

(19)



(11)

EP 2 300 635 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

11.10.2017 Bulletin 2017/41

(51) Int Cl.:

C23C 18/54 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR2009/051194

(21) Numéro de dépôt: **09769533.2**

(22) Date de dépôt: **23.06.2009**

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2009/156692 (30.12.2009 Gazette 2009/53)

(54) PROCÉDÉ DE DÉPÔT NON-ÉLECTROLYTIQUE

NICHT ELEKTROLYTISCHES BESCHICHTUNGSVERFAHREN

PROCESS FOR NON ELECTROLYTIC DEPOSITION

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **27.06.2008 FR 0854341**

(43) Date de publication de la demande:

30.03.2011 Bulletin 2011/13

(73) Titulaire: **Essilor International
(Compagnie Générale d'Optique)
94220 Charenton-le-Pont (FR)**

(72) Inventeurs:

- **DULUARD, Sandrine
94220 Charenton-le-Pont (FR)**
- **BIVER, Claudine
94220 Charenton-le-Pont (FR)**

(74) Mandataire: **Cabinet Plasseraud**

**66, rue de la Chaussée d'Antin
75440 Paris Cedex 09 (FR)**

(56) Documents cités:

**EP-A- 1 614 771 EP-A- 1 630 252
US-A- 4 590 117**

EP 2 300 635 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un nouveau procédé de dépôt non-électrolytique de composés, en particulier de composés électrochromes, sur un substrat solide non conducteur.

[0002] Les dispositifs électrochromes ont typiquement une structure comportant au moins cinq couches, à savoir deux couches extérieures transparentes, par exemple deux plaques de verre organique ou minéral, deux couches électroconductrices constituées par exemple d'un film d'oxyde d'indium dopé à l'étain (en anglais *indium-tin oxide*, ITO) déposé sur la face interne de chacune des couches extérieures, et d'un électrolyte disposé entre les deux couches électroconductrices. Le composé électrochrome peut être soit introduit dans l'électrolyte soit être déposé sur l'une ou l'autre ou les deux couches électroconductrices.

[0003] Le dépôt d'une fine couche d'au moins un composé électrochrome sur un substrat couvert d'une couche électroconductrice se fait par exemple par électrodéposition, c'est-à-dire en reliant la couche électroconductrice à une électrode et en immergeant ensuite l'objet à revêtir dans un bain contenant un précurseur du composé électrochrome à déposer. L'application d'une différence de potentiel entre l'électrode reliée à la couche conductrice et une contre-électrode en contact avec le bain contenant le précurseur du composé électrochrome provoque une réaction d'oxydoréduction (réduction ou oxydation) du précurseur du composé électrochrome au niveau de la surface de la couche conductrice et le dépôt du composé électrochrome formé au niveau de ladite surface.

[0004] L'appareillage pour la mise en oeuvre d'un tel procédé d'électrodéposition est relativement complexe et nécessite une adaptation de la géométrie des différents composants du dispositif d'électrodéposition à la taille de la pièce à revêtir. Un problème se pose en particulier pour les pièces de grande taille sur lesquelles il est difficile d'obtenir des dépôts homogènes. La résistance carrée relativement élevée des films ITO, d'au moins 60 ohm/carré sur un substrat plastique, se traduit en effet par une diminution de l'épaisseur du dépôt électrochrome lorsque la distance par rapport au point de raccordement de l'électrode augmente.

[0005] Le but de la présente invention a été de proposer un procédé de dépôt de composés électrochromes sur des supports revêtus de couches électroconductrices (appelées ci-après souvent couches conductrices) qui permettrait à la fois de s'affranchir des problèmes d'adaptation des dimensions du dispositif d'électrodéposition à la taille de l'objet à revêtir et de faciliter l'obtention de dépôts d'épaisseur régulière sur des étendues importantes. Le procédé mis au point par la Demanderesse permet de résoudre, avec des moyens simples et peu coûteux, l'un et l'autre de ces problèmes. Le principe de fonctionnement du procédé de la présente invention consiste essentiellement à remplacer les deux électrodes du dis-

