



(11) **EP 2 580 373 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
08.07.2015 Bulletin 2015/28

(51) Int Cl.:
C23C 18/16 ^(2006.01) **C23C 18/12** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **11726908.4**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2011/051205

(22) Date de dépôt: **26.05.2011**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2011/154637 (15.12.2011 Gazette 2011/50)

(54) **PROCÉDÉ DE PRÉPARATION À BASSE TEMPÉRATURE DE REVÊTEMENTS
MÉSOSTRUCTURÉS ÉLECTROCONDUCTEURS**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MESOSTRUKTURIERTEN ELEKTRISCH LEITENDEN
BESCHICHTUNG BEI TIEFEN TEMPERATUREN

PROCEDURE FOR PREPARING A MESOSTRUCTURED ELECTRICALLY CONDUCTIVE COATING
AT LOW TEMPERATURE

(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**

(30) Priorité: **09.06.2010 FR 1054532**

(43) Date de publication de la demande:
17.04.2013 Bulletin 2013/16

(73) Titulaires:
• **Essilor International
(Compagnie Générale d'Optique)
94220 Charenton-le-Pont (FR)**
• **Centre National de la Recherche Scientifique
(CNRS)
75016 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **BIVER, Claudine
F-94220 Charenton-le-Pont (FR)**
• **DULUARD, Sandrine
F-94220 Charenton-le-Pont (FR)**

- **CORDE, Joëlle
F-91128 Palaiseau Cedex (FR)**
- **BOILOT, Jean-Pierre
F-91128 Palaiseau Cedex (FR)**
- **GACOIN, Thierry
F-91128 Palaiseau Cedex (FR)**
- **PERRUCHAS, Sandrine
F-91128 Palaiseau Cedex (FR)**

(74) Mandataire: **Cabinet Plasseraud
52, rue de la Victoire
75440 Paris Cedex 09 (FR)**

(56) Documents cités:
WO-A1-03/087002

- **E.D. MARTINEZ, M.G. BELLINO, G.J.A.A. SOLER-
ILLIA: "Patterned Production of Silver-
Mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films
Using Lithography-Assisted Metal Reduction",
ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol.
1, no. 4, 13 mars 2009 (2009-03-13), pages
746-749, XP009144960, cité dans la demande**

EP 2 580 373 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 la fabrication d'un revêtement comprenant une ou plusieurs structures électroconductrices constituées de nanoparticules métalliques. Les nanoparticules métalliques sont créées par photoréduction catalysée par un matériau photocatalytique, de préférence de l'oxyde de titane. Cette fabrication ne comprend aucune étape de chauffage à une température supérieure à environ 250 °C, ce qui permet de réaliser ce revêtement sur des substrats plastiques.

[0002] La photoréduction d'ions métalliques à la surface d'un matériau photocatalytique est une technique connue de l'art antérieur. Elle repose sur le principe suivant : Un matériau photocatalytique est un semi-conducteur. Lorsqu'il est soumis à un rayonnement lumineux dont la longueur d'onde correspond au moins à l'énergie qui sépare sa bande de valence de sa bande de conduction, il absorbe cette énergie et une paire électron-trou est créée. Le photoélectron est alors disponible pour réduire une espèce chimique présente à la surface du catalyseur. Les photocatalyseurs sont généralement des oxydes ou sulfures métalliques à larges bandes interdites. L'activation du catalyseur se fait généralement avec un rayonnement dont la longueur d'onde correspond à l'ultraviolet.

[0003] La formation de structures conductrices extrêmement fines constituées de nanoparticules métalliques peut être ainsi réalisée *in situ* par la photoréduction d'ions métalliques dans le cadre de procédés de photolithographie. De telles structures présentent un très grand intérêt dans des domaines qui nécessitent une localisation spatiale très précise, tels que la microfluidique, les nanocircuits électroniques, les répartiteurs optiques, les puces à ADN et les laboratoires sur puces, les capteurs chimiques et biologiques...

[0004] La préparation de revêtements comprenant des nanoparticules métalliques obtenues par photocatalyse a déjà été décrite dans la littérature, en particulier dans la publication d'Eduardo D. Martinez, Martin G. Bellino et Galo J. A. A. Soller-Illia, intitulée « Patterned Production of Silver-Mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films Using Lithography-Assisted Metal Reduction » (ACS Appl. Mater. Interfaces, 2009, 1 (4), pp 746-749, publié sur internet le 13 mars 2009).

[0005] Cette publication décrit en particulier la fabrication de revêtements bicouches SiO₂/TiO₂ mésoporeux, qui sont imprégnés de nitrate d'argent, puis irradiés par des UV à travers un masque lithographique.

[0006] L'obtention de ce revêtement mésoporeux passe nécessairement par une étape de calcination à 350 °C pendant 2 heures des couches déposées. Cette calcination est effectuée en particulier pour les raisons suivantes :

- Elle permet tout d'abord de calciner l'agent structurant (agent tensioactif utilisé pour former les mésopores) ainsi que d'autres espèces organiques résiduelles éventuellement présentes, utilisés dans le procédé dépôt par voie sol-gel,
- Elle permet d'obtenir une couche d'oxyde de titane mésoporeuse principalement amorphe mais présentant une fraction mineure de sites de Ti^{IV} ayant un environnement de type anatase dont il a été montré qu'ils étaient indispensables aux propriétés photocatalytiques du TiO₂ (voir par exemple la demande de brevet WO 03/087002).

[0007] L'inconvénient de ce procédé, proposé par Martinez *et al.*, réside principalement dans le fait que, à cause de cette étape de calcination à haute température, il ne peut être mis en oeuvre que sur des substrats résistants à de telles températures. En particulier, il est impossible de réaliser un tel procédé sur un substrat en polymère organique.

