

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

法國、2003.10.01、0311491

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關於一種藉電嫁接使用包含一所選擇量的布忍斯特酸(Bronsted acid)的一電解液在一導體或半導體表面形成一聚合物膜的方法，及使用本方法所得之電導體或半導體表面。

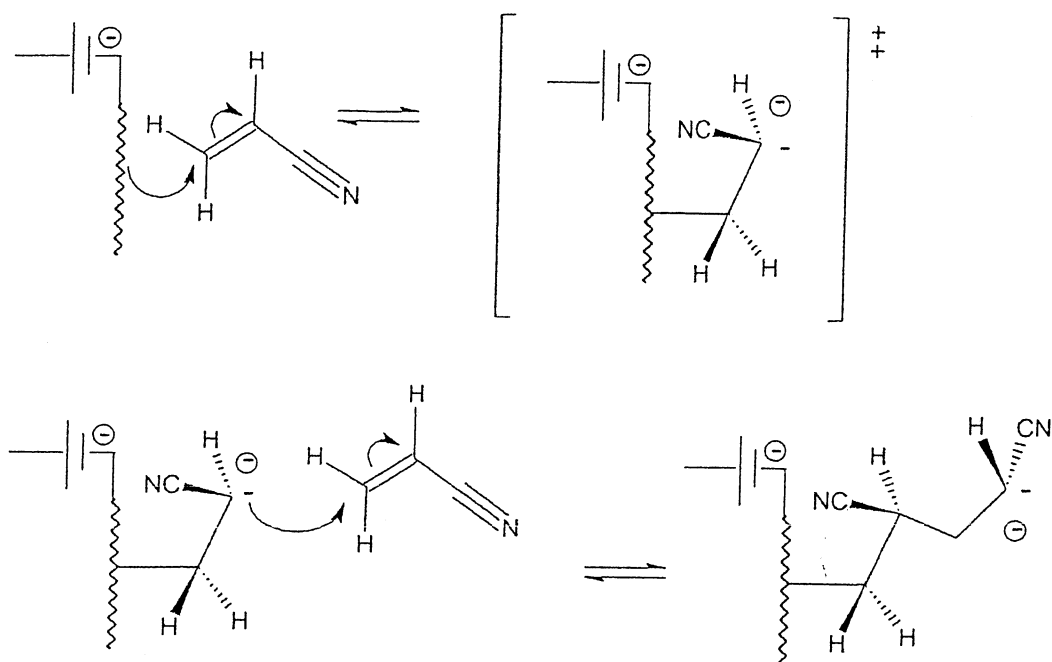
【先前技術】

許多領域對涵蓋著聚合物膜的各電導體或半導體表面的備製係大感興趣，尤其是用於電子元件或整合式光學裝置的製造、可使用於生醫領域或各類生技(DNA 晶片、蛋白質晶片、及上述雷同者)的各種元件的備製、以及對各種金屬或半導體表面特性的任何改變。

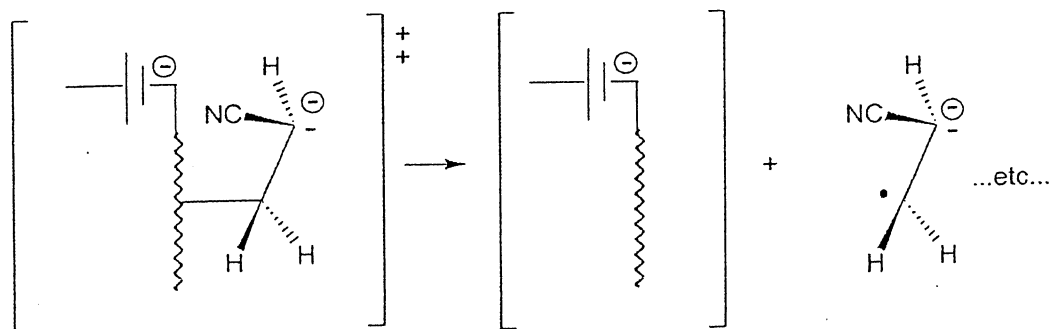
今日可以接受進行將活化的乙烯基單體電嫁接至導體表面的嫁接式聚合物膜的備製係由電起始自該表面開始的聚合反應、接著成長該些單體接著單體的鏈結。該電嫁接反應機制已特別述及於 C. Bureau 等人在 1997 年的高分子(Macromolecules)內的第 30 期第 333 頁；C. Bureau 及 J. Delhalle 在 1999 年的表面分析雜誌(Journal of Surface Analysis)的第 6(2)期第 159 頁；以及 C. Bureau 等人在 1996 年的黏附雜誌(Journal of Adhesion)的第 58 期第 101 頁的報告中。

透過說明例，可根據下列方案 1 來代表經陰極極化的丙烯腈電嫁接反應機制，其中該嫁接反應對應至該成長的發生始於該表面的第 1 階段；第 2 階段係為產生一未嫁接聚合物的主嫁接端反應：

方案 1



1. 表面化學反應，嫁接



2. 釋出被吸收物，溶液聚合作用

因此，該些嫁接鏈成長單純地利用化學聚合作用來進行，也就是說與增加至該嫁接的導體表面的極化無關。本階段因而易受到本成長中所出現的化學抑制劑的影響。

在陰極極化下的丙烯腈電嫁接的上述方案 1 中，該些嫁接鏈的成長利用陽極聚合作用來進行。本成長特別會被質子所中斷，且經證明該質子含量實際上構成用以控制溶液中聚合物形成的主參數及合成時期所恢復的資料，尤其是伏特安培圖方面的資料係伴隨該合成產生(特別見 C. Bureau 在 1999 年的電解析化學雜誌 (Journal of Electroanalytical Chemistry) 的第 479 期第 43 頁中的報告)。

找到的該些目標之一為既然該聚合物電嫁接的研究已開始得到各種厚且同質的膜，那麼吸引力係能夠將塑膠及金屬件完全嫁接的構想。本目標假設在傳統高分子化學中所得到的那些方式之後，可藉電嫁接來得到高分子量的嫁接式聚合物鏈，並因而維持該些鏈的成長。

在本成長係為離子性，尤其是在陰極極化下實行該電嫁接時的陰離子性時，水痕是可被接受的，而更一般性地為質子溶劑中的該些不穩質子，及/或在構成不利於該些嫁接鏈成長的各質子來源的該些反應媒介中表現如同一布忍斯特酸(Bronsted acid)的任何化合物內的該些不穩質子。該術語"溶劑"在本文中將理解為代表該完整的電解媒介，其中，該電嫁接被實行且特別包括具有一足以使一鹽類溶解並在液態中提供導體的介電常數的一主要未涉入反應的液體、一輔助電解液或鹽類及選擇性添加物(特別是本例中的水)。

事實上，即使在了解乙烯基單體的電嫁接反應機制前，這個阻礙技術的點已為一熟知此項技術之人士所清楚

地辨識，就如同以這些化合物為基礎所發展的各種方法的詳細步驟所證明的一般。

-在專利申請案 FR-A-2 480 314 中，該些作者述及包含備製具有水含量最多 10^{-3} 莫耳/升的一溶液以用於乙烯基單體電嫁接中的一方法，且特別表明在一較佳實施例中的這個水含量必須最多為 5×10^{-4} 莫耳/升；

-在專利申請案 EF-A-0 618 276 中，該些作者述及將一非質子溶劑使用於乙烯基單體電嫁接中的一方法；

-在專利申請案 EF-A-0 665 275 中，該些作者述及將各非質子有機溶劑使用於乙烯基單體電嫁接中的一方法。此外，本習知申請案的說明部分表明該電解槽的水含量較佳地係小於 $10^{-3}M$ 。因此，電解前，該電解槽以具有包含至少 5 克/噸(ppm)的水及 10 克/噸的氧的鈍氣泡泡來去污；

