

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 985 197**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **12 50024**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 D 1/00 (2013.01), C 23 C 18/54, B 82 Y 30/00**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.01.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 05.07.13 Bulletin 13/27.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SIMONATO JEAN-PIERRE et VERIL-  
HAC JEAN-MARIE.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET ORES Société anonyme.

⑤4 **PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION DE COUCHES D'OXYDE METALLIQUE A BASE DE  
NANOPARTICULES CHIMIQUEMENT FONCTIONNALISEES.**

⑤7 L'invention se rapporte à un procédé de formation de  
couches minces en au moins un oxyde métallique et à un  
dispositif comprenant une couche mince obtenue par ce  
procédé.

Le procédé de l'invention comprend une étape de fonc-  
tionnalisation de nanoparticules en oxyde métallique, et une  
étape de dépôt de nanoparticules en oxyde métallique fonc-  
tionnalisées ou non fonctionnalisées.

L'invention trouve application dans le domaine de l'élec-  
tronique, en particulier.

FR 2 985 197 - A1



**PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION DE COUCHES D'OXYDE  
METALLIQUE A BASE DE NANOPARTICULES CHIMIQUEMENT  
FONCTIONNALISEES**

L'invention concerne un procédé de formation d'une couche mince,  
5 sur une surface d'un support, en oxyde(s) métallique(s).

Elle concerne également un dispositif comprenant un support obtenu  
par le procédé de l'invention.

De nombreuses structures utilisées pour la réalisation de dispositifs  
électroniques, voire optoélectroniques, sont composées de multiples couches  
10 superposées aux fonctions distinctes et complémentaires. Par exemple, la réalisation  
de transistors organiques, de photodétecteurs organiques, de cellules photovoltaïques  
requiert ce type d'empilement multicouche.

Il est connu par l'homme de l'art que la présence de certaines  
couches en contact direct avec les électrodes améliorent sensiblement les  
15 performances des dispositifs, en raison de leurs propriétés électroniques notamment.  
Par exemple, l'utilisation de couches d'oxydes métalliques comme l'oxyde de  
molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) ou l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) sont connues pour, selon les conditions  
de polarisation, créer une barrière sélective qui bloque l'injection des électrons et  
permet l'injection de trous ( $\text{MoO}_3$ ) ou inversement ( $\text{ZnO}$ ).

20 La formation de couches de  $\text{ZnO}$  ou  $\text{MoO}_3$  peut être réalisée selon  
plusieurs procédés. Classiquement, le dépôt de ce type de couches est réalisé par des  
voies dites sèches telles que le dépôt sous vide, mais il a également été décrit divers  
procédés qui permettent de réaliser ce type de couche à partir de précurseurs présents  
en solution.

25 Par exemple, le brevet US 6,710,091 décrit un procédé par voie  
humide de dépôt de couches de  $\text{ZnO}$  et le document Solar Energy Materials & Solar  
Cells, 2010, 94, 842-845 décrit un procédé de dépôt en voie humide de  $\text{MoO}_3$ .  
Selon les procédés réalisés par voie liquide (humide) et utilisant des entités organiques  
liées aux particules, la couche de (nano)particules entourées de ces espèces organiques  
30 doit être recuite à une température suffisante pour éliminer les composés organiques  
afin que ces derniers ne gênent pas le transport des charges entre les nanoparticules  
percolées.

Cependant, malgré la bonne aptitude au traitement en solution de ce type de matériau, au moins trois problèmes restent à résoudre.

Un premier problème consiste à s'assurer que l'énergie de surface de la couche ainsi formée est compatible avec celle de la couche qui devra être déposée postérieurement sur l'oxyde métallique. En effet, il est nécessaire de pouvoir déposer une couche homogène sur celle de l'oxyde métallique pour la réalisation de dispositifs. Cette couche à déposer peut être par exemple celle d'un matériau optiquement et/ou électriquement actif. Ces couches dites actives peuvent posséder des propriétés très différentes d'un matériau à l'autre. Il apparaît donc qu'il est nécessaire de pouvoir moduler l'énergie de surface de la couche d'oxydes métalliques en fonction du matériau actif qui sera présent à son interface afin d'optimiser l'homogénéité de la surface de contact. D'autre part, dans le cas des cellules solaires organiques ou des photodiodes organiques, les couches actives sont généralement des mélanges de plusieurs semi-conducteurs. Ces mélanges tendent à former des séparations de phase verticale ou horizontale au moment du dépôt. L'ajustement de la tension de surface de l'oxyde sur lequel va être déposé la couche active permet de maîtriser la séparation de phase de cette couche et ainsi d'optimiser les performances des dispositifs finaux.

