba, "High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators," *Materials Science and Engineering*, vol. 11, pp. 89-100, 2000.
- [5] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, "High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%," *Science*, vol. 287, pp. 836-839, 2000.
- [6] G. Kofod, "The static actuation of dielectric elastomer actuators: how does pre-stretch improve actuation?," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, pp. 215405, 2008.
- [7] F. Carpi and D. De Rossi, "Dielectric elastomer cylindrical actuators: electromechanical modelling and experimental evaluation," *Materials Science and Engineering*, vol. 24, pp. 555-562, 2004.
- [8] F. Carpi, A. Mannini, G. Frediani, and D. De Rossi, "Contractile and buckling actuators based on dielectric elastomers: devices and applications," *Advances in Science and Technology Vol. (2008) pp 186-191*, vol. 61, pp. 186-191, 2008.
- [9] C. Jean-Mistral, "Récupération d'énergie mécanique par polymères électroactifs pour microsystèmes autonomes communicants." Grenoble: Université Joseph Fourier, 2009.
- [10] P. R. Dvornic and R. W. Lenz, "Polysiloxanes, in: High temperature siloxane elastomers," *Basel: Huthig & Wepf*, pp. 25-83, 1990.
- [11] L. Carette and J. M. Pouchol, "Silicones," *Techniques de l'ingénieur*, vol. A3475, pp. 1-18, 2001.
- [12] D. H. NGUYEN, "Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique," Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2005.
- [13] L. Phan-Thanh, "polydiméthylsiloxane. réseaux aleatoires (RMN) et propriétés électrique," Université Joseph Fourier-Grenoble 1, 1998.
- [14] J. Gasparoux, "Étude rhéo-acoustique de gels polymères polydiméthylsiloxanes," Université Montpellier II, 2007.
- [15] D. Corning, *Technical Data Sylgard® 184 Silicone Elastomer*, 2007.

- [16] WACKER, *Technical data sheet for WACKER Elastosil® 625 (RTV-2 Silicon Rubber)*, 2007.
- [17] WACKER, *Technical data sheet for WACKER SilGel® 612 A/B*, 2008.
- [18] Aldrich, *Polymer Products Application & Reference Information: Free Radical Initiators*, 2008.
- [19] K. Tsougeni, A. Tserepi, and E. Gogolides, "Photosensitive poly(dimethylsiloxane) materials for microfluidic applications," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 1104–1108, 2007.
- [20] A. Asgar, S. Bhagat, P. Jothimuthu, and I. Papautsky, "Photodefinable polydimethylsiloxane (PDMS) for rapid lab-on-a-chip prototyping," *The Royal Society of Chemistry*, vol. 7, pp. 1192-1197, 2007.
- [21] J. Lee, C. Park, and G. Whitesides, "Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices," *Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 6544-6554, 2003.
- [22] V. E. Gul', *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, 1996.
- [23] S. Jiguet, A. Bertsch, H. Hofmann, and P. Renaud, "SU8-Silver Photosensitive nonocomposites," *Advanced Engineering Materials 2004*, vol. 6, pp. 719-724, 2004.
- [24] S. Jiguet, A. Bertsch, H. Hofmann, and P. Renaud, "Conductive SU8 Photoresist for Microfabrication," vol. 15, pp. 1511-1516, 2005.
- [25] C. Journet, S. Moulinet, C. Ybert, S. T. Purcell, and L. Bocquet, "Contact angle measurements on superhydrophobic Carbon Nanotube Forests : effect of fluid pressure," *Europhysics Letters*, vol. 71, pp. 104-108, 2005.
- [26] Aldrich, *Chemical Database 1-Octadecanethiol*, 2007.
- [27] H. C. Starck, "Technical data base CLEVIOS™ M V2," 2008.
- [28] H. C. Starck, "Technical Data base CLEVIOS™ P HC V4," 2008.
- [29] P. Y. EMELIE, E. CAGIN, J. SIDDIQUI, J. D. PHILLIPS, C. FULK, J. GARLAND, and S. SIVANANTHAN, "Electrical Characteristics of PEDOT:PSS Organic Contacts to HgCdTe," *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, vol. 36, 2007.
- [30] Aldrich, "Technical data base Barium Titanate 467634," 2007.
- [31] S. Guillemet-Fritsch, "Oxydes sous forme de poudres, céramiques massives et couches épaisses pour l'Electronique et l'Electronique de Puissance.," in *Université de Toulouse 3*, 2007.

CHAPITRE 3.

CARACTERISATION STRUCTURALE ET DIELECTRIQUE DE L'ELASTOMERE INTEGRE.

Résumé

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre porte sur la caractérisation physico-chimique et les mesures diélectriques du polydiméthylsiloxane (PDMS) Silgel 612.

La caractérisation physico-chimique portera sur:

- l'analyse par chromatographie à exclusion stérique (Gel Permeation Chromatography ; GPC) qui nous permettra de quantifier les masses caractéristiques des pré-polymères,
- l'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui nous permettra d'identifier la structure chimique de chaque prépolymère du silgel 612 et d'expliquer le mécanisme de réticulation,
- l'analyse thermique par balayage (Differential Scanning Calorimetry ; DSC) qui nous permettra d'identifier les différentes transitions thermiques dans les pré-polymères, le PDMS réticulé, et le PDMS formulé avec de la benzophénone et les nanoparticules céramiques,
- les tests de compression pour déterminer le module élastique in situ de notre PDMS.

Pour finir, nous présentons les différentes mesures électriques et en compression mécanique faites sur le matériau élastomère intégré. Les mesures de permittivité relative nous donneront une première caractérisation sur l'effet des étapes du procédé sur la couche de l'élastomère formulé avec le composant photo-actif et en second lieu l'effet de chaque type de nanoparticules. Ces résultats ont été utilisés pour la modélisation qui sera présentée dans le dernier chapitre.

Sommaire du chapitre 3

CHAPITRE 3. CARACTERISATION STRUCTURALE ET DIELECTRIQUE DE L'ELASTOMERE INTEGRE	64
1. MESURES DES MASSES CARACTERISTIQUES DES PRE-POLYMERES DU PDMS SILGEL 612	
LES ELASTOMERES	66
1.1. DEFINITION DES MASSES CARACTERISTIQUE DES POLYMERES	67
1.2. CHROMATOGRAPHIE A EXCLUSION STERIQUE	68
2. ANALYSE DU PDMS (SILGEL 612) PAR SPECTROMETRIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE. (RMN)	69
2.1. PRINCIPE DE LA MESURE	69
2.2. ANALYSE DES SPECTRES RMN	70
2.2.1. LE PRRPOLYMERE A (SILGEL 612 A)	71
2.2.2. LE PRRPOLYMERE B (SILGEL 612 B)	72
2.2.3. LE SILGEL 612 RETICULE (1:1)	73
2.2.4. LE SILGEL 612 RETICULE (1:1) AVEC TIO₃BA	74
3. ANALYSE THERMIQUE PAR DSC	75
3.1. PRINCIPE DE LA MESURE	75
3.2. ANALYSE THERMIQUE DU SILGEL 612 SELON LA FORMULATION	79
4. CARACTERISATION MECANIQUE	82
5. CARACTERISATION DIELECTRIQUE	84
5.1. EFFETS DE LA BENZOPHENONE	87
5.2. EFFETS DES NANOPARTICULES CERAMIQUES	88
6. CONCLUSION	92
7. REFERENCES	93

Parmi les élastomères, plusieurs présentent un intérêt pour la réalisation de dispositifs comme les Poly-isoprènes, les Polyuréthanes, les Fluoro-silicones, les Poly-acrylates et le PDMS. Pour réaliser notre actionneur, nous avons retenu le PDMS, de part ses caractéristiques et son utilisation courante en micro-technologie. Ce dernier point est important car certains élastomères comme le polyacrylate VHB 4910 du fabricant 3M n'est vendu que sous forme de ruban d'épaisseur 1 mm. Alors qu'il est très étudié et utilisé comme EAP, il ne répond pas à nos critères dimensionnels (un film de quelques dizaines de microns d'épaisseur non structurable). De plus il est difficilement intégrable dans un enchaînement technologique de type micro-système. Ainsi le polydiméthylsiloxane (PDMS) constituera le diélectrique de nos actionneurs. Les caractéristiques du PDMS utilisées, le Silgel® 612 d'IMCD France SAS [2], sont les suivantes :

- Module de Young : 0.005 MPa
- Constante diélectrique : 2.7
- Densité : 0.97

Il apparaît clairement que l'isolant idéal pour notre système doit avoir une constante électrique élevée et un très faible module de Young. Pour cela, une étude structurale complète s'impose sur le PDMS utilisé pour :

- définir les masses caractéristiques des pré-polymères (la distribution de masse est simplement une caractéristique essentielle des polymères dont dépendront les propriétés physiques du matériau final),
- identifier le processus de réticulation,
- caractériser l'influence de l'ajout de nanoparticules de TiO_3Ba sur les caractéristiques du polymère,
- suivre l'évolution du module d'Young de l'élastomère déjà structuré, avec et sans électrode supérieure.

1. MESURES DES MASSES CARACTERISTIQUES DES PRE-POLYMERES DU PDMS SILGEL 612

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules de même nature chimique, c'est à dire une même unité chimique (dérivée d'un monomère) qui se répète dans chaque chaîne macromoléculaire. Généralement, on n'a pas le même degré de répétition ou de polymérisation dans chaque chaîne. C'est pour cela que la masse des polymères ne peut pas être définie strictement

puisque un polymère est composé de chaînes macromoléculaires de tailles différentes. Ainsi, la masse molaire des polymères est représentée par des masses moyennes caractéristiques [3].

1.1. DEFINITION DES MASSES CARACTERISTIQUE DES POLYMERES

On considère un polymère composé de n_x macromolécules de degré de polymérisation variable x . Donc chaque chaîne est représentée par la valeur M_x : $M_x = xM_0$

avec M_0 la masse d'un monomère.

La théorie statistique permet de définir plusieurs masses caractéristiques dont les plus importantes sont :

- \overline{M}_n , la masse molaire moyenne en nombre :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x}$$

Cette masse moyenne tend vers les masses des chaînes macromoléculaires de petites tailles qui composent le polymère.

- \overline{M}_w , la masse moléculaire moyenne en poids :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x}$$

Contrairement à la masse moyenne en nombre, celle-ci identifie les longues chaînes macromoléculaires. C'est pour cela que la valeur de la masse moyenne en poids est supérieure à la masse moyenne en nombre. Le rapport de ces deux valeurs caractérise la dispersion des masses autour de la valeur moyenne, c'est l'indice de polymolécularité I .

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

La polymolécularité représente donc l'inhomogénéité de l'échantillon. Plus l'intervalle de masse est étroit, plus sa valeur sera faible. Sachant que dans le cas de polymères iso-moléculaires $I=1$, les deux masses sont alors identiques. Plusieurs techniques de caractérisation permettent de remonter à ces masses molaires dont la chromatographie à exclusion stérique.

1.2. CHROMATOGRAPHIE A EXCLUSION STERIQUE

Pour étudier la distribution de masses de notre PDMS, nous avons utilisé la chromatographie à exclusion stérique appelé également chromatographie par perméation de gel (GPC). Cette technique de chromatographie donne une sélectivité stérique des différentes macromolécules qui composent le polymère. Donc, Les conditions expérimentales sont adaptées pour favoriser les effets entropiques et minimiser les effets enthalpiques. Les colonnes de GPC sont généralement composées d'un gel poreux, celui-ci permet de retenir à l'aide de ces pores les chaînes macromoléculaires courtes qui forment des petits volumes hydrodynamiques et laisse passer les grandes chaînes macromoléculaires à grand volume hydrodynamique. Selon la distribution en taille des pores, les chaînes commencent à remplir les pores. Dans cette étude, nous avons utilisés une colonne poly(styrène-divinylbenzène). Lors de l'élution, les chaînes macromoléculaires sont détectées en sortie de colonnes grâce à leur temps d'élution. Lors de ces mesures, nous avons utilisé un détecteur de masse à diffusion de lumière plus une détection réfractométrique. Cette méthode de détection ne nécessite pas une utilisation de courbe de calibration puisqu'au cours de l'élution, les indices de réfraction et le coefficient de diffusion de la lumière des chaînes sont mesurés, permettant le calcul des poids moléculaires en nombre \overline{M}_n et en poids \overline{M}_w .

Le tableau 1 présente les masses moyennes mesurées par GPC pour les deux pré-polymères du PDMS Silgel 612. Lors de la phase d'élution, nous avons utilisé le Toluène.

	Solvant utilisé lors de l'élution	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I
Silgel A	Toluène	16500	27900	1,7
Silgel B	Toluène	14900	27600	1,9

Tableau 3.1. Masses molaires moyennes en nombre et en poids du Silgel 612.

Nous remarquons que le pré-polymère B est un peu plus polydispersé que le pré-polymère A (c'est-à-dire que la taille des chaînes du B est un peu plus dispersée que celle du A). Nous constatons aussi que ces deux pré-polymères ont des chaînes plus courtes que celles du Sylgard 184 qui a une masse molaire en poids égale à $\overline{M}_n \approx 45000 - 50000$ g/mol.

2. ANALYSE DU PDMS (SILGEL 612) PAR SPECTROMETRIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE. (RMN)

2.1. PRINCIPE DE LA MESURE

C'est une méthode spectroscopique d'analyse chimique et structurale non destructive très utilisée pour déterminer et/ou vérifier la structure chimique des matériaux. Les spectres RMN sont composés de pics de résonance suite à une excitation par un champ magnétique intense. Cette technique s'applique aux atomes qui ont un spin nucléaire non nul. Donc, tous les noyaux qui ont un nombre de protons impair tels que le ^1H , le ^{13}C , le ^{31}P , le ^{29}Si et le ^{19}F présentent pour la plupart un spin nucléaire égal à 1/2 et donc peuvent être étudiés en RMN. Pour étudier la structure du PDMS, nous avons utilisé la RMN du ^{29}Si qui permet de voir l'environnement chimique des atomes de silicium présents dans le PDMS. L'échantillon à analyser est mis en solution dans un solvant deutéré (^2D , un isotope de ^1H présentant un spin nucléaire égal à un). Dans notre cas, c'est le tétrahydrofurane deutéré (THF deutéré) qui a été choisi à cause de la solubilité du PDMS dans ce solvant.

Les spécialistes de RMN utilisent une référence tétraméthylsilane (TMS) puisque la différence de résonance de différents groupements est de quelques hertz en fréquence. On représente un déplacement chimique δ (en ppm) qui correspond à la différence entre la fréquence de résonance de l'échantillon, ν , et celle du TMS, ν_{TMS} , par rapport à la fréquence d'excitation de l'appareil. Ainsi, le déplacement chimique s'écrit :

$$\delta_{\text{ppm}} = 1000000 * (\nu - \nu_{\text{TMS}}) / \nu_{\text{appareil}}$$

Nous avons étudié la RMN du ^{29}Si pour les deux prépolymères du Silgel 612 afin d'identifier la composition des chaînes macromoléculaires et les groupements terminaux dans chacun d'eux. De même nous avons étudié le Silgel 612 réticulé et additionné de nanoparticules de TiO_3Ba pour avoir une idée du taux de réticulation et de ses évolutions potentielles. Pour identifier les pics des spectres RMN obtenus, il a fallu répertorier tous les déplacements chimiques pouvant exister dans les

silicones. Nous présenterons les principaux déplacements chimiques de composant chimique pouvant composer le PDMS [1, 4] dans le tableau 3.2.

Notation de la formule chimique	Formule	Déplacement chimique (ppm) (a)	Code produit chez Gelest
(Me ₂ Si-O) _x , huiles silicones	Masse molaire 160-423000 g/mol	-22	DMS-TXX
(Me ₂ Si-O) ₄	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	-20	SIO6700.0
(Me(H)Si-O) ₄	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	-32,5	SIT7530.0
O-Me ₂ Si- Me ₂ Si-O	C ₄ H ₆ O ₂ Si ₂	8	-
(PhMeSi-O) ₃	C ₂₁ H ₂₄ O ₃ Si ₃	-20,8	SIT8705.0
(Ph ₂ Si-O) ₃	C ₃₆ H ₃₀ O ₃ Si ₃	-33,8	-
(Ph ₂ Si-O) ₄	C ₄₈ H ₄₀ O ₄ Si ₄	-46	SIO6705.0
(CH ₂ =CH-CH ₂) ₄ Si	C ₁₂ H ₂₀ Si	-2	SIT7020.0
CH ₂ =CH-Me ₂ SiO	C ₄ H ₉ OSi	-4	-
Me ₃ SiO(Me ₂ SiO) ₃ SiMe ₃	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	6,8 (Me ₃ Si) -21,9 (2 X Me ₂ Si) -22,6 (Me ₂ Si)	SID4626.0
Me ₃ SiO	C ₃ H ₉ OSi	9	-
Me ₂ (H)SiO	C ₂ H ₇ OSi	-7	-
O(MeHSiO)	O-CH ₄ SiO	-38	-

(a) Le déplacement chimique sans partie décimale, sa valeur peut varier de ±2ppm.

Tableau 3.2. Déplacement chimique du ²⁹Si en RMN[1].

2.2. ANALYSE DES SPECTRES RMN

Les spectres RMN ¹H et ²⁹Si des différents composés ont été réalisés sur un spectromètre RMN liquide AVANCE 400 Bruker 3 canaux. Ce spectromètre est équipé d'une sonde 5 mm TBO (BB, ³¹P, ¹H). Les échantillons ont été analysés à une température de 298K. Le logiciel d'acquisition et de traitement des spectres RMN utilisé est TOPSPIN 2.1. Le délai de relaxation longitudinal T1

(indispensable pour le dosage des prépolymères PDMS en ^{29}Si) a été mesuré sur les différents échantillons à l'aide de l'expérience « d'inversion-recouvrement T1irig ». Le module T1/T2 relaxation, inclus dans le logiciel TOPSPIN, permet de déterminer cette durée T1. La séquence d'impulsion utilisée pour l'obtention des spectres en ^{29}Si est du type « zgig30 » (suppression de l'effet NOE pendant le délai de relaxation, puis découplage ^1H pendant l'acquisition). La durée moyenne de chaque expérience RMN en ^{29}Si découplé du ^1H est d'environ 20 heures. Comme indiqué dans le chapitre 2, notre PDMS (Silgel 612) est composé de deux prépolymères A et B. Dans ce qui suit, nous analyserons les spectres ^{29}Si de ces prépolymères pour le Silgel 612 réticulé et du Silgel 612 mélangé avec 10% en poids de nanoparticules de Titanate de Baryum.

2.2.1. LE PREPOLYMERE A (SILGEL 612 A)

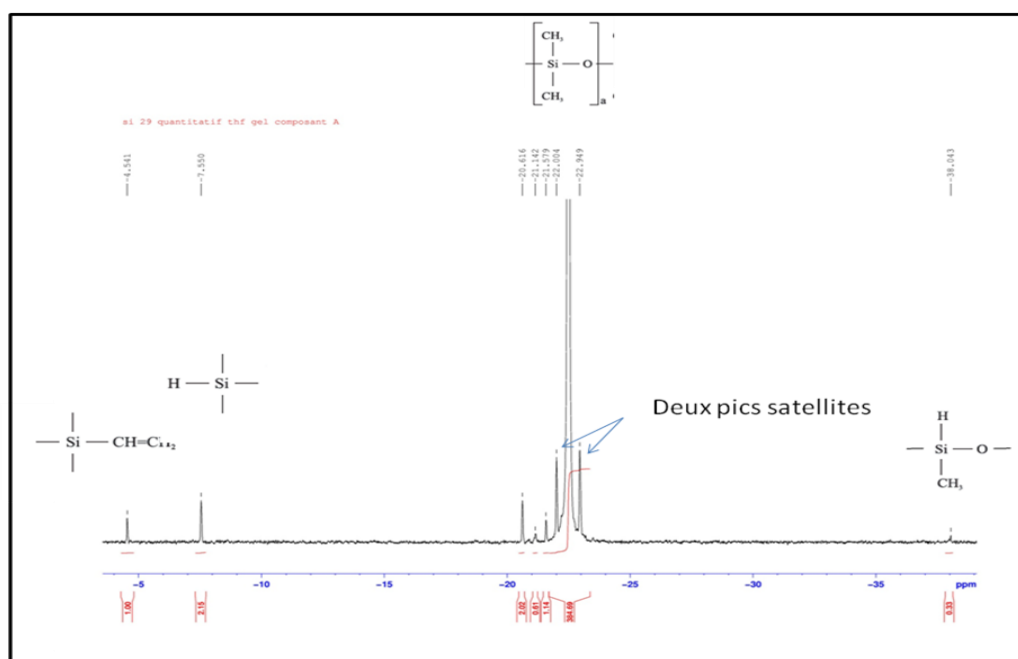
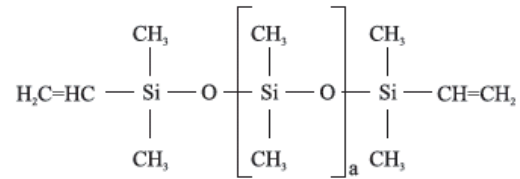


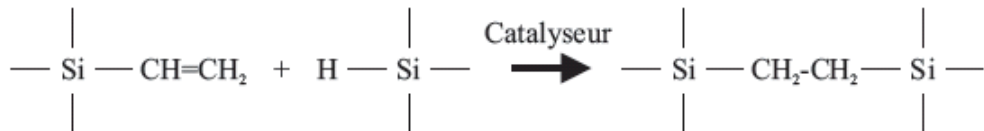
Figure 3.1. Spectre RMN du ^{29}Si pour le pré-polymère A du Silgel 612.

