



FUNDP

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces

Rue de Bruxelles, 61

B-5000 Namur

Monocouches auto-assemblées d'organothiols mono- et bipodes sur le cuivre

Composition du Jury :

Prof C. Amatore (ENS, Paris)

Prof. A. Delcorte (UCL, Louvain la Neuve)

Dr. E. Perpète (FUNDP, Namur)

Dr. A. Peremans (FUNDP, Namur)

Prof. Z. Mekhalif (Promoteur)

Prof. J. Delhalle (Président)

Dissertation présentée par
Jessica DENAYER
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Faculté des Sciences
Rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgique

Monocouches auto-assemblées d'organothiols mono- et bipodes sur le cuivre

Par Jessica Denayer

Résumé :

Cette thèse s'inscrit dans la thématique des assemblages moléculaires sur des surfaces de métaux oxydables, en vue de former des revêtements fonctionnels avec des propriétés spécifiques. La méthodologie employée dans le cadre de cette thèse consiste à former des monocouches auto-assemblées d'organothiols mono- ou bipodes sur des substrats de cuivre.

La première partie de cette thèse a mis en évidence la faisabilité du greffage d'alcanethiol possédant un pied d'ancrage simple (thiol, RSH) ou double (dithiol ($R(SH)_2$) et dithiocarboxylique (RS_2H)) sur un substrat de cuivre polycristallin électroréduit. La nature du groupement ancreur s'est révélée être déterminante au niveau des propriétés structurales de la monocouche résultante mais également du point de vue de sa stabilité électrochimique et en solution. La monocouche de dithiols offre une stabilité électrochimique ainsi qu'une capacité couvrante accrue comparativement au thiol et au dithiocarboxylique. Le dithiocarboxylique forme, quant à lui, le revêtement le moins stable.

La deuxième partie de ce manuscrit est dédiée à la formation de monocouche aminée alkylthiols (NH_2RSH) et dithiols ($NH_2R(SH)_2$) en tant que promoteur d'adhésion entre le substrat de cuivre et un polymère (résine époxy ou polyimide). La complexité apportée par la fonction amine terminale a nécessité l'optimisation des conditions expérimentales afin d'aboutir à des monocouches organisées et de bonne qualité. Un film polymère (résine époxy ou polyimide) a ensuite été déposé sur le substrat de cuivre modifié par les monocouches aminées. La présence de la monocouche aminée (NH_2RSH et $NH_2R(SH)_2$) sur le substrat de cuivre a apporté un gain substantiel en terme d'adhésion entre le cuivre et la résine époxy. Ce traitement de surface n'a, par contre, pas permis d'améliorer l'adhésion du film polyimide sur le cuivre.

Pour terminer, un système de bicouches moléculaires formé d'une partie fixe (SAM de type $CF_3O(CF_2)_2RSH$ ou $CF_3O(CF_2)_2R(SH)_2$) et d'une partie mobile (lubrifiant perfluoro polyéther) a été réalisé. Les monocouches de perfluoro-éther alcanethiols et dithiols, bien qu'elles possèdent une organisation moindre, ont montré des propriétés bloquante et isolante accrues. L'étalement du film lubrifiant à leur surface a abouti un système de bicouches homogène, mouillant parfaitement la surface. De plus, la présence d'une monocouche a permis d'améliorer la retenue du film lubrifiant en surface en atténuant sa mobilité. Cette retenue en surface est d'autant plus prononcée lorsque l'espace interchaîne au sein de la monocouche est important.

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Faculté des Sciences
Rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgique

Self-assembled monolayers of organothiols mono- and bipodal on copper

By Jessica Denayer

Abstract:

The present work is included in the framework of molecular assemblies on oxidizable metals surface and globally intends to create different functional coatings with specific properties. The general methodology involves the formation of Self-Assembled Monolayers (SAMs) of mono- or bipodal organothiols on copper substrates.

The first part of this thesis highlights the feasibility of the grafting on polycrystalline and electroreduced copper substrate of alkanethiol molecules with a single (thiol, RSH) or a double anchoring group (dithiol $R(SH)_2$ and dithiocarboxylic RS_2H). It comes out that the nature of the anchoring group has a strong impact on the structural properties of the monolayer, but also on its electrochemical and chemical (after immersion in another organothiol solution) stabilities. The dithiol SAMs lead to a significant increase of electrochemical stability and surface coverage by comparison with thiol and dithiocarboxylic SAMs; meanwhile, the dithiocarboxylic monolayers lead to the less stable coatings.

The second part of the study is devoted to the elaboration of amine terminated monolayers (NH_2RSH or $NH_2R(SH)_2$) as promotor of adhesion between copper substrate and a polymer (epoxy resin or polyimide). In order to counter the reactivity of the amine function (oxidation and multilayers formation) and to obtain densely packed amine terminated SAMs, several optimisations of the processes are first investigated. A polymeric film (epoxy or polyimide) is then deposited on those monolayers: the presence of amine terminated SAMs on copper affords a significant increase of the copper-epoxy adhesion. However, this coating doesn't show any improvement on the copper-polyimide adhesion.

Finally, a bilayer film formed by an adsorbed first part ($CF_3O(CF_2)_2RSH$ or $CF_3O(CF_2)_2R(SH)_2$ SAM) and a second mobile part (perfluoropolyether lubricant) is achieved. The perfluoroether-alkanethiol and dithiol SAMs own high blocking and insulating properties, even if they are loosely packed. The spreading of a thin lubricant film on their surface then permits the formation of a homogeneous bilayer film with high wettability. Furthermore, the presence of a monolayer leads to a decrease of the lubricant mobility, and therefore an improvement of its retention on the copper surface. This lower mobility is more pronounced for monolayers with large interchain spacing.

Ph.D. thesis in Chemical Sciences
Septembre 2011
Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Surfaces
Advisor: Prof. Z. Mekhalif

Remerciement

Voilà 4 années se sont écoulées depuis le début de ma thèse, l'heure des bilans et des remerciements est donc venue.

Une thèse n'est pas faisable sans appui financier, je remercie donc le FNRS-FRIA pour avoir placé leur confiance en moi. Mais faire une thèse est vraiment irréalisable sans un labo pour faire sa recherche. Je tiens donc à remercier très sincèrement les professeurs Mekhalif et Delhalle pour m'avoir accueilli et encadré au sein du laboratoire CES. Merci pour votre présence et vos conseils judicieux qui m'ont permis de grandir tant sur le plan scientifique qu'humain.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury pour avoir pris le temps de lire ce manuscrit, ainsi que pour leur commentaires et suggestions.

L'aventure CES a commencé, il y a cinq ans déjà (ben oui, il y a eu le mémoire aussi). Au cours de ces années, j'ai eu l'occasion de côtoyer de nombreuses personnes pour des séjours plus ou moins long... Je voudrais commencer par remercier ceux que je considère comme les vieux du labo, et qui nous ont progressivement quitté (ou pas...): Claire, Jorge, Cha, Ludo, Chris (mon mentor et ma psy), Isa (la plus gentille de notre trio), Bridou (mon compatriote du paysager, et clown à ses heures perdues), Greg (le dinosaure ou écureuil, selon les cas), Séb (le grand) et l'incontournable Tania... Merci à tous pour ces superbes moments passés ensemble et pour tous ceux à venir... C'est avec beaucoup de plaisir que j'ai partagé ces quelques années de ma vie avec vous...

La vie au labo ne s'est pas arrêtée avec leur départ, bien au contraire... Le labo s'est progressivement repeuplé, par commencer avec les ex-RMN qui nous ont rejoint en cours de route (Simon, Jeff), l'Indian Team (Praveen, Sundar, Dilimon, Venugopal), sans oublier les Sang frais (Toto, Amaury, Bastien). Merci à tous pour m'avoir supporté durant ces quelques mois ou années et pour tous ces instants passés ensemble. Je laisse le labo entre vos mains les gars...

Il y a aussi eu les passages éclair mais inoubliable au labo CES... Parmi ces invités de passage, je pense particulièrement à Abdes et José, avec qui de belles amitiés sont nées. Mais également aux étudiants de master qui nous ont apporté un peu de fraîcheur, de renouveau et d'animation (Malau, Steph, Quentin, Alex et Nico, pour ne citer que la promo la plus mémorable).

Et puis comment pourrais-je oublié les "vrais chimistes", si vous avez eu l'occasion de passer quelques temps aux facultés de Namur, vous aurez sûrement compris de qui je parle... Les chimistes organiciens, qui errent dans les labos du 3^{ème} étage, renommé par certains, le temple de la VRAI chimie... Entre l'attente interminable à la RMN ou aux postes à distiller pour récolter mon précieux THF, j'ai eu l'occasion de traîner dans ce secteur et d'y faire de belles rencontres. Je pense particulièrement à Guigui, Max, Emilie, Simone, Gullo, Claudita, Laura, Simon... Merci pour tous les bons moments passés ensemble durant ces quatre années, bien qu'ils fussent plus festifs que scientifiques...

Merci à toi, Marion, pour ta présence toutes ces années. C'est sur les bancs du S1 (ou du manoir) que cette belle histoire d'amitié à débiter, ça fait 8ans déjà...Mais ça y est, je m'apprête à clôturer le chapitre FUNDP de ma vie, j'en profite donc pour te remercier pour tous ces instants passés ensemble.

Mes derniers remerciements vont à ma tribu : mes parents, mes frères et sœurs (Marie, Vaness, Damien et Dav), Ludo, Chris ainsi qu'aux deux petites puces (Aénor et Clémentine) qui ont agrandis la famille en cours de route...Merci de répondre toujours présent, que ce soit pour une virée à Bruxelles, à la plaine de jeux, sous le soleil Sarde, et j'en passe...

Merci à vous tous et à tout ceux que j'aurai malencontreusement oublié de citer...

Table des abréviations

AFM	microscopie à force atomique
CV	voltamétrie cyclique
F ₃ ORSH	12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécane-1-thiol
F ₃ OR(SH) ₂	2-(12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécyl)-1,3-propanedithiol
F ₄ RSH	11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol
MEB	microscopie électronique à balayage
NH ₂ RSH	11-aminoundécane-1-thiol
NH ₂ R(SH) ₂	2-aminoundécyl-1,3-propanedithiol
PM-IRRAS	spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation
PI	polyimide
RSH	<i>n</i> -tétradécanethiol
R(SH) ₂	2-dodécyl-1,3-propanedithiol
RS ₂ H	<i>n</i> -tétradécanedithiocarboxylique
SAMs	monocouches auto-assemblées
SECM	microscopie électrochimique à balayage
XPS	spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X

Table des matières

Avant-propos.....	1
Introduction générale.....	3
Chapitre 1 : Les monocouches auto-assemblées.....	6
1.1 <u>Généralités sur les monocouches auto-assemblées.....</u>	6
1.1.1 Les monocouches auto-assemblées	
1.1.2 Cinétique d'adsorption des monocouches auto-assemblées	
1.1.3 Propriétés influençant l'auto-assemblage	
1.2 <u>Les monocouches auto-assemblées d'organothiols sur un substrat d'or.....</u>	10
1.2.1 L'auto-assemblage d'alcanethiols sur un substrat d'or	
1.2.2 L'influence du groupement ancreur	
1.2.3 L'influence de l'espaceur	
1.2.4 L'influence du groupement terminal	
1.3 <u>Les monocouches auto-assemblées d'organothiols sur un substrat de cuivre.....</u>	18
1.3.1 L'auto-assemblage d'alcanethiols sur un substrat de cuivre	
1.3.2 L'influence de la nature du cuivre	
1.3.3 L'influence du groupement ancreur	
Objectifs de cette thèse.....	24
Chapitre 2 : Auto-assemblage d'alkylthiols, dithiols et dithiocarboxyliques sur le cuivre.....	27
2.1 <u>Formation de monocouches d'alcanethiols (RSH), dithiols (R(SH)₂) et dithiocarboxyliques (RS₂H).....</u>	28
2.1.1 Analyses spectroscopiques	
2.1.2 Etude et stabilité électrochimique	
2.1.3 Analyse à une échelle locale	
2.2 <u>Etude de la stabilité des monocouches par immersion dans une solution d'organothiol.....</u>	44
2.2.1 Stabilité du <i>n</i> -décanedithiocarboxylique (RS ₂ H) en présence d'une solution de 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol (F ₄ RSH)	

