

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 128 609

②1 N° d'enregistrement national : 21 11247

⑤1 Int Cl⁸ : H 10 N 30/85 (2022.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.10.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.04.23 Bulletin 23/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement Public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BENWADIH Mohammed, ALIANE Abdelkader et ALINCANT David.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement Public.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 DISPOSITIF PIEZOELECTRIQUE A FORT COEFFICIENT PIEZOELECTRIQUE.

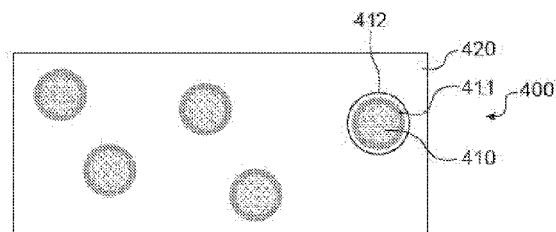
⑤7 Matériau composite piézoélectrique (400) comprenant :

- des particules piézoélectriques (410) recouvertes par une couche fluorée (411), puis par une couche électriquement conductrice de préférence en polymère (412)

- une matrice (420) polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF, ou en une résine, dans laquelle sont dispersées les particules piézoélectriques (410),

- éventuellement des traces de sorbitan.

Figure pour l'abrégé : 3



FR 3 128 609 - A1



Description

Titre de l'invention : DISPOSITIF PIEZOELECTRIQUE A FORT COEFFICIENT PIEZOELECTRIQUE

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine général des matériaux composites piézoélectriques.
- [0002] L'invention concerne un matériau composite piézoélectrique et un dispositif piézoélectrique comprenant un tel matériau.
- [0003] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel matériau et un procédé de fabrication d'un tel dispositif.
- [0004] L'invention trouve des applications dans de nombreux domaines industriels, et notamment dans le domaine des sonars sous-marins, des transducteurs ultrasoniques de diagnostic médical, pour la récupération de l'énergie, dans le domaine des capteurs de force ou de pression.
- [0005] L'invention est particulièrement intéressante pour la fabrication d'actionneurs ou de transducteurs de forte puissance.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

- [0006] Les matériaux piézoélectriques sont des matériaux qui se polarisent électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et qui, inversement, peuvent se déformer lorsqu'un champ électrique est appliqué.
- [0007] Les matériaux piézoélectriques polymères tels que le PVDF ou le PVDF-TRFE conviennent parfaitement aux applications de capteurs. La constante (ou coefficient) piézoélectrique d_{xy} du PVDF, qui indique la déformation par champ électrique unitaire (dans les applications d'actionneur), est dix fois plus petite que celle du PZT. De plus, en raison de sa faible constante diélectrique, la constante piézoélectrique g_{xy} du PVDF, qui indique la tension par unité de contrainte (dans les applications de capteurs), est 10 fois plus grande que celle du PZT.
- [0008] Cependant, le PVDF ne peut pas être utilisé seul dans la fabrication d'actionneurs ou de transducteurs de forte puissance, en raison de ses faibles constantes piézoélectriques d_{xy} et de sa très faible rigidité élastique.
- [0009] Actuellement, les capteurs dits intelligents comprennent souvent des matériaux composites piézoélectriques (aussi appelés piézocomposites). Ces matériaux comprennent un composant (ou phase) piézoélectrique et un composant (ou phase) non piézoélectrique. Ces matériaux ont un couplage électromécanique considérable, une forte activité piézoélectrique, une bonne sensibilité et une bonne anisotropie, et une figure de mérite remarquable.

- [0010] En particulier, les matériaux composites, formés d'un polymère et de particules ferroélectriques de BaTiO₃ ou de PZT, font partie des diélectriques les plus prometteurs pour la réalisation de capacité piézoélectrique. Afin d'obtenir des matériaux flexibles, ils peuvent être fabriqués en déposant une composition (ou formulation) par des techniques d'impression.
- [0011] L'insertion de BaTiO₃ fonctionnalisé dans la matrice de PVDF ou PVDF-TRFE (polymère ferroélectrique) joue un rôle important sur les propriétés piézoélectriques du composite et notamment sur le coefficient d₃₃ de la matrice PVDF-TRFE ([Fig.1]). En effet, le PVDF-TRFE seul présente un coefficient négatif de l'ordre de -18pC/N. L'insertion de 30% en masse de BaTiO₃ permet au composite d'avoir un coefficient d₃₃ positif, de l'ordre de 1pC/N. L'incorporation de BaTiO₃ entraîne donc une diminution (en valeur absolue) du coefficient piézoélectrique des composites et contrebalance le coefficient piézoélectrique du PVDF-TRFE.
- [0012] L'introduction de teneurs plus élevées de BaTiO₃ aurait pu permettre d'accéder à des valeurs de d₃₃ plus élevées. Cependant, une teneur trop élevée de céramiques (>50% en masse) fragilise le composite.
- [0013] Une voie pour améliorer le coefficient piézoélectrique des composites serait de réaliser une polarisation « antiparallèle » des particules de céramiques par rapport à la matrice polymère. Dans ce cas, il n'y a plus opposition des coefficients piézoélectriques mais une association des d₃₃. Pour cela, il est nécessaire que les dipôles du polymère soient orientés en sens inverse des dipôles des particules. Cependant, en pratique, le champ électrique localement perçu par les particules de BaTiO₃ est plus faible que le champ électrique appliqué ([Fig.2]). L'application d'un champ plus élevé est susceptible de basculer également les dipôles du polymère. La polarisation antiparallèle se révèle donc être difficilement applicable.
- [0014] Il n'existe donc à ce jour pas de solution satisfaisante pour améliorer le coefficient piézoélectrique des composites piézoélectriques.
- [0015] Les recherches se sont tournées vers la fonctionnalisation de particules pour augmenter la permittivité diélectrique du matériau composite.
- [0016] Dans l'article de Wu et al. («' Plasma fluorination of BaTiO₃ for enhancement of interfacial adhesion and surface insulation of epoxy resin', J Mater Sci (2020) 55:1499–1510), des composites comprenant des particules de BaTiO₃ et une résine époxy sont fabriqués. Les particules de BaTiO₃ sont soumises à une étape de fluoration, par un traitement plasma CF₄, ce qui améliore la compatibilité entre la résine et les particules ainsi que l'isolation de surface de l'époxy.
- [0017] Dans l'article de Dai et al. ('Increased dielectric permittivity of poly(vinylidene fluoride-cochlorotrifluoroethylene) nanocomposites by coating BaTiO₃ with functional groups owning high bond dipole moment', Colloids and Surfaces A 529 (2017)

560–570), la permittivité diélectrique d'un composite comprenant du poly(fluorure de vinyldène-cochlorotrifluoroéthylène) et des particules BaTiO₃ est améliorée en fonctionnalisant les particules de BaTiO₃ par des molécules comprenant des groupes possédant un moment dipolaire à liaison élevée, comme par exemple l'acide gallique.

