(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 575 586**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **85 19333**

(51) Int Cl⁴ : H 01 B 1/12; C 08 G 73/00; H 01 L 29/28, 29/48.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 27 décembre 1985.

(30) **Priorité :** JP, 28 décembre 1984, n° 275467/84; 2 août 1985 n° 171600/85 et le 6 août 1985, n° 173897/85.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 27 du 4 juillet 1986.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite : HOECHST GOSEI KABUSHIKI KAISHA.* — JP.

(72) **Inventeur(s) :** Seizo Miyata et Takeaki Ozio.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Beau de Loménie.

(54) Procédé pour préparer un article polymère composite conducteur de l'électricité et utilisation de cet article dans la préparation d'une diode à barrière de Schottky et d'une électrode à configuration particulière.

(57) Procédé pour préparer un article polymère composite conducteur de l'électricité et en particulier une diode à barrière de Schottky ou une électrode à configuration géométrique déterminée.

On met un composé polymérisable de la classe des composés hétérocycliques et dérivés et aniline et dérivés en contact avec un article polymère contenant un catalyseur de polymérisation du composé polymérisable et on polymérise ce dernier.

FR 2 575 586 - A1

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer un article polymère composite conducteur de l'électricité possédant une excellente conductivité électrique et une excellente transparence. Elle comprend également un procédé pour préparer, à partir de l'article polymère conducteur ainsi obtenu, des diodes à barrière de Schottky et des électrodes de forme particulière.

On connaît déjà des polymères conducteurs d'électricité comme le polyacétylène, le polyparaphénylène, le sulfure de polyphénylène, le polypyrrole et le polythiophène. Ces polymères sont utilisés en tant que conducteurs de type p ou de type n selon le choix des additifs de dopage, et également à la place de conducteurs métalliques.

Parmi les utilisations possibles pour les polymères conducteurs, on citera les électrodes, les piles, les batteries, les éléments semi-conducteurs, les cellules solaires, les blindages électromagnétiques, les agents antistatiques et les applications analogues. Toutefois, lorsqu'on veut utiliser des polymères dans ces applications, on se heurte à des difficultés : les polymères sont difficiles à travailler parce qu'ils sont insolubles et infusibles, et on se heurte également à des obstacles pratiques dus au fait que les pellicules formées à partir de ces polymères sont opaques.

Les polypyrroles sont particulièrement intéressants à cet égard car ils ont une haute conductivité et sont stables à l'air. Toutefois, et comme décrit par Gardini, Adv. Heterocycle Chem., 15, 67 (1973), un polypyrrole appelé "noir de pyrrole" préparé par oxydation du pyrrole à l'aide par exemple d'un hydroperoxyde en solution acide, est une substance pulvérulente. D'autre part, pour améliorer la conductivité, il est nécessaire de doper à l'aide d'un accepteur d'électron tel qu'un atome d'halogène ou d'un donateur d'électron tel qu'un alcali après la préparation. Et les articles moulés obtenus par moulage de la poudre par compression sont opaques et cassants.

A. F. Diaz et K.K. Kanazawa, J.C.C.S. Chem. Comm. 1979, 635 ont décrit un procédé de polymérisation électrochimique dans lequel on utilise une anode de platine ou d'or. Toutefois, dans

ce procédé, il se dépose sur la surface d'anode un polypyrrole insoluble et infusible et, en raison de cette insolubilité et cette infusibilité, il est impossible d'obtenir, à partir de la pellicule de polymère formée, un article ayant une forme voulue. Ainsi donc, la pellicule de polymère décollée de l'anode est habituellement utilisée telle quelle.

Ainsi donc, les produits obtenus par les procédés de la technique antérieure ont peu d'intérêt parce qu'on ne peut pas parvenir à une forme voulue, parce que le produit bon conducteur est noir et opaque, avec un coefficient de transmission qui ne dépasse pas 1 %. Ainsi, même si on applique en revêtement une résine transparente évitant une diffraction de la lumière due à l'irrégularité de la surface de la pellicule, on ne peut pas améliorer la transmission de lumière.

On a déjà décrit plusieurs procédés pour la préparation de diodes à barrière de Schottky dans lesquels on utilise des articles polymères conducteurs de l'électricité. Ainsi, par exemple, on décrit des diodes à barrière de Schottky dans lesquelles on a utilisé du polyacétylène en tant que matière polymère conductrice par exemple dans les demandes de brevet japonais publiées sous n° 146284/1980, 129370/1981, 147486/1981 et 147687/1981, et on a décrit des diodes préparées à l'aide de polypyrrole par exemple dans la demande de brevet japonais publiée sous n° 63759/1984.

Toutefois, le polyacétylène a des inconvénients : il est très instable à l'oxygène et à l'humidité et il se dégrade dans le cours du temps. Par conséquent, les dispositifs à barrière de Schottky en polyacétylène doivent être utilisés à l'abri de l'oxygène et de l'humidité. Les dispositifs à barrière de Schottky consistant en polypyrroles ont également des inconvénients : ils sont difficiles à travailler et on ne peut pas obtenir des conducteurs électriques à grande surface car le seul procédé connu pour la préparation du polypyrrole est la polymérisation électrochimique.

On a préparé antérieurement des électrodes à configuration particulière en appliquant des photorésists tels que des résines photosensibles sur des supports isolants revêtus de matière conductrice telle que le cuivre, l'or, l'oxyde d'indium ou l'oxyde

d'étain, en irradiant par des rayons ultra-violets les photorésists au travers d'un masque photographique ayant la configuration voulue afin de provoquer la réticulation des photorésists, en éliminant la partie non durcie des photorésists puis en formant des circuits électriques par attaque chimique. Toutefois, ces divers stades opératoires sont très compliqués.