2.2.2	Stabilité du 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol (F_4RSH) en présence d'une solution de 2-dodécyl-1,3-propanedithiol ($R(SH)_2$)	
2.2.3	Conclusion	
2.3	<u>Optimisation des conditions de greffage du dithiol ($R(SH)_2$)</u>	55
2.3.1	Influence du temps de modification	
2.3.2	Influence du solvant	
2.3.3	Influence de la température	
2.3.4	Conclusion	
Chapitre 3 : Elaboration d'un film époxy et polyimide sur le cuivre		64
3.1	<u>Introduction</u>	64
3.2	<u>Evaluation de la compétition amine/thiol</u>	66
3.2.1	Etude de l'adsorption d'alkylamine (RNH_2) sur le cuivre et sa stabilité en présence d'une solution d'alcanethiol (RSH)	
3.2.2	Adsorption compétitive entre l'alkylamine (RNH_2) et l'alcanethiol (RSH)	
3.3	<u>Formation de monocouches aminées d'alcanethiols et dithiols</u>	73
3.3.1	Conversion in-situ : influence de la concentration en triéthylamine	
3.3.2	Comparaison des traitements in-situ et post-modification	
3.3.3	Comparaison entre les monocouches de type aminées et méthyles	
3.4	<u>Elaboration d'un film époxy sur le système formé</u>	87
3.4.1	Etude du couplage entre la monocouche aminée et une fonction époxy	
3.4.2	Elaboration d'un film époxy sur des monocouches de type aminées	
3.4.3	Elaboration d'un film époxy sur des monocouches de type méthyles	
3.5	<u>Elaboration d'un film polyimide sur le système formé</u>	95
3.6	<u>Conclusion</u>	100
Chapitre 4 : Elaboration d'une bicouche moléculaire sur le cuivre		102
4.1	<u>Introduction</u>	102

4.2	<u>Formation de monocouches perfluoro-éther d'alcanethiols et dithiols.....</u>	105
4.3	<u>Etalement d'un film lubrifiant sur le cuivre nu et modifié.....</u>	114
4.4	<u>Conclusion.....</u>	121
	Conclusions et perspectives.....	122
1.	<u>Conclusions.....</u>	122
2.	<u>Perspectives.....</u>	126
	Annexes.....	128
	<u>Annexe 1 : Synthèses organiques des organothiols, dithiocarboxyliques et dithiols.....</u>	128
	1. Réactifs et produits utilisés lors de la synthèse	
	2. Procédure expérimentale générale	
	3. Techniques d'analyses	
	4. Description des modes opératoires	
	<u>Annexe 2 : Préparation des échantillons.....</u>	152
	1. Substrat	
	2. Molécules utilisées pour l'auto-assemblage	
	3. Polymères, lubrifiant employés	
	4. Solvants, acides et bases	
	5. Préparation des échantillons	
	<u>Annexe 3 : Techniques de caractérisation des monocouches.....</u>	155
	1. Caractérisations spectroscopiques	
	2. Caractérisations électrochimiques	
	3. Autres techniques	
	Publications.....	182
1.	<u>Publications parues</u>	
2.	<u>Publications soumises</u>	
3.	<u>Publications à soumettre</u>	
	Références.....	183

Avant-propos

Bien que son utilisation remonte à l'époque préhistorique, le cuivre reste un métal largement employé de nos jours. Le cuivre et ses alliages connaissent un engouement depuis près de 10.000 ans et ont d'ailleurs joué un rôle important à travers de nombreuses civilisations, de l'époque égyptienne et romaine à l'époque contemporaine. A l'heure actuelle, il reste incontournable dans de nombreux domaines et la demande ne cesse d'augmenter.

Afin de faire face à cette demande croissante, la production minière de cuivre a augmenté considérablement ces dernières décennies (Figure 0.1). Les principaux producteurs sont le Chili, le Pérou, les Etats-Unis et l'Australie. La Chine et l'Indonésie ont depuis peu rejoint ces principaux pays producteurs et leur essor ne cesse de s'accroître d'années en années (Figure 0.2)^[1].

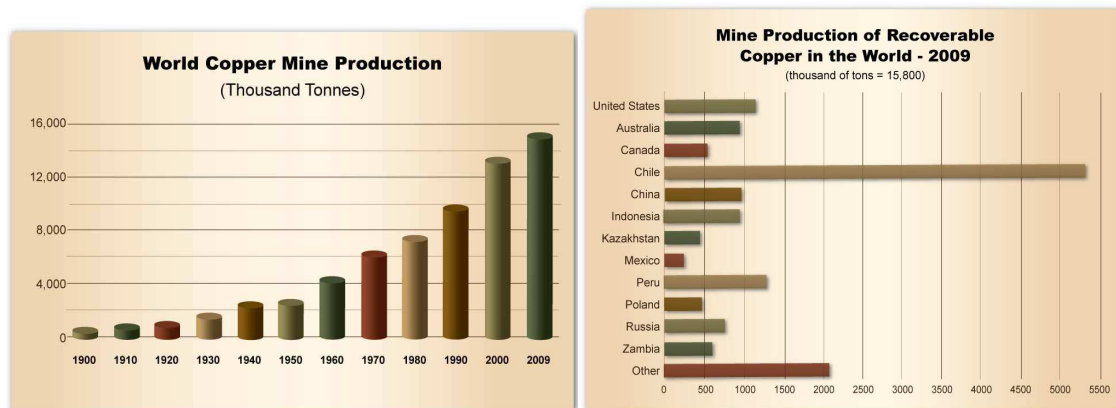


Figure 0.1 et 0.2 : Histogramme de la production minière mondiale de cuivre (en millier tonnes) de 1900 à 2009 ainsi que des pays producteurs, Source Département intérieur des US, expertise géologique

La consommation mondiale globale de cuivre atteint à ce jour les 20.000 milliers de tonnes/ an (Figure 0.3). Sa croissance a été fulgurante durant le XX^{ème} siècle, cependant, son essor semble s'être affaibli depuis les années 2000 pour atteindre un plateau aux environs des 20.000 milliers de tonnes par an (Figure 0.4)^[1].

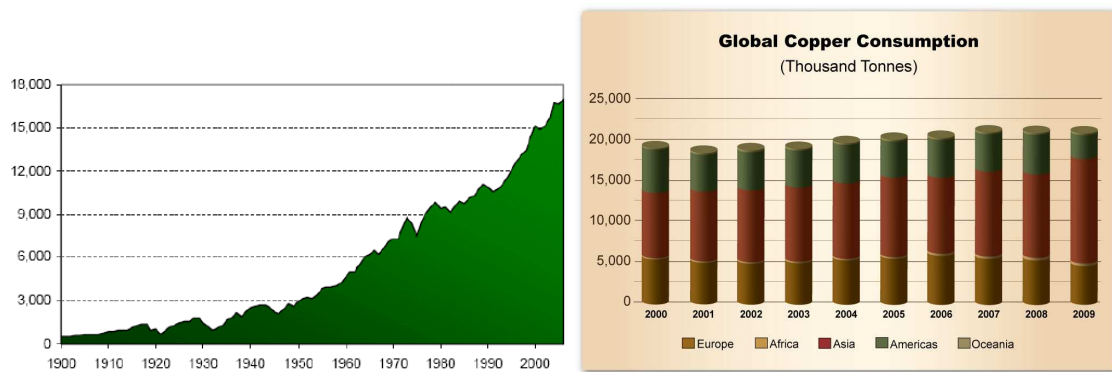


Figure 0.3 et 0.4 : Histogramme de la consommation mondiale de cuivre (en millier tonnes par an) de 1900 à 2008 et de 2000 à 2009 ainsi que la répartition selon les continents, Source ICS et Bureau Mondial des statistiques sur les métaux

Ce plateau est une conséquence directe de la crise économique de 2002 qui a provoqué un ralentissement de l'activité industrielle dans de nombreux pays industrialisés. En effet, la consommation en cuivre connaît une décroissance en Europe et aux Etats-Unis depuis cette crise (+30% dans les années 1990, contre -10% dans les années 2000). A côté de ce ralentissement dans les pays industrialisés, on assiste à l'apparition de pays dits émergent (Chine, Inde, Russie). Ces pays connaissent une croissance technologique importante et fulgurante. La consommation en cuivre de la Chine était relativement similaire aux USA dans les années 2001, or elle atteignait en 2008 une croissance de 200%, contre -10% pour les USA (Source Winkinvest)^[1].

Les domaines d'application du cuivre sont variés et balayent des disciplines très différentes telles que la construction, l'électricité, les télécommunications et l'électronique, le transport (automobile et aérien), les canalisations,... Les domaines de la construction, des canalisations, de l'automobile et des télécommunications couvrent à eux seuls près de 60% de la consommation mondiale de cuivre (Figure 0.5)^[1].

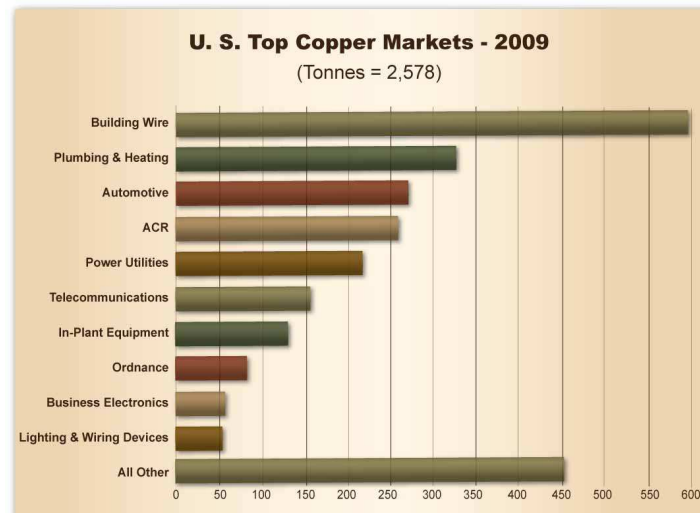


Figure 0.5 : Histogramme de répartition de la consommation de cuivre selon leur domaine d'application, Source Copper Development Association Inc.

Le domaine de la construction et plus précisément des connections électriques, recouvre 17% de la consommation mondiale de cuivre. Sa haute conductivité électrique, combinée à sa ductilité et sa robustesse, font de ce métal un matériau de choix dans le transport d'électricité^[1].

De par ses excellentes propriétés bactéricides, le cuivre est également largement employé au niveau des canalisations pour le transport de fluide et de chaleur^[1].

Le domaine de l'automobile, avec le développement de nouvelles technologies, occupe également une place importante dans la consommation de cuivre. Celui-ci intervient essentiellement dans le développement des systèmes électriques et électroniques mais également dans les moteurs et batteries de véhicules hybrides^[1].

Enfin, les télécommunications et les nouvelles technologies (informatique, électronique) connaissent un essor remarquable ces dernières décennies. Le développement de ces technologies s'accompagne d'une demande croissante en cuivre^[1].

L'utilisation du cuivre au niveau industriel n'est donc pas prête d'être interrompue. Afin de maintenir et même de renforcer sa position actuelle, il est primordial de mener des études continues et approfondies de ce métal.

Introduction générale

Dans le vaste champ des sciences des matériaux, la chimie de surface occupe une place considérable de par les notions et concepts essentiels qu'elle met en évidence depuis plusieurs dizaines d'années, et du fait qu'elle continue à les étudier et à les développer.

L'intérêt de cette science est évident à la fois sur un plan fondamental et appliqué, la connaissance et la maîtrise des mécanismes réactionnels à la surface ont d'ailleurs permis à de nombreux problèmes d'être résolus. De plus, une meilleure compréhension des réactions de surface a permis de progresser considérablement dans la recherche et l'industrie des matériaux au cours de ces dernières années, notamment au niveau des nanotechnologies.

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le domaine de la modification de surface de métaux oxydables, plus précisément du cuivre, via l'élaboration de monocouches auto-assemblées. Ce métal possède des applications dans des domaines variés tels que la construction, la microélectronique, l'automobile, le transport (électricité, eau, chaleur). Toutefois, son caractère oxydable limite certaines applications et rend son utilisation plus complexe.

Le travail abordé au cours de cette thèse consiste à modifier la surface de ce métal par des monocouches auto-assemblées d'organothiols mono- ou bipodes. Ces revêtements apportent au cuivre des propriétés de surface spécifiques allant de la protection contre la corrosion et contre la ré-oxydation du substrat sous-jacent, à la lubrification, en passant par la promotion d'adhésion entre le cuivre et un film polymère.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art de la littérature concernant l'auto-assemblage de monocouches organiques sur un métal noble (Au), ainsi que sur un métal oxydable (Cu). Cette section est focalisée sur des monocouches d'organothiols ainsi que sur les effets de la nature du groupement ancreur (mono- ou bipode) et du groupement terminal.