La figure 3.1 représente le spectre RMN en ^{29}Si du pré-polymère A. Nous distinguons 4 pics caractéristiques :

- le pic à -22 ppm qui représente les chaînes de diméthylsiloxane (Me_2SiO)_a et la présence des deux pics satellites de part et d'autre de ce pic principal correspondant au couplage $^{29}\text{Si}/^{13}\text{C}$ ainsi que trois autres pics à gauche du pic principal correspondent très certainement à des formes cycliques,
- le pic à -4,5 ppm qui représente les terminaisons $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Me}_2\text{SiO}$ des chaînes de diméthylsiloxane,

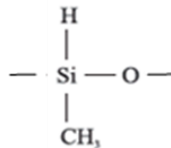


- le pic à -7,5 ppm qui représente une terminaison chimique permettant la réaction d'hydrosilylation lors de la réticulation.



(La présence de ce type de groupement nous permet d'affirmer l'absence du catalyseur dans le composant A du Silgel 612. Le composant A serait déjà passé à l'état gel en cas de présence du catalyseur car il aurait déjà mis en route la réaction de réticulation),

- le pic à -38 ppm montre l'apparition de quelques traces de SiH au milieu des chaînes macromoléculaires.



2.2.2. LE PREPOLYMER B (SILGEL 612 B)

La figure 3.2 représente le spectre RMN en ²⁹Si du prépolymère B. Nous pouvons remarquer deux pics caractéristiques distincts :

- le pic à -22 ppm qui représente les chaînes de diméthylsiloxane avec les deux pics satellites qui indiquent que les deux pré-polymères sont composés de chaînes à base de cette unité de répétition,
- le pic à -4,5 ppm, déjà présent dans le prépolymère A, qui représente les terminaisons chimiques dans les chaînes de PDMS et qui permettent la réaction d'hydrosilylation lors du mélange avec le composant B pour donner lieu à la réticulation.

Nous notons l'absence des fonctions SiH que nous avons identifié dans les deux groupements présents dans le pré-polymère A. Ceci justifie la présence du catalyseur dans le composant B.

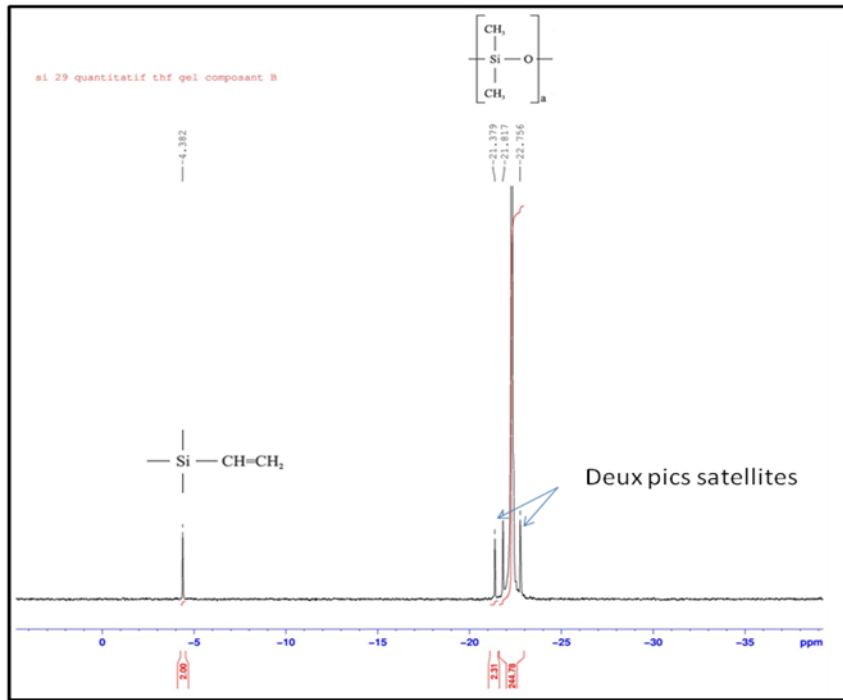


Figure 3.2. Spectre RMN du 29 Si du prépolymère B du Silgel 612.

2.2.3. SILGEL 612 RETICULE (1:1)

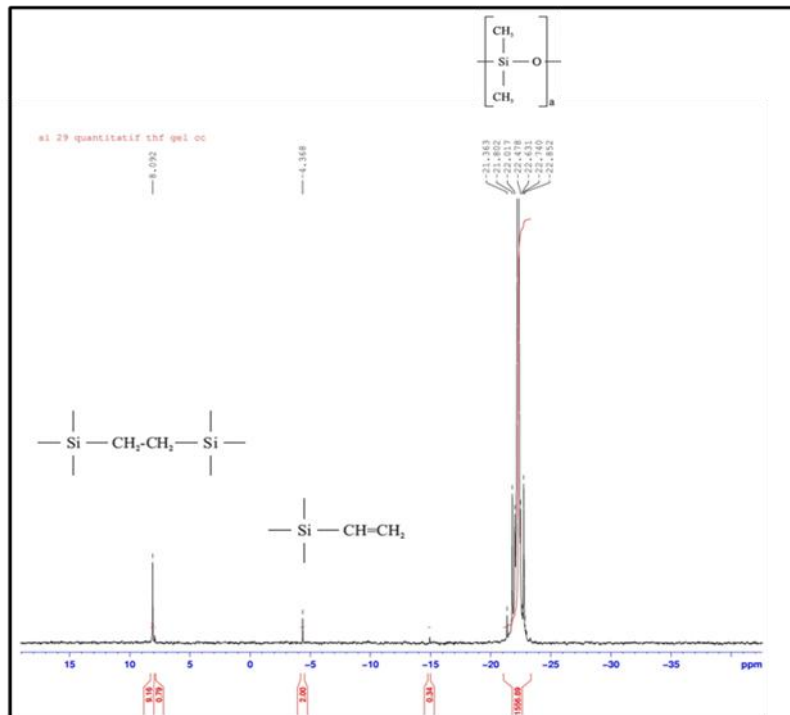


Figure 3.3. Spectre RMN du 29 Si du Silgel 612 réticulé.

Nous avons analysé du Silgel 612 réticulé grâce au mélange des deux composants A et B dans des proportions identiques. En plus du pic à -22 ppm représentant l'enchaînement des diméthylsiloxanes, nous remarquons l'apparition d'un nouveau pic à 8 ppm (O-Me₂Si- Me₂Si-O) issu de la réticulation et la disparition concomitante des fonctions SiH due à la création de ces nœuds de réticulation (figure 3.3). C'est le pic responsable de la création des nœuds de réticulation signalant la formation du réseau gel du PDMS (figure 3.5).

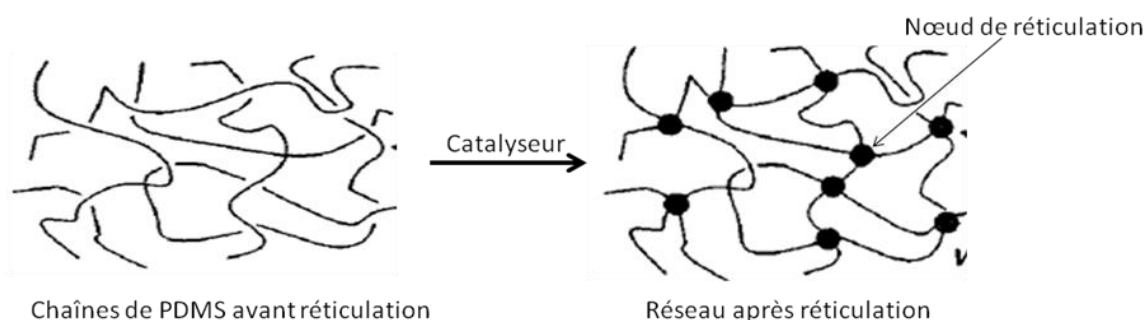


Figure 3.4. Schéma représentatif de la réticulation des chaînes de PDMS avant et après réticulation.

2.2.4. SILGEL 612 RETICULE (1:1) AVEC TiO₃BA

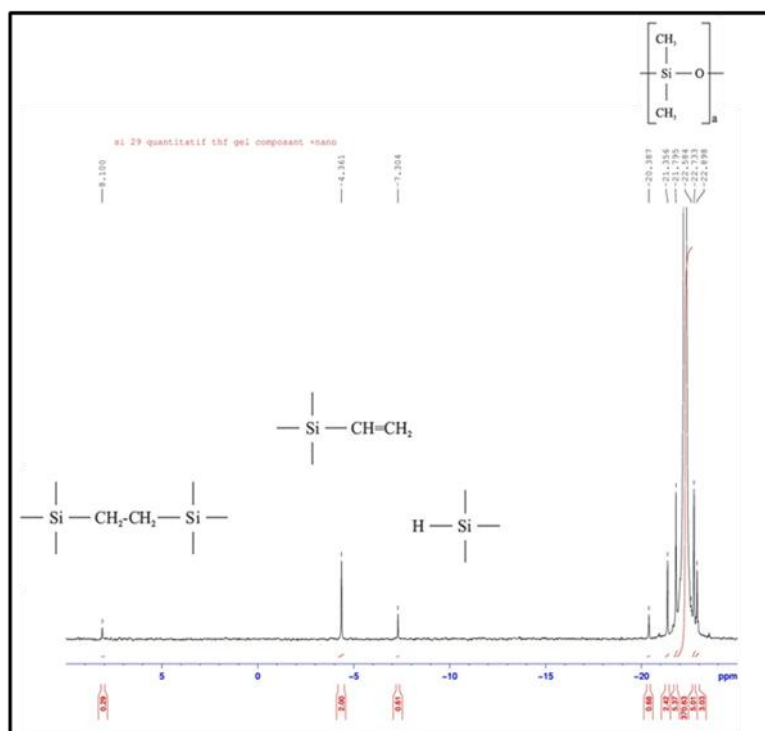


Figure 3.5. Spectre RMN du 29 Si du Silgel 612 réticulé avec 10% en poids de nanoparticules de TiO₃Ba.

Ici, nous avons analysé du Silgel 612 obtenu par mélange 1:1 de composant A et B avec des nanoparticules de titanate de Baryum TiO_3Ba (10% du poids total). Nous remarquons la présence des fonctions SiH car le pic $Me_2(H)SiO$ n'a pas disparu (figure 3.4). Cela veut dire que la réticulation n'est pas complète et que les nanoparticules gênent de manière significative la réticulation.

Ce phénomène implique la présence de chaîne pendante et la formation d'un réseau tridimensionnel à grande maille (figure 1.6.)

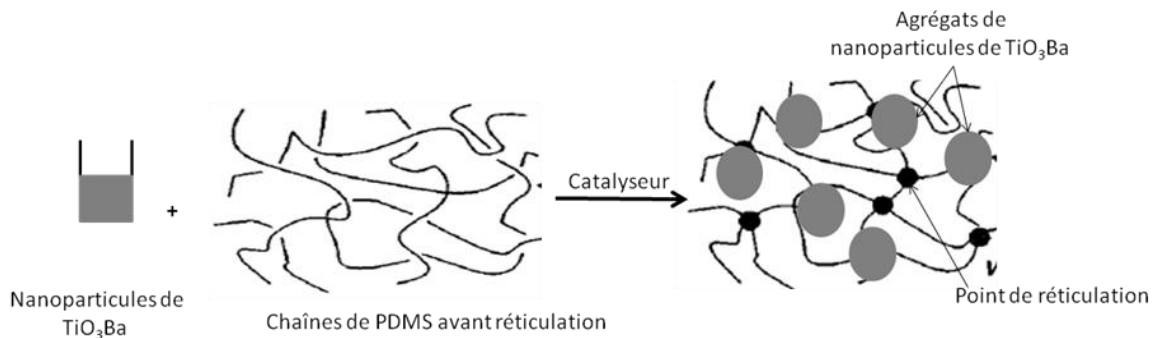


Figure 3.6. Représentation schématique du réseau réticulé en présence des agrégats formés par les nanoparticules du Titanate de Baryum.

Si on représente schématiquement les mêmes chaînes de PDMS lors de la réticulation complète (figure 3.4), on constate une diminution du nombre de nœuds de réticulation dans le réseau polymère formé avec des agrégats formés par les nanoparticules de TiO_3Ba (figure 3.6).

3. ANALYSE THERMIQUE PAR DSC:

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) a été établie avec l'appareillage DSC (Differential Scanning Calorimetry). Les mesures réalisées à l'aide d'un appareil DSC Netzsch (Phoenix) ont permis de comparer le comportement thermique des deux pré-polymères composant le Silgel 612, avant et après réticulation et en présence des nanoparticules céramiques de titanate de Baryum (TiO_3Ba). Ces mesures nous permettront de voir s'il y a des changements structurels conséquents avant réticulation, après réticulation et avec ajout de nanoparticules de TiO_3Ba .

3.1. PRINCIPE DE LA MESURE

L'analyse thermique différentielle permet la mesure des variations d'énergie thermique fournies à l'échantillon à analyser, par rapport à un creuset vide appelé référence. Il est donc nécessaire de

disposer de deux creusets identiques réglés en température, contenant l'échantillon à analyser et le témoin. L'échantillon est placé dans un dispositif dont le principe est schématisé figure 1.7.

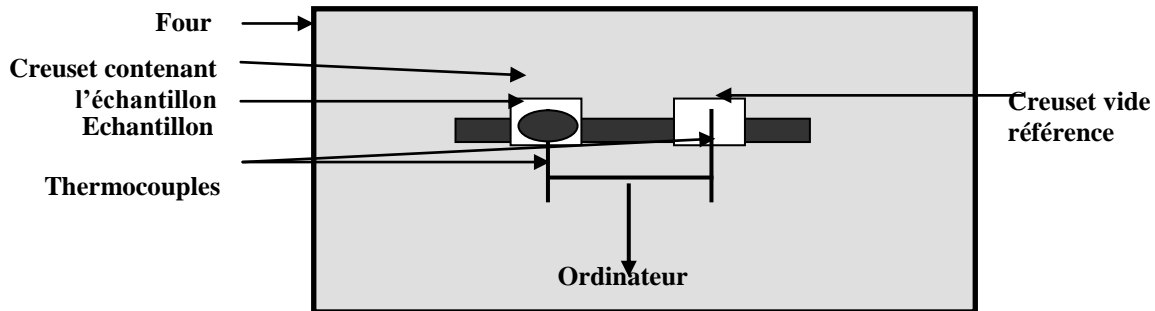


Figure 3.7. Principe de mesure par analyse thermique différentielle.

Les deux récipients se trouvent dans un four à température régulé grâce à un thermocouple relié à un ordinateur et contrôlé par logiciel (Netzsch DSC_204). La différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence, est converti en flux de chaleur. Dans ce cas, les flux de chaleur transmis à l'échantillon et au récipient référence sont identiques. L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus il y a de matière, plus il faut de temps pour que l'équilibre thermique se fasse) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence. Le résultat de la mesure ATD est donc la quantité de chaleur (variations d'enthalpie (ΔH)) supplémentaire à fournir au récipient témoin. Une étude ATD sur les polymères permet d'apporter des informations par rapport à trois transitions :

T_c et T_f :

- la transition vitreuse caractérisée par une température T_g ,
- la transition de cristallisation caractérisée par une température T_c ,
- la transition de fusion caractérisée par une température T_f .

En thermodynamique, la transition vitreuse caractérisée par une température T_g est une transition pseudo 2nd ordre. A partir de cette température commencent les mouvements des chaînes macromoléculaires constituant les zones amorphes du matériau. Une fois que la transition vitreuse a eu lieu, la capacité calorifique du polymère augmente et sur une courbe ATD cela se traduit par un changement de la ligne de base.

La transition de cristallisation et de fusion sont quand à elles du 1^{er} ordre et se manifestent par des pics. La première transition (cristallisation) est exothermique et son pic caractérise l'arrangement

d'une fraction de chaîne grâce à l'énergie thermique emmagasinée. Ce pic est représenté par une augmentation du flux de chaleur et le maximum de ce pic représente la température de cristallisation T_c . L'aire du pic représente la chaleur latente de la fraction du polymère cristallisé. La deuxième transition est endothermique et traduit la fusion des parties cristallines. Contrairement à la cristallisation ce pic s'accompagne par une diminution de la chaleur latente et est représenté par un minimum correspondant à la température de fusion T_f du polymère. En mesurant l'aire de ce pic, nous avons accès à la chaleur latente de fusion. Généralement, cette énergie enthalpique est proportionnelle au taux de cristallinité car les parties amorphes sont déjà libérées après la transition vitreuse alors que les parties cristallines ne le sont uniquement qu'après cette température de fusion.

Généralement, pour voir toutes ses transitions, on commence la mesure en dessous de la température de transition vitreuse et on mesure les variations enthalpiques en chauffant avec une vitesse contrôlée. Ses trois transitions dépendent beaucoup de l'histoire thermique du matériau : c'est-à-dire de la vitesse du refroidissement (si la T_g est inférieure à la température ambiante) et de la vitesse de montée en température lors de la mesure. Cette dernière vitesse a son importance car elle fixe le temps donné aux chaînes pour se relaxer. En connaissant l'intervalle de température de la transition vitreuse des siloxanes [-130, -115], nous avons choisi le cycle thermique décrit dans la figure 3.8, précédé par une trempe de notre polymère directement à -160°C (vitesse de refroidissement élevée). Cette trempe est nécessaire pour figer les chaînes macromoléculaires et voir si le polymère a eu le temps de cristalliser après réchauffement jusqu'à 100°C . Nous mesurons les variations enthalpiques de l'échantillon avec la référence à chacune des deux montées en température. Entre les deux montées, nous descendons avec une vitesse contrôlée de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Sur la deuxième mesure, nous effectuons le même réchauffement après le refroidissement contrôlé pour vérifier si l'on obtient les mêmes caractéristiques des trois transitions que précédemment. Il est à noter que pour les mesures avec la machine d'ATD utilisée, la calibration pour les montées en température est de $10^\circ\text{C}/\text{minute}$, vitesse que nous avons respectée lors des différentes montées en température.

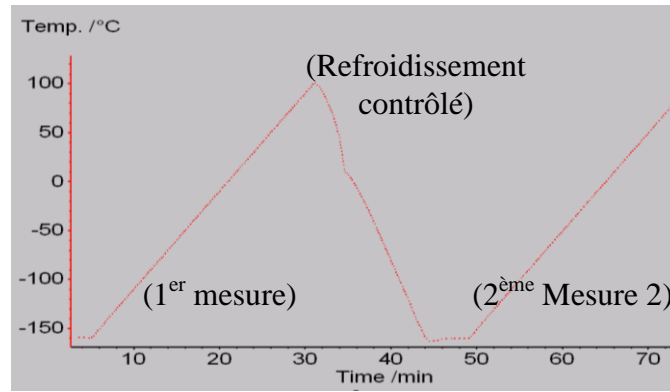


Figure 3.8. Cycle thermique lors de l'analyse ATD.

La figure 3.9 illustre un résultat pour le Silgel 612 réticulé. La température du four est en abscisse et la différence de chaleur des deux récipients en ordonnée (récipient référence et récipient contenant le Silgel 612 réticulé).

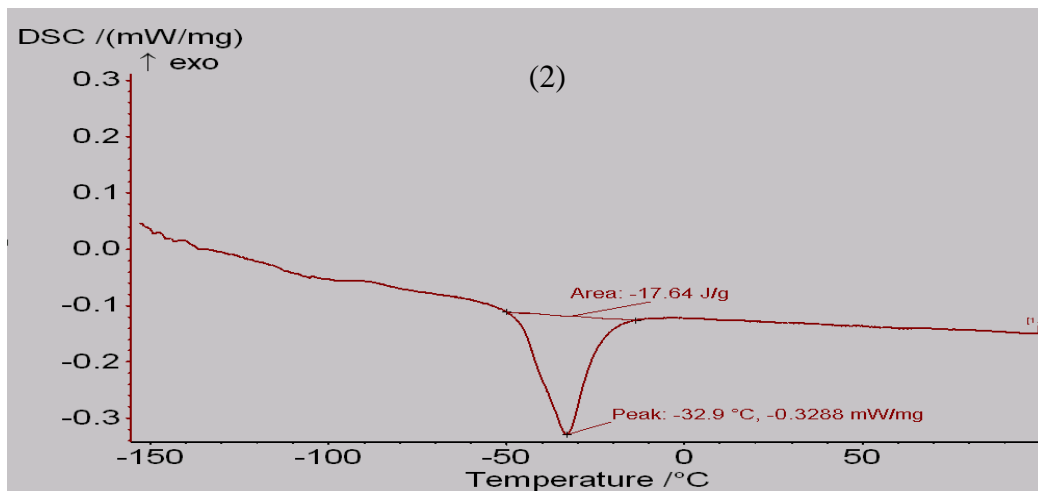
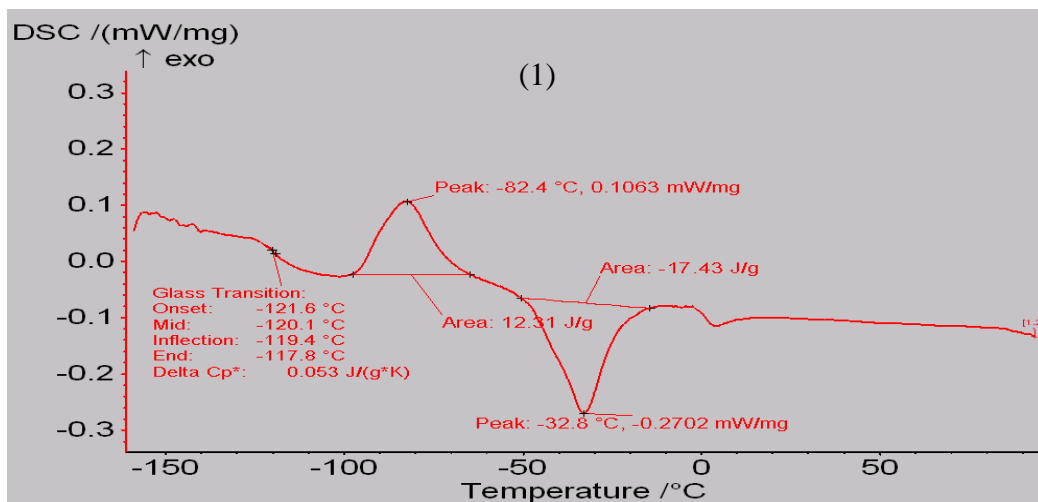


Figure 3.9. Mesures sur du Silgel 612 réticulé (1) premier passage (2) deuxième passage.