Un second problème consiste à ajuster le travail de sortie de l'oxyde métallique à toute couche présente à son interface afin de créer les contacts injectants ou bloquants selon le type de porteur de charge considéré.

Un troisième problème consiste à permettre le dépôt de la couche d'oxyde sur la couche active (le support) d'un dispositif électronique par exemple, grâce à l'utilisation de solvants dits orthogonaux, c'est-à-dire non miscibles entre eux.

L'invention vise à résoudre ces problèmes en proposant un procédé de formation de couches fines en au moins un oxyde métallique sur la surface d'un support caractérisé en ce qu'il comprend :

a) une étape de fonctionnalisation de nanoparticules en ledit au moins un oxyde métallique, par formation d'une couche monomoléculaire autoassemblée à la surface desdites nanoparticules A à partir d'au moins un précurseur de formule I suivante :

R-G

Formule I

dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 100, de préférence de 1 à 35 atomes de carbone, et comprenant optionnellement un ou plusieurs atomes d'halogène et/ou un ou plusieurs hétéroatomes et/ou plusieurs substituants aromatiques ou hétéroaromatiques, ces groupes aromatiques ou hétéroaromatiques étant eux-mêmes substitués ou non substitués,

- G est un groupement de greffage choisi parmi un groupement hydroxyle, acide carboxylique, halogénure d'acide, acide phosphonique, acide phosphinique, ester phosphorique, acide sulfonique ou halogénure de sulfonyle, et

b) une étape de dépôt desdites nanoparticules fonctionnalisées ou non fonctionnalisées, sur ladite surface dudit support.

Dans une première variante du procédé de formation de couches minces selon l'invention, on réalise d'abord l'étape a) de fonctionnalisation desdites nanoparticules, puis l'étape b) de dépôt de ces dites nanoparticules.

Dans une seconde variante du procédé de formation de couches minces selon l'invention, on réalise d'abord l'étape b) de dépôt desdites nanoparticules, puis l'étape a) de fonctionnalisation desdites nanoparticules.

Dans toutes les variantes du procédé de l'invention, l'étape b) de dépôt des nanoparticules est de préférence effectuée par vaporisation, utilisation d'une machine à jet d'encre, dépôt à la tournette, par flexographie, par héliographie ou par raclette.

Toujours dans toutes les variantes du procédé de l'invention, la surface dudit support est de préférence en métal, plastique, verre, textile tissé ou non tissé.

Encore dans toutes ses variantes, le procédé de l'invention, de préférence, comprend de plus une étape c) de modification de la surface dudit support avant l'étape b) de dépôt desdites nanoparticules.

Egalement dans toutes les variantes du procédé de l'invention, l'épaisseur de la couche mince obtenue est comprise entre 5 et 300 nm inclus, de préférence entre 5 et 50 nm inclus. Plus préférablement l'épaisseur de la couche mince est de 20 nm.

Dans un premier mode de mise en œuvre préféré, le précurseur de formule I est électroattracteur.

Dans ce cas, le groupement R est de préférence choisi parmi un groupement perfluoré ou partiellement fluoré, un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 100, de préférence de 1 à 35, atomes de carbone, linéaire, ou aromatique, substitué totalement ou partiellement par des groupements nitro, trifluorométhyle, cyano, amide, ester ou acide carboxylique, et/ou par des halogènes et/ou par des groupes 2-dicyanométhylène-3-cyano-2,5-dihydrofurane.

Dans ce premier mode de mise en œuvre, le précurseur de formule I est de préférence choisi parmi l'acide para-trifluorométhylbenzoïque, l'acide 3,5-bis-trifluorométhylbenzoïque, l'acide pentafluorobenzoïque, l'acide para-nitrobenzoïque, l'acide perfluorododécanoïque, l'acide trifluoroacétique, ou le chlorure d'acide para-nitrobenzoïque.

Dans un second mode de mise en œuvre préféré, le précurseur de formule I est électrodonneur.

Dans ce cas, le groupement R dans la formule I est choisi parmi un groupement hydrocarboné comportant de 1 à 100, de préférence de 1 à 35, atomes de carbone, éventuellement aromatique, substitué totalement ou partiellement par des groupes alcoxy, amine, thioéther ou aryle.