Le deuxième chapitre exposera les résultats obtenus lors de l'élaboration de monocouches auto-assemblées d'alkylthiols mono- et bipodes (dithiocarboxylique ou

dithiol) sur des substrats de cuivre polycristallin électroréduit. Cette étude fondamentale permettra de mettre en évidence une éventuelle différence de réactivité entre les divers groupements et apportera une meilleure compréhension des propriétés structurales, de la nature chimique à l'interface ainsi que la stabilité électrochimique et en solution des monocouches élaborées.

Le troisième chapitre abordera une étude plus appliquée visant des applications dans les circuits imprimés. Dans cette optique, une fonction terminale aminée est insérée sur l'alkylthiol et dithiol. La monocouche résultante jouera un rôle de promoteur d'adhésion entre le cuivre et le polymère (résine époxy ou polyimide) via la formation de liaisons chimiques. Dans un premier temps, diverses études et optimisations seront effectuées pour obtenir une monocouche d'aminoalcanethiols mono- et bipode sur le cuivre. Ensuite, un film époxy ou polyimide sera déposé sur les diverses monocouches et l'adhésion entre le polymère et le cuivre sera investiguée.

Le quatrième chapitre exposera les résultats obtenus suite à l'élaboration de monocouches auto-assemblées de thiols et dithiols fonctionnalisées par un groupement perfluoro-éther. Ce dernier possède de nombreux attraits dans le domaine de la lubrification des contacts électriques. En premier lieu, les monocouches résultantes seront analysées et caractérisées, puis un film lubrifiant sera étalé sur leur surface et la mouillabilité du film ainsi que sa résistance au frottement seront évaluées.

Pour terminer, la cinquième partie résumera l'ensemble des résultats obtenus et mettra en évidence la contribution de notre travail dans le domaine de l'auto-assemblage sur métaux oxydables.

En fin de manuscrit, une annexe rassemblera les divers protocoles de synthèses des molécules employées pour l'auto-assemblage ainsi que le protocole de préparation des substrats. Pour finir, une description sommaire des techniques d'analyses employées pour la caractérisation des monocouches sera exposée.

Chapitre 1 : Les monocouches auto-assemblées

1.1 Généralités sur les monocouches auto-assemblées

- 1.1.1 Les monocouches auto-assemblées
- 1.1.2 Cinétique d'adsorption des monocouches auto-assemblées
- 1.1.3 Propriétés influençant l'auto-assemblage

1.2 Les monocouches auto-assemblées d'organothiols sur un substrat d'or

- 1.2.1 L'auto-assemblage d'alcanethiols sur un substrat d'or
- 1.2.2 L'influence du groupement ancreur
- 1.2.3 L'influence de l'espaceur
- 1.2.4 L'influence du groupement terminal

1.3 Les monocouches auto-assemblées d'organothiols sur un substrat de cuivre

- 1.3.1 L'auto-assemblage d'alcanethiols sur un substrat de cuivre
- 1.3.2 L'influence de la nature du cuivre
- 1.3.3 L'influence du groupement ancreur

1.1 Généralités sur les monocouches auto-assemblées

1.1.1 Les monocouches auto-assemblées

Les monocouches auto-assemblées, aussi nommées SAMs, sont des assemblages moléculaires qui se forment spontanément suite à l'immersion d'un substrat approprié dans une solution contenant un surfactant actif et un solvant ^[2-4]. La molécule de surfactant peut être décomposée en trois parties : le groupement ancreur, l'espaceur et le groupement terminal.

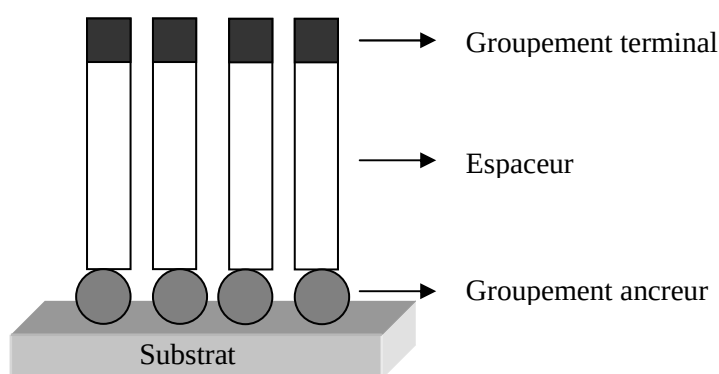


Figure 1.1 : Représentation des diverses parties de la molécule de surfactant

La tête active est responsable de la chimisorption de la molécule de surfactant sur le substrat. Ce processus est exothermique et se traduit par la formation d'une liaison chimique entre la tête du surfactant et un site spécifique sur la surface du substrat. Le greffage libère quelques dizaines de kcal/mol, les molécules de surfactant ont donc tendance à venir se lier aux différents sites d'adsorptions libres. Elles s'organisent ensuite de manière à former un film compact et ordonné.

L'espaceur est généralement constitué d'une chaîne carbonée et il permet à la monocouche d'être organisée. Les diverses chaînes alkyles de la monocouche interagissent entre elles via des forces de Van der Waals dispersives à courtes distances de type London.

Le groupement terminal apporte une certaine réactivité à la monocouche vis-à-vis de l'environnement. La nature chimique de ce dernier est modulable et permet, dès lors, des applications diverses.

L'utilisation de monocouches auto-assemblées est donc une approche très flexible qui permet de fonctionnaliser chimiquement une surface avec un film organique monomoléculaire structuré et bien défini.

1.1.2 Cinétique d'adsorption des monocouches auto-assemblées ^[5]

L'auto-assemblage peut être décrit par un processus comprenant deux phases distinctes. La première étape est très rapide (de l'ordre de quelques minutes) et est caractérisée par une augmentation rapide du nombre de molécules greffées en surface. La majorité des sites actifs du substrat étant encore libres, la réaction de la molécule avec la surface du substrat est aisée et le film croît rapidement. En quelques minutes, 70% de la monocouche finale sont adsorbés et 80 à 90% de l'épaisseur finale du film sont atteints (Figure 1.2).

Cette première étape est suivie par un processus plus lent (plusieurs heures) durant lequel peu de molécules s'adsorbent et la monocouche se réorganise pour atteindre progressivement sa densité maximale (Figure 1.2). Cette lente croissance peut s'expliquer par divers facteurs tels que la présence de molécules greffées qui rendent la diffusion des nouvelles molécules vers le substrat plus complexe, mais aussi par des molécules de solvants ou des molécules non greffées qui sont physisorbées et bloquent l'accès aux sites actifs du substrat. Le temps nécessaire pour atteindre une densité de greffage maximale, varie donc en fonction de nombreux paramètres.

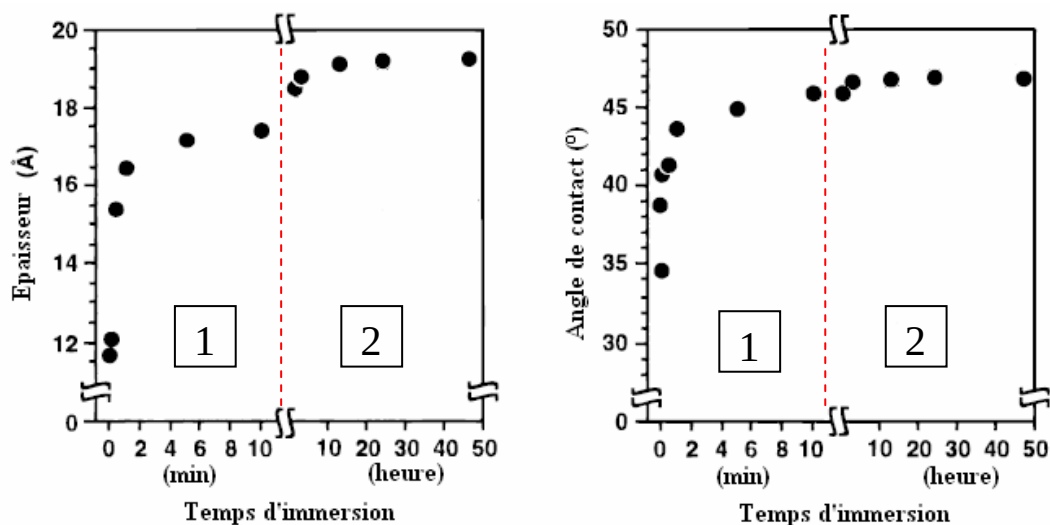


Figure 1.2 : Mesures expérimentales de l'épaisseur et de l'angle de contact d'une monocouche d'alcanethiols sur l'or en fonction du temps d'immersion ^[6]

La première phase de l'auto-assemblage peut donc être représentée par des molécules isolées et greffées de manière totalement désordonnée sur le substrat. Les molécules formant la monocouche sont liées via des liaisons covalentes avec la surface du substrat. Les interactions adsorbats-substrat étant plus importantes que les interactions de Van der Waals entre les adsorbats, le film ne croît pas sous forme d'agrégats mais plutôt de manière désordonnée. Ensuite, la densification de monocouche se produit jusqu'à l'obtention d'un état complètement ordonné (Figure 1.3).

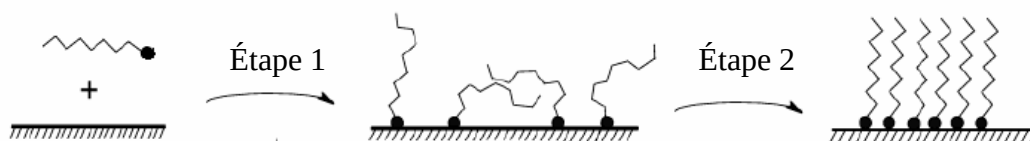


Figure 1.3 : Représentation du processus d'auto-assemblage

1.1.3 Propriétés influençant l'auto-assemblage ^[3]

La qualité de la SAM ainsi que sa vitesse de formation sont influencées par de nombreux facteurs propres à la nature du substrat ainsi qu'à la molécule adsorbée (nature du groupement ancreur et terminal, longueur de la chaîne alkyle), ainsi que par des paramètres expérimentaux tels que le solvant utilisé lors de la modification du substrat, la concentration en surfactant, le temps d'immersion du substrat dans la solution de surfactant ou encore la température.

- le solvant ^[4,7]

Le solvant a un effet sur la cinétique de formation de la SAM et sur le mécanisme d'adsorption. Le choix du solvant peut perturber l'équilibre dynamique gouvernant le greffage de l'adsorbat, de par les éventuelles interactions entre le solvant et le substrat ou l'adsorbat. Selon le substrat, une compétitivité d'adsorption entre le solvant et l'adsorbat peut se produire, affectant dès lors la vitesse de greffage. Les interactions adsorbat-solvant peuvent également venir perturber la vitesse de formation des monocouches.

L'éthanol est largement employé dans le domaine de l'auto-assemblage, de par, son faible prix, sa haute pureté, sa légère toxicité et sa faible tendance à s'incorporer au sein du film. De plus, l'éthanol permet de solubiliser une large gamme d'alcanethiols.

- la température

La cinétique lors de l'auto-assemblage est accélérée suite à une augmentation de la température. Une température supérieure à 25°C permet de désorber les éventuelles contaminations physisorbées en surface et d'activer les processus de réorganisation des chaînes et de réarrangements latéraux. La température permet donc d'accroître la cinétique de formation des SAMs mais également d'atténuer les défauts dans le film. Toutefois, une température trop élevée s'avère néfaste et entraîne la désorption de la monocouche.

- la concentration en surfactant et le temps d'immersion

Ces deux paramètres sont étroitement liés. Une faible concentration en thiol nécessite un long temps d'immersion pour atteindre une densification optimale et inversement, la monocouche est rapidement formée à partir de solutions concentrées. Il est à noter qu'une concentration trop faible ($<1\mu\text{M}$) ne permet pas l'obtention d'une monocouche dense et ce, même après une semaine d'immersion. Un temps d'immersion long (plusieurs jours) permet de diminuer les défauts conformationnels ainsi que les défauts au sein de la couche. Toutefois, un temps d'immersion long pourrait être néfaste et favoriser la présence et la diffusion d'espèces oxydantes au sein de la solution de modification, entraînant ainsi une altération de l'interface SAM-métal (en particulier suite à la modification de métaux oxydables).

Une concentration en alcanethiol de l'ordre de 10^{-3}M et un temps d'immersion de 24h sont généralement retenus pour la modification de substrats d'or. Par contre, la modification d'un substrat de cuivre est généralement obtenue en 2h à partir d'une solution 10^{-2}M en alcanethiol.

