



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **91402323.9**

(51) Int. Cl.⁵ : **H01Q 17/00, H01B 1/12**

(22) Date de dépôt : **28.08.91**

(30) Priorité : **30.08.90 FR 9010820**

(43) Date de publication de la demande :
04.03.92 Bulletin 92/10

(84) Etats contractants désignés :
BE CH DE GB LI NL SE

(71) Demandeur : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE**
31-33, rue de la Fédération
F-75015 Paris (FR)

(72) Inventeur : **Deleuze, Christian**
1 rue de la Pinsonnière
F-37260 Monts (FR)
Inventeur : **Jousse, Franck**
6, rue des Fusillés
F-37000 Tours (FR)
Inventeur : **Olmedo, Laurent**
9, rue Delaville Leroux
F-37260 Monts (FR)

(74) Mandataire : **Mongrédien, André et al**
c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris (FR)

(54) **Procédé de fabrication en phase vapeur d'un écran à base de polymère conducteur et écran obtenu par ce procédé.**

(57) Procédé de fabrication en phase vapeur d'un écran à base de polymère conducteur et écran obtenu par ce procédé.

Ce procédé de fabrication comprend les étapes suivantes : a) - former un substrat poreux (12) isolant électrique, contenant un agent oxydant dont l'anion joue le rôle de dopant ; b) - préparer à température ambiante une première solution (9) contenant essentiellement 90 à 99% en volume d'au moins un monomère liquide comportant au moins une chaîne carbonée cyclique à doubles liaisons conjuguées et 1 à 10% en volume d'un second solvant augmentant la tension de vapeur du monomère, c) - déposer chimiquement en phase vapeur sur et/ou dans le substrat poreux un revêtement continu (16) d'un polymère conducteur électronique dopé par le dopant, en évaporant à température ambiante, pendant un temps suffisant, la première solution et en soumettant le substrat aux vapeurs de cette première solution, ce polymère résultant de l'oxydation chimique du monomère de la première solution. L'écran obtenu est destiné à l'absorption de micro-ondes.

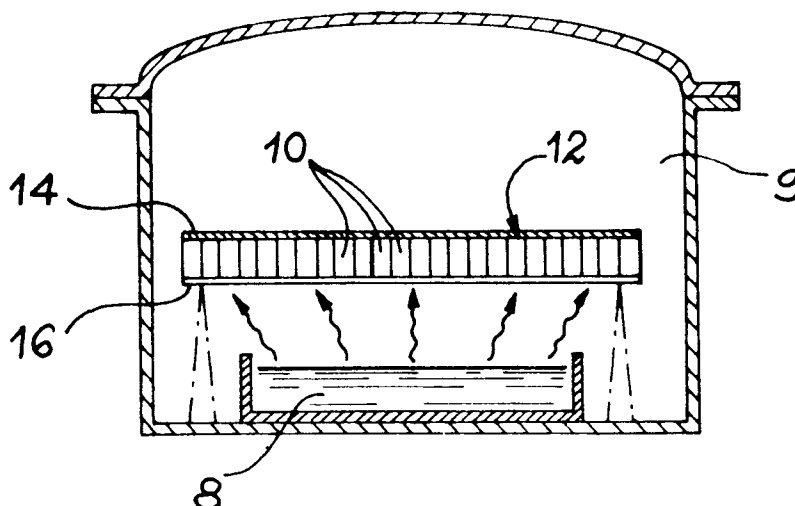


FIG. 3

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication en phase vapeur d'un écran absorbant, à base de polymère conducteur électronique et un écran absorbant obtenu par ce procédé. Cet écran est destiné à absorber les hyper-fréquences dans un grand domaine de fréquences, allant notamment de 1 à 30 GHz ainsi que les infrarouges.

L'écran obtenu peut être utilisé comme revêtement d'une chambre anéchoïde (chambre sans écho) pour l'expérimentation ; comme filtre électromagnétique ou comme blindage électromagnétique utilisé notamment dans les domaines des télécommunications et de l'informatique (blindage de circuits complexes, d'ordinateurs, de télévision, ...), dans les navires, dans le domaine aéronautique utilisant des matériaux composites légers, ainsi que dans les aéroports et les fours à micro-ondes.

Dans l'application aux fours à micro-ondes, l'écran de l'invention est destiné à être placé à l'intérieur de la porte du four.

Dans les aéroports à proximité de grandes villes et entourés de grandes constructions, les ondes hyper-fréquences émises et reçues par les tours de contrôle sont fortement perturbées. Aussi, le blindage électromagnétique des aéroports est essentiel afin de pouvoir diriger avec sûreté les avions sur les pistes d'atterrissage et d'envol. Actuellement, plusieurs grands aéroports internationaux sont concernés par ce problème.

Dans le domaine de la télévision, le blindage électromagnétique est aussi un problème crucial comme cela ressort clairement du document Proceedings of the International Conference on Ferrites, septembre-octobre 1980, Japon, "Countermeasures against TV Ghost Interference Using Ferrite" de Keiichi Akita, p. 885-889.

Dans la suite du texte, on parlera de micro-ondes pour indiquer des ondes dont la longueur d'onde est supérieure au millimètre.

Les matériaux destinés à absorber les micro-ondes avaient, jusqu'à présent, fait appel aux propriétés qu'avaient certains composés à engendrer des pertes diélectriques et/ou magnétiques liées à leur nature chimique.

Ces matériaux se présentent sous forme de couches minces réalisées avec des matériaux magnétiques denses tels que le ferrite ou à partir de la dispersion d'une charge de perméabilité magnétique et/ou permittivité électrique élevées (poudre de ferrite ou fer) dans un liant organique approprié (voir les documents EP-A-243 162, EP-A-90 432).

Ces solutions qui ont débouché sur un certain nombre d'applications industrielles et commerciales présentent cependant des limitations. Ainsi, l'emploi de composés magnétiques denses tels que le ferrite engendre des masses élevées directement liées à la forte densité de ces composés, limitant leur domaine d'application et les excluant notamment du domaine aéronautique.

De plus, l'utilisation de fer sous la forme d'une poudre dispersée dans une matrice isolante présente certaines limitations dans la mesure où il est toujours nécessaire de conserver un caractère isolant au matériau final.

Par ailleurs, les composés à pertes diélectriques, tels que les systèmes où sont dispersées des charges conductrices minérales du type noir de carbone, graphite, poudres métalliques dans un liant, nécessitent de maîtriser le taux de charge et les phénomènes d'aggrégation des particules avec un niveau de reproductibilité extrêmement poussé. En effet, le fonctionnement de ces matériaux diélectriques est lié au fait que la courbe des propriétés (diélectriques) et donc absorbantes se situe dans la zone de percolation (continuité d'une propriété diélectrique, conductivité ou permittivité) où de faibles variations de la concentration de la charge peuvent produire de grands effets sur la propriété (σ ou ϵ) étudiée (courbe en "S").