Ainsi donc, comme on l'a vu ci-dessus, un pyrrole ou un pyrrole substitué à l'azote, composé hétérocyclique, peut donner un polymère à haute conductivité. Toutefois, du fait que le seul procédé de polymérisation possible est la polymérisation électrochimique, il est impossible de former un circuit du polypyrrole ou du polypyrrole substitué à l'azote selon un modèle particulier sur un support isolant.

La présente invention concerne un procédé perfectionné pour préparer un article polymère composite conducteur de l'électricité, possédant une excellente conductivité électrique.

Elle comprend également un procédé pour préparer une diode à barrière de Schottky possédant d'excellentes propriétés et la surface voulue par exploitation du procédé mentionné ci-dessus de préparation d'un article polymère composite conducteur de l'électricité.

L'invention comprend encore un procédé simple pour préparer une électrode à configuration particulière par exploitation du procédé mentionné ci-dessus de préparation d'un article polymère composite conducteur de l'électricité.

A la suite de recherches approfondies de la demanderesse visant à résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus, on a trouvé qu'on pouvait obtenir un article polymère composite à haute conductivité électrique sans traitement de dopage en mettant en contact un article polymère contenant un catalyseur de polymérisation avec un composé hétérocyclique tel que le pyrrole ou un dérivé du pyrrole, l'aniline ou un dérivé d'aniline à l'état de vapeur ou à l'état liquide, de manière à former un polypyrrole ou un polymère analogue à la surface de l'article ou à la surface et dans l'article. Cette découverte est à la base de l'invention.

Conformément à l'invention, on a trouvé un procédé pour préparer un article polymère composite conducteur de l'électricité, ce procédé se caractérisant en ce que l'on met en contact au moins un composé polymérisable choisi dans le groupe consistant en les composés hétérocycliques, leurs dérivés, l'aniline et les dérivés de l'aniline, avec un article polymère contenant un catalyseur de polymérisation du composé polymérisable, et on polymérise le composé polymérisable de manière à former un polymère conducteur de l'électricité à la surface de l'article polymère contenant le catalyseur ou à la surface et dans l'article polymère contenant le catalyseur.

L'article polymère composite conducteur de l'électricité préparé par le procédé selon l'invention possède une haute conductivité électrique sans traitement de dopage, il a une excellente transparence et se travaille très bien.

L'invention comprend également un procédé pour préparer une diode à barrière de Schottky, procédé qui comprend un stade opératoire dans lequel on forme un article polymère composite conducteur de l'électricité en mettant en contact au moins un composé polymérisable choisi dans le groupe consistant en les composés hétérocycliques, leurs dérivés, l'aniline et les dérivés de l'aniline, avec un article polymère contenant un catalyseur de polymérisation du composé polymérisable, et on polymèrise le composé polymérisable en formant un polymère conducteur de l'électricité à la surface de l'article polymère contenant le catalyseur ou à la surface et dans cet article, et un stade opératoire dans lequel on forme un contact du type barrière de Schottky sur l'article polymère composite conducteur de l'électricité.

Ce procédé comprend des stades opératoires très simplifiés et permet d'obtenir facilement une diode à barrière de Schottky possédant d'excellentes propriétés de rectification et une grande surface.

L'invention comprend encore un procédé de préparation d'une électrode à configuration voulue, procédé qui consiste à mettre en contact au moins un composé polymèrisable choisi dans le groupe consistant en les composés hétérocycliques, leurs dérivés, l'aniline et les dérivés de l'aniline avec un support isolant sur lequel on

forme un modèle voulu d'un polymère contenant un catalyseur de polymérisation du composé polymérisable, et on polymèrise le composé polymérisable, formant ainsi au modèle un polymère conducteur de l'électricité.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir facilement des électrodes à configuration quelconque.

On décrira maintenant en détail le procédé selon l'invention pour préparer un article polymère composite conducteur de l'électricité, ainsi que le procédé selon l'invention pour préparer une diode à barrière de Schottky et le procédé selon l'invention pour préparer une électrode à configuration particulière par exploitation du procédé de préparation de l'article composite conducteur.

Le composé polymérisable qu'on utilise dans l'invention consiste en au moins un composé choisi dans le groupe formé par les composés hétérocycliques, leurs dérivés, l'aniline et ses dérivés. Comme exemples de composés hétérocycliques et dérivés, on citera le pyrrole, les dérivés du pyrrole et les composés analogues.

Comme exemples de dérivés du pyrrole et de dérivés de l'aniline, on citera par exemple les N-alkylpyrroles comme le N-méthylpyrrole et le N-éthylpyrrole, les N-alkylanilines comme la N,N-diméthylaniline. Les composés polymérisables qu'on préfère sont le pyrrole et l'aniline. Ces composés peuvent être polymérisés seuls ou en mélange entre eux.

On utilise en tant que catalyseurs de polymérisation du composé polymérisable des sels métalliques tels que le chlorure ferrique, le chlorure cuivrique et le sulfate cuivrique ; des oxydes métalliques comme le dioxyde de plomb ; des sels de peroxo-acides comme le persulfate de potassium et le persulfate d'ammonium ; des quinones comme la benzoquinone ; des sels de diazonium comme le chlorure de benzènediazonium ; le ferricyanure de potassium ; un hexachloroplatinate-(IV) ; et des composés analogues.