[0018] Cependant, ces molécules peuvent former un piège électrique et être à l'origine de claquage électrique sous des champs assez fort. De plus, lorsqu'on réalise un traitement thermique ces molécules se décomposent, modifiant ainsi la surface des particules.

Exposé de l'invention

[0019] Un but de la présente invention est de proposer un matériau composite piézo-électrique remédiant aux inconvénients de l'art antérieur, et en particulier, présentant un fort coefficient piézoélectrique.

[0020] Pour cela, la présente invention propose un matériau composite comprenant :

[0021] - des particules piézoélectriques recouvertes par une couche fluorée, puis par une couche électriquement conductrice de préférence en polymère,

[0022] - une matrice polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF, ou en une résine, dans laquelle sont dispersées les particules piézoélectriques,

[0023] - éventuellement des traces de sorbitan.

[0024] L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par l'utilisation d'éléments particuliers de type cœur-coquille comprenant un cœur piézoélectrique recouvert par une coquille électriquement conductrice.

[0025] Une couche fluorée est disposée entre le cœur piézoélectrique et la couche électriquement conductrice.

[0026] La coquille est de préférence en un matériau polymère électriquement conducteur.

[0027] Les particules sont dispersées dans la matrice polymère à base de PVDF permettant de créer un chemin de conductivité dans le matériau composite. Ainsi, augmente la permittivité de la matrice et également localement la conductivité électrique de la matrice. On obtient ainsi un matériau dans lequel la distribution du champ électrique est équilibrée dans tous le composite, ce qui facilite la polarisation du composite (alignement des dipôles sous champ). Les performances piézoélectriques du matériau composite sont ainsi améliorées.

[0028] Sans la présence de la coquille électriquement conductrice, le champ électrique serait plus intense dans le polymère à base de PVDF car celui-ci présente généralement des permittivités ϵ_r inférieures à 60 alors que, par exemple, des particules de BaTiO₃ ont une permittivité de l'ordre de 1500.

[0029] Avantageusement, les particules sont des particules de BaTiO₃ et la couche fluorée

est une couche d'acide heptafluorobutyrique.

- [0030] Avantageusement, la plus grande dimension des particules piézoélectriques est comprise entre 1 et 15 μm et la couche électriquement conductrice a une épaisseur de 10nm à 300nm, et de préférence de 50nm à 100nm.
- [0031] Avantageusement, la couche composite comprend de 40% à 90% en poids de particules piézoélectriques et de 10% à 60% en poids de matrice polymérique.
- [0032] Avantageusement, la couche composite comprend de 80% à 90% en poids de particules piézoélectriques et de 10% à 20% en poids de matrice polymérique.
- [0033] Avantageusement, les particules piézoélectriques sont en BaTiO_3 et la matrice polymérique en PVDF-TrFE, PVDF-HFP, PVDF ou en PVDF-TrFE-CFE.
- [0034] Avantageusement, les particules sont recouvertes par une couche de PEDOT-PSS.
- [0035] Avantageusement, les particules sont recouvertes par une couche de polyaniline (PANI) ou de polypyrone.
- [0036] L'invention concerne également un dispositif piézoélectrique comprenant une couche de matériau composite piézoélectrique disposée entre une première électrode conductrice électrique et une deuxième électrode conductrice électrique,
- [0037] le matériau composite piézoélectrique comprenant :
- [0038] - des particules piézoélectriques recouvertes par une couche fluorée, puis par une couche électriquement conductrice en polymère, de préférence une couche de PEDOT-PSS, de polyaniline ou de polypyrone,
- [0039] - une matrice polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF, ou une matrice en une résine,
- [0040] - éventuellement du sorbitan.
- [0041] Avantageusement, le dispositif piézoélectrique comprend en outre une couche résistive formée d'un mélange de PEDOT-PSS et d'une molécule diélectrique disposée entre la couche composite piézoélectrique et la deuxième électrode conductrice. La couche de PEDOT-PSS modifié permet d'isoler électriquement la couche composite imprimée des électrodes de manière à éviter tout court-circuit. La couche à base de PEDOT-PSS très résistive limite ainsi la propagation des courants électriques à travers les défauts débouchants de la couche de composite résultant de la fabrication par sérigraphie.
- [0042] Avantageusement, la couche résistive remplit les trous présents dans la couche composite.
- [0043] Par résistif, on entend une résistance carrée entre 300 et 50000 Ω/\square , préférentiellement R supérieure à 1000 Ω/\square , et encore plus préférentiellement supérieure à 10000 Ω/\square .
- [0044] La première électrode et/ou la deuxième électrode ont une résistance carrée inférieure à 1000 Ω/\square et de préférence entre 100 et 500 Ω/\square .

- [0045] Avantageusement, le dispositif piézoélectrique comprend :
- [0046] - des particules de BaTiO₃ recouvertes par une couche d'acide heptafluorobutyrique,
- [0047] - du PVDF, un copolymère de PVDF ou un terpolymère de PVDF,
- [0048] - du sorbitan.
- [0049] Avantageusement, la molécule diélectrique est choisie parmi : un époxy, un acrylate, une sulfone et un diglycidyl éther.
- [0050] De manière encore plus avantageuse, la molécule diélectrique est choisie parmi la Divinyl sulfone, le (3-Glycidioxypropyl)triméthoxysilane, le 1,2-époxy-5-hexène, le 1,2-Epoxy-9-décène, le 2,2-Bis[4-(glycidioxy)phényl]propane et le 4,4'-Isopropylidènediphénol diglycidyl éther.
- [0051] Avantageusement, la couche résistive a une épaisseur comprise entre 200nm et 2µm.
- [0052] Avantageusement, la première électrode conductrice électrique et/ou la deuxième électrode conductrice électrique sont en argent imprimé ou en Ti-Au.
- [0053] Avantageusement, la première électrode conductrice électrique et/ou la deuxième électrode conductrice électrique sont en PEDOT-PSS.
- [0054] Avantageusement, la couche composite comprend de 40% à 90% en poids de particules piézoélectriques fonctionnalisées avec le composé fluoré et de 10% à 60% en poids de matrice polymérique.
- [0055] Avantageusement, la couche composite comprend de 80% à 90% en poids de particules piézoélectriques fonctionnalisées avec le composé fluoré et de 10% à 20% en poids de matrice polymérique.
- [0056] Avantageusement, les particules piézoélectriques sont en BaTiO₃ et la matrice polymérique en PVDF-TrFE ou PVDF-HFP.
- [0057] Le dispositif présente de nombreux avantages :
- [0058] - la couche résistive de PEDOT-PSS modifiée ne modifie pas les tensions de polarisation (ce qui n'est pas le cas avec une couche diélectrique) ni les propriétés ferroélectriques du dispositif,
- [0059] - la couche résistive est compatible avec la couche de composite, notamment en terme de mouillabilité,
- [0060] - la couche résistive présente une bonne affinité électrique avec la couche composite,
- [0061] - le courant de fuite est inférieur à 1µA même à 50V,
- [0062] - la couche composite peut être fortement chargée en particules piézoélectriques : il est possible d'avoir jusqu' à 90% massique de particules, par exemple, en BaTiO₃ dans la matrice polymère, par exemple en PVDF-TRFE ou PVDF-HFP.
- [0063] L'invention concerne également une structure piézoélectrique formée d'une particule piézoélectrique recouverte successivement par une couche fluorée, ayant de préférence une épaisseur inférieure à 30nm, puis par une couche électriquement conductrice, de préférence en polymère.