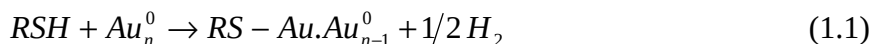
1.2 Les monocouches auto-assemblées d'organothiols sur un substrat d'or

1.2.1 L'auto-assemblage d'alcanethiols sur un substrat d'or

Le concept des monocouches auto-assemblées a été introduit dans les années 1980 avec les travaux de Nuzzo et Allara sur l'adsorption de *n*-alkyldisulfures sur des substrats d'or^[8-9]. Ils ont montré la possibilité de créer un lien spontané entre l'atome de soufre et des échantillons d'or avec une grande affinité entre ces derniers.

A l'heure actuelle, la monocouche auto-assemblée d'alcanethiols sur des surfaces d'or monocristallin (111) est la mieux comprise et maîtrisée, elle fait d'ailleurs encore l'objet de nombreuses études fondamentales et appliquées à ce jour.

La nature exacte et le mécanisme de chimisorption ne sont pas complètement connus. La chimisorption d'alcanethiols sur l'or se produit via une addition oxydative du thiol (SH) sur l'or métallique. Le soufre se lie sous forme de thiolate avec l'or en formant une liaison covalente (40 kcal.mol⁻¹). Par contre, le sort de l'atome d'hydrogène après adsorption reste ambigu. Il est communément accepté que celui-ci subit une élimination réductrice (équation 1.1). Toutefois, en présence d'oxydant, les atomes d'hydrogène pourraient former de l'eau ou du peroxyde d'hydrogène (équation 1.2). A ce jour, aucune technique n'a pu déterminer le processus accompagnant la chimisorption du thiol^[10].



La structure de la monocouche ainsi que la conformation des chaînes alkyls ont été déterminées par mesures de diffraction électronique et infrarouge^[4, 11-12]. Il en ressort que l'alcanethiol s'adsorbe sur un substrat d'or monocristallin (1,1,1) suivant une symétrie hexagonale ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R$ 30°) et que les atomes de soufre se situent au niveau des sites « 3fold hollow » (Figure 1.4). Des études LEAD et STM ont également mis en évidence la présence de réseaux secondaires c(4x2) (cadre dans la Figure 1.4).

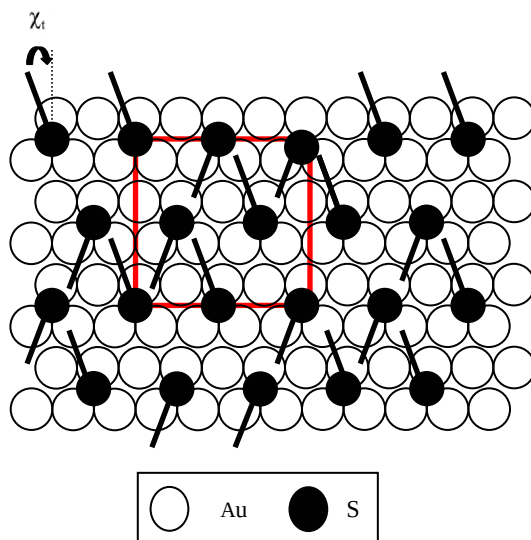


Figure 1.4 : Représentation de la structure hexagonale d'une monocouche d'alcanethiols sur de l'or monocristallin (1,1,1)

Les chaînes alkyles adoptent, quant à elles, une conformation « trans zig-zag » avec une inclinaison de 28 à 34° par rapport à la normale à la surface et une distance interchaîne de l'ordre de 4.97 Å.

1.2.2 L'influence du groupement ancreur

La nature du groupement ancreur influence fortement la monocouche résultante. Les premiers travaux portant sur l'auto-assemblage d'organothiols sur or se sont intéressés au greffage du *n*-alcanethiol (RSH) mais également à des dérivés de type disulfure (RSSR) et dialkylsulfure (R₂S) (Figure 1.5).

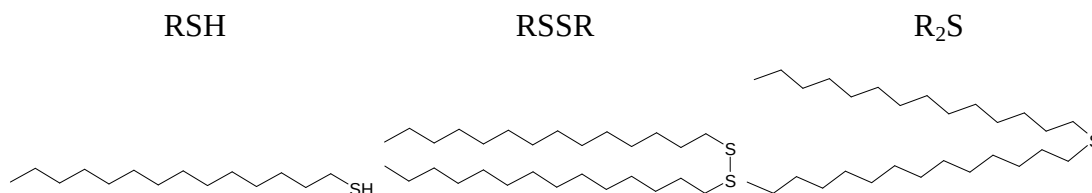
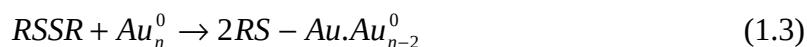


Figure 1.5 : Structure du *n*-alcanethiol (RSH), disulfure (RSSR) et dialkylsulfure (R₂S)

La chimisorption d'un dérivé de type disulfure sur l'or se produit suite au clivage de la liaison disulfure (-S-S-), la molécule se greffe sous forme de lien thiolate (équation 1.3), comme observé dans le cas d'un thiol (RSH). Les monocouches de RSH et RSSR

possèdent des structures similaires (épaisseur, mouillabilité), avec cependant une organisation légèrement moindre pour le disulfure.



Lorsque l'auto-assemblage est réalisé à partir d'une solution mixte thiol/disulfure (RSH et RSSR), le thiol s'adsorbe préférentiellement sur l'or, de l'ordre de 75 pour 1. Ce greffage préférentiel est dû à des aspects cinétique et entropique. L'entropie d'activation de l'adsorption du RSH est plus faible que celle du RSSR; de plus, l'adsorption du disulfure est ralentie dû à des aspects stériques. Le RSSR possède une conformation préférentielle avec un angle dièdre de 90°. La diffusion vers la surface est, dès lors, plus complexe; en particulier, lorsque la monocouche est déjà partiellement formée ou si le groupement R est grand. De plus, la nécessité d'avoir deux sites adjacents libres pour que le greffage ait lieu, défavorise l'adsorption du disulfure au profit du thiol ^[5-6, 13-14].

Certaines études ont mis en évidence la précipitation de disulfures sur le substrat due à leur faible solubilité, menant ainsi à la formation de multicouches ^[3,15]. Les disulfures ont donc progressivement été remplacés par les thiols car ces derniers possèdent une meilleure solubilité.

Les dialkylsulfures (R₂S) ont, quant à eux, connu un intérêt moins prononcé. La monocouche résultante est moins stable que celle de RSH et RSSR car le R₂S ne forme pas de lien covalent avec l'or mais s'adsorbe via une liaison dative. De plus, l'organisation des chaînes alkyles est faible comparativement au cas des SAMs de RSH et RSSR ^[3].

Plus récemment, le groupe du professeur R. Lee s'est intéressé à des molécules de type bifonctionnelles. De par la structure de ces molécules, deux groupes distincts seront développés : le dithiocarboxylique (RS₂H) et le dithiol (spiroalcanedithiol R₂(SH)₂ et monoalkyldithiol R(SH)₂) (Figure 1.6).

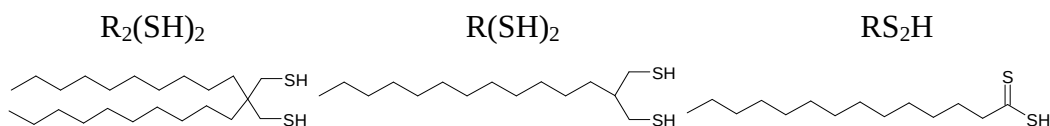


Figure 1.6 : Structure du spiroalcanedithiol $R_2(SH)_2$, monoalkyldithiol $R(SH)_2$ et dithiocarboxylique RS_2H

Le dérivé dithiocarboxylique adopte une structure différente de celle générée par une monocouche de thiols RSH . Les molécules de RSH sont séparées d'environ $5\text{\AA}$, or la distance entre les atomes de soufre sur une molécule de RS_2H est de $2.9\text{\AA}$. Le greffage sur les sites préférentiels « 3 fold hollow » est donc entravé par la géométrie de la molécule. La structure générée par une monocouche de dithiocarboxyliques (RS_2H) se trouve dès lors modifiée. La chélation impose également des contraintes structurales (durcissement torsionnel des chaînes alkyles), ce qui se traduit par une orientation différente des chaînes dans une SAM de RS_2H comparativement à celle de RSH . L'organisation globale de la monocouche ainsi que son épaisseur sont cependant similaires à une monocouche de RSH ^[16-18].

Les SAMs de RS_2H forment un film initialement robuste mais qui se dégrade rapidement. Suite à l'exposition à l'air et à la lumière durant une semaine, la monocouche de dithiocarboxyliques est partiellement désorbée alors qu'une monocouche de RSH ne subit aucune dégradation. Le dithiocarboxylique est donc plus facilement désorbable que son homologue thiol. Comme dans le cas du thiol, la vitesse de désorption est dépendante du nombre de carbone constitutif de la chaîne alkyle et est accélérée par la présence d'oxygène dans le milieu ^[17-19]. Ce type de monocouche possède un intérêt évident pour former des revêtements sacrificiels et s'est révélé être un substitut avantageux aux alcanethiols dans le domaine du patterning par lithographie douce ^[17].

Le groupe du professeur R. Lee s'est, dans un deuxième temps, intéressé à des molécules possédant un bipode d'ancrage thiol : le spiroalcanedithiol $R_2(SH)_2$ et le monoalkyldithiol $R(SH)_2$. Ces monocouches chélatantes apportent une stabilité accrue ainsi qu'une flexibilité conformationnelle plus importante que leur analogue monopied (RSH). Comme dans le cas précédent, la distance intersoufre ($4.8\text{\AA}$) n'est pas compatible avec le greffage au niveau des sites « 3 fold hollow ». Les propriétés

structurales sont donc différentes que lors du cas d'une monocouche de RSH. A ce jour, aucune étude n'a investiguée les propriétés structurales des monocouches bipodes résultantes ^[20].

Les spiroalcanedithiols $R_2(SH)_2$ possèdent des propriétés organisationnelles proches de celle du RSH, en effet, l'épaisseur est similaire pour les deux SAMs et les chaînes alkyles sont denses et ordonnées. Suite à la modification par le $R(SH)_2$, l'orientation et la compacité du film est moindre que pour le RSH et $R_2(SH)_2$. Ceci s'explique par la faible densité au niveau des chaînes alkyles qui engendre une faible organisation et une augmentation de l'angle d'inclinaison des chaînes (47° contre 30° pour le RSH) ^[20-21].

La densité de surface au niveau du groupement thiol est, par contre, exacerbée par la présence du bipode; et ce d'environ 20% par rapport au RSH. La présence d'une ou de deux chaînes alkyles a également un effet sur la densité de thiol en surface, elle est supérieure pour le $R(SH)_2$. La diffusion vers la surface est plus aisée pour le $R(SH)_2$, celui-ci possédant une accessibilité conformationnelle supérieure, ce qui induit un taux de recouvrement plus élevé que pour le $R_2(SH)_2$ ^[21-22].

Un temps plus long est, en effet, nécessaire pour adopter la densification optimale du $R_2(SH)_2$. La cinétique d'adsorption est, dans un premier temps, similaire à celle d'une monocouche de RSH ou $R(SH)_2$. 80 à 90% des monocouches sont formées en quelques minutes, néanmoins, la densification optimale est obtenue en 1h dans le cas du RSH ou $R(SH)_2$, alors que 24 à 48h sont nécessaires pour le $R_2(SH)_2$. Ceci s'explique aisément par une diffusion plus lente vers la surface et au sein de la monocouche préformée due à des phénomènes stériques et conformationnels de la molécule ^[6].

Les monocouches de dithiols ($R_2(SH)_2$ et $R(SH)_2$) possèdent une meilleure robustesse thermique comparativement aux alcanethiols. Des études de désorption thermique ont mis en évidence la stabilité relative des monocouches à $70-80^\circ$ et à $90-110^\circ$. Il en ressort qu'à $70-80^\circ$, le thiol possède une stabilité proche du monoalkyldithiol ($R_2(SH)_2 > R(SH)_2 \approx RSH$), par contre, lorsque la température appliquée atteint $90-110^\circ$, la désorption du RSH est nettement plus prononcée ($R_2(SH)_2 > R(SH)_2 \gg RSH$). Le degré de cristallinité de la SAM de RSH lui confère une stabilité à température ambiante mais pas à hautes températures, dès lors le film se désorbe. La nécessité de rompre plusieurs

liaisons S-Cu dans le cas des dithiols est défavorable d'un point de vue entropique, dès lors, ces monocouches sont plus stables que leur homologue monopode RSH ^[23].