-在美國專利號 6 180 346 中，該些作者使用包括乙烯基取代基的一分子電聚合作用。藉由範例，他們述及使用丙烯腈做為溶劑並表明後者在使用前必須被脫水，對於一熟知此項技術之人士而言，其反映至多幾十個 ppm 層次的殘留水含量。

-7 在美國專利號 5 578 188 中，該些作者主張藉由電聚合作用以一混合物沉積一複合物膜於一導體表面上的一方法的權利，該混合物包括：

- (a) 一非導體聚合物的母體單體，
- (b) 一形成欲整合至此單體中的一摻雜劑的物質，
- (c) 一輔助電解液，及

(d) 一非質子溶劑，

基於觀察用於該反應所需的非質子性限制而對單體、輔助電解液、摻雜劑及溶劑的依賴需求已述於該說明部分；

-以及，最後，在美國專利號 6 325 911 及 6 375 821 中，該些作者說明使用一導體混合物經由乙烯基單體電聚合作用以嫁接单體至含碳基底或至微粒的各方法，該混合物包括：

(a) 至少一能在該基底上形成一聚合物的單體，

(b) 一非質子溶劑，及

(c) 一用以增加該混合物電導性的電解液。

該些實施例報告實驗情況，其中綜合使用的該些液體反應劑已特別利用蒸餾或透過強而有力的乾燥劑殘留物來純化，因而保留該媒介的非質子性。

根據上述習知技術各文件的教示，乙烯基單體電嫁接所需的該些非常低的水含量於合成期間或之前透過將乾燥鈍氣(氮、氬及雷同者)的引入而大體上被保留下來，其水含量係為幾個 ppm 層次，更甚者，置於一受控制的氬氣或氮氣下，在該手套盒類型的密室實行電解。

基於控制反應媒介內的質子源含量的相類似理由，只有非質子溶劑及它們本身為非質子的各單體，也就是，在該研究的溶劑內不包括有酸作用(具有布忍斯特酸概念)的官能基，已被提議用以產生電嫁接有機膜。

實務上，該些溶劑的水含量在例如透過如五氧化二磷(P_2O_5)的脫水化合物或分子過濾體(例如，具有一 4 埃多孔

性質)的殘留物、在減壓的惰性稀有氣體(氮、氬及雷同者)或結合上述這些方法的一冗長乏味備製過程下被降低。上述係記錄於：

-在專利申請案 FR-A-2 480 314 及 EP-A-0 618 276 中，該些作者推薦使用不會與所使用的單體產生副作用的一非質子有機溶劑；

-在專利申請案 EP-A-0 665 275 中，除了上述使用非質子溶劑的事實，該些作者還提供可使用的各種形式單體結構並表明必須預先遮住的該單體或該些單體中的該些可能質子官能基。

實務上，電合成所使用的該些單體在使用前會被蒸餾，藉以去除各種添加物，尤其是該製造商為了穩定該產品並防止它在儲存狀況下於瓶內發生聚合化而添加的聚合作用抑制劑。

要注意，只有美國專利申請案 EP-A-0 665 275 述及使用特定抑制劑以便可以在該成長中的聚合物鏈末端引進新官能。然而，已特別於 C. Bureau 等人在 1996 年的論文中強調過，在基底上的聚合物鏈成長需為陰離子，且如美國專利申請案 EP-A-0 665 275 所述的，有可能該些作者所引進的該些根基抑制劑在該膜內合成末端被發現，此係因為它們在該電極(它們大體上係為電活化的)的表面被吸收及/或還原而非因為它們中止該些鏈的成長。

事實上，由在受控制的大氣下自完全非質子溶液開始實行電嫁接已可在聚合物對金屬的電嫁接中得到整體有利

的結果，尤其是在同質性方面。

然而，不論參考來源為何，這些結果只報告超薄電嫁接膜，其典型地具有最佳幾奈米至幾十奈米的厚度。強調這個關係到真正電嫁接至該表面的膜，也就是說自上述方案 1 的第 1 階段中所產生的膜厚度的事實是重要的。根據本方案的第 2 階段而在溶液中形成並於電合成期間沉積在該表面上的聚合物大體上可利用該聚合物的一溶劑並選擇性地放置在超音波下清洗表面而被輕易地移除，然而，該嫁接的聚合物卻禁得起本處理過程。

即使這些厚度的範圍係已經具有某些應用上的優勢，還是同時觀察到一實質需求為第一係改善該些合成條件用以增加可達到的厚度及/或得到對該些精確厚度，尤其是介於 10 奈米至 1 微米之間範圍的控制及再生性，第二係利用較過去年代所使用的那些溫和的合成條件來達到可供工業上應用的這些厚度範圍。

美國專利 3 759 797 報告根據特別包括乙烯單體及短鏈硫醇或酒精類型(尤其是乙醇)或苯二酮類的添加物的化學式而在導體表面上備製聚合物膜。本發明的該些作者述及這些添加物使得限制溶液中的聚合作用成為可能，且相對應地，強化自該表面開始成長的該些反應。在本專利實施例中顯示形成在溶液內的聚合物量還原，此因該表面或測量所得的塗層厚度沒有特徵化，故它們不可能評量該表面上的保留部分行為，特別是有關於厚度方面。此外，該技術資料並不足以評量該媒介水含量的實際條件。

然而，該些發明人發現將短鏈酒精類(尤其是乙醇)納入實行該電嫁接所使用的反應槽的化學式中並不會增加所得膜的厚度也不能控制該些膜厚度。反之，觀察到所得的該些膜厚度隨著乙醇濃度增加而漸漸變薄，其係根據質子添加物(例如乙醇)的陰離子聚合反應影響的”傳統”解釋而得。

【發明內容】

因此，為了克服所有這些主要缺點並提供一種用於在一導體或半導體表面上形成一聚合物膜的方法，其使得特別是控制來自該些發明人所發展構成本發明主題的一工業觀點中易於實行而得的該些膜厚度成為可能。

本發明現在已發展出使用於電嫁接的反應槽化學式，藉由他們對其所進行的管理而在導體或半導體表面上得到具有較得不到的一般條件下的那些更厚厚度的電嫁接有機膜。

相對於有關本領域有效日的預期，所有本發明化學式包括選自特例為水的電解溶液內，其相對於該反應槽中的其它成分係介於 50 至 100 000 克/噸之間所選比例的布忍斯特酸類化合物中的一質子來源。於該反應槽中，質子來源的選擇及其濃度的選擇使得它除了可嚴格控制所得厚度外，本發明還證明”厚”膜(大於 10 奈米厚度)為新的且較可使用於一用於超薄膜(< 10 奈米)的完全無水媒介的那個為佳。

