

(19)



(11)

EP 2 676 740 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
25.12.2013 Bulletin 2013/52

(51) Int Cl.:
B05D 1/18 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)
C25D 13/04 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)
C23C 18/54 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: 13172337.1

(22) Date de dépôt: 17.06.2013

(84) Etats contractants désignés:
AL 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 RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME

(30) Priorité: 19.06.2012 FR 1255738

(71) Demandeur: **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Mesnage, Alice**
91190 Gif sur Yvette (FR)
• **Deniau, Guy**
78690 Les Essarts-le-Roi (FR)
• **Mouanda, Brigitte**
78730 Saint Arnoult en Yvelines (FR)

(74) Mandataire: **Ilgart, Jean-Christophe et al**
BREVALEX
95 rue d'Amsterdam
75378 Paris Cedex 8 (FR)

(54) **Procédé de greffage covalent d'un film d'un polyarylène sur une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité**

(57) L'invention se rapporte à un procédé de greffage covalent d'un film d'un polyarylène sur une partie P1 d'une surface conductrice ou semi-conductrice qui comprend cette partie P1 et une partie P2, lequel procédé comprend l'immersion, pendant un temps t pré-déterminé, de la surface conductrice ou semi-conductrice dans une solution comprenant le sel d'aryldiazonium ou des précurseurs de ce sel dans un solvant organique ou hydro-organique, puis le retrait de la surface conductrice ou semi-conductrice de cette solution, et est caractérisé en ce que, pendant l'immersion de la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité dans ladite solution :
- la partie P2 de ladite surface est mise en contact physique avec un élément en un matériau conducteur qui

présente un potentiel standard d'oxydoréduction inférieur d'au moins 0,15 volt à celui présenté par cette surface ; et

- la solution contenant le sel d'aryldiazonium ou les précurseurs de ce sel est maintenue à au moins 20°C.

Applications : traitement de surfaces conductrices ou semi-conductrices pour leur conférer des propriétés particulières (résistance à la corrosion, à l'abrasion et/ou à l'usure, hydrophilie, hydrophobie, biocompatibilité, isolation électrique, semi-conductivité, etc) ou pour les revêtir d'un film d'un polyarylène propre à servir de primaire d'adhésion.

EP 2 676 740 A1

Description**DOMAINE TECHNIQUE**

- 5 [0001] L'invention se rapporte au domaine du revêtement de surfaces conductrices ou semi-conductrices de l'électricité par des films polymères.
- [0002] Elle se rapporte plus spécifiquement à un procédé permettant de greffer, de manière covalente, un film d'un polyarylène et, en particulier, d'un film d'un polyphénylène sur une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité, dénommée plus simplement « *surface conductrice ou semi-conductrice* » dans ce qui suit.
- 10 [0003] Le procédé selon l'invention, qui permet de greffer une grande diversité de films de polyarylènes sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices elles-mêmes très diverses, tant sur le plan de leur nature chimique, de leurs dimensions que de leur configuration, est susceptible de trouver des applications dans tous les domaines où l'on peut souhaiter doter une surface conductrice ou semi-conductrice ou une partie de cette surface de propriétés particulières comme, par exemple, des propriétés de résistance à la corrosion, de résistance à l'abrasion et/ou de résistance à l'usure, 15 des propriétés d'hydrophilie ou, au contraire, des propriétés d'hydrophobie, des propriétés barrière (par exemple, aux graisses ou à l'eau), des propriétés de biocompatibilité (par exemple, dans le cas où la surface conductrice ou semi-conductrice est celle d'un matériel médical ou chirurgical implantable du type endoprothèse vasculaire, guide d'anévrisme, stimulateur cardiaque, prothèse de hanche, implant dentaire ou analogue), des propriétés d'isolation électrique (dans le cas d'une surface conductrice ou semi-conductrice) ou de semi-conductivité (dans le cas d'une surface conductrice). 20
- [0004] Le procédé selon l'invention peut aussi être utilisé pour recouvrir une surface conductrice ou semi-conductrice ou une partie de cette surface d'un film de polyarylène propre à servir de primaire d'adhésion pour la fixation ultérieure, sur cette même surface, de molécules d'intérêt comme, par exemple, des substances biologiquement actives, ce qui, là également, rend ce procédé très utile pour la fabrication de matériaux médicaux ou chirurgicaux implantables.