Dans ce second mode de mise en œuvre, de préférence, le précurseur de formule I est choisi parmi l'acide para-méthoxybenzoïque, l'acide 3,5-bis-méthoxybenzoïque, l'acide para-thioéthylbenzoïque, l'acide décanoïque, l'acide éthoxyacétique, l'acide éthylphosphonique, l'anhydride acétique ou le chlorure d'acide butyrique.

Egalement dans toutes ses variantes et modes de mise en œuvre, lorsque le procédé de l'invention comprend une étape c) de traitement de ladite surface dudit support, alors celle-ci est une étape de dépôt de peinture, d'un matériau anticorrosion, d'un revêtement ignifuge, d'un revêtement hydrophile ou d'un revêtement hydrophobe.

L'invention propose également un dispositif caractérisé en ce qu'il comprend une couche mince obtenue par le procédé selon l'invention.

De préférence, le dispositif de l'invention est un dispositif optoélectronique ou électronique, et plus préférablement une diode.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description explicative qui suit.

5 L'invention repose sur l'utilisation de ligands spécifiques permettant la dissolution et la dispersion de nanoparticules en oxyde(s) métallique(s) dans des solvants qui ne dissolvent ni le support ni les nanoparticules et qui permettent donc l'intégration d'un (des) oxyde(s) métallique(s) déposé(s) en solution sur ce support pour former une couche mince.

10 Le procédé de formation d'une couche mince selon l'invention, peut être réalisé à température ambiante.

Il n'est pas nécessaire de recuire (de traiter thermiquement) la couche mince après sa formation.

15 Par couche mince on entend dans l'invention une couche dont l'épaisseur est comprise entre 5 et 300 nm, de préférence comprise entre 5 et 50 nm. Le plus préférablement, la couche mince a une épaisseur de 20 nm.

Par nanoparticules on entend, dans l'invention, des particules dont la plus grande dimension est inférieure à 300 nm, de préférence inférieure à 50 nm, plus préférablement inférieure à 20 nm.

20 La formation de couches minces sur la surface d'un support est effectuée, dans l'invention pour conférer à ce support et au dispositif l'incluant, des propriétés particulières.

25 En particulier, une telle couche mince permet de moduler la tension de surface du support ainsi que le travail de sortie du dispositif incluant un tel support. De tels dispositifs sont par exemple les photodétecteurs, des cellules photovoltaïques, des transistors, et plus particulièrement des diodes.

Pour cela, l'invention propose de déposer sur la surface des supports des nanoparticules en oxyde(s) métallique(s), ces nanoparticules étant fonctionnalisées par des ligands conférant les propriétés modifiées voulues, au support.

30 Ainsi, un premier objet de l'invention est un procédé de formation d'une couche mince sur la surface d'un substrat qui comprend une étape de fonctionnalisation de nanoparticules en oxyde(s) métallique(s) avec des ligands modifiant les propriétés de la surface sur laquelle ces nanoparticules fonctionnalisées sont déposées.

Par oxyde métallique, on entend, dans l'invention, tout oxyde métallique.

De préférence, l'oxyde métallique est un oxyde de zinc, de molybdène, de tungstène, de vanadium, de titane, de zirconium, d'étain, d'indium, de  
5 gallium, de cadmium, ou un mélange de deux ou plus de tels oxydes.

Le plus préférablement, l'oxyde métallique est un oxyde de zinc, de molybdène ou de tungstène.

On peut également utiliser des mélanges d'oxydes métalliques, et de préférence, un mélange d'oxyde de zinc et de molybdène.

10 Ces nanoparticules sont fonctionnalisées par des ligands.

Plus précisément, les ligands forment une couche monomoléculaire autoassemblée à la surface des nanoparticules.

Ainsi, on entend, dans l'invention, par "nanoparticule d'oxyde(s) métallique(s) fonctionnalisée par des ligands" un objet dont la partie centrale est  
15 composée d'une nanoparticule d'oxyde(s) métallique(s) et dont le volume total est inférieur à  $50\ 000\ \text{nm}^3$ .

Les nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent être fonctionnalisées avant ou après leur dépôt sur la surface du support voulu. Le support peut être en tout matériau tel qu'un métal, du plastique, du verre, un textile tissé ou  
20 non tissé etc.