La transition vitreuse donne le saut dans le «sens endothermique» au voisinage de -120°C . Sur le premier chauffage, nous observons un pic de cristallisation -82°C expliquant la non-cristallisation complète du polymère lors de la trempe. Ce pic disparaît dans la deuxième mesure (figure 3.9 (2)) car le réseau PDMS a eu le temps de cristalliser lors de la descente lente en température ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Le deuxième pic observé est un pic de fusion à -33°C dont l'aire permet de remonter au taux de cristallinité. Nous remarquons aussi un autre petit pic de fusion autour de 0 qui disparaît sur le deuxième passage (puisque le calcul de l'aire du premier pic de fusion, dans le premier et le deuxième passage, est identique). Nous pouvons supposer qu'il représente la fusion de la vapeur d'eau présente dans le polymère qui s'évapore lors de la montée en température.

Dans ce qui suit nous récapitulons donc les différentes analyses de thermogrammes pour les composants A et B du Silgel 612, du Silgel 612 réticulé et du Silgel 612 réticulé formulé avec deux concentrations de TiO_3Ba . Nous avons procédé pour chaque échantillon à trois tests pour vérifier la reproductibilité des thermogrammes. Il est à noter que le Silgel 612 réticulé et le Silgel 612 contenant des nanoparticules de Titanate de Baryum (TiO_3Ba), sont formulés avec 2% de Benzophénone. Ceci, pour se mettre dans les mêmes conditions que le film structuré par la méthode présentée dans le chapitre 2 où la benzophénone n'est pas activée par les UV dans les parties non-développées.

3.2. ANALYSE THERMIQUE DU SILGEL 612 SELON LA FORMULATION

Dans le tableau 3.3, nous donnons les différentes températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion pour les pré-polymères composant le PDMS Silgel 612, le Silgel 612 réticulé et le Silgel 612 contenant des nanoparticules de titanate de Baryum (TiO_3Ba). Nous donnons aussi, les aires calculées sur les pics de cristallisation et de fusion.

Pour les thermogrammes des prépolymères A et B du Silgel 612 nous remarquons que les thermogrammes lors du premier et du deuxième passage sont identiques. La température de transition vitreuse pour ces deux pré-polymères est à -123°C

Pour chacun des prépolymère A et B du Silgel 612, le pic de cristallisation apparait autour de -80°C dans le premier et le deuxième passage. Ceci veut dire que quelque soit la vitesse de refroidissement, par trempe ou descente contrôlée à $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, on a la même cristallisation. On peut expliquer cette observation par le fait que les chaînes macromoléculaires n'ont pas le temps de cristalliser même avec une descente lente en température.

Nous remarquons que le pic de cristallisation a pratiquement la même enthalpie ($\Delta H \approx 24 \text{ J/g}$) pour les deux composants A et B du Silgel 612. Ceci est sûrement dû au fait que les pré-polymères ont des masses moyennes comparables.

La fusion dans ces deux pré-polymères est représentée par deux pics, qui dépendent de la structure chimique du composant et de la taille des chaînes macromoléculaires. L'aire du pic de fusion est la même en raison de la même polydispersité de tailles des chaînes des deux pré-polymères.

La température de transition vitreuse pour le siglel 612 réticulé et le silgel 612 formulé avec du Titanate de Baryum TiO_3Ba , est supérieure à celle mesurée pour les pré-polymères. Nous remarquons que l'augmentation de la concentration en Titanate de Baryum se traduit par une augmentation légère de la température de transition vitreuse. Par contre, le pic de cristallisation a pour maximum une température plus faible que les pré-polymères, puisque qu'on passe de -80 à -90°C après réticulation. Aussi, on voit le pic de fusion autour de -33°C pour le silgel 612 réticulé qui a tendance à se décaler vers -29 et -30°C en ajoutant du titanate de Baryum.

Pour les enthalpies de cristallisation et de fusion, on remarque que :

- l'enthalpie ($\Delta H \approx -17 \text{ J/g}$) pour le Silgel 612 réticulé et formulé avec 10% en fraction de poids de TiO_3Ba reste du même ordre et augmente légèrement ($\Delta H \approx -20 \text{ J/g}$) pour un ajout de 15%,
- plus la fraction du TiO_3Ba augmente, plus l'aire des pics de cristallisation diminue (cela veut dire que les chaînes ont eu le temps de cristalliser en présence du Titanate de baryum qui manifestement facilite cette cristallisation en créant des germes de nucléation).

Nous pouvons en déduire à priori, que l'ajout du TiO_3Ba permet aux chaînes de Silgel 612 de cristalliser plus rapidement en créant des germes de nucléation et le composite aura peut être tendance à se rigidifier. Par contre l'étude RMN a montré qu'il y a formation de moins de nœuds de réticulation en présence de titanate de baryum conduisant à la formation d'un réseau polymère dont la taille de maille augmente conduisant ainsi à son assouplissement. Cela indique qu'il y a deux phénomènes antagonistes.

Sachant que le fournisseur du Silgel 612 donne un module élastique de $0,005 \text{ MPa}$, les mesures de module élastique sur le composite (Silgel avec 10% TiO_3Ba), nous donnera plus de précision sur un éventuel changement des propriétés mécaniques. Dans ce qui suit nous présentons les résultats de tests de compression sur des motifs structurés en composite (Silgel avec 10% TiO_3Ba) sur une plaque de Silicium.

Tableau 3.3. Récapitulatif des analyses ATD pour différentes formulations du Silgel 612.

Echantillon		Transition vitreuse		Pics de cristallisation		Pics de fusion		Thermogramme
		Température	ΔC_p (J/g*k)	température	ΔH (J/g)	température	ΔH (J/g)	
Composant A	Test 1	-122,3	0,178	-81,9	24	-42/-30,6	-33,14	
	Test 2	-122,8	0,139	-83	23,71	-42,7/-30,5	-32,04	
	Test 3	-122,5	0,130	-80,7	23,81	-41,4/-30,4	-32,41	
Composant B	Test 1	-125,4	0,224	-78,2	23,77	-42,6/-33,5	-30,68	
	Test 2	-123,2	0,234	-80	24,98	-43,2/-33,5	-30,98	
	Test 3	-123,1	0,138	-78,6	24,43	-42,6/-33,5	-30,47	
Silgel 612 réticulé	Test 1	-118,1	0,038	-80,6	12,7	-32,3	-16,87	
	Test 2	-119,4	0,05	-82,4	12,31	-32,8	-17,43	
	Test 3	-119,9	0,068	-81,2	12,02	-33	-17,17	
Silgel 612 - 5%TiBaO ₃	Test 1	-117,7	0,056	-90,3	9,13	-30,5	-17,66	
	Test 2	-117,7	0,076	-90	9,50	-30,7	-16,46	
	Test 3	-117,2	0,055	-89,4	9,98	-30,1	-17,12	
Silgel 612 - 10% TiBaO ₃	Test 1	-116,5	0,046	-91,2	4,72	-29,5	-19,55	
	Test 2	-117,3	0,063	-90,3	5,28	-29,6	-20,23	
	Test 3	117,1	0,55	-90,7	5,11	-29,6	-19,83	

4. CARACTERISATION MECANIQUE

Pour un matériau purement élastique, la contrainte σ est reliée à déformation λ relative pour une sollicitation uni-axiale par loi de Hooke [5]:

$$\sigma = E \lambda$$

où E est le module d'Young caractéristique du matériau. Pour mesurer le module d'Young, nous avons effectué des tests de compression des couches de PDMS Silgel 612 structurées contenant des nanoparticules de TiO_3Ba . Lors de ces mesures, nous avons retenu la concentration de 10% en poids du TiO_3Ba . Pour cela nous avons utilisé un banc d'expérimentation du laboratoire TiMMeL (Tiny Machine and Mechanics Lab) de l'Université Nationale de Taiwan (National Taiwan University of Taipei, NTU) (figure 3.10). Celui-ci est composé d'un système de déplacement contrôlé et d'un capteur de pression (LTS-200GA de chez Kyowa) connecté à un cylindre de compression de 5mm de diamètre. Les échantillons doivent avoir un diamètre identique au cylindre de contact (5mm). Il est à noter que le capteur de pression peut détecter des pressions de l'ordre d'une dizaine de pascal et le système de déplacement contrôlé a une précision du micron.

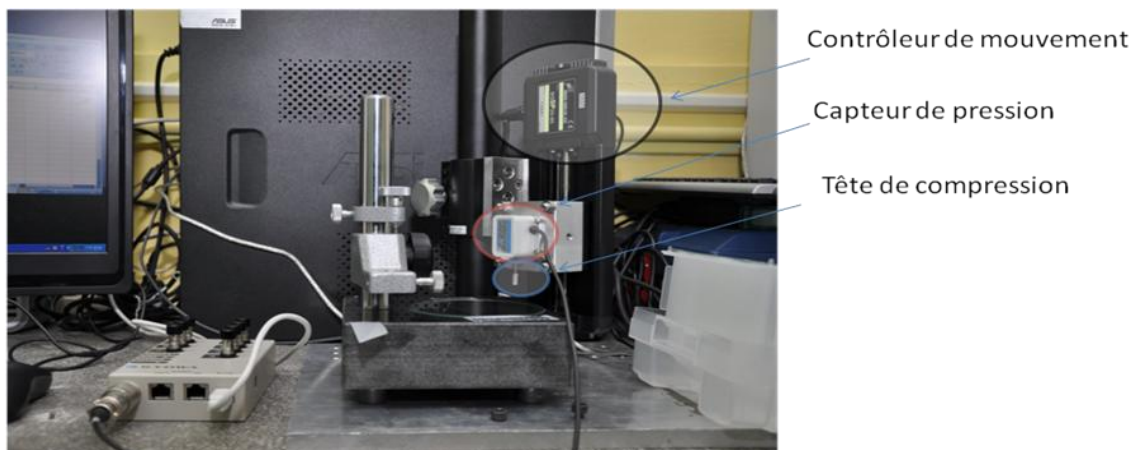


Figure 3.10. Montage du dispositif du test mécanique de compression.

On impose un déplacement sur l'échantillon et on mesure la pression exercée. En traçant la variation de la contrainte σ (pression de compression induite par le déplacement du cylindre sur l'échantillon) en fonction des déformations relatives ε (ce même déplacement), le calcul de la pente nous donne directement le module d'élasticité si l'on prend la précaution de rester dans les petites déformations. La figure 3.11 représente le relevé expérimental contrainte-déformation d'un motif de 5 mm de diamètre d'un motif en Silgel 612 avec 10% en poids de nanoparticules de TiO_3Ba .

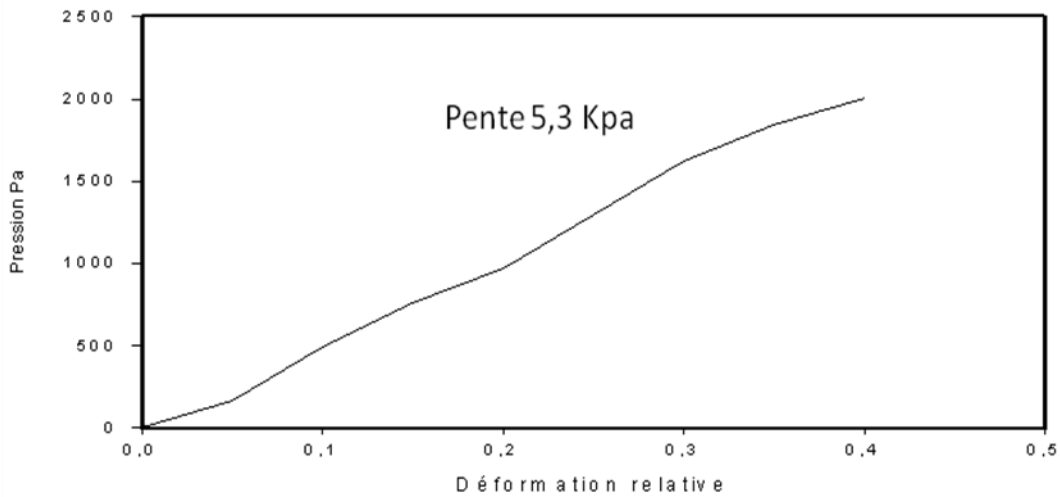


Figure 3.11. Tracé contrainte déformation d'un motif de 5 mm d'une couche Silgel-10% TiO_3Ba de 65 μm d'épaisseur.

Nous remarquons que le comportement peut être assimilé à un comportement linéaire. La pente permet de calculer le module élastique qui a pour valeur 5,3 KPa. Ce résultat est du même ordre de grandeur que le module élastique du Silgel 612 sans TiO_3Ba (figure 3.11). Le fait que le module d'Young ne varie pas est sûrement dû à la réticulation non complète (résultats RMN) du PDMS Silgel 612 lors de l'ajout des nanoparticules de TiO_3Ba . Alors les deux phénomènes antagonistes précités se compensent à l'incertitude de la mesure près.

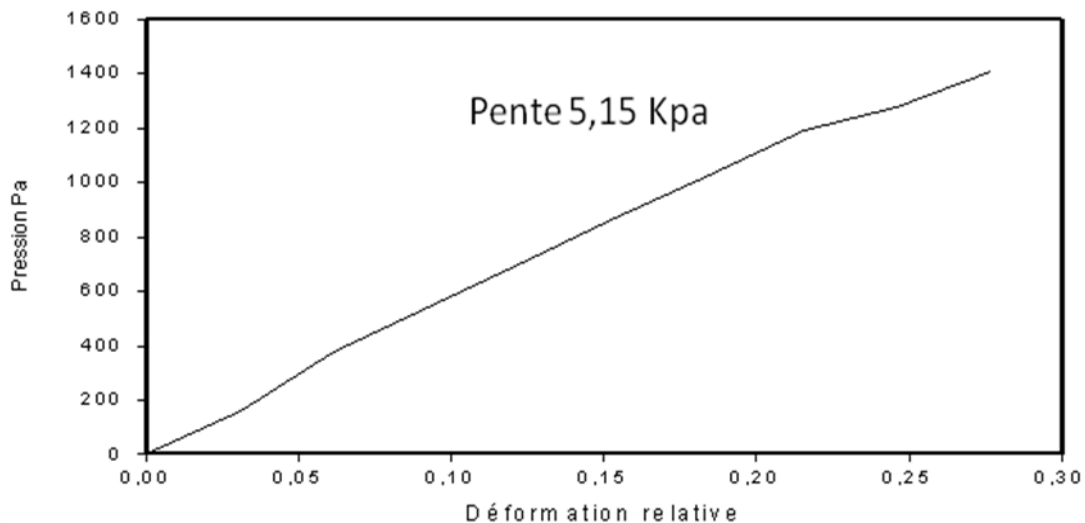


Figure 3.12. Tracé contrainte déformation de Motif de 5 mm d'une double couche Silgel- $\text{TiO}_3\text{Ba}/\text{Au}$ respectivement de 65 μm et 0,1 μm d'épaisseur.

En faisant le même test sur une structure identique mais cette fois avec une électrode supérieure de 100 nm d'or nous pouvons calculer un module d'élasticité égal à 5,15 KPa à partir du relevé de la figure 3.12. L'ajout d'une électrode supérieure de 100 nm d'or ne modifie pas intrinsèquement la mesure. On note même une légère diminution.

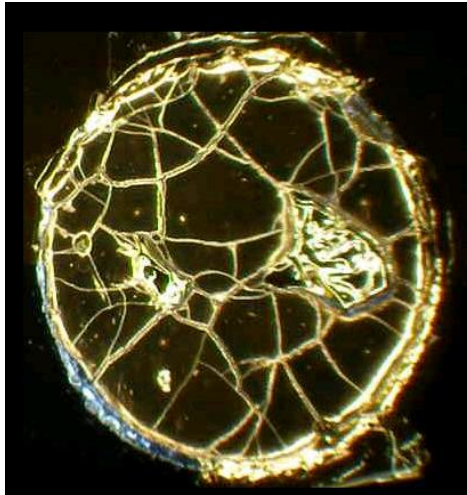


Figure 3.13. Photo de l'électrode fissurée lors de la compression de 5 mm diamètre.

Nous avons remarqué un début de fissuration dès la pose de la tête de chargement (figure 3.13). L'électrode d'or est fragmentée et mécaniquement dissociée tout en conservant la continuité électrique. (cf chapitre 4 dans la Figure 4.13). La mesure effectuée correspond donc essentiellement à la compression du Silgel 612 car la participation de l'électrode est amoindrie du fait de sa fragmentation. La différence entre une couche sans électrode supérieure et une couche avec une électrode supérieure fragmentée reste dans l'incertitude de mesure.

5. CARACTERISATION DIELECTRIQUE

La permittivité de l'élastomère joue un rôle important dans l'efficacité de notre actionneur. En effet la force s'exerçant dans le dispositif est influencée non seulement par le module d'élasticité mais également par la permittivité du milieu à comprimer. Le PDMS (Silgel 612) a été choisi, en outre, par sa capacité à pouvoir être modifié pour en faire une résine de lithographie. Pour cela, nous avons ajouté un agent photosensible, la benzophénone. De plus pour augmenter sa permittivité nous l'avons formulé avec des nanoparticules céramiques. Il convient donc d'examiner l'influence de ces deux ajouts, la benzophénone et les nanoparticules céramique, sur les caractéristiques électriques du polymère.

On peut considérer en première approximation que les motifs réalisés sont assimilables à des capacités planes (figure 3.14) dont l'expression est :

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{e}$$

avec ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau, A la surface de la capacité et e l'épaisseur du Silgel 612.

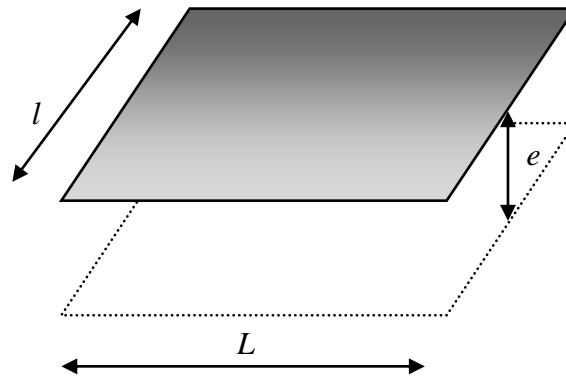


Figure 3.14. Schéma d'une capacité plane.

Pour ces tests nous utiliserons des électrodes en or uniquement et nous analyserons différentes formulations du PDMS (pré-polymères A et B du Silgel 612, Silgel 612 réticulé et Silgel 612 réticulé des charges de TiO_3Ba).

A l'aide d'un impédance-mètre (figure 3.15), nous pouvons effectuer des mesures sous pointes. L'électrode inférieure est déposée en pleine plaque. Par contre, la prise de contact de l'électrode supérieure par une pointe s'est avérée impossible à cause de sa faible épaisseur (100 nm). L'électrode supérieure était systématiquement percée lors de sa descente. Pour s'affranchir de ce problème, un fil d'or de 30 μm de diamètre a été enroulé manuellement autour de la pointe de manière à former une boucle. Le contact électrique peut alors se faire sans détérioration de la surface, la mise en boucle assurant la souplesse nécessaire lors du contact.



Figure 3.15. Station sous pointe et impédance-mètre.

Pour la fabrication des capacités de test, nous avons procédé comme suit :

- un dépôt d'or pleine plaque pour l'électrode inférieure (prise de contact en bord de plaquette),
- soit un dépôt de Silgel 612 pleine plaque pour avoir la constante diélectrique du film Silgel 612 pur, soit une structuration en carré, de 1 cm^2 par le procédé décrit au chapitre 2 avec dans un cas l'ajout de benzophénone, puis dans un deuxième cas l'addition supplémentaire de titanate de baryum,
- réalisation des électrodes supérieures par un Shadow Mask (la taille des motifs carrés du Shadow Mask (figure 3.16) est de $0,8 \text{ cm}$ par $0,8 \text{ cm}$ pour éviter d'avoir un contact avec l'électrode inférieure).

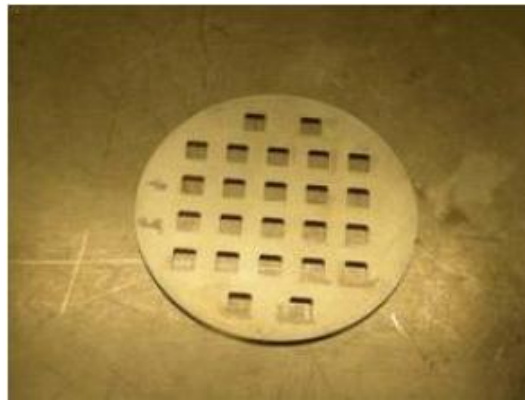


Figure 3.16. Photo du Shadow Mask utilisé pour le dépôt d'or lors de la réalisation de l'électrode supérieure.

La surface de l'électrode supérieure sera considérée comme la surface de la capacité. Pour vérifier les dimensions de cette électrode, nous l'avons photographiée (figure 3.17) et sa surface a été assimilée à un rectangle. L'incertitude de mesure est de l'ordre de $50 \mu\text{m}$. Les surfaces sont comprises entre 58 et 64 mm^2 . Pour le calcul nous avons retenu la valeur 61 mm^2 , moyenne des mesures.

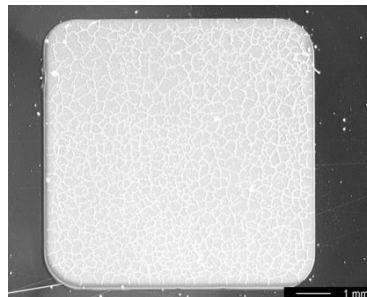


Figure 3.17. Photo d'une électrode supérieure.

Les relevés de l'impédance sont illustrés par la figure 3.18. La phase mesurée restant constante, autour de -90° , nous avons bien une capacité dans la plage de mesure ($10 \text{ kHz} - 2 \text{ MHz}$).