25 ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

- [0005] Plusieurs types de procédé permettant de greffer de manière covalente un film d'un polyarylène, tel qu'un film d'un polyphénylène, sur une surface conductrice ou semi-conductrice ont été proposés à ce jour.
- 30 [0006] Il s'agit, en premier lieu, du greffage par réduction électrochimique d'un sel d'aryldiazonium (M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 5883-5884).
- [0007] Ce procédé consiste à réduire, par un courant cathodique, les cations diazonium du sel d'aryldiazonium, en solution dans un solvant, en radicaux aryle. Les radicaux aryle ainsi formés peuvent ensuite réagir, de manière covalente, avec la surface sur laquelle doit être réalisé le greffage et former une couche organique de groupes aryle sur cette 35 surface. Ces groupes aryles peuvent être substitués par un ou plusieurs groupes fonctionnels, par exemple du type nitro, si le groupe aryle du sel d'aryldiazonium que l'on utilise est lui-même substitué par ce ou ces groupes fonctionnels.
- [0008] Le greffage par réduction électrochimique d'un sel d'aryldiazonium présente un certain nombre d'avantages comme ceux :
- 40 - de pouvoir être appliqué aussi bien à des surfaces carbonées, des surfaces métalliques, des surfaces en semi-conducteurs que des surfaces en oxydes conducteurs ;
- de conduire à la formation de films organiques qui sont solidement greffés et dont l'épaisseur peut varier, selon les conditions opératoires utilisées, d'une monocouche de groupes aryle à plusieurs centaines de nanomètres ; et
- de pouvoir être mise en oeuvre aussi bien en solution aqueuse qu'en solution organique.
- 45 [0009] Toutefois, de par son caractère électrochimique, il présente l'inconvénient de requérir, pour chaque surface conductrice ou semi-conductrice que l'on souhaite revêtir d'un film de polyarylène, l'utilisation d'un potentiostat et de connectiques associées, ce qui rend la mise en oeuvre de ce type de greffage particulièrement compliquée dans le cas où l'on veut l'appliquer à un substrat qui présente une pluralité de surfaces conductrices ou semi-conductrices séparées les unes des autres par des surfaces isolantes comme c'est le cas, par exemple, d'un substrat structuré (ou « *patterned substrate* » en anglais).
- [0010] C'est la raison pour laquelle il a été ensuite proposé de réduire le sel d'aryldiazonium, non plus par voie électrochimique, mais par voie chimique (P. Abiman, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Journal of Physical Organic Chemistry* 2008, 21(6), 433-439 ; M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2008, 12(11), 1411-1419).
- [0011] Pour ce faire, un réducteur chimique du type acide hypophosphoreux (H_3PO_2), acide ascorbique, poudre de fer ou hydroquinone, est ajouté à la solution de sel d'aryldiazonium.
- [0012] Si le greffage par réduction chimique d'un sel d'aryldiazonium s'est avéré être une voie intéressante pour

fonctionnaliser une large gamme de métaux carbonés dont, notamment, des nanotubes de carbone (NTC) ainsi que des métaux tels que l'or, le platine et le nickel, il conduit toutefois à la formation de films organiques dont l'épaisseur est généralement inférieure à quelques dizaines de nanomètres et ne correspond parfois qu'à une bicouche de groupes aryle. De plus, toutes les combinaisons sel d'aryldiazonium/réducteur chimique ne sont pas possibles, ce qui limite l'éventail des fonctionnalités susceptibles d'être apportées à une surface par ce type de greffage.

5 [0013] Dernièrement, certaines équipes ont observé le greffage spontané de groupes aryle sur des surfaces carbonées (NTC notamment), certaines surfaces métalliques et certaines surfaces en semi-conducteurs (F. Barrière, A. J. Downard, Journal of Solid State Electrochemistry 2008, 12(10), 1231-1244).

10 [0014] Ainsi, la simple immersion de ces surfaces dans une solution d'un sel d'aryldiazonium remplace l'application d'un courant cathodique ou l'introduction d'un réducteur chimique dans cette solution.

15 [0015] Cependant, outre que les mécanismes de ce greffage spontané ne sont pas encore élucidés et varient probablement d'un type de surface à l'autre, il conduit généralement à la formation de films organiques dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètres. En outre, toutes les combinaisons sel d'aryldiazonium/surface ne semblent pas être possibles, ce qui, là encore, limite l'éventail des fonctionnalités susceptibles d'être apportées à une surface par ce type de greffage.

20 [0016] Compte tenu de ce qui précède, les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un procédé qui permette de greffer, de manière covalente, un film d'un polyarylène sur une surface conductrice ou semi-conductrice et qui soit exempt des différents inconvénients présentés par les procédés décrits ci-avant.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

25 [0017] Ce but et d'autres encore sont atteints par l'invention qui propose un procédé de greffage covalent d'un film d'un polyarylène sur une partie P1 d'une surface conductrice ou semi-conductrice qui comprend cette partie P1 et une partie P2, lequel procédé comprend l'immersion, pendant un temps t pré-déterminé, de la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité dans une solution comprenant le sel d'aryldiazonium ou des précurseurs de ce sel dans un solvant organique ou dans un solvant hydro-organique ne comprenant pas plus de 50% en volume d'eau, puis le retrait de la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité de cette solution, et est caractérisé en ce que, pendant l'immersion de la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité dans ladite solution :

- 30 - la partie P2 de la surface conductrice ou semi-conductrice est mise en contact physique avec un élément en un matériau conducteur de l'électricité - dénommé plus simplement « élément conducteur » dans ce qui suit - qui présente un potentiel standard d'oxydo-réduction inférieur d'au moins 0,15 volt au potentiel standard d'oxydo-réduction présenté par cette surface ; et
- 35 - la solution contenant le sel d'aryldiazonium ou les précurseurs de ce sel est maintenue à une température au moins égale à 20°C.

40 [0018] Ainsi, le procédé selon l'invention est basé, comme les procédés qui ont été proposés à ce jour pour greffer, de manière covalente, un film d'un polyarylène sur une surface conductrice ou semi-conductrice, sur la réduction d'un sel d'aryldiazonium en solution dans un solvant, mais diffère de ceux-ci en ce qu'on modifie le travail de sortie de la surface conductrice ou semi-conductrice par un contact ohmique, c'est-à-dire par un contact ayant une très faible résistance de contact, ce contact ohmique étant créé en mettant une partie de cette surface en contact physique avec un élément conducteur qui est plus réducteur qu'elle.