La stabilité de ces monocouches en solution a également fait l'objet de diverses études. Il en ressort que le $R(SH)_2$ et le $R_2(SH)_2$ sont stables, en effet, le $R(SH)_2$ n'est pas déplacé par le RSH, ni par le $R_2(SH)_2$. Ces observations sont également applicables au $R_2(SH)_2$ qui ne subit aucun déplacement par le RSH ou par le $R(SH)_2$. La capacité à déplacer le RSH varie, par contre, selon le dithiol choisi ($R(SH)_2$ ou $R_2(SH)_2$). Le RSH est partiellement déplacé par le $R_2(SH)_2$ or il est complètement déplacé par le $R(SH)_2$. La stabilité thermodynamique des monocouches peut donc être résumé comme suit : $R(SH)_2 > R_2(SH)_2 >> RSH$ ^[23].

Des études de coadsorption confirment la meilleure stabilité du $R(SH)_2$ comparativement au $R_2(SH)_2$. En effet, le monoalkyldithiol s'adsorbe préférentiellement à partir d'un mélange $R(SH)_2/R_2(SH)_2$ et d'un mélange $R(SH)_2/RSH$. Le processus d'adsorption est donc contrôlé thermodynamiquement par effet chélatant ($R(SH)_2 > R_2(SH)_2 >> RSH$) ^[6].

Les spiroalcanedithiols ont également montré un intérêt dans la formation de monocouches mixtes. L'adsorption d'un mélange de deux ou plusieurs alcanethiols mène à la formation d'îlots dont la composition de surface est difficilement contrôlable. La synthèse de spiroalcanedithiol possédant deux chaînes alkyles différentes permet de contrer cette problématique et de disposer d'un contrôle strict de la composition en surface, ainsi que de l'homogénéité du revêtement ^[24].

1.2.3 L'influence de l'espaceur

La longueur de l'espaceur, à savoir le nombre de carbone constitutif de la chaîne alkyle, a un effet sur la structure et l'organisation générale de la monocouche. Les chaînes courtes ($n < 9$) sont faiblement stabilisées par interaction de Van der Waals entre les chaînes, celles-ci sont dès lors peu ordonnées. De plus, de par sa faible densité, le film est perméable au transfert ionique ^[5, 25].

Les chaînes dites longues ($n \geq 11$) permettent, par contre, l'obtention d'une monocouche dense et ordonnée où les chaînes alkyles adoptent toutes une conformation « all trans ». La densité élevée des chaînes alkyles crée une barrière au transfert électronique et ionique vers le substrat. Les chaînes comportant un nombre élevé de carbone ($n > 20$) sont difficilement synthétisables et peu solubles dans une large gamme de solvants, dès lors, une chaîne comportant 12 atomes de carbone est largement employée [5, 7, 25].

Des études de coadsorption d'alcanethiols contenant des longueurs de chaînes différentes montrent une adsorption préférentielle des molécules à chaînes longues. L'adsorption de chaînes longues est défavorable cinétiquement dû à une diffusion plus lente, néanmoins, la longueur de ces chaînes engendre une interaction cohésive interchaîne élevée. L'adsorption préférentielle des molécules à chaînes longues indique donc que l'aspect thermodynamique prime sur l'aspect cinétique lors du processus d'adsorption [26].

1.2.4 L'influence du groupement terminal

La fonctionnalisation terminale d'alcanethiol permet de conférer des propriétés de surface spécifiques et d'engendrer une réaction chimique souhaitée à l'auto-assemblage. Ce type de molécules bifonctionnelles peut servir en tant que promoteur d'adhésion entre le métal et un polymère, ou encore permettre l'immobilisation de diverses nanostructures (protéine, cellule biologique, fullerène,...) sur la surface. La présence d'une fonction terminale spécifique peut également être employée pour former des bicouches moléculaires.

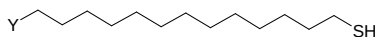


Figure 1.7 : Structure d'un organothiol fonctionnalisé Y-RSH

Le choix du groupement terminal est limité par diverses contraintes. En effet, ce dernier ne doit pas être apte à s'adsorber sur l'or, ni réagir avec le thiol. De plus, son volume ne doit pas être trop important afin de maintenir la compacité au niveau des chaînes alkyles lors de l'auto-assemblage.

Les groupements terminaux ayant fait l'objet d'études diverses sont de type acide carboxylique, alcool, perfluoré, amine, alcène,... Ces groupements étant peu volumineux, leur insertion ne perturbe pas ou peu la structure et l'organisation de la monocouche ^[27]. Par contre, la mouillabilité du film varie fortement selon la nature du groupement terminal choisi, la présence d'un segment fluoré entraîne la formation d'une surface fortement hydrophobe (Θ 118°), tandis qu'un alcool rend la surface hydrophile (Θ 0°) ^[5].

Les interactions stériques et électrostatiques entre les groupements terminaux peuvent avoir des répercussions sur la compacité de la monocouche résultante. La compacité du film et la capacité à résister à la pénétration ionique peuvent être résumées de la façon suivante : fluoré > méthyle = alcool >> acide carboxylique ^[28].

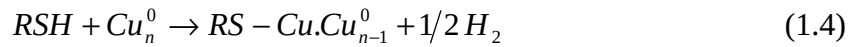
L'insertion d'une fonction amine ou carboxylique engendre la présence d'interactions électrostatiques en surface et perturbe la structure de la monocouche résultante. Des liaisons hydrogène se forment entre le groupement terminal (amine ou carboxylique) des molécules greffées et des molécules en solution, ce qui donne lieu à la formation de multicouches ^[29-30].

1.3 Les monocouches auto-assemblées d'organothiols sur un substrat de cuivre

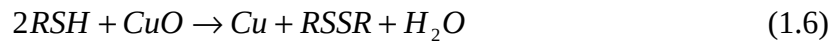
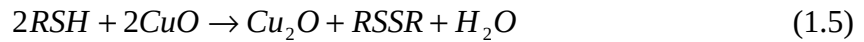
1.3.1 L'auto-assemblage d'alcanethiols sur un substrat de cuivre

L'auto-assemblage d'alcanethiols sur des métaux oxydables, tels que le cuivre, le zinc, le fer,... a également fait l'objet de nombreuses études. L'oxydation rapide et spontanée de ces métaux au contact de l'air ambiant rend l'auto-assemblage plus complexe. La couche d'oxyde résultante entraîne une faible stabilité et reproductibilité de l'assemblage moléculaire comparativement à un substrat d'or^[31,32].

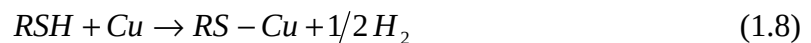
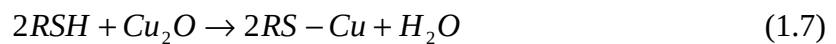
Le mécanisme d'adsorption diffère selon l'état de surface du cuivre^[33]. La chimisorption sur un cuivre métallique est similaire à l'or et se déroule par addition oxydative du thiol sur le cuivre suivie d'une élimination réductrice d'hydrogène (ou sous forme d'eau en présence d'oxydants) (Equation 1.4).



La présence d'une couche d'oxyde rend plus complexe le mécanisme d'adsorption. Les alcanethiols ne s'adsorbent pas directement sur le cuivre mais s'oxyde en disulfure, réduisant ainsi l'oxyde de cuivre CuO en cuivre cuivreux (Cu₂O) ou directement en cuivre métallique (Equation 1.5 et 1.6). Selon l'épaisseur de la couche d'oxyde présente sur le substrat de cuivre, cette réduction sera partielle ou complète.



L'alcanethiol s'adsorbe ensuite sur le cuivre par substitution entre l'oxygène et le soufre (Equation 1.7) ou par réoxydation du cuivre accompagné d'un dégagement d'hydrogène (Equation 1.8).



L'espace interatomique d'un substrat de cuivre monocristallin (1,1,1) étant moindre que son homologue d'or (1,1,1), la monocouche résultante possède une compacité et une densité au niveau des chaînes accrues ($17 \text{ \AA}^2/\text{chaîne}$, contre $22 \text{ \AA}^2/\text{chaîne}$ pour l'or). Ce qui se traduit par un espace interchaîne moindre, à savoir $4,7 \text{ \AA}$ contre $5,0 \text{ \AA}$, ainsi que par une plus faible inclinaison des chaînes par rapport à la normale à la surface (12° pour le cuivre contre 30° pour l'or)^[31].

La présence d'une monocouche d'alcanethiols sur le cuivre agit comme barrière et entrave la pénétration d'agents oxydants tel que l'oxygène, l'eau, vers la surface mais également d'agents corrosifs (Cl^- ,...). La réoxydation du cuivre sous-jacent, ainsi que sa corrosion, sont dès lors limitées grâce à la monocouche^[32, 34-40]. Jennings et al.^[37] ont montré que cet effet barrière est d'autant plus marqué que la longueur de la chaîne carbonée est élevée et ce, grâce à la formation de films denses et ordonnés.

De plus, les monocouches à chaînes longues ne sont que faiblement dégradées sous des conditions fortement oxydantes (O_2 et un taux d'humidité élevé) et elles conservent leur propriétés bloquantes^[37]; ce qui n'est pas le cas pour les monocouches à chaînes courtes. Sinapi et al.^[38, 41] ont également montré que la présence d'une monocouche d'alcanethiols dense permet d'atténuer la dissolution du cuivre sous-jacent dans un environnement aqueux.

La formation de monocouches de haute qualité est essentielle car le moindre défaut au sein de la couche permet la diffusion des agents oxydants et corrosifs vers la surface, provoquant ainsi l'oxydation localisée des espèces thiolates en sulfinates puis sulfonates. Ces dernières étant faiblement liées en surface, elles sont aisément déplacées de la surface par simple rinçage, laissant ainsi le cuivre nu et sans protection contre les phénomènes d'oxydation et de corrosion^[32, 37].

Des études récentes effectuées au laboratoire CES par G. Fonder^[39] ont montré que les monocouches d'alcanethiols se dégradent suite à un vieillissement à l'air et que cet effet est d'autant plus prononcé pour de longues durées d'exposition. Les monocouches perdent progressivement leur degré d'organisation et elles subissent des transformations chimiques à l'interface, à savoir une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi qu'une oxydation des espèces thiolates en sulfinates puis sulfonates.

1.3.2 L'influence de la nature du cuivre

Contrairement à l'auto-assemblage sur un métal noble (Au,..), les monocouches formées sur le cuivre présentent une faible reproductibilité des mesures et de nombreuses divergences sont observées d'une étude à l'autre.

Laibinis et al. ^[31] ont mis en évidence des divergences structurelles et de stabilité des monocouches d'alcanethiols selon l'état d'oxydation du substrat sous-jacent. L'oxydation du cuivre entraîne une augmentation de la rugosité de ce dernier, ce qui influence le phénomène d'auto-assemblage et engendre la formation de monocouches peu homogènes et mal définies.

Des études ultérieures réalisées par Sung et al. ainsi qu'au laboratoire CES ^[33, 39-40, 42-43] ont, toutefois, démontré que la présence de cette couche d'oxyde n'entrave pas l'organisation et les propriétés structurales de la monocouche. La présence du cuivre à l'état oxydé engendre, néanmoins, une stabilité thermique moindre de la monocouche résultante comparativement à celle formée sur un cuivre métallique ^[33]. De plus, des mesures d'impédance électrochimique ont montré que la présence d'une couche d'oxyde inhibe l'adsorption d'alcanethiols sur le cuivre et augmente le nombre de défauts présents au sein de la monocouche ^[34, 44]. Cet aspect reste, toutefois, fort controversé et d'autres études évoquent un effet catalytique à cette couche d'oxyde qui activerait l'adsorption d'alcanethiols ^[45].

Des travaux réalisés au laboratoire CES par F. Sinapi, F. Laffineur et G. Fonder ^[38-40] ont montré que les propriétés de la monocouche sont fortement influencées par le type de cuivre employé (massif, électrodéposé ou évaporé), ainsi que son degré d'oxydation. Ceci s'explique par la structure (épaisseur, composition) de la couche d'oxyde qui est différente selon le type de substrats utilisés ^[46] ainsi que selon le pré-traitement employé (polissage mécanique, UV-ozone, réduction électrochimique ...) ^[38, 40, 42].

L'épaisseur de la couche d'oxyde étant moindre sur un substrat fraîchement électrodéposé ou évaporé, les molécules de thiol présentes en solution parviennent donc à réduire totalement la couche d'oxyde ^[46-47] et les monocouches résultantes sont de qualités relativement reproductibles ^[31, 46, 48]. La réduction de cette couche n'est, par

contre, que partielle pour un substrat massif. Fonder et al. ^[46] ont montré que la réduction de cette dernière est étroitement liée à la concentration en alcanethiol en solution et qu'elle est d'autant plus efficace pour des concentrations élevées en thiol. Cependant, au vu de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur un substrat massif, celle-ci n'est pas totalement réduite par les thiols et ce, même à partir d'une solution contenant uniquement l'alcanethiol (sans solvant) ^[46].