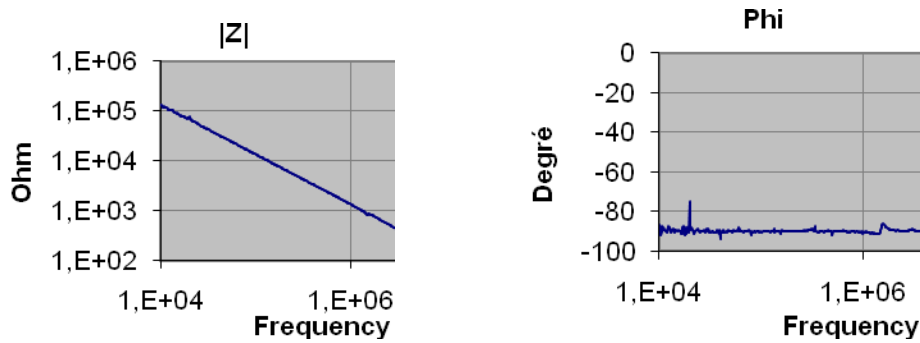


Figure 3.18. Variation de l'impédance (à gauche) et de la phase (à droite), en fonction de la fréquence.

L'impédance décroît linéairement dans cette plage confirmant cette observation. En modélisant le système par une capacité idéale en parallèle avec une conductance idéale, nous obtenons des valeurs de conductances de l'ordre de la centaine de nano-siemens. Les fuites ont été jugées suffisamment faibles pour considérer la mesure correcte.

5.1. EFFET DE LA BENZOPHENONE

Pour voir l'effet de la Benzophénone sur les propriétés diélectrique du PDMS Silgel 612 lors de sa structuration, nous avons préparé deux plaques (figure 3.19) :

- avec un film de 12 μm de PDMS Silgel 612 pleine plaque pour mesurer la constante diélectrique du PDMS sans benzophénone et la comparer avec celle donnée par le fournisseur,
- avec un film de 12 μm de Silgel 612 contenant 2% en poids de Benzophénone et structuré avec des motifs de 1x1 cm^2 .

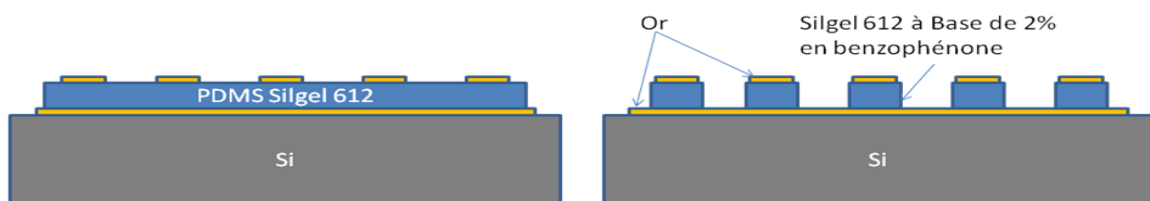


Figure 3.19. Structure sur plaque des échantillons (à gauche) avec un film de PDMS Silgel 612 pur (à droite) un film Silgel 612 contenant de 2% en masse de Benzophénone.

Les capacités mesurées et les constantes diélectriques calculées pour une épaisseur de 12 μm de PDMS sont présentées dans le tableau 3.

	Couche de PDMS Silgel 612 de 12 μm	Couche de PDMS de Silgel 612 structuré à base 2% de Benzophénone de 12 μm
Capacité mesurée (pF)	115-125	113-124
Constante diélectrique calculée	2,56-2,77	2,63-2,74

Tableau 3.4. Comparaison diélectrique pour un film PDMS avec et sans benzophénone.

Pour le film de Silgel 612 pur, nous obtenons des valeurs de constantes diélectriques comprises entre 2,56 et 2,77 et avec une moyenne à 2,61. Le fournisseur indique 2,7 comme valeur de la constante diélectrique du PDMS utilisé (Silgel 612). Ce qui fait que notre mesure a une erreur relative de 3%. Pour le film de Silgel 612 structuré à l'aide de la Benzophénone, nous obtenons des valeurs comprises entre 2,63 et 2,74 avec une moyenne à 2,67. Soit une différence minime avec la donnée du fournisseur en absence de benzophénone.

Il apparaît donc clairement que l'ajout de benzophénone et les étapes du procédé de fabrication n'ont pas d'effet sur la constante diélectrique. Cela donne plus de légitimité à notre procédé d'intégration et permet de valider les propriétés diélectriques de l'élastomère micro-structuré.

5.2. EFFETS DES NANOPARTICULES CERAMIQUES

La pression générée est proportionnelle à la constante diélectrique. Afin d'améliorer les performances de notre actionneur, nous avons donc ajouté des nanoparticules de céramiques qui ont une constante diélectrique géante. Nous avons formulé notre Silgel 612 avec trois types de céramiques (tableau 5), dans chaque cas avec 10% de concentration en poids et en structurant des couches de 40 μm d'épaisseur. Le tableau 3 récapitule les mesures de constante diélectrique selon le type des nanoparticules.

Type des nanoparticules céramiques introduites dans une couche de 40 μm de Silgel 612	Titanate de baryum TiO_3Ba Sigma Aldrich[6]	Titanate de baryum TiO_3Ba fourni par le CIRIMAT[7]	Le titanate de calcium cuivre : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ fourni par le CIRIMAT [7]
Capacité mesurée (pF)	44	39	35
Constante diélectrique calculée	3,3	2,9	2,63

Tableau 3.5. Résultats de mesures capacitifs avec le Silgel 612 à base de différentes nanoparticules céramiques comme diélectrique.

Nous remarquons que les couches de Silgel 612 chargées avec du titanate de calcium ne présentent pas d'augmentation de permittivité. Par contre le titanate de baryum permet son accroissement. Dans notre conception, nous avons retenu le TiO_3Ba de Sigma Aldrich car il donne la constante diélectrique la plus élevée.

Plusieurs règles de mélange ont été proposées pour rendre compte de la permittivité effective ϵ_c d'un matériau composite formé par deux éléments non miscibles. Les descriptions les plus simples permettent de prédire les valeurs minimums et maximums qui encadreront la valeur réelle [9-12] :

$$\epsilon_{c_min} < \epsilon_c < \epsilon_{c_max}$$

où ϵ_{c_min} et ϵ_{c_max} sont, respectivement, l'équivalent d'un circuit en série et d'un circuit en parallèle. Les formules [11] sont données par :

$$\epsilon_{c_min} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 f_2 + \epsilon_2 f_1}$$

avec ϵ_1 la permittivité du Silgel 612 et f_1 sa fraction en volume, et ϵ_2 la permittivité du TiO_3Ba et f_2 sa fraction volumique aussi égale à $1-f_1$. Ces formules ne permettent que l'encadrement du résultat d'une manière grossière. D'autres développements théoriques ont été effectués pour l'étude des propriétés diélectriques d'un mélange binaire [8-12]. Landau et Lifshitz (LL) [9] ont exprimé la constante diélectrique du milieu en considérant une distribution sphérique d'agrégats dans une matrice. Dans l'hypothèse de petite concentration, la constante diélectrique du milieu est donnée par :

$$\epsilon_c = \epsilon_1 + 3f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}$$

La généralisation de cette relation pour n'importe quelle concentration a été donnée sous différentes formes :

- formule de Maxwell-Garnett (MG) pour des faibles concentrations (les agrégats sphériques ne sont pas en contact),

$$\epsilon_c = \epsilon_1 \frac{\epsilon_2 + 2\epsilon_1 f_2}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1(1-f_2)}$$

- formule de Bruggeman pour des concentrations plus importantes,

$$f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_c}{\epsilon_c + 2\epsilon_1} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_c}{\epsilon_c + 2\epsilon_2} = 0$$

- formule de Jayasundere et Smith (JS) supposée décrire les deux cas précédents.

$$\frac{f_1(\epsilon_1 - \epsilon_c)}{\epsilon_c + \epsilon_1} + \frac{f_2(\epsilon_2 - \epsilon_c)}{\epsilon_c + \epsilon_2} = 0$$

L'ensemble des formules précédentes considère les charges comme des sphères. Toutefois, Giordano [10] a développé un modèle prenant en compte les formes des agrégats. Celles-ci peuvent aller d'une forme en lamelle circulaire à une forme cylindre en passant par la forme sphérique. Son modèle prédit que la forme pour laquelle la permittivité du mélange est la plus faible est la forme sphérique. Les autres formes (lamelle circulaire et cylindre) montrent des permittivités supérieures.

Pour les deux cas extrêmes les formules sont :

- lamelles circulaires :

$$\epsilon_c = \epsilon_m \left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} \right)^{1/f_2}$$

- cylindres ou bâtonnets

$$\epsilon_c = \epsilon_m \left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} \right)^{1/f_2}$$

En comparant ces modèles théoriques avec les résultats expérimentaux (Exp) en fonction de la fraction volumique (figure 3.20), nous remarquons qu'aucun des modèles ne donne les mesures diélectriques de notre composite. Dans la figure 3.20, les valeurs expérimentales sont bien situées entre ϵ_{c_min} et ϵ_{c_max} , mais également entre les modèles basés sur des formes d'agrégats sphériques (modèles de Landau et Lifshitz, Maxwell-Garnet, Bruggeman, Jayasunderet Smith,...) et celui de Giordano avec des formes lamellaires ou en bâtonnets.

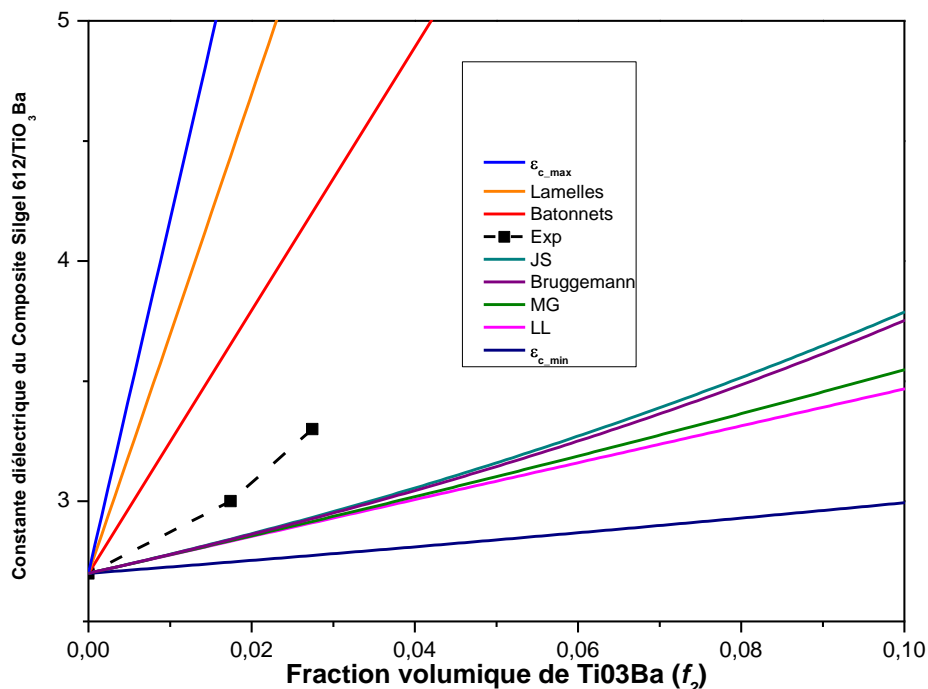


Figure 3.20. Comparaison entre les différentes théories exprimant le constante diélectriques du composite et les constantes diélectriques mesurées en fonction de la fraction volumique du TiO_3Ba (f_2).

Ces résultats permettent de dire que si on veut modéliser le comportement diélectrique de notre composite, nous devons tenir compte des formes complexes des agrégats formés par les nanoparticules céramiques en partant du formalisme de Giordano [10]. Les techniques de caractérisation par diffusion de lumière du composite permettront peut être de ressortir les formes des agrégats et de les injecter dans ce formalisme.

Néanmoins, l'ajout de nanoparticules de TiO_3Ba permet d'augmenter la permittivité du Silgel 612 au-delà des prévisions des modèles à agrégats sphériques. Leur mise en forme peut être une voie d'amélioration.

6. CONCLUSION

La caractérisation physico-chimique de notre élastomère a permis d'identifier son processus de réticulation. Les tests de compressions ont montré que l'ajout de nanoparticules de TiO_3Ba n'augmente pas le module d'Young du film. Ceci a été expliqué par deux phénomènes compensés lors de l'ajout des nanoparticules de Titanate de Baryum au Silgel 612 :

- une réticulation non-complète des chaînes macromoléculaires, montrée lors de l'étude RMN conduisant à la formation d'un réseau polymère comprenant moins de nœuds (donc assouplissement),
- une cristallisation plus rapide des chaînes PDMS, montrée lors de l'étude ATD. Celle-ci favorise la création des germes de nucléations donnant plus de cohésion mécanique au matériau.

Les mesures de permittivités relatives nous ont permis de montrer que le composant photo-actif, la benzophénone dans notre cas, ne modifie pas les propriétés diélectriques du matériau. Ce résultat est important puisqu'il permet de valider les étapes du procédé de la structuration de la couche élastomère présenté dans le chapitre 2 pour l'utiliser comme diélectrique dans un micro-actionneur. En second lieu l'ajout de nanoparticules de Titanate de Baryum a montré une augmentation sensible de la constante diélectrique du PDMS puisqu'il passe de 2,7 à 3,3 pour de faible concentration. Ces résultats sont très prometteurs pour augmenter la pression électrostatique ou pour faire baisser les tensions d'actionnements. Nous nous baserons sur ces propriétés de l'élastomère à base de nanoparticule pour la modélisation mécanique de notre actionneur.

Références

- [1] F. Uhlig and H. C. Maesmann, *Silicon compounds: Silanes and silcones: ²⁹Si NMR Some Pratical Apsects*: Gelest, 2004.
- [2] WACKER, *Technical data sheet for WACKER SilGel® 612 A/B*, 2008.
- [3] S. Etienne, "Introduction à la science physique des polymères," Dunod, Ed., 2002.
- [4] L. Phan-Thanh, "polydiméthylsiloxane. réseaux aleatoires (RMN) et propriétés électrique," Université Joseph Fourier-Grenoble 1, 1998.
- [5] R. Hooke, "the true theory of elasticity or springiness," 1676.
- [6] Aldrich, "Technical data base Barium Titanate 467634," 2007.
- [7] S. Guillemet-Fritsch, "Oxydes sous forme de poudres, céramiques massives et couches épaisses pour l'Electronique et l'Electronique de Puissance.," in *Universtité de Toulouse 3*, 2007.
- [8] H. S. Nalwa, *Ferroelectric Polymers*: Marcel Dekker Press, Inc., New York, 1995.
- [9] J. Kyung-Woon and P. Kyung-Wook, "Screen Printable Epoxy/BaTiO3 Embedded Capacitor Pastes with High Dielectric Constant for Organic Substrate Applications," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, pp. 798-807, 2008.
- [10] S. Giordano, "Effective medium theory for dispersions of dielectric ellipsoids," *Journal of Electrostatics*, vol. 58, pp. 59-76, 2003.
- [11] G. Gallone, F. Carpi, D. De Rossi, G. Levita, and A. Marchetti, "Dielectric constant enhancement in a silicone elastomer filled with lead magnesium niobate–lead titanate," *Materials Science and Engineering C*, vol. 27, pp. 110–116, 2007.
- [12] B. Deng, D. Yang, B. Chen, and C.-W. Lin, "Simulation of surface plasmon resonance of Au–WO3-x and Ag–WO3-x nanocomposite films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 134, pp. 502-509, 2008.

CHAPITRE 4.

MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS ET CARACTERISATION DU MICRO-ACTIONNEUR DIELECTRIQUE.

Résumé

Dans ce chapitre, nous allons présenter les modèles mécaniques qui nous ont permis de dimensionner le composant durant ce travail. Notre premier objectif a été de mettre en place une modélisation électro mécanique du dispositif. Pour cela, nous avons utilisé des modèles analytiques permettant de décrire d'une part le comportement mécanique de l'élastomère en compression dans le micro-actionneur, et d'autre part les modèles bien connus de l'électrostatique. Pour effectuer des simulations nous nous sommes servis du logiciel aux éléments finis COMSOL-Multi-physique possédant ces différents modèles dans sa bibliothèque. Nous avons ensuite comparé les résultats de modélisation avec les performances des composants réalisés par le procédé présenté au chapitre 2. Nous utiliserons également ces modélisations pour définir des objets avec une orientation applicative optique.

SOMMAIRE CHAPITRE 4

CHAPITRE 4. MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS ET CARACTERISATION DU MICRO-ACTIONNEUR DIELECTRIQUE	94
1. LES FORCES ELECTROSTATIQUES	97
2. LE MODELE MECANIQUE SUIVANT LA LOI DE HOOKE AVEC COUPLAGE A L'ELECTROSTATIQUE	99
3. LES MODELES MECANIQUES PAR LA THEORIE STATISTIQUE	101
3.1. APPROCHE STATISTIQUE	101
3.2. APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE	103
4. OUTILS DE MODELISATION ET COEFFICIENTS DU MATERIAU	105
4.1. PRINCIPE DE LA FEM	105
4.2. LES ELEMENTS DE MAILLAGE	106
4.3. OUTILS DE CALCULS	107
4.4. STRUCTURES ET COEFFICIENT DES MODELES	107
5. MODELISATION A PARTIR DES MODELES HYPERELASTIQUES	108
5.1. COMPARAISON DES MODELES ET ANALYSE DES RAPPORTS DE FORMES	108
5.2. CAS DES ELECTRODES SOUPLES	110
6. RESULTATS EXPERIMENTAUX	112
6.1. DESCRIPTION DES STRUCTURES DE TEST	112
6.2. MESURE DE DEFORMATIONS	113
6.2.1. MICRO-ACTIONNEUR A BASE DE SILGEL 612	114
6.2.2. MICRO-ACTIONNEUR A BASE DE SILGEL 612 AVEC DU TiO_3Ba	116
7. FUTURS TRAVAUX : INTEGRATION DANS UN SYSTEME OPTIQUE	119
8. CONCLUSION	122
9. REFERENCES	123

Le développement des micro-actionneurs est plus tardif historiquement que celui des capteurs dans le monde des microsystèmes. À l'inverse des capteurs qui convertissent une information généralement non électrique en une grandeur électrique, les micro actionneurs effectuent l'opération inverse et transforment une grandeur électrique en déplacement.

L'actionnement électrostatique est particulièrement efficace aux très courtes distances et pour de petits déplacements mais les forces et les couples générés sont très faibles en valeur. Les avantages sont néanmoins nombreux: faible consommation, simplicité de mise en œuvre: car il suffit de deux couches portées à des potentiels différents pour obtenir une force d'attraction entre celles-ci. Les matériaux à mettre en œuvre sont ceux classiquement de la microélectronique, permettant ainsi la fabrication collective et le bas coût. Ses inconvénients majeurs sont : la dépendance de l'interaction en $1/r$ ou $1/r^2$ suivant la configuration, tous les phénomènes liés à l'utilisation de charges (claquages, injection de charges si contact), et le fait que seule une attraction est possible à l'inverse de l'actionnement magnétique.

Dans notre configuration, nous remplaçons donc l'entrefer qui est de l'air dans les MEMS par un milieu caoutchouteux ce qui nous obligera à aborder la modélisation mécanique des milieux continus en compression. De plus l'insertion d'un matériau à permittivité naturellement plus élevée que celle de l'air peut présenter un avantage. Nous noterons également, que la mise en œuvre technologique peut également être collective, à bas coût et basse température.

Nous aurons donc à prendre en compte dans les modélisations :

- les forces générées par le champ électrique,
- le comportement mécanique passif de ces élastomères.

1. LES FORCES ELECTROSTATIQUES

Pour modéliser simplement un actionneur électrostatique, on peut prendre l'approximation de la capacité à armatures planes. Il est important de distinguer deux types de mouvement pour les micro-actionneurs : les mouvements qui se font dans un plan parallèle au substrat, qu'on appellera « mouvements dans le plan » (Figure 4.1a.), et les mouvements qui sont au contraire orthogonaux à ce plan, et qu'on appellera « mouvements verticaux » ou « mouvements hors plan » (Figure 4.1b).

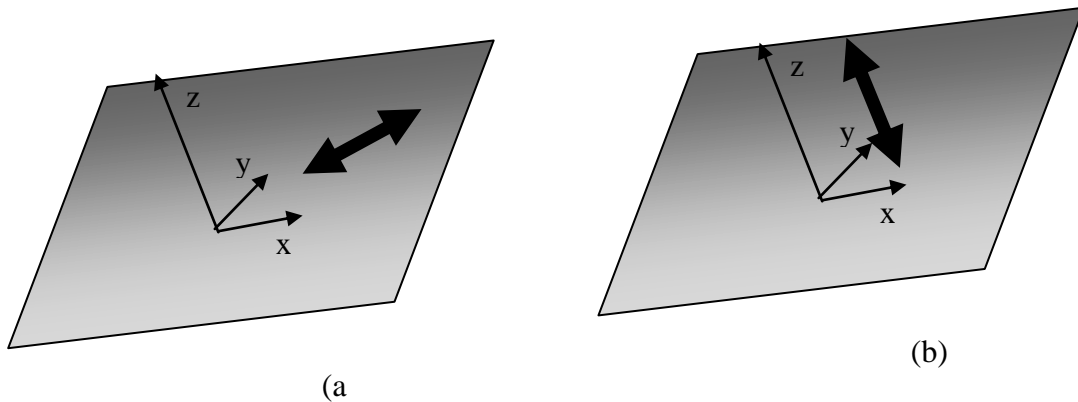


Figure 4.1. Mouvement a) dans le plan du substrat, b) hors du plan du substrat

Les actionneurs à base d'élastomère diélectrique utilisent un mouvement hors plan. Cependant l'élastomère est considéré incompressible ce qui se traduit par une déformation également dans le plan. Vis-à-vis d'un MEMS classique à entre fer en air par exemple, la force de rappel ne s'exprimera pas de manière simplement linéaire ($F_r = -kx$, x étant le déplacement hors plan) mais aura une forme plus complexe et pourra même avoir une réponse proche d'une forme en $1/r^2$.