[0064] Avantageusement, la particule est en BaTiO₃ et la couche électriquement conductrice est en PEDOT-PSS, polyaniline ou polypyrone.

[0065] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.

[0066] Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

Brève description des dessins

[0067] La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés à titre purement indicatif et nullement limitatif en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

[0068] [Fig.1] précédemment décrite est un graphique représentant le coefficient d33 en fonction du pourcentage massique de BaTiO₃, selon l'art antérieur.

[0069] [Fig.2] précédemment décrite est un graphique représentant le champ électrique dans des particules de BaTiO₃ en fonction du champ électrique appliqué à un composite comprenant une matrice de PVDF-TRFE et des particules de BaTiO₃, selon l'art antérieur.

[0070] [Fig.3] représente, de manière schématique et en coupe, un matériau composite, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

[0071] [Fig.4A]

[0072] [Fig.4B] sont des clichés obtenus au microscope électronique à balayage, d'un matériau composite piézoélectrique selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

[0073] [Fig.5] est un graphique représentant la polarisation en fonction de la tension pour de différents dispositifs piézoélectriques selon différents modes de réalisation de l'invention.

[0074] Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.

[0075] Les différentes possibilités (variantes et modes de réalisation) doivent être comprises comme n'étant pas exclusives les unes des autres et peuvent se combiner entre elles.

[0076] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

[0077] Bien que cela ne soit aucunement limitatif, l'invention trouve particulièrement des applications dans le domaine des dispositifs piézoélectriques notamment des capacités de type Métal/Composite/métal.

[0078] L'invention est particulièrement intéressante pour des applications de sonar sous-marin et de transducteur ultrasonique de diagnostic médical, mais aussi pour la récupération de l'énergie ou encore pour des capteurs de force ou de pression.

- [0079] Le dispositif piézoélectrique comprend une couche de matériau composite piézoélectrique disposée entre une première électrode conductrice électrique et une deuxième électrode conductrice électrique.
- [0080] Le dispositif piézoélectrique comprend en outre une couche résistive formée d'un mélange de PEDOT-PSS et d'une molécule diélectrique disposée entre la couche composite piézoélectrique et la deuxième électrode conductrice.
- [0081] Le dispositif piézoélectrique peut comprendre en outre une couche résistive additionnelle, formée d'un mélange de PEDOT-PSS et d'une molécule diélectrique, entre la couche composite piézoélectrique et la première électrode conductrice.
- [0082] Nous allons maintenant décrire plus en détail les différents éléments du dispositif piézoélectrique.
- [0083] Comme représenté sur la [Fig.3], le matériau composite piézoélectrique comprend :
- [0084] - des particules piézoélectriques 410 recouvertes par une couche fluorée 411, et éventuellement par une couche (ou coquille) électriquement conductrice 412,
- [0085] - une matrice 420 polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF, ou en une résine par exemple époxy ou un polyuréthane thermoplastique (TPU), dans laquelle sont dispersées les particules 410,
- [0086] - éventuellement, des traces de sorbitan.
- [0087] La couche composite 400 comprend, de préférence, un polymère 420 à base de PVDF : un homopolymère du PVDF (c'est-à-dire du PVDF), un copolymère du PVDF ou un terpolymère du PVDF.
- [0088] La matrice polymérique 420 peut être un copolymère du fluorure de vinylidène et d'au moins un autre monomère copolymérisable avec le VDF. Avantagusement, le copolymère comprend au moins 50% en mole, de préférence au moins 70% en poids, encore plus préférentiellement au moins 90% en mole de VDF.
- [0089] A titre illustratif, le ou les monomères copolymérisables sont, par exemple, choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le chlorofluoroéthylène (CFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF₃), le méthacrylate de méthyle (MMA), le tétrafluoroéthylène (TFE), et les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE).
- [0090] De préférence, le copolymère est un copolymère PVDF / TrFe, aussi noté P(VDF-TrFe).
- [0091] Il peut également s'agir d'un terpolymère. On choisira par exemple un terpolymère de PVDF/CTFE/CFE.
- [0092] Selon une première variante de réalisation, le polymère est ferroélectrique. Par exemple il s'agit du PVDF (polyfluorure de vinylidène), d'un poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène), noté P(VDF-TrFE) ou PVDF-CTFE.
- [0093] Selon une autre variante de réalisation, le polymère n'est pas un polymère ferro-

électrique : il peut s'agir de PVDF-HFP.

[0094] A titre illustratif, nous allons donner quelques permittivités de matrice à base de PVDF :

[0095] - Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene)
(P(VDF-TrFE-CFE) : $\epsilon_r = 60$,

[0096] - Polyvinylidene fluoride trifluoroethylene PVDF-TRFE : $\epsilon_r = 14$,

[0097] - Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) PVDF-HFP : $\epsilon_r = 10$

[0098] Les particules ferroélectriques 410 sont de préférence des particules en BaTiO₃ (BTO), PZT (titano-zirconate de plomb, ou « Lead Zirconate Titanate » en anglais), AlN, ZnO, ou encore en SBN (oxyde de Sr-Ba-Nb) ou SBT (oxyde de Sr-Ba-Ti).. De préférence les particules sont des particules de BTO. La permittivité des particules de BTO est $\epsilon_r = 1500$.

[0099] Les particules 410 peuvent avoir des tailles et des formes très différentes.

[0100] Le diamètre des particules 410 est par exemple compris entre 1 et 15 μm .

[0101] Les particules 410 sont par exemple sphériques.

[0102] Les particules 410 sont recouvertes par une couche fluorée 411. La couche fluorée 411 comprend des molécules ayant un groupement fluoré, ce qui améliore la compatibilité entre la particule et la coquille de la particule.

[0103] Avantagement, les molécules de la couche fluorée 411 comprennent en outre un groupement acide carboxylique pour améliorer le greffage du composé sur le cœur des particules.

[0104] La couche fluorée 411 a, par exemple, une épaisseur inférieure à 30 nm et de préférence inférieure à 10 nm.

[0105] La couche fluorée est de préférence continue.

[0106] De préférence, la couche fluorée 411 est une couche d'acide heptafluorobutyrique.

[0107] La couche électriquement conductrice 412 formant la coquille est de préférence un matériau polymère, de préférence choisi parmi le PEDOT-PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), la polyaniline ou la polypyrrone. La coquille est en un polymère compatible avec la matrice polymérique du matériau composite. Ceci évite les phénomènes d'agglomération et donc les points de concentration de contraintes, le courant de fuite ainsi que les pertes diélectriques. De plus, on obtient ainsi un champ électrique plus uniforme.