Comme exemples de polymères auxquels on ajoute le catalyseur de polymérisation, on peut citer des polymères organiques synthétiques comme le polyvinylacétal, les polycarbonates, le polyvinylbutyral, les polyacrylates, les polyméthacrylates, le polyméthacrylate de méthyle, le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène,

le polyacrylonitrile, l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, le fluorure de polyvinyle, le fluorure de polyvinylidène, le cyanure de polyvinylidène, le polybutadiène, le polyisoprène, les polyéthers, les polyesters, les polyamides, les polyimides, les silicones, l'alcool polyvinylique, la polyvinylpyrrolidone, le polyacrylamide et le polyéthylèneglycol ; leurs dérivés et les polymères analogues. On citera également des copolymères comme les copolymères styrène-acrylate, les copolymères acétate de vinyle-acrylate et des copolymères éthylène-acétate de vinyle. On peut également utiliser des polymères naturels comme la cellulose, l'amidon, la caséine et le caoutchouc naturel ; des composés à haut poids moléculaire semi-synthétiques comme les dérivés cellulosiques, par exemple la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et la carboxyméthylcellulose ; des polymères minéraux comme le verre, la silice et l'alumine.

L'article de polymère peut avoir des formes variées, par exemple la forme de poudre, de particule, de pellicule, de feuille, de plaque, de filé, de barreau, de conduit, de fibre, de papier, d'étoffe tissée et non tissée. En outre, on peut utiliser des articles formés au préalable tels que des pièces ou dispositifs électriques ou électroniques, des pièces ou dispositifs mécaniques et des boîtiers.

Au préalable, on a ajouté à l'article en polymère ou introduit dans l'article en polymère le catalyseur de polymérisation. Cette addition du catalyseur peut être effectuée avant moulage du polymère ou peut être effectuée par une technique d'immersion ou une technique de revêtement après le moulage.

Ainsi, par exemple, on peut mouler l'article en polymère contenant le catalyseur en mélangeant une solution aqueuse, une émulsion aqueuse, un sol ou une solution organique du polymère avec une solution aqueuse ou organique du catalyseur de polymérisation, puis en coulant ou en filant le mélange.

On peut appliquer le mélange sur un article moulé de forme quelconque tel qu'une pellicule de matière plastique ou une feuille de papier à l'aide d'un dispositif à revêtir et on peut encore appliquer le mélange sur un article moulé de forme quelconque

en métal, en matière cétamique ou en matière plastique par une technique de revêtement par pulvérisation. Cette dernière technique présente des avantages lorsqu'on veut former une pellicule fortement conductrice de l'électricité sur un article de forme compliquée. Lorsque l'adhérence entre la pellicule et l'article moulé est mauvaise, on peut améliorer l'adhérence en traitant la surface de l'article, par exemple par une décharge corona, par une attaque chimique ou par application d'un revêtement d'ancrage à base de résines d'uréthannes.

En outre, le catalyseur de polymérisation peut être ajouté à un article en papier, en fibre, une étoffe tissée, une étoffe non tissée ou une plaque ou introduit dans un tel article par application en revêtement d'une solution aqueuse ou organique du catalyseur ou par immersion de l'article dans la solution.

La teneur en matière solide du catalyseur est de préférence de 1 à 80 % (en poids, comme dans tout ce qui suit) par rapport au polymère. Tenu compte de la résistance mécanique de l'article, le catalyseur sera de préférence présent en proportion maximale de 50 %, en matière solide.

La polymérisation du composé polymérisable tel qu'un composé hétérocyclique ou dérivé, l'aniline ou un dérivé, est effectuée par contact du composé avec l'article polymère contenant le catalyseur.

Le composé polymérisable est polymérisé en présence du catalyseur contenu dans l'article en polymère contenant ce catalyseur avec formation d'un polymère conducteur de l'électricité à la surface de l'article ou sur et dans l'article.

La polymérisation peut être réalisée par des moyens variés. L'une des techniques exploitables est la technique de polymérisation à l'état de vapeurs.

La réaction de polymérisation à l'état de vapeurs est réalisée dans un système clos. On peut polymériser notamment en plaçant l'article polymère contenant le catalyseur dans une atmosphère close dans laquelle on introduit un ou plusieurs des composés polymérisables. On peut également placer l'article polymère contenant le catalyseur dans une atmosphère dans laquelle on fait circuler le composé polymérisable.

Si l'on veut obtenir un polymère à haute conductivité et haute transmission de la lumière, on polymérise de préférence à basse température. Ainsi, par exemple, on peut même polymériser à une température inférieure au point de fusion du composé polymérisable car la polymérisation peut se produire sur les vapeurs du composé. Dans un tel cas, la polymérisation est toutefois relativement longue.

La durée de polymérisation doit être déterminée en fonction des diverses conditions de polymérisation. Ainsi, par exemple, dans le cas où on polymérise le pyrrole en utilisant de l'alcool polyvinylique contenant du chlorure ferrique en quantité de 35 %, il y a saturation de la conductivité électrique de l'article composite conducteur obtenu en 60 min à 60°C. Si l'on poursuit la polymérisation au-delà de 60 min, il y a diminution de la conductivité électrique et également de la transmission de lumière de l'article composite conducteur.

Lorsqu'on polymérise le pyrrole à -40°C sous une pression de vapeur de la glace de 0,8 mmHg en utilisant de l'alcool polyvinylique contenant du chlorure ferrique en quantité de 50 % et de l'eau en quantité de 5 %, et bien que la température de polymérisation soit aussi basse, la vitesse de polymérisation est forte et il y a saturation de la conductivité électrique de l'article composite conducteur formé en 60 min, en raison de l'influence de l'eau. Dans un tel cas également, si l'on poursuit la polymérisation, il y a diminution de la conductivité électrique et de la transmission de lumière.

La présence de vapeur d'eau dans le système de polymérisation et/ou une absorption d'eau par l'article polymère contenant le catalyseur présentent des avantages à l'égard de la conductivité électrique de l'article formé et de la durée de polymérisation qui est plus courte.