L'application d'un potentiel génère des forces électrostatiques qui compriment l'élastomère et déforment sa surface supérieure (l'électrode). Cette compression crée une extension de l'élastomère dans le plan car il est considéré incompressible, c'est-à-dire à volume constant. Ceci conduira à une évolution des densités de charge en surface au cours de la compression. Nous serons donc amené à utiliser une modélisation de type éléments finis pour prendre en compte ce phénomène.

La réponse de cet empilement de couches est considérée comme une conséquence de la contrainte de Maxwell, qui présente une dépendance quadratique en fonction du champ électrique [1, 2].

Celle-ci s'exprime suivant la relation :

avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ la constante diélectrique du polymère, z l'épaisseur de l'élastomère et V la tension appliquée. Cette relation considère que le matériau est comprimé des deux cotés.

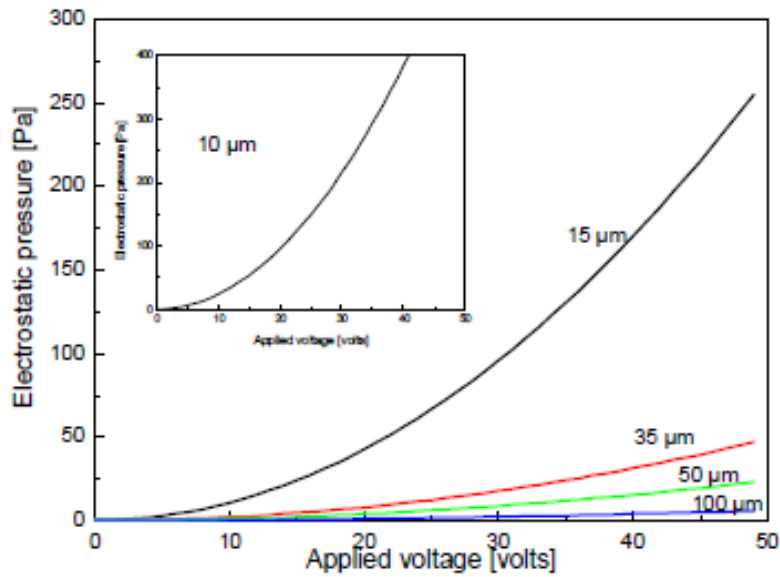


Figure 4.2. Variation de la pression électrostatique en fonction de la tension d'actionnement pour différentes épaisseurs du Silgel 612.

La figure 4.2 montre la variation des pressions électrostatiques générées pour différentes épaisseurs pour un empilement de Silgel 612 en appliquant la relation de Maxwell. Dans le cas d'un MEMS à air, les calculs donneraient le même comportement mais avec des valeurs divisées par la permittivité relative de l'élastomère (2,7 dans notre cas). On notera l'intérêt à travailler avec des couches minces d'élastomère pour augmenter la pression exercée à tension constante d'où l'intérêt de miniaturisation de ce type de système. Le tableau 4.1 donnent des valeurs de pression et d'énergie pour des structures carrées (figure 4.3) en fonction de l'épaisseur et de la surface.

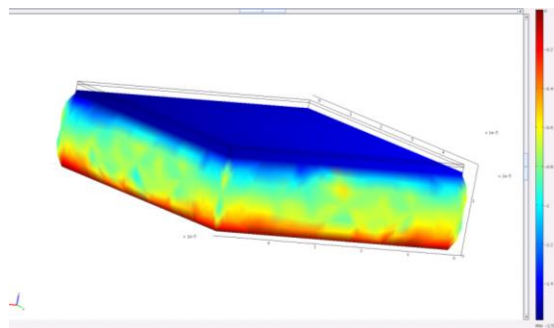


Figure4.3. Image 3D d'un piston carré de 50 par 50 μm en largeur et 10 μm en épaisseur subissant une pression de 10000 Pa.

Largeur du carré du motif (μm)	Epaisseur du motif (μm)	Force électrostatique en Newton	Pression électrostatique en Pascal	Energie électrostatique en Joule
50	10	$0,23 \cdot 10^{-3}$	92000	$0,23 \cdot 10^{-8}$
100	10	$0,93 \cdot 10^{-3}$	92000	$0,93 \cdot 10^{-8}$
100	50	$0,04 \cdot 10^{-3}$	4000	$0,19 \cdot 10^{-8}$
500	50	$0,93 \cdot 10^{-3}$	4000	$4,65 \cdot 10^{-8}$
1000	50	$3,7 \cdot 10^{-3}$	40000	$18,58 \cdot 10^{-8}$

Tableau 4.1. Les forces et pressions électrostatiques générées et l'énergie correspondante pour différentes largeurs et épaisseurs de motifs pour une tension de 800 V.

Ces valeurs peuvent nous donner une certaine idée sur l'ordre de grandeur des forces exercées dans ces micro-actionneurs.

2. LE MODELE MECANIQUE SUIVANT LA LOI DE HOOKE AVEC COUPLAGE A L'ELECTROSTATIQUE

Dans cette partie nous évaluerons les déformations dans un cadre de modélisation analytique utilisant d'une part la pression électrostatique générée dans les structures et d'autre part la loi de Hooke qui relie la déformation relative à la contrainte.

Pour des déformations élastiques on a un comportement décrit par la loi de Hooke :

avec Y le module de Young du film polymère isolant, $S_z = (z - z_0)/z_0$ la déformation (z_0 étant l'épaisseur initiale) et p la pression de Maxwell qui s'applique sur celui-ci. Il apparaît clairement que l'isolant idéal doit avoir une constante électrique élevée et un très faible module de Young. On peut alors écrire la loi de Hooke sous la forme :

$$\text{_____ avec _____}$$

On a donc à trouver les racines d'un polynôme de degré 3 :

Une seule des trois racines est réelle, les autres sont des complexes conjugués. Seule la racine réelle est une solution physique dont l'expression est :

$$\frac{1}{6} \left(8 - 108 A V^2 + 12 \sqrt{-12 A V^2 + 81 A^2 V^4} \right)^{1/3} + \frac{2}{3 \left(8 - 108 A V^2 + 12 \sqrt{-12 A V^2 + 81 A^2 V^4} \right)^{1/3}} - \frac{2}{3}$$

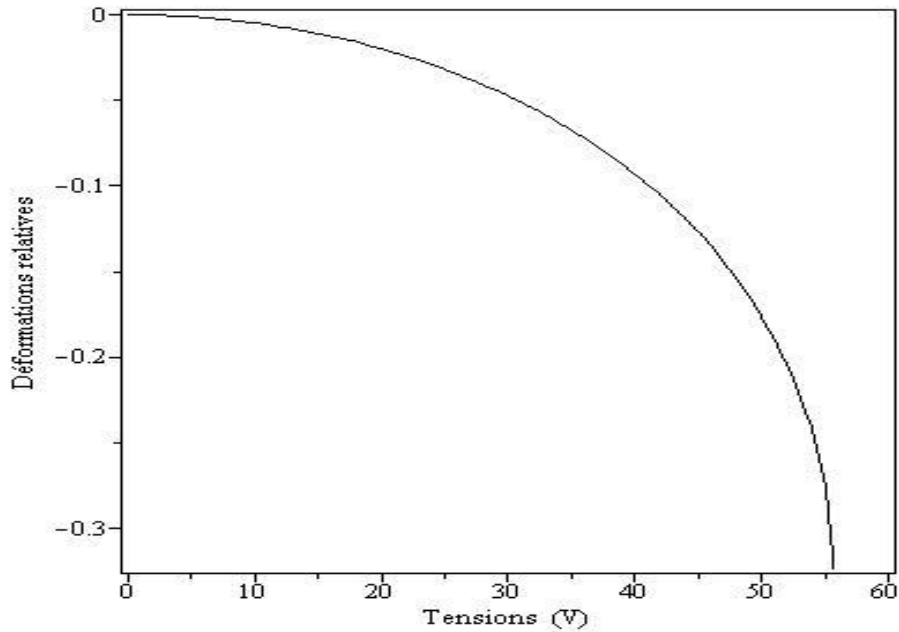


Figure 4.4. Déformations relatives verticales S_z en fonction de la tension appliquée, avec $\epsilon_r = 3,3$, le module de Young $Y = 5\text{kPa}$ et l'épaisseur $z_0 = 10\mu\text{m}$.

La variation de la déformation en fonction de la tension appliquée est illustrée par la figure 4.4. Ce modèle donne une déformation « infinie » au-delà d'une compression égale au tiers de l'entrefer ($z=z_0/3$). Ce comportement est similaire à celui des MEMS à air lorsqu'ils sont commandés en tension avec l'apparition d'un point de Pull-in conduisant au contact des électrodes.

Nous noterons:

- que le modèle est un modèle simplifié de la loi de Hooke qui n'est valable que dans le cas des faibles déformations,
- qu'il néglige un certain nombre de propriétés du matériau (seul le module d'Young est pris en compte),
- que c'est une modélisation uni-axiale et ponctuelle qui ne prend pas en compte les cisaillements principalement dus à l'incompressibilité de l'élastomère.

C'est pourquoi ce modèle est loin de refléter fidèlement le comportement d'un élastomère réel. Ce développement a le mérite d'être très simple mais il conviendra d'utiliser des modèles plus sophistiqués de type hyperélastique. C'est la théorie statistique qui nous permettra de décrire ce comportement.

3. LE MODELE MECANIQUE PAR LA THEORIE STATSTIQUE

Dès les années 40, plusieurs auteurs ont développé des modèles hyperélastiques [3-6] que l'on peut classer en deux catégories : les modèles fondés sur une approche physique, et ceux purement phénoménologiques.

3.1. APPROCHE STATISTIQUE

Dans la première catégorie, les modèles s'appuient sur des hypothèses sur la structure microscopique du matériau, sur l'élasticité de ses constituants et sur la loi statistique de répartition des atomes [7, 8].

La théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique suppose que les longues macromolécules constituant le matériau peuvent prendre un grand nombre de configurations. Ces macromolécules sont reliées par des liaisons pontales formées pendant l'opération de réticulation, le nombre de ces liaisons étant supposé suffisamment petit pour ne pas gêner le mouvement des chaînes. En l'absence de forces extérieures, les macromolécules adoptent des configurations qui correspondent à l'entropie maximum. Sous l'action d'une force, les macromolécules s'étirent dans la direction de l'effort et l'entropie diminue car la configuration est plus ordonnée que précédemment. Pour calculer l'entropie de configuration de l'ensemble des chaînes en fonction de la déformation, on procède en deux étapes : calcul de l'entropie d'une chaîne puis d'un réseau de chaînes [9].

Le réseau est considéré comme idéal, chaque fragment de macromolécules entre points de liaisons est considéré comme une chaîne gaussienne. Des hypothèses supplémentaires sont introduites :

- en état déformé ou pas, chaque point de liaison entre les différentes chaînes peut-être considéré comme fixé à sa position moyenne,
- sous sollicitation, chaque chaîne subit le même taux d'élongation que celui subit par le solide lui-même,
- la moyenne du carré de la distance entre les deux extrémités de l'ensemble des chaînes dans l'état non déformé est la même que celle d'un ensemble de chaînes simples correspondant,
- l'entropie du réseau est la somme des entropies élémentaires des chaînes constitutives.

Dans le cadre de ces hypothèses, l'entropie à l'état initial d'une chaîne s'écrit :

avec C une constante du système et b^2 une grandeur caractéristique de la fonction de distribution gaussienne.

Cette entropie à l'état déformé devient :

avec α_i ($i=1,2,3$) la variation relative dans les trois directions de l'espace.

La différence d'entropie pour une chaîne sera donc :

La variation d'entropie totale pour un réseau de N chaînes ayant la même valeur de b est donc :

avec $\sum x^2$, la somme des x^2 dans l'état non déformé de l'ensemble des N chaînes. Il en découle que :

—

Pour une transformation réversible isotherme et en supposant que l'énergie interne ne varie pas avec la déformation, la variation de l'énergie libre d'Helmholtz est proportionnelle à celle de l'entropie. L'énergie de déformation par unité de volume du corps non déformé peut alors s'écrire :

—

Treloar [8] a proposé une énergie de déformation, fonction seulement du premier invariant de Cauchy, appelée aussi fonction néo-Hookéenne. Dans cette proposition, l'énergie entropique dépend du premier invariant de Cauchy, sachant que les 3 invariants de Cauchy s'écrivent :

Dans le cas des matériaux incompressibles, $I_3 = 1$, et I_2 peut s'écrire :

— — —

L'énergie totale peut alors s'écrire :

avec —

3.2. APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE

La deuxième catégorie de modèle est fondée sur une approche plus pragmatique et phénoménologique issue directement de l'expérimentation. De nombreux articles et ouvrages [10-12] présentent les potentiels hyperélastiques couramment utilisés pour des matériaux incompressibles, parmi lesquels ceux de Mooney-Rivlin, Ogden, Hart-Smith, ... Nous présenterons uniquement le modèle de Mooney-Rivlin car il s'avèrera être le seul exploitable dans notre cas.

Dans les années 40, Mooney et Rivlin [13-16] développent une théorie pour les caoutchoucs fondée sur les hypothèses suivantes :

- le caoutchouc est supposé isotrope à l'état non déformé, et après déformation, dans le plan orthogonal à la direction de sollicitation,
- il est incompressible,
- il existe une relation linéaire entre les contraintes et les déformations en cisaillement simple comme dans la loi de Hooke.

Ceci permet d'écrire l'énergie hyperélastique en fonction des deux invariants I_1 et I_2 :

Le développement utilisé dans la pratique est limité à $N=1$, $i=j=1$ et avec $C_{00}=C_{11}=0$ soit :

Nous pouvons retrouver également le modèle néo-Hooke en limitant le développement à $N=1$, $i=1$ et $j=0$ avec $C_{00}=0$:

Pour un essai de traction ou compression uniaxiale l'expression analytique de la contrainte de Cauchy est la suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \mu$$

avec $\lambda = x/x_0$, l'élongation ou la compression subie par le matériau considéré comme incompressible.

Cette équation devient pour les différents modèles :

- Néo-Hooke

—

- Mooney-Rivlin

$$\sigma = 2 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \left(C_{10} + \frac{1}{\lambda} C_{01} \right)$$

La figure 4.5. représente l'évolution des pressions exercées en un point en fonction de la compression relative (λ) par une force électrostatique générée par trois tensions V_i avec $V_1 < V_2 < V_3$, l'allure d'une pression en retour de type linéaire (similaire à un ressort de rappel dans les structures MEMS à air en silicium) et de la contrainte de Mooney Rivlin en prenant les coefficients expérimentaux du Silgel 612 ($C_{10}=240$ Pa et $C_{01}=595$ Pa).

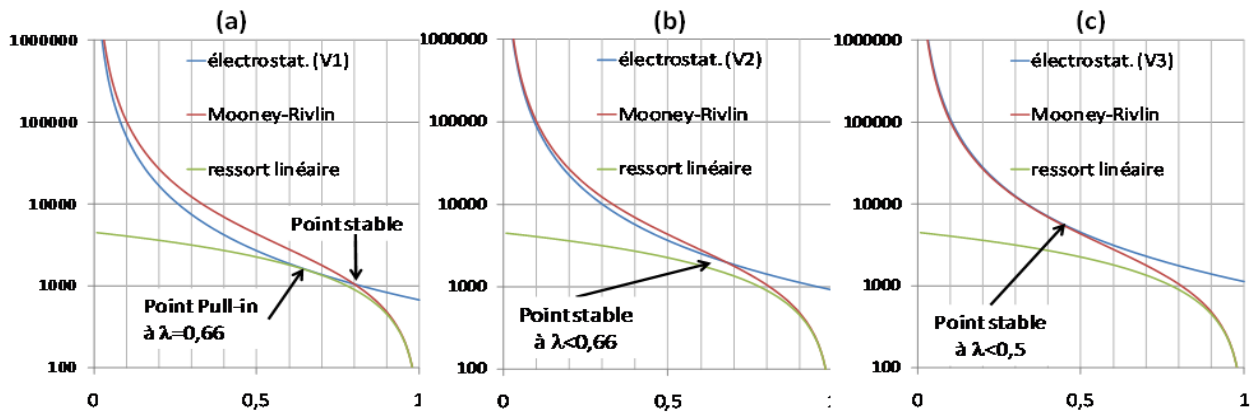


Figure 4.5. Allure des pressions exercées dans trois cas clés a) à la valeur de Pull-in d'un système MEMS à air, b) dans un système à élastomère pour un même déplacement et c) enfin dans un système à élastomère mais à compression supérieure.

Les valeurs de V_i sont choisies de manière à ce que:

- V_1 correspond au point de Pull-in pour un système MEMS à air ($\lambda=0,66$ soit au deux tiers de l'épaisseur initiale du gap),
- V_2 correspond à une compression à $\lambda=0,66$ mais dans le système pression électrostatique/Mooney-Rivlin,
- V_3 correspond à un point stable dans le même système mais à $\lambda < 0,5$.

On constate que le fait d'avoir choisi un « ressort » non linéaire permet d'envisager une zone de commande sans pull-in plus étendue mais au prix d'un surcroît de tension. Pour des λ inférieurs, les

modèles présentés ne nous semblent plus forcément fiables. D'une part le domaine de validité du modèle Mooney-Rivlin ne peut pas s'étendre raisonnablement à des valeurs de λ trop faible dans la mesure où il s'agit d'un développement au premier ordre. D'autre part la linéarité de la raideur pour un ressort en silicium est fautive à partir d'une certaine déflexion. De plus la contrainte de Mooney-Rivlin tend pour les λ petit à une forme en une « constante/ λ^2 », similaire à l'évolution de la pression électrostatique. Il y aura donc par principe une incertitude au comportement dans les grandes compressions. Ce point ne pourrait être éclairci que par un développement aux ordres supérieurs de la contrainte de Mooney-Rivlin. Alors des termes C_{ij} supplémentaires apparaissent mais ils n'ont pas été identifiés expérimentalement dans la littérature pour notre matériau. Nous n'utiliserons donc dans ce travail que le modèle de Mooney-Rivlin à deux coefficients C_{ij} .

Les observations déduites de la figure 4.5, restent néanmoins fondées sur l'analyse générale des forces en un point, et ne cherchent pas à généraliser à des motifs réels. Une modélisation de type FEM s'avère nécessaire.

4. OUTILS DE MODELISATION ET COEFFICIENTS DU MATERIAU

La modélisation en éléments finis est une méthode de simulation qui est très employée, par exemple, dans le domaine de la mécanique pour le calcul des déformations de structures complexes. Cette méthode a été aussi employée pour la modélisation et la simulation des microsystèmes du fait de sa capacité à simuler d'une part des systèmes en 2 et 3 dimensions et d'autre part de simuler des phénomènes couplés, qui sont très fréquents dans le domaine des microsystèmes. Nous pouvons citer en exemple les effets électromécaniques, thermoélectriques ou électroacoustiques.

4.1. PRINCIPE DE LA FEM

Le principe de l'analyse en éléments finis est de rechercher une solution approchée de la solution exacte de la distribution d'une grandeur physique sur un domaine. Pour cela le domaine est divisé en sous domaines que l'on appelle éléments ou maille. Une analyse en éléments finis comporte les étapes suivantes :

- choix des modèles et des degrés de liberté sur le pourtour du système,
- choix du type de maillage et de son pas dans les divers domaines.

4.2. LES ELEMENTS DE MAILLAGE

Dans cette étude, nous avons utilisé Comsol multiphysique pour étudier une membrane d'élastomère entre deux électrodes d'or. Nous avons fixé l'électrode inférieure (figure 4.6) et laissé libre de tout mouvement les autres surfaces libres du système (la surface de contact entre l'élastomère et l'électrode en or sont automatiquement liées). Nous avons choisi d'entreprendre une modélisation en 2 dimensions (2D) pour diminuer le temps de calcul. Pour cela, nous faisons l'approximation des déformations planes c'est-à-dire ce que nous modélisons est une coupe transverse d'un actionneur et infini dans la troisième direction.

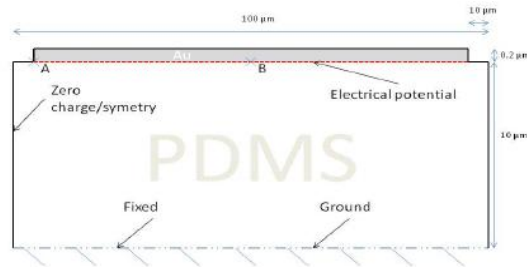


Figure 4.5. Design de la membrane modélisée.

On note qu'il est possible d'ajuster la densité d'éléments soit de manière uniforme et soit de manière non uniforme afin d'augmenter la précision des calculs dans des zones sensibles. Dans cette étude, nous avons choisi un maillage uniforme triangulaire pour le PDMS et rectangulaire pour l'électrode supérieure. Ce maillage permet une convergence plus rapide et des temps de calcul moins longs. La figure ci-dessous représente le maillage des modélisations en 2D. Nous avons pris soin d'utiliser un maillage suffisamment raffiné pour minimiser l'erreur dans la modélisation, c'est-à-dire que nous avons pris le maillage le plus raffiné possible pour que le changement dans la solution soit considéré comme négligeable.

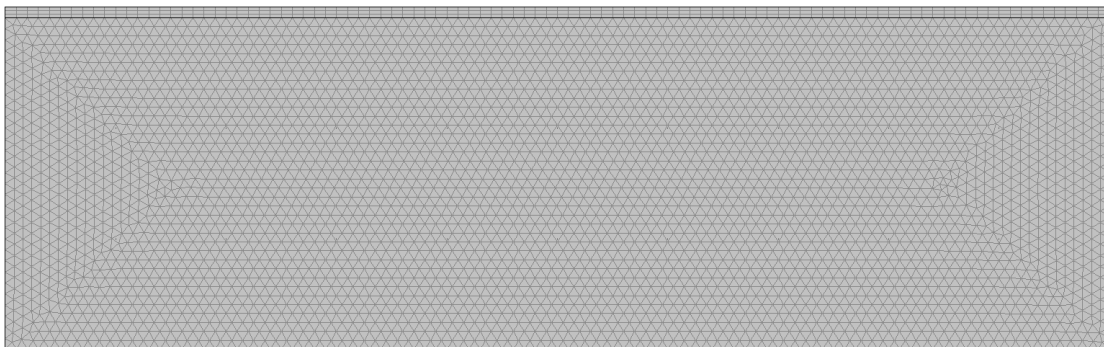


Figure 4.7. Maillage utilisé lors des simulations par éléments finis.

