

Fonctionnalisation des surfaces : de l'électronique organique aux capteurs et biocapteurs

De l'acier inoxydable aux liposomes en passant par les prothèses en polymère et les fibres de carbone... **tous les matériaux interagissent avec leur environnement par l'intermédiaire de leurs surfaces.** Adhésion, corrosion, lubrification, contact électrique, biocompatibilité, mouillage figurent sur la liste des phénomènes courants gouvernés par des effets de surface. Les systèmes vivants n'échappent pas à cette liste, étant le siège d'innombrables phénomènes d'interface localisés dans les bicouches lipidiques ou sur la surface externe des protéines.



P. Stroppa/CEA

Spectromètre de photoélectrons X (XPS) : mise en place d'un support d'échantillon dans la chambre d'analyse.

Mettre à profit les phénomènes d'effets de surface suppose la maîtrise préalable d'une série de connaissances relevant à la fois de la recherche fondamentale et des applications technologiques – par exemple, savoir concevoir et construire des surfaces artificielles capables d'interagir avec le milieu extérieur de façon prédéfinie, ou encore, modifier les surfaces natives des matériaux, c'est-à-dire telles qu'issues de la production ou originelles. La **fonctionnalisation** de surface répond à ce besoin en régulant l'interaction d'un matériau avec son environnement, sans en modifier les propriétés de structure : un même matériau peut donc offrir des propriétés de surface différentes selon sa fonctionnalisation.

La formation des films en polymère

Les revêtements organiques, notamment les films minces de **polymères**, ont envahi notre quotidien : protection anticorrosion des véhicules automobiles,

revêtements non toxiques spécifiques aux boîtes de conserves alimentaires, films lubrifiants pour les contacts électriques, films **biocompatibles** résistants pour les outils médicaux et les implants, *packaging* des puces **microélectroniques**... À chacune de ces applications correspondent des exigences drastiques, notamment en ce qui concerne la stabilité en conditions d'usage, fortement dépendantes du lien entre le film polymère et son substrat, autrement dit le matériau sur lequel il est déposé. D'où la classification des méthodes de formation de films polymère en fonction de leur type de lien polymère/substrat.

Le dépôt dit « à la tournette », ou *spin coating*, et le dépôt par phase vapeur

Tous deux relèvent de la catégorie des méthodes que l'on pourrait qualifier de « douces » car aucune liaison robuste ne se forme entre le film final et son substrat. La microélectronique les utilise fréquemment pour



P. Stroppa / CEA

Greffage chimique covalent par le procédé GraftFast™ : préparation du mélange réactionnel.

former des couches sacrificielles⁽¹⁾ destinées à la protection temporaire de telle ou telle partie de la surface et qui présentent l'avantage de s'éliminer facilement par un rinçage idoine.

La polymérisation par plasma et l'électrodéposition cathodique

Là, au contraire, ces deux méthodes aboutissent à des films greffés, autrement dit liés à leur substrat par des liaisons covalentes (énergie supérieure à 10 kJ/mol).

(1) Afin de modifier localement une surface, plusieurs opérations sont nécessaires : fabriquer un masque temporaire par dépôt de *spin coating* d'un film homogène photosensible ; procéder à une irradiation localisée de ce film à travers un masque, ce qui modifie localement la solubilité des zones irradiées par un solvant adapté ; modifier de façon pérenne la surface dans les zones « non protégées » ; éliminer le reste du masque par un second solvant.



P. Stroppa / CEA

Greffage chimique covalent par le procédé GraftFast™ : vue d'une lame d'or greffée sur sa partie inférieure.

La **polymérisation** par **plasma** produit des films, très adhérents et très **réticulés**. Cela s'explique par le grand nombre d'entités réactives se formant, en même temps, dans le plasma. L'**électrodéposition**, quant à elle, autorise un contrôle supplémentaire dû au pilotage aisé du potentiel électrique commandant la formation des espèces réactives au voisinage immédiat de la surface **conductrice** à modifier. De plus, chaque matériau conducteur possédant son propre potentiel-seuil capable de déclencher l'électrodéposition, il devient alors possible de tirer profit de certaines surfaces mixtes pour réaliser des fonctionnalisations localisées.

Le dépôt de polymères par initiation chimique, dit aussi chimigreffage

Basé comme la polymérisation plasma sur la génération d'espèces réactives, en présence des surfaces à modifier, mais cette fois en solution, ce dépôt permet d'étendre la plupart des avantages de l'électrodéposition à des surfaces isolantes, **oxydes** ou **plastiques**.