Les matériaux absorbants composites du type à charge minérale dispersée dans un liant sont obtenus par mélange d'une poudre d'un composé magnétique ou diélectrique et d'une poudre de liant puis compression du mélange. Dans une telle technique, le seuil de percolation de la charge se situe généralement entre 30 et 40% en masse. Cette quantité élevée de charge est nuisible à l'homogénéité et donc à la solidité du matériau et conduit souvent à des matériaux lourds les excluant du domaine spatial.

De plus, les matériaux absorbant les micro-ondes à charge diélectrique minérale présentent une bande "passante" (bande d'absorption) relativement étroite, ce qui limite encore leur domaine d'application.

Par ailleurs, il existe des polymères organiques conducteurs de l'électricité formant une classe de matériaux ayant de nombreuses applications, aussi bien du fait de leur propriété électronique (bonne conductivité électrique) que de leur propriété électrochimique (dopage réversible). Comme polymères organiques conducteurs de l'électricité connus, on peut citer les polyacétylènes, les polypyrroles et les polyanilines.

A ce jour, les polymères conducteurs sont utilisés essentiellement pour leur propriété électrochimique dans des générateurs électrochimiques (batteries) ou des cellules électrochromes.

Ces polymères conducteurs de l'électricité présentent l'inconvénient de manquer de tenue mécanique et de posséder une conductivité électrique très importante, de l'ordre de 10 à 100 ohms⁻¹.cm⁻¹, instable et non reproductible.

De nombreuses études ont été faites jusqu'à ce jour pour tenter d'améliorer la tenue mécanique des polymères organiques conducteurs de l'électricité ; elles ont conduit à la réalisation de matériaux composites dans lesquels on améliore la tenue mécanique des polymères en les associant à un autre matériau ayant de meilleures propriétés mécaniques. Ce matériau peut être constitué en un support tel que du papier sur lequel est déposé le polymère conducteur de l'électricité, comme il est décrit dans le document Journal of Electronic Materials, vol. 13, n°1, 1984, "Some properties of polypyrrole-paper composites".

L'une des techniques connues de synthèse des polymères conducteurs est la synthèse par voie chimique en phase vapeur. De multiples travaux ont été menés sur le polypyrrole afin d'obtenir des films transparents de forte conductivité en vue de leur application dans des batteries ou accumulateurs ou comme matériau antistatique ou encore pour constituer des écrans du type cage de Faraday.

A cet effet, on peut se référer au document US-A-4 696 835 et aux articles "Polypyrrole films Grown on the surface of a Polypyrrole - Ferric Chloride Complex" de A. PRON et al. Synthetics Metals, 18 (1987) 49-52 ; et "Highly Transparent and Conducting Polypyrrole-Poly(vinyl alcohol) Composite Films Prepared by Gas State Polymerization" de T. OJIO et S. MIYATA, Polymer Journal, vol. 18, n°1, pp.95-98 (1985).

L'invention a pour objet un nouveau procédé de fabrication d'un écran absorbant les micro-ondes permettant de remédier aux inconvénients ci-dessus des écrans absorbants de l'art antérieur. En particulier, cet écran est relativement léger, ce qui permet son utilisation dans le domaine aéronautique. En outre, il présente une bande passante beaucoup plus large que celle des écrans conventionnels à charge conductrice inorganique, ce qui permet son utilisation dans des domaines non accessibles à l'art antérieur.

Ce procédé est basé sur la polymérisation en phase vapeur d'un monomère approprié par oxydation chimique.

Pour obtenir un comportement en hyper-fréquence intéressant, les inventeurs ont trouvé que le domaine de conductivité du polymère conducteur déposé doit être compris entre 10^{-5} et 10^{-1} S/cm.

Pour diminuer la conductivité électrique des polymères conducteurs déposés on pourrait envisager de diminuer le temps de polymérisation. Malheureusement, des films synthétisés dans ces conditions montrent une très forte dispersion de la conductivité ainsi qu'une mauvaise reproductibilité. En fait, plus le temps de polymérisation est long plus la dispersion sur les propriétés diélectriques est faible.

Pour surmonter ce problème les inventeurs ont eu l'idée d'évaporer non plus le monomère pur, mais une solution de ce monomère.

Aussi, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un écran absorbant les micro-ondes, comprenant les étapes suivantes :

a) - former un substrat poreux isolant électrique, contenant un agent oxydant dont l'anion joue le rôle de dopant,

b) - préparer à température ambiante une première solution contenant essentiellement 90 à 99% en volume d'au moins un monomère liquide comportant au moins une chaîne carbonée cyclique à doubles liaisons conjuguées et 1 à 10% en volume d'un premier solvant augmentant la tension de vapeur du monomère,

c) - déposer chimiquement en phase vapeur sur et/ou dans le substrat poreux un revêtement continu d'un polymère conducteur électronique dopé par le dopant, en évaporant à température ambiante pendant un temps suffisant la première solution et en soumettant le substrat aux vapeurs de cette solution, ce polymère résultant de l'oxydation chimique du monomère de la première solution.

Par substrat poreux, il faut comprendre un substrat à l'intérieur duquel peut diffuser le monomère.

Pour que le monomère diffuse dans le substrat et interagisse avec l'agent oxydant pour former le polymère conducteur, il faut que le monomère ainsi que son association avec le premier solvant soient, dans le cas de substrat polymérique, des agents gonflants de ce substrat poreux.

La conductivité électrique et la permittivité électrique du film obtenu par CVD sont tout à fait adaptées à l'absorption des micro-ondes. En effet, ce procédé permet l'obtention de revêtement possédant des conductivités comprises entre 10^{-2} et 10^{-5} S/cm.

De plus, ce procédé permet l'imprégnation en polymère conducteur d'un substrat poreux ayant une épaisseur de $100\mu\text{m}$ à 30mm . Or, pour que l'absorption des micro-ondes ait lieu, il faut disposer d'un écran ayant au moins $100\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Par ailleurs, l'augmentation de la tension de vapeur du monomère augmente sa réactivité et sa vitesse de dépôt.

Il est connu d'augmenter la tension de vapeur d'un liquide en augmentant sa température. Mais dans le cadre de l'invention, une évaporation à une température supérieure à l'ambiante (18 à 25°C environ) conduit à des revêtements de conductivité électrique trop faible, inhomogène et dont les performances mécaniques et électriques sont non reproductibles. Il est donc essentiel de travailler à température ambiante.