45 [0019] Ce contact ohmique permet de faciliter l'extraction des électrons de la surface conductrice ou semi-conductrice et leur transfert vers le sel d'aryldiazonium et, par voie de conséquence, la réduction de ce sel en radicaux aryle, lesquels peuvent alors se fixer sur la partie de la surface conductrice ou semi-conductrice qui n'est pas en contact avec l'élément conducteur.

50 [0020] Une pile est donc créée dans la solution contenant le sel d'aryldiazonium ou ses précurseurs, la surface conductrice ou semi-conductrice jouant alors le rôle de cathode tandis que l'élément conducteur joue le rôle d'anode.

[0021] Le procédé selon l'invention permet ainsi de s'affranchir de l'utilisation d'un potentiostat et des connectiques associées ainsi que de l'utilisation d'un réducteur chimique et, par là même, des différents inconvénients liés à ces utilisations.

[0022] Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par « greffage covalent », un greffage qui implique la formation de liaisons covalentes entre l'objet qui est greffé, à savoir le film de polyarylène, et l'objet sur lequel ce film est greffé, à savoir la partie P1 d'une surface conductrice ou semi-conductrice.

55 [0023] On entend par « surface conductrice ou semi-conductrice », une surface qui est constituée d'un matériau conducteur ou semi-conducteur de l'électricité et qui correspond à tout ou partie de la surface d'un substrat, ce substrat pouvant être soit constitué exclusivement de ce matériau conducteur ou semi-conducteur, soit de plusieurs matériaux différents mais ayant, dans ce cas, au moins une partie de sa surface qui est constituée dudit matériau conducteur ou

semi-conducteur.

[0024] Par ailleurs, on considère qu'il y a « *contact physique* » entre la surface conductrice ou semi-conductrice et l'élément conducteur lorsque cette surface et cet élément se touchent et forment ainsi une jonction.

[0025] Conformément à l'invention, la surface conductrice ou semi-conductrice peut notamment être constituée :

- 5 - de carbone, ce carbone pouvant être du carbone vitreux, du graphite, notamment du graphite pyrolytique, du graphène, un nanotube de carbone ou du carbone amorphe dopé ;
- d'un métal, ce métal pouvant être un métal noble comme l'or, le platine ou l'argent, ou un métal non-noble comme le cuivre, le plomb, l'étain, le nickel, le fer, le chrome, le zinc, le titane, l'aluminium, le palladium, le cadmium, le vanadium, le molybdène ou encore le tungstène ;
- 10 - d'un alliage métallique comme un alliage argent-or, argent-palladium, cuivre-nickel, molybdène-vanadium ou encore molybdène-tungstène ;
- d'un acier, pouvant être inoxydable ou non ;
- 15 - d'un oxyde conducteur comme l'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aluminium, le dioxyde d'étain, éventuellement dopé au fluor, ou l'oxyde d'indium-étain ; ou encore
- d'un matériau semi-conducteur inorganique comme le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium.

[0026] De manière similaire, l'élément conducteur peut notamment être constitué d'un métal, d'un alliage métallique, d'un acier ou d'un oxyde conducteur tels que précités.

[0027] Ainsi, le nombre de combinaisons surface conductrice ou semi-conductrice/élément conducteur est extrêmement élevé, la seule limitation dans le choix de l'élément conducteur étant imposée par le fait que, comme précédemment mentionné, il doit exister entre le potentiel standard d'oxydo-réduction (dénommé plus simplement « *potentiel redox* » dans ce qui suit) de la surface conductrice ou semi-conductrice et celui de l'élément conducteur une différence d'au moins 0,15 volt, le potentiel redox de la surface conductrice ou semi-conductrice étant le plus élevé des deux.

[0028] Avantageusement, la différence entre le potentiel redox de la surface conductrice ou semi-conductrice et le potentiel redox de l'élément conducteur va de 0,15 à 4 volts et, mieux encore, de 0,2 à 2,5 volts.

[0029] A cet égard, le lecteur est invité à se référer à des ouvrages de chimie de référence comme, par exemple, le « *CRC Handbook of Chemistry and Physics* », 92ème édition, 2011-2012, qui indiquent le potentiel redox d'un très grand nombre de matériaux.

[0030] Conformément à l'invention, le sel d'aryldiazonium, qui est choisi notamment en fonction de l'utilisation finale de la surface conductrice ou semi-conductrice et des éventuelles fonctionnalités que l'on souhaite apporter à cette surface par le greffage du film de polyarylène, peut être tout sel de formule $^+N_2\text{-Ar,X}^-$ dans laquelle :

- 35 - Ar représente un groupe aryle, ce groupe pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéroaromatiques condensés ou non, ce cycle ou l'un au moins de ces cycles pouvant être mono- ou polysubstitué, tandis que
- X^- représente un anion monovalent.

[0031] Le ou les substituants portés par le cycle aromatique ou l'un au moins des cycles aromatiques du groupe aryle peuvent être choisis parmi de très nombreux groupes chimiques parmi lesquels on peut notamment citer, à titre d'exemples, les groupes alkyle, halogénoalkyle du type chloro- ou fluoroalkyle, alcoxy, halogénoalcoxy, nitro, cyano, aldéhyde, hydroxyle, cétone, carbonyle, carboxyle, ester, éther, amine, amide, nitrile, sulfonique, etc, ainsi que parmi les atomes d'halogène.