On peut produire de la vapeur d'eau en plaçant simplement de l'eau ou de la glace dans le système de réaction. On peut faire absorber de l'eau ou de l'humidité par l'article polymère contenant le catalyseur en laissant celui-ci dans une atmosphère à haute humidité avant la polymérisation ou en introduisant de la

vapeur d'eau présente dans le système de réaction dans l'article au cours de la polymérisation.

La teneur en humidité de l'article polymère contenant le catalyseur varie selon la nature du polymère et elle est de préférence de 1 à 5 % dans le cas d'un polymère hydrosoluble alors qu'elle ne dépasse pas en général 1 % dans le cas d'un polymère insoluble dans l'eau.

Dans la technique de polymérisation à l'état de vapeurs, la polymérisation peut être effectuée à l'état sec et on peut ainsi obtenir facilement un article composite conducteur car l'opération de séchage nécessaire pour éliminer les composés non convertis dans un procédé par voie humide tel que la polymérisation électrochimique peut être supprimée.

Un autre procédé de polymérisation utilisé dans l'invention consiste en la polymérisation à l'état liquide. Celle-ci est effectuée en plongeant l'article polymère contenant le catalyseur dans une solution organique contenant à l'état dissous un ou plusieurs composés polymérisables dans un solvant organique. Ce solvant peut être miscible avec le composé polymérisable ou peut dissoudre ce composé. Les solvants préférés sont les solvants alcooliques.

La concentration du composé polymérisable dans la solution varie selon la nature du composé et en général elle n'est pas inférieure à 10 % environ. Lorsque la concentration est inférieure à 10 %, on peut polymériser quoique la durée de polymérisation devienne plus longue. D'autre part, lorsque le composé est liquide, on peut polymériser en l'absence de solvant.

La polymérisation peut être effectuée à une température non inférieure au point de fusion du solvant ou du composé mis en oeuvre. Pour obtenir un article composite conducteur à haute conductivité et haute transmission de la lumière, il est préférable de travailler à une température relativement basse, par exemple dans l'intervalle de température spécifié ci-dessus. La polymérisation à l'état liquide peut également être effectuée dans une dispersion du composé polymérisable par exemple dans un solvant.

L'article composite conducteur préparé par le procédé selon l'invention possède une excellente conductivité et une excellente

transparence même en l'absence du traitement de dopage nécessaire pour les autres polymères conducteurs.

Conformément à l'invention, on peut changer à volonté la flexibilité, les propriétés au travail et la forme de l'article composite conducteur en choisissant la nature et/ou la forme de l'article polymère contenant le catalyseur, et d'autre part, l'article composite conducteur obtenu a une excellente transparence. Il en résulte des applications pratiques plus étendues du procédé selon l'invention.

Alors qu'un article conducteur classique contenant à l'état dispersé de la poudre de carbone ou une poudre métallique est opaque, l'article composite conducteur préparé par le procédé selon l'invention est transparent et convient à l'utilisation pour des boîtiers antistatiques transparents pour circuits intégrés ou autres dispositifs électroniques, par exemple en tant que matériaux antistatiques pour cabines de nettoyage. D'autre part, comme on peut former l'article composite conducteur à des formes variées, on peut également l'utiliser avec d'excellents résultats en tant que blindage électromagnétique pour logements d'ordinateurs, rubans sensibles à la pression pour blindages électromagnétiques, électrodes flexibles transparentes, dispositifs semi-conducteurs et dans des applications analogues.

On décrira maintenant le procédé de préparation d'une diode à barrière de Schottky par exploitation du procédé de préparation de l'article polymère composite conducteur de l'électricité. On peut préparer la diode à barrière de Schottky en mettant l'article composite conducteur préparé par le procédé décrit ci-dessus en contact avec un métal ayant un faible potentiel d'extraction.

L'article composite conducteur utilisé dans ce procédé peut être préparé par le procédé décrit ci-dessus. Ainsi, par exemple, l'article peut être préparé par contact à l'état de vapeurs d'un ou plusieurs composés polymérisables choisis parmi les composés hétérocycliques comme le pyrrole ou ses dérivés, par exemple un pyrrole substitué à l'azote comme le N-méthylpyrrole, le N-éthylpyrrole, le N-propylpyrrole ou le N-butylpyrrole ; l'aniline et ses dérivés, avec un article polymère contenant un catalyseur et

consistant en un polymère tel que l'alcool polyvinylique, le polyvinylbutyral, l'acétate de polyvinyle, le polyméthacrylate de méthyle, le chlorure de polyvinyle ou un polyacrylonitrile, et contenant un catalyseur de polymérisation du composé polymérisable, par exemple un sel métallique tel que le chlorure ferrique, le chlorure cuivrique ou le sulfate cuivrique ; un oxyde métallique tel que le dioxyde de plomb ; un sel de peroxo-acide comme le persulfate d'ammonium ou le persulfate de potassium ; ou un catalyseur analogue.

L'article polymère contenant le catalyseur peut être préparé par mélange d'une solution aqueuse, d'une émulsion, d'un sol ou d'une solution organique du polymère avec une solution aqueuse ou organique du catalyseur et moulage du mélange par coulée ou par une technique analogue, ou application en revêtement de ce mélange sur l'article polymère moulé mais ne contenant pas le catalyseur, ou par immersion de l'article polymère moulé mais ne contenant pas le catalyseur, dans le mélange.

On prépare la diode à barrière de Schottky en mettant en contact l'article composite conducteur avec un métal ayant un faible potentiel d'extraction ou en revêtant l'article composite conducteur par un métal ayant un faible potentiel d'extraction par une technique de déposition à l'état de vapeurs, une technique de projection, une technique de déposition chimique de vapeurs, une technique d'électrodéposition ou une technique analogue. Comme exemples de métaux ayant un faible potentiel d'extraction, on peut citer l'indium, le gallium, un alliage indium-gallium, l'aluminium, l'argent, l'étain, le germanium et les métaux analogues.