La quantité exacte de premier solvant est liée à la solubilité du monomère dans ce solvant. Pour obtenir des vapeurs homogènes, conduisant à la formation d'un revêtement conducteur homogène, il est souhaitable

de travailler à la limite de miscibilité du monomère. Cette limite dépend à la fois du monomère et du solvant utilisés.

Dans le domaine de miscibilité, il est possible de moduler les propriétés diélectriques de l'écran en jouant sur les proportions respectives du monomère et du premier solvant.

5 Contrairement à l'art antérieur, il est en outre possible de moduler les propriétés diélectriques de l'écran de l'invention en jouant sur le taux de dopage du polymère conducteur électronique par l'anion, sur la morphologie du polymère conducteur (nature et structure macromoléculaire différentes des polymères) ou sur son degré d'oxydation, pour une concentration déterminée du polymère conducteur dans le revêtement absorbant.

10 Selon l'invention, il est possible d'utiliser un ou plusieurs monomères liquides conduisant ainsi à la fabrication d'homo-polymères ou de copolymères conducteurs électroniques.

Le ou les monomères comportent avantageusement au moins un hétéro-atome (azote ou soufre) qui peut être lié à la chaîne carbonée cyclique à doubles liaisons ou faire partie intégrante de cette chaîne cyclique.

A titre d'exemples de tels monomères, on peut citer le pyrrole et ses dérivés du type bêta-substitué tels que ceux mentionnés dans le document FR-A-2 616 790 ; l'aniline et ses dérivés tels que la para(aminodiphénylamine) et ses dérivés ortho-substitués tels que l'orthotoluidine, l'ortho-aminophénol et l'ortho-carboxyaniline ; le thiophène, le bithiophène ou ses dérivés bêta-substitués tels que les alkyl-3 thiophènes ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

On peut aussi utiliser les monomères décrits dans le document FR-A-2 588 007.

20 Les agents oxydants utilisés sont des agents dont le potentiel Redox est proche de celui du monomère utilisé.

A titre d'exemples de tels agents oxydants, on peut citer le perchlorate ferrique, le sulfate ferrique, le chlorure de fer ou de cuivre, le nitrate double d'ammonium et de cérium, le persulfate d'ammonium et des sels de cations ou radicaux cations organiques, par exemple le perchlorate de méthyl-10-phénothiazinium.

25 Les solvants utilisés peuvent être très divers. Ainsi, on peut utiliser de l'eau, des solutions aqueuses acides telles que l'acide sulfurique, l'acide perchlorique et des solvants organiques comme l'acétonitrile, les alcools primaires (méthanol, diéthylène glycol), le tétrahydrofurane (THF) et le dichlorométhane. On peut aussi utiliser les solvants cités dans le document US-A-4 617 353.

De préférence, on utilise l'eau ou des solutions aqueuses acides pour la polymérisation du pyrrole et de l'aniline, et on utilise de l'acétonitrile, du nitrobenzène et/ou du THF pour la polymérisation du thiophène, du bithiophène et des alkyl-3-thiophènes.

Par exemple le revêtement du substrat poreux par de la polyaniline peut être obtenu en utilisant de l'acide chlorhydrique comme premier solvant ou un milieu acide contenant des ions fluorures, l'anion de l'agent oxydant étant un persulfate.

35 De préférence le monomère est le pyrrole et le premier solvant de l'eau à une concentration de 1 à 4% en volume.

Le substrat poreux utilisé peut être une structure rigide telle qu'une structure en nid d'abeille ou un matériau sans perte diélectrique. Avec une telle structure l'étape a) du procédé consiste à plonger la structure dans une solution consistant essentiellement en un agent dopant dissous dans un second solvant puis à sécher sous vide la structure ; le phénomène d'imprégnation et le dépôt du polymère conducteur sont ici des phénomènes purement de surface.

40 Le substrat poreux peut par ailleurs, être un film polymérique isolant évaporé contenant le dopant. Dans ce cas, le solvant ainsi que le monomère utilisés lors de la polymérisation doivent être des agents gonflants du polymère isolant. Par exemple pour un film polymérique en polychlorure de vinyle (PVC) et du thiophène comme monomère, on utilise en particulier comme premier solvant de l'acétonitrile qui est à la fois solvant du thiophène et agent gonflant du PVC.

45 Dans le cas d'un film polymérique isolant en alcool polyvinylique (APV) et du pyrrole comme monomère, on utilise comme second solvant de l'eau qui est à la fois solvant du pyrrole et agent gonflant de APV. En outre, le pyrrole est un agent gonflant de l'APV.

50 Pour un film polymérique isolant dont l'agent gonflant est l'eau, le substrat poreux est formé en évaporant sur un support quelconque une solution aqueuse de polymère isolant et d'oxydant, en décollant le film du support en laissant reposer le support revêtu du film polymérique dans une atmosphère à taux d'humidité fixé jusqu'à ce que le film polymérique soit en équilibre hygrométrique et assurer ainsi son gonflement. En particulier, le taux d'humidité relatif est de 22 à 50%.

55 Lorsque l'agent gonflant n'est pas l'eau, le gonflement du film polymérique a lieu en même temps que la polymérisation du film de polymère conducteur.

Le polymère isolant utilisable comme substrat poreux doit présenter un caractère filmogène. Il peut être un homopolymère ou un copolymère. A titre d'exemple, de tels polymères isolants, on peut citer l'APV, le PVC, le polystyrène, le polysulfone et les polyamides solubles dans des alcools primaires tels que le méthanol, l'étha-

nol, le diéthylène glycol.

La solution utilisée pour l'évaporation du film isolant contient de 60 à 80% en masse de polymère isolant et de 40 à 20% en masse d'agent oxydant. Par ailleurs, cette solution contient de 10 à 100g/l de polymère isolant dissous.

5 Dans le cas d'un substrat en polymère isolant, le phénomène mis en jeu est la diffusion. Dans ces conditions on obtient un film composite contenant de 0,1 à 20% en poids de polymère conducteur et de préférence de 5 à 10% en poids pour rester dans une zone de faible conductivité électrique.

La quantité exacte de polymère conducteur est fixée par la concentration en monomère de la première solution et par la durée de la polymérisation. Quoiqu'il en soit, la quantité maximale de polymère conducteur 10 dans le film isolant ne dépasse jamais 20% en poids (phénomène de saturation). La polymérisation dure de 3 à 100 h suivant le monomère et le substrat utilisés.

Le procédé de l'invention permet la fabrication d'un écran absorbant les micro-ondes du type monocouche ou multicouche. Dans le cas d'un écran multicouche, on assemble plusieurs substrats poreux revêtus chacun de polymère conducteur électronique dopé.