因此，本發明的一第一主題係為一種藉由電嫁接在導體或半導體表面上形成一聚合物膜的方法，其特徵在於它

包含下列步驟：

a) 備製時，一電解溶液包括一或更多電可聚合的單體及選自化合物中的至少一質子來源，該些化合物係為該電解溶液內的布忍斯特酸，該質子來源相對於該電解溶液內各成分總量具有介於 50 至 100 000 克/噸的含量；以及

b) 電解時，一電解電池內的溶液藉由使用包含作用電極及至少一計數器電極的該導體或半導體表面，以經由該溶液的電還原或電氧化作用使該表面上形成一電嫁接聚合物膜。

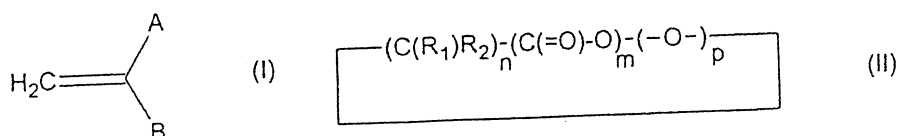
在本發明含義內，該術語“布忍斯特酸(Bronsted acid)”係理解為代表在根據上述定義所使用的電解溶液內，其包括攜帶至少一不穩定質子(或例如重氫或氙的至少一不穩定同位素)的至少一官能基的任何物質，且該物質在該溶液中係部分(弱酸)或完全(強酸)離子化，甚至解離，以產生該化合物的共軛鹼基及一溶解的質子(分別為：重氫或氙)。在水中，一化合物可由它的酸性常數或 pKa 而輕易地制定為一布忍斯特酸：構成具有 pKa 值小於 14 的一對對酸形式的該些化合物係為布忍斯特酸(若它們的 pKa 值介於 0 至 14 之間，該些酸係為弱性(部分解離)而若它們的 pKa 值係為負的，則為強性(完全解離))。在具有一包括質子(分別為重氫或氙)的構成分子的一有機溶劑中，可考慮一化合物若它的 pKa 值在本溶劑中小於該溶劑的質子自遞乘積時係為一布忍斯特酸。例如，由 G. Deniau 等人於 1998 年的電分析化學雜誌第 451 期第 145 頁(Journal of Electroanalytical

Chemistry, 451, 145)文章中所述及的，2-丁烯腈於乙腈中係為一弱布忍斯特酸。在某些較佳例子中，理論模型使得在水中的該些 pKa 值度量及它們在一給予有機溶劑中的等效值之間建立一關聯性成為可能，其使得利用文獻資料成為可能，此因在水中的許多化合物的 pKa 值今天仍是有效的。根據量子化學的理論模型也如由 G. Deniau 等人(上述)於論文中所示的，使得計算不同溶劑中的某些酸鹼基對的 pKa 值成為可能。當該電解溶液包括例如一輔助電解液或電可聚合的單體及其雷同者之其它分子時，較佳的是訴諸於因引進至該假設的布忍斯特酸媒介中而產生的質子含量的直接或間接測量。這個可由使用一導電性計(測量該溶液傳導性的變化)或一卡爾-基休元件(Karl-Fischer device)的測量來實現。使得決定一具有不包括質子的分子結構的一溶劑內的一化合物布忍斯特酸天性成為可能也是一種方法。

非常特別地述及，在水中根據本發明方法所使用於水的布忍斯特酸及在水中為布忍斯特酸的化合物可由例如弱酸，其例有氟化氫、氟化銨、亞硝酸、攜帶羧酸基團(例如醋酸、檸檬酸、氨基酸及蛋白質、及雷同者)或銨、胺、吡啶或酚基團的分子、及雷同者，以及強酸(其例有硫酸、硝酸、氯化氫及過氯酸)、攜帶硫酸、磺醯或硫醇基團的分子、以及雷同者所構成。

根據本方法，該些電可聚合單體較佳地係選自下列化學式(I)及(II)所分別對應的活化的乙烯基單體及可利用親核攻擊切斷環狀分子之中：

其中：



- 一模一樣或不同的 A、B、R₁ 及 R₂ 代表一氫原子；一 C₁-C₄ 烷基；一亞硝酸鹽基；選自下列官能基中的一有機官能基：羥基、胺化物：x=1 或 2 的 -NH_x、硫醇、羧酸、酯、胺化物：-C(=O)NH_y，其中 y=1 或 2、亞醯胺、亞醯胺酸酯、醯氯化合物：-C(=O)X，其中 X 代表選自氟、氯、溴及碘中的一鹵素原子、酸性無水物：-C(=O)OC(=O)、亞硝酸鹽、丁二酸亞醯胺、苯二甲亞醯胺、異氰酸、環氧化物、矽氧烷：-Si(=OH)_z，其中 z 係為從 1 至 3 的整數；丙醯、羧二咪唑、對甲苯磺醯基、對氯甲酸硝基苯酯、乙烯及乙烯基、芳香族且尤其是甲苯、苯、鹵化物、吡啶、嘧啶、苯乙烯或苯乙烯鹵化物及它們的取代性等效物；可以是複合物陽離子且尤指例如銅、鐵及鎳之類的可還原金屬的陽離子的一官能基；自這些官能基開始所取代及/或官能化的分子結構；可被熱或光子活化切斷的基團，例如重偶氮鹽類、過氧化物類、硝基苯胺類、烷氧胺類且尤其是 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基(TEMPO)、二苯甲酮及它的衍生物、二硫酯類、二硫胺甲醯類或三硫碳酸酯類；電活化基團且尤指導體聚合物的母體，例如苯胺、噻吩、甲基噻吩、雙噻吩、吡咯、乙氧乙基噻吩(EDOT)及類似物；及電可切斷基團，例如偶氮鹽類、銻鹽類、磷鹽類及銻鹽類；以及上述單體及基團

的混合物；

一模一樣或不同的 n 、 m 及 p 係從 0 至 20 的整數。

上述標記中， R_1 及 R_2 為自隨一指數 i (未指出) 而定的基團， i 介於 0 至 n 之間。這個表示 R_1 及 R_2 基團在化學式 (II) 的環狀分子結構中從某個 $(C(R_1)R_2)$ 至另一個事實上是不同的的事實，也就是說所使用的該標記 $(C(R_1)R_2)_n$ 未參考至重複的相同 $(C(R_1)R_2)$ 單元而是參考至一連串的 $(C(R_1)R_2)$ 類型基團，其中該些 R_1 及 R_2 基團構成一部分的上述名單。

特別述及，上述化學式 (I) 中的該些活化的乙烯基單體的官能基可由胺化物類、醚類、羰基類、羧基類及碳酸酯類、磷化氫類、磷化氫氧化物類、硫醚類、二硫化物類、尿素類、冠醚類、氮冠化合物類、硫雜冠化合物類、穴醚類、墓醚類 (sepulcrates)、莢醚類、卟啉類、杯芳烴類、二吡啶類、三吡啶類、喹啉類、鄰二氮雜菲化合物類、萘酚類、異萘酚類、硫脲類、螯鐵素類、抗生素類、乙二醇及環糊精類的複合物陽離子所構成。

特別述及，上述化學式 (I) 中的該些活化的乙烯基單體的官能基可由丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、羥乙基甲基丙烯酸酯、羥丙基甲基丙烯酸酯、縮水甘油基甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺類且尤指乙胺基、丙胺基、丁胺基、戊胺基及己胺基的甲基丙烯醯胺類、氰基丙烯酸酯類、二丙烯酸酯類或二甲基丙烯酸酯類、三丙烯酸酯類或三甲基丙烯酸酯類、四丙烯酸酯類或四甲基丙烯酸酯類 (例如戊四

醇四甲基丙烯酸酯)、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯及它的衍生物、對氯苯乙烯、五氟苯乙烯、N-乙烯丙咯烷酮、4-乙烯吡啶、2-乙烯吡啶、乙烯基鹵化物類、丙烯醯基鹵化物類、甲基丙烯醯基鹵化物類、二乙烯苯(DVB)及更一般性地為乙烯基交聯劑或以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及它們的衍生物為主的交聯劑所構成。