La surface sur laquelle les nanoparticules fonctionnalisées sont à déposer peut optionnellement être traitée par formation d'une couche superficielle telle que de peinture, de produit anticorrosion, de revêtement ignifugeant, ou pour rendre la surface hydrophile ou hydrophobe.

25 Le dépôt des nanoparticules d'oxydes métalliques, fonctionnalisées ou non fonctionnalisées, peut être effectué par vaporisation d'une dispersion contenant les nanoparticules. Dans ce cas, on génère des microgouttelettes contenant les nanoparticules et on les projette sous pression ou contrainte électrique sur la surface du support.

30 Une autre méthode peut être une impression par une machine à jet d'encre. On peut encore déposer les nanoparticules, toujours fonctionnalisées ou non fonctionnalisées, par dépôt à la tournette (spin-coating).

On peut également utiliser une méthode de flexographie, d'héliogravure ou encore employer une raclette.

Les nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) peuvent être déposées sur le substrat avant fonctionnalisation.

5 Dans ce cas, le procédé de formation d'une couche mince sur la surface d'un substrat selon l'invention comprend une étape b) de dépôt, par l'une des méthodes citées ci-dessus, des nanoparticules d'oxydes métalliques sur la surface du substrat, puis une étape a) de fonctionnalisation de nanoparticules *in situ*.

10 Pour réaliser l'étape a), la couche de nanoparticules d'oxydes métalliques non fonctionnalisées est mise en contact avec au moins un précurseur de formule I suivante :

R-G

Formule I

15 Dans la formule I, G est un groupement de greffage permettant la création d'une liaison chimique entre des atomes de surface des nanoparticules d'oxydes métalliques et des atomes des molécules ligands. Ce greffage est obtenu par la création de liaisons O-C, O-P, O-S, O étant un atome d'oxygène lié à la surface de la nanoparticule, et C, P ou S étant des atomes compris dans les ligands.

20 Ainsi, G peut être un groupement choisi parmi un groupe acide carboxylique (-COOH), halogénure d'acide (-C(O)X, X étant un atome d'halogène), acide phosphonique (-P(O)(OH)<sub>2</sub>), acide phosphinique (-R'P(O)OH), avec R' étant un groupement hydrocarboné tel que défini pour R, ester phosphorique (-P(O)(OR')<sub>2</sub>) ou R' est un groupement hydrocarboné tel que défini pour R, acide sulfonique (-SO<sub>3</sub>H), et halogénure de sulfonyle (-SO<sub>2</sub>Cl).

25 Quant à R, il s'agit d'un groupement hydrocarboné éventuellement substitué qui est choisi en fonction des caractéristiques à conférer à la surface sur laquelle les nanoparticules sont déposées.

30 Ainsi, R est, d'une manière générale, un atome d'hydrogène, ou un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 100, de préférence de 1 à 35, atomes de carbone, et comportant éventuellement un ou plusieurs atomes d'halogène, et/ou un ou plusieurs hétéroatomes et/ou un ou plusieurs groupes aromatiques ou hétéroaromatiques, ces groupes aromatiques ou hétéroaromatiques pouvant être éventuellement substitués.

Lors de la mise en contact des nanoparticules et du précurseur, il se forme une couche monomoléculaire autoassemblée qui peut recouvrir, totalement ou seulement partiellement la surface des nanoparticules. Mais au moins 5% de la surface des nanoparticules doit être recouverte de la couche monomoléculaire.

5 La mise en contact des nanoparticules avec le au moins un précurseur peut être réalisée par trempage du support recouvert de nanoparticules non fonctionnalisées dans une solution ou dispersion dudit au moins un précurseur.

La mise en contact des nanoparticules avec le au moins un précurseur peut également être réalisée par pulvérisation d'une solution contenant les  
10 composés de formule I, par vaporisation ou par machine à jet d'encre, puis séchage, c'est-à-dire élimination du solvant de la solution.

A cet effet, on peut également placer le substrat avec la couche de nanoparticules non fonctionnalisées déposées sur une de ses surfaces, dans un espace contenant des précurseurs de formule I en phase gaz, par exemple à leur tension de  
15 vapeur saturante.

L'éventuel solvant des molécules de formule I est ensuite évaporé, si besoin en chauffant le substrat et si besoin, sous vide.

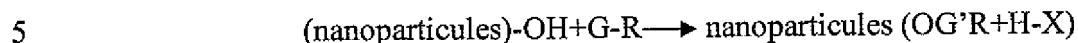
Cette méthode présente le grand avantage de pouvoir être réalisée à température ambiante. Il n'est pas nécessaire de recuire la couche après sa formation.