15 Ces écrans peuvent présenter des dimensions allant jusqu'à 30x30cm².

Par ailleurs, le revêtement conducteur peut présenter une conductivité électrique homogène d'une face à l'autre ou une conductivité croissant progressivement d'une face à l'autre (effet de gradient), selon l'application envisagée.

20 Dans le cas d'un revêtement à conductivité électrique homogène, il est possible de réaliser un écran multicouche, la conductivité électrique de cet empilement décroissant de la première couche à la dernière couche, chaque couche consistant en un substrat poreux revêtu du film polymérique conducteur. La couche inférieure est en général supportée par un support conducteur de l'électricité (par exemple un métal) et la couche supérieure est généralement au contact de l'air.

On obtient ainsi une adaptation d'impédance dans l'épaisseur de l'écran multicouche, ce qui augmente sa 25 bande passante (bande d'absorption).

Une telle adaptation d'impédance n'était absolument pas possible avec les procédés de fabrication de polymères conducteurs conformes à l'art antérieur.

Le seuil de percolation du polymère conducteur dans le polymère isolant dépend de la nature du polymère conducteur.

30 Il est toutefois inférieur à 10% en poids, ce qui est nettement inférieur au seuil de percolation obtenu par mélange d'une poudre conductrice dans une phase isolante conformément à l'art antérieur. Le faible taux de percolation selon l'invention est caractéristique d'un matériau où la croissance de la phase conductrice se fait in situ.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- 35 – la figure 1 donne les variations du rapport $[(Mo-M)/M] \times 100$ en fonction du temps, exprimé en jours, de films d'APV, Mo est la masse initiale et M la masse au temps t,
- la figure 2 donne les variations de la conductivité (en S/cm) de film d'APV-polypyrrole en fonction du taux d'humidité de stockage du film d'APV et de la quantité d'eau dans les vapeurs pyrrole-eau,
- 40 – la figure 3 illustre schématiquement la réalisation d'un écran monocouche à gradient de conductivité électrique conforme à l'invention,
- la figure 4 illustre un procédé de fabrication d'un écran multicouche à gradient de conductivité électrique, et
- la figure 5 donne les variations du coefficient de réflexion R (exprimé en décibels) en fonction de la fréquence F de l'onde à absorber, exprimée en GHz.

45 On donne ci-après des exemples de fabrication d'un écran absorbant les micro-ondes conformément à l'invention.

1) - Préparation d'un film mince hôte d'APV contenant du FeCl₃ comme agent oxydant.

50

La méthode utilisée consiste à évaporer une solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 50g/l et de chlorure de fer dans le rapport massique 70/30, dans des conditions bien définies (salle climatisée à 23°C -degré hygrométrique constant de 48%, temps d'évaporation de 70 heures). On obtient alors des films de dimension 160x160x0,050mm³.

55

Une particularité de l'APV est sa solubilité dans l'eau ; ses caractéristiques à différents degrés hygrométriques seront différentes. Aussi, il est nécessaire de contrôler la teneur en eau dans les films afin d'obtenir des écrans absorbants de façon très reproductible.

2) - Stockage du film mince d'APV en atmosphère.

Ceci a été réalisé en utilisant des enceintes à taux d'humidité relative fixé à 22%, 33%, 44% et 55% où la masse du film va s'équilibrer.

Des essais de stockage de film dans des enceintes à des taux d'humidité inférieurs à 20% ou supérieurs à 55% ont été faits et les films alors obtenus ne présentaient pas de bonnes tenues mécaniques. Dans le premier cas, ils étaient beaucoup trop durs et dans le second cas, ils ne présentaient aucune tenue mécanique.

Après avoir disposé les films d'APV obtenus selon 1) dans les enceintes à taux d'humidité différents, des mesures régulières de la masse de chaque film à intervalle de temps régulier ont été effectuées et les résultats sont donnés sur la figure 1.

Celle-ci donne les variations du rapport $[(M_0 - M)/M_0] \times 100$ en fonction du temps, exprimé en jours, où M_0 représente la masse initiale du film et M la masse au temps t de mesure. Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement aux films stockés dans une enceinte à 55%, 44%, 33% et 22% d'humidité.

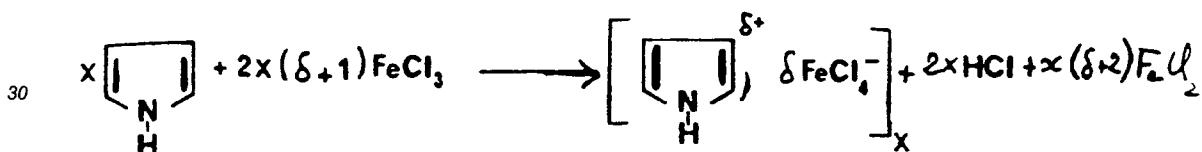
On remarque qu'à partir de 5 jours, la masse de chaque film est devenue constante et on obtient pour les films stockés à 55% $\Delta m/m = 4,5\%$; pour les films stockés à 44% $\Delta m/m = -1,0\%$, pour les films stockés à 33% $\Delta m/m = -3,2\%$ et pour les films stockés à 22% $\Delta m/m = -3,8\%$.

On trouve une variation positive pour le film à 55% et négative pour les autres du fait que le degré d'humidité de la pièce lors de la fabrication des films était égal à 48%.

Cette étude met bien en évidence l'importance du degré hygrométrique de l'enceinte dans lequel a lieu le stockage des films avant l'évaporation du monomère.

3) - La polymérisation du pyrrole.

La polymérisation en phase vapeur du pyrrole par oxydation chimique satisfait au schéma réactionnel suivant :



Dans ce type de processus, l'eau joue un rôle important. En particulier, la présence d'eau dans les vapeurs de pyrrole va pouvoir gonfler le film d'APV et rendre les molécules de chlorure de fer encore plus accessibles et par voie de conséquence, augmenter la conductivité. En particulier, le pourcentage d'eau dans la solution de pyrrole à vaporiser joue un rôle prépondérant dans l'homogénéité du polymère conducteur, plus particulièrement lorsque la polymérisation est effectuée pendant un temps relativement court (<5 heures) imposé par la nécessité d'obtenir des conductivités inférieures à 0,1 S/cm.

En premier lieu, les inventeurs ont déterminé la courbe de tension de vapeur du mélange eau-pyrrole. Le pyrrole pur présente des valeurs de pression de vapeur très inférieures à celle de l'eau. Avec un mélange pyrrole-eau (96%-4% en volume) correspondant à la limite de miscibilité, on trouve que la tension de vapeur augmente d'un facteur 10 pour une température allant de 10 à 30°C.