[0032] De préférence, X est un anion inorganique tel qu'un ion halogénure comme un ion bromure (Br^-) iodure (I^-) ou chlorure (Cl^-), un ion tétrahalogénoborate comme un ion tétrafluoroborate (BF_4^-), un ion hydrogénosulfate (HSO_4^-), un ion dihydrogéno-phosphate (H_2PO_4^-), un ion nitrate (NO_3^-) ou encore un ion chlorate (ClO_3^-).

[0033] Toutefois, il peut également s'agir d'un anion organique comme un ion acéate (CH_3CO_2^-) ou un ion formiate (HCO_3^-).

[0034] A titre d'exemples de sel d'aryldiazonium susceptible d'être utilisé, on peut citer le tétrafluoroborate de phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyméthylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-chlorométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-diéthylaminophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-cyanophényldiazonium, le chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de 4-aminométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthoxyphényldiazonium, le térafluoroborate de 4-heptadécyfluoroctylphényldiazonium, le térafluoroborate de 4-acétamidophényldiazonium, le térafluoroborate de naphtyldiazonium et le térafluoroborate de 4-nitronaphtyldiazonium.

[0035] De manière particulièrement préférée, le groupe aryle du sel d'aryldiazonium est un groupe phényle, portant éventuellement un ou plusieurs substituants, en sorte que le film de polyarylène qui est greffé est un film d'un polyphé-

nylène. Ce film peut notamment être un film d'un poly(nitrophénylène) si le groupe aryle est substitué par un groupe nitro, un film d'un poly(heptadécyfluoroctylphénylène) si le groupe aryle est substitué par un heptadécyfluoroctyle, ou un film d'un poly(méthoxyphénylène) si le groupe phényle est substitué par un groupe méthoxy.

[0036] Comme précédemment mentionné, la solution dans laquelle est immergée la surface conductrice ou semi-conductrice peut comprendre :

- soit le sel d'aryldiazonium lui-même, auquel cas ce sel est, de préférence, présent dans cette solution en une concentration allant de 10^{-3} à 10^{-1} mol/L et, mieux encore, de 5.10^{-3} à 5.10^{-2} mol/L,
- soit des précurseurs du sel d'aryldiazonium, auquel cas le sel de diarylazonium est formé *in situ* par réaction entre ces précurseurs et ces précurseurs sont alors, de préférence, présents dans la solution en des quantités suffisantes pour que leur réaction puisse conduire à la présence dans la solution du sel d'aryldiazonium en une concentration allant de 10^{-3} à 10^{-1} mol/L et, mieux encore, de 5.10^{-3} à 5.10^{-2} mol/L.

[0037] Ainsi, par exemple, il est possible d'obtenir la formation en solution d'un sel d'aryldiazonium comme le chlorure de 4-carboxyphényldiazonium, par réaction d'une arylamine, en l'espèce l'acide 4-aminobenzoïque, avec du nitrite de sodium en milieu acide.

[0038] Conformément à l'invention, le solvant est, de préférence, de l'acétonitrile, les Inventeurs ayant, en effet, constaté qu'outre le fait que ce solvant est compatible avec un très grand nombre de sels d'aryldiazonium, le procédé selon l'invention est particulièrement performant lorsque le sel d'aryldiazonium est dissous dans de l'acétonitrile.

[0039] Toutefois, le solvant peut également être un autre solvant organique comme le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, les alcools tels que l'éthanol, ou encore un mélange d'eau et d'un solvant organique tel qu'un mélange eau/éthanol, dans un rapport volumique allant de 30:70 à 50:50, s'il est, bien entendu, possible de dissoudre le sel d'aryldiazonium dans un tel mélange.

[0040] Avantageusement, la solution est chauffée pendant toute la durée de l'immersion de la surface conductrice ou semi-conductrice dans cette solution à une température au moins égale à 30°C , allant de préférence de 50 à 70°C et idéalement égale ou sensiblement égale à 60°C , auquel cas l'immersion dure préférentiellement de 10 minutes à 2 heures, typiquement 1 heure ou de l'ordre d'1 heure.

[0041] De manière préférée, le procédé selon l'invention comprend de plus, avant l'immersion de la surface conductrice ou semi-conductrice dans la solution et/ou après le retrait de cette surface de ladite solution, un ou plusieurs rinçages de cette surface par un solvant organique du type éthanol, acétone, acétate d'éthyle, diméthylformamide ou un mélange de ceux-ci, ce ou ces rinçages étant éventuellement réalisés sous ultrasons.

[0042] D'autres caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention apparaîtront à la lecture du complément de description qui suit et qui se rapporte à des exemples de mise en oeuvre de ce procédé.

