

Les polymères fluorés électroactifs pour l'électronique imprimée

Les polymères électroactifs

Les polymères électroactifs, plus connus sous le nom de « muscles artificiels », sont des matériaux qui convertissent une énergie électrique en une énergie mécanique. Sujet de nombreuses recherches, différentes classes de matériaux sont aujourd'hui étudiées, dont les élastomères silicones ou acryliques qui se contractent par effet électrostatique, ou encore des gels de polymères conducteurs ou ioniques qui se déforment suite à la migration des espèces chargées. Parmi ces matériaux, les polymères fluorés électroactifs connaissent un intérêt croissant car ce sont les seuls polymères électroactifs imprimables qui possèdent de hautes propriétés électromécaniques [1-4].

Les polymères fluorés électroactifs imprimables

Le PVDF (polyfluorure de vinylidène) est un polymère largement utilisé pour ses propriétés mécaniques, sa résistance chimique ou aux radiations dans les revêtements, la câblerie, les panneaux photovoltaïques ou encore les batteries lithium-ion. Le fluor fortement électronégatif donne aux molécules fluorocarbonées asymétriques un fort moment dipolaire. Par ailleurs, l'encombrement stérique du fluor étant proche de celui de l'hydrogène, comme le polyéthylène, le PVDF et ses dérivés sont susceptibles de cristalliser sous différentes formes en fonction des conditions de mise en œuvre. Sous forme de film mince et étiré, il possède une structure cristalline polaire non centrosymétrique (phase bêta) aux propriétés ferroélectriques. Lorsqu'un champ électrique de l'ordre de plusieurs centaines de volts par micromètres lui est appliqué, les domaines cristallins polaires s'orientent dans le sens du champ appliqué et demeurent orientés lorsque le champ est relâché du fait de leur forte interaction ; le film possède alors une polarisation rémanente. Lors de l'application d'un champ électrique supérieur à une valeur critique (le champ coercitif) dans la direction opposée au champ de polarisation, les domaines ferroélectriques basculent et s'orientent dans cette nouvelle direction. La courbe champ appliqué-charge possède une hystérésis caractéristique des matériaux ferroélectriques (figure 1) [5-8].

Lorsque des films de polymères ferroélectriques polarisés sont sollicités, par exemple par une variation de température ou une déformation, la densité des dipôles au sein des matériaux varie. Ainsi, à l'image des céramiques ferroélectriques comme le PZT (titano zirconate de plomb) ou le titanate de baryum couramment utilisées, ces films de PVDF possèdent des propriétés piézoélectriques (déformation sous tension électrique, et inversement génération de courant sous déformation) et pyroélectriques (génération de courant lors d'une variation de température). Le PVDF ferroélectrique est utilisé pour ces propriétés dans de nombreuses applications qui vont des capteurs de chocs ou de pression aux hydrophones, en passant par les sonars ou les détecteurs infrarouges. La nécessité d'étirer les films de PVDF pour lui conférer ses propriétés électroactives limite cependant son utilisation. Non imprimable, il ne peut être commercialisé que sous forme de films polarisés d'épaisseurs allant de dix à plusieurs centaines de microns, ce qui limite son développement en électronique organique.

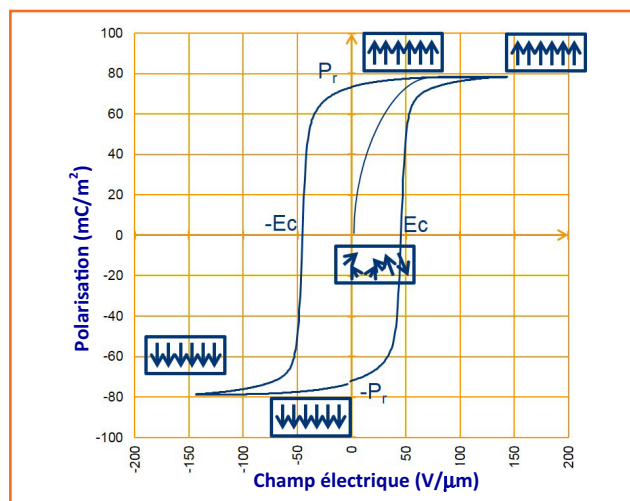


Figure 1 - Courbe d'hystérésis typique d'un matériau ferroélectrique. Ec : champ coercitif ; Pr : polarisation rémanente.