[0008] La présente invention est basée sur la découverte assez surprenante que l'étape de calcination des dépôts, mise en oeuvre par Martinez *et al.*, semble être superflue et qu'un procédé similaire dépourvu de toute étape de traitement thermique à haute température, donne des résultats de conductivité des structures créées qui sont équivalents, voire supérieurs à ceux obtenus avec un procédé prévoyant la calcination des composants organiques.

[0009] La Demanderesse a découvert en particulier qu'il était suffisant de soumettre les revêtements mésostructurés, après leur dépôt par voie sol-gel, à une simple étape de maturation à température modérément élevée (inférieure ou égale à 250 °C), ayant pour but la consolidation desdits revêtements.

[0010] Grâce à l'omission de l'étape de calcination, il devient ainsi possible de créer à la surface de supports polymériques, en particulier de supports polymériques transparents et/ou souples, des structures conductrices de très petite taille pouvant être utilisées par exemple en tant qu'électrodes structurées.

[0011] La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un revêtement mésostructuré comportant des structures électroconductrices formées de nanoparticules métalliques constituées d'un métal choisi dans le groupe constitué de Ag, Au, Pd et Pt, de préférence Ag, comprenant les étapes consistant :

- a) à déposer par voie sol-gel, sur un substrat, une première couche d'un matériau, mésostructuré par un agent structurant, à base de silice et d'un matériau photocatalytique ;
- b) à déposer par voie sol-gel sur la première couche, déposée lors de l'étape a), une seconde couche d'un matériau, mésostructuré par un agent structurant, à base de silice, ladite seconde couche étant exempte de matériau photocatalytique ;
- c) à consolider les première et deuxième couches, en les soumettant ensemble à un traitement de maturation à

une température comprise entre 50 °C et 250 °C, pendant une durée comprise entre 10 minutes et 200 heures ;
 d) à mettre en contact le revêtement consolidé obtenu à l'étape c) avec une solution contenant des ions métalliques choisis dans le groupe constitué des ions d'argent, d'or, de palladium et de platine, de préférence d'argent, et à l'irradier avec un rayonnement permettant l'activation du matériau photocatalytique, pendant une durée suffisante pour atteindre le seuil de percolation au-delà duquel des nanoparticules métalliques obtenues par réduction photocatalysée des ions métalliques, forment ensemble une structure électroconductrice, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il ne comprend aucun traitement thermique à une température supérieure à 250 °C.

[0012] La présente invention a également pour objet un revêtement mésostructuré comportant des structures électroconductrices formées de nanoparticules métalliques, susceptible d'être obtenu par un tel procédé.

[0013] Enfin, la présente invention a également pour objet l'utilisation de ce revêtement mésostructuré en tant qu'électrode, en tant que revêtement antistatique ou, grâce à ses propriétés réfléchissantes, en tant que revêtement thermique isolant.

[0014] La présente invention concerne donc un procédé de fabrication d'un revêtement mésostructuré comportant des structures électroconductrices formées de nanoparticules métalliques. Le métal est choisi dans le groupe constitué de Ag, Au, Pd et Pt. De façon préférée, lesdites nanoparticules métalliques sont des nanoparticules d'argent.

[0015] Le procédé selon l'invention comprend une étape a) consistant à former par voie sol-gel, sur un substrat, une première couche d'un matériau mésostructuré par un agent structurant. Ce matériau est à base de silice et d'un matériau photocatalytique, autrement dit la silice et le matériau photocatalytique représentent, ensemble, au moins 30 % en poids, de préférence au moins 50% dudit matériau, le restant étant formé par l'agent structurant et d'éventuelles impuretés introduites par le procédé sol-gel.

[0016] Les procédés sol-gel sont des procédés, bien connus de l'homme du métier, qui permettent de former un réseau solide tridimensionnel amorphe par hydrolyse et condensation de précurseurs en solution.

[0017] La première couche de matériau mésostructuré, formé à l'étape a) du procédé, contient de la silice, un matériau photocatalytique et un agent structurant organique.

[0018] De préférence, la silice représente entre 5 % et 45 % en poids du matériau mésostructuré.

[0019] L'agent structurant représente de préférence entre 5 % et 60 % en poids du matériau mésostructuré. L'utilisation de tels agents structurants pour la formation de matériaux mésostructurés ou mésoporeux est connue. Cet agent structurant a pour rôle de former dans ce matériau des mésopores. Le terme « mésopores » désigne des pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm (nanomètres). Les matériaux mésoporeux sont obtenus par élimination de l'agent structurant, par exemple par calcination. Tant que l'agent structurant n'a pas été éliminé, les mésopores sont donc occupés par celui-ci, et le matériau est dit « mésostructuré », c'est-à-dire qu'il présente des mésopores remplis d'agent structurant. L'agent structurant peut être un polymère ou un tensioactif.

[0020] De préférence, l'agent structurant est choisi parmi les agents tensioactifs non-ioniques.

[0021] On utilise avantageusement des copolymères à blocs, de préférence les copolymères blocs à base d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

[0022] Des exemples d'agent structurants non ioniques préférés dans la présente invention sont les poloxamères, commercialisés sous le nom de Pluronic®.

[0023] On peut également utiliser des agents tensioactifs cationiques, par exemple agents tensioactifs à groupement ammonium quaternaire.

[0024] Le matériau photocatalytique est de préférence un oxyde métallique. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde de bismuth et l'oxyde de vanadium, ou un mélange de ceux-ci. De manière particulièrement préférée, le matériau photocatalytique est l'oxyde de titane TiO₂.

[0025] De préférence, le rapport massique du matériau photocatalytique à la silice dans la première couche est compris entre 0,05 et 2,7.

[0026] Lorsque le matériau photocatalytique est l'oxyde de titane, le rapport atomique Ti/Si est de préférence compris entre 0,05 et 2, en particulier entre 0,5 et 1,5, et de façon plus préférée entre 0,8 et 1,2.

[0027] Le matériau photocatalytique selon l'invention est sous la forme physique qui lui est nécessaire pour qu'il ait effectivement des propriétés photocatalytiques. Par exemple, le TiO₂ doit être au moins partiellement cristallisé, de préférence sous forme anatase.