L'électrogreffage et le chimigreffage, deux outils précieux de la fonctionnalisation de surface

Trois exemples, parmi d'autres, le démontrent.

L'électronique

En la matière, les surfaces et les interfaces jouent un très grand rôle car s'y côtoient de nombreux matériaux, chacun doté de propriétés différentes. Par exemple, les **transistors**, les **cellules photovoltaïques** ou les **diodes électroluminescentes**, essentiellement constitués d'empilements de couches organiques et/ou minérales, développent des interfaces qui influent fortement sur le comportement d'usage et le vieillissement. Il en va de même avec des éléments plus basiques de l'électronique comme les connecteurs. En ouvrant le passage temporaire du courant électrique entre deux parties distinctes d'un ensemble fonctionnel, ces connecteurs subissent de nombreuses opérations de branchement et de débranchement ainsi que des vibrations générant d'importants frottements qui affectent les surfaces conductrices en contact. Ces frottements peuvent endommager les métaux utilisés (généralement du **laiton** recouvert d'une fine couche d'or) et devenir la source de faux contacts. Pour résoudre ce problème, les industriels utilisent depuis longtemps des lubrifiants liquides : par exemple, des **perfluoropolyethers** (PFPE) ou des **polyphenylethers** (PPE) qui lubrifient les contacts, protègent contre la corrosion et assurent une grande stabilité thermique. Hélas, ces lubrifiants liquides restent inopérants pour des utilisations en milieu extrême (ultrahaut vide, très basses températures) ou des systèmes miniaturisés où les forces de surface comme la capillarité deviennent dominantes et l'épaisseur des revêtements un paramètre important. Dans ces cas, une autre technique prévaut, celle de la « lubrification sèche » à base de films lubrifiants solides. D'autres solutions existent, par exemple celle utilisant des monocouches auto-assemblées (SAMs), une voie qui n'a pas convaincu l'industrie électronique car elle n'apporte ni la stabilité thermique, ni la compatibilité avec les métaux d'usage (laiton ou **étain**, notamment). En revanche, les films organiques, obtenus par **électrogreffage** cathodique, remplissent toutes les spécifications. En effet, étant greffés et réticulés, ces

films se spécifient par leur grande stabilité. De plus, leur composition chimique reste modulable en fonction des besoins. Quant au greffage, il s'applique à toutes les surfaces métalliques, dans des conditions simples et peu coûteuses. Les meilleurs résultats viennent de l'électrogreffage de sels de **diazonium**. Il s'agit de **molécules** déjà connues des chimistes pour leur rôle d'intermédiaires dans la synthèse des colorants diazoïques (**hélianthine**, **amarante**...). Leur **électro-réduction** produit des radicaux **aryles** (figure 1) capables de se greffer sur l'électrode négative (la cathode) puis sur les groupes aryles déjà greffés (réaction de substitution radicalaire **aromatique**). Ce greffage étant aléatoire, il arrive que la réduction se poursuive au-delà de la première épaisseur de groupes aryles greffés. Cette opération conduit facilement à la formation de films de polyaryles greffés et partiellement réticulés (figure 1). Les chercheurs du Laboratoire de chimie des surfaces et interfaces ont démontré que ces films ultraminces (moins de 10 nm d'épaisseur) présentent à la fois une résistance de contact très faible et un coefficient de frottement minimal et constant sous sollicitation mécanique. Ces films greffés se présentent donc comme d'excellents candidats pour opérer en tant que lubrifiants secs de microconnecteurs.



P. Stropps / CEA

Le greffage covalent de films lubrifiants ultraminces nécessite parfois un travail en boîte à gants pour analyser les effets polluants atmosphériques.

Les nanotubes de carbone et le graphène

En une petite dizaine d'années, les **nanotubes de carbone (CNTs)** d'abord, et le **graphène**, plus récemment, sont devenus l'alpha et l'oméga de l'électronique organique. En effet, ces deux formes **allotropiques** du **carbone** possèdent des propriétés électroniques remarquables : une très forte mobilité des charges pour le graphène et une **conductivité** métallique pour certains nanotubes. À ces propriétés s'ajoute l'avantage de dimensions à la fois nanométriques (épaisseur pour le graphène, diamètre pour les CNTs) et **macroscopiques** (plusieurs millimètres pour certains CNTs, plusieurs **microns** pour des mono-feuillets de graphène). Enfin, les caractéristiques mécaniques exceptionnelles des CNTs en font un matériau de choix pour remplacer les **fibres de carbone** et servir de renfort conducteur aux matériaux **composites plastiques**.