4.3. OUTILS DE CALCULS

Comsol est un logiciel généraliste de simulation multiphysique dont le point fort est de donner la possibilité de coupler les lois physiques de l'électromagnétisme, de la mécanique des structures, et des écoulements. Ce logiciel dispose d'une bibliothèque étendue comprenant des modélisations spécifiques comme les modèles Néo-Hookéen et Mooney-Rivlin que nous utiliserons. Il dispose également d'une bibliothèque matériau relativement large dont les propriétés peuvent être utilisées telles qu'elles ou modifiées dans le cas de matériaux exotiques. Dans notre cas, nous avons introduit les propriétés matériaux du Silgel 612 présentés dans le tableau 4.2. Lorsque on a simulé des membranes de Silgel 612/10%TiO₃Ba, nous avons pris la constante diélectrique mesurée qui est de 3,3 (chapitre 3).

Propriété	Valeur
module Young [kPa]	5
Module de cisaillement [kPa] G=Y/(2*(1+)) avec =0,5	1.67
Module de compressibilité [kPa] K=G/(1-2) avec =0,499	833
Densité [Kg/m ³]	0.97
Constante diélectrique	2.7
Conductivité thermique [watt/mK]	0.17
Conductivité électrique [S/m]	0.25e-13
coefficient de dilatation [1/°C]	3.1e-4
Calorific capacity	1500

Tableau 4.2. Paramètres du PDMS Silgel 612[17, 18].

4.4. Structures et coefficient des modèles

Toutes les modélisations sont effectuées avec une électrode inférieure fixe et une électrode supérieure de surface égale à celle de l'élastomère (figure 4.5). Les études expérimentales effectuées par Jansen et al nous ont permis de fixer les coefficients des modèles néo-hookéen et Monney rivlin dans le cas du silgel 612[18] (tableau 4.3).

Neo-Hookéen	Mooney-Rivlin
$C_{10} : 240 \text{ Pa}$ $G=2*C_{10}$ <i>Module de compressibilité 833 kPa</i>	$C_{10} : 240 \text{ Pa}$ $C_{01} : 595 \text{ Pa}$ <i>Module de compressibilité 833 kPa</i>

Tableau 4.3. Paramètres mécaniques des modèles hyperélastiques de Mooney-Rivlin et Neo-Hookéen.

Dans le cas de l'utilisation du modèle Mooney-Rivlin, nous introduisons également le module de cisaillement par la relation :

$$G=2*(C_{10}+C_{01})$$

Et l'on retrouve correctement la valeur utilisée dans le modèle néo-Kookéen (Module de compressibilité : 833 kPa) [18].

5. MODELISATION A PARTIR DES MODELES HYPERELASTIQUES

5.1. Comparaison des modèles et analyse des rapports de formes

A l'aide de Comsol multiphysique, nous avons modélisé une structure composée d'une électrode inférieure fixe, d'une couche de Silgel 612 avec les dimensions du tableau 4.4 et d'une électrode supérieure aussi large que l'élastomère avec une épaisseur de 200µm.

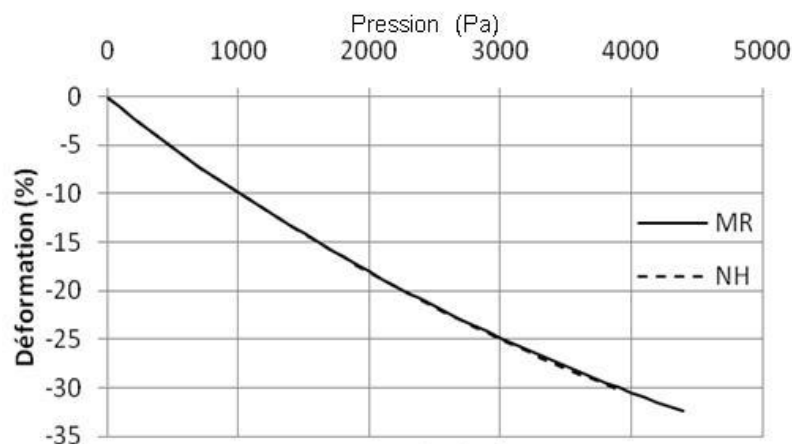


Figure 4.8. Comparaison des modèles néo-Hookéen et de Mooney -Rivlin pour un motif de rapport de forme 1, en utilisant les caractéristiques du Silgel 612.

La comparaison entre les modèles Néo-Hookéen et celui de Money-Rivlin montre des résultats similaires jusqu'à 20% de déformation. Le modèle néo-Hookéen accentue ensuite légèrement les déformations par rapport au second modèle, mais cela dans des proportions négligeables (autour de 1%) (figure 4.8). Par la suite nous n'utiliserons que le modèle Mooney-Rivlin.

Le but de cette partie est donc de regarder l'influence des dimensions sur la rigidité du système. Nous étudions la relation qui existe entre la pression exercée et la déformation. Pour avoir des résultats comparables et exploitables, il est nécessaire d'avoir des déformations semblables quelles que soient les dimensions modélisées. Si l'épaisseur de l'électrode mobile est trop faible, la compression donnera une déformation également de l'électrode. Cette épaisseur doit donc être suffisante pour éviter que cette dernière ne fléchisse. Pour une même épaisseur, la rigidité de l'électrode diminue avec sa longueur. Ainsi le cas étudié le plus défavorable étant avec une longueur d'électrode de 200 μm (voir tableau 4.4), nous avons donc décidé de prendre une épaisseur d'or de 200 μm pour assurer la planéité de l'électrode et avoir une compression plane.

largeur (μm)	épaisseur (μm)	Rapport de forme = largeur/épaisseur
200	10	20
100	10	10
50	10	5
20	10	2
10	10	1
10	20	0.5
10	50	0.2
10	100	0.1
10	200	0.05

Tableau 4.4. Dimensions des motifs de PDMS (Silgel 612) modélisés.

Nous avons également entrepris de faire varier le rapport largeur/hauteur des motifs afin de nous donner des règles de dessins (tableau 4.4).

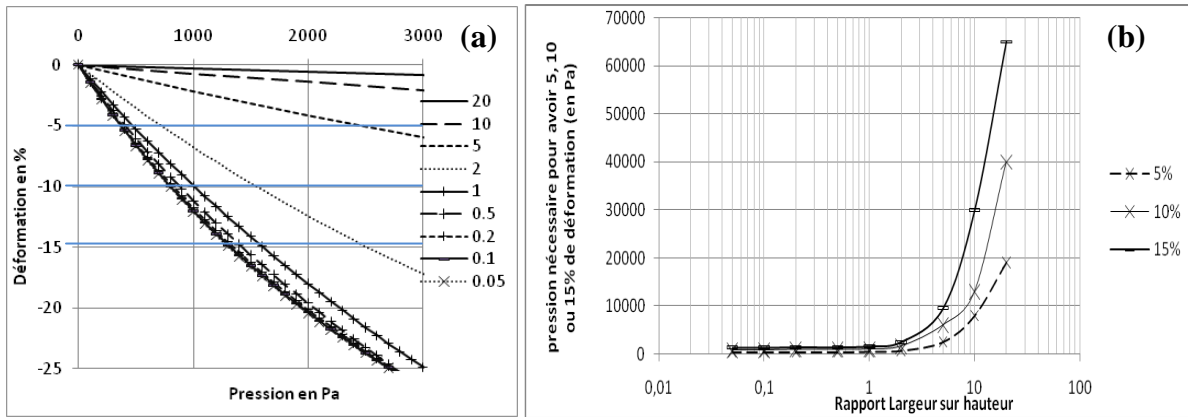


Figure 4.9. (a) Courbe de déformation en de la fonction la pression appliquée pour différents rapports de forme. (b) Pression nécessaire pour avoir 5, 10 et 15 % de déformation en fonction du rapport de forme.

Sur la figure 4.9 (a), on peut observer une contraction des courbes avec la diminution du rapport largeur/hauteur. En partant de ces résultats, nous avons tracé sur la courbes 4.9 (b) les pressions nécessaires pour avoir 5, 10 et 15 % de déformation en fonction du rapport de forme.

L'analyse de cette courbe fait apparaître une limite de rigidité de la structure. En effet plus la largeur est grande par rapport à la hauteur, plus les contraintes additionnelles générées par les électrodes sont importantes. Ainsi la pression nécessaire pour atteindre un même niveau de déformation diminue avec le rapport de forme; puis la courbe atteint un palier pour des valeurs inférieures à 2. Ce palier indique que la rigidité des électrodes n'influence que très peu la rigidité de toute la structure pour ces valeurs. Cette rigidité n'est donc due qu'à l'élastomère.

En micro-fabrications les rapports largeur sur hauteur très faibles sont difficiles à réaliser et ceci est encore plus délicat avec des matériaux aussi souples que le Silgel 612. Ainsi, de cette étude, il ressort qu'un rapport de forme de 1 voire 2 constitue le meilleur compromis en terme de design de micro-actionneurs électro-actifs formés d'électrodes rigides.

5.2. CAS DES ELECTRODES SOUPLES

La partie précédente s'est attachée à effectuer des modélisations avec des électrodes rigides, car très épaisses, qui imposaient une compression uniforme à l'ensemble de l'élastomère. Ici nous allons évaluer l'impact d'un assouplissement de l'électrode supérieure.

Les résultats montrent deux types de déformations suivant les dimensions des motifs. La figure 4.10 (a et c) illustrent en 2D les déformations pour une tension d'excitation de 150 V pour deux couches d'élastomère (Silgel 612) de 10 μm d'épaisseur mais avec une largeur égale à 100 μm à gauche et de 50 μm à droite. L'épaisseur de l'électrode supérieure en or est fixée à 0,1 μm soit deux mille fois moins épaisse que dans l'étude précédente. Cette épaisseur est réalisable technologiquement.

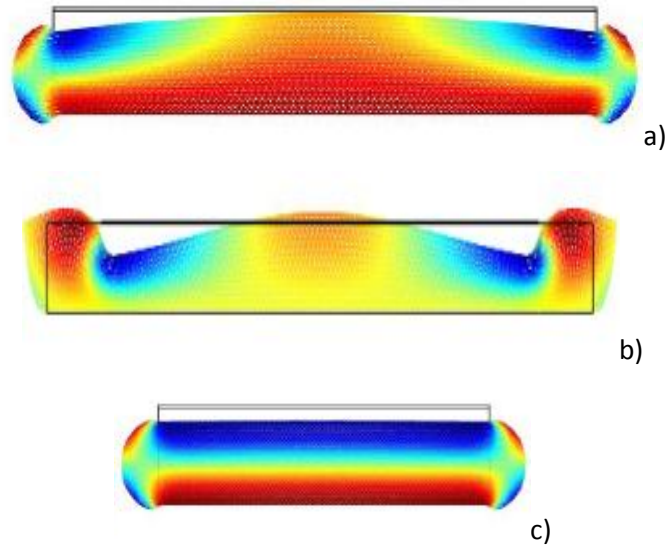


Figure 4.10. Différence d'uniformité en déformation pour un élastomère de 10 μm d'épaisseur et une électrode d'or de 0,1 μm d'épaisseur :

- a) largeur 100 μm , tension 150 V, électrode supérieure de 100 μm de large,
- b) largeur 100 μm , tension 335 V, électrode supérieure de 80 μm de large,
- c) largeur 50 μm , tension 150 V, électrode supérieur de 50 μm de largeur.

Il en ressort, globalement, que non seulement l'épaisseur de l'électrode d'or joue un rôle mais également la largeur des motifs.

Si on veut obtenir des déformations uniformes, il faudra utiliser des largeurs du même ordre que l'épaisseur de l'élastomère. Dans le cas illustré dans la figure 4.9 (c'est-à-dire pour 10 μm) il apparaît que la limite se situe pour des rapports de forme entre 5 et 10. Une diminution supplémentaire de l'épaisseur conduirait à décaler ce rapport vers des valeurs plus petites. Pour des motifs larges, l'écrasement est plus important sur les bords qu'au centre (figure 4.9 a) et peut même présenter une surélévation au centre du motif (figure 4.9 b). Il faudra donc faire un compromis entre épaisseur de

l'électrode et largeur du motif en termes de design sans oublier les contraintes technologiques de réalisation : tenue des couches d'or, tension de claquage de l'élastomère, résolution ...

6. RESULTATS EXPERIMENTAUX

6.1. DESCRIPTION DES STRUCTURES DE TEST

Les actionneurs à base d'élastomère seront réalisés sur des plaquettes de silicium. Ils auront une électrode inférieure fixe et une électrode supérieure mobile. Nous avons procédé à une oxydation pleine plaque préalable des plaquettes de silicium afin d'isoler électriquement l'électrode inférieure du substrat. L'or a été choisi comme matériau pour les électrodes inférieures et supérieures.

Pour tester l'influence de la géométrie nous avons fait varier la forme et la taille des motifs. Ces paramètres sont contrôlés par les masques utilisés lors de l'étape de photolithographie. Les tailles de motifs carrés choisis ont 5000 μm , 1000 μm , 500 μm et 100 μm de coté.

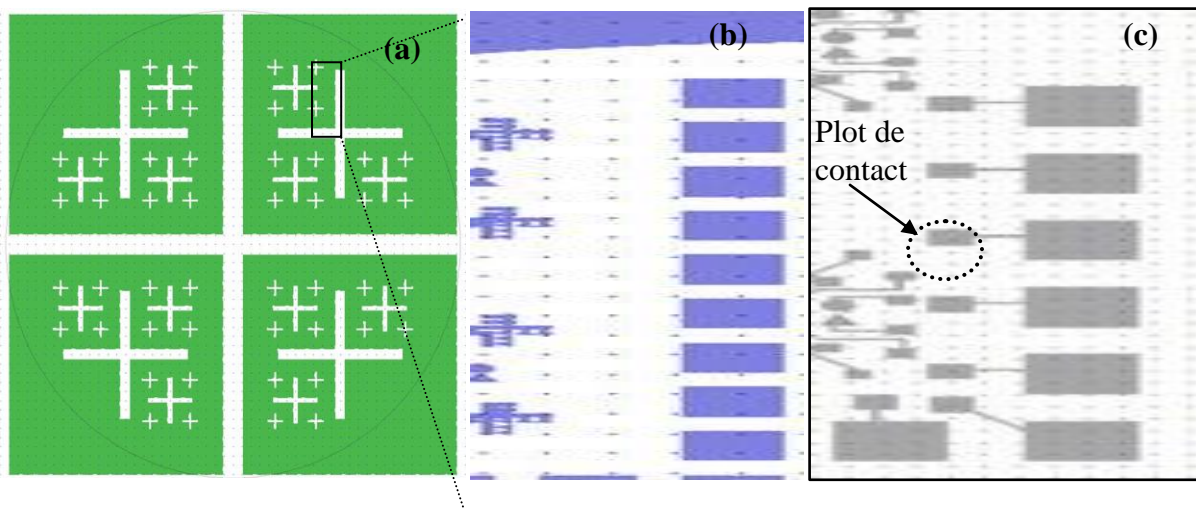


Figure 4.11. Image des dessins de masques (a) design des électrodes inférieures en pleine plaque (b) design des motifs d'élastomère (c) design de l'électrode supérieure.

La figure 4.11 illustre les dessins des masques des 3 niveaux utilisés pour réaliser notre structure. L'électrode inférieure a été dessinée en forme de croix permettant ainsi d'avoir une électrode inférieure commune à plusieurs motifs. Les électrodes supérieures sont individuelles (figure 4.10 (c)).

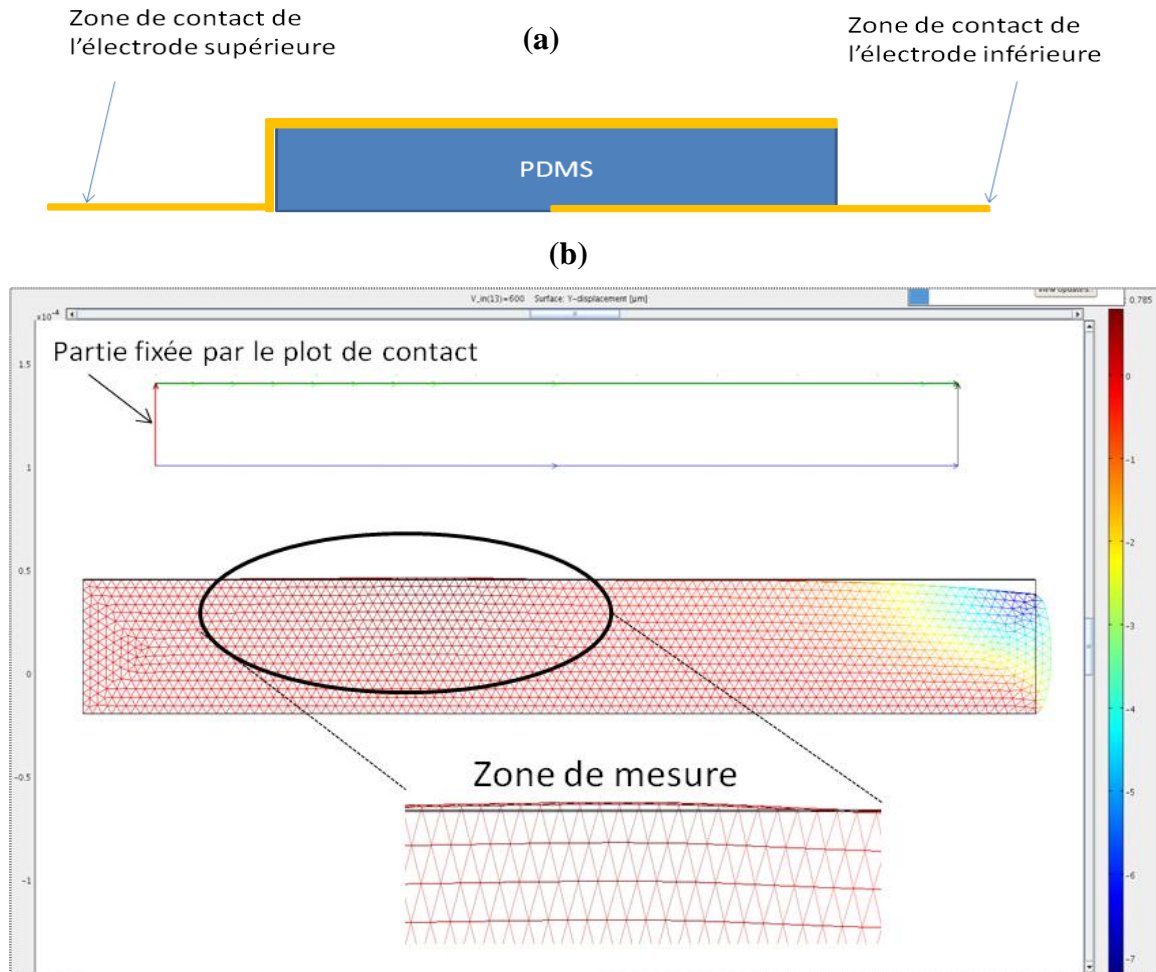


Figure 4.12. (a) Représentation schématique d'une coupe des structures réalisées (b) exemple de déformation obtenue en FEM (le flanc doré du motif étant fixé).

La figure 4.12 (a) illustre une coupe transversale des structures. Le lien électrique entre l'électrode supérieure et le contact proprement dit pour appliquer le potentiel d'excitation, est assuré par une couche d'or sur un flanc latéral du motif. La figure 4.12 b illustre une modélisation montrant la déformation induite dans la zone qui sera celle des mesures expérimentales. Le flanc latéral du motif qui a été métallisé pour assurer le contact entre le plot de mesure et l'électrode supérieure, a été fixé.

6.2. MESURE DE DEFORMATIONS

Pour mesurer les déformations induites en fonction des tensions appliquées, nous avons utilisé un profilomètre optique de la société FOGALE NANOTECH. Toutes nos mesures ont été effectuées par

interférométrie en lumière blanche. Les tensions appliquées lors des mesures varient de 0 à 800V. La figure 4.13 illustre : en a) l'objet en place sous l'instrument d'analyse, en b) l'image recueillie où l'on ne voit qu'une partie d'une structure et les franges d'interférences sur l'électrode inférieure, en c) une représentation 3D obtenue par l'instrument de mesure. Remarquons que la mesure en bord de motif est délicate voire impossible car le faisceau réfléchi sort du champ de l'objectif.

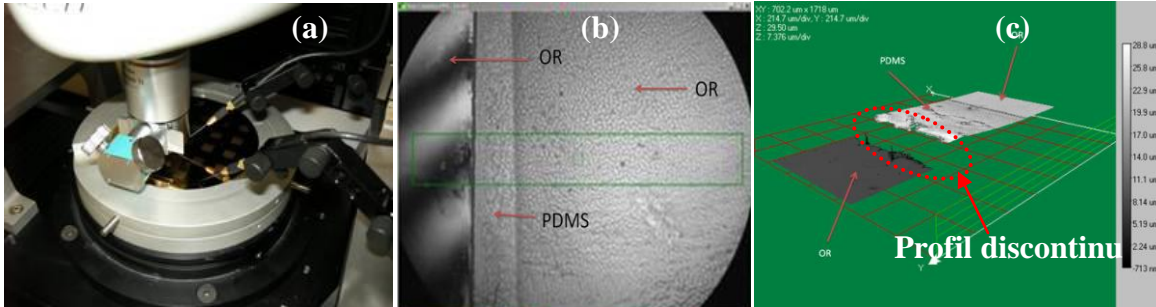


Figure 4.13. (a) photo d'une structure sur le profilomètre optique (b) Image microscopique du dessus de l'échantillon avec les franges d'interférence (c) Image 3D du profil de l'échantillon.