[0028] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le matériau photocatalytique est présent dans la première couche sous forme de particules dans une matrice de silice, par exemple des nanoparticules de diamètre compris entre 0,5 et 300 nm, notamment entre 1 et 80 nm. Ces nanoparticules peuvent être elles-mêmes constituées de grains ou cristallites élémentaires plus petites. Ces particules peuvent également être agglomérées ou agrégées les unes aux autres.

[0029] L'étape a) du procédé selon l'invention peut comprendre les sous-étapes suivantes :

- i) préparation d'un sol contenant au moins un précurseur de silice, de préférence un tétra-alcoxysilane, tel que le tétraéthoxysilane, dissous dans un solvant organo-aqueux contenant un catalyseur d'hydrolyse acide ou basique ainsi que l'agent structurant ;
- ii) ajout dans ce sol du matériau photocatalytique, de préférence sous forme de nanoparticules ;
- iii) application de la suspension obtenue sur un substrat.

[0030] Typiquement, le solvant organo-aqueux est un mélange alcool/eau, l'alcool étant typiquement du méthanol ou de l'éthanol.

[0031] L'application du sol sur le substrat peut se faire selon les techniques connues de l'homme du métier, par exemple par centrifugation (en anglais *spin coating*), par trempage-tirage (en anglais *dip-coating*) ou par enduction laminaire (en anglais *roll coating*).

[0032] Selon la présente invention, le substrat peut être constitué de n'importe quel matériau solide approprié. Dans la perspective de l'utilisation des structures électroconductrices formées en tant qu'électrodes, le substrat est de préférence un substrat non conducteur. Il peut s'agir par exemple de substrats traditionnels en verre, en Pyrex®, en silice etc. De préférence toutefois, le substrat est un polymère organique. On peut citer à titre d'exemples de polymères organiques appropriés le poly(éthylène téréphtalate), le polycarbonate, les polyamides, les polyimides, les polysulfones, le poly(méthacrylate de méthyle), les copolymères d'éthylène téréphtalate et de carbonate, les polyoléfinés, notamment les polynorbornènes, les homopolymères et copolymères de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate), les homopolymères et copolymères (méth)acryliques, notamment les homopolymères et copolymères (méth)acryliques dérivés de bisphénol A, les homopolymères et copolymères thio(méth)acryliques, les homopolymères et copolymères d'uréthane et de thiouréthane, les homopolymères et copolymères époxyde et les homopolymères et copolymères épisulfide, du coton sous forme de matériau massif, de film ou de fil.

[0033] En effet, le procédé selon l'invention présente l'avantage de ne comprendre aucun traitement thermique à une température supérieure à 250 °C. Ainsi, ce procédé est particulièrement recommandé pour être utilisé sur un support polymérique qui ne résiste pas à une exposition prolongée à des températures supérieures à 250 °C. Dans la perspective d'une application dans le domaine de l'optique ou des vitrages, on utilisera en particulier un support polymérique transparent.

[0034] L'étape b) du procédé selon l'invention consiste à déposer par voie sol-gel sur la première couche, déposée lors de l'étape a), une seconde couche d'un matériau mésostructuré par un agent structurant, à base de silice, ladite seconde couche étant exempte de matériau photocatalytique. Le premier revêtement n'est avantageusement soumis à aucun chauffage intermédiaire entre l'étape a) et l'étape b). En effet, comme il sera démontré ci-après à l'aide d'un exemple comparatif, la Demanderesse a constaté que la conductivité des structures métalliques formées était significativement moins bonne lorsque la première couche était soumise à un traitement thermique avant le dépôt de la deuxième couche. Toutefois, le premier revêtement peut avantageusement être soumis à un traitement de maturation avant le dépôt de la deuxième couche, ledit traitement de maturation consistant à garder la première couche sous atmosphère humide, à température ambiante, pendant une durée comprise entre 15 minutes et 2 heures. L'humidité relative (HR) de cette atmosphère est de préférence comprise entre 60 et 80 %.

[0035] Selon un mode de réalisation, le dépôt de cette seconde couche est fait de la même manière que le dépôt de la première couche, la seule différence étant l'absence du matériau photocatalytique. En particulier, le précurseur de silice (tétra-alcoxysilane), le catalyseur, le solvant et l'agent structurant peuvent être les mêmes que ceux utilisés pour la première couche. Le procédé sol-gel peut également être mis en oeuvre de la même manière. Cependant, ceci n'est pas indispensable.

[0036] L'étape b) du procédé selon l'invention peut comprendre les sous-étapes consistant :

- i) à préparer un sol contenant au moins un précurseur de silice, de préférence un tétra-alcoxysilane, tel que le tétraéthoxysilane, dissous dans un solvant organo-aqueux contenant un catalyseur d'hydrolyse acide ou basique ainsi que l'agent structurant ;
- ii) à appliquer ce sol sur la première couche, formée lors de l'étape a).

[0037] L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à consolider la première et deuxième couches en les soumettant ensemble à un traitement de maturation. Ce traitement de maturation consiste à exposer le substrat et les deux couches à une température comprise entre 50 °C et 250 °C, pendant une durée comprise entre 10 minutes et 200 heures.

[0038] De façon préférée, le traitement est effectué à une température comprise entre 70 °C et 140 °C, de façon plus préférée entre 80 °C et 125 °C, et de façon encore plus préférée entre 100 °C et 120 °C. La durée de ce traitement est comprise entre 10 minutes et 200 heures, de préférence entre 2 et 36 heures, de façon plus préférée entre 8 et 24 heures, et de façon encore plus préférée entre 10 et 16 heures. La durée de cette étape de maturation est avantageusement d'autant plus courte que la température du traitement thermique est élevée. De manière particulièrement préférée, les conditions suivantes peuvent être appliquées : une durée comprise entre 11 et 13 heures à une température comprise

entre 100 °C et 120 °C.