Les films d'APV stockés précédemment dans des enceintes à 55, 44, 33 et 22% d'hygrométrie ont été soumis, à température ambiante (23°C), à une solution d'eau-pyrrole pendant 5 heures environ. Les résultats sont portés dans le tableau I.

T A B L E A U I

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Taux d'humidité lors du conditionnement du film		22 %	33 %	44 %	55 %
% en eau dans le mélange eau-pyrrole à vaporer					
0%	Noircissement	/	/	/	/
	Temps de noircissement total	/	/	/	/
	Epaisseur 10^{-4} cm	48 ± 5	54 ± 3	50 ± 6	51 ± 3
2%	Noircissement	X	X	X	X
	Temps de noircissement total	5 heures	5 heures	4 heures 10	4 heures
	Epaisseur 10^{-4} cm	50 ± 6	51 ± 4	64 ± 6	58 ± 5
4%	Noircissement	X	X	X	X
	Temps de noircissement total	4 heures 40	3 heures 30	3 heures 30	3 heures 20
	Epaisseur 10^{-4} cm	55 ± 5	54 ± 4	50 ± 5	57 ± 3

/ = pas de noircissement

X = observation du noircissement

50

Le noircissement du film d'APV correspond au dépôt de polypyrrole. Un noircissement total de la surface du film isolant correspond à une homogénéité en conductivité électrique. Aussi, on arrête la polymérisation juste après le noircissement total des films. Ce noircissement intervient au bout de 5 heures.

55

Du tableau I, il ressort clairement que la vaporisation de pyrrole pur ne conduit nullement au dépôt de polypyrrole. De plus, on constate que plus le taux d'humidité de stockage et le pourcentage en eau des vapeurs sont élevés, plus le temps de noircissement est court.

En contrôlant bien les techniques de synthèse des films d'APV/ FeCl_3 , comme décrit en 1), les épaisseurs

obtenues pour chaque film varient très peu et l'homogénéité des films est de l'ordre de 8%.

Les conductivités électriques des différents films d'APV pour des mélanges pyrrole-eau 98%-2% et 96%-4% en volume sont données respectivement dans les tableaux II et III.

T A B L E A U II

Mélange Pyrrole-eau : 98% - 2%

Taux d'humidité du stockage	22 %	33 %	44 %	55 %
Conductivité σ (S.cm ⁻¹)				
Face côté air σ_1	$9,22 \cdot 10^{-3} \pm 3,01 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-2} \pm 4,10^{-3}$	$6,20 \cdot 10^{-2} \pm 2,10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-1} \pm 9,10^{-2}$
Ecart type (%)	32	27	32	29
Face côté APV σ_2	$1,64 \cdot 10^{-2} \pm 5,10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-2} \pm 1,10^{-2}$	$8,80 \cdot 10^{-3} \pm 3,10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^{-1} \pm 1,10^{-2}$
Ecart (%)	30	26	34	29
$\frac{\sigma_1 + \sigma_2 \text{ (s.cm}^{-1}\text{)}}{2} = \sigma$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$7,50 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-1}$

T A B L E A U III

Mélange pyrrole-eau : 96% - 4%

$\sigma_1 \text{ S.cm}^{-1}$	$2,10 \cdot 10^{-2} \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$6,96 \cdot 10^{-1} \pm 1,00 \cdot 10^{-1}$
Ecart type (%)	12	18	14	14
$\sigma_2 \text{ S.cm}^{-1}$	$1,73 \cdot 10^{-1} \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$6,21 \cdot 10^{-1} \pm 7 \cdot 10^{-2}$	$8,10 \cdot 10^{-1} \pm 1,1 \cdot 10^{-1}$
	11	13	12	14
$\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \sigma$	$9,70 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$4,52 \cdot 10^{-1}$	$7,53 \cdot 10^{-1}$

Les mesures de conductivités électriques ont été faites à l'aide d'un appareil 4 pointes. Pour chaque film, une cartographie a été effectuée ; à chaque mesure d'épaisseur est associée une mesure de conductivité.

On constate tout d'abord d'après ces tableaux, une différence de conductivité entre les faces des films d'APV-polypyrrole. La face d'aspect brillant du film en contact avec les vapeurs de pyrrole, lors de l'évaporation, est plus conductrice que la face opposée, au contact de l'air. Etant donné la faible épaisseur des films (10^{-4} cm), la cause de ce phénomène est due à un gradient de concentration en FeCl_3 .

A l'aide des courbes $\sigma=f$ (pourcentage H_2O au cours du stockage) représentées sur la figure 2, où σ représente la conductivité moyenne de chaque film, on constate que la quantité d'eau contenue dans l'atmosphère de stockage a un rôle sur la conductivité des films ; les courbes 5 et 6 sont relatives à des vapeurs eau-pyrrole respectivement à 4% et 2% en volume d'eau. Pour des stockages à 22% et 55% d'humidité relative la conductivité électrique a été multipliée respectivement par 8 et 2 quand on passe de 2 à 4% en volume d'eau dans la solution de pyrrole.

De plus, on constate qu'à taux d'eau constant dans les vapeurs de pyrrole, la conductivité est multipliée respectivement par 25 et 8 lorsque l'on passe de 22 à 55% d'humidité relative au cours du stockage.

Ces observations montrent quantitativement l'importance de l'eau en tant qu'agent de gonflement de l'alcool polyvinylique, pour l'utilisation du film APV-polypyrrole comme absorbant micro-ondes.

L'analyse élémentaire des films obtenus ne permet pas de relier précisément la conductivité à la concentration en polypyrrole dans l'APV. Le seul renseignement obtenu est son ordre de grandeur qui est de 5 à 10% en poids.

En contrôlant les teneurs en eau à chaque stade de la fabrication du film polypyrrole-APV, on dispose maintenant d'un procédé fiable permettant d'obtenir des films à caractéristiques reproductibles dans un domaine de conductivité de 10^{-2} à 7×10^{-1} S/cm. Dans le domaine hyperfréquence, la conductivité électrique doit être inférieure à 10^{-1} S/cm. Aussi, on utilise de préférence une solution eau-pyrrole à 2% en volume d'eau et des films d'APV stockés dans des enceintes à taux d'humidité relative de 22 à 44%.

Le rôle d'agent gonflant pour des films en PVC de différents solvants organiques tels que l'acétonitrile et le THF a aussi été mis en évidence, lors de la polymérisation d'alkyl-3 thiophène.

Les films synthétisés en 2) ont une épaisseur d'environ 50 μm et donc trop faible pour faire des mesures radioélectriques (permittivité électrique et perméabilité magnétique).