[0108] La couche électriquement conductrice est de préférence continue.

[0109] De préférence, la coquille 412 est en PEDOT-PSS, un polymère qui présente généralement des conductivités inférieures à 10⁻³ S/cm, voire inférieures à 10⁻⁴ S/cm voire inférieures à 10⁻⁵ S/cm.

[0110] La coquille 412 a par exemple une épaisseur comprise entre 100nm et 500nm, de préférence entre 100nm et 300nm.

- [0111] Une fine épaisseur de fonctionnalisation améliore la différence d'énergie de surface entre la particule et la matrice notamment en PVDF. Un tel mécanisme est plus performant qu'une optimisation basée sur des molécules dipôles instables sous champ électrique.
- [0112] Ainsi, on obtient un matériau composite 400 dans lequel la distribution du champ électrique est équilibrée dans tous le composite, ce qui facilite la polarisation du composite.
- [0113] Selon un mode de réalisation particulier, le matériau composite 400 peut également comprendre des particules de PEDOT-PSS.
- [0114] La présence de particules de PEDOT-PSS, dispersées dans la matrice modifient les lignes des champs électriques du matériau composite. En effet, la conductivité du matériau composite est ainsi modifiée localement, ce qui améliore la polarisation et la répartition du champ électrique au sein du matériau. Le déplacement électrique est amélioré grâce à l'augmentation locale de la conductivité électrique, ce qui facilite la polarisation de la couche composite. Les tensions de polarisation globale dans le matériau composite sont donc ainsi diminuées. Du fait que le PEDOT-PSS possède une faible conductivité électrique, l'apparition de courant de fuite et ainsi fortement limité voire éliminé. A titre de comparaison, la différence de conductivité entre le PEDOT-PSS et l'argent varie d'un facteur 100 à 1000.
- [0115] Les particules piézoélectriques et les particules de PEDOT-PSS sont dispersées dans la matrice, de préférence de manière homogène. Les particules piézoélectriques et les particules de PEDOT-PSS sont séparées les unes des autres. Autrement dit, elles ne forment pas un chemin de percolation.
- [0116] De préférence, la conductivité des particules de PEDOT-PSS est inférieure à 10^{-4} S/m.
- [0117] Avantagusement, les particules de PEDOT-PSS ont une plus grande dimension comprise entre 50 nm et 500 nm.
- [0118] Selon une première variante de réalisation, les particules de PEDOT-PSS sont fonctionnalisées par des groupements fluorés. Une telle fonctionnalisation est par exemple obtenue grâce à un traitement plasma fluoré.
- [0119] Selon une autre variante de réalisation avantageuse, les particules de PEDOT-PSS sont recouvertes par une couche auto-assemblée (SAM) comprenant un alcoxy silane ayant un groupement fluoré. De préférence, l'alcoxy silane ayant un groupement fluoré est choisi parmi le Triméthoxy(3,3,3-trifluoropropyl)silane, le (3,3,3-trifluoropropyl)triéthoxysilane, le 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriéthoxysilane, le (3,3,3-Trifluoropropyl)triméthoxysilane, et le (3,3,3-Trifluoropropyl)méthyl diméthoxysilane.
- [0120] De préférence, la SAM recouvre complètement les particules de PEDOT-PSS.

- [0121] Ces deux variantes de réalisation sont très avantageuses car ceci améliore la dispersion des particules de PEDOT-PSS dans la matrice fluorée.
- [0122] Du sorbitan peut être présent dans le matériau composite.
- [0123] Le sorbitan représente, par exemple, de 0,1 à 0,5% massique de la couche composite.
- [0124] Le sorbitan peut être à l'état de traces dans le composite. Par trace, on entend moins de 0,2%, et de préférence moins de 0,1%, par exemple de 0,01 à 0,2% et de préférence de 0,01 à 0,1%. Le sorbitan peut se retrouver en surface du matériau. Le cycle benzénique et/ou les groupements OH du sorbitan le rend facilement identifiable par exemple par FTIR ou XPS (technique d'analyse chimique).
- [0125] Nous verrons par la suite que la présence du sorbitan résulte du procédé de fabrication du matériau composite 400.
- [0126] L'épaisseur de la couche en matériau composite pyroélectrique 400 va par exemple de 1 μ m à 100 μ m, de préférence de 1 à 50 μ m, plus préférentiellement de 1 à 10 μ m. Elle est, par exemple, de 10 μ m. De préférence, elle va de 100 nm à 3 μ m, plus préférentiellement de 100 nm à 2 μ m et par exemple égal à environ 1 μ m.
- [0127] L'épaisseur de la couche en matériau composite pyroélectrique 400 dépend de la taille des particules et de la concentration de BaTiO₃. Plus la concentration en BTO diminue, plus l'épaisseur diminue. Par exemple, on aura une épaisseur de 10 μ m quand on a plus de 60% de BTO. Par exemple, on aura une épaisseur entre 2 et 5 μ m, pour 20% de BaTiO₃.
- [0128] Une couche résistive peut être disposée entre la couche composite et la deuxième électrode et éventuellement entre la couche composite et la première électrode.
- [0129] La ou les couches résistives sont formées d'un mélange de PEDOT-PSS et d'une molécule diélectrique. La molécule diélectrique est, de préférence, choisie parmi : un époxy, un acrylate, une sulfone et un diglycidyl éther.
- [0130] Notamment, on choisira la molécule diélectrique parmi la Divinyl sulfone, le (3-Glycidioxypropyl)triméthoxysilane, le 1,2-époxy-5-hexène, le 1,2-Epoxy-9-décène, le 2,2-Bis[4-(glycidioxy)phényl]propane et le 4,4'-Isopropylidènediphénol diglycidyl éther.
- [0131] De préférence, on choisit un époxy (aussi appelé époxyde).
- [0132] La molécule diélectrique peut représenter jusqu'à 20% en masse de la couche résistive, par exemple entre 2,5 et 20%, de préférence 10%.
- [0133] La résistance de la couche résistive est de préférence supérieure à 10k Ω et préférentiellement comprise entre 1M Ω et 100M Ω . A titre de comparaison, la conductivité du matériau composite 400 est inférieure à 10⁻¹S/cm, encore plus préférentiellement inférieure à 10⁻²S/cm de préférence entre 10⁻⁶ et 10⁻¹²S/m (i.e. une résistivité entre 10⁶ et 10¹² Ω .m).
- [0134] Le matériau composite pyroélectrique 400 est disposé entre la première électrode 100

dite électrode inférieure et la deuxième électrode 200 dite électrode supérieure.