[0039] Le traitement de consolidation de l'étape c) peut être réalisé selon les techniques adaptées, connues de l'homme du métier, par exemple dans un four, à l'air libre...

[0040] La température de ce traitement effectué lors de cette étape c) étant inférieure ou égale à 250 °C, l'agent mésostructurant présent dans les pores des matériaux déposés n'est pas éliminé.

[0041] Enfin, l'étape d) du procédé selon l'invention consiste à mettre en contact le revêtement consolidé, obtenu à l'étape c), avec une solution contenant des ions métalliques, le métal étant choisi dans le groupe constitué de Ag, Au, Pd et Pt, de préférence Ag, et à l'irradier avec un rayonnement capable d'activer le matériau photocatalytique, pendant une durée suffisante pour atteindre le seuil de percolation au-delà duquel des nanoparticules métalliques obtenues par réduction photocatalysée des ions métalliques, forment ensemble une structure électroconductrice.

[0042] La solution contenant des ions métalliques peut être choisie parmi une solution saline telle par exemple à base de nitrate, de chlorure, d'acétate, de tétrafluoroborate.

[0043] De préférence, il s'agit :

- d'une solution de nitrate d'argent (pour Ag), ou
- d'une solution de chlorure d'or (HAuCl_4) (pour Au), ou.
- d'une solution de chlorure de palladium (PdCl_2) (pour Pd), ou
- d'une solution de chlorure de platine (H_2PtCl_6) (pour Pt).

[0044] Le solvant peut être un mélange eau/isopropanol.

[0045] Selon un mode préféré de réalisation de la présente invention, le revêtement obtenu à l'étape c) est immergé dans la solution contenant les ions métalliques. Toutefois, la mise en contact de la solution avec le revêtement peut aussi être réalisée par pulvérisation, dépôt par centrifugation (*spin coating*), par jet de matière, type jet d'encre, ou par enduction.

[0046] Le rayonnement activateur du matériau photocatalytique est de préférence un rayonnement UV, de préférence un rayonnement UV proche. Par « rayonnement UV », on entend généralement un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 10 et 400 nm, et par « rayonnement UV proche », un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 400 nm. En particulier, lorsque le matériau photocatalytique est du TiO_2 , l'irradiation peut typiquement être effectuée avec une lampe UV commerciale.

[0047] Selon un premier mode de réalisation du procédé de la présente invention, le revêtement formé par la superposition de la première et de la deuxième couche, consolidées conjointement, est mis en contact avec la solution d'ions métalliques, en particulier par immersion, pendant que l'irradiation est effectuée. De cette manière, on assure un apport constant en ions métalliques.

[0048] Selon un second mode de réalisation de la présente invention, le revêtement est d'abord imprégné avec la solution d'ions métalliques, puis il est rincé et/ou séché, et ensuite irradié, autrement dit le revêtement n'est pas en contact avec la solution d'ions métallique pendant l'irradiation. Ce mode de réalisation présente l'avantage d'être plus facile à réaliser car l'irradiation peut avoir lieu distinctement dans le temps et dans l'espace de la mise en contact avec le revêtement. Cependant, il est nécessaire que suffisamment d'ions métalliques soient introduits dans le revêtement, préalablement à l'étape d'irradiation, pour que le seuil de percolation puisse être atteint.

[0049] De préférence, l'irradiation effectuée à l'étape d), a lieu à l'aide d'une source de rayonnement émettant dans le domaine de longueur d'onde considéré, en particulier dans l'UV. Il peut s'agir par exemple d'une lampe à vapeur de mercure, d'un laser ou d'une diode. L'irradiation peut se faire à travers un masque, de préférence un masque de photolithographie, de façon à inscrire un motif conducteur sur le substrat.

[0050] Comme expliqué en introduction, le procédé selon la présente invention est caractérisé par le fait qu'il ne comprend aucun traitement thermique à une température supérieure à 250 °C, de façon préférée à 200 °C, de façon encore plus préférée à 140 °C.

[0051] Les procédés décrits dans l'art antérieur comprennent nécessairement une étape dans laquelle le revêtement subit un traitement thermique à haute température, c'est-à-dire supérieure à 250 °C, ce traitement thermique étant désigné par exemple par les termes « recuit », « calcination », ou « traitement thermique ».

[0052] La Demanderesse a constaté que, de façon tout à fait surprenante, une telle étape de traitement à plus de 250 °C n'était pas nécessaire à la fabrication de revêtements mésostructurés comportant des structures électroconductrices formées de particules métalliques.

[0053] Comme il sera démontré ci-après à l'aide d'exemples comparatifs, l'omission des étapes de recuit ou de calcination à haute température conduit même à une amélioration significative et tout à fait inattendue de la conductivité des structures électroconductrices formées.

[0054] Ainsi, le procédé selon l'invention permet de fabriquer des revêtements mésostructurés avec des structures électroconductrices ayant une conductivité supérieure à 20 S/cm. De telles conductivités « élevées » avaient déjà été obtenues par Martinez *et al.* sur des matériaux mésoporeux, c'est-à-dire des matériaux dont l'agent structurant avait

été éliminé par calcination, mais jamais sur des matériaux mésostructurés contenant encore l'agent structurant organique.

[0055] Le procédé selon la présente invention permet de réaliser des revêtements comportant des structures électroconductrices formées de nanoparticules métalliques choisis parmi les ions de Ag, Au, Pd et Pt, de préférence Ag.

[0056] Par « électroconductrice », on entend un matériau capable de conduire le courant électrique, par opposition à un semi-conducteur ou un isolant. Les structures électroconductrices qui sont comprises dans le revêtement selon l'invention ont une conductivité supérieure à 20 S/cm, de préférence supérieure à 70 S/cm, et de façon encore plus préférée supérieure à 90 S/cm, la conductivité étant mesurée selon la méthode de Van der Pauw.