20 Dans un deuxième mode de mise en œuvre, les nanoparticules d'oxydes métalliques sont d'abord fonctionnalisées par le au moins un précurseur de formule I et sont ensuite déposées sur la surface du support selon les méthodes précédemment citées.

Dans ce cas, pour obtenir les nanoparticules fonctionnalisées, on  
25 peut utiliser la procédure suivante.

Les nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) non fonctionnalisées sont dispersées dans un solvant, par un exemple dans un alcool comme le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol, un composé aromatique comme du chlorobenzène ou du toluène, un alcane comme l'hexane ou le cyclohexane, un éther comme le diéthyloxy ou le tétrahydrofurane, une cétone comme la méthylisobutylcétone ou l'acétone, ou un  
30 solvant fluoré comme la perfluoro-N-tributylamine ou le CT-solv100E® commercialisé par la société Asahi Glass.

On ajoute ensuite le au moins un précurseur de formule I, tel que défini précédemment, dans la solution. Il se forme alors une couche monomoléculaire autoassemblée en surface des nanofils selon la réaction :



avec  $\text{G}=\text{G}'\text{-X}$ , X étant par exemple un groupement hydroxyle, halogénure ou carboxylate.

10 Cette réaction a lieu à température ambiante. Elle est quasiment instantanée et ne nécessite pas de séchage.

Les nanoparticules ainsi formées sont utilisables directement pour former la couche d'oxyde(s) métallique(s).

15 Là encore, le solvant contenant les particules d'oxyde(s) métallique(s) fonctionnalisées, après dépôt, est éliminé par chauffage du substrat, si besoin sous vide.

Dans les deux variantes du procédé de l'invention, la surface des nanoparticules d'oxydes métalliques non fonctionnalisées peut être modifiée avant fonctionnalisation pour augmenter la densité des fonctions hydroxyles en surface et donc améliorer leur fonctionnalisation.

20 Cela peut être réalisé, par exemple, par un traitement avec de l'acide nitrique ou de l'eau oxygénée.

Le ligand (précurseur) de formule I sera choisi, pour apporter la propriété voulue à la surface du support.

25 Ainsi, les ligands de formule I comprenant des groupes fluorés permettent la dissolution et la dispersion des nanoparticules dans des solvants fluorés qui ne dissolvent pas le support et permettent donc l'intégration de l'oxyde métallique déposé en solution sur le support.

30 Mais, les ligands de formule I peuvent également être choisis de façon à modifier la tension de surface et le travail de sortie de différents dispositifs tels que des photodétecteurs, des cellules photovoltaïques ou des transistors.

En effet, la tension de surface et le travail de sortie sont deux éléments cruciaux qui conditionnent respectivement le type de matériau potentiellement utilisable, c'est-à-dire aux propriétés physico-chimiques adaptées pour

déposer une couche homogène à l'interface du support, pour pouvoir y déposer une nouvelle couche sur la couche d'oxyde(s) métallique(s) fonctionnalisés et pour modifier les propriétés électroniques intrinsèques (du type travail de sortie) de toute couche à l'interface de la couche d'oxyde(s) métallique(s) fonctionnalisés pour créer  
5 une couche bloquante ou injectante suivant le type de porteurs.

Selon le type de ligands de formule I choisi et plus particulièrement selon la structure chimique du groupement R dans la formule I, on peut obtenir des tensions de surface modulables à façon.

Ainsi, l'utilisation de groupements R perfluorés permet d'obtenir des  
10 tensions de surface caractérisées par des valeurs de mesures d'angles de goutte à l'eau élevées, supérieures à 80°.

A l'inverse, lorsque les groupements R dans les ligands de formule I comprennent plusieurs fonctions hydroxyles, ou amines, ou carboxyliques, ou phosphoriques, ou sulfoniques, ou un mélange de deux au moins de ces groupements,  
15 on obtient des tensions de surface ayant des valeurs de mesures d'angles de goutte à l'eau faibles, c'est-à-dire inférieures à 80°.

Ces propriétés sont très importantes car elles ont une influence majeure sur la faisabilité et la tenue de toute nouvelle couche en interface avec la couche d'oxyde(s) métallique(s) fonctionnalisés(s).