- [0135] Les électrodes 100, 200 comportent chacune au moins un matériau électriquement conducteur. Le matériau électriquement conducteur peut être choisi parmi un métal, un alliage, un oxyde métallique ou un oxyde d'un alliage métallique.
- [0136] Par exemple, il peut s'agir d'un oxyde transparent conducteur, tel que l'oxyde d'indium étain (ou ITO).
- [0137] Par exemple, les électrodes 100, 200 peuvent comporter au moins l'un des matériaux suivants : Ti, Pt, Ni, Au, Al, Mo, Ag, MoCr, AlSi, AlCu, ou encore être formée par un empilement de plusieurs matériaux électriquement conducteurs, par exemple un empilement Ti/TiN, Ti/TiN/AlCu, ou Ti/Au.
- [0138] L'épaisseur de chacune des électrodes 100, 200 est par exemple comprise entre environ 0,01 μm et 1 μm . L'épaisseur de chacune des électrodes peut être plus importante, allant par exemple jusqu'à environ 5 μm , notamment lorsque ces électrodes sont réalisées par impression en utilisant des matériaux tels que l'argent, le cuivre, le carbone ou encore le PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)). Une couche d'or déposée par photolithographie a, par exemple, une épaisseur de 50nm. Une couche de PEDOT-PSS a, par exemple, une épaisseur de 1 μm .
- [0139] De préférence, l'électrode inférieure 100 et/ou l'électrode supérieure 200 sont en Ti-Au ou Au par exemple d'une épaisseur de 15 à 50nm, argent imprimé par exemple d'une épaisseur de 5 μm ou PEDOT-PSS par exemple d'une épaisseur de 1 μm .
- [0140] La première électrode 100 peut être disposée sur un substrat 300.
- [0141] Le substrat 300 est, avantageusement, un substrat de type flexible. Par exemple il s'agit d'un substrat plastique simple tel qu'un film de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), de polyimide (PI), de poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), de polycarbonate (PC), en polyuréthane thermoplastique (TPU) ou en polydiméthylsiloxane (PDMS). Il peut également s'agir d'un substrat en papier.
- [0142] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel dispositif.
- [0143] Le procédé comprend les étapes suivantes :
- [0144] a) fournir une première électrode,
- [0145] b) former sur la première électrode, par sérigraphie, une couche de matériau composite comprenant des particules piézoélectriques 410 recouvertes par une couche fluorée 411 et par une couche électriquement conductrice 412, une matrice polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF, ou en résine, et du sorbitan,
- [0146] c) déposer sur la couche de matériau composite, par une technique de dépôt par voie liquide, une couche résistive formée d'un mélange de PEDOT-PSS et d'une molécule diélectrique,
- [0147] d) former une deuxième électrode sur la couche résistive.

- [0148] L'étape b) est réalisée en déposant par sérigraphie une composition imprimable comprenant :
- [0149] - des particules inorganiques piézoélectriques 410 recouvertes par une couche fluorée 411, et par une couche électriquement conductrice 412,
- [0150] - un polymère à base de PVDF,
- [0151] - un solvant,
- [0152] - du sorbitan.
- [0153] Avantageusement, la composition imprimable est obtenue en ajoutant les différents composés dans l'ordre suivant :
- [0154] - les particules 410 recouvertes par la couche fluorée 411 et par la couche électriquement conductrice 412,
- [0155] - le solvant en mélange avec le PVDF, le copolymère de PVDF ou le terpolymère de PVDF,
- [0156] - le sorbitan.
- [0157] Le sorbitan est ajouté après les autres composés précités. Le sorbitan confère une excellente mouillabilité à la composition. Le sorbitan permet à la composition de rester polaire afin d'être imprimable lors du contact avec l'écran de sérigraphie mais également elle améliore la mouillabilité de l'encre sur les substrats, notamment de type flexible. Le solvant joue aussi un rôle important en équilibrant les différentes polarités de la formulation, notamment entre le solvant, les particules et le polymère.
- [0158] De préférence, on n'utilisera pas plus de 10% de sorbitan car celui-ci peut réagir avec un champ électrique. Avantageusement, le sorbitan représente de 0,1 à 10 % en masse de la composition, par exemple 2,5% en masse de la composition.
- [0159] Avec une telle composition, on assure une bonne dispersion des particules dans la matrice. Il n'y a pas de phénomènes de démixtion ni d'agglomération des particules.
- [0160] Le solvant est un solvant pouvant solubiliser le polymère et pouvant disperser les particules.
- [0161] Le solvant est par exemple une cétone ou un N-alkylphosphate. Le solvant est de préférence choisi parmi la γ -butyrolactone, la cyclopentanone, le tétra-éthyl-phosphate et le triéthylphosphate. Encore plus préférentiellement, le solvant est le triéthylphosphate.
- [0162] Avantageusement, les particules sont des particules de ZnO, PZT, AlN ou BaTiO₃ (BTO). De préférence, il s'agit de BTO.
- [0163] L'utilisation de particules inorganiques piézoélectriques 410 recouvertes par une couche fluorée 411, comprenant des molécules ayant un groupement fluor et, de préférence, en outre un groupement carboxylique, facilite la formation de la coquille sur les particules.
- [0164] Avantageusement, les molécules de la couche fluorée 411 sont des molécules d'acide

heptafluorobutyrique.

- [0165] Par exemple, pour recouvrir les particules 410 par une couche fluorée 411, on peut réaliser les étapes suivantes :
- [0166] - mélanger un solvant (par exemple de l'éthanol), avec les particules (par exemple BTO) et le composé fluoré (par exemple l'acide heptafluorobutyrique),
- [0167] - sécher le mélange, par exemple dans une étuve à 100°C, moyennant quoi on obtient une poudre de particules 410 recouvertes par une couche fluorée 411 (molécules piézo-électriques fluorées).
- [0168] Afin de former la coquille métallique 412 sur les particules piézoélectriques 410 recouvertes par le composé fluoré, on peut réaliser les étapes suivantes :
- [0169] - préparer une solution comprenant un polymère électriquement conducteur et un solvant, la solution ayant de préférence une viscosité inférieure à 1000cP,
- [0170] - ajouter à la solution les particules recouvertes par le composé fluoré,
- [0171] - réaliser un traitement thermique, par exemple à une température comprise entre 50°C et 150°C, pendant une durée, par exemple comprise entre 10min et 5h, moyennant quoi on forme des particules à structure cœur-coquille (par exemple pour un traitement d'une heure à 80°C, on obtient une couche fluorée d'environ 50nm),
- [0172] - filtrer ce mélange pour récupérer les particules à structure cœur-coquille,
- [0173] - sécher les particules pour enlever les traces de solvant résiduel.
- [0174] La solution peut être dispersée mécaniquement soit avec des ultrasons soit en utilisant des billes dans un équipement de type Utraturax.
- [0175] Avantagement, la composition imprimable pour former le matériau composite 400 par sérigraphie comprend :
- [0176] - de 40% à 90% massique de particules piézoélectriques 410 recouvertes d'une couche fluorée 411 et d'une couche électriquement conductrice 412,
- [0177] - de 10% à 60% massique de PVDF, un copolymère de PVDF ou un terpolymère de PVDF,
- [0178] - de 5% à 40% massique de solvant,
- [0179] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan.
- [0180] De manière encore plus avantageuse, la composition comprend :
- [0181] - de 40% à 90% massique de particules de BaTiO₃ 410 recouvertes d'une couche fluorée 411 et d'une couche électriquement conductrice 412,
- [0182] - de 10% à 60% massique de PVDF, d'un copolymère de PVDF ou d'un terpolymère de PVDF ; de préférence de 10% à 60% massique de PVDF-TRFE ou de PVDF-HFP,
- [0183] - de 5% à 40% massique de tétra-éthyl-phosphate,
- [0184] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan par exemple 2,5% massique.
- [0185] Selon une variante de réalisation, les particules de PEDOT-PSS peuvent être élaborées selon les étapes suivantes :