Des dérivés du PVDF ont été développés pour s'affranchir de cette étape d'étirage. Ainsi, les copolymères combinant le difluorure et le trifluorure de vinylidène (P(VDF-TrFE)) cristallisent directement en phase ferroélectrique, sont solubles dans différents solvants et peuvent être imprimés par différentes techniques (enduction, sérigraphie, jet d'encre...). L'impression permet le dépôt de films ultraminces (de quelques nanomètres à quelques microns) qui sont facilement polarisables, à faible coût, sur de grandes surfaces. Ils peuvent être associés à d'autres polymères (imprimables, conducteurs, semi-conducteurs, électroluminescents), ce qui offre de vastes perspectives de développement [9-10].

Récemment, une nouvelle famille de polymères électroactifs fluorés, les terpolymères relaxeurs, a été mise au point et commercialisée [4, 11]. L'introduction dans les chaînes de copolymères d'un troisième monomère plus volumineux (par exemple le chloro-trifluoroéthylène) modifie la structure cristalline et diminue la taille des domaines à quelques nanomètres. Cette structuration leur donne des propriétés électroactives uniques : ils présentent un cycle d'hystérésis aminci, une forte permittivité diélectrique, et peuvent se déformer sous champ de plusieurs pourcents, générant des contraintes de plusieurs mégapascal, avec une densité d'énergie élastique allant jusqu'à 1 J/cm^3 . Ils offrent ainsi de nouvelles possibilités pour les actionneurs imprimés.

Exemples d'applications

• Capteurs

Différentes équipes ont développé des prototypes de capteurs imprimés à base de copolymères fluorés piézoélectriques. La figure 2 montre par exemple un réseau de capteurs réalisé par sérigraphie. Le copolymère a été déposé sur un substrat de polyéthylène-naphtalate (PEN) avec une électrode inférieure d'or et recouvert d'une électrode imprimée en argent. Le polymère est

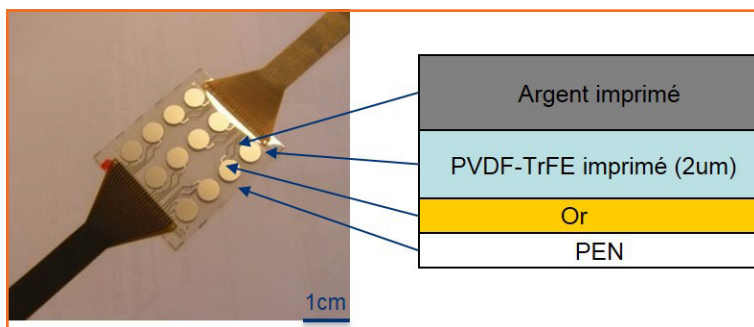


Figure 2 - Réseau de capteurs imprimés (Arkema-CEA-LITEN).

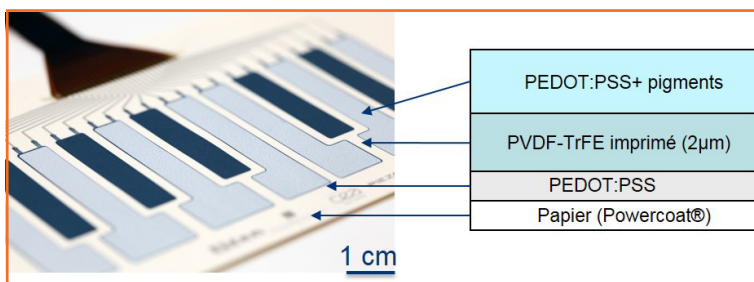


Figure 3 - Clavier piézoélectrique imprimé sur papier (Arkema-CEA LITEN-Arjo Wiggins). PEDOT : PSS/poly(3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate.

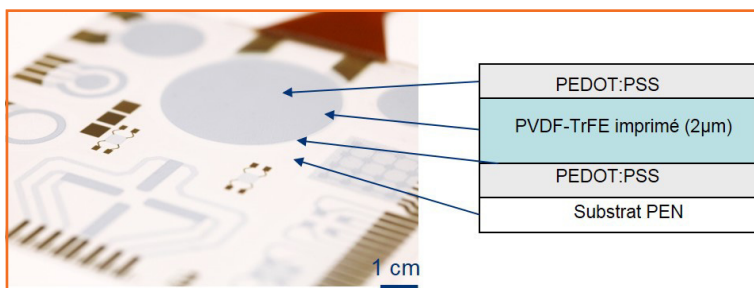


Figure 4 - Haut-parleur piézoélectrique imprimé sur plastique (Arkema-CEA LITEN).

ensuite simplement polarisé par l'application d'une tension de quelques volts sur les électrodes. Ce réseau de capteurs flexible permet de mesurer des variations de pression de quelques millibars et des variations de température de quelques degrés Celsius. De même, la *figure 3* montre un clavier autonome imprimé sur du papier, où la couche de copolymère a été sérigraphiée entre deux couches de polymères conducteurs.