Quant à la valeur du travail de sortie, elle est particulièrement  
20 importante lorsque la couche est mise en contact avec un autre matériau possédant des énergies différentes de travail de sortie, de potentiel d'ionisation (HOMO) ou d'affinité électronique (LUMO).

En effet cela peut résulter en une résistance de type Schottky qui  
25 n'est pas souhaitable dans certains dispositifs. Afin d'obtenir un contact ohmique, il est nécessaire d'aligner les niveaux d'énergies de la couche d'oxyde(s) métallique(s) et du matériau à son interface. Par exemple, les matériaux organiques ou hybrides utilisés en électronique organique, ou les matériaux organiques ou hybrides ayant des propriétés photoélectroniques (par exemple dans le domaine du photovoltaïque ou de  
30 photodétecteurs), possèdent des niveaux énergétiques variables, typiquement compris entre 4 et 6 eV, qu'il faut ajuster au mieux avec ceux des couches présentes à leur interface.

L'utilisation de ligands de formule I présentant certaines caractéristiques permet de moduler le travail de sortie des électrodes. Ceci était connu pour du matériau massif. Mais, de façon surprenante, l'utilisation de nanoparticules d'oxydes métalliques fonctionnalisées par des ligands de Formule I permet également  
5 de moduler le travail de sortie des couches d'oxyde(s) métallique(s) selon un procédé très simple à mettre en œuvre à température ambiante et sous atmosphère d'air, sans recuit, sans vide et avec des procédés d'impression utilisables sur de grandes surfaces.

Suivant les ligands utilisés, le travail de sortie de la couche d'oxyde(s) métallique(s) modifiée peut voir sa valeur augmenter ou diminuer  
10 significativement, sur une gamme de plusieurs électron-volts.

Ainsi, lorsque le ligand de formule I est globalement électroattracteur, le travail de sortie est augmenté.

En revanche, lorsque le ligand de formule I est globalement électrodonneur, le travail de sortie est diminué.

15 Des exemples de ligands de formule I électroattracteurs sont les ligands perfluorés ou partiellement fluorés, les ligands dans lesquels le groupement R est un groupement hydrocarboné ayant de 1 à 100, de préférence de 1 à 35 atomes de carbone, éventuellement aromatiques, partiellement ou totalement substitués par des groupements nitro, trifluorométhyle, cyano, amide, ester, carboxylique, halogénure,  
20 ou 2-dicyanométhylène-3-cyano-2,5-dihydrofurane.

On préférera plus particulièrement utiliser, en tant que ligands de formule I électroattracteurs, l'acide para-trifluorométhylbenzoïque, l'acide 3,5-bis-trifluorométhylbenzoïque, l'acide pentafluorobenzoïque, l'acide para-nitrobenzoïque, l'acide perfluorodécanoïque ou l'acide trifluoroacétique, ou le chlorure d'acide  
25 para-nitrobenzoïque.

Des exemples de ligands de formule I électrodonneurs sont les ligands dans lesquels R est un ligand hydrocarboné ayant de 1 à 100, de préférence de 1 à 35 atomes de carbone, éventuellement aromatiques, substitués totalement ou partiellement par des groupes alcoxy, amine, thioéther ou aryle.

30 De préférence, on utilisera en tant que ligand de formule I : l'acide para-méthoxybenzoïque, l'acide 3,5-bis-méthoxybenzoïque, l'acide para-thioéthylbenzoïque, l'acide décanoïque, l'acide éthoxyacétique, l'acide éthylphosphonique, l'anhydride acétique ou le chlorure d'acide butyrique.

Un deuxième objet de l'invention est un dispositif comprenant un substrat sur la surface duquel au moins une couche mince d'oxyde(s) métallique(s) fonctionnalisé(s) a été déposée par le procédé de formation d'une couche mince selon l'invention décrit ci-dessus.

5 Ce dispositif peut être en particulier une diode, un transistor, une cellule photovoltaïque, ou encore des photodétecteurs.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant en décrire à titre d'exemple purement illustratif et non limitatif, plusieurs modes de mise en œuvre.

#### 10 Exemple 1.

Dans un premier temps 1,5 grammes d'acétate de zinc sont placés dans un ballon bicol avec 60ml de méthanol. Dans un ballon monocol sont pesés 750 milligrammes d'hydroxyde de potassium et 30mL de méthanol. Les deux ballons sont chauffés séparément 10 minutes à 60°C. Le contenu du ballon monocol est alors  
15 ajouté dans le ballon bicol. Cette solution est chauffée à reflux pendant trois heures. La solution devient blanche.