[0043] Bien entendu, ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DE LA FIGURE

[0044] La figure unique illustre le dispositif expérimental ayant été utilisé pour réaliser les exemples qui sont décrits ci-après.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE MISE EN OEUVRE PARTICULIERS

EXEMPLE 1 : Greffage de films de poly(nitrophénylène), de poly(heptadécyfluoroctylphénylène) et de poly(méthoxyphénylène) sur différentes surfaces conductrices ou semi-conductrices

[0045] Les expériences qui suivent ont été réalisées dans un bécher, dans des conditions normales de pression et en utilisant :

- comme substrats ayant une surface conductrice ou semi-conductrice : des lames de verre (5 x 20 mm) entièrement recouvertes d'une couche de chrome, puis d'une couche d'or (dites ci-après « lames d'or »), des lames de verre (5 x 20 mm) entièrement recouvertes d'une couche de chrome puis d'une couche de cuivre (dites ci-après « lames de cuivre »), des lames d'acier inoxydable (10 x 70 mm) et des lames de verre (10 x 70 mm) recouvertes sur une seule de leurs faces principales d'une couche d'oxyde d'indium-étain (dites ci-après « lames de verre/ITO ») ;
- comme éléments conducteurs ayant un potentiel redox inférieur à celui des surfaces conductrices ou semi-conductrices : des plaquettes de zinc, des plaquettes de zirconium, des plaquettes de chrome (les faces principales de ces plaquettes mesurant typiquement de 0,2 à 0,5 cm²) et des pinces crocodiles (acier plaqué nickel) ; et
- comme solutions de sel d'aryldiazonium : des solutions à $8,5.10^{-3}$ mol/L de tétrafluoroborate de 4-nitrophényldia-

zonium (NBDT), des solutions à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L de tétrafluoroborate de 4-heptadécyfluorooctylphényldiazonium (HDFOBDT, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$) et des solutions à $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L de tétrafluoroborate de 4-méthoxyphényldiazonium (MeBDT), le solvant étant soit de l'acétonitrile (ACN) soit un mélange eau/éthanol 50:50, v:v.

5 [0046] Préalablement à leur utilisation, les substrats et les éléments conducteurs ont été rincés à l'éthanol puis séchés avec un flux d'azote.

[0047] Par contre, les sels d'aryldiazonium et les solvants utilisés pour les dissoudre n'ont été soumis à aucune purification préalable, tout comme les solutions obtenues à l'issue de cette dissolution n'ont été soumises à aucun dégazage préalable.

10 [0048] Chaque substrat a été mis en contact avec un élément conducteur, puis l'ensemble a été posé au fond d'un bécher, préalablement rempli d'une solution d'un sel d'aryldiazonium, de manière à ce que le substrat repose au fond du bécher sur sa face principale opposée à celle située en contact avec l'élément conducteur et en veillant, dans le cas des lames de verre/ITO, à ce que la face principale de ces lames située en contact avec le fond du bécher soit la face principale non recouverte d'ITO.

15 [0049] Puis, chaque bâche a été placé sur une plaque chauffante réglée à 60°C - ce qui marque le début de la réaction de greffage - et recouvert d'une feuille d'aluminium pour limiter l'évaporation de la solution de sel d'aryldiazonium présente dans ce bâche. La solution du sel d'aryldiazonium a été maintenue à 60°C pendant toute la durée de la réaction de greffage.

20 [0050] Une illustration du dispositif expérimental ainsi utilisé est donnée sur la figure dans laquelle la référence 10 désigne le bâche, la référence 12 désigne la solution de sel d'aryldiazonium, la référence 14 désigne un substrat, la référence 16 désigne un élément conducteur, en l'espèce une plaque, la référence 18 désigne la plaque chauffante tandis que la référence 20 désigne la feuille d'aluminium faisant office de couvercle.

25 [0051] Après une durée de réaction de 10 minutes à 1 heure mais généralement d'1 heure, chaque substrat a été retiré du bâche, séparé de l'élément conducteur, puis rincé successivement à l'eau, à l'éthanol, à l'acétone et au diméthylformamide sous ultrasons (5 minutes) et séché avec un flux d'azote.

30 [0052] La face principale des substrats ayant été en contact avec l'élément conducteur (qui est, donc, la face principale des substrats opposée à celle ayant été en contact avec le fond du bâche) a été analysée :

- par spectrométrie infrarouge (IR) en s'intéressant à la bande à 1350 cm^{-1} (qui correspond à la bande la plus intense caractéristique des groupes nitro) pour les substrats ayant été plongés dans une solution de NBDT, à la bande à 1246 cm^{-1} (qui correspond à la bande la plus intense caractéristique des liaisons C-F) pour les substrats ayant été plongés dans une solution de HDFOBDT et à la bande à 1600 cm^{-1} (qui est la bande la plus intense caractéristique des liaisons C=C du cycle benzénique) pour les substrats ayant été plongés dans une solution de MeBDT ; et/ou
- par mesure d'angle de contact (AC) (dépôt d'une goutte d'eau ultrapure de $2 \mu\text{L}$ sur les substrats), sachant que les angles de contact des lames d'or et de cuivre vierges (c'est-à-dire avant greffage) étaient respectivement de 92° et 87° , ceux des lames d'acier inoxydable étaient de 55° tandis que ceux des lames de verre/ITO étaient de 81° ; et/ou
- par profilométrie pour déterminer l'épaisseur des films greffés.