Sinapi et Laffineur ^[38, 40] ont montré que le pré-traitement utilisé influence également la structure de la couche d'oxyde et les propriétés des monocouches résultantes. Le recours à une étape de polissage mécanique du cuivre massif leur a permis d'obtenir une surface reproductible, homogène, peu rugueuse et contenant peu de contaminations adsorbées en surface. De plus, ils ont montré l'intérêt d'un traitement de nettoyage (UV-ozone, sonication dans l'éthanol) afin d'atténuer la proportion de contaminations en surface et d'obtenir une monocouche exempte de thiol non lié. Ils ont également montré que le recours à un traitement électrochimique ou chimique avant l'étape de modification du cuivre massif par les alcanethiols permet de réduire totalement la couche d'oxyde et d'obtenir ainsi des monocouches de haute qualité (en termes de stabilité, organisation, compacité), ainsi qu'un meilleur contrôle de la reproductibilité de l'auto-assemblage ^[38-40, 46-47, 49].

Maho et al. ^[50], ainsi que Petrovic et al. ^[51], ont récemment mis au point une nouvelle méthodologie dans le domaine de l'auto-assemblage d'alcanethiols sur le cuivre en recourant à une polarisation du substrat lors du processus d'auto-assemblage. Ce protocole consiste à assister le greffage d'alcanethiols en imposant un potentiel légèrement cathodique au substrat de cuivre (de l'ordre de -1.2 V/ECS) durant l'étape de modification par l'alcanethiol. Outre un gain de temps significatif pour la modification du substrat (10 minutes, contre 2 heures par la voie « classique »), les monocouches résultantes de cette adsorption sous polarisation possèdent une compacité, une organisation, ainsi qu'un effet protecteur contre la corrosion accrus comparativement à une monocouche formée classiquement par immersion en solution. De plus, les traitements de réduction et de modification ayant lieu dans la même cellule électrochimique, le substrat de cuivre ne subit pas d'oxydation lors du transfert entre ces deux bains, ce qui peut se produire par les protocoles dits « classiques ».

1.3.3 L'influence du groupement ancreur

Le greffage de disulfures (RSSR) sur des substrats de cuivre a également fait l'objet de diverses études ^[52-53]. Il en ressort que le disulfure a une faible aptitude à s'adsorber sur un cuivre de type oxydé ^[52] et ce, dû à sa faible capacité à réduire la couche d'oxyde mais également aux contraintes cinétiques et stériques liées au clivage de la liaison disulfure. Par contre, lorsque l'auto-assemblage est réalisé sur un cuivre électroréduit, le disulfure se lie à la surface sous forme de thiolate ^[53]. La monocouche résultante possède, néanmoins, une organisation, une stabilité électrochimique et un taux de recouvrement plus faibles que son homologue thiol (RSH), ce qui provoque une réoxydation partielle du substrat sous-jacent.

Des études effectuées au laboratoire CES se sont récemment intéressées à l'auto-assemblage d'alcanesélénols (RSeH), ainsi qu'à son dérivé déshydrogéné (le disélénure ou RSeSeR) sur le cuivre (Figure 1.8) ^[43, 47, 52-53]. Notre intérêt s'est porté sur le sélénol au vu de sa capacité élevée à s'oxyder, permettant ainsi une réduction plus aisée et rapide de la couche d'oxyde de cuivre. De plus, le rayon atomique du sélénium et la force de liaison de sa molécule diatomique étant proche du soufre, la qualité de la monocouche résultante, en terme de densité et d'organisation, ne devrait pas être atténuée.

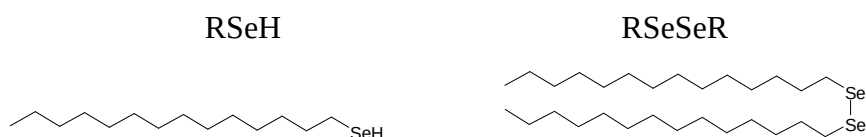


Figure 1.8 : Structure du *n*-alcanesélénol (RSeH) et disélénure (RSeSeR)

Il ressort de ces études que le comportement réducteur du sélénol varie fortement selon le type de substrat de cuivre employé. Dans le cas d'un substrat de cuivre électrodéposé, le sélénol s'avère être un meilleur réducteur que son homologue thiol permettant une réduction complète de la couche d'oxyde ainsi que la formation d'une monocouche dense, ordonnée et ce plus rapidement que pour l'alcanethiol ^[47]. De plus, la monocouche résultante de RSeH permet une meilleure protection contre la corrosion du cuivre comparativement au thiol (RSH).

Comme dans le cas des alcanethiols, le sélénol n'est pas apte à réduire complètement l'épaisse couche d'oxyde présente sur un substrat de cuivre massif et oxydé. Cependant, Fonder et al. ^[43] ont montré des divergences organisationnelles entre les monocouches de RSH et RSeH formées sur un cuivre de type oxydé. L'organisation d'une monocouche de sélénol décroît fortement en présence d'une couche d'oxyde sous-jacente alors que celle-ci reste élevée pour les alcanethiols.

La capacité du sélénol à s'oxyder est donc très intéressante dans le cas de cuivre électrodéposé ou électroréduit où la couche d'oxyde est de faible épaisseur. Par contre, pour des substrats massif oxydé, l'épaisseur de l'oxyde est tel que le sélénol s'oxyde et se dégrade avant d'avoir pu réduire la totalité de la couche d'oxyde. L'alcanethiol étant moins oxydable, la cinétique d'oxydation des molécules présentes en solution est plus faible et permet l'obtention de monocouches ordonnées sur un cuivre de type oxydé.

Le recours à une réduction électrochimique dans le cas d'un substrat massif permet de remédier à cette problématique. La monocouche de sélénol résultante est dense, ordonnée et possède moins de défauts que qu'une monocouche de thiols. De plus, ses propriétés isolantes et inhibitrices au transfert d'électrons sont plus prononcées ^[43, 53].

Le disélénaire, quant à lui, possède également une capacité réductrice plus prononcée que son homologue soufré (le disulfure). Le disélénaire s'adsorbe sur un cuivre oxydé via la formation de liaisons de type sélénoate, alors que le disulfure n'étant que faiblement présent en surface ^[52]. Que ce soit sur un cuivre massif oxydé ou réduit, la monocouche de RSeSeR résultante possède des propriétés proches du sélénol en terme de densité en surface. Cependant, elle possède une organisation moindre ainsi que certains défauts locaux. Ces derniers lui confèrent une faible protection face aux phénomènes de piqûration, ainsi qu'une faible capacité inhibitrice au transfert d'électrons comparativement à une monocouche de sélénol ^[52, 53].

Objectifs de cette thèse

Cette thèse présente des avancements majeurs dans deux technologies de pointe en microélectronique, à savoir les circuits imprimés et les connecteurs électriques. Le développement technologique des dernières décennies, associé à une miniaturisation croissante des dispositifs électroniques, a nécessité la mise au point de traitement de surface de taille nanométrique.

Les circuits imprimés présentent de nombreuses problématiques au niveau de l'adhérence entre le film polymère et les fils de cuivre. Le traitement rugueux du cuivre, largement employé jusqu'à nos jours, n'est plus viable suite à la miniaturisation de ces dispositifs. Dès lors, le développement de revêtements nanométriques servant d'agent couplant entre le cuivre et le polymère connaît un engouement croissant. L'intérêt de ce travail consiste à former une monocouche auto-assemblée d'aminoalcanethiols possédant un pied d'ancrage simple ou double sur le cuivre (Figure 1.9). La monocouche pourrait dès lors servir de promoteur d'adhésion entre le substrat de cuivre (via ses fonctions thiols) et le polymère (via sa fonction amine) et ainsi renforcer leur adhérence au sein des circuits imprimés.

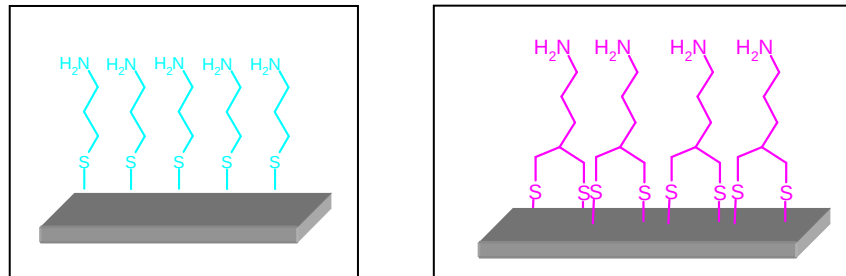


Figure 1.9: Représentation de monocouches auto-assemblées de NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$

Le domaine de lubrification de contacts électriques présente également de nombreux challenges, que ce soit pour améliorer les performances du dispositif électrique et sa durée de vie ou pour limiter l'oxydation et la corrosion du cuivre sous-jacent. Ces paramètres peuvent être contrôlés en déposant un film métallique (Au, Ni, Sn,...) en surface du cuivre suivi d'un film lubrifiant de perfluoro-polyéther (PFPE). Néanmoins, le film lubrifiant n'étant pas lié en surface, ce dernier est progressivement déplacé de la surface suite à l'insertion des parties mâle et femelle du connecteur ou lors des micro-vibrations. L'originalité de ce travail consiste à former une bicouche moléculaire composée d'une monocouche auto-assemblée perfluoro-éther alcanethiols ou dithiols (Figure 1.10) et d'un film lubrifiant PFPE. Les interactions entre la partie fixe (SAM) et

mobile (lubrifiant) de la bicouche pourraient améliorer la tenue du film lubrifiant en surface et dès lors, augmenter la durée de vie du connecteur électrique.

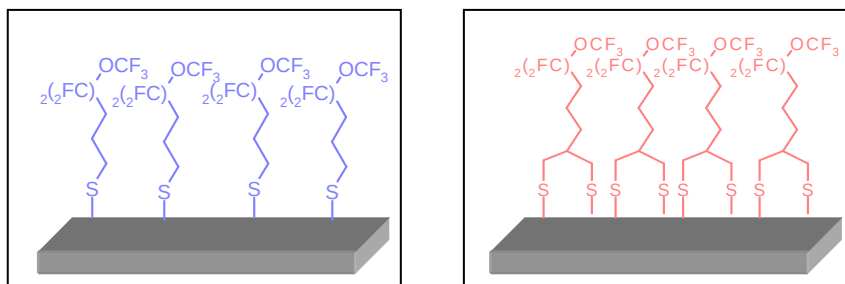


Figure 1.10 : Représentation de monocouches auto-assemblées de F_3ORSH et $F_3OR(SH)_2$

Néanmoins avant de songer aux applications industrielles, il est primordial de comprendre et de maîtriser la qualité et la nature de l'interface molécule/substrat. La réactivité entre le cuivre et ces groupements thiol/dithiol a donc fait l'objet d'une étude préliminaire et fondamentale. Cette section s'est également intéressée à une monocouche auto-assemblée de type dithiocarboxylique (Figure 1.11).