Ainsi, les profils en 3D n'ont pas pu être obtenus pour les échantillons à base de Silgel 612 formulé avec le TiO_3Ba car la surface est trop perturbée pour obtenir de larges zones présentant une réinjection dans l'objectif. Dans ce qui suit, nous allons exposer les résultats de déformations verticales en un point obtenus lors des tests avec des motifs en Silgel 612 et en Silgel 612 chargé en titanate de baryum. La zone de mesure (figure 4.12 b) nous amène à mesurer les surélévations induites lors de la compression.

6.2.1. MICRO-ACTIONNEUR A BASE DE SILGEL 612

Nous avons élaboré des échantillons avec plusieurs épaisseurs de Silgel 612 (12, 30, 45 et 65 μm) toujours avec la même épaisseur d'or comme électrodes supérieures (100 nm). Nous nous attendions alors à observer des déformations de l'ordre du micron. Or, nous n'avons observé qu'un léger déplacement à l'extrémité libre de l'électrode supérieure (les déformations sont de l'ordre de 200 nm) avant d'atteindre la tension de claquage du PDMS (Silgel 612 et Silgel 612 -10% TiO_3Ba). Nous avons

remarqué des arborescences électriques entre les deux électrodes avant ce phénomène. En général, on peut distinguer différents mécanismes de dégradation pour un isolant polymère sous tension :

- la rupture thermique : le polymère chauffe sous l'effet d'un courant et une instabilité intervient si la chaleur ne peut pas être évacuée aussi vite qu'elle est produite,
- la rupture électromécanique : dans ce cas le polymère est préalablement fissuré et l'application du champ conduit l'élargissement progressif des fissures jusqu'au claquage par celles-ci,
- les décharges partielles : les matériaux organiques sont rarement parfaits et contiennent de petites cavités (vacuoles) contenant des gaz occlus. Le champ peut provoquer une décharge à l'intérieur de la vacuole sous certaines conditions et provoquer une rupture plus générale,
- l'arborescence humide : l'absorption d'humidité modifie alors la résistivité du matériau créant des chemins de conduction.

Les arborescences observées préalablement à la rupture peuvent être à l'origine d'un ou plusieurs des facteurs cités ci-dessus. Il est difficile d'identifier le mécanisme réel. Nous avons cependant pu mesurer les tensions de claquage pour chacune des épaisseurs de PDMS Silgel 612.

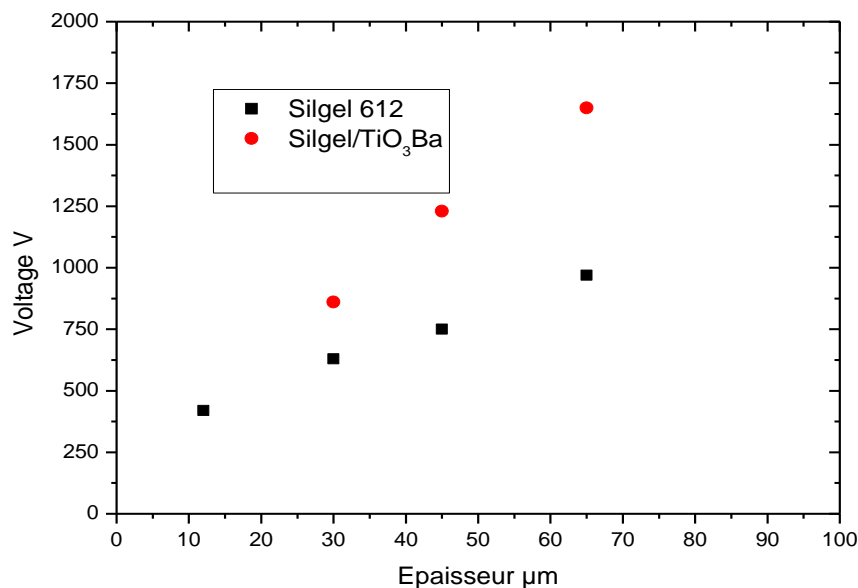


Figure 4.14. Comparaison de la tension de claquage entre le Silgel 612 et silgel 612 /TiO₃Ba en fonction de l'épaisseur des couches.

La figure 4.14 illustre les tensions de claquage du Silgel 612 seul et avec des nanoparticules de TiO_3Ba en fonction des épaisseurs des couches. Ces résultats sont quatre fois inférieures aux mesures faites sur le PDMS Sylgard 186 et le Nusil CF19 par Rosset et al [19]. Ces auteurs ont mesuré des champs électriques de claquage compris entre 100 et 140 $\text{V}/\mu\text{m}$. Nos mesures donnent des valeurs moyennes de 16 $\text{V}/\mu\text{m}$ pour le Silgel 612 et de 28 $\text{V}/\mu\text{m}$ pour le Silgel 612 avec 10% en TiO_3Ba .

Le fait que la rupture diélectrique est supérieure avec un élastomère chargé en titanate de baryum, nous a incité à modifier notre composition sachant que nous améliorerons par ailleurs la pression électrostatique et donc que nous favorisons un abaissement de la tension d'actuation. Ce phénomène est analogue au cas des acrylates [2, 19-21], où au lieu de formuler avec des céramiques, un pré-étirement du film augmente la rigidité diélectrique. Dans notre cas, si on veut augmenter la rigidité diélectrique du Silgel 612, il faut des proportions plus élevées du TiO_3Ba . Cependant, comme montré dans le chapitre 2, la charge peut également limiter le procédé de fabrication (impact sur la résolution).

6.2.2. MICRO-ACTIONNEUR A BASE DE SILGEL 612 AVEC DU TiO_3Ba

Comme indiqué dans les chapitres précédents, nous n'avons retenu que des formulations de Silgel 612 avec 10% en poids en TiO_3Ba . Ici, nous avons retenu que deux épaisseurs (65 μm et 45 μm) puisque il est difficile d'obtenir avec cette formulation des surfaces planes (sans rugosité) en dessous de 40 μm . Comme il est noté dans la chapitre 2, la résolution de la méthode d'intégration est plus faible pour des formulations de Silgel 612 avec du TiO_3Ba . Il a été impossible de réaliser des motifs de 100 par 100 μm . Pour des plus grands motifs (1000 et 5000 μm de large), on n'a pas vu des déformations mesurables au centre du motif sauf quand l'électrode supérieure est fissurée. La figure 4.15 montre des images en vue de dessus du motif utilisé lors des tests de compression mécaniques et réutilisés en actuation a) à tension nulle et b) à $V=1200$ V. Nous remarquons que nous obtenons bien des déformations dans un premier temps, puis nous perdons la continuité électrique de l'électrode supérieure au-delà de 1000V.

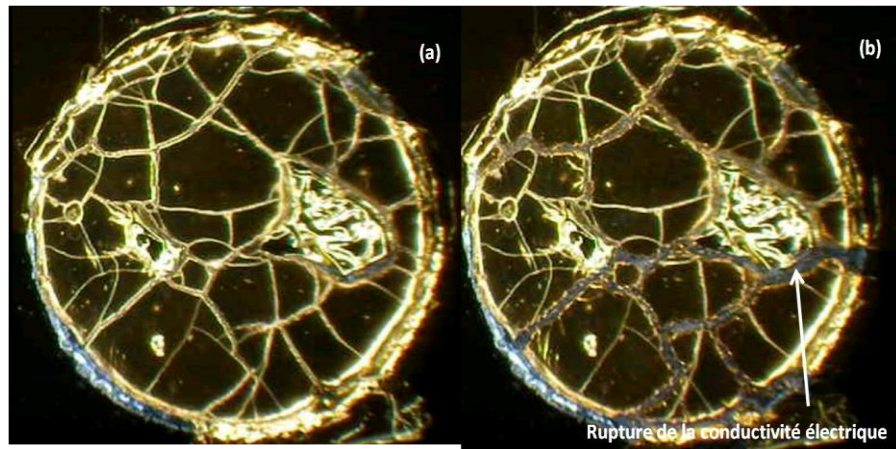


Figure 4.15. Structures de 5000 μm de diamètre fissurées après les tests d'actionnement
(a) à tension nulle (b) à 1200 V.

Les déformations mesurées sur la figure 4.16 ont été obtenues pour des motifs carrés de 500 μm de coté. Cette figure montre la variation de la surélévation pour une couche de Silgel/ TiO_3Ba de 65 μm , en fonction de la tension appliquée et les résultats des simulations FEM.

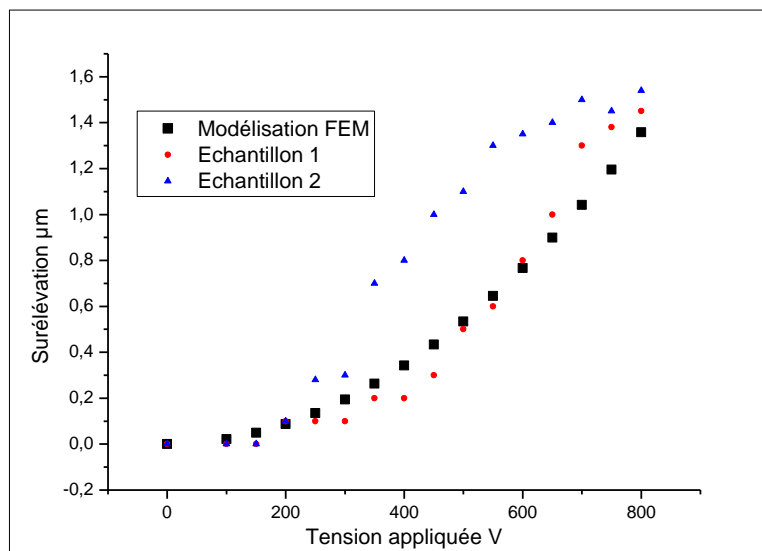


Figure 4.16. Mesure de la surépaisseur d'un motif de 500 μm pour une couche de Silgel/ TiO_3Ba de 65 μm , en fonction de la tension appliquée.

Les résultats expérimentaux de l'échantillon 1 suivent précisément les valeurs de la simulation. Par contre l'échantillon 2 décroche (avec des valeurs supérieures) à partir de 250 V pour retrouver des valeurs identiques à celles de l'échantillon 1 dans la zone des 600 V. De plus, en appliquant des cycles de montée en tension et de redescente, les points expérimentaux suivent toujours le même tracé pour les deux échantillons. Même si nous avons une dispersion des comportements, ils sont répétitifs.

Des expériences similaires ont été menées avec des structures d'épaisseur égale à 45 μm en dessous de laquelle la rugosité devient trop importante.

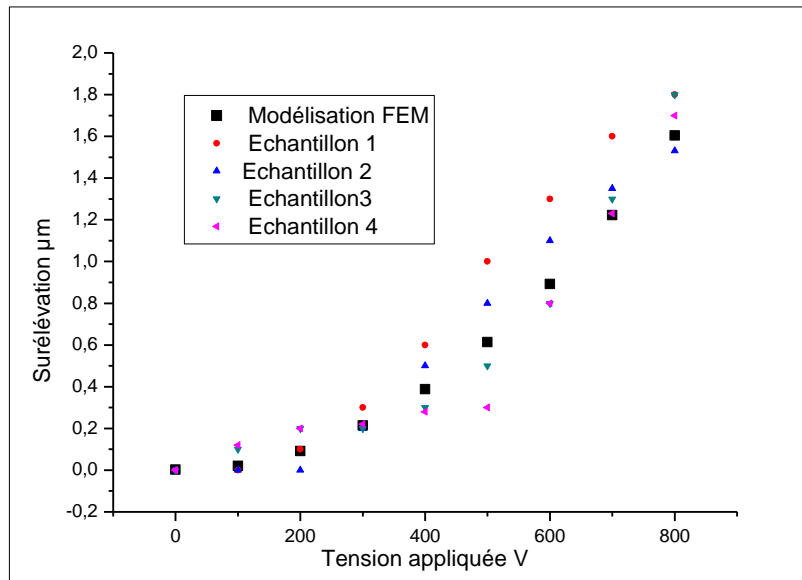


Figure 4.17. Mesure de surépaisseur d'un motif de 500 μm pour une couche de Silgel/TiO₃Ba de 45 μm , en fonction de la tension appliquée.

La figure 4.17 montre bien que le comportement de la membrane suit bien les résultats issus de la simulation FEM. Ces résultats sont importants puisqu'ils nous permettent de valider les modèles hyper-élastiques et les coefficients choisis. Nous pouvons ainsi nous appuyer sur les simulations pour concevoir un micro-actionneur dans un objectif applicatif.

7. FUTURS TRAVAUX : INTEGRATION DANS UN SYSTEME OPTIQUE

Sur la base des études menées nous pouvons explorer la réalisation de structure pour des applications à l'optique en réflexion :

- par exemple, une modification de phase significative peut être obtenue avec un faible débattement (un micron dans le visible permet un déphasage 2π),
- une variation de focale peut être obtenue par une modification de la forme réfléchissante.

De nombreuses applications ont été développées pour l'optique adaptative à base de micro-miroir en silicium avec des mouvements hors plan [22, 23]. Le facteur de remplissage reste pour cette approche un point délicat. La réalisation de couche continues déformables peut être une alternative.

Le premier type d'exemple peut correspondre aux cas où les déformations sont uniformes, le deuxième type d'exemple pour les configurations où les déformations sont non uniformes. C'est ce deuxième cas que nous allons explorer.

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas d'électrodes souples la surface ne reste pas plane. Quelle en est exactement la forme et peut-on modifier le design des électrodes pour définir la forme de la déformation ?

La première question est donc : que se passe-t-il lorsque l'épaisseur de l'électrode est trop faible pour avoir une translation verticale de celle-ci ? Pour cela nous avons regardé un motif de PDMS large de $100\mu\text{m}$, épais de $10\mu\text{m}$, avec une électrode inférieure fixe de $100\mu\text{m}$ de large et une électrode supérieure mobile large de $100\mu\text{m}$ et d'épaisseur de 100nm .

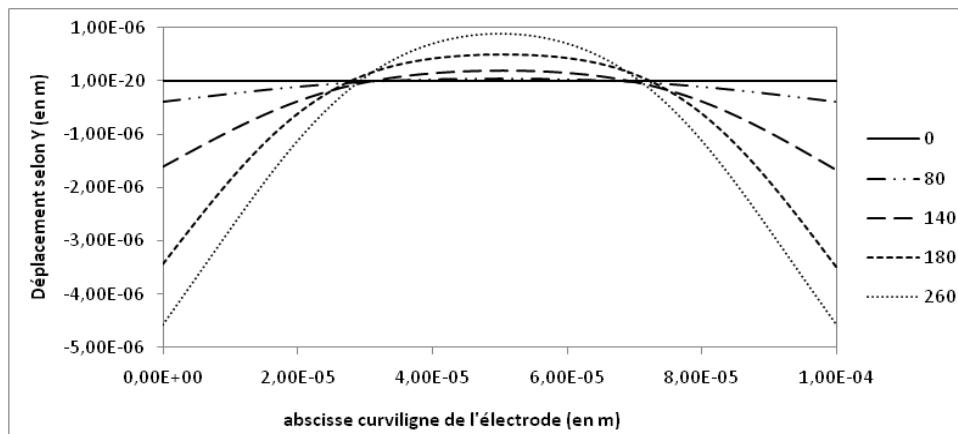


Figure 4.18. Profil de l'électrode à différentes tensions d'activation. Quelque soit la tension, l'électrode décrit une parabole.

La figure 4.18 montre le profil de l'électrode supérieure à différentes tensions d'activation. De ces simulations, une chose remarquable peut en être extraite : quelque soit la tension, le profil décrit une parabole. Le tableau 4.5 donnent le résultat de la recherche des coefficients d'une parabole ajustés aux profils.

Tension	80	140	180	260
Equation de la parabole	$y = -178,59x^2 + 0,0179x - 4E-07$	$y = -742,9x^2 + 0,074x - 2E-06$	$y = -1582,8x^2 + 0,1581x - 3E-06$	$Y = -2266,8x^2 + 0,2268x - 5E-06$
Coefficient de détermination R ²	0.9993	0.9965	0.9911	0.9991

Tableau 4.5. Equation des courbes de tendances et coefficients de détermination

Le design des électrodes permet donc d'ouvrir un nouveau champ d'application aux polymères électro-actifs. Mais l'on peut aller plus loin dans ce design. En effet avec le même motif de PDMS et d'une électrode supérieure identique que précédemment, il est possible de fabriquer des miroirs concaves (figure 4.19). Pour cela il est nécessaire de réduire la taille de l'électrode fixe. Au lieu de l'étendre sous tout le motif de PDMS, on la place seulement entre les abscisses [3e-5 ; 7e-5]. Nous obtenons des profils de l'électrode supérieure suivants.

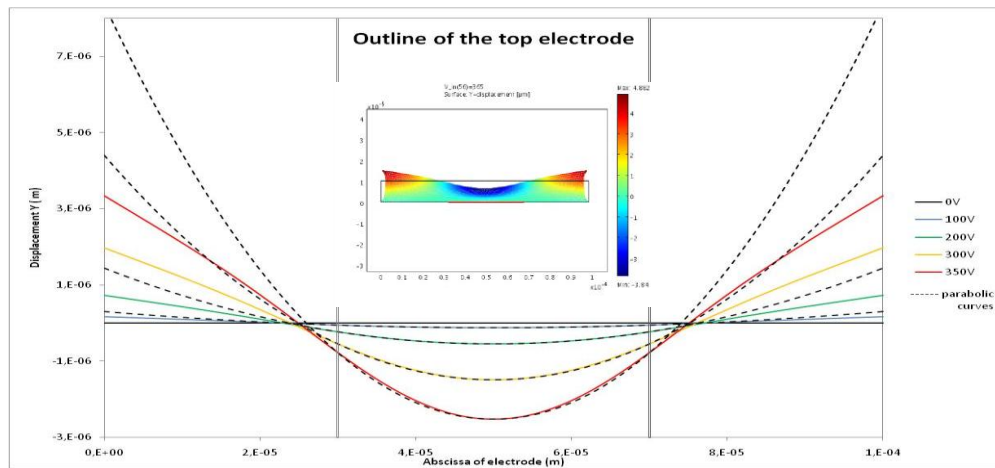


Figure 4.19. Profil de l'électrode supérieure pour différentes tensions dans le cas où l'électrode fixe s'étend sur les abscisses [3e-5 ; 7e-5].

De même que précédemment ces profils peuvent être approchés par une parabole. Cependant cet intervalle d'interpolation se réduit à l'intervalle où se situe l'électrode fixe, c'est-à-dire [3e-5 ; 7e-5]. Et de même que précédemment nous pouvons en retirer une distance focale (figure 4.20).

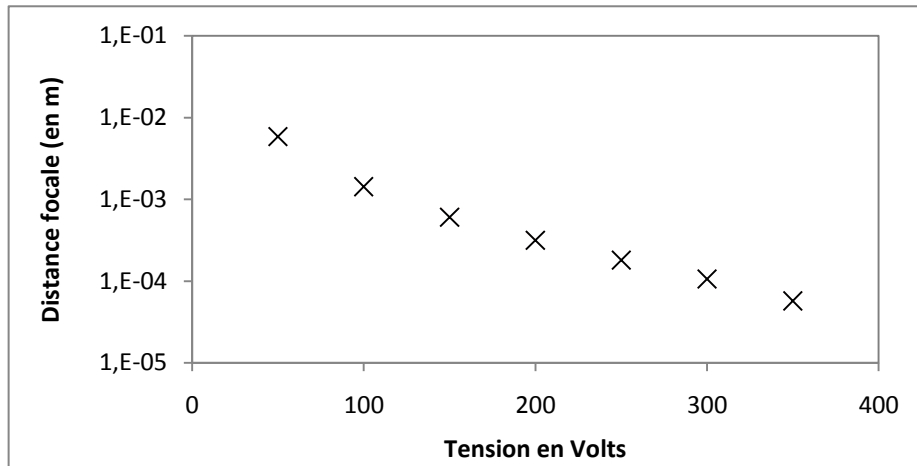


Figure 4.20. Distance focale en fonction de la tension appliquée.

Ainsi cette étude montre qu'il est possible de fabriquer des systèmes optiques complets, allant des micro-miroirs plans mobiles aux miroirs paraboliques concaves ou convexes à distances focales variables. Les difficultés restent néanmoins importantes tant du côté de la technologie, de la maîtrise de la formulation que de la compréhension fine des phénomènes chimiques dans ces matériaux.

6. Conclusion

Après la description du principe de fonctionnement, nous avons présenté des modèles mécaniques basés sur la théorie statistique décrivant le comportement hyperélastiques du PDMS. Les résultats de ce travail sont des contributions à la modélisation et à l'aide au design de micro-actionneur à élastomère en compression. L'utilisation de ces modèles hyperélastiques en couplage avec le mode électrostatique a permis, grâce à l'outil de modalisation par éléments finis Comsol multiphysique, de les confronter aux mesures de déformations sur les microactionneurs réalisés selon le procédé décrit dans le chapitre 2. Malgré la difficulté des mesures et la faible tenue diélectrique, nous avons pu observer que le comportement correspond bien à un comportement hyperélastique. Ces modèles ont donc été validés, et peuvent être utilisés pour la conception de design de microactionneurs pour de nouvelles applications. Nous avons décrit par simulation la possibilité d'obtenir des motifs paraboliques modifiables avec ce type d'actionneur.

Par ailleurs nous n'avons pas omis de souligner les difficultés de la réalisation de structures et de leur mise en forme. Plusieurs pistes sont ouvertes pour l'amélioration des structures ainsi que les limites du développement actuel.