positif d'électrodéposition par une quantité suffisante d'un agent redox déposé sur une zone limitée de la couche conductrice. Lorsque la couche conductrice, en contact avec l'agent redox, est ensuite mise en contact avec une solution d'un précurseur approprié d'un composé électrochrome à déposer, une réaction d'oxydoréduction indirecte a lieu, via la couche conductrice, entre l'agent redox déposé sur celle-ci et le précurseur dans la solution. Le précurseur en solution, venant en contact avec la surface de la couche conductrice est réduit ou oxydé et forme un composé insoluble qui se dépose à la surface de la couche conductrice. Lors de cette réaction d'oxydoréduction mettant en jeu l'agent redox (réducteur ou oxydant) et le précurseur dans la solution, l'échange d'électrons se fait indirectement via la couche électroconductrice.

[0006] Ce principe, bien qu'il ait été mis au point par la Demanderesse avec le but de préparer des dispositifs électrochromes, c'est-à-dire des dispositifs utilisant des substrats transparents, des couches conductrices transparentes et des composés électrochromes, est toutefois également applicable à des substrats non conducteurs et couches électroconductrices opaques et à des composés non-électrochromes. L'application du procédé de dépôt non-électrolytique décrit ci-après à la fabrication de dispositifs électrochromes ne constitue par conséquent qu'un mode de réalisation préféré du procédé de la présente invention.

[0007] La présente invention a par conséquent pour objet un procédé de dépôt non-électrolytique d'un composé, comprenant les étapes successives suivantes :

- (a) dépôt d'une couche électroconductrice sur un substrat solide non conducteur,
- (b) dépôt d'un agent réducteur ou d'un agent oxydant (= agent redox) sur une zone de ladite couche conductrice, ladite zone recouvrant seulement une partie de la surface de ladite couche conductrice,
- (c) mise en contact d'une solution d'un précurseur du composé à déposer à la fois avec l'agent redox et avec au moins une partie de la surface de la couche conductrice non couverte par l'agent redox, ledit précurseur étant choisi parmi ceux ayant un potentiel d'oxydoréduction supérieur ou inférieur à l'agent redox et formant, après réaction d'oxydoréduction, un composé insoluble dans la solution du précurseur du composé à déposer.

[0008] La Demanderesse a constaté qu'au cours de l'étape (c) il était nécessaire que chacun des trois agents intervenant dans la réaction d'oxydoréduction, à savoir, l'agent redox, la couche conductrice et la solution précurseur du composé à déposer, devait être en contact avec les deux autres. Ce triple contact assure en effet l'électroneutralité de la solution du précurseur. Ainsi, la réaction souhaitée (réduction ou oxydation du précurseur) ne se produisait pas

- lorsqu'on plongeait simplement un fil d'agent redox dans la solution de précurseur dans laquelle était immergé un substrat avec une couche électroconductrice (absence de contact entre agent redox et couche conductrice), ou
- lorsqu'on déposait une goutte isolée de la solution du précurseur sur une partie de la couche conductrice non couverte par l'agent redox (absence de contact entre la solution et l'agent redox).

[0009] Comme indiqué en introduction, le composé à déposer est de préférence un composé électrochrome. Par conséquent, le précurseur en solution est de préférence un composé qui, après réduction ou oxydation, forme un composé électrochrome insoluble dans ladite solution.

[0010] Parmi les composés électrochromes connus, on préfère en particulier ceux pour lesquels un des deux états de coloration est un état sensiblement incolore. On peut citer à titre d'exemples de tels composés électrochromes préférés, les hexacyanométallates tels que les hexacyanoferrates de fer, de vanadium, de ruthénium, de cadmium, de chrome, de palladium, de platine ou de platine, les arylviologènes et arylalkylviologènes, tels que le benzylviologène, et les (alkyle en C₇₋₁₀)-viologènes tels que l'heptylviologène.

[0011] Les (alkyle en C₁₋₆)-viologènes, malgré un comportement électrochrome intéressant, sont des composés hydrosolubles et ne conviennent par conséquent pas pour le procédé de la présente invention lorsque la solution contenant le précurseur du composé à déposer est une solution aqueuse, ce qui est généralement le cas.