De plus, pour obtenir une absorption des micro-ondes significative, il est nécessaire d'utiliser des films de polymère conducteur-polymère isolant "épais", supérieurs ou égaux à 300 μm .

Aussi, dans l'exemple suivant, on a réalisé des films "épais" d'environ 350µm.

4) - Synthèse des films "épais".

5 La solution aqueuse d'APV utilisée est dans ce cas deux fois plus concentrée (100g/l au lieu de 50g/l) et le temps d'évaporation du film isolant est de 90 heures. Les films sont alors stockés dans des enceintes à taux d'humidité contrôlés pendant une semaine, temps nécessaire pour obtenir un poids constant du film. L'équilibre hygrométrique est plus long que dans le cas de films minces car l'épaisseur des films modifie le phénomène de diffusion.

10 Le mode opératoire utilisé pour la polymérisation reste identique.

Différents matériaux ont ainsi été synthétisés et leurs principales caractéristiques figurent dans le tableau IV suivant.

T A B L E A U IV

=====

Réf. des échantillons	Rapport $\frac{APV}{FeCl_3}$	Degré hygrométrique du stockage (2)	Temps de polymérisation (heure)	Conductivité ($S.cm^{-1}$)
a	70/30	55	4h30	$2,0. 10^{-2}$
b	70/30	55	5h	$1,0. 10^{-3}$
c	80/20	22	5h45	$2,2. 10^{-3}$
d	80/20	22	4h	Mesure très imprécise < 10^{-5}

40 Dans les mêmes conditions que pour le film APV-polypyrrole, il a été fabriqué un film de polypyrrole-PVC, l'eau étant alors remplacée par de l'acétonitrile ; le rapport PVC/ $FeCl_3$ est de 70/30 et la quantité d'acétonitrile est de 4% en masse dans la solution à évaporer. L'échantillon correspondant porte la référence e.

Les résultats sont donnés dans le tableau V.

T A B L E A U V

=====

5

10

15

20

Référence	Liant	ϵ' 4 GHz	ϵ'' 4 GHz	σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
c	APV	8,27	4,11	$2,2 \cdot 10^{-3}$
d	APV	10,19	4,94	$< 10^{-5}$
a	APV	12,45	37,83	$2,0 \cdot 10^{-2}$
b	APV	9,78	17,32	$1,0 \cdot 10^{-2}$
e	PVC	3,90	0,79	10^{-3}

25

On note que le rapport APV/ FeCl_3 qui passe de 80/20 à 70/30 se traduit seulement par une augmentation de la conductivité et donc des niveaux de ϵ' et ϵ'' (échantillons b et a).

Par exemple, en utilisant un rapport APV/ FeCl_3 de 80/20, un stockage à 22% d'humidité relative, un rapport pyrrole-eau de 98/2 et un temps de polymérisation de 6 heures à 20°C, on obtient un film de conductivité électrique de $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ présentant à 4GHz un niveau de $\epsilon=10$ -j5.

30

Le procédé de l'invention permet d'utiliser des substrats particuliers tels que des textiles ou des nids d'abeilles.

35

Par exemple, une structure en nid d'abeille constituée de polyaramide imprégné de résine époxy est tout d'abord plongée dans une solution alcoolique de FeCl_3 à 7,5% en masse. Le gain en masse du nid d'abeille est de 4% environ. Après imprégnation, le nid d'abeille est séché sous vide puis exposé à des vapeurs pyrrole-eau à 4% en volume d'eau, pendant 60 heures à 20°C. La pression dans l'enceinte d'évaporation est de $30 \times 10^3 \text{ Pa}$ pendant toute la polymérisation.

40

La conductivité mesurée à la surface du nid d'abeille est de 0,2 Siemens pour une couche de polypyrrole déposée de $10 \mu\text{m}$. La fréquence d'accord d'un tel écran est située vers 6 GHz avec un pic d'absorption de -15dB. L'épaisseur d'accord de l'écran est, ici, égale à l'épaisseur du nid d'abeille dont les alvéoles sont recouvertes de la couche de polypyrrole.

Afin d'élargir la bande passante d'un tel système, on peut envisager de réaliser un gradient de conductivité dans l'épaisseur du nid d'abeille en posant une plaque sur le côté du nid d'abeille opposé à l'arrivée des vapeurs de pyrrole selon le principe représenté sur la figure 3.

45

Sur cette figure, 8 représente un récipient contenant un mélange d'eau et de pyrrole à 4% en eau et 9 l'enceinte à vide d'évaporation.

L'obtention d'un gradient à l'intérieur des alvéoles d'un nid d'abeille 12 est obtenu en obstruant la face du nid d'abeille opposé aux vapeurs de pyrrole par un masque 14. L'épaisseur de polypyrrole 16 déposé est beaucoup plus importante du côté de la structure en nid d'abeille au contact des vapeurs de pyrrole.

50

La conductivité s'étage entre 0,2S/cm (pour la face en contact avec les vapeurs) et 10^{-5} S/cm après une durée d'exposition de 60 heures. Un tel gradient permet d'obtenir un élargissement de bande passante de l'ordre de 50% par rapport au système précédent.

Cette technique permet l'obtention de façon extrêmement facile d'un gradient de conductivité dans le nid d'abeille. La structure obtenue est destinée à remplacer les structures en nid d'abeille actuellement utilisées dans lesquelles sont déposés sous forme de peinture des revêtements à base de noir de carbone.

55

Sur le principe des structures à gradient de conductivité obtenues (figure 3), il est également possible de réaliser un écran multicouche comme représenté sur la figure 4, dans lequel la conductivité électrique décroît de la couche inférieure à la couche supérieure.

Cet écran multicouche est constitué de couches 18i, avec i entier, empilées éventuellement sur un support

métallique 20 ; la couche inférieure 18₁ est constituée du film a, la couche 18₂ est constituée du film b, la couche 18₃ est constituée du film d, la couche 18₄ du film c et a couche 18₅ du film e. Les couches ont une épaisseur de 0,5 mm, soit une épaisseur totale d'absorbant de 2,5 mm.

- 5 L'écran obtenu permet une adaptation d'impédance entre le support 20 et l'air surmontant la couche 18₅ .
Cet écran a une fréquence d'accord vers 14 GHz avec une bande passante à -10dB de 57% comme cela ressort clairement de la figure 5 donnant les variations du coefficient de réflexion R(dB) en fonction de la fréquence F de l'onde incidente (exprimée en GHz).