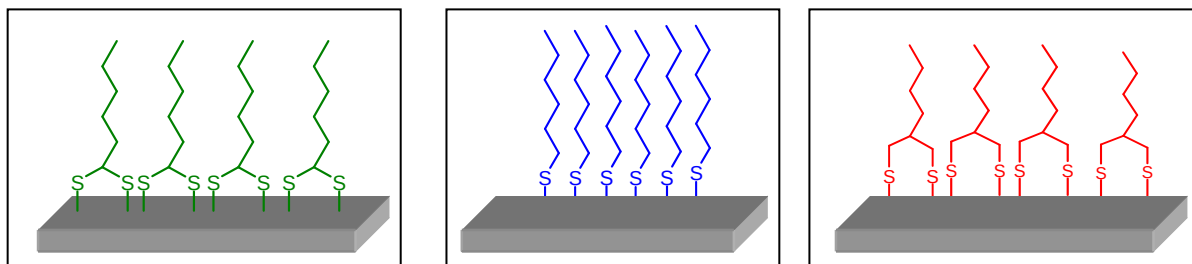
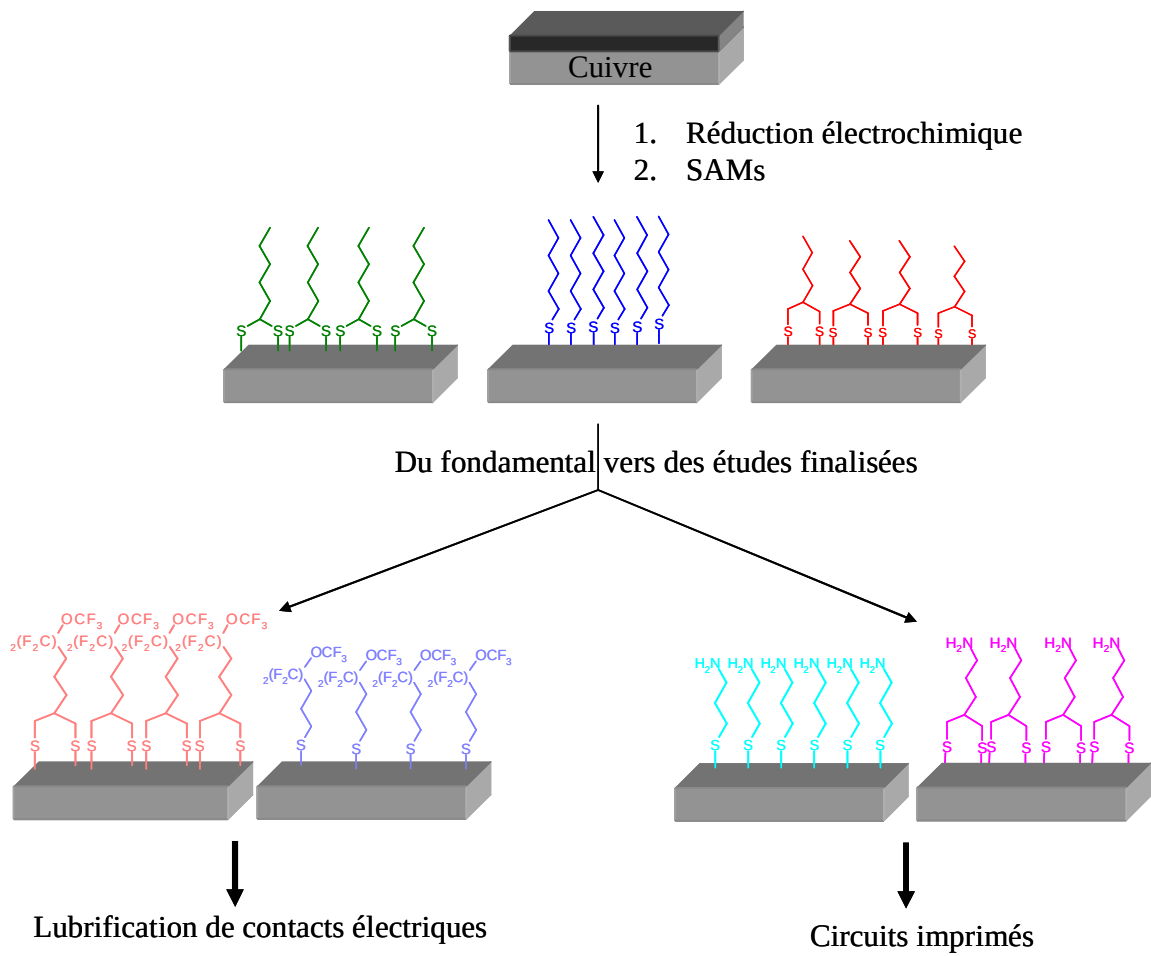
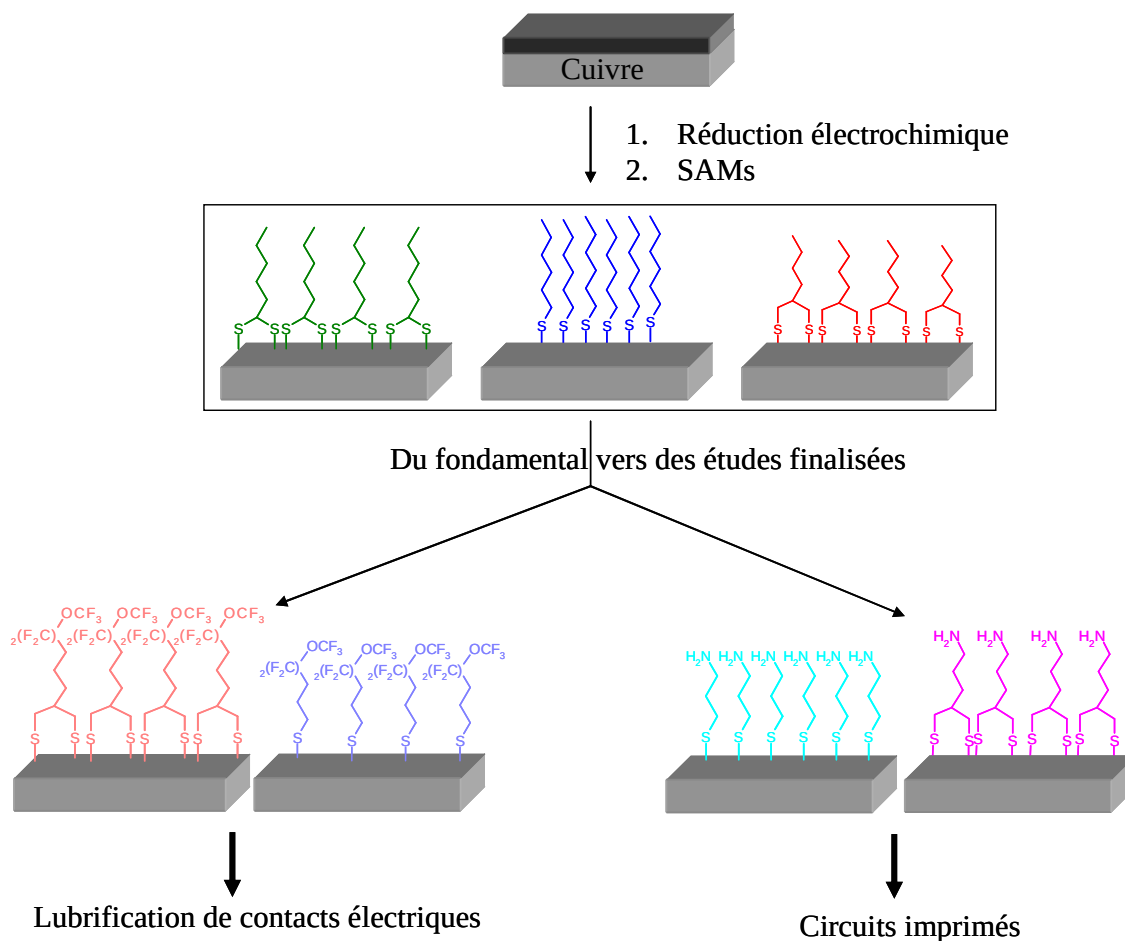


Figure 1.11 : Représentation de monocouches auto-assemblées de RS_2H , RSH et $R(SH)_2$

Cette thèse s'articule donc autour de trois parties expérimentales schématisées de la manière suivante :



Chapitre 2 : Auto-assemblage d'alkylthiols, dithiols et dithiocarboxyliques sur le cuivre



2.1 Formation de monocouches d'alkanethiols (RSH), dithiols ($R(SH)_2$) et dithiocarboxyliques (RS_2H)

2.2 Etude de la stabilité des monocouches par immersion dans une solution d'organothiol

2.3 Optimisation des conditions de greffage du dithiol ($R(SH)_2$)

Avant d'aborder la fonctionnalisation à l'extrême surface d'un auto-assemblage moléculaire et de s'intéresser aux applications en découlant, il est crucial de connaître, comprendre et contrôler les propriétés structurales, la nature chimique à l'interface ainsi que la stabilité électrochimique et en solution des monocouches non fonctionnalisées (CH_3). Cette première section comporte donc l'étude et la comparaison de monocouches auto-assemblées de *n*-tétradécanethiols (RSH), *n*-tétradécanedithiocarboxyliques (RS_2H) et 2-dodécyl-1,3-propanedithiols ($\text{R}(\text{SH})_2$) sur un substrat de cuivre.

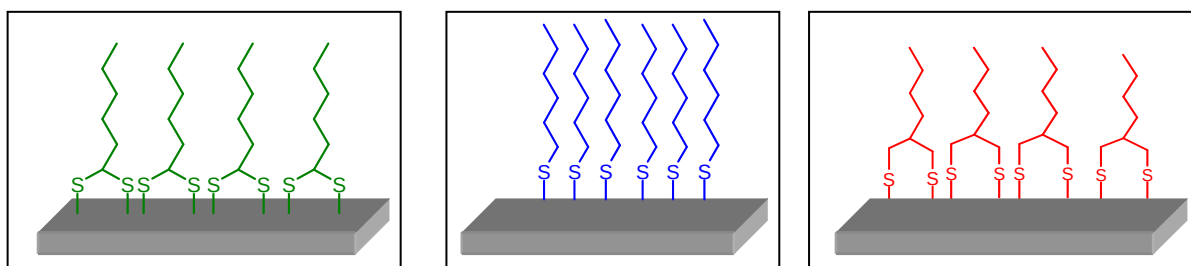


Figure 2.1 : Représentation de monocouches de RS_2H , RSH et $\text{R}(\text{SH})_2$ auto-assemblées sur un substrat de cuivre

Dans un premier temps, une étude comparative des monocouches d'alcanethiols mono- et bipodes a été effectuée. Les différences de réactivité entre les groupements ancreurs au niveau de l'interface soufre-cuivre ont été mises en évidence, ainsi que leur divergence au niveau structurel et quant à leur stabilité électrochimique.

Des mesures de stabilité dans une solution d'un autre type d'organothiols ont ensuite été réalisées afin de déterminer les avantages apportés par ces auto-assemblages bipodes en termes de revêtement temporaire pour le dithiocarboxylique ou à long terme pour le dithiol.

De par sa stabilité accrue, le 2-dodécyl-1,3-propanedithiol possède un avantage évident pour des applications industrielles à long terme, l'optimisation de certains paramètres expérimentaux lors de l'auto-assemblage a finalement été effectuée. Cette section apporte des informations complémentaires sur le mécanisme d'auto-assemblage et la complexité apportée par le bipode d'ancrage.

2.1 Formation de monocouches d'alcanethiols (RSH), dithiols (R(SH)₂) et dithiocarboxyliques (RS₂H)

Les modes opératoires relatifs à la synthèse organique des molécules, ainsi qu'à la préparation des échantillons, sont décrits en annexe (A1 section 4 et A2 section 4). Après les étapes de prétraitements, dont une réduction électrochimique, les échantillons de cuivre sont immergés 2 heures dans une solution éthanolique de thiol mono- ou bipodes (RSH, RS₂H et R(SH)₂) 10⁻²M à température ambiante.

2.1.1 Analyses spectroscopiques

La nature des interactions entre le cuivre et les divers adsorbats, ainsi que l'état de surface du cuivre sous-jacent sont étudiés par spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (XPS). Avant modification par ces molécules, le spectre général du cuivre nu (non modifié) est composé de cuivre (Cu2p, Auger Cu_{LMM}) ainsi que d'oxygène (O1s) et de carbone (C1s). Les spectres XPS généraux des échantillons modifiés par les alkylthiols mono- et bipodes confirment le greffage de ces molécules (Figure 2.2). En effet, une augmentation significative de l'intensité du pic du carbone C1s est observée ainsi que l'apparition des pics caractéristiques au soufre (S2p et S2s).

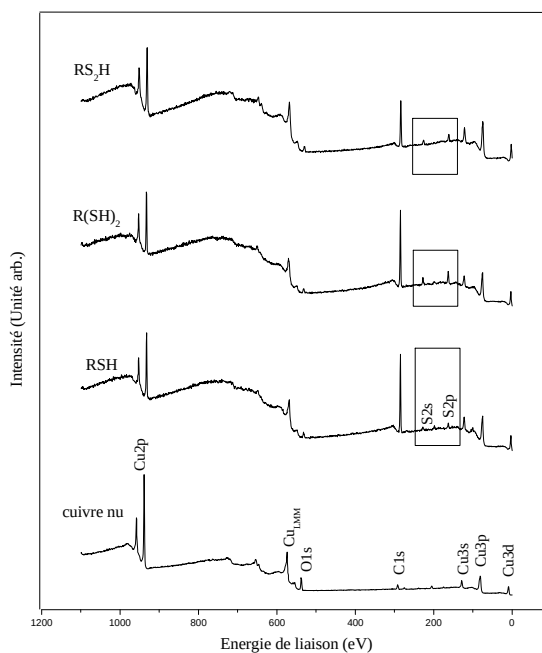


Figure 2.2 : Spectres XPS généraux d'un substrat de cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, R(SH)₂ et RS₂H

La nature de la liaison entre les adsorbats et le cuivre est déterminée par l'analyse du niveau de cœur S2p. Il en ressort que la nature du groupement ancreur n'a pas d'effet sur le type de greffage tenant lieu entre le thiol et le cuivre (Figure 2.3A). Les atomes de soufre sont tous liés au cuivre, en effet, seul la contribution des thiolates à 162.7 eV est observée dans cette région et ce, quel que soit la molécule utilisée. De plus, l'absence de soufre libre et/ou oxydé, ayant une contribution située à des énergies de liaison supérieures (164.0 à 168.0 eV), confirme un greffage complet de l'adsorbat et exclut la formation de multicouches ainsi qu'une oxydation partielle de la monocouche durant l'auto-assemblage.