[0012] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré du procédé de l'invention, le composé électrochrome est l'hexacyanoferrate de fer (Bleu de Prusse) de formule $M^+Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6$, où M^+ est un cation comme par exemple K^+ ou $1/3 Fe^{3+}$, qui est jaunâtre et hydrosoluble à l'état complètement oxydé ($Fe^{III}Cl_3$ et $K_3Fe^{III}(CN)_6$) et qui forme une couche de couleur bleue, insoluble dans l'eau lorsqu'il est à l'état de valence mixte ($M^+Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6$). Ce dernier état est obtenu par réduction des précurseurs présents dans la solution. La couche formée peut elle-même subir une réduction en $M'^+M^+Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$, où M' est un cation comme par exemple Li^+ ou K^+ , et devient alors incolore. Le Bleu de Prusse est donc électrochrome avec un état clair complètement incolore $M'^+M^+Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$ et un état coloré bleu $M^+Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6$.

[0013] Comme indiqué en introduction, le substrat non conducteur sur lequel est déposée la couche électroconductrice est de préférence un substrat transparent ou translucide. Il peut s'agir d'un substrat en verre minéral ou bien d'un substrat organique transparent, par exemple en poly(éthylène téréphtalate), polycarbonate, polyamide, polyimide, polysulfones, poly(méthacrylate de méthyle), copolymères d'éthylène téréphtalate et de carbonate, polyoléfines, notamment polynorbornènes, homopolymères et copolymères de diéthylèneglycol bis(allyl-

carbonate), homopolymères et copolymères (méth)acryliques, notamment les homopolymères et copolymères (méth)acryliques dérivés de bisphénol-A, homopolymères et copolymères thio(méth)acryliques, homopolymères et copolymères d'uréthane et de thiouréthane, homopolymères et copolymères époxyde et homopolymères et copolymères episulfide.

[0014] Le substrat peut en particulier être un matériau relativement flexible permettant le dépôt du composé électrochrome par impression rotative.

[0015] Lorsque le substrat est constitué d'un matériau transparent ou translucide, la couche électroconductrice déposée sur celui-ci est de préférence également constituée d'un matériau transparent ou translucide. On connaît dans la technique un certain nombre de matériaux conducteurs transparents organiques ou minéraux. Les matériaux minéraux les plus connus et les plus largement utilisés sont les oxydes conducteurs transparents connus sous l'abréviation TCO (de l'anglais *transparent conductive oxides*) parmi lesquels on peut citer les dérivés de l'oxyde d'étain, de l'oxyde d'indium et de l'oxyde de zinc. On peut citer en particulier l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO, *fluor tin oxide*), l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO, *indium tin oxide*), l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est particulièrement préféré.

[0016] Un matériau transparent électroconducteur organique intéressant est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Ce polymère bien connu pour sa transparence dans le domaine visible et sa conductivité électronique intrinsèque présente l'inconvénient d'être non fusible et non soluble dans la plupart des solvants organiques ce qui le rend difficile à utiliser et à appliquer sous forme de fines couches. Le PEDOT est par conséquent généralement commercialisé sous forme de dispersion aqueuse d'un mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène-sulfonate) (PSS). Dans un mode de réalisation de la présente invention, la couche électroconductrice est une couche organique contenant du PEDOT, de préférence en combinaison avec du PSS.

[0017] La couche électroconductrice transparente formée sur le substrat transparent a de préférence une épaisseur comprise entre 10 nm et 10 000 nm, en particulier entre 100 et 300 nm.

[0018] Après formation de la couche électroconductrice, de préférence sur la totalité ou la quasi-totalité d'une des faces du substrat non conducteur, on dépose sur une zone limitée de cette couche conductrice un agent redox. Cet agent redox est bien entendu différent du matériau formant la couche électroconductrice. Cette dernière remarque s'applique en particulier au cas du PEDOT qui est, surtout à l'état oxydé, un polymère conducteur transparent, et qui, à l'état réduit, peut jouer le rôle d'agent réducteur. Dans la présente invention, le PEDOT peut par conséquent jouer soit le rôle de couche conductrice soit le rôle d'agent réducteur, mais pas les deux à la fois.

[0019] L'agent redox, déposé à l'étape (b) sur la cou-

che électroconductrice, est de préférence un agent réducteur du précurseur du composé à déposer, autrement dit un composé ayant un potentiel d'oxydoréduction inférieur au potentiel d'oxydoréduction du couple précurseur/composé à déposer.