Mais pour manipuler, mettre en forme et positionner ces nanotubes de carbone, encore faut-il

pouvoir les placer en suspension. Il s'agit d'une opération difficile à mener à partir des CNTs natifs en raison de leur forte tendance naturelle à s'agréger « en fagots » du fait des **interactions de Van der Waals** existant entre les noyaux aromatiques composant leur surface. La fonctionnalisation de cette surface répond à ce problème. Ainsi, en recouvrant d'une fine couche de polymère des CNTs multifeuilletés⁽²⁾, il devient possible de modifier leurs interactions avec le milieu extérieur. Ce film polymère s'obtient soit par voie **électrochimique** sur des tapis de nanotubes connectés à une **électrode**, soit par chimigreffage à partir de nanotubes dispersés. L'épaisseur de ces films

(2) C'est-à-dire constitués de plusieurs nanotubes emboîtés de façon concentrique.

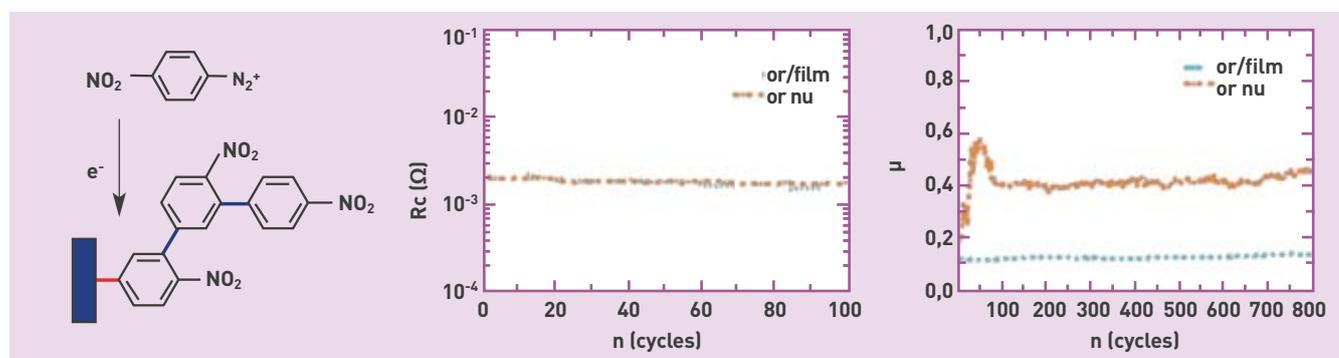


Figure 1.

À gauche : principe de l'électrogreffage de sels de diazonium et de la formation de films de polyaryles greffés.

En rouge, le lien covalent molécule/substrat et en bleu le lien covalent molécules/molécules au sein du film de polyaryles greffés. e⁻ indique l'ajout d'électron : symbolise la réduction du sel de diazonium en radical arylé à l'électrode négative.

Au centre : comparaison de la résistance de contact (Rc), exprimé en Ohms (Ω), de l'or nu et de l'or greffé par un film de polyaryles lors de cycles de branchement/débranchement répétés.

À droite : comparaison du coefficient de frottement (μ) de l'or nu et de l'or greffé par un film de polyaryles lors de cycles de branchement/débranchement répétés ; n [cycles] est le nombre de cycles de mesure sensé mimer l'utilisation réelle d'un connecteur avec ses multiples connexions/déconnexions.

varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Leur fonctionnalité chimique dépend de l'usage prévu. Par exemple, en recouvrant les CNTs d'un polymère riche en fonctions amines, on peut les dissoudre aisément en milieu aqueux et augmenter leur sensibilité à la présence de gaz pauvres en électrons comme le chlore (figure 2). Ces nanotubes fonctionnalisés forment la couche sensible de capteurs de gaz à détection électrique dont la sensibilité atteint 20 ppb à température ambiante. Il s'agit d'une performance tout à fait comparable aux meilleurs capteurs minéraux requérant des températures de fonctionnement élevées. Au contraire, une fonctionnalisation réalisée au moyen de groupes acides (acide polyacrylique/PAA) favorise la détection de l'ammoniac.

La fonctionnalisation de surface s'avère donc un outil très versatile⁽³⁾ pour adapter la réponse électronique des détecteurs chimiques à base de nanotubes de carbone. Pareillement, la fonctionnalisation de la paroi externe des nanotubes permet de stabiliser leur suspension dans tous les types de milieux : solvant ou polymère précurseur d'un composite (figure 2).