[0057] La conductivité peut en effet être mesurée par 2 méthodes différentes :

La première méthode permet une mesure rapide et donc de faire un suivi de la conductivité en fonction du temps d'irradiation et donc de la quantité de nanoparticules métalliques, notamment d'argent, formée sur un même film. Cette mesure est faite par un appareil de mesure de résistivité de surface de la marque Microworld, selon la méthode à quatre pointes (ou méthode de Van der Pauw). La surface du revêtement est mise en contact manuellement avec une « tête 4 pointes ». Les 4 pointes sont séparées chacune d'un millimètre. La valeur donnée est une moyenne de 10 mesures faites à 10 endroits différents sur le revêtement. Cette mesure est faite à travers la première couche qui est isolante. (http://www.microworldgroup.com/products/productInfo_fr.a.spx?produit=329).

[0058] La deuxième méthode consiste à positionner deux plots de laque d'argent sur le revêtement, séparés d'un centimètre l'un de l'autre, et à mesurer la résistivité du revêtement à l'aide d'un ohmmètre entre ces 2 points. La valeur donnée est obtenue à partir d'une seule mesure. La laque d'argent pénètre dans le revêtement poreux pour venir en contact avec la couche conductrice. Cette mesure ne peut être faite qu'après la fin de l'irradiation et ne permet par conséquent pas le suivi en temps réel.

[0059] L'épaisseur des différentes couches constituant le revêtement selon la présente invention dépend des paramètres de dépôt de ces couches lors de l'étape a) et de l'étape b) du procédé selon la présente invention, ainsi que du traitement de consolidation de l'étape c) du procédé selon la présente invention.

[0060] De préférence, la première couche de matériau mésostructuré du revêtement selon l'invention a une épaisseur, après consolidation, comprise entre 200 et 2000 nm, de façon plus préférée entre 400 et 800 nm.

[0061] De préférence, la deuxième couche de matériau mésostructuré du revêtement selon la présente invention a une épaisseur, après consolidation, comprise entre 50 et 1000 nm, de façon plus préférée entre 100 et 300 nm.

[0062] En conséquence, l'épaisseur totale du revêtement mésostructuré, après consolidation, selon la présente invention est comprise de préférence entre 250 et 3000 nm, de façon plus préférée entre 500 et 1100 nm,

[0063] Ce revêtement répond à un vrai besoin. En effet, grâce à l'utilisation de masques de photolithographie, les structures électroconductrices qu'ils contiennent sont extrêmement fines et peuvent être positionnées avec une très grande précision.

[0064] En effet, le procédé selon l'invention présente l'avantage de ne comprendre aucun traitement thermique à une température supérieure à 250 °C. Ainsi, ce procédé est particulièrement recommandé pour être utilisé sur un support polymérique qui présente des propriétés diverses, en particulier sur un support polymérique transparent et/ou souple.

[0065] C'est pourquoi le revêtement selon la présente invention convient particulièrement bien à une utilisation en tant qu'électrode.

EXEMPLES

1. Préparation d'un revêtement selon l'invention (revêtement A) :

[0066]

- Préparation d'une solution 1, mise à chauffer pendant une heure à 60 °C, avec dispositif de reflux, et constituée de :

- 11 mL de TEOS (tétraéthoxysilane)
- 11 mL d'éthanol
- 4,5 mL de HCl à pH=1,25

- On dissout 1,47 g de Pluronic® PE6800 (agent structurant) dans 20 mL d'éthanol (en agitant sous de l'eau chaude), puis on ajoute 10 mL de solution 1. On filtre cette solution 2 avec un filtre NYLON 450 nm.

- On prélève 4 mL de la solution 2 auxquels on ajoute 0,857 mL de TiO₂ Millennium S5-300A (C_m = 231 g/L). Après agitation, le tout est déposé par *spin-coating* sur un substrat de verre (2000 tr/min pendant une minute). La première couche est ainsi déposée.

- Le film est gardé sous atmosphère humide (HR = 65 % imposée avec une solution saturée en acétate de magnésium)

pendant 30 minutes.

- On redépose la solution 2 seule sur la première couche par *spin-coating* dans les mêmes conditions que ci-dessus et le film est à nouveau gardé pendant 30 minutes sous atmosphère humide (HR = 65 %).
- Le film subit alors un traitement thermique de 12 heures à 110 °C.

2. Exemples comparatifs :

[0067] Trois revêtements comparatifs B, C et D ont été préparés selon le protocole décrit pour le revêtement A, à ceci près que :

- Le revêtement B a été soumis à deux recuits à 110°C Une fois que la première couche est déposée, elle est d'abord traitée thermiquement à 110 °C pendant 12 heures avant de recevoir la deuxième couche, l'ensemble des deux couches étant ensuite soumis à un recuit de 12 heures à 110 °C. Dans ce cas les deux couches sont mésostructurées, c'est-à-dire elles contiennent encore l'agent structurant.
- Le revêtement C a été soumis à un recuit à 450°C : Les deux couches ont été déposées successivement et ont été calcinées conjointement à 450 °C. Dans ce cas, ces deux couches sont mésoporeuses, c'est-à-dire que les pores de la structure sont vides, l'agent structurant ayant été éliminé par calcination.
- Le revêtement D a été soumis à deux recuits à 450°C : Une fois que la première couche est déposée, elle est d'abord calcinée à 450 °C avant de recevoir la deuxième couche, l'ensemble des deux couches étant ensuite soumis à une calcination à 450 °C. Dans ce cas, la calcination se traduisant par la décomposition de l'agent structurant, les deux couches sont mésoporeuses, comme dans le revêtement C.

3. Résultats :

[0068] Les résultats sont montrés à la figure 1. Les graphes A, B, C et D représentent l'évolution respective de la conductivité des revêtements A, B, C et D (mesurée par la méthode à quatre pointes), en fonction du temps d'irradiation (lampe UV à 312 nm) en présence d'une solution de AgNO₃ à 0,05 M dans un mélange 50:50 d'eau et d'isopropanol.