10 Revendications

1. Procédé de fabrication d'un écran absorbant les micro-ondes, comprenant les étapes suivantes :
 - a) - former un substrat poreux (12) isolant électrique, contenant un agent oxydant dont l'anion joue le rôle de dopant,
 - 15 b) - préparer à température ambiante une première solution (8) contenant essentiellement 90 à 99% en volume d'au moins un monomère liquide comportant au moins une chaîne carbonée cyclique à doubles liaisons conjuguées et 1 à 10% en volume d'un premier solvant augmentant la tension de vapeur du monomère,
 - 20 c) - déposer chimiquement en phase vapeur sur et/ou dans le substrat poreux un revêtement continu (16) d'un polymère conducteur électronique dopé par le dopant, en évaporant à température ambiante, pendant un temps suffisant, la première solution et en soumettant le substrat aux vapeurs de cette première solution, ce polymère résultant de l'oxydation chimique du monomère de la première solution.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère comporte au moins un hétéroatome.
- 25 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi le pyrrole, le thiophène, le bithiophène, un alkyl-3 thiophène et l'aniline.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier solvant est de l'eau, le monomère étant alors miscible à l'eau.
- 30 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'eau représente de 1 à 4% en volume de la première solution et le monomère est le pyrrole.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'anion de l'oxydant est un chlorure ou un perchlorate.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le substrat poreux est une structure en nid d'abeille (12) et en ce que l'étape (a) consiste à plonger ladite structure dans une seconde solution consistant essentiellement en un agent dopant dissous dans un second solvant puis à la sécher sous vide.
- 40 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le substrat poreux est un film polymérique isolant, évaporé contenant le dopant.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le substrat poreux est formé en évaporant sur un support une solution aqueuse de polymère isolant et d'oxydant, en décollant le film polymérique du support, en le laissant reposer dans une atmosphère à taux d'humidité fixé jusqu'à ce que le film polymérique soit en équilibre hygrométrique.
- 50 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le taux d'humidité relative est de 22 à 55%.
11. Ecran absorbant les micro-ondes obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le revêtement (16) dopé possède une conductivité électrique croissant progressivement d'une face à l'autre.
- 55 12. Ecran absorbant les micro-ondes obtenu par le procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le revêtement dopé comprend une conductivité électrique homogène d'une face

à l'autre.

5 **13.** Ecran selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend un empilement de revêtements conducteurs (18i) dont la conductivité électrique décroît du revêtement inférieur (18₁) au revêtement supérieur (18₅).

14. Ecran selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur d'au moins 100µm.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