40 [0053] Les résultats sont consignés dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Expérience	Substrat (cathode)	Élément conducteur (anode)	Sel d'aryldiazonium	Solvant	Analyses		
					IR (%)	AC (°)	Épaisseur (nm)
1	Lame d'or	Pince crocodile	NBDT	ACN	12,3	55	52
2	Lame d'or	Plaquette de Zn	NBDT	ACN	6		
3	Lame d'or	Plaquette de Zr	NBDT	ACN	2,53		
4	Lame d'or	Plaquette de Cr	NBDT	ACN	1,5		
5	Lame d'or	Plaquette de Zn	NBDT	EtOH/H ₂ O	0,8		

(suite)

5	Expérience	Substrat (cathode)	Élément conducteur (anode)	Sel d'aryldiazonium	Solvant	Analyses		
						IR (%)	AC (°)	Épaisseur (nm)
6	6	Lame d'or	Plaquette de Zn	HDFOBDT	ACN	20,8	115	415
10	7	Lame d'or	Plaquette de Zn	HDFOBDT	EtOH/H ₂ O	11,2		191
15	8	Lame d'or	Plaquette de Zn	MeBDT	ACN	4,5		140
20	9	Lame de cuivre	Plaquette de Zn	NBDT	ACN	12,5	62	54
25	10	Lame de cuivre	Plaquette de Zn	NBDT	EtOH/H ₂ O	0,2		
30	11	Lame de cuivre	Plaquette de Zn	HDFOBDT	ACN	24,6		
35	12	Lame d'acier inoxydable	Plaquette de Zr	NBDT	ACN	5,33		
40	13	Lame d'acier inoxydable	Plaquette de Zn	NBDT	ACN	9,8	52	76
45	14	Lame d'acier inoxydable	Plaquette de Zn	NBDT	EtOH/H ₂ O	1,3		
50	15	Lame d'acier inoxydable	Plaquette de Zn	HDFOBDT	ACN	13,7	115	270
55	16	Lame d'acier inoxydable	Plaquette de Zn	HDFOBDT	EtOH/H ₂ O	3,8		
60	17	Lame de verre/ITO	Pince crocodile	HDFOBDT	ACN	28,5	109	

[0054] Ce tableau montre que le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre pour greffer un film d'un polyarylène sur tout type de surface conductrice ou semi-conductrice : des surfaces en métaux nobles comme des surfaces en or, des surfaces en métaux non-nobles comme des surfaces en cuivre, des surfaces en alliages métalliques comme des surfaces en aciers inoxydables, ou encore des surfaces en oxydes conducteurs comme des surfaces en oxyde d'indium-étain, et en utilisant, comme élément conducteur, tout type de matériau : du zinc, du zirconium ou encore de l'acier plaqué nickel, pour autant qu'il existe une différence de potentiel standard entre la surface conductrice ou semi-conductrice et ce matériau au moins égale à 0,15 volt.

[0055] Ce tableau montre également que le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre pour greffer un film d'un polyarylène à partir de tout type de sel d'aryldiazonium : des sels hydrophiles comme le NBDT, des sels hydrophobes comme le HDFOBDT, des sels porteurs d'un groupe chimique attracteur comme le NBDT ou le HDFOBDT, ou encore des sels porteurs d'un groupe chimique donneur comme le MeBDT.

[0056] Il montre aussi que le procédé selon l'invention donne accès à une grande diversité de combinaisons de paramètres opératoires. Il est très performant, notamment lorsque le sel d'aryldiazonium est dissous dans de l'acétonitrile. Toutefois, il peut également très bien fonctionner avec des solvants hydro-organiques tels qu'un mélange eau/éthanol 50:50, v:v, ce qui permet de se rapprocher des conditions opératoires utilisées dans les procédés dits de chimie verte.

[0057] En outre, le tableau I montre que le procédé selon l'invention conduit à la formation de films de polyarylènes dont l'épaisseur va de plusieurs dizaines de nanomètres (expériences 1, 9 et 13) à plusieurs centaines de nanomètres

(expériences 6 et 15) selon les paramètres opératoires utilisés.

[0058] En ce qui concerne l'adhésion des films de polyarylènes vis-à-vis sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices de l'électricité sur lesquelles ils se sont formés, le fait que ces films aient résisté aux traitements aux solvants et ultra-sons auxquels ont été soumis les substrats après avoir été retirés des bêchers dans lesquels ont eu lieu les réactions de greffage est déjà une preuve en soi de la qualité de cette adhésion.

[0059] De plus, dans le cas particulier du greffage du film de poly(heptadécyfluoroctylphénylène) sur la lame de verre/ITO (expérience 17 du tableau I), il a été constaté que la valeur de l'angle de contact de ce film telle qu'indiquée dans le tableau I ci-avant était conservée après immersion dudit film pendant 30 jours dans une solution à 0,1 mol/L de soude.

10 EXEMPLE 2 : Influence de la température de la solution de sel d'aryldiazonium sur le greffage

[0060] Afin de vérifier l'influence de la température de la solution de sel d'aryldiazonium sur le greffage, une expérience complémentaire a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour l'expérience 1 rapportée dans le tableau I ci-avant, à ceci près que la solution de sel de NBDT a été maintenue à température ambiante pendant toute la durée de la réaction de greffage et non à 60°C.

[0061] A l'issue de cette expérience, la face du substrat ayant été en contact avec l'élément conducteur a été analysée par spectrométrie infrarouge, laquelle a mis en évidence une intensité de la bande IR à 1350 cm⁻¹ de 0,58%, soit une intensité plus de 20 fois plus faible que celle obtenue pour l'expérience 1 (12,3%).

[0062] Le chauffage de la solution de sel d'aryldiazonium pendant la réaction de greffage apparaît donc constituer un paramètre essentiel au bon déroulement de cette réaction.