[0069] On constate qu'une conductivité maximum est obtenue pour un temps d'irradiation d'environ 20 à 30 minutes. Il s'agit du temps nécessaire pour atteindre le seuil de percolation.

[0070] Le tableau ci-dessous reprend les valeurs maximales des conductivités obtenues pour chaque revêtement :

	A (invention)	B (comparatif)	C (comparatif)	D (comparatif)
	1 recuit à 110 °C	2 recuits à 110 °C	1 recuit à 450 °C	2 recuits à 450 °C
Conductivité maximale mesurée par la méthode n°1 (à quatre pointes)	100 S/cm	6 S/cm	67 S/cm	8,7 S/cm
Conductivité mesurée par la méthode n°2 (plots en laque d'argent)	264 S/cm	32 S/cm	119 S/cm	67 S/cm

[0071] Lorsqu'on compare les revêtements A et B, on constate que le fait de ne pas réaliser de recuit entre le dépôt de la première et celui de la deuxième couche permet d'obtenir un revêtement avec une conductivité considérablement plus élevée.

[0072] En outre, lorsqu'on compare les revêtements A et C, on constate également que, de façon tout à fait surprenante, le fait que le recuit soit effectué à seulement 110 °C permet d'obtenir un revêtement mésostructuré présentant une conductivité équivalente, voire supérieure à celle d'un revêtement mésoporeux obtenu après un recuit à 450 °C.

Revendications

1. Procédé de fabrication de revêtements mésostructurés comportant des structures électroconductrices formées de nanoparticules métalliques constituées d'un métal choisi dans le groupe constitué de Ag, Au, Pd et Pt, de préférence Ag, comprenant les étapes consistant :

a) à déposer par voie sol-gel, sur un substrat, une première couche d'un matériau, mésostructuré par un agent

structurant, à base de silice et d'un matériau photocatalytique ;

b) à déposer par voie sol-gel sur la première couche, déposée lors de l'étape a), une seconde couche d'un matériau, mésostructuré par un agent structurant, à base de silice, ladite seconde couche étant exempte de matériau photocatalytique ;

c) à consolider les première et deuxième couches, en les soumettant ensemble à un traitement de maturation à une température comprise entre 50 °C et 250 °C, pendant une durée comprise entre 10 minutes et 200 heures ;

d) à mettre en contact le revêtement consolidé obtenu à l'étape c) avec une solution contenant des ions métalliques choisis dans le groupe constitué des ions d'argent, d'or, de palladium et de platine, de préférence d'argent, et à l'irradier avec un rayonnement permettant l'activation du matériau photocatalytique, pendant une durée suffisante pour atteindre le seuil de percolation au-delà duquel des nanoparticules métalliques obtenues par réduction photocatalysée des ions métalliques, forment ensemble une structure électroconductrice, ledit procédé étant **caractérisé par le fait qu'il** ne comprend aucun traitement thermique à une température supérieure à 250 °C.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau photocatalytique est un oxyde métallique, de préférence choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde de bismuth et l'oxyde de vanadium, ou un mélange de ceux-ci.

3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'agent structurant est choisi parmi les agents tensioactifs non-ioniques, de préférence parmi les copolymères à blocs, en particulier les copolymères à blocs à base d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le matériau photocatalytique est l'oxyde de titane et que le rapport atomique Ti/Si, dans le matériau mésostructuré de la première couche, est compris entre 0,05 et 2, de préférence entre 0,5 et 1,5, de façon plus préférée entre 0,8 et 1,2.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat est un polymère organique, de préférence un polymère organique choisi dans le groupe constitué du poly(éthylène téréphtalate), du polycarbonate, des polyamides, des polyimides, des polysulfones, du poly(méthacrylate de méthyle), des copolymères d'éthylène téréphtalate et de carbonate, des polyoléfines, notamment des polynorbornènes, des homopolymères et copolymères de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate), des homopolymères et copolymères (méth)acryliques, notamment des homopolymères et copolymères (méth)acryliques dérivés de bisphénol A, des homopolymères et copolymères thio(méth)acryliques, des homopolymères et copolymères d'uréthane et de thiouréthane, des homopolymères et copolymères époxyde et des homopolymères et copolymères episulfide, du coton sous forme de matériau massif, de film ou de fil.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'irradiation, effectuée à l'étape d), a lieu à travers un masque, de préférence un masque de photolithographie.

7. Revêtement mésostructuré comportant des structures électroconductrices formées de nanoparticules métalliques, susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

8. Revêtement mésostructuré selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** les structures électroconductrices ont une conductivité supérieure à 20 S/cm, de préférence supérieure à 70 S/cm, et de façon encore plus préférée supérieure à 90 S/cm, la conductivité étant mesurée selon la méthode de Van der Pauw.

9. Revêtement mésostructuré selon l'une ou l'autre des revendications 7 ou 8, **caractérisé par le fait que** la première couche de matériau mésostructuré a une épaisseur comprise entre 200 et 2000 nm, de préférence entre 400 et 800 nm.

10. Revêtement mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, **caractérisé par le fait que** la deuxième couche de matériau mésostructuré a une épaisseur comprise entre 50 et 1000 nm, de préférence entre 100 et 300 nm.

11. Utilisation d'un revêtement mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, en tant qu'électrode.

12. Utilisation d'un revêtement mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, en tant que revêtement antistatique.