[0020] Dans un mode de réalisation préféré, l'agent réducteur est un métal à l'état métallique (nombre d'oxydation zéro) présentant un potentiel d'oxydoréduction inférieur à 0,7 V (=potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 / \text{M}^+\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$). Ce métal est choisi de préférence dans le groupe formé par Ni, Mo, Cu, Co, In, Fe, Zn, Si, Ag, Ti, Al, en particulier parmi Ni, Ag, Ti et Al, et plus préférentiellement parmi Ni, Ag et Al.

[0021] Dans un autre mode de réalisation, l'agent réducteur est une couche contenant du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), généralement associé à du PSS. L'avantage de l'utilisation d'un tel agent réducteur polymère réside dans la facilité d'application. La dispersion aqueuse PEDOT/PSS peut en effet être appliquée manuellement au pinceau ou par impression, alors que le dépôt d'une couche métallique nécessite généralement des techniques plus complexes telles que le dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition*, PVD) et en particulier l'évaporation sous vide (*Evaporative Deposition*).

[0022] L'étendue de la zone de la surface de la couche électroconductrice couverte par l'agent redox est relativement faible par rapport à celle de la surface de ladite couche. Elle représente de préférence moins de 10 %, en particulier moins de 5 % et idéalement moins de 2 % de l'étendue de la surface de la couche électroconductrice. Lorsque l'agent redox est du nickel, cette surface peut représenter moins de 0,5 %, voire même moins de 0,2 %.

[0023] La quantité d'agent redox à déposer dépend de l'épaisseur du dépôt que l'on souhaite obtenir. En effet, un agent réducteur métallique ou polymérique (PEDOT) fonctionne dans le présent procédé comme un « réservoir » d'électrons disponibles, via la couche conductrice, pour la réduction du précurseur à l'état oxydé en solution. Plus ce réservoir est important, plus le nombre de molécules de précurseur réduites qui se déposent finalement sous forme d'une couche solide à la surface de la couche conductrice est important.

[0024] La Demanderesse souhaite souligner la grande économie du procédé de la présente invention. En effet, la réduction ou l'oxydation du composé à déposer se fait de manière très localisée au niveau de l'interface couche conductrice-solution et non pas dans toute la solution. On n'observe par conséquent pratiquement pas de formation de dépôt sur les parois du récipient contenant la solution ni la formation d'un précipité dans la solution. Il est ainsi possible de préparer une solution contenant une grande quantité de précurseur du composé à déposer et d'utiliser ce bain pour un grand nombre d'échantillons à traiter. La quasi-totalité du précurseur subira une réaction d'oxydoréduction au niveau de la surface à traiter et se déposera sur cette surface. Cet aspect est particulière-

ment important lorsque le composé à déposer contient des métaux nobles qui pourront alors être utilisés pratiquement sans pertes dues à d'éventuels dépôts parasites sur les parois de l'appareillage.

[0025] La concentration du précurseur du composé à déposer dans la solution est généralement comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} M.

[0026] L'étape (c) est de préférence mise en oeuvre à température ambiante, c'est-à-dire à une température comprise entre 15 et 30 °C.

[0027] Comme expliqué en introduction, lorsque la couche conductrice est un oxyde conducteur transparent (TCO) ou du PEDOT, sa résistance carré relativement importante, de l'ordre de 60 ohm/carré sur un substrat plastique, peut s'avérer gênante lorsque l'étendue de la surface à couvrir augmente. Ce problème est assez facile à résoudre dans le cadre de la présente invention par une répartition appropriée du dépôt d'agent redox. Alors qu'il est difficile, dans le cadre d'un procédé d'électrodeposition, de modifier la forme et l'étendue des électrodes utilisées, il est au contraire très facile dans le procédé de dépôt non-électrolytique de la présente invention, de déposer l'agent redox aux endroits et en les quantités permettant l'obtention d'un dépôt régulier du composé électrochrome.

[0028] De manière générale, lorsque l'étendue de la surface à traiter est relativement faible et qu'il y a peu de risques de formation d'un dépôt irrégulier, l'agent redox est de préférence déposé au niveau des bords de la surface d'une couche conductrice, de manière particulièrement préférée sur tout le pourtour de la surface de la couche conductrice.