特別述及，上述化學式(II)中的該些可切斷的乙烯基單體的官能基可由環氧化物類、內酯類且尤指丁內酯、 ϵ -己內酯及它的衍生物、乳酸、乙醇酸、環氧乙烷類、及上述各項的混合物及衍生物所構成。

根據本發明方法在電解溶液內的電可聚合單體濃度可視單體而變。然而，本濃度較佳地係介於 0.1 至 10 莫耳/升之間且更特定言之，介於 0.1 至 5 莫耳/升之間。

根據本發明方法之一特定實施例，該電解溶液可另包括至少一主要未涉入(也就是說未參遇電聚合反應)的額外液體(溶劑)，以便溶解不溶或只是稍溶於水的該電可聚合單體或單體們，以使它們能移動藉以進行接觸。然而，非常重要注意的是注意在有可能面對所使用的該單體或該些單體為純的，或一單體混合物中的一些單體如溶劑般作用，或一單體混合物中的所有單體按比例溶混的情形時，不是總是一定要使用這類液體。

當它們被使用時，這些溶劑較佳地係選自二甲基甲醯胺、醋酸乙酯、乙腈、四氫呋喃、二氯乙烷及更一般性地氯化溶劑之中。

根據本發明之方法展示具有可直接使用這些溶劑而不需先進行一預蒸餾作用藉以移除其中所出現的水或嚴格地控制大氣中的水含量超過該反應媒介的優勢。基於這個理由，可將本發明方法輕易地裝配在一工業級設備上。

同樣地，根據本發明方法的另一實施例，該電解溶液也包含至少一輔助電解液藉以提供及/或改善該電解溶液中的電流通路。然而，不是一定要使用一輔助電解液，例如在所使用的電可聚合單體包括離子基(例如甲基丙烯酸胺基己酯的氯化銨)，其確保該電路的歐姆壓降係維持在一可接受值。

當它們被使用時，該些輔助電解液較佳地係選自四級銨鹽類，例如四級過氯酸銨鹽類、對甲苯磺酸甲酯類、四氯硼酸鹽類、六氟磷酸鹽類或鹵化合物類、硝酸鈉及氯化鈉。

特別述及，這些四級銨鹽類可由例如過氯酸四乙基銨鹽(TEAP)、過氯酸四丁基銨鹽(TBAP)、過氯酸四丙基銨鹽(TPAP)、過氯酸苯基三甲基銨鹽。

如上述，根據本發明方法所使用的電解溶液所具有的不同特性包括相對於該電解溶液中各成分總量具有一介於50至100 000克/噸的布忍斯特酸(Bronsted acid)比例。該布忍斯特酸濃度的選擇較佳地係由實驗所決定，而這個濃度大體上視所使用的電可聚合單體或單體們的化學天性、實行該電嫁接的導體或半導體表面的天性、該可能的輔助電解液的天性、該可能的未涉入液體及在該反應混合物中的

這些不同化合物的相對濃度而定。

一個好的起始點在於選取典型用於一非質子媒介中以實行電嫁接的一方法類型做為基點。這是因為該些發明人可以一完全未料到且令人驚奇的方式觀察到自這類方法中所得到的該些電嫁接膜厚度可能顯著地超過出現較高水含量的那些。大體上，利用可使用非質子條件下所發展的該些最佳方法以及產生具有高且受到控制的厚度的膜的能力可進一步透過該水含量的最佳化來改善的這個結果，甚至可觀察到一累積效應。

在一非常特佳的方式中，布忍斯特酸的這個含量係介於 50 至 10 000 克/噸之間。

根據本發明，該電導體或半導體表面較佳地係由不鏽鋼、鋼、鐵、銅、鎳、鈷、鈮、鋁(尤指在它剛被刷上時)、銀、鈦、矽(摻雜或未摻雜)、氮化鈦、鎢、氮化鎢、鉭或氮化鉭或一選自金、鉑、銥或銥鉑表面中的貴金屬表面所構成之一表面；根據本發明，金表面係特佳的。

根據本發明之方法特別可被使用以產生具有一以良好精確度所控制的厚度的嫁接聚合物膜：電嫁接膜在 DNA 晶片的製造上因為本質上它們係為電絕緣體故具有良好優勢。在它們被使用以附在寡核苷酸的本例中，係想要藉由該光學途徑(螢光)以偵測其混交作用，它們的厚度必須以良好精確度來控制：此須大約為一百至幾百奈米層級且須以一加或減 5 奈米的精確度來進行調整，藉以最佳化所得的螢光強度並極小化該基底的光吸收。也可使用電嫁接膜做

為分子黏劑”維可牢”以透過各種鍵結類型來黏結較厚的各層：一藥用分子”儲存庫”層的黏結，用以實行控制性放鬆(例如，有關於血管植入或擴張)、藉由化學或電化學壓條法(尤指例如骨頭植入之各植入表面的無機化或另外，在微電子儀器上及用於銅內連線的加花紋方法的各種子層製造方面的表面金屬化)對各層，尤指各無機層的黏結、藉由熱熔合將各聚合物層黏結至一電嫁接層(用於將各聚合物低溫鍵結至各金屬上)、及雷同者。在這些範例中，該化學反應性、該叉合長度或該玻璃轉態溫度分別構成使它可透過各電嫁接膜而得到良好黏結的該些參數。在所有這些應用例的事實點上，這些參數係與作用如同”維可牢”的電嫁接膜厚度有關聯且對具有一典型厚度大於 100 奈米的各種膜具有優勢值。

根據本發明方法，該電解溶液的電解可在靜電壓或靜電流的伏特安培計的條件下藉由極化來實行。

該膜的嫁接及成長發生在其絕對值電位較所使用的電可聚合單體或單體們的電還原電位較大時的陰極。

再者，本發明之一主題係為利用上述方法所得的該些電導體或半導體表面，至少其中一面係覆蓋著一電嫁接聚合物膜。

大體上，這個塗層具有一介於 10 奈米至 10 微米之間的厚度。非常令人驚奇地，並如下面該些範例所強調的，這些厚度比根據非質子或無水的條件下所實行的一電聚合方法以使用該些相同電可聚合單體而得的該些電嫁接膜的那些係顯著地較厚。

根據本發明一較佳實施例，這個塗層展示一介於 100 奈米至 10 微米之間的厚度。

除了前面規定，本發明還包括自後面說明中產生的其它規定，其參考至在不同於本發明方法的各種水濃度存在下並使用包含乙醇的一電解溶液於一金電極表面上形成各種聚甲基丙烯腈膜範例、參考至在水存在下於一金電極表面上形成各聚甲基丙烯腈膜的一第二範例、參考至說明該些甲基丙烯腈單體內含物對水存在下所形成的該些膜厚度的影響的範例、參考至說明在水存在下於一金電極表面上形成一聚甲基丙烯腈膜期間的水含量的影響的研究範例、參考至有關該輔助電解液濃度對水存在時所形成的聚甲基丙烯腈膜厚度的影響的範例、以及參考至該些附圖。

【實施方式】

範例 1：在不同水濃度存在下形成的各聚甲基丙烯腈膜 (PMAN) 膜-與一使用乙醇的方法進行比較

本範例說明以大於 50 克/噸的水含量條件備製具有較無水條件下更厚厚度的各種電鍍膜，且甚至以介於 800 至 1000 克/噸的水含量條件備製具有 400 奈米厚度的各種膜，其係在無水條件下無法得到的。亦顯示，本實施例能大量地簡化該備製的技術環境，此因本例中的該些膜係得自於手套盒之外之故。

這些合成係始自於在氬下蒸餾的二甲基甲醯胺(DMF)內的溶液，該溶液包括 10^{-2} 莫耳/升的 TEAP 及在氬下蒸餾的 2.5 莫耳/升的甲基丙烯腈(MAN)，其中，該作用電極(攜