Les diodes à barrière de Schottky antérieures, préparées à l'aide de polyacétylène comme décrit dans les demandes de brevet japonais publiées sous n° 146284/1980, 129370/1981, 147486/1981 et 147687/1981 sont extrêmement instables à l'oxygène et à l'humidité et elles se dégradent également dans le cours du temps. La diode à barrière de Schottky préparée par le procédé selon l'invention n'a pas ces inconvénients.

Une autre diode connue à barrière de Schottky préparée par polymérisation électrochimique du pyrrole comme décrit dans la demande de brevet japonais publiée sous n° 63759/1984 a d'autres défauts : il est difficile d'obtenir une diode à grande surface et, du fait que la polymérisation électrochimique est un procédé par voie humide, il y a des difficultés à contrôler la réaction de polymérisation. On se heurte également à des problèmes dus au fait qu'il faut un récipient de polymérisation spécial, une opération pour éliminer les composés non convertis et une opération de séchage du produit. La diode à barrière de Schottky préparée par le procédé selon l'invention n'a pas ces inconvénients.

Conformément à l'invention, on produit facilement une diode à barrière de Schottky de grande surface par des opérations simplifiées. La diode à barrière de Schottky ainsi obtenue possède d'excellentes propriétés de rectification, elle est flexible, apte au travail mécanique, ces propriétés étant caractéristiques du polymère organique. La diode peut donc être utilisée en tant que pièce ou dispositif électronique de type varié, par exemple en tant que photocapteur et dispositif de transfert photo-électrique.

On décrira maintenant le procédé de préparation d'une électrode à configuration voulue par exploitation du procédé de préparation de l'article polymère composite conducteur de l'électricité, en référence à un mode de réalisation préféré.

On peut préparer une électrode à configuration particulière en formant le modèle de circuit voulu en un polymère tel que l'alcool polyvinylique, le polyvinylbutyral, l'acétate de polyvinyle, le polyméthacrylate de méthyle, le chlorure de polyvinyle ou le polyacrylonitrile, contenant un catalyseur de polymérisation, par exemple un sel métallique tel que le chlorure ferrique, le chlorure cuivrique ou le sulfate cuivrique ; un oxyde métallique tel que le dioxyde de plomb ; un sel de peroxo-acide comme le persulfate de potassium ou le persulfate d'ammonium, sur un support isolant de l'électricité tel qu'une glace ou une pellicule de polyester, puis en mettant le polymère contenant le catalyseur, au modèle formé sur le support isolant, en contact avec les vapeurs d'un ou plusieurs composés polymérisables choisis parmi les composés

hétérocycliques comme le pyrrole ou ses dérivés, par exemple un pyrrole substitué à l'azote comme le N-méthylpyrrole, le N-éthylpyrrole, le N-propylpyrrole ou le N-butylpyrrole ; l'aniline et ses dérivés, avec formation d'un polymère conducteur de l'électricité selon le modèle.

Le polymère contenant le catalyseur peut être préparé par mélange d'une solution aqueuse, d'une émulsion, d'un sol ou d'une solution organique du polymère avec une solution aqueuse ou organique du catalyseur. Le modèle peut être formé sur le support isolant par exemple par sérigraphie, à l'aide de ce mélange.

Conformément à l'invention, on peut obtenir une électrode à configuration voulue possédant d'excellentes propriétés en deux stades opératoires seulement : un stade opératoire dans lequel on forme sur le support isolant le modèle voulu du polymère contenant le catalyseur, et un stade opératoire dans lequel on met le support portant le modèle en contact avec les vapeurs du composé polymérisable.

Le procédé selon l'invention permet d'éliminer les opérations compliquées de la technique antérieure, consistant par exemple en un stade opératoire dans lequel on forme un revêtement conducteur de l'électricité sur un support isolant, un stade opératoire dans lequel on applique en revêtement un photorésist, un stade opératoire pour formation d'un masque, un stade opératoire d'irradiation, par exemple à la lumière ultra-violette, un stade opératoire dans lequel on élimine les parties non durcies, un stade opératoire d'attaque chimique et un stade opératoire dans lequel on élimine les portions durcies.

L'invention est décrite plus en détail dans les exemples et exemples comparatifs ci-après qui toutefois ne sauraient limiter son cadre.

Dans les exemples 1 à 20 et exemples comparatifs 1 à 2, on décrit le procédé de préparation de l'article composite conducteur et dans les exemples 21 à 23 et 24 et 25, on décrit respectivement le procédé de préparation de la diode à barrière de Schottky et le procédé de préparation de l'électrode à configuration particulière.

Dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids. Les valeurs de conductivité électriques (σ) sont mesurées par la technique de sonde en quatre points dans l'intervalle des conductivités supérieures à 10^{-8} S/cm et par la technique de sonde en deux points pour les conductivités inférieures à 10^{-9} S/cm. Le coefficient de transmission de la lumière est déterminé à la lumière de longueur d'onde 550 nm en tenant compte de la réflexion.

Exemple 1

On prépare un mélange de 65 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique au degré de polymérisation de 500, conductivité (σ) de 1×10^{-11} S/cm et 35 parties d'une solution aqueuse à 5 % de $FeCl_3$. On applique ce mélange en revêtement sur une feuille de polyéther de 100 µm d'épaisseur à l'aide d'un applicateur à barre, de manière que la pellicule formée ait une épaisseur de 5 µm et on sèche pendant 24 h à 20°C à 65 % d'humidité relative ; on obtient une pellicule d'alcool polyvinylique contenant le catalyseur de polymérisation.