La dépollution des eaux chargées en ions lourds

Le processus industriel classique repose essentiellement sur la précipitation massive des ions lourds, sous la forme d'hydroxydes solides – une opération qui s'opère sous l'action de la chaux. Pourtant, même en fin d'opération, il arrive parfois que les filtrats contiennent encore des concentrations en ions lourds non tolérables et qu'il faille donc éliminer. Grâce à la technique du piégeage dans des résines échangeuses, les polymères, riches en sites chargés, captent les ions lourds et les remplacent, la plupart du temps, par des protons ou des ions sodium. L'inconvénient de cette méthode tient au coût élevé de la régénération des résines et à l'utilisation de réactifs souvent dangereux. D'où l'idée de remplacer ces résines par des feutres de carbone de grande surface spécifique⁽⁴⁾, correctement fonctionnalisés en surface (figure 3). Cela peut se faire, par exemple, en utilisant un feutre



Dépollution des eaux chargées en ions lourds : étude du rinçage acide électrocommandé, sur un pilote dédié.



Détail du pilote de dépollution des eaux chargées en ions lourds : à droite, l'empilement de feutres actifs (qui captent les ions lourds) et de contre-électrodes (qui permettent le rinçage acide électrocommandé générant les feutres) ; à gauche, le réservoir d'eau riche en ions lourds.

(3) À partir du même matériau de base (les CNTs), différentes fonctionnalisations de surface induisent des sensibilités variées à divers agents chimiques à détecter.

(4) La surface spécifique est la surface par unité de masse. Plus la valeur est élevée, plus le matériau est sous forme divisée (poudres à très petits grains, fils très fins...) par opposition à un matériau dense.

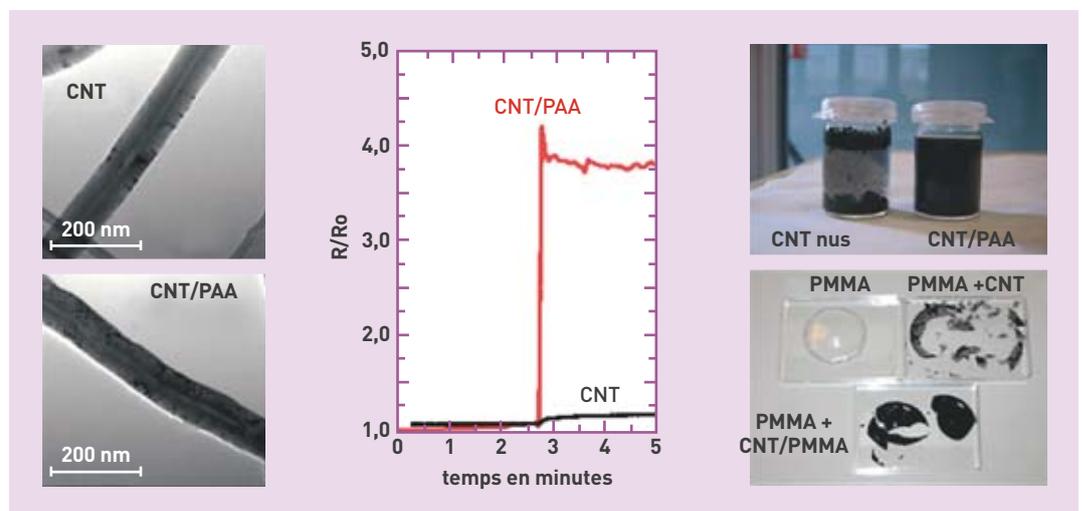


Figure 2. Nanotubes de carbone fonctionnalisés. À gauche : images d'un nanotube de carbone (CNT) vierge (en haut) et fonctionnalisé par de l'acide polyacrylique (PAA) greffé (en bas) obtenues avec un microscope électronique à balayage [MEB]. Au centre : résistance différentielle à l'ammoniac d'un capteur à CNTs avec, en noir, le nanotube nu et, en rouge, le nanotube fonctionnalisé par du PAA. R/R0 indique la mesure de résistance différentielle qui constitue la lecture du capteur. À droite : mise en solution de CNTs dans l'eau (en haut) et dans du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (en bas).