13. Utilisation d'un revêtement mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, en tant que revêtement thermo-isolant.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mesostrukturierten Beschichtungen mit elektrisch leitfähigen Strukturen aus metallischen Nanopartikeln aus einem Metall aus der Gruppe bestehend aus Ag, Au, Pd und Pt, vorzugsweise Ag, das folgende Schritte umfasst:

a) Sol-Gel-Abscheidung einer ersten Schicht aus einem durch einen Strukturbildner mesostrukturierten Material auf Basis von Siliciumdioxid und einem photokatalytischen Material auf einem Substrat;
 b) Sol-Gel-Abscheidung einer zweiten Schicht aus einem durch einen Strukturbildner mesostrukturierten Material auf Basis von Siliciumdioxid auf der in Schritt a) abgeschiedenen Schicht, wobei die zweite Schicht frei von photokatalytischem Material ist;
 c) Konsolidieren der ersten und zweiten Schicht, indem man sie zusammen einer Reifungsbehandlung bei einer Temperatur zwischen 50°C und 250°C über einen Zeitraum zwischen 10 Minuten und 200 Stunden unterwirft;
 d) Inberührungbringen der in Schritt c) erhaltenen konsolidierten Beschichtung mit einer Lösung, die Metallionen aus der Gruppe bestehend aus Silber-, Gold-, Palladium- und Platinionen, vorzugsweise Silberionen, enthält, und Bestrahlen mit einer Strahlung, die die Aktivierung des photokatalytischen Materials erlaubt, über einen zum Erreichen der Perkolationsgrenze, oberhalb der durch photokatalysierte Reduktion der Metallionen erhaltene metallische Nanopartikel zusammen eine elektrisch leitfähige Struktur bilden, ausreichenden Zeitraum, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet ist, dass** es keine Wärmebehandlung bei einer Temperatur über 250°C umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem photokatalytischen Material um ein Metalloxid, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Titanoxid, Zinkoxid, Wismutoxid und Vanadiumoxid, oder eine Mischung davon handelt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Strukturbildner aus nichtionischen Tensiden, vorzugsweise aus Blockcopolymeren, insbesondere Blockcopolymeren auf Basis von Ethylenoxid und Propylenoxid, ausgewählt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem photokatalytischen Material um Titanoxid handelt und das Ti/Si-Atomverhältnis in dem mesostrukturierten Material der ersten Schicht zwischen 0,05 und 2, vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,5 und weiter bevorzugt zwischen 0,8 und 1,2 liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Substrat um ein organisches Polymer, vorzugsweise ein organisches Polymer aus der Gruppe bestehend aus Poly(ethylen-terephthalat), Polycarbonat, Polyamiden, Polyimiden, Polysulfonen, Poly(methylmethacrylat), Copolymeren von Ethylenterephthalat und Carbonat, Polyolefinen, insbesondere Polynorbornenen, Homopolymeren und Copolymeren von Diethylenglykolbis(allylcarbonat), (Meth)acryl-Homopolymeren und -Copolymeren, insbesondere (Meth)acryl-Homopolymeren und -Copolymeren, die sich von Bisphenol A ableiten, Thio(meth)acryl-Homopolymeren und -Copolymeren, Urethan- und Thiourethan-Homopolymeren und -Copolymeren, Epoxid-Homopolymeren und -Copolymeren und Episulfid-Homopolymeren und -Copolymeren, Baumwolle in Form von massivem Material, Folie oder Faden, handelt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Schritt d) durchgeführte Bestrahlung durch eine Maske, vorzugsweise eine Photolithographie-Maske, erfolgt.

7. Mesostrukturierte Beschichtung mit elektrisch leitfähigen Strukturen aus metallischen Nanopartikeln, die durch das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche erhältlich ist.

8. Mesostrukturierte Beschichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähigen Strukturen eine Leitfähigkeit über 20 S/cm, vorzugsweise über 70 S/cm und noch weiter bevorzugt über 90 S/cm aufweisen, wobei die Leitfähigkeit nach der Van-der-Pauw-Methode gemessen wird.

9. Mesostrukturierte Beschichtung nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Schicht aus

mesostrukturiertem Material eine Dicke zwischen 200 und 2000 nm und vorzugsweise zwischen 400 und 800 nm aufweist.

10. Mesostrukturierte Beschichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Schicht aus mesostrukturiertem Material eine Dicke zwischen 50 und 1000 nm und vorzugsweise zwischen 100 und 300 nm aufweist.
11. Verwendung einer mesostrukturierten Beschichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10 als Elektrode.
12. Verwendung einer mesostrukturierten Beschichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10 als antistatische Beschichtung.
13. Verwendung einer mesostrukturierten Beschichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10 als wärmeisolierende Beschichtung.

Claims

1. Method for manufacturing mesostructured coatings comprising electrically conducting structures formed from metallic nanoparticles consisting of a metal selected from the group consisting of Ag, Au, Pd and Pt, preferably Ag, comprising the steps consisting of:
 - a) sol-gel deposition, on a substrate, of a first layer of a material, mesostructured by a structure-forming agent, based on silica and a photocatalytic material;
 - b) sol-gel deposition on the first layer deposited during step a), of a second layer of a material, mesostructured by a structure-forming agent, based on silica, said second layer being free from photocatalytic material;
 - c) consolidating the first and second layers, by submitting them together to a treatment of maturation at a temperature between 50°C and 250°C, for a time between 10 minutes and 200 hours;
 - d) contacting the consolidated coating obtained in step c) with a solution containing metal ions selected from the group consisting of ions of silver, gold, palladium and platinum, preferably silver, and irradiating it with radiation permitting activation of the photocatalytic material, for a sufficient time to reach the percolation threshold, beyond which metallic nanoparticles obtained by photocatalyzed reduction of the metal ions together form an electrically conducting structure,said method being **characterized in that** it does not include any thermal treatment at a temperature above 250°C.
2. Method according to Claim 1, **characterized in that** the photocatalytic material is a metal oxide, preferably selected from the group consisting of titanium dioxide, zinc oxide, bismuth oxide and vanadium oxide, or a mixture thereof.
3. Method according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** the structure-forming agent is selected from nonionic surfactants, preferably from block copolymers, in particular block copolymers based on ethylene oxide and propylene oxide.
4. Method according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the photocatalytic material is titanium dioxide and that the atomic ratio Ti/Si, in the mesostructured material of the first layer, is between 0.05 and 2, preferably between 0.5 and 1.5, more preferably between 0.8 and 1.2.
5. Method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the substrate is an organic polymer, preferably an organic polymer selected from the group consisting of poly(ethylene terephthalate), polycarbonate, polyamides, polyimides, polysulfones, poly(methyl methacrylate), copolymers of ethylene terephthalate and carbonate, polyolefins, notably polynorbornenes, homopolymers and copolymers of diethyleneglycol bis(allylcarbonate), (meth)acrylic homopolymers and copolymers, notably (meth)acrylic homopolymers and copolymers derived from bisphenol A, thio(meth)acrylic homopolymers and copolymers, homopolymers and copolymers of urethane and thiourethane, epoxide homopolymers and copolymers and episulfide homopolymers and copolymers, cotton in the form of bulk material, film or thread.
6. Method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the irradiation carried out in step d) takes place through a mask, preferably a photolithography mask.