On décolle la pellicule de la feuille de polyester et on en prépare par découpage une éprouvette de 100 cm^2. On place l'éprouvette, avec 1 ml de pyrrole et 1 ml d'eau dans un exsiccateur en verre de 0,05 m^3 portant un robinet d'échappement. Après avoir fait le vide à l'aide d'une pompe rotative, on procède à une polymérisation à l'état de vapeurs pendant 60 min à -15°C.

La pellicule ainsi obtenue qui est en fait un article polymère composite conducteur de l'électricité, a une conductivité de 10 S/cm (mesurée par la technique à la sonde en quatre points sous vide) et un coefficient de transmission de la lumière de 50 %.

Exemple 2

On procède à une polymérisation en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais dans des durées respectives de 10 min et 24 h au lieu de 60 min.

La pellicule ainsi obtenue à la durée de polymérisation de 10 min a une conductivité de 10×10^{-1} S/cm et un coefficient de transmission de lumière de 60 % et la pellicule polymérisée

pendant 24 h a une conductivité de 12 S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 45 %.

Exemple 3

On procède à la polymérisation en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais en supprimant le 1 ml d'eau.

La pellicule ainsi obtenue a une conductivité de 2×10^{-6} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 65 %. La faible valeur de la conductivité est due à l'absence d'eau. Par contre, lorsqu'on polymérise pendant 24 h, la pellicule obtenue a une conductivité améliorée, de 3×10^{-4} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 55 %.

Exemple 4

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais à une température de -40°C au lieu de -15°C.

La pellicule obtenue a une conductivité de 15 S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 45 %.

Exemple 5

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais à une température de 60°C au lieu de -15°C.

La pellicule ainsi obtenue a une conductivité de 5×10^{-1} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 20 %. Lorsqu'on polymérise pendant 3 h et pendant 24 h respectivement, les pellicules obtenues ont des conductivités et des coefficients de transmission de la lumière qui sont respectivement de 9×10^{-2} S/cm et 15 % (à 3 h) et de 1×10^{-2} S/cm et 13 % (à 24 h).

Les faibles valeurs de transmission de la lumière sont dues à la diffraction de la lumière à la surface du polymère qui est irrégulière en raison de la haute température de polymérisation.

On améliore le coefficient de transmission de la lumière en appliquant sur les pellicules, en revêtement, une émulsion acrylique transparente à l'épaisseur de 3 µm ; le coefficient de transmission de la lumière passe à 50 % (durée de polymérisation 60 min), 45 % (3 h) et 40 % (24 h).

Exemple 6

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans

l'exemple 1, mais en utilisant la solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique en quantité de 25 parties au lieu de 65 parties et la solution aqueuse à 5 % de $FeCl_3$ en quantité de 75 parties au lieu de 35 parties.

La pellicule obtenue a une conductivité de 5 S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 15 %. La basse transparence est due à la diffraction de la lumière à la surface du polymère qui est irrégulière en raison de la présence d'une grande quantité de catalyseur activant la polymérisation.

Si l'on applique à la surface de la pellicule, en revêtement, une émulsion acrylique transparente comme décrit dans l'exemple 4, on fait passer le coefficient de transmission de la lumière à 45 %.

Exemple 7

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on utilise la solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 5 % en quantité de 75 parties au lieu de 65 parties et la solution aqueuse de $FeCl_3$ à 5 % en quantité de 25 parties au lieu de 35 parties.

La pellicule obtenue a une conductivité de 3 S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 55 %.

Lorsqu'on extrait le $FeCl_3$ contenu dans la pellicule par l'acétone pendant 24 h, on porte le coefficient de transmission de la lumière à 60 % et la coloration de la pellicule passe du jaune au jaune pâle. La conductivité de la pellicule est légèrement diminuée et passe à 5×10^{-3} S/cm.

Comme dans les exemples précédents, lorsqu'il n'est pas nécessaire de laisser le catalyseur résiduel dans la pellicule conductrice, on peut l'extraire par l'acétone ou un solvant analogue.

Exemple 8

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1 mais on utilise la solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 5 % en quantité de 90 parties au lieu de 65 parties et la solution aqueuse de $FeCl_3$ à 5 % en quantité de 10 parties au lieu de 35 parties.

La pellicule obtenue a une conductivité de 3×10^{-4} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 60 %.

Exemple 9

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1 mais on remplace la solution aqueuse d'alcool polyvinylique au degré de polymérisation 500, conductivité 1×10^{-11} S/cm par 65 parties d'une solution acétonique à 5 % de polyvinylbutyral au degré de polymérisation de 500, conductivité 3×10^{-15} S/cm, et on utilise une solution acétonique à 5 % de $FeCl_3$ en quantité de 35 parties à la place des 35 parties de la solution aqueuse à 5 % de $FeCl_3$.

La pellicule obtenue a une conductivité de $1,2 \times 10^{-1}$ S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 30 %.

Exemple 10

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on remplace la solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 5 %, degré de polymérisation 500, conductivité 1×10^{-11} S/cm par 65 parties d'une solution à 5 % dans le dichlorométhane d'un polycarbonate au degré de polymérisation 1000, conductivité 2×10^{-16} S/cm et on remplace les 35 parties de solution aqueuse de $FeCl_3$ à 5 % par 35 parties d'une solution de $FeCl_3$ à 5 % dans le dichlorométhane.

La pellicule obtenue a une conductivité de 3×10^{-3} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 40 %.

Exemple 11

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on remplace les 65 parties de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 5 %, degré de polymérisation 500, conductivité 1×10^{-11} S/cm par 65 parties d'une solution acétonique à 5 % de polystyrène au degré de polymérisation de 1000, conductivité 5×10^{-16} S/cm et on utilise 35 parties d'une solution acétonique à 5 % de $FeCl_3$ à la place des 35 parties de la solution aqueuse de $FeCl_3$ à 5 %.

La pellicule obtenue a une conductivité de 5×10^{-3} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 30 %.