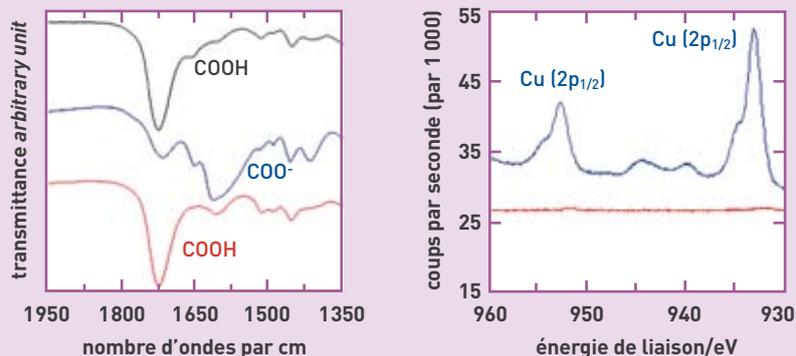
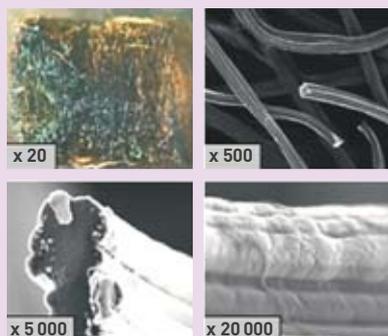


Figure 3. Feutres de carbone fonctionnalisés pour la dépollution. À gauche : images des feutres fonctionnalisés par de l'acide polyacrylique (PAA) greffé, avec différents grossissements. Au centre : spectres infrarouges, avant (noir) et après (bleu) la captation des ions cuivriques, puis après « relargage » électrocommandé (rouge). La transmittance est le rapport entre l'intensité initiale et l'intensité finale après le passage du faisceau infrarouge sur l'échantillon. L'absence d'unité signifie ici qu'elle ne vaut que pour la comparaison de ces trois spectres entre eux. La transmittance est l'inverse de l'absorption. COOH correspond à la fonction acide carboxylique (portée par le polymère PAA) : sous cette forme, aucun ion n'est piégé dans le film. COO correspond à la fonction carboxylate sous laquelle les ions cuivriques sont piégés dans le film. À droite : spectres XPS (pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy) avant (bleu) puis après (rouge) le relargage, à deux niveaux d'énergie du cuivre [Cu].



Spectroscopie de photo électrons X (XPS) : analyse fine de surface modifiée.



Spectroscopie de photo-électrons X (XPS) : mise en place d'un support d'échantillon dans le sas d'entrée du spectromètre.

greffé par du PAA capable de capter facilement des ions cuivriques. Le film greffé étant mince (moins de 300 nm), c'est l'ensemble du film qui se trouve concerné et la saturation vite atteinte.

De plus, et contrairement aux résines, la régénération ne nécessite aucun additif dangereux puisque la conductivité du feutre de carbone permet de déclencher, par voie électrochimique, l'expulsion des ions préalablement piégés. L'application d'un potentiel oxydant au feutre déclenche l'électrolyse de l'eau présente au sein du film suivant la réaction : $H_2O + 2e^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+$ qui libère donc des protons. Ces protons, ainsi libérés au niveau du feutre de carbone, se trouvent expulsés vers l'extérieur du film sous l'effet du champ électrique appliqué. Ils viennent donc « balayer » le film de PAA en libérant les ions cuivriques. Cette opération porte le nom de « rinçage acide électrocommandé ». Elle se limite à la durée d'application du potentiel et à l'intérieur du film. Il suffit que ce « relargage » soit réalisé dans un flux aqueux pour éliminer les ions qui se trouvaient piégés au sein du film qui est alors prêt à opérer une nouvelle étape de capture. Cette procédure peut, évidemment, s'automatiser au sein de pilotes de traitement qui contrôleront les flux de rinçage ainsi que les temps d'électrolyse, et la fonctionnalisation des feutres peut s'adapter aux cibles ioniques visées.

Les trois exemples, brièvement décrits ici, illustrent pleinement le rôle majeur de la fonctionnalisation de surface dans l'adaptation d'un matériau natif (laiton, nanotubes de carbone, feutres de carbone) à la fonction qu'on lui destine. La fonctionnalisation de surface s'avère donc un moyen simple et élégant d'économie d'énergie puisqu'il permet l'adaptation d'un même matériau à diverses fonctions. Pour les chercheurs, il s'agit d'une source inépuisable d'innovations scientifiques et technologiques.

> **Serge Palacin**

Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Saclay