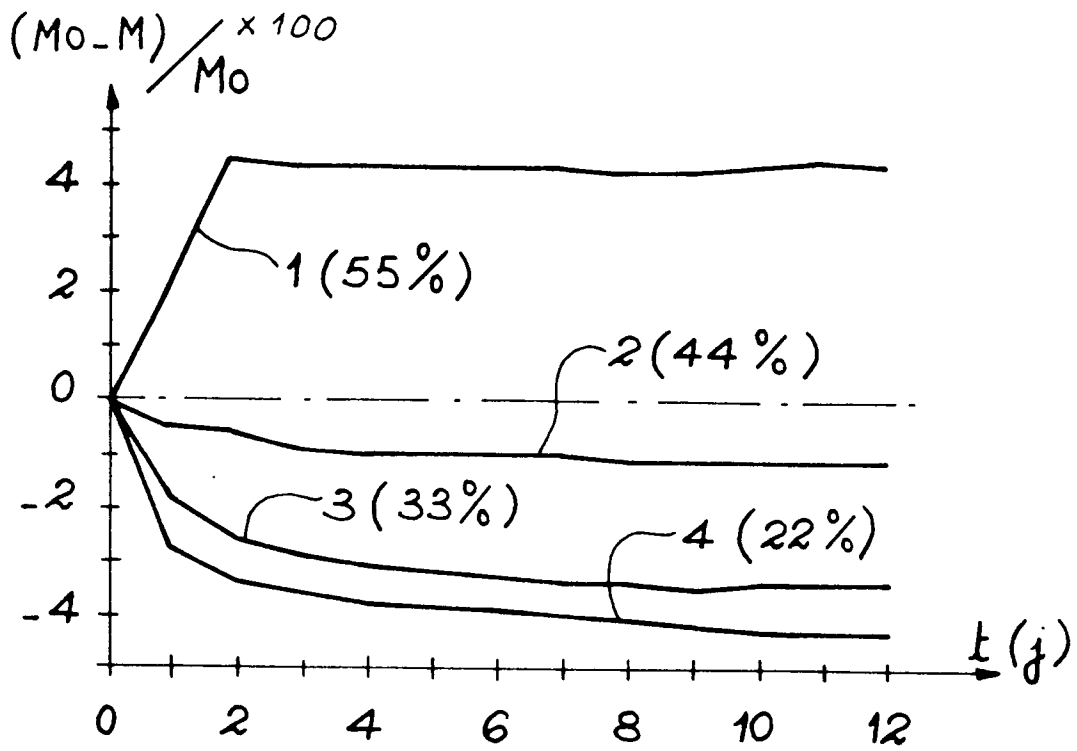


FIG. 1

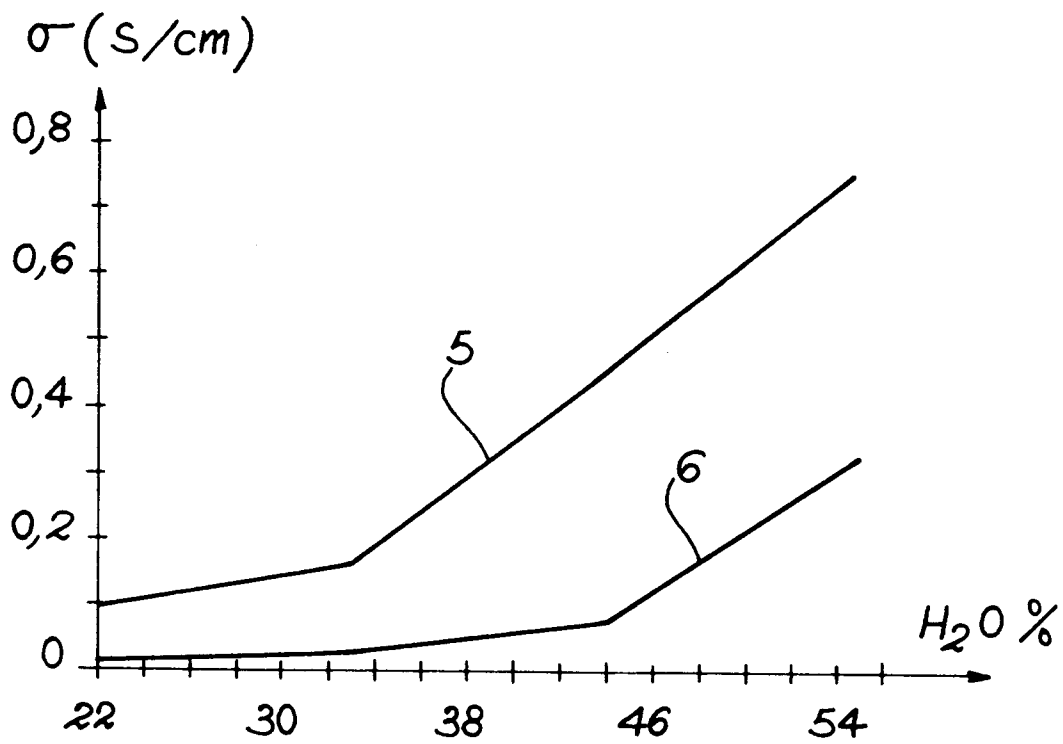


FIG. 2

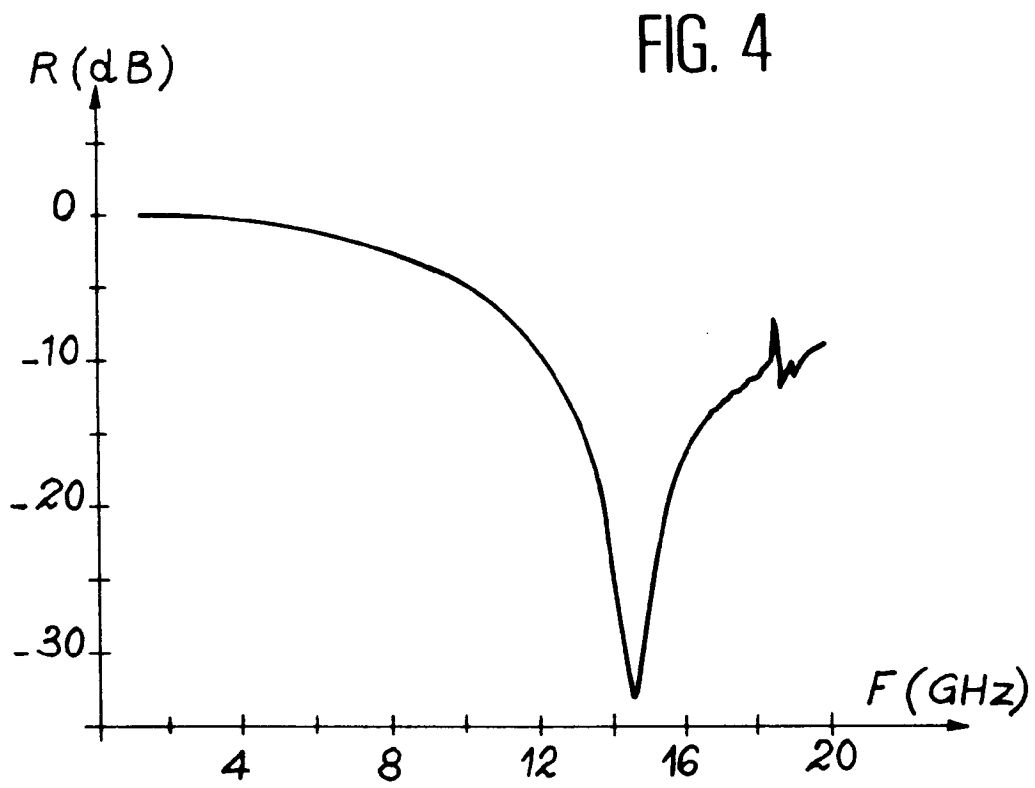
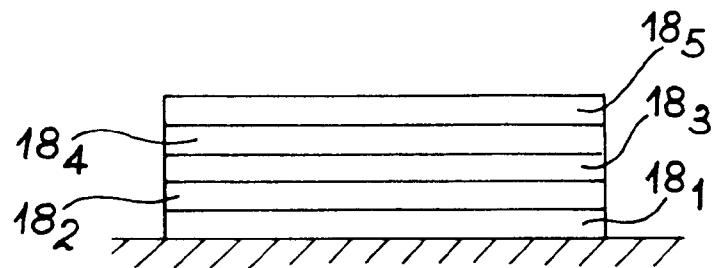
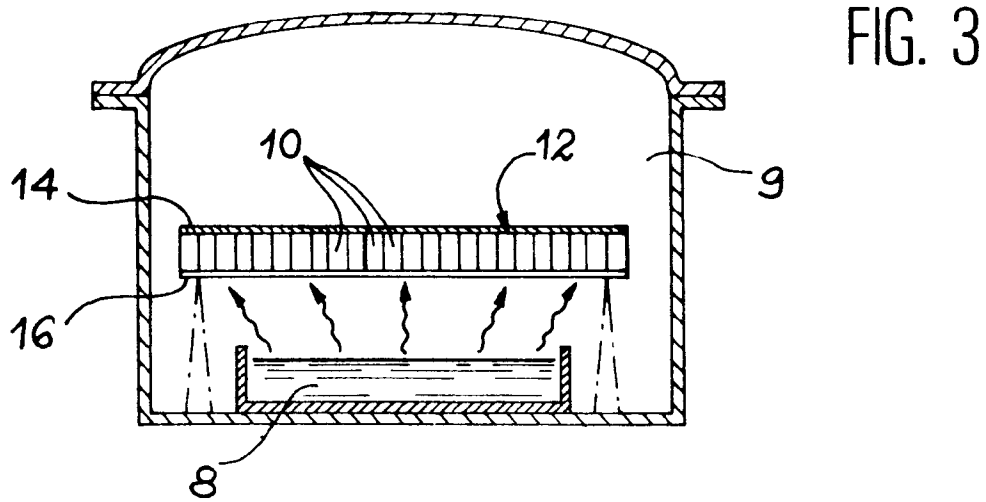


FIG. 5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 2323

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 357 059 (WACKER-CHEMIE GMBH) * le document en entier *	1-6	H01Q17/00 H01B1/12
A	EP-A-0 147 871 (POLSKA AKADEMIA NAUK CENTRUMBADAN MOLEKULARNYCHI MAKROMOLEKULARNYCH) * le document en entier *	1	
A	WO-A-8 800 954 (ALLIED CORPORATION) * le document en entier *	1	
A	WO-A-8 907 631 (LOCKHEED CORPORATION) * le document en entier *	1	
A	FR-A-2 632 979 (CEA) * le document en entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			H01Q H01B H05K G01R
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 OCTOBRE 1991	Examineur TOUSSAINT
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)