- [0186] - préparer une solution comprenant le PEDOT-PSS et un solvant, la solution ayant avantageusement une viscosité inférieure à 1000 Cp,
- [0187] - éventuellement filtrer la solution,
- [0188] - réaliser un traitement thermique, par exemple sous azote, à une température par exemple de 180°C, de préférence pendant par exemple 5h, moyennant quoi on obtient du PEDOT-PSS solide,
- [0189] - broyer le PEDOT-PSS solide pour obtenir des particules de PEDOT-PSS 420,
- [0190] - de préférence, fonctionnaliser les particules de PEDOT-PSS 420 avec un groupement fluoré ou former une couche auto-assemblée 412 (SAM pur 'self-assembled monolayer') sur les particules de PEDOT-PSS.
- [0191] Les particules de PEDOT-PSS peuvent être fonctionnalisées en utilisant un plasma fluoré, par exemple CF₄.
- [0192] La couche auto-assemblée est, de préférence, une couche d'un alcoxy silane ayant avantageusement un groupement fluoré. On choisira par exemple le Triméthoxy(3,3,3-trifluoropropyl)silane, le (3,3,3-trifluoropropyl) triéthoxysilane, le 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriéthoxysilane, le (3,3,3-Trifluoropropyl)triméthoxysilane ou le (3,3,3-Trifluoropropyl)méthyldiméthoxysilane.
- [0193] La formation de la SAM peut être réalisée par :
- [0194] - évaporation de la SAM qui se condense sur les particules (par exemple en plaçant, d'une part une solution de SAM liquide, et d'autre part, les particules de PEDOT-PSS dans une étuve ; après sublimation de la SAM les particules se recouvre d'une SAM fluoré), ou
- [0195] - une approche par voie liquide, dans laquelle on plonge les particules de PEDOT-PSS dans une solution de SAM, par exemple diluée dans de l'éthanol à 10⁻² ou 10⁻³ en volume, par exemple pendant une durée de 5min à 1 heure ; après rinçage par exemple à l'éthanol et séchage par exemple dans une étuve à 180°C pendant 1h ou à 100°C pendant 5h, on obtient des particules fonctionnalisées.
- [0196] Avantageusement, la composition imprimable pour former le matériau composite, lorsqu'elle comprend des particules de PEDOT-PSS, par sérigraphie comprend :
- [0197] - de 40% à 80% massique de particules piézoélectriques 410 recouvertes par la couche fluorée 411, et éventuellement par une couche électriquement conductrice 412,
- [0198] - de 1 à 15 % de particules de PEDOT-PSS 420 ; par exemple on choisira 2,5% de particules de PEDOT-PSS pour 80% massique de particules piézoélectriques ou 10% de particules de PEDOT-PSS pour 40% massique de particules piézoélectriques,
- [0199] - de 10% à 60% massique de PVDF, un copolymère de PVDF ou un terpolymère de PVDF,
- [0200] - de 5% à 40% massique de solvant,

- [0201] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan, par exemple 2,5% massique.
- [0202] De manière encore plus avantageuse, la composition comprend :
- [0203] - de 40% à 80% massique de particules 410 de BaTiO₃ recouvertes par la couche fluoré, et recouvertes d'une couche électriquement conductrice 412,
- [0204] - de 1 à 15 % de particules de PEDOT-PSS ; par exemple on choisira 5% de particules de PEDOT-PSS pour 80% massique de particules piézoélectriques de BTO ou 10% de particules de PEDOT-PSS pour 40% massique de particules piézo-électriques de BTO,
- [0205] - de 10% à 60% massique de PVDF, d'un copolymère de PVDF ou d'un terpolymère de PVDF ; de préférence de 10% à 60% massique de PVDF-TRFE ou de PVDF-HFP,
- [0206] - de 5% à 40% massique de tétra-éthyl-phosphate,
- [0207] - de 0,1% à 10% massique de sorbitan par exemple 2,5% massique.
- [0208] Ces différentes compositions (ou formulations) sont compatibles avec les techniques de dépôt par sérigraphie.
- [0209] Le dispositif de dépôt par sérigraphie peut comprendre un écran en tissu ou un pochoir métallique ('stencil').
- [0210] L'épaisseur de la couche composite déposée par sérigraphie en une passe est comprise entre 1 et 20µm. Il est possible de superposer plusieurs couches par sérigraphie jusqu'à l'épaisseur finale désirée.
- [0211] Pour les actionneurs, on déposera, avantageusement, au minimum cinq couches et, de préférence, dix couches de composites intercalées entre deux électrodes, selon la séquence suivante : N x (électrode inférieure / composite / électrode supérieure).
- [0212] Après avoir été déposé, on réalise avantageusement un recuit, par exemple, à une température comprise entre 100°C et 150°C, de préférence autour de 100°C pour enlever les traces résiduelles de solvant. En fonction des températures utilisées et de la durée du traitement thermique, des traces de sorbitan peuvent être présentes dans le matériau composite 400 obtenu.
- [0213] Lors de l'étape c), on dépose sur la couche de matériau composite une couche résistive par voie liquide de préférence par sérigraphie. Le liquide peut ainsi pénétrer dans les trous de taille micrométrique présent dans la couche composite et les remplir partiellement voire totalement.
- [0214] Les trous présents dans la couche de composites imprimées sont remplis par le Pedot-pss modifié au cours de son dépôt par sérigraphie.
- [0215] La solution utilisée pour former la couche résistive comprend un solvant aqueux ou organique (de préférence un alcool).
- [0216] De préférence, la solution a une viscosité comprise entre 500 et 25000cP préférentiellement entre 5000 et 10000cP.
- [0217] Exemples illustratifs et non limitatifs d'un mode de réalisation :

- [0218] Plusieurs dispositifs piézoélectriques ont été fabriqués et testés.
- [0219] Les particules de BaTiO₃ sont recouvertes d'une couche de PEDOT-PSS selon les étapes suivantes :
- [0220] - tremper les particules dans une solution diluée de Pedot-pss de viscosité inférieure à 1000cP, à 180°C pendant 5h,
- [0221] - disperser mécaniquement les particules recouvertes de Pedot-pss avec soit des ultrasons soit en utilisant des billes dans un équipement nommé Utraturax,
- [0222] - filtrer ensuite la solution
- [0223] - sécher les particules.
- [0224] On obtient des particules recouvertes d'une couche de Pedot-pss d'environ 200nm.
- [0225] Les particules sont ensuite utilisées pour former un matériau composite avec une matrice polymérique. Les matrices polymériques utilisées sont PVDF-TRFE-CFE ($\epsilon_r = 60$), PVDF-TRFE ($\epsilon_r = 14$) et PVDF-HFP($\epsilon_r = 10$).
- [0226] Les couches composites ont été caractérisées au microscope électronique à balayage (figures 4A et 4B).
- [0227] La [Fig.3] confirme que plus la permittivité de la matrice polymérique est grande plus les performances piézoélectriques du composite sont améliorées.