帶經由噴灑在一玻璃條上而得到的一金層的一長條)、一鉑計數器電極及一以該銀離子/銀耦合為主的參考電極被浸入。一些合成係自該相同的反應槽中開始進行，不斷打開該電池以引入該些新的長條進行塗佈。在每一個合成後，撤除該電解溶液樣本，使用一卡爾-基休元件(Karl-Fischer device)來測量該合成的水含量。該合成溶液的起始水含量為 35 克/噸；這個水量係自然地出現於所使用的市售 DMF 中。用以實行該些合成的配置係示於所附的第 1 圖中。在本圖形中，將包含電解溶液並包括該作用電極、該參考電極($\text{Ag}^+/\text{Ag ref}$)及該鉑計數器電極(Pt 計數器)的一防漏電池不斷地噴入預先引入至一防護物中的氫，該防護物包括一預先在一烤箱中以 350 度留置一星期所活化的 4 埃分子過濾體。

在備製結束時仍未接觸到一受控大氣的 6 金條被連續地引入。經由以一鱈魚夾夾住該長條並接著鬆開該蓋子來打開該電池的蓋子而產生引入。每一個操作持續約 30 秒，其間該氫氣泡未間斷過。

該電解溶液的水含量從實驗開始的 35 克/噸變化至實驗約二小時後的 1600 克/噸。

該合成係以 100 毫伏/秒在該電解溶液的平衡電位及 -2.8 伏特/(銀離子/銀)之間進行 10 伏特安培計的掃描來實行。自該電池中移除該長條，在超音波下以水清洗該些長條五分鐘並接著同樣在超音波下以丙酮清洗五分鐘，並接著在一氫流下弄乾。

接著以輪廓計量測該些膜厚度。

所得結果係示於所附第 2 圖中，其顯示所得之該些膜厚度(以奈米計量)為該些不同水含量(以克/噸計量)的函數。

這些結果強調成功在金上得到厚度為 400 奈米(所得之該些膜的反射紅外線光譜顯示實際上已得到每一種 PMAN 的相對應光譜)的各種 PMAN 膜，然而，只改變該水含量以外的例如單體濃度、電極電位、脈沖數或掃描率的合成協定參數是無法得到上述結果。

該些其它參數它們本身自然要被調整用以選擇性地進一步改善該厚度，但觀察到只調整該水含量本身可有更大的改善。

經由比較，相同的實驗係以不定量無水乙醇取代該電解溶液中的水搭配 4 莫耳/升的 MAN 溶於存在有 5×10^{-2} 莫耳/升 TEAP 的無水 DMF 內來實行。所使用的 DMF 及乙醇係透過藉由在一烤箱中加熱 350 度一個星期所預先調整的具有一孔直徑為 4 埃的分子過濾體留置一段長時間，接著在手套盒內減少的氬氣壓下蒸餾而預先脫水。使用一卡爾-基休元件(Karl-Fischer device)量測該 DMF 及該乙醇內所產生的水含量在該 DMF 為 33 克/噸而在該乙醇係少於 10 克/噸。該處理操作係在乾氬下於手套盒內實行，其中該大氣水含量係少於 15 克/噸。該電解作用係在伏特安培條件下以 100 毫伏/秒自該平衡電位(該範圍為 -0.7 伏特/(銀離子/銀)至 -2.6 伏特/(銀離子/銀))開始進行 10 掃描來實行。該些長條接著以丙酮清洗且接著在分析前以一氬流弄乾。

針對每一個乙醇含量，接近 2270cm^{-1} 的該些亞硝酸官能基紅外線吸收帶的透射百分比被測量。所得結果係示於第 3 圖中，其中該透射百分比(以 % 計量)係以該乙醇含量(以克/噸計量)的函數來表示。

該些結果顯示一類似於添加水至該電解溶液中所觀察到的影響並不存在：添加乙醇使該電嫁接膜消失，即使在低濃度下亦然。

在添加水至該媒介的影響下，因此觀察到一令人驚奇的影响，該些發明人將其歸因於在該反應媒介中的水係為一布忍斯特酸(Bronsted acid)的事實。完全不符合非質子及無水條件的水含量促使所備製的電嫁接膜具有一較非質子及無水條件下所得到的那些更厚的厚度。事實上，根據文獻中已知者觀察到，該電嫁接膜於非常高的水含量中具有消失的傾向。該令人驚奇的影响係在減少前，第 2 圖中賦與該膜厚度為該水含量函數的曲線通過一對應於中間水含量的極大值。

第 3 圖中所呈現的該些結果也顯示添加例如美國專利號 3 759 797 中所述及的短鏈醇類或硫醇類添加物的影響不是與本發明所述的那個一樣的，此因第 3 圖所得的影响係嚴格地相反於美國專利號 3 759 797 中所述及的那個。沒有所有有效的必需資訊也不希望被託附給任一理論，本發明的該些發明人相信美國專利號 3 759 797 中所使用的反應媒介特徵有可能藉由化學基的聚合作用促進該聚合物的形成且所考慮的添加物可能為良好活性部位轉移劑並可促成所

形成的聚合物的交聯及/或促進該些終端反應。

範例 2：水存在下形成的一聚甲基丙烯腈膜(PMAN)膜

上述範例 1 說明於一給予單體濃度及一給予方法下經由調整該媒介的水含量以瞄準一厚度範圍係可能的事實。要注意，再被曝露至空氣中的一無水溶液(例如，在手套盒內的氫下所蒸餾的一 DMF 溶液)可見到在數分鐘內它的水含量變化高達至它的飽和值。在上面所給予的範例 1 中，將通過至一包括在一 DMF 溶液內的活化分子過濾體的防護物中的預先脫水的氫噴入至該電化學電池使得延長該水含量的調整期至 2 小時成為可能。

在本範例中，該些分子過濾體被直接引進至該電嫁接電池內。顯示著所得到的水含量準則對不經過蒸餾或脫水而直接自該市售產生中備製該合成溶液係可行的。

該些操作條件中，尤指該些合成方法及溶液，除了該些反應劑中沒有一個被蒸餾過外，其餘的係與上述範例 1 相同。所測量到的市售 DMF 及單體的水含量約為 150 克/噸。在 200°C 下預活化一星期而具有一約 2 公分厚度的 5 埃分子過濾體覆蓋物被引進至該電化學電池內，接著引進該合成溶液。在一幾分鐘後撤除的樣本上所實行的水含量測量得到一水含量為 30 克/噸。整個合成期間以一磁棒攪伴該溶液。

一在 4 小時後撤除的樣本揭示一水含量為 328 克/噸。一電嫁接 PMAN 膜係在電解 4 小時後產生：所得的膜厚度係為 125 奈米，與範例 1 中所得到的該些結果相當一致。

只是在範例 1 中，據此而得的 PMAN 膜的 IRRAS 光譜中未觀察到結構性缺陷。

範例 3：研究各 MAN 單體內含物對水存在下形成的一 PMAN 膜的影響

本範例目標係說明經由改變該水含量所得之厚度範圍也隨單體內含物而定的事實，但是不管單體濃度為何，皆觀察到相同的傾向。

電嫁接 PMAN 膜係在如上面範例 2 中所開始的那些相同操作條件，但是在該 DMF 中係以 5 莫耳/升的起始單體濃度及 5×10^{-2} 莫耳/升的 TEAP 含量來產生。這時藉由將蒸餾水添加至該反應媒介來調整水含量至 300、500 及 1000 克/噸。接著該些膜係以 100 毫伏/秒在該平衡電位之間(在 -1 伏特/(銀離子/銀)至 -3.2 伏特/(銀離子/銀)的範圍)進行 10 電壓安培計的掃描來產生。因此所處理的該些長條在上述相同條件下進行清洗。