25 EXEMPLE 3 : Influence, sur le greffage, de la mise en contact de la surface conductrice ou semi-conductrice avec un élément présentant un potentiel redox inférieur à celui de cette surface

[0063] Afin de vérifier l'influence, sur le greffage, de la mise en contact de la surface conductrice ou semi-conductrice avec un élément présentant un potentiel redox inférieur à celui de cette surface, une série d'expériences complémentaires, ci-après dénommées 1bis, 9bis, 12bis, 13bis et 17bis, a été réalisée en utilisant les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour les expériences 1, 9, 12, 13 et 17 rapportées dans le tableau I ci-avant, à ceci près que les surfaces conductrices ou semi-conductrices de l'électricité des substrats ont été plongées dans les solutions de sel d'aryldiazonium sans avoir été préalablement mises en contact avec un élément conducteur.

[0064] A l'issue de ces expériences, la face des substrats opposée à celle ayant été en contact avec le fond du bêcher a été analysée par spectrométrie infrarouge et par mesure d'angle de contact.

[0065] Les résultats sont consignés dans le tableau II ci-après dans lequel ils sont comparés avec ceux obtenus pour les expériences 1, 9, 12, 13 et 17.

Tableau II

Expériences	Analyses	
	IR (%)	AC (°)
1	12,3	55
1bis	0,26	95
9	12,5	62
9bis	0	85
12	5,33	--
12bis	0,13	83
13	9,8	52
13bis	0	83
17	28,5	109
17bis	--	54

[0066] Ce tableau montre que l'existence d'un contact entre la surface conductrice ou semi-conductrice du substrat sur laquelle on souhaite greffer le film de polyarylène avec un élément conducteur présentant un potentiel redox inférieur à celui de cette surface est également un paramètre essentiel au bon déroulement de la réaction de greffage.

[0067] A titre de comparaison supplémentaire, l'absence, dans la solution de sel d'aryldiazonium, de tout élément conducteur a conduit à des substrats caractérisés, dans le cas de l'utilisation d'un sel de NBDT, à une intensité de bande à 1350 cm^{-1} de 0,2%, ce qui traduit une absence de greffage ou, à tout le moins, un greffage négligeable.

5 **REFERENCES CITEES**

[0068]

- [1] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 5883-5884
- [2] P. Abiman, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Journal of Physical Organic Chemistry* 2008, 21(6), 433-439
- [3] M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2008, 12(11), 1411-1419
- [4] F. Barrière, A. J. Downard, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2008, 12(10), 1231-1244
- [5] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92ème édition, 2011-2012

15

Revendications

1. Procédé de greffage covalent d'un film d'un polyarylène sur une partie P1 d'une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité comprenant cette partie P1 et une partie P2, lequel procédé comprend l'immersion, pendant un temps t pré-déterminé, de la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité dans une solution comprenant le sel d'aryldiazonium ou des précurseurs de ce sel dans un solvant organique ou dans un solvant hydro-organique ne comprenant pas plus de 50% en volume d'eau, puis le retrait de la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité de cette solution, et est **caractérisé en ce que**, pendant l'immersion de la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité dans ladite solution :
 - la partie P2 de la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité est mise en contact physique avec un élément en un matériau conducteur de l'électricité qui présente un potentiel standard d'oxydo-réduction inférieur d'au moins 0,15 volt au potentiel standard d'oxydo-réduction présenté par cette surface ; et
 - la solution contenant le sel d'aryldiazonium ou les précurseurs de ce sel est maintenue à une température au moins égale à 20°C.
2. Procédé de greffage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité est constituée de carbone, d'un métal, d'un alliage métallique, d'un acier, d'un oxyde conducteur ou d'un matériau semi-conducteur inorganique.
3. Procédé de greffage selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'élément en un matériau conducteur de l'électricité est constitué d'un métal, d'un alliage métallique, d'un acier ou d'un oxyde conducteur de l'électricité.
4. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la différence entre le potentiel standard d'oxydo-réduction de la surface conductrice ou semi-conductrice et le potentiel standard d'oxydo-réduction de l'élément conducteur va de 0,15 à 4 volts et, de préférence, de 0,2 à 2,5 volts.
5. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le sel d'aryldiazonium répond à la formule $^+N_2-Ar-X^-$ dans laquelle Ar représente un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéro-aromatiques, ce cycle ou l'un au moins de ces cycles pouvant être mono- ou polysubstitué, tandis que X^- représente un anion monovalent.
6. Procédé de greffage selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le groupe aryle du sel d'aryldiazonium est un groupe phényle, éventuellement mono- ou polysubstitué.
7. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le sel d'aryldiazonium est présent dans la solution en une concentration allant de 10^{-3} à 10^{-1} mol/L et, de préférence, de 5.10^{-3} à 5.10^{-2} mol/L.
8. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le solvant est de l'acétonitrile.
9. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la solution est chauffée

pendant tout le temps t à une température au moins égale à 30°C.