8. Références

- [1] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, and S. Chiba, "High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators," *Materials Science and Engineering*, vol. 11, pp. 89-100, 2000.
- [2] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, "High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%," *Science*, vol. 287, pp. 836-839, 2000.
- [3] F. Charrier, "Optimisation du collage souple des baies vitrées sur navires à passagers," Ecole Centrale de Nantes, 1999.
- [4] A. Boukamel, "Etude théorique et expérimentale d'un stratifié caoutchouc-acier en grandes déformations," Université d'Aix-Marseille II, 1988.
- [5] P. Heuillet and L. Dugautier, *Modélisation du comportement hyperélastique des élastomères compacts*, Génie mécanique des caoutchoucs ed: APOLLOR, 1997.
- [6] E. Laine, "Lois de comportement isotropes non-linéaires en grandes transformations. Application aux caoutchoucs," Université de Poitiers, 1998.
- [7] F. T. Wall, "Statistical thermodynamics of rubber," *Journal of Chemical Physics*, vol. 10, pp. 485-489, 1942.
- [8] L. R. G. Treloar, *The physics of rubber elasticity*: Oxford, G.B.: Clarendon Press, 1975.
- [9] I. M. Ward and D. W. Hadley, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*: Wiley, Chichester, 1993.
- [10] K. C. Valanis and R. F. Landel, "The strain-energy function of a hyperelastic material in terms of the extension ratios," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 2997-3002, 1967.
- [11] P. Heuillet, *Modélisation du comportement hyperélastique des caoutchoucs et élastomères thermoplastiques, compacts ou cellulaires*: SLA, 1995.
- [12] L. J. Hart-Smith, "Elasticity parameters for finite deformations of rubber-like materials," *Zeitschrift fur angewandte Mathematik und Physik*, vol. 17, pp. 608-626, 1966.
- [13] M. Mooney, "A theory of large elastic deformation," *Journal of applied physics*, vol. 11, pp. 582, 1940.
- [14] R. S. Rivlin, "Large elastic deformation of isotropic material," *Philosophical Transactions of the royal society A*, vol. 5, pp. 251-288, 1948.

- [15] R. S. Rivlin, "Large elastic deformations," *Rheology-Theory and applications*, vol. 1, pp. 351-385, 1956.
- [16] R. S. Rivlin and D. W. Saunders, "Large elastic deformations of isotropic materials. (vii) experiments on the deformation of rubber," *Philisophical transactions of the Royal Society*, vol. 243, pp. 251-288, 1951.
- [17] WACKER, *Technical data sheet for WACKER SilGel® 612 A/B*, 2008.
- [18] M. Y. Jansen, "A viscoelastic skin model," Eindhoven University of Technology, 1996.
- [19] S. Rosset, "Metal ion implanted electrodes for Dielectric Elastomer Actuators," École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.
- [20] G. Kofod, "The static actuation of dielectric elastomer actuators: how does pre-stretch improve actuation?," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, pp. 215405, 2008.
- [21] G. Kofod, P. Sommer-Larsen, R. Kornbluh, and R. Pelrine, "Actuation Response of Polyacrylate Dielectric Elastomers," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 14, pp. 787-793, 2003.
- [22] A. LIOTARD, F. ZAMKOTSIAN, V. CONEDERA, N. FABRE, P. LANZONI, H. CAMON, and F. CHAZALLET, "Polymer-based micro deformable mirror for adaptive optics," presented at Conference on "MEMS/MOEMS Components and their Applications III", San Jose (USA), 2006.
- [23] F. ZAMKOTSIAN, A. LIOTARD, P. LANZONI, K. ELHADI, S. WALDIS, W. NOELL, N. F. DE ROOIJ, V. CONEDERA, N. FABRE, S. MURATET, and H. CAMON, "MOEMS devices for future astronomical instrumentation in space," presented at International Conférence on Space Optics, Noordwijk (Pays-Bas), 2006.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.

Ces dernières années ont vu l'apparition d'un intérêt croissant pour une nouvelle famille de polymère que sont les EAP. Ces derniers possèdent des propriétés physiques particulières et sont de bons candidats pour le développement d'actionneur de nouvelle génération. Nous avons tout d'abord exposé les différentes classes d'EAP en termes de type de matériaux, de leurs propriétés respectives et de leurs potentiels à former des structures intelligentes. Les exemples d'application montrent l'intérêt de ces matériaux pour une utilisation à l'échelle macroscopique. Nous avons entrepris de démontrer la faisabilité de ce type d'actionneur à l'échelle microscopique.

L'étude comparative des performances de ces polymères, nous a permis d'identifier la technologie la plus pertinente en termes de performance, d'application, de simplicité de fonctionnement, nous avons choisi d'utiliser les EAP à base d'élastomères diélectriques qui sont plus proches en termes d'intégration. Ils permettent d'envisager une technologie générique de masse peu coûteuse même s'ils nécessitent l'utilisation de forts voltages (10-150 V/ μm). Sachant que les EAP ioniques et IPMC ont été écartés à cause de leur inconvénient majeur, à savoir leur environnement de fonctionnement qui est exclusivement en milieu liquide, nous nous sommes donc focalisés sur les polymères électro actifs diélectriques qui sont généralement constitués d'un film d'élastomère pris en sandwich entre deux électrodes.

Après avoir décrit les différents actionneurs à base d'élastomère diélectrique, nous avons choisi la famille des PDMS. Nous avons alors entrepris l'étude de leur intégration dans un objectif de miniaturisation à l'aide des technologies utilisées pour les microsystèmes. Nous avons entrepris de rendre le PDMS directement lithographiable par l'insertion d'un élément photoactif. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet de chacune des étapes du procédé de réalisation par le biais d'une étude technologique en salle blanche menée sur différents PDMS commerciaux. Nous avons montré que l'étape de développement dépend à la fois des étapes du procédé (choix du développeur), et des propriétés mécaniques (module de Young de l'élastomère).

Nous avons retenu finalement le PDMS Silgel 612 qui présente un module de Young très faible car la pression électrostatique est proportionnelle à l'inverse de module Young. La limite de résolution et du choix de développeur, nous ont poussé à mettre en œuvre un deuxième procédé de fabrication, de type lift-off, pour obtenir des motifs ayant une surface planes et des bords de motifs droits. Les méthodes

d'intégration exposées dans cette thèse restent pertinentes et originales pour accéder à de nouvelles applications à l'échelle microscopique.

Pour augmenter les pressions exercées nous avons modifié les propriétés diélectriques du matériau. Nous avons formulé avec des nanoparticules à forte permittivité. Les mesures de permittivités relatives nous ont permis de montrer que l'ajout de nanoparticules de Titanate de Baryum permet une augmentation sensible de la constante diélectrique du Silgel 612 de 2,7 à 3,3 pour 10% en poids de TiO_3Ba . Cependant, nous restons limités à au moins quarante microns d'épaisseur pour conserver une absence de rugosité de surface. Une étude pour améliorer la rugosité des couches moins épaisses en fonction des paramètres de sonification est en perspective. Cela permettra aussi de baisser la tension d'actionnement de nos dispositifs.

Pour choisir les électrodes de nos micro-actionneurs, nous avons effectués plusieurs essais d'intégration de plusieurs types d'électrodes. Nous avons retenu l'or comme matériau pour la réalisation des électrodes même si, le développement d'électrodes à base de polymère conducteur, tel que le PEDOT, nous apparaît comme une bonne voie pour augmenter la déformation élastique du Silgel 612 lors de l'actionnement. Nous avons d'ailleurs entamé une étude spécifique sur ce point avec du PEDOT et du PEDOT-PSS.

La caractérisation physico-chimique de notre élastomère a permis d'identifier le processus de réticulation du Silgel 612. Les tests de compressions ont montré que l'ajout de nanoparticules de TiO_3Ba n'augmente pas le module d'Young du film. Ceci a été expliqué par deux phénomènes compensés lors de l'ajout des nanoparticules de titanate de Barium au Silgel 612. Nous avons montré que la présence des nanoparticules procure une réticulation non-complète des chaînes macromoléculaires du PDMS (1^{er} phénomène) et une cristallisation plus rapide des chaînes PDMS (2^{ème} phénomène).

Nous nous sommes également intéressés à la caractérisation physico-chimique de notre élastomère ce qui a permis d'identifier le processus de réticulation du Silgel 612. Les tests de compressions ont montré que l'ajout de nanoparticules de TiO_3Ba n'augmente pas le module d'Young du film. Ceci a été expliqué par deux phénomènes compensés lors de l'ajout des nanoparticules de titanate de Barium au Silgel 612. Nous avons montré que la présence des nanoparticules induit d'une part une réticulation non-complète des chaînes macromoléculaires du Silgel 612 (1^{er} phénomène) et d'autre part une cristallisation plus

rapide des chaînes Silgel 612 (2^{ème} phénomène). Ces deux phénomènes compensatoires sont à l'origine du non changement du module d'Young du composite formé par le Silgel 612 et le TiO_3Ba .

Nous avons présenté les modèles mécaniques hyper-élastiques permettant de décrire le comportement mécanique de l'élastomère. Les simulations de structures ont été menées en utilisant le logiciel de modélisation par éléments finis (FEM) Comsol-multiphysique, ce qui nous a permis de coupler ces modèles avec le modèle électrostatique pour simuler le comportement d'un micro-actionneur à base de Silgel 612. Cette étude a permis de confronter les simulations aux mesures de déformations sur des micro-actionneurs. Malgré les difficultés de mesures et la faible rigidité diélectrique limitant l'exploration vers les hautes tensions, nous avons pu observer une bonne corrélation entre les mesures expérimentales et les résultats de simulation. Ceci est un résultat important car il permet d'adopter cette modélisation FEM pour mettre en perspective la conception de design de micro-actionneur pour de nouvelles applications. Nous avons pu exposer à la fin de ce manuscrit des perspectives sur la possibilité de réaliser des structures présentant une fonction optique.

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Listes des Figures

Figure 1.1. Gel ionique à l'état initial (a) et une fois activé (b) ; Les flèches indiquent le sens de la déformation.

Figure 1.2. Principe de fonctionnement d'un IPMC (a) Répartition spatiale des ions à l'état initial (b) Répartition spatiale des ions suite à l'application d'un voltage (c) Flexion de l'IPMC (d) Retour à l'état initial.

Figure 1.3. Exemple de pince composée de quatre bras réalisés en IPMC. L'application d'une tension permet le mouvement d'un bras. Ensemble ils composent une pince.

Figure 1.4. "Fleure" micro-origami à base de polymère conducteur par Smela.

Figure 1.5. Exemple d'actionnement de type flexion obtenu avec un polymère ferroélectrique : dans l'état référence (partie gauche) et dans l'état actionné (partie droite).

Figure 1.6. Actionneur électrostrictif : en bas dans son état de référence et en haut à l'état actionné montrant un mouvement de fléchissement.

Figure 1.7. Représentation schématique du passage des LCEs de l'état nématique (N) à l'état isotrope et inversement.

Figure 1.8. Fluide électrorhéologiques : à l'état référence (à gauche) et à l'état d'actionnement (à droite).

Figure 1.9. Principe de fonctionnement d'un actionneur à base d'un diélectrique élastomère.

Figure 1.10. Déformation circulaire d'un élastomère diélectrique avec des électrodes en carbone : à gauche dans l'état référence et à droite après actionnement. On peut noter l'agrandissement de la surface suite à la compression normale.

Figure 1.11. Actionneur plié contractile à base de diélectrique élastomère formé d'un ruban de un de 65 m de long en état de repos et activé.

Figure 1.12. Classification par la DARPA et SRI international entre différents matériaux électro-actifs (a) courbe contrainte-déformation, (b) travail spécifique-fréquence de fonctionnement.

Figure 2.1. Photo du ruban polyacrylate VHB 4910 de chez 3M.

Figure 2.2. Obturateur optique basé sur un actionneur de VHB étiré. La lettre "W" sous-jacente est visible uniquement lorsque la tension est appliquée.

Figure 2.3. Membrane acrylique subissant actionnement.

Figure 2.4. Attelles pour une main dynamique : (a) état passive (b), état actif.

Figure 2.5. Récupération de l'énergie mécanique par le mouvement du genou.

Figure 2.6. Structure chimique du PDMS (n : représente le nombre d'unités de répétition du monère diméthylsiloxane).

Figure 2.7. Structure chimique de la Benzophénone.

Figure 2.8. Etapes successives d'étalement d'un film par spin-coating.

Figure 2.9. Courbes de l'épaisseur du dépôt du PDMS pour le Sylgard 184 et le Silgel 612 en fonction de la vitesse de rotation.

Figure 2.10. Courbe d'absorption de la benzophénone.

Figure 2.11. Variation des doses critiques d'insolation en fonction de l'épaisseur du film de PDMS pour le Silgel 612.

Figure 2.12. Problèmes éventuels causés par l'étape de développement.

Figure 2.13. Gonflement du PDMS en fonction des paramètres de solubilité des différents solvants.

Figure 2.14. Structure chimique du toluène (a) et du THF (b).

Figure 2.15. Images par interférométrie optique sur des canaux de différentes largeurs : (a) canal de 100 μm , (b) 200 μm et (c) 500 μm .

Figure 2.16. Images par interférométrie optique sur un motif de Silgel 612 (a) vu de dessus (b) image en 3 dimensions.

Figure 2.17. Image MEB (a) et image en microscope optique (b) d'un motif de Sylgard 184 développé avec du THF d'un canal de 100 μm .

Figure 2.18. Image MEB (a) et image en microscopie optique (b) d'un motif de Sylgard 184 développé avec du THF d'un canal de 40 μm .

Figure 2.19. Représentation schématique du procédé type lift-off pour créer des motifs en Silgel 612.

Figure 2.20. Photo en microscopie optique (a) et image MEB (b) de motif de Silgel 612 obtenus par le procédé de type Lift-off.

Figure 2.21. Structuration d'une couche SU-8 de 32 μm d'épaisseur sur une plaque de Silicium

Figure 2.22. (a) décollement du Silgel 612 sur une surface d'or non-fonctionnalisée.(b) adhésion du Silgel 612 sur la surface d'or fonctionnalisée.

Figure 2.23. Procédé d'intégration de l'électrode d'or supérieur.

Figure 2.24. Photos MEB de l'électrode supérieure en Au.

Figure 2.25.. Structure chimique de l'unité de répétition du PEDOT poly(3,4-ethylenedioxythiophène) et du PSS poly(styrenesulfonate).

Figure 2.26. Évolution de la taille des agrégats avec la vitesse de rotation lors du dépôt par tournette.

Figure 2.27. Aspect du PEDOT :PSS sur (a) le sylgard 184et (b) le Silgel 612.

Figure 2.28. Aspect du PEDOT sur Silgel 612.

Figure 2.29. Mesure d'angle de contact en fonction de la puissance dans le réacteur

Figure 2.30. Essai de structuration de PEDOT:PSS comme électrode supérieure.

Figures 2.31. Structuration de Silgel 612 formulé avec (a) sans électrode supérieure (b) (a) sans électrode supérieure.

Figure 3.1. Spectre RMN du ^{29}Si pour le prépolymère A du Silgel 612.

Figure 3.2. Spectre RMN du ^{29}Si du prépolymère B du Silgel 612.

Figure 3.3. Spectre RMN du ^{29}Si du Silgel 612 réticulé.

Figure 3.4. Schéma représentatif de la réticulation des chaînes de PDMS avant et après réticulation.

Figure 3.5. Spectre RMN du ^{29}Si du Silgel 612 réticulé avec 10% en poids de nanoparticules de TiO_3Ba .

Figure 3.6. Représentation schématique du réseau réticulé en présence des agrégats formé par les nanoparticules du Titanate de Baryum.

Figure. 3.7. Principe de mesure par analyse thermique différentiel.

Figure 3.8. Cycle thermique lors de l'analyse ATD.

Figure3.9. Mesures sur du Silgel 612 réticulé (1) premier passage (2) deuxième passage.

Figure 3.10. Montage de la manip de test mécanique de compression.

Figure 3.11. Tracé contrainte déformation d'un motif de 5 mm d'une couche Silgel-10% TiO_3Ba de 65 μm d'épaisseur.

Figure 3.12. Tracé contrainte déformation de Motif de 5 mm d'une double couche Silgel- $\text{TiO}_3\text{Ba}/\text{Au}$ respectivement de 65 μm et 0,1 μm d'épaisseur.

Figure 3.13. image de microscopie de l'électrode fissurée lors de la compression.

Figure 3.14. Schéma d'une capacité plane.

Figure 3.15. Station sous pointe et impédance-mètre.

Figure 3.16. Photo d'une électrode supérieure.

Figure 3.17. Variation de l'impédance (à gauche) et de la phase (à droite), en fonction de la fréquence.

Figure 3.18. Photo du Shadow Mask utilisé pour le dépôt d'or lors de la réalisation de l'électrode supérieure.

Figure 3.19. Structure sur plaque des échantillons (à gauche) avec un film de PDMS Silgel 612 pur (à droite) un film Silgel 612 à base de 2% en poids en Benzophénone.

Figure 4.1. Mouvement a) dans le plan du substrat, b) hors du plan du substrat.

Figure 4.2. Variation de la pression électrostatique en fonction de la tension d'actionnement pour différentes épaisseurs du Silgel 612.

Figure 4.3. Image 3D d'un piston carré compressé de 50 par 50 μm en largeur et 10 μm en épaisseur.

Figure 4.4. Design de la membrane modélisé.

Figure 4.5. Allure des pressions exercées dans trois cas clés a) à la valeur de Pull-in d'un système MEMS à air, b) dans un système à élastomère pour un même déplacement et c) enfin dans un système à élastomère mais à compression supérieure.

Figure 4.6. Maillage utilisé lors des simulations par éléments finis.

Figure 4.7. Comparaison des modèles Néo-Hookéen et de Mooney -Rivlin pour un motif de rapport de forme 1 ; Caractéristiques du PDMS utilisé.

Figure 4.8. Différence d'uniformité en déformation sous une tension de 150 V (à gauche) largeur de 100 μm (b) largeur de 50 μm .

Figure 4.9. Image des dessins de masques (a) design de l'électrode en pleine plaque (b) design des motifs de l'élastomère sur une aille la croix (c) design de l'électrode supérieur superposé sur le motif de l'élastomère.

Figure 4.10. Différence d'uniformité en déformation pour un élastomère de 10 μm d'épaisseur et une électrode d'or de 0,1 μm d'épaisseur : a) largeur 100 μm , tension 150 V, électrode supérieure de 100 μm de large, b) largeur 100 μm , tension 335 V, électrode supérieure de 80 μm de large, et c) largeur 50 μm , tension 150 V, électrode supérieur de 50 μm de largeur.

Figure 4.11. (a) Représentation schématique d'une coupe du micro-actionneur réalisé (b) type déformation obtenu sous consol en fixant le coté du plot de contact de l'électrode supérieure.

Figure 4.12. (a) photo d'un échantillon sur le profilomètre optique (b) Image microscopique de dessus de l'échantillon avec les frange d'interférence (c) Image 3 d du profile de l'échantillon.

Figure 4.13. Comparaison de la tension de claquage entre le Silgel 612 et silgel 612 en fonction de l'épaisseur des couches.

Figure 4.14. Mesure de surépaisseur d'un motif de 500 μm pour une couche de Silgel/TiO3Ba de 65 μm , en fonction de la tension appliquée.

Figure 4.15. Mesure de surépaisseur d'un motif de 500 μm pour une couche de Silgel/TiO3Ba de 65 μm , en fonction de la tension appliquée.

Figure 4.16. Illustration schématique de la variation de phase en réflexion : à gauche dans l'état initial, à droite suite à une contraction ou un mouvement vertical.

Figure 4.17. Mesure de surépaisseur d'un motif de 500 μm pour une couche de Silgel/TiO₃Ba de 45 μm , en fonction de la tension appliquée.

Figure 4.18. Profil de l'électrode à différentes tensions d'activation. Quelque soit la tension, l'électrode décrit une parabole.

Norme de la distance focale en fonction de la tension appliquée.

Figure 4.19. Profil de l'électrode supérieure pour différentes tensions dans le cas où l'électrode fixe s'étend sur les abscisses [3e-5 ; 7e-5].

Figure 4.20. Distance focale en fonction de la tension appliquée.

Liste des Tableaux

Tableau 1.1. Classification des polymères électroactifs des polymères.

Tableau 1.2. Comparaison entre les polymères électro-actifs (EAP), les matériaux à mémoire de forme (AMF) et les céramiques électro-actives (EAC).

Tableau 1.3. Comparaison entre les EAP électroniques et ioniques.

Tableau 1.4. Comparaison entre les différentes performances pour les EAP.

Tableau 2.1. Listing des élastomères susceptibles d'être intégrés.

Tableau 2.2.: Modules d'Young pour les métaux en salle blanche.

Tableau 2.3. Les angles de contact de l'EDI pour différentes surface avant et après la fonctionnalisation.

Tableau 2.3. Les angles de contact de l'EDI pour différentes surface avant et après la fonctionnalisation.

Tableau 2.4.: Descriptions générales des polymères conducteurs utilisées pour les électrodes supérieures : composition et conductivité.

Tableau 2.5. Mesure de résistivité des électrodes en fin de fabrication des structures.

Tableau 2.6. Propriétés et caractéristiques de nanoparticules céramiques formulées dans le PDMS.

Tableau 3.1. Masses molaires moyennes en nombre et en poids du Silgel 612.

Tableau 3.2. Déplacement chimique du ²⁹Si en RMN[1].

Tableau 3.3. Récapitulatif des analyses ATD pour différentes formulations du Silgel 612.

Tableau 3.4. Comparaison diélectrique pour un film PDMS avec et sans benzophénone.

Tableau 3.5. Résultats de mesures capacitifs avec le Silgel 612 à base de différentes nanoparticules céramiques comme diélectrique.

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Tableau 4.1. Les forces et pressions électrostatiques générées et l'énergie correspondante pour différentes largeurs et épaisseurs de motifs pour une Tension de 800 V.

Tableau 4.2. Paramètres du PDMS Silgel 612.

Tableau 4.3. Paramètres mécaniques des modèles hyperélastiques de Mooney-Rivlin et Neo-Hookéen.

Tableau 4.4. Dimensions des motifs de PDMS (Silgel 612) modélisés.

Tableau 4.5. Equation des courbes de tendances et coefficients de détermination.