Revendications

- [Revendication 1] Matériau composite piézoélectrique (400) comprenant :
- des particules piézoélectriques (410) recouvertes par une couche fluorée (411), puis par une couche électriquement conductrice (412) de préférence en polymère,
 - une matrice (420) polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF, ou en une résine, dans laquelle sont dispersées les particules piézoélectriques (410),
 - éventuellement des traces de sorbitan.
- [Revendication 2] Matériau composite piézoélectrique selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules piézoélectriques (410) sont des particules de BaTiO₃ et en ce que la couche fluorée (411) est une couche d'acide heptafluorobutyrique.
- [Revendication 3] Matériau composite piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la plus grande dimension des particules piézoélectriques (410) est comprise entre 1 et 15 µm et en ce que la couche électriquement conductrice a une épaisseur de 10nm à 300nm, et de préférence de 50nm à 100nm.
- [Revendication 4] Matériau composite piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche composite comprend de 40% à 90% en poids de particules piézoélectriques (410) et de 10% à 60% en poids de matrice polymérique (420).
- [Revendication 5] Matériau composite piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche composite comprend de 80% à 90% en poids de particules piézoélectriques (410) et de 10% à 20% en poids de matrice polymérique (420).
- [Revendication 6] Matériau composite piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules piézoélectriques (410) sont en BaTiO₃ et en ce que la matrice polymérique (420) est en PVDF-TrFE, PVDF-HFP, PVDF ou en PVDF-TrFE-CFE.
- [Revendication 7] Matériau composite piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche électriquement conductrice (412) est une couche de PEDOT-PSS.
- [Revendication 8] Matériau composite piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche électriquement conductrice (412) est une couche de polyaniline ou de polypyrrone.
- [Revendication 9] Dispositif piézoélectrique comprenant une couche de matériau

composite piézoélectrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, disposée entre une première électrode conductrice électrique et une deuxième électrode conductrice électrique,

le matériau composite piézoélectrique (400) comprenant :

- des particules piézoélectriques (410) recouvertes par une couche fluorée (411), puis par une couche électriquement conductrice en polymère (412), de préférence une couche de PEDOT-PSS, de polyaniline ou de polypyrrone,

- une matrice (420) polymérique en PVDF, en un copolymère de PVDF ou en un terpolymère de PVDF, ou en une résine,

- éventuellement du sorbitan.

[Revendication 10] Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que le dispositif piézoélectrique comprenant en outre une couche résistive formée d'un mélange de PEDOT-PSS et d'une molécule diélectrique disposée entre la couche composite piézoélectrique et la deuxième électrode conductrice.

[Revendication 11] Structure piézoélectrique formée d'une particule piézoélectrique (410) recouverte successivement par une couche fluorée (411), ayant de préférence une épaisseur inférieure à 30nm, puis par une couche électriquement conductrice (412) de préférence en polymère.

[Revendication 12] Structure piézoélectrique selon la revendication 11, caractérisée en ce que la particule (410) est en BaTiO_3 et en ce que la couche électriquement conductrice (412) est en PEDOT-PSS, en polyaniline ou en polypyrrone.

[Fig. 1]

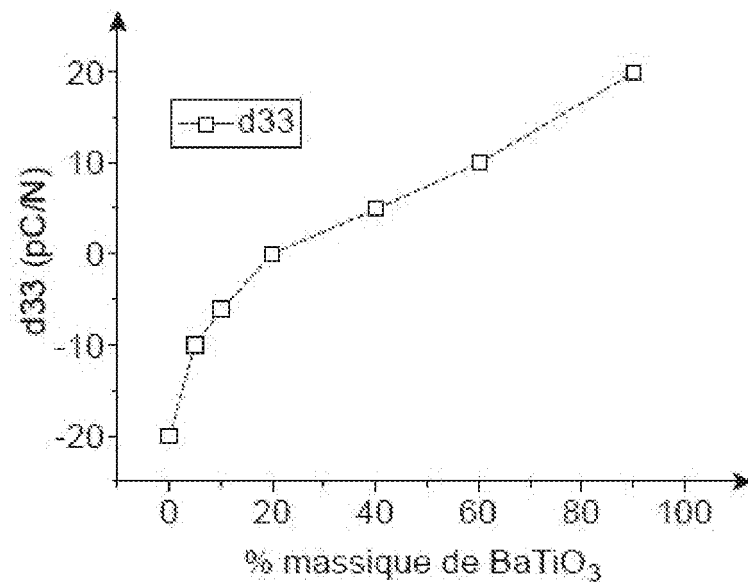


FIG.1 (art antérieur)

[Fig. 2]

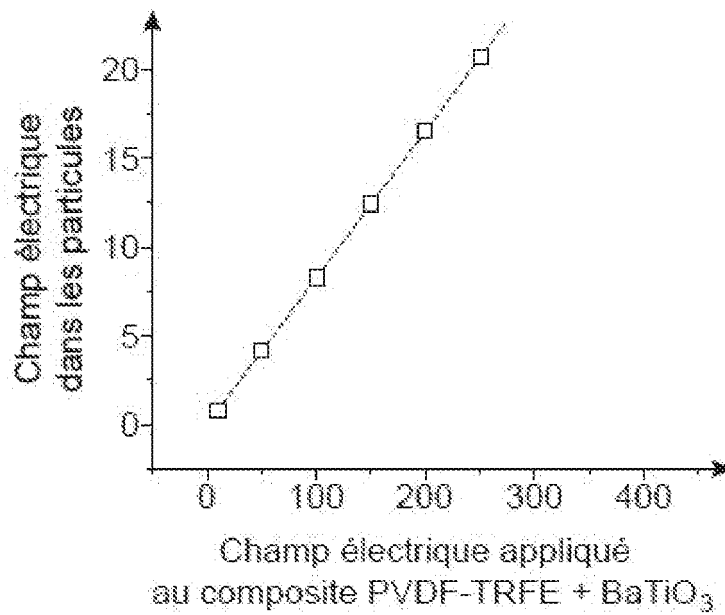


FIG.2 (art antérieur)

[Fig. 3]