[0029] Pour des surfaces plus grandes, le dépôt de l'agent redox à l'étape (b) se fait de préférence, en plus, selon un motif régulier s'étendant sur toute la surface de la couche conductrice mais ne recouvrant qu'une partie de celle-ci. Autrement dit, le dépôt de l'agent redox a par exemple la forme d'un quadrillage régulier, d'un ensemble de lignes équidistantes, d'un ensemble de points répartis uniformément à la surface de la couche conductrice. Il n'est pas nécessaire que les différents dépôts soient en contact les uns avec les autres car chacune des zones recouvertes d'agent redox constitue un réservoir autonome de donneurs ou d'accepteurs d'électrons. Le dépôt d'un tel motif régulier d'agent redox peut se faire selon des techniques connues de photolithographie comprenant (a) la formation d'une couche photoréticulable, (b) l'irradiation des zones à réticuler, (c) l'élimination des zones non irradiées (non réticulées), (d) le dépôt de l'agent redox dans les zones non couvertes par le masque réticulé et (e) l'élimination du masque réticulé.

[0030] Outre la photolithographie, on peut également utiliser pour le dépôt de l'agent redox le dépôt par jet d'encre, l'évaporation sous vide, la sérigraphie ou le tamponnage.

[0031] Lorsque l'agent redox forme une couche qui est consommée par la réaction d'oxydoréduction, comme par exemple le nickel métallique qui est oxydé en ions

Ni^{2+} solubles dans la solution de précurseur, le motif régulier appliqué sur la couche conductrice est de préférence le plus fin possible afin de réduire le plus possible les perturbations esthétiques dues aux zones non couvertes après départ de l'agent redox.

[0032] La durée de la mise en contact de la solution contenant le précurseur du composé à déposer avec la surface de la couche conductrice, à l'étape (c), dépend de l'épaisseur du dépôt que l'on souhaite obtenir, de la nature du composé à déposer, de la conductivité de la couche conductrice, de la température, de la concentration de la solution etc. La Demanderesse a constaté notamment, de façon assez surprenante, que la vitesse de formation du dépôt solide à la surface de la couche conductrice dépendait de l'épaisseur du dépôt de nickel. Plus celui-ci était épais, plus la vitesse de dépôt était importante et plus on pouvait raccourcir le temps de mise en contact.

[0033] De manière générale, la durée de mise en contact du film conducteur avec la solution de précurseur est comprise entre quelques dizaines de secondes et une dizaine de minutes, par exemple entre 30 secondes et 8 minutes, de préférence entre 1 minute et 5 minutes.

[0034] La mise en contact de la surface de la couche conductrice avec la solution peut se faire de manière connue, par exemple par immersion, dépôt par centrifugation, pulvérisation, application au rouleau, enduction laminaire (*doctor blade*). Lorsque le substrat a une flexibilité suffisante, cette mise en contact se fait avantageusement par impression rotative (*roll to roll*). Comme indiqué ci-avant, il est nécessaire pour toutes ces techniques de veiller à ce que l'agent redox et la couche conductrice soient tous les deux en contact direct avec la solution de précurseur.

[0035] Un avantage du procédé de la présente invention par rapport à l'électrodéposition réside dans le fait qu'il n'est en principe pas nécessaire d'immerger le substrat portant la couche conductrice dans la solution contenant l'agent précurseur. Cet avantage est très important lorsque d'autres dépôts fragiles ont été réalisés au préalable sur ou sous le substrat (par exemple des dépôts de colles de report).

[0036] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de la présente invention, le procédé de dépôt non électrolytique comprend les étapes successives suivantes :

- (a) dépôt d'une couche électroconductrice transparente sur un substrat solide non conducteur transparent,
- (b) dépôt d'un agent réducteur métallique sur une zone de ladite couche conductrice transparente, ladite zone recouvrant seulement une partie de la surface de ladite couche conductrice, et
- (c) mise en contact d'une solution d'un précurseur oxydé d'hexacyanoferrate de métal à la fois avec l'agent réducteur et avec au moins une partie de la surface de la couche conductrice transparente, non

couverte par l'agent réducteur, pendant une durée suffisante pour former un dépôt solide visible d'hexacyanoferrate à la surface de la couche conductrice transparente.