Exemple 12

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on remplace les 65 parties de solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique, degré de polymérisation 500, conductivité 1×10^{-11} S/cm par 65 parties d'une solution acétonique à 5 % de polyméthacrylate de méthyle, degré de polymérisation 1000, conductivité 1×10^{-16} S/cm et les 35 parties de solution aqueuse à 5 % de $FeCl_3$ par 35 parties d'une solution acétonique à 5 % de $FeCl_3$.

La pellicule obtenue a une conductivité de 1×10^{-3} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 30 %.

Exemple 13

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on remplace les 65 parties de solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 5 %, degré de polymérisation 500, conductivité 1×10^{-11} S/cm par 65 parties d'une solution aqueuse à 5 % de polyacrylamide au degré de polymérisation de 500, conductivité 2×10^{-11} S/cm.

La pellicule obtenue a une conductivité de 2 S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 55 %.

Exemple 14

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on remplace les 65 parties de solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique au degré de polymérisation de 500, conductivité 1×10^{-11} S/cm par 65 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'une émulsion de copolymère éthylène-acétate de vinyle (rapport molaire 2 : 8) au degré de polymérisation de 4000, conductivité 3×10^{-12} S/cm.

La pellicule obtenue a une conductivité de 3 S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 20 %. Comme la pellicule de l'émulsion a une faible transparence due à une diffraction de lumière, on applique un revêtement comme décrit dans l'exemple 4 à la surface de la pellicule ; on obtient une pellicule dont le coefficient de transmission de la lumière est amélioré : 40 %.

Exemple 15

On plonge un papier exempt de bois de 60 µm d'épaisseur dans une solution aqueuse de $FeCl_3$ à 5 %. Après pressage du papier à la calandre dans des conditions telles que la teneur en $FeCl_3$ du papier soit de 20 %, on sèche le papier pendant 24 h à 65 % d'humidité relative puis on le découpe sous forme d'un échantillon de 100 cm^2. On place l'échantillon, 1 ml de pyrrole et 1 ml d'eau dans un exsiccateur en verre de 0,05 m^2 portant un robinet d'échappement et on polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1.

Le papier exempt de bois ainsi obtenu a une conductivité de 3×10^{-1} S/cm.

Exemple 16

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais pendant 24 h à 20°C au lieu de 60 min à -15°C.

La pellicule ainsi obtenue a une conductivité de 3 S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 5 %.

La faible transparence est due à la diffraction de la lumière à la surface du polymère, laquelle est irrégulière en raison de la haute température de polymérisation.

Lorsqu'on applique en revêtement à la surface de la pellicule une émulsion acrylique transparente à une épaisseur de 3 µm, on porte le coefficient de transmission de la lumière à 45 %.

Exemple 17

On mélange 70 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique au degré de polymérisation de 500, conductivité 1×10^{-11} S/cm et 30 parties d'une solution aqueuse de $FeCl_3$ à 5 %. On applique ce mélange en revêtement sur une feuille de polyester de 100 µm d'épaisseur à l'aide d'un applicateur à barre, à une épaisseur de pellicule de 3 µm puis on sèche à température ambiante ; on obtient ainsi une pellicule d'alcool polyvinylique contenant le catalyseur. On découpe la pellicule avec la feuille de polyester sous forme d'un échantillon de 100 cm^2. On plonge cet échantillon dans 100 ml d'une solution mélangée de pyrrole et de méthanol (80 : 20 en poids) puis on polymérise à l'état liquide pendant 3 h à 0°C. La pellicule obtenue a une conductivité de 1×10^{-1} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 70 %.

Exemple 18

On polymérise en phase liquide comme décrit dans l'exemple 17, mais pendant 30 min et 24 h respectivement au lieu de 3 h.

Les conductivités et coefficients de transmission de la lumière des pellicules ainsi obtenues sont respectivement de 2×10^{-4} S/cm et 60 % (à 30 min) et 5×10^{-1} S/cm et 40 % (à 24 h).

Exemple 19

On prépare un mélange de 70 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique, degré de polymérisation 500, conductivité 1×10^{-11} S/cm et 30 parties d'une solution aqueuse de $FeCl_3$ à 5 %. On applique ce mélange en revêtement sur une feuille de polyester de 100 µm d'épaisseur à l'aide d'un applicateur à barre, à une épaisseur de pellicule de 3 µm puis on sèche à température ambiante ; on obtient ainsi une pellicule d'alcool polyvinylique contenant le catalyseur. On découpe la pellicule avec la feuille de polyester sous forme d'un échantillon de 100 cm^2. On plonge cet échantillon dans 100 ml d'une solution mélangée de pyrrole, de méthanol et d'eau (85 : 10 : 5 en poids) puis on polymérise en phase liquide pendant 3 h à 20°C.

La pellicule ainsi obtenue a une conductivité de 2×10^{-1} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 40 %.

Exemple 20

On polymérise en phase liquide comme décrit dans l'exemple 19, mais pendant 30 min et 24 h respectivement au lieu de 3 h.

Les conductivités et coefficients de transmission de la lumière des pellicules ainsi obtenues sont respectivement de 3×10^{-4} S/cm et 50 % (à 30 min) et 1×10^{-2} S/cm et 30 % (à 24 h).

Exemple 21

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on remplace le 1 ml de pyrrole par 1 ml de N-méthylpyrrole.

La pellicule obtenue a une conductivité de 5×10^{-1} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 60 %.

Exemple 22

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on remplace le 1 ml de pyrrole par 1 ml de 3-méthylpyrrole.

La pellicule obtenue a une conductivité de 8×10^{-1} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 55 %.