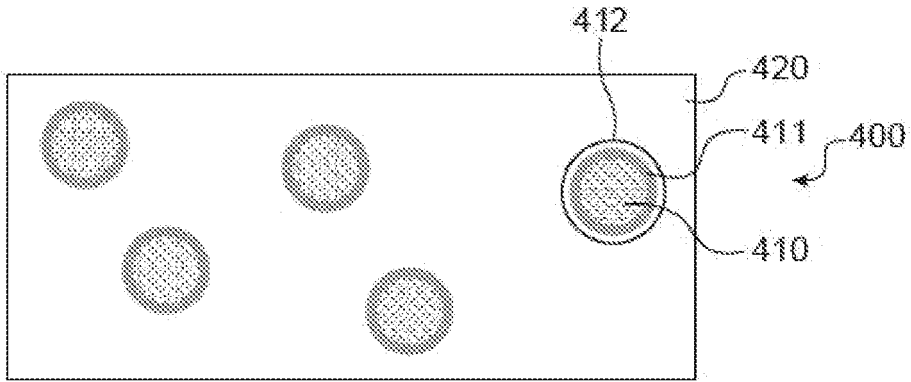


FIG.3

[Fig. 4A]

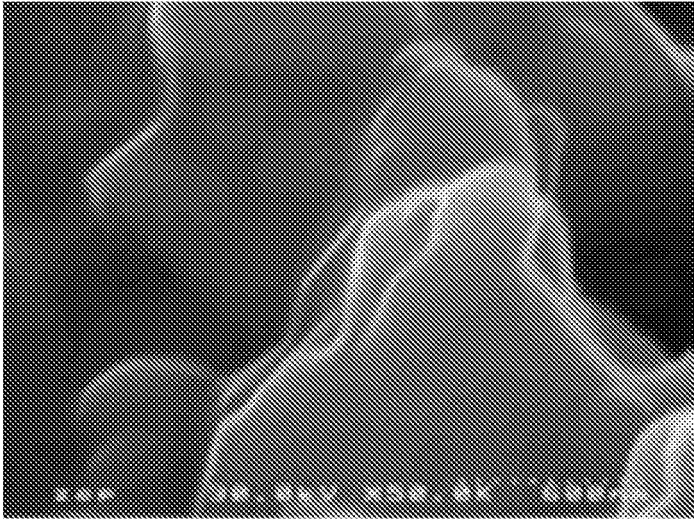


FIG.4A

[Fig. 4B]

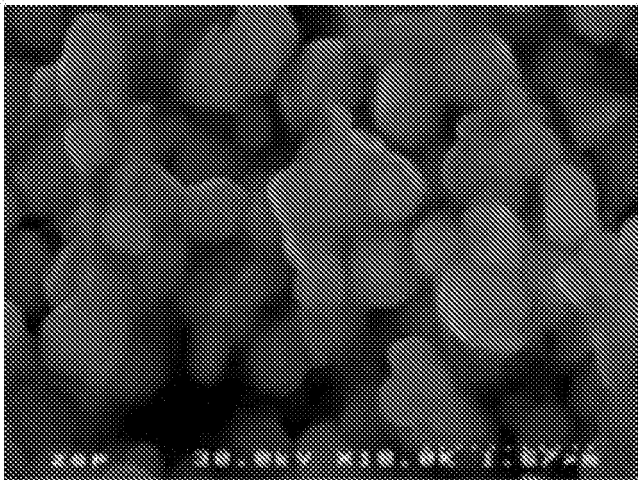


FIG.4B

[Fig. 5]

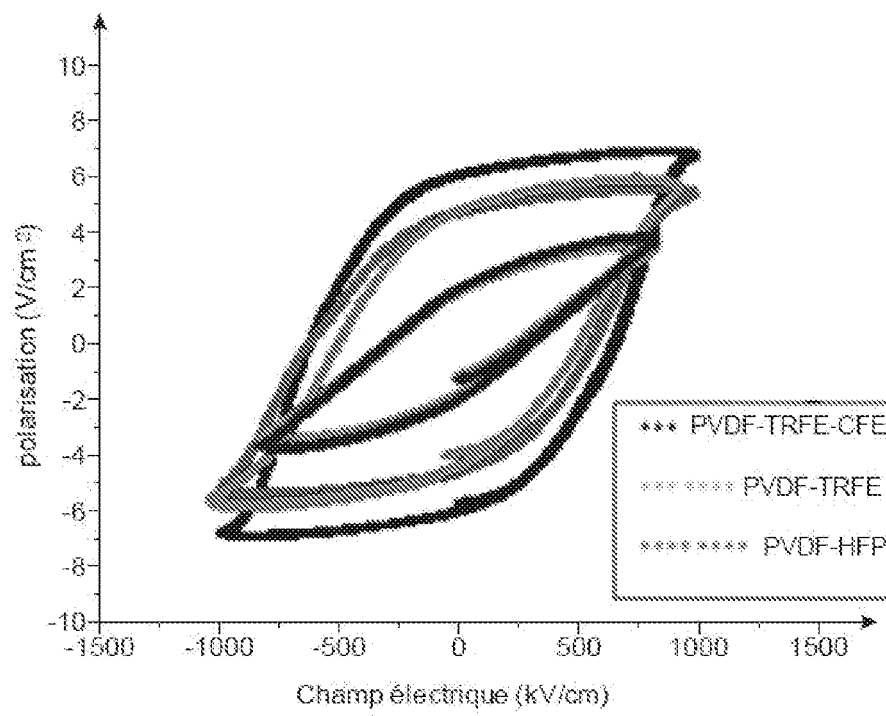


FIG.5

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 900325
FR 2111247

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	<p>WU HAN ET AL: "Plasma fluorination of BaTiO₃ for enhancement of interfacial adhesion and surface insulation of epoxy resin", JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, vol. 55, no. 4, 18 octobre 2019 (2019-10-18), pages 1499-1510, XP036937930, ISSN: 0022-2461, DOI: 10.1007/S10853-019-04104-4 [extrait le 2019-10-18]</p> <p>-----</p>	1-12	H01L41/18
A	<p>CARBONE C ET AL: "Influence of Matrix and Surfactant on Piezoelectric and Dielectric Properties of Screen-Printed BaTiO₃/PVDF Composites", POLYMERS, vol. 13, no. 13, 30 juin 2021 (2021-06-30), page 2166, XP055940890, DOI: 10.3390/polym13132166</p> <p>-----</p>	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	<p>US 4 595 515 A (WAKINO KIKUO [JP] ET AL) 17 juin 1986 (1986-06-17)</p> <p>-----</p>	1-12	H01L
A	<p>US 2014/264142 A1 (EBERLE GIORGIO [IT] ET AL) 18 septembre 2014 (2014-09-18)</p> <p>-----</p>	1-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juillet 2022		Koskinen, Timo	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2111247 FA 900325**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-07-2022**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4595515 A	17-06-1986	DE 3431776 A1	14-03-1985
		JP S6051750 A	23-03-1985
		JP S6146498 B2	14-10-1986
		US 4595515 A	17-06-1986

US 2014264142 A1	18-09-2014	CN 104040745 A	10-09-2014
		EP 2791985 A2	22-10-2014
		RU 2014118827 A	20-11-2015
		US 2014264142 A1	18-09-2014
		WO 2013054259 A2	18-04-2013