[0037] Ce mode de réalisation préféré est illustré à l'aide de l'exemple 1 ci-dessous. L'exemple 2 concerne l'utilisation du PEDOT en tant qu'agent réducteur sur une couche d'ITO.

Exemples

Exemple 1

[0038] On dépose sur un substrat transparent en poly(diéthylène glycol bis(allyl carbonate)) (CR-39 de PPG Industries) de forme circulaire (diamètre 6,7 cm) une couche d'ITO d'une épaisseur d'environ 200 nm, puis on applique sur les bords de l'échantillon ainsi obtenu du nickel métallique par évaporation sous vide.

[0039] On immerge ensuite totalement l'objet (CR39-ITO-Ni) dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M de FeCl_3 et 10^{-2} M de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Au bout d'environ 3 minutes, on retire l'échantillon de la solution et l'on constate qu'un dépôt homogène de couleur bleue s'est formé. Le dépôt de nickel a disparu laissant une zone non colorée au niveau des bords.

[0040] Lorsqu'on reproduit le même essai mais en plongeant l'échantillon dans la solution progressivement, sur une durée de 4 minutes, on observe un gradient de coloration.

Exemple 2

[0041] On dépose sur un substrat transparent en poly(éthylène téréphtalate) (PET) un film conducteur transparent en ITO d'une épaisseur d'environ 200 nm. Sur le pourtour de ce film, on dépose manuellement une dispersion aqueuse PEDOT/PSS (Baytron®PH500 de HC Starck, Clevios®PH500) de manière à obtenir, après séchage, un film d'une épaisseur d'environ 150 nm. On plonge l'objet ainsi obtenu pendant trois minutes dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M de FeCl_3 et 10^{-2} M de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Au bout de ce temps, on retire l'échantillon de la solution. On observe une coloration bleue homogène. Le film de PEDOT/PSS qui, contrairement au dépôt métallique de nickel, persiste sur l'échantillon est également coloré en bleu.

Exemple 3

[0042] On reproduit le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant, comme substrat transparent, le PET au lieu du CR39. Au bout d'environ 3 minutes, on retire l'échantillon de la solution et l'on constate qu'un dépôt homogène de couleur bleue s'est formé.

Exemple 4

[0043] On reproduit le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant, comme agent redox, un dépôt de colle à base d'argent au lieu du dépôt de nickel métallique. Au bout d'environ 3 minutes, on retire l'échantillon de la solution et l'on constate qu'un dépôt homogène de couleur bleue s'est formé.

Exemple 5

[0044] On dépose sur un substrat transparent en PET une couche électroconductrice transparente en ITO d'une épaisseur d'environ 200 nm. Sur le pourtour de cette couche, on dépose par dépôt sous vide une couche métallique en aluminium. L'objet ainsi obtenu est plongé pendant environ trois minutes dans une solution aqueuse contenant 5.10^{-3} M de dibromure d'heptylviologène et 10^{-1} M de perchlorate de tétrabutylammonium. Au bout de ce temps, on retire l'échantillon de la solution. Un dépôt rose de dimère d'heptylviologène s'est formé sur la couche d'ITO/PET. Le dépôt métallique d'aluminium s'est dissout.

Revendications

1. Procédé de dépôt non-électrolytique d'un composé, comprenant les étapes successives suivantes :

- (a) dépôt d'une couche électroconductrice sur un substrat solide non conducteur,
- (b) dépôt d'un agent réducteur ou d'un agent oxydant (agent redox) sur une zone de ladite couche conductrice, ladite zone recouvrant seulement une partie de la surface de ladite couche conductrice,
- (c) mise en contact d'une solution d'un précurseur du composé à déposer à la fois avec l'agent redox et avec au moins une partie de la surface de la couche conductrice non couverte par l'agent redox, ledit précurseur étant choisi parmi ceux ayant un potentiel d'oxydoréduction supérieur ou inférieur à l'agent redox et formant, après réaction d'oxydoréduction, un composé insoluble dans la solution du précurseur du composé à déposer.

2. Procédé de dépôt non-électrolytique selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** le composé à déposer est un composé électrochrome.

3. Procédé de dépôt non-électrolytique selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** le substrat non conducteur et la couche électroconductrice déposée sur celui-ci sont tous les deux constitués indépendamment chacun d'un matériau transparent ou translucide.