- 5
- 10
11. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la solution est chauffée pendant tout le temps t à une température allant de 50 à 70°C.
12. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le temps t va de 10 minutes à 2 heures.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

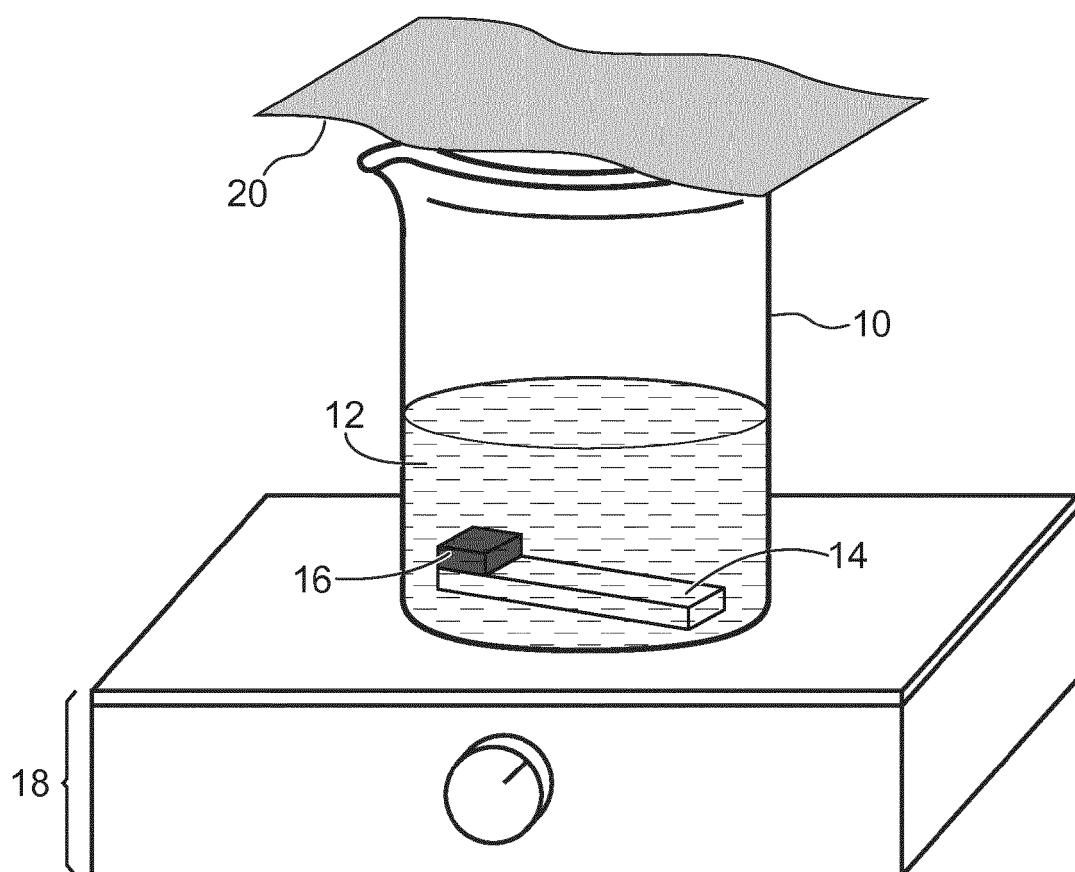


FIGURE UNIQUE



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 13 17 2337

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
Y,D	<p>FRÉDÉRIC BARRIÈRE ET AL: "Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods", 14 mars 2008 (2008-03-14), JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY ; CURRENT RESEARCH AND DEVELOPMENT IN SCIENCE AND TECHNOLOGY, SPRINGER, BERLIN, DE, PAGE(S) 1231 - 1244, XP019593274, ISSN: 1433-0768</p> <p>* page 1233, colonne de gauche, ligne 1 - ligne 32 *</p> <p>* page 1234; figure 3 *</p> <p>-----</p>	1-12	<p>INV.</p> <p>B05D1/18</p> <p>B05D7/14</p> <p>C23C18/16</p> <p>C23C18/54</p> <p>C25D13/04</p>
Y	<p>David Kunzes: "Electroless plating: fundamentals and applications - Chapter 19 chemical deposition of metallic films from aqueous solutions"</p> <p>In: "Electroless plating: fundamentals and applications - Chapter 19 chemical deposition of metallic films from aqueous solutions", 1 janvier 1990 (1990-01-01), Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, New York, USA, XP055055659, ISBN: 978-0-93-656907-9</p> <p>pages 511-514,</p> <p>* page 515, alinéa contact plating - page 516, ligne 11 *</p> <p>-----</p>	1-12	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)</p> <p>B05D</p> <p>C23C</p> <p>C25D</p>
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
1	<p>Lieu de la recherche</p> <p>La Haye</p>	<p>Date d'achèvement de la recherche</p> <p>11 octobre 2013</p>	Examinateur
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : arrière-plan technologique</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **M. DELAMAR ; R. HITMI ; J. PINSON ; J. M. SAVÉANT.** *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, 5883-5884 **[0006] [0068]**
- **P. ABIMAN ; G. G. WILDGOOSE ; R. G. COMPTON.** *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2008, vol. 21 (6), 433-439 **[0010] [0068]**
- **M. PANDURANGAPPA ; T. RAMAKRISHNAPPA.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, vol. 12 (11), 1411-1419 **[0010] [0068]**
- **F. BARRIÈRE ; A. J. DOWNARD.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, vol. 12 (10), 1231-1244 **[0013] [0068]**
- CRC Handbook of Chemistry and Physics **[0029]**
- CRC Handbook of Chemistry and Physics. 2011 **[0068]**