一輪廓計所測量到的厚度與上面範例 1 中所得的該些膜厚度進行比較係示於下列表 I 中：

表 I

水含量 (克/噸)	該些膜厚度(奈米)	
	根據範例 1 (MAN : 2.5 莫耳/升)	根據範例 2 (MAN : 2.5 莫耳/升)
300	100	569
500	175	612
1000	360	37

經由比較，在該些相同操作條件但在一無水媒介中所得的該些 PMAN 膜約具有一 20 至 50 奈米層級的厚度。

範例 4：研究一 PMAN 膜形成期間的水含量的影響

本範例目標係說明顯示該厚度為該水含量函數的該些曲線係為通過一極大值的曲線的事實，超過該極大值的曲線下降係緩慢的。因此，這個在某方面代表添加水可增加針對一給予方法及一給予濃度所能得到的最大厚度，而在另一方面代表若在濃度大於該極化值的那個時實行有關該水濃度的控制，則可使該些電嫁接膜的厚度得到較佳的控制。

為執行上述，除了以 200 毫伏/秒在 -0.7 伏特/(銀離子/銀)至 -2.6 伏特/(銀離子/銀)之間進行 3 電壓安培計的掃描之外，其餘在如上面第 2 範例所開始的那些相同條件下，以在金條上產生電嫁接 PMAN 膜。該水含量係調整至在 0 至 2200 克/噸之間的變化含量，這個係用於不同單體濃度：0.1、1、2.5 及 9.54 莫耳/升的例子。

所得的該些結果係示於所附第 4 圖中，其中，針對每一種單體濃度(菱形：0.1 莫耳/升；正方形：1 莫耳/升；三角形：2.5 莫耳/升及圓形：9.54 莫耳/升)所得的厚度(以埃計量)被表示成該水含量(以克/噸計量)的一函數。

這些結果在所有例子中皆顯示存在有一大於 50 克/噸的水含量，其中，所得的厚度係大於無水條件下可得者。也觀察到，該些曲線的斜率以絕對值計量係超過這個濃度的要比低於這個濃度的要小：此係因為超過這個濃度的水

含量受到控制而低於者沒有之故，其使得達成與所得到的該些膜厚度有關的良好控制成為可能。

在鎳條上所實行的相同實驗引導至相同的觀察。

範例 5：研究該輔助電解液濃度對 PMAN 膜厚度的影響

本範例目標係說明顯示該厚度/水含量曲線的極大值位置也可隨一輔助電解液的存在及它在該電解溶液中的含量而定。尤其，觀察到本極大值在該輔助電解液含量增加時係移往該較高的水含量處。這個使得經由產生具有較大的輔助電解液濃度的化學式而假想的水含量及所致的膜厚度的較佳控制成為可能：一溶液在吸濕性上隨著它的水含量減少而增加。選擇一所給的輔助電解液含量，該媒介的水含量可被調整至該厚度/水含量曲線的極大值，因而使得具有在本水含量增加時用以降低吸濕性並因此增加穩定度的有效用溶液成為可能。

在 DMF(未蒸餾過)中使用 2.5 莫耳/升溶液的 MAN(未蒸餾過)於金上產生各電嫁接 PMAN 膜。TEAP 被使用做為輔助電解液。該些溶液係自無水 TEAP 及該該水含量中備製，使用一卡爾-基休元件以進行測量，並經由添加蒸餾水以進行調整。針對 TEAP 含量介於 5×10^{-3} 至 5×10^{-1} 莫耳/升之間及水含量介於 16 至 2400 克/噸之間而產生不同的電嫁接膜。該些厚度係利用 IRRAS 所測量的 CN 符號強度來進行評量。該些結果係示於所附的第 5 圖中，針對每一 TEAP 濃度，其代表所得的該些膜厚度(以埃計量)為該水含量(克/

噸)的一函數。在本圖形中，該些實心菱形對應至利用一 TEAP 濃度為 5×10^{-3} 莫耳/升所得的曲線，該些實心正方形對應至利用一 TEAP 濃度為 1×10^{-2} 莫耳/升所得的曲線，該些實心三角形對應至利用一 TEAP 濃度為 5×10^{-2} 莫耳/升所得的曲線，該些中空正方形對應至利用一 TEAP 濃度為 1×10^{-1} 莫耳/升所得的曲線，以及該中空三角形對應至利用一 TEAP 濃度為 5×10^{-1} 莫耳/升所得的曲線。

【圖式之簡單說明】

第 1 圖代表在水存在下將一金電極覆蓋著一聚甲基丙烯酸腈膜所使用的配置。這個配置包括一防漏電解電池(1)，配備著一其間一排氣孔(3)穿過的蓋子(2)，該電池包含一電解溶液(4)及一金作用電極(5)、一銀離子/銀(Ag^+/Ag)參考電極(6)及一鉑計數器電極(7)。該電解溶液被不斷地噴入預先引入至一包括電解溶液(10)及分子過濾體(11)的防護物(9)中的氫(8)，將該防護物它本身被噴入氫(12、13)。

第 2 圖代表經由金條上的甲基丙烯酸腈單體電聚合作用所得到的聚甲基丙烯酸腈膜厚度(以奈米計量)為不同水含量(以克/噸計量)的函數；

第 3 圖代表經由金電極上的甲基丙烯酸腈單體電聚合作用所得到的聚甲基丙烯酸腈膜的該些亞硝酸官能基的紅外線吸收帶的透射百分比(以%計量)為該乙醇含量(以克/噸計量)的函數；

第 4 圖代表在不同甲基丙烯酸腈單體(菱形：0.1 莫耳/升；正方形：1 莫耳/升；三角形：2.5 莫耳/升及圓形：9.54 莫

耳/升)濃度下經由金條上的電聚合作用所得到的聚甲基丙烯腈膜厚度(以埃計量)為該水含量(以克/噸計量)的函數;及

第 5 圖代表針對該電解溶液中的不同輔助電解液 (TEAP)濃度於金條上進行電聚合作用所得到的聚甲基丙烯腈膜厚度(以埃計量)為水含量(以克/噸計量)的函數。

【主要元件符號說明】

1	電解電池
2	蓋子
3	排氣孔
4	電解溶液
5	作用電極
6	參考電極
7	計數器電極;
8	氫
9	防護物
10	電解溶液
11	過濾體
12	氫
13	氫

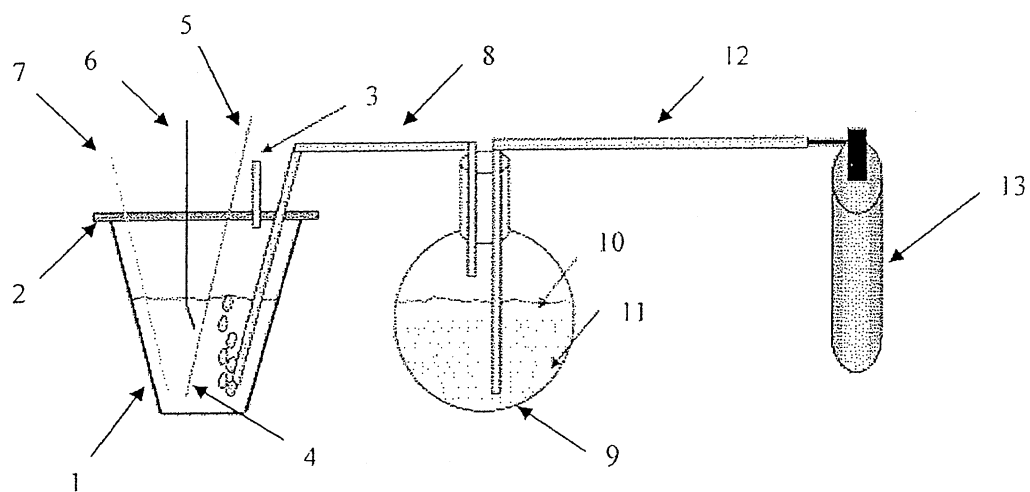
五、中文發明摘要：

本發明有關於一種藉電嫁接使用包含一所選擇量的布忍斯特酸(Bronsted acid)的一電解液在一導體或半導體表面形成一聚合物膜的方法，及使用本方法所得之電導體或半導體表面。