7. Mesostructured coating comprising electrically conducting structures formed from metallic nanoparticles, obtainable by the method according to any one of the preceding claims.
8. Mesostructured coating according to Claim 7, **characterized in that** the electrically conducting structures have a conductivity above 20 S/cm, preferably above 70 S/cm, and even more preferably above 90 S/cm, the conductivity being measured by the van der Pauw method.
9. Mesostructured coating according to either of Claims 7 and 8, **characterized in that** the first layer of mesostructured material has a thickness between 200 and 2000 nm, preferably between 400 and 800 nm.
10. Mesostructured coating according to any one of Claims 7 to 9, **characterized in that** the second layer of mesostructured material has a thickness between 50 and 1000 nm, preferably between 100 and 300 nm.
11. Use of a mesostructured coating according to any one of Claims 7 to 10, as an electrode.
12. Use of a mesostructured coating according to any one of Claims 7 to 10, as an antistatic coating.
13. Use of a mesostructured coating according to any one of Claims 7 to 10, as a heat-insulating coating.

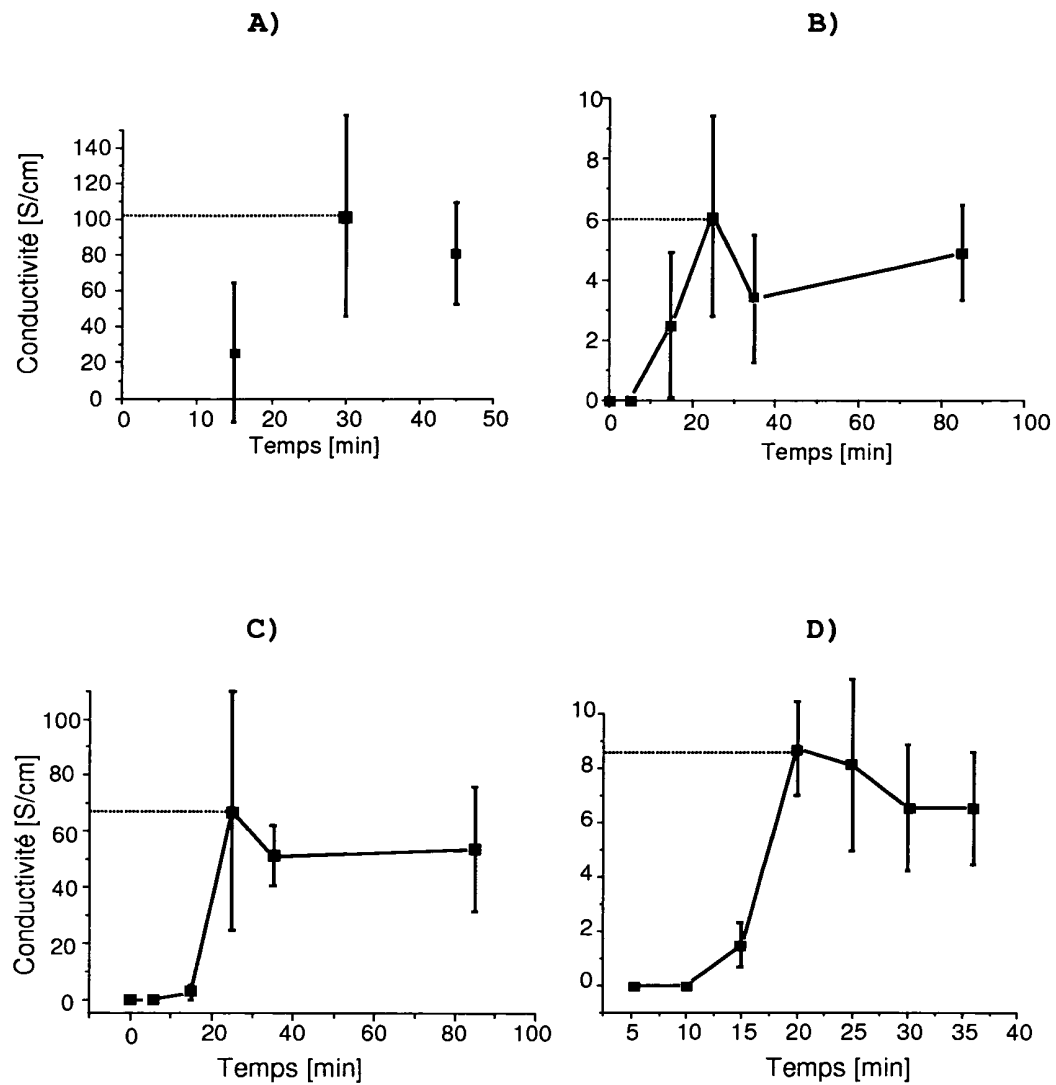


FIGURE 1

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.

Documents brevets cités dans la description

- WO 03087002 A [0006]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **D'EDUARDO D. MARTINEZ ; MARTIN G. BELLINO ; GALO J. A. A. SOLLER-ILLIA.** Patterned Production of Silver-Mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films Using Lithography-Assisted Metal Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13 Mars 2009, vol. 1 (4), 746-749 [0004]