• Mémoires

L'application d'une tension électrique suffisamment importante à un film de copolymère ferroélectrique polarisé permet de faire basculer cette polarisation en générant un courant. Cette propriété est mise à profit pour réaliser des mémoires non volatiles imprimées flexibles, l'information stockée correspondant à la direction locale de polarisation. Des réseaux d'électrodes sont

imprimés sur un dépôt fin de quelques centaines de nanomètres de copolymère, chaque condensateur ainsi formé correspondant à un élément de mémoire. L'écriture et la lecture se font par l'application d'une tension de l'ordre du volt. Cette technologie permet d'obtenir des mémoires fiables, avec des temps de réponse de l'ordre de la milliseconde fonctionnant sur des millions de cycles. La société scandinave ThinFilm Electronics commercialise des produits intégrant des mémoires imprimées réalisés en « roll to roll », avec de nombreux développements dans le jeu, la sécurisation des documents ou encore l'emballage.

• Actionneurs

Les propriétés électroactives uniques des polymères fluorés (forte déformation, forte énergie élastique, temps de réponse de l'ordre de la microseconde) en font les matériaux de choix pour le développement d'actionneurs fins, légers et flexibles [3, 12]. En acoustique par exemple, des prototypes de haut-parleurs imprimés ont été mis au point sur substrats plastiques combinés avec des polymères conducteurs pour des haut-parleurs transparents (*figure 4*). En optique, la société Samsung a développé des prototypes de microlentilles varifocales : des films de polymères sous tension électrique compriment un liquide optique qui déforme une membrane transparente et flexible, permettant d'ajuster la focale de la lentille ainsi formée [13]. En microfluidique, des micro-pompes ont été réalisées et des travaux sont menés pour le développement de microdrones intégrant ces polymères. L'un des domaines les plus prometteurs est celui de l'haptique : le dépôt de polymères fluorés électroactifs permet de déformer ou de faire vibrer localement une surface et ainsi de restituer une impression de toucher ou de texture.

Références

- [1] *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscle: Reality, Potential, and Challenges*, Y. Bar-Cohen (ed.), 2nd ed., SPIE Press, 2004.
- [2] Bar-Cohen Y., Qiming Z., Electroactive polymer actuators and sensors, *MRS Bulletin*, 2008, 33(03), p. 173.
- [3] Brochu P., Pei Q., Advances in dielectric elastomers for actuators and artificial muscles, *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, 31(1), p. 10.
- [4] www.piezotech.eu
- [5] Zhang Q.M., Bharti V., Kavarnos G., Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its copolymers, *Encyclopedia of Smart Materials*, 2002.
- [6] Furukawa T., Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers, *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 1989, 18(3-4), p. 143.
- [7] Lovinger A.J., Ferroelectric polymers, *Science*, 1983, 220(4602), p. 1115.
- [8] *Ferroelectric Polymers: Chemistry: Physics, and Applications*, H.S. Nalwa (ed.), CRC Press, 1995.
- [9] Chaussy D., Fiche n° 21 : Électronique imprimée grandes surfaces, *L'Act. Chim.*, 2013, 375-376, p. 127.
- [10] *White Paper 2015 - OE - A roadmap for organic and printed electronics*, 2015, www.oe-a.org/roadmap.
- [11] Bauer F., Fousson E., Zhang Q.M., Lee L.M., Ferroelectric copolymers and terpolymers for electrostrictors: synthesis and properties, In *Proceedings 11th International Symposium on Electrets (ISE 11)*, IEEE, 2002, p. 355.
- [12] <https://www.youtube.com/channel/UCuT0kmR66YBJDNsq12JrFw>
- [13] Choi S.T., Lee J.Y., Kwon J.O., Lee S., Kim W., Liquid-filled varifocal lens on a chip, In *SPIE MOEMS-MEMS: Micro-and Nanofabrication*, International Society for Optics and Photonics, 2009, p. 72080P.

Cette fiche a été préparée par **Fabrice Domingues Dos Santos**, président d'Arkema-Piezotech (www.piezotech.eu).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.