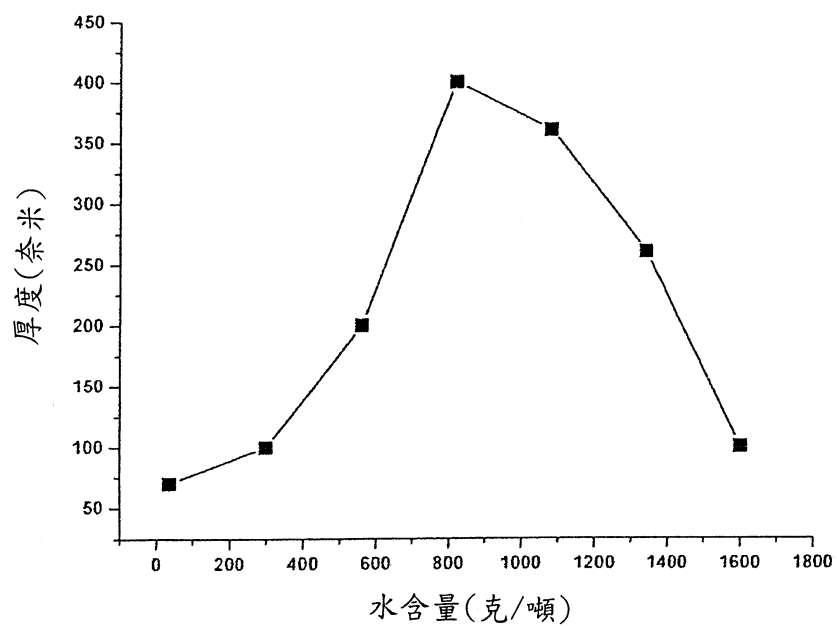
六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the formation of a polymer film on an electrically conducting or semiconducting surface by electrografting employing an electrolytic solution including a selected amount of a Bronsted acid, and to the electrically conducting or semiconducting surfaces obtained by employing this process.