Exemple 23

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on remplace les 35 parties de solution aqueuse de $FeCl_3$ à 5 % par 35 parties d'une solution aqueuse à 5 % de persulfate de potassium et on remplace le 1 ml de pyrrole par 1 ml d'aniline.

La pellicule obtenue a une conductivité de 2×10^{-1} S/cm et un coefficient de transmission de la lumière de 65 %.

Exemple comparatif 1

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 1, mais on supprime la solution aqueuse de $FeCl_3$ à 5 %.

La pellicule obtenue a une conductivité de 1×10^{-11} S/cm, c'est-à-dire la même qu'avant la polymérisation.

Exemple comparatif 2

On polymérise en phase vapeur comme décrit dans l'exemple 10, mais on supprime les 35 parties de solution acétonique à 5 % de $FeCl_3$ et on remplace le 1 ml de pyrrole par 1 ml d'aniline.

La pellicule obtenue a une conductivité de 2×10^{-16} S/cm, c'est-à-dire la même qu'avant la polymérisation.

Exemple 24

On prépare un mélange de 80 parties d'une solution aqueuse à 10 % d'alcool polyvinylique et 20 parties d'une solution aqueuse à 10 % de chlorure ferrique et on la coule sur une électrode (de 10 cm x 10 cm x 0,2 µm) qui a été préparée par déposition sous vide d'or (Au) sur une glace, à une épaisseur de pellicule de 1 µm.

On place l'électrode portée par la glace, 1 ml de pyrrole et 1 ml d'eau dans un exsiccateur en verre de 0,05 m^3 équipé d'un robinet d'échappement. On fait le vide dans l'exsiccateur à l'aide d'une pompe rotative et on polymérise en phase vapeur pendant 3 h à -15°C, formant ainsi sur l'électrode une pellicule mince d'un polymère composite conducteur polypyrrole-alcool polyvinylique.

On dépose ensuite sur la pellicule, par déposition sous vide, une électrode d'aluminium de surface 0,25 cm^2, formant ainsi une diode à barrière de Schottky.

On détermine les propriétés de rectification de la diode à barrière de Schottky ainsi obtenue. Le rapport de rectification est de 50 à ± 0,5 V.

Exemple 25

On prépare une diode à barrière de Schottky comme décrit dans l'exemple 24, mais on remplace le pyrrole par du N-méthylpyrrole et on polymérise pendant 24 h au lieu de 3 h.

Le dispositif ainsi obtenu a un rapport de rectification de 55 à ± 0,5 v.

Exemple 26

On traite la pellicule mince de polypyrrole-alcool polyvinylique déposée sur glace comme décrit dans l'exemple 24 par de l'ammoniaque à 28 % qui sert d'agent réducteur et on sèche. On opère ensuite comme décrit dans l'exemple 24, formant ainsi une diode à barrière de Schottky.

Le dispositif obtenu a un rapport de rectification de 60 à ± 0,5 V.

Exemple 27

On imprime et on sèche un modèle de circuit (épaisseur à sec : 10 µm) sur une glace de 100 mm x 100 mm x 1 mm à l'aide d'une solution consistant en chlorure ferrique, alcool polyvinylique et eau aux proportions relatives en poids de 2 : 8 : 90.

On place la glace portant le circuit, 1 ml d'eau et 1 ml de pyrrole dans un exsiccateur. On fait le vide à l'aide d'une pompe rotative et on polymérise pendant 1 h à 20°C ; on convertit ainsi le circuit en un polymère composite conducteur de polypyrrole-alcool polyvinylique, c'est-à-dire qu'on obtient une électrode à configuration déterminée.

Exemple 28

On forme un modèle de circuit (épaisseur à sec : 20 µm) sur une pellicule de polyester de 0,2 mm d'épaisseur portant un revêtement d'ancrage à l'aide d'une solution consistant en chlorure ferrique, un copolymère acrylate de butyle-méthacrylate de méthyle

et de l'acétone aux proportions relatives en poids de 10 : 40 : 50.

On place dans un exsiccateur la pellicule de polyester portant le circuit, 1 ml d'eau et 1 ml de N-méthylpyrrole. On fait le vide à l'aide d'une pompe rotative et on polymérise pendant 2 h à 20°C ; on convertit ainsi le circuit en un copolymère composite conducteur N-méthylpyrrole-acrylate de butyle-méthacrylate de méthyle, c'est-à-dire qu'on obtient une électrode à configuration déterminée.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un article polymère composite conducteur de l'électricité, caractérisé en ce que l'on met au moins un composé polymérisable choisi dans le groupe formé par les composés hétérocycliques, leurs dérivés, l'aniline et ses dérivés, en contact avec un article polymère contenant un catalyseur de polymérisation du composé polymérisable, et on polymérise ce dernier, formant ainsi un polymère conducteur de l'électricité à la surface de l'article polymère contenant le catalyseur de polymérisation ou à la surface de l'article polymère et dans l'article polymère contenant le catalyseur de polymérisation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé hétérocyclique est le pyrrole.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dérivé de composé hétérocyclique est un N-alkylpyrrole.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dérivé de l'aniline est choisi dans le groupe consistant en les N-alkylanilines et les N-dialkylanilines.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on polymérise en phase vapeur.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on polymérise en phase liquide.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour préparer une diode à barrière de Schottky, caractérisé en ce que, sur l'article polymère composite conducteur de l'électricité obtenu, on forme un contact à barrière de Schottky.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour préparer une électrode à configuration géométrique déterminée, caractérisé en ce que l'on met le composé polymérisable choisi dans le groupe consistant en les composés hétérocycliques et leurs dérivés et l'aniline et ses dérivés en contact avec un support isolant sur lequel on a formé selon le modèle voulu un polymère contenant un catalyseur de polymérisation du composé polymérisable, et on polymérise ce dernier, formant ainsi selon le modèle un polymère conducteur de l'électricité.