Au bout des trois heures de reflux le chauffage est stoppé, la solution est alors laissée à décanter pendant quatre heures. Le surnageant est alors enlevé et remplacé par 50 mL de méthanol, puis le mélange est laissé à décanter à nouveau  
20 pendant 12 heures. Le méthanol est alors enlevé et remplacé par 40 ml de chlorobenzène les nanoparticules d'oxyde de zinc se forment à ce moment. Une molécule de Formule B, l'acide para-trifluorométhylbenzoïque, est alors introduite dans le ballon en rapport 5% massique par rapport au ZnO, et se greffe à température ambiante sur les nanoparticules de ZnO présentes en solution. La solution ainsi  
25 obtenue est homogène et limpide.

Une couche de 20 nm de ZnO modifié par l'acide para-trifluorométhylbenzoïque est alors obtenue par dépôt à la tournette. Un angle de goutte à l'eau de 91° est mesuré à la surface de la couche.

Par rapport à une référence sans molécule B, le travail de sortie mesuré par la technique de sonde locale de Kelvin (KPFM, Kelvin Probe Force  
30 Microscopy) montre un décalage de +0,6 eV.

**Exemple 2.**

La même expérience que décrite dans l'exemple 1 mais avec une molécule de formule B utilisée qui est l'acide para-nitrobenzoïque, à la place de l'acide para-trifluorométhylbenzoïque, provoque un décalage du travail de sortie significatif de +0,35 eV selon les mesures réalisées par KPFM.

**Exemple 3.**

La même expérience que décrite dans l'exemple 1 mais avec une molécule de formule C utilisée qui est l'acide para-methoxybenzoïque, à la place de l'acide para-trifluorométhylbenzoïque, provoque un décalage vers les valeurs négatives du travail de sortie significatif de -0,55 eV selon les mesures réalisées par KPFM.

**Exemple 4.**

La même expérience que décrite dans l'exemple 1 mais avec une molécule de formule C utilisée qui est l'acide décanoïque, à la place de l'acide para-trifluorométhylbenzoïque, provoque un décalage vers les valeurs négatives du travail de sortie significatif de -0,15 eV selon les mesures réalisées par KPFM. L'angle de goutte mesuré sur cette surface est de 81°.

**Exemple 5.**

Une couche de 30 nm de ZnO est réalisée à partir de nanoparticules de ZnO préparées comme dans l'exemple 1, sans molécules ajoutées. Une solution 20 mM d'acide para-trifluorométhylbenzoïque dans l'éthanol est sprayée sur la couche, puis celle-ci est chauffée à 60°C durant 30 minutes.

Un angle de goutte à l'eau de 90° est mesuré à la surface de la couche.

Par rapport à une référence sans molécule, le travail de sortie mesuré par la technique de sonde locale de Kelvin (KPFM) montre un décalage de +0,55 eV.

**Exemple 6.**

Une solution de MoO<sub>3</sub> est préparée comme décrit dans la publication Solar Energy Materials & Solar cells, 2010, 94, 842-845. Avant de déposer la solution à la tournette, 2% massique d'acide trifluoroacétique par rapport au MoO<sub>3</sub> sont introduits dans la solution.

Par rapport à une référence sans molécule rajoutée, le travail de sortie mesuré par la technique de sonde locale de Kelvin (KPFM) montre un décalage de +0,35 eV.

**Exemple 7.**

5 Une solution de MoO<sub>3</sub> est préparée comme décrit dans la publication Solar Energy Materials & Solar cells, 2010, 94, 842-845. Avant de déposer la solution à la tournette, 5% massique d'acide éthylphosphonique sont introduits dans la solution.

10 Par rapport à une référence sans molécule rajoutée, le travail de sortie mesuré par la technique de sonde locale de Kelvin (KPFM) montre un décalage de -0,15 eV.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de formation de couches minces en au moins un oxyde métallique sur la surface d'un support caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 a) une étape de fonctionnalisation de nanoparticules en ledit au moins un oxyde métallique par formation d'une couche monomoléculaire autoassemblée à leur surface, à partir d'au moins un précurseur de formule I :

R-G

Formule I

dans laquelle :

- 10 - R représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 100, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone et comprenant optionnellement un ou plusieurs atomes d'halogène et/ou un ou plusieurs hétéroatomes et/ou plusieurs substituants aromatiques ou hétéroaromatiques, ces groupes aromatiques ou hétéroaromatiques étant eux-mêmes substitués ou non substitués,

- G est un groupement de greffage choisi parmi un groupe hydroxyle, acide carboxylique, halogénure d'acide, acide phosphonique, acide phosphinique, ester phosphorique, acide sulfonique ou halogénure de sulfonyle, et

- 20 b) une étape de dépôt desdites nanoparticules fonctionnalisées ou non fonctionnalisées, sur ladite surface dudit support.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise d'abord l'étape a) de fonctionnalisation desdites nanoparticules, avant l'étape b) de dépôt de ces dites nanoparticules.