4. Procédé de dépôt non-électrolytique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la couche électroconductrice est une couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), une couche d'oxyde de fluor dopé à l'étain (FTO) ou une couche contenant du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT).
5. Procédé de dépôt non-électrolytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** l'agent redox déposé à l'étape (b) est un agent réducteur du précurseur du composé à déposer.
6. Procédé de dépôt non-électrolytique selon la revendication 5, **caractérisé par le fait que** l'agent réducteur est choisi dans le groupe formé par Ni, Mo, Cu, Co, In, Fe, Zn, Si, Ag, Ti, Al, de préférence parmi Ni, Ag, Ti et Al, et en particulier parmi Ni, Ag et Al, tous ces métaux étant à l'état métallique.
7. Procédé de dépôt non-électrolytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait que** l'agent réducteur est un film contenant du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT).
8. Procédé de dépôt non-électrolytique selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, **caractérisé par le fait que** le composé électrochrome est choisi parmi les hexacyanométallates, les arylviologènes, les arylalkylviologènes et les (alkyle en C_{7-10})-viologènes.
9. Procédé de dépôt non-électrolytique selon la revendication 8, **caractérisé par le fait que** le composé électrochrome est l'hexacyanoferrate de fer (Bleu de Prusse).
10. Procédé de dépôt non-électrolytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** le dépôt de l'agent redox à l'étape (b) est réalisé au niveau des bords de la surface de la couche électroconductrice.
11. Procédé de dépôt non-électrolytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** le dépôt de l'agent redox à l'étape (b) se fait selon un motif régulier s'étendant sur toute la surface de la couche électroconductrice mais ne recouvrant qu'une partie de celle-ci.
12. Procédé de dépôt non-électrolytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la durée de mise en contact de la solution contenant le précurseur du composé à déposer avec l'agent redox et avec la surface de la couche conductrice, à l'étape (c), est comprise entre 30 secondes et 8 minutes, de préférence entre

1 minute et 5 minutes.

Patentansprüche

1. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung einer Verbindung, wobei es nacheinander die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Abscheiden einer elektrisch leitfähigen Schicht auf einem nichtleitenden feststofflichen Substrat,
- (b) Abscheiden eines Reduktionsmittels oder eines Oxidationsmittels (Redoxmittels) auf einem Bereich der leitfähigen Schicht, wobei der Bereich lediglich einen Abschnitt der Oberfläche der leitfähigen Schicht bedeckt,
- (c) Inkontaktbringen einer Lösung einer Vorstufe der abzuscheidenden Verbindung sowohl mit dem Redoxmittel als auch mit mindestens einem Abschnitt der Oberfläche der leitfähigen Schicht, welcher nicht von dem Redoxmittel bedeckt ist, wobei die Vorstufe aus denjenigen ausgewählt ist, die ein höheres oder ein niedrigeres Redoxpotential als das Redoxmittel haben, und sie nach einer Redoxreaktion eine Verbindung bildet, die in der Lösung der Vorstufe der abzuscheidenden Verbindung unlöslich ist.

2. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der abzuscheidenden Verbindung um eine elektrochrome Verbindung handelt.

3. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nichtleitende Substrat und die darauf abgeschiedene elektrisch leitfähige Schicht beide jeweils auf unabhängig Weise aus einem durchsichtigen oder durchscheinenden Werkstoff bestehen.

4. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der elektrisch leitfähigen Schicht um eine Indiumoxidschicht, die mit Zinn dotiert ist (ITO), um eine Fluoroxidschicht, die mit Zinn dotiert ist (FTO), oder um eine Schicht handelt, die 3,4-Polyethylendioxythiophen (PEDOT) enthält.

5. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach einem beliebigen der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Redoxmittel, welches in Schritt (b) abgeschieden wird, um ein Mittel zur Reduktion der Vorstufe der abzuscheidenden Verbindung handelt.

6. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung

nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel aus der Gruppe gewählt ist, welche aus Ni, Mo, Cu, Co, In, Fe, Zn, Si, Ag, Ti, Al gebildet ist, vorzugsweise aus Ni, Ag, Ti und Al, und insbesondere aus Ni, Ag und Al, wobei sämtliche dieser Metalle im metallischen Zustand vorliegen.

7. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Reduktionsmittel um eine Dünnschicht handelt, die 3,4-Polyethylendioxythiophen (PEDOT) enthält.

8. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach einem beliebigen der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrochrome Verbindung aus den Hexacyanometallaten, den Arylviologen, den Arylalkylviologen oder den (C₇₋₁₀-Alkyl)-Viologen ausgewählt ist.

9. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der elektrochromen Verbindung um Eisenhexacyanoferrat (Berliner Blau) handelt.

10. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach einem beliebigen der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abscheiden des Redoxmittels in Schritt (b) im Bereich der Ränder der Oberfläche der elektrisch leitfähigen Schicht erfolgt.

11. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach einem beliebigen der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abscheiden des Redoxmittels in Schritt (b) gemäß einem regelmäßigen Muster erfolgt, welches sich über die gesamte Oberfläche der elektrisch leitfähigen Schicht erstreckt, wobei es jedoch nur einen Abschnitt derselben bedeckt.

12. Verfahren zur nicht-elektrolytischen Abscheidung nach einem beliebigen der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dauer des Inkontaktbringens der Lösung, welche die Vorstufe der abzuscheidenden Verbindung enthält, mit dem Redoxmittel und mit der Oberfläche der leitfähigen Schicht, in Schritt (c), im Bereich von 30 Sekunden bis 8 Minuten, vorzugsweise von 1 Minute bis 5 Minuten, liegt.

Claims

1. Process for the non-electrolytic deposition of a compound, comprising the following successive steps:

(a) deposition of an electrically conductive layer

- onto a nonconductive solid substrate,
 (b) deposition of a reducing agent or an oxidizing agent (redox agent) onto an area of said conductive layer, said area covering only part of the surface of said conductive layer,
 (c) placing a solution of a precursor of the compound to be deposited in contact both the redox agent and with at least part of the surface of the conductive layer not covered by the redox agent, said precursor being chosen from those with a redox potential higher or lower than that of the redox agent and forming, after a redox reaction, an insoluble compound in the solution of the precursor of the compound to be deposited.
2. Non-electrolytic deposition process according to Claim 1, **characterized in that** the compound to be deposited is an electrochromic compound.
 3. Non-electrolytic deposition process according to Claim 1, **characterized in that** the nonconductive substrate and the electrically conductive layer deposited thereon are both formed, each independently, from a transparent or translucent material.
 4. Non-electrolytic deposition process according to one of the preceding claims, **characterized in that** the electrically conductive layer is a layer of tin-doped indium oxide (ITO), a layer of tin-doped fluorine oxide (FTO) or a layer containing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT).
 5. Non-electrolytic deposition process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the redox agent deposited in step (b) is a reducing agent for the precursor of the compound to be deposited.
 6. Non-electrolytic deposition process according to Claim 5, **characterized in that** the reducing agent is chosen from the group formed by Ni, Mo, Cu, Co, In, Fe, Zn, Si, Ag, Ti and Al, preferably from Ni, Ag, Ti and Al, and in particular from Ni, Ag and Al, all these metals being in the metallic state.
 7. Non-electrolytic deposition process according to any one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the reducing agent is a film containing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT).
 8. Non-electrolytic deposition process according to any one of Claims 2 to 7, **characterized in that** the electrochromic compound is chosen from hexacyanometallates, arylviologens, arylalkylviologens and (C₇₋₁₀ alkyl)viologens.
 9. Non-electrolytic deposition process according to Claim 8, **characterized in that** the electrochromic compound is iron hexacyanoferrate (Prussian blue).
 10. Non-electrolytic deposition process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the deposition of the redox agent in step (b) is performed at the edges of the surface of the electrically conductive layer.
 11. Non-electrolytic deposition process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the deposition of the redox agent in step (b) is performed according to a regular pattern extending over the entire surface of the electrically conductive layer, but covering only a part thereof.
 12. Non-electrolytic deposition process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the contact time of the solution containing the precursor of the compound to be deposited with the redox agent and with the surface of the conductive layer, in step (c), is between 30 seconds and 8 minutes and preferably between 1 minute and 5 minutes.