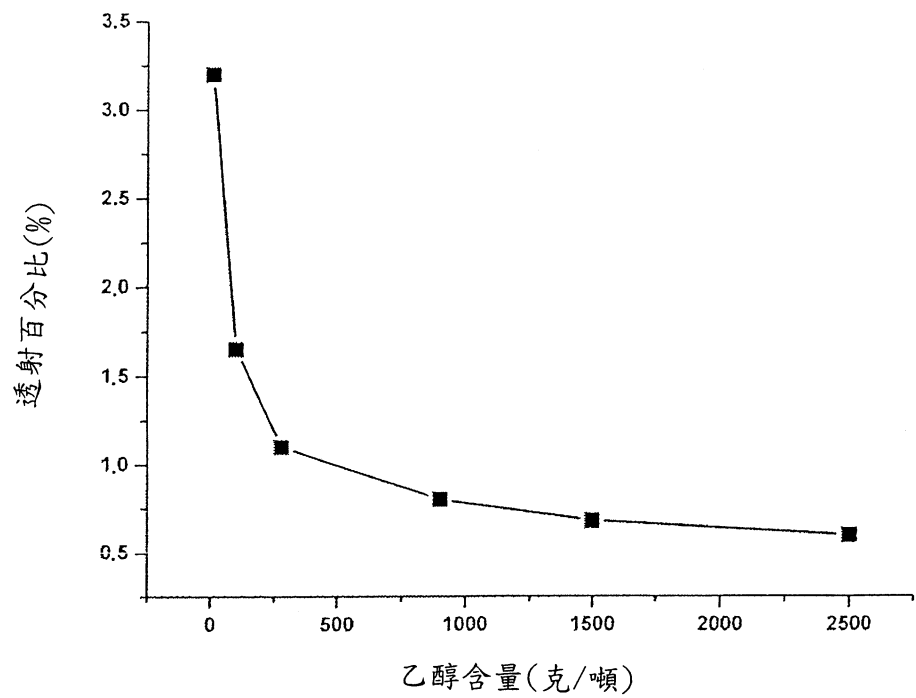
1/3



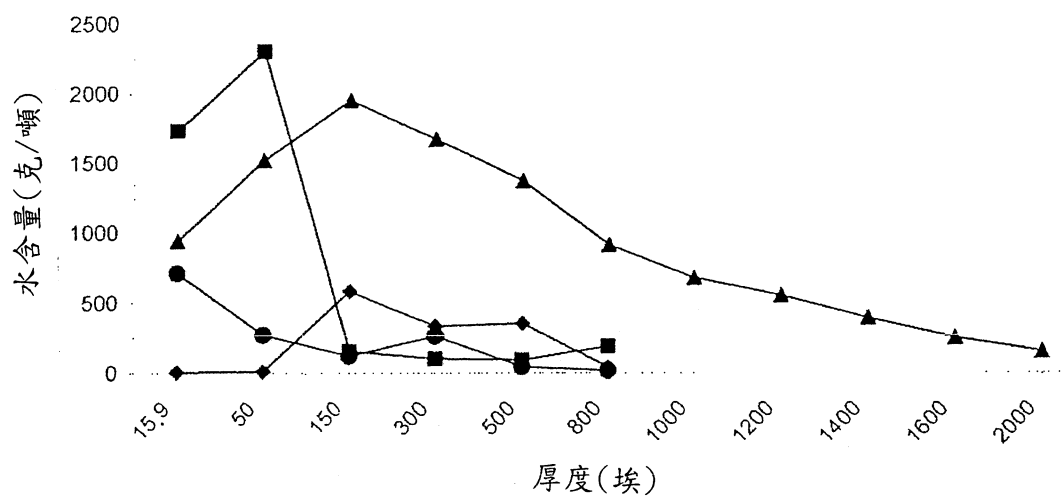
第 1 圖



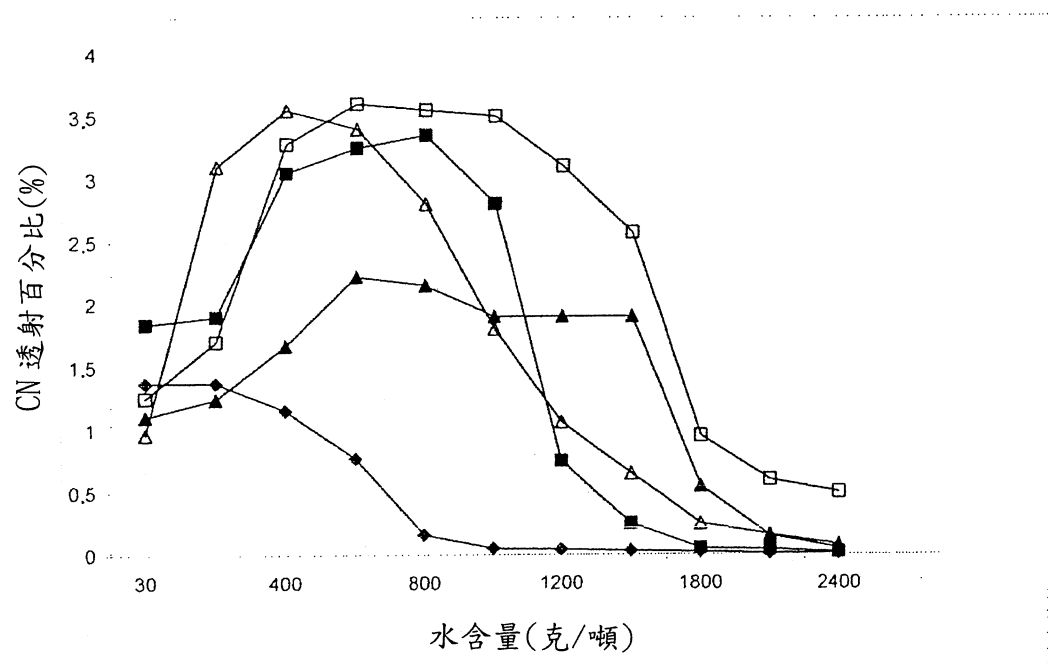
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

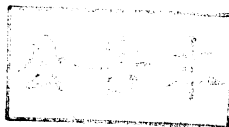
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	電解電池
2	蓋子
3	排氣孔
4	電解溶液
5	作用電極
6	參考電極
7	計數器電極
8	氫
9	防護物
10	電解溶液
11	過濾體
12	氫
13	氫

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

95年6月15日 (7) 頁



I267565

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93129607

※ 申請日期：93.9.30 ※IPC 分類：C25D13/08

一、發明名稱：(中文/英文)

藉電嫁接在一導體或半導體表面形成一聚合物膜的程序及所得之表面以及其應用

Process for The Formation of A Polymer Film on An Electrically Conducting or Semiconducting Surface by Electrografting, Surfaces Obtained and Applications

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法國原子能委員會 / COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

代表人：(中文/英文)(簽章)

理查 納格 / NAGEL, RICHARD

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國巴黎 75752，費德哈遜街 31/33 號

31/33, rue de la Fédération, 75752 PARIS, FRANCE

國籍：(中文/英文)

法國 / FRANCE

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 克里斯托夫 布羅 / BUREAU, CHRITOPHE

2. 瓊斯 剛查雷 / GONZALEZ, JOSÉ

3. 顧 德尼歐 / DENIAU, GUY

國籍：(中文/英文)

1. 2. 3. 法國 / FRANCE

十、申請專利範圍：

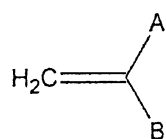
1. 一種藉由電嫁接在導體或半導體表面上形成一聚合物膜的方法，其特徵在於它包含下列步驟：

a) 備製時，一電解溶液包括一或更多電可聚合的單體及選自化合物中的至少一質子來源，該些化合物係為該電解溶液內的布忍斯特酸(Bronsted acid)，該質子來源相對於該電解溶液內各成分總量具有介於 50 至 100 000 克/噸的含量；以及

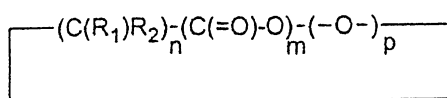
b) 電解時，一電解電池內的溶液藉由使用包含作用電極及至少一計數器電極的該導體或半導體表面，以經由該溶液的電還原或電氧化作用使該表面上形成一電嫁接聚合物膜。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該布忍斯特酸係選自水；氟化氫；氟化銨；亞硝酸；攜帶羧酸基團或銨、胺、吡啶或酚基團的分子；硫酸；硝酸；氯化氫；過氯酸及攜帶硫酸、磺醯或硫醇基團的分子之中。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該些電可聚合單體係選自下列化學式(I)及(II)所分別對應的活化的乙烯基單體及可利用親核攻擊切斷的環狀分子之中：



(I)



(II)

其中：

一模一樣或不同的 A、B、R₁ 及 R₂ 代表一氫原子；一 C₁-C₄ 烷基；一亞硝酸鹽基；選自下列官能基中的一有機官能基：羥基、胺化物：x=1 或 2 的 -NH_x、硫醇、羧酸、酯、胺化物：-C(=O)NH_y，其中 y=1 或 2、亞醯胺、亞醯胺酸酯、醯氯化合物：-C(=O)X，其中 X 代表選自氟、氯、溴及碘中的一鹵素原子、酸性無水物：-C(=O)OC(=O)、亞硝酸鹽、丁二酸亞醯胺、苯二甲亞醯胺、異氰酸、環氧化物、矽氧烷：-Si(=OH)_z，其中 z 係為從 1 至 3 的整數；丙醯、羧二咪唑、對甲苯磺醯基、對氯甲酸硝基苯酯、乙烯及乙烯基、芳香族且尤其是甲苯、苯、鹵化物、吡啶、嘧啶、苯乙烯或苯乙烯鹵化物及它們的取代性等效物；一可為複合物陽離子的官能基；自這些官能基開始所取代及/或官能化的分子結構；可利用熱或光子活化以切斷的基團；電活化基團；以及上述單體及基團的混合物；

一模一樣或不同的 n、m 及 p 係從 0 至 20 的整數。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於化學式(I)中的該些活化的乙烯基單體的官能基係選自丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、羥乙基甲基丙烯酸酯、羥丙基甲基丙烯酸酯、縮水甘油基甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺類、氰基丙烯酸酯類、二丙烯酸酯類或二甲基丙烯酸酯類、三丙烯酸酯類或三甲基丙烯酸酯類、四丙烯酸酯類或四甲基丙烯酸酯類、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯及它的衍生物、

對氯苯乙烯、五氟苯乙烯、N-乙烯丙咯烷酮、4-乙烯吡啶、2-乙烯吡啶、乙烯基鹵化物類、丙烯醯基鹵化物類、甲基丙烯醯基鹵化物類、乙烯基交聯劑或以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及它們的衍生物為主的交聯劑之中。

5. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於化學式(II)中的該些可切斷的乙烯基單體的官能基可由環氧化物類、內酯類、乳酸、乙醇酸、環氧乙烷類、及上述各項的混合物及衍生物之中。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於在該電解溶液內的該電可聚合單體濃度係介於 0.1 至 10 莫耳/升之間。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該電解溶液另包括選自二甲基甲醯胺、醋酸乙酯、乙腈、四氫呋喃及各種氯化溶劑中的至少其中之一溶劑。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該電解溶液包括至少一輔助電解液。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該布忍斯特酸含量係介於 50 至 10 000 克/噸之間。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該導體或半導體表面係由不鏽鋼、鋼、鐵、銅、鎳、鈷、鈮、鋁、銀、鈦、矽、氮化鈦、鎢、氮化鎢、鉭或氮化鉭或一選自金、鉑、銦或銦鉑表面的貴金屬表面所構成之一表面。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該電解溶液的電解係在靜電壓或靜電流的伏特安培計的條件

下經由極化來實行。

12.一種導體或半導體表面，其特徵在於可利用申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項所定義的方法而得到該表面且其至少一表面係覆蓋著一電嫁接聚合物膜。

13.根據申請專利範圍第 12 項之表面，其特徵在於該聚合物膜具有介於 10 奈米至 10 微米之間的一厚度。

十一、圖式：

如次頁。