- 25 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise d'abord l'étape b) de dépôt desdites nanoparticules, avant l'étape a) de fonctionnalisation desdites nanoparticules.

- 30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt des nanoparticules à l'étape b) est effectuée par vaporisation, utilisation d'une machine à jet d'encre, dépôt à la tournette, par flexographie, par héliographie ou par raclette.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite surface dudit support est en métal, plastique, verre, textile tissé ou non tissé.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de plus une étape c) de modification de la surface dudit support avant l'étape b) de dépôt desdites nanoparticules.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche est comprise entre 5 et 300 nm inclus, de préférence entre 5 et 50 nm inclus, plus préférentiellement l'épaisseur de la couche mince est de 20 nm.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le précurseur de formule I est électroattracteur et est choisi parmi un ligand perfluoré ou partiellement fluoré, un ligand dans lequel R est un groupement hydrocarboné ayant de 1 à 100, de préférence de 1 à 35 atomes de carbone, linéaire, ou aromatique, substitué totalement ou partiellement par des groupements nitro, trifluorométhyle, cyano, amide, ester ou acide carboxylique, et/ou par des halogènes et/ou par des groupes 2-dicyanométhylène-3-cyano-2,5-dihydrofurane.

15 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le précurseur de formule I est choisi parmi l'acide para-trifluorométhylbenzoïque, l'acide 3,5-bis-trifluorométhylbenzoïque, l'acide pentafluorobenzoïque, l'acide para-nitrobenzoïque, l'acide perfluorododécanoïque, l'acide trifluoroacétique, ou le chlorure d'acide para-nitrobenzoïque.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le précurseur de formule I est électrodonneur dans lequel R est choisi parmi un groupement hydrocarboné ayant de 1 à 100, de préférence de 1 à 35 atomes de carbone, éventuellement aromatique, substitué totalement ou partiellement par des groupes alcoxy, amine, thioéther ou aryle.

25 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le précurseur de formule I est choisi parmi l'acide para-méthoxybenzoïque, l'acide 3,5-bis-méthoxybenzoïque, l'acide para-thioéthylbenzoïque, l'acide décanoïque, l'acide éthoxyacétique, l'acide éthylphosphonique, l'anhydride acétique ou le chlorure d'acide butyrique.

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape c) de traitement de ladite surface dudit support est une étape de dépôt de peinture, d'un matériau anticorrosion, d'un revêtement ignifuge, d'un revêtement hydrophile ou d'un revêtement hydrophobe.

13. Dispositif caractérisé en ce qu'il comprend une couche mince obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un dispositif optoélectronique ou électronique.

5 15. Dispositif selon la revendication 12 ou 14, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une diode.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 761127  
FR 1250024

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	SHUYAN SHAO ET AL: "Enhanced performances of hybrid polymer solar cells with-methoxybenzoic acid modified zinc oxide nanoparticles as an electron acceptor", ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 12, no. 4, 12 janvier 2011 (2011-01-12), pages 641-647, XP028171604, ISSN: 1566-1199, DOI: 10.1016/J.ORGEL.2011.01.011 [extrait le 2011-01-26] * le document en entier * -----	1-15	B01D1/00 C23C18/54 B82Y30/00
X	MARC ESTRUGA ET AL: "Solution-processable ZnO nanoparticles obtained by low-temperature solventless synthesis", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 12, 1 janvier 2011 (2011-01-01), page 4408, XP55038856, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c0jm03812a * le document en entier * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C23C C09C B82Y
X	LAN CHEN ET AL: "A Facile Route to ZnO Nanoparticle Superlattices: Synthesis, Functionalization, and Self-Assembly", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 114, no. 5, 11 février 2010 (2010-02-11), pages 2003-2011, XP55038857, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp9085766 * le document en entier * -----	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2012		Le Hervet, Morgan	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

7

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)