Le taux de recouvrement (S/Cu) est relativement similaire entre le RSH et le RS₂H et vaut respectivement 0.27 et 0.22 (Tableau 2.1). Par contre, l'auto-assemblage de molécules de R(SH)₂ permet d'augmenter considérablement le taux de recouvrement de la surface, le rapport S/Cu atteint une valeur de 0.54. Ceci est cohérent avec l'auto-assemblage sur l'or où le R(SH)₂ atteignait un taux de recouvrement supérieur au RSH [21].

Après greffage des divers alkylthiols mono- et bipodes, les contributions de contaminations de type cétone (287.0 eV), ester et carboxylique (288.6 eV) ont disparu de la région de cœur C1s (Figure 2.3B). Seules les composantes propres à la chaîne aliphatique à 285.0 eV et au carbone adjacent du soufre à 286.0 eV sont présentes. De plus, les rapports C-H/S (Tableau 2.1) obtenus sont proches des valeurs théoriques, il y a donc peu de contaminations hydrocarbonées en surface. En effet, suite à l'auto-assemblage du dithiol et du dithiocarboxylique, on obtient des rapports C-H/S de 7.1 et 7.0 respectivement (valeur théorique 6.5). Le thiol, quant à lui, possède un rapport C-H/S de 15.3 contre 13 théoriquement.

	S/Cu	CH/S
R(SH) ₂	0.54	7.1
RS ₂ H	0.22	7.0
RSH	0.27	15.3

Tableau 2.1 : Rapports atomiques relatifs du S/Cu et du CH/S de monocouches de RSH, RS₂H et R(SH)₂

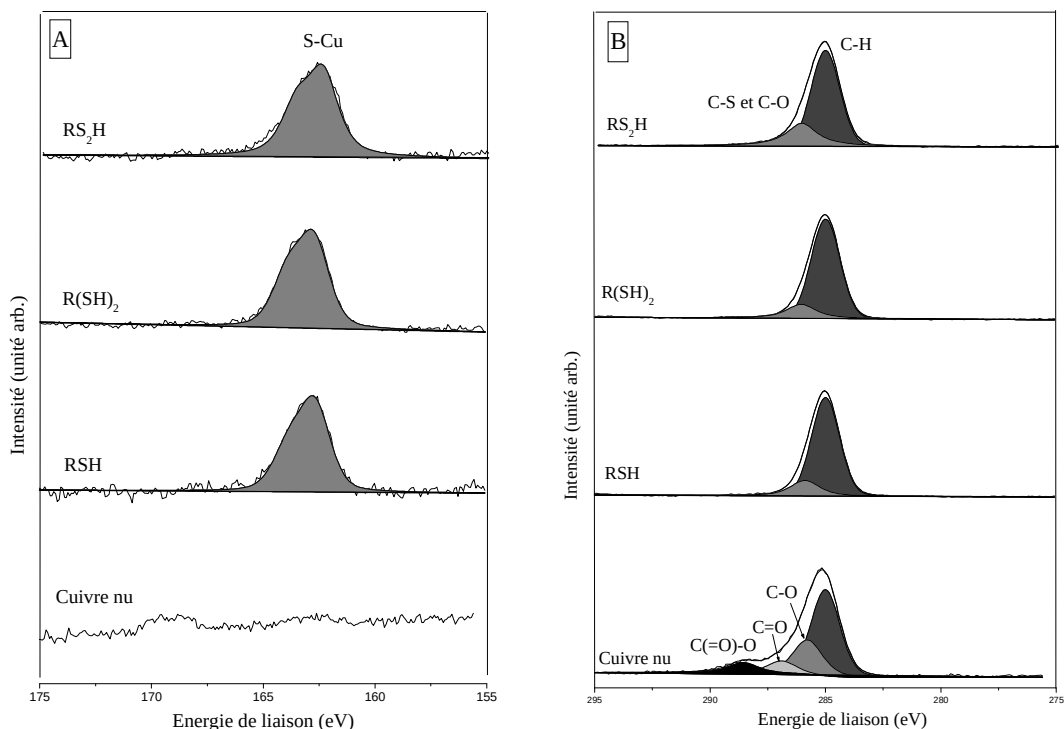


Figure 2.3 : Spectres XPS des niveaux de cœur S2p (A) et C1s (B) d'un substrat de cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, R(SH)₂ et RS₂H

Le niveau de cœur Cu2p (Figure 2.4A) montre un doublet dont la composante Cu2p_{3/2} centrée à 932.7 eV est caractéristique d'un cuivre métallique et/ou un oxyde de cuivre Cu₂O [54-55]. Il en ressort également qu'aucune espèce associée à un cuivre bivalent (CuO ou Cu(OH)₂) n'est présente que ce soit pour le cuivre nu ou modifié. La présence de Cu (II) étant caractérisée par un pic Cu2p_{3/2} asymétrique situé vers 935.0 eV, ainsi que par la présence de pics satellites entre 938 et 945 eV [54-55].

La nature du cuivre sous-jacent (Cu ou Cu₂O) ne peut donc être distinguée sur base unique du niveau de cœur Cu2p. L'analyse de la raie Auger Cu_{LMM} permet de trancher entre ces deux états de surface (Figure 2.4B). Le cuivre nu ou modifié par le RSH est présent essentiellement sous forme métallique, comme l'indique la bande à 568.2 eV. Par contre, suite au greffage des bipodes RS₂H et R(SH)₂, le cuivre est présent sous forme métallique et oxydée Cu₂O. En effet, l'apparition de la contribution à 570.6 eV indique la présence d'oxyde cuivreux en surface. La contribution relative du Cu₂O est plus prononcée après greffage du R(SH)₂ que pour le RS₂H.

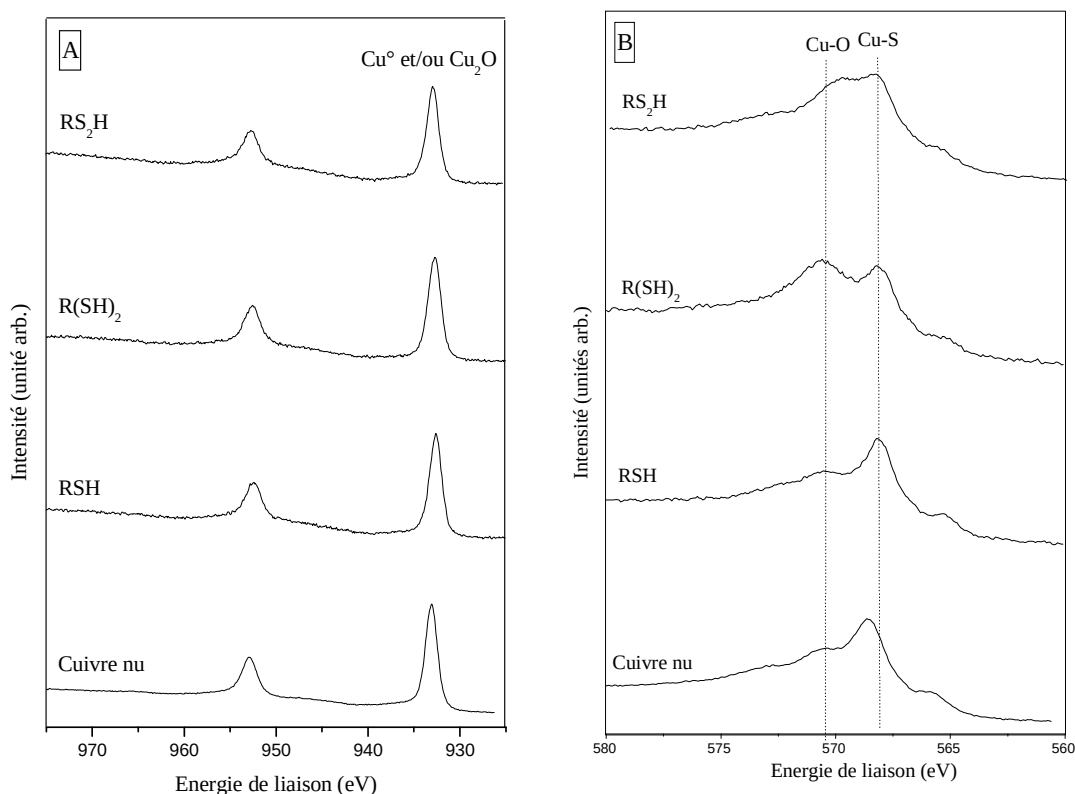


Figure 2.4 : Spectres XPS des niveaux de cœur Cu2p (A) et de la raie Auger Cu_{LMM} (B) d'un substrat de cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, $R(SH)_2$ et RS_2H

L'auto-assemblage d'un dérivé de type bipode semble donc favoriser une réoxydation partielle du substrat de cuivre. Diverses hypothèses pourraient expliquer ce phénomène. L'approche des molécules de dithiol et de dithiocarboxylique vers la surface pourrait être plus lente que pour le thiol, de par l'encombrement stérique des groupements ancreurs bipodes. Dès lors, la densification des monocouches bipodes nécessiterait un temps plus long, permettant ainsi la diffusion d'oxygène vers la surface du cuivre impliquant une réoxydation partielle du métal.

Une autre explication pourrait être un greffage compétitif entre le solvant (éthanol) et la molécule de dithiol (ou dithiocarboxylique), accompagné d'une faible aptitude à déplacer le solvant. Diverses études ont montré l'aptitude d'adsorption de l'éthanol sur le cuivre via la formation d'intermédiaire de type éthoxy (EtO-Cu). Ron et al. ^[48] ont montré que l'alcanethiol déplace ces molécules et que la monocouche résultante est composée essentiellement de RSH. La lente diffusion des bipodes au sein d'une monocouche partiellement formée, combinée à la nécessité d'avoir deux sites de

greffage à une distance appropriée, pourraient impliquer un déplacement partiel des intermédiaires éthoxy. Une étude approfondie est reprise à la section 2.3.2 et 2.3.3 afin de déterminer l'origine de cette couche d'oxyde.

La nature du groupement ancreur modifie également les propriétés structurales et organisationnelles des assemblages. L'ordre conformationnel des trois monocouches est étudié par PM-IRRAS sur base des modes de vibrations des C-H. Les monocouches de RSH, RS₂H et R(SH)₂ présentent toutes quatre bandes dans la région des modes d'élongation C-H située entre 3000 et 2800 cm⁻¹ (Figure 2.5). Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement méthyle à 2965 cm⁻¹ ($\nu_a(\text{CH}_3)$) et du groupement méthylène à 2920 cm⁻¹ ($\nu_a(\text{CH}_2)$) ainsi qu'aux vibrations d'élongation symétrique du groupement CH₃ à 2877 cm⁻¹ ($\nu_s(\text{CH}_3)$) et du groupement CH₂ à 2850 cm⁻¹ ($\nu_s(\text{CH}_2)$).

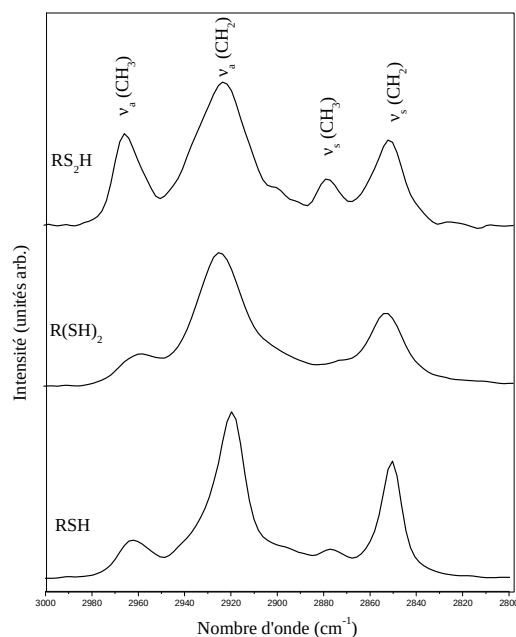


Figure 2.5 : Spectres PM-IRRAS des vibrations C-H de monocouches de RSH, R(SH)₂ et RS₂H auto-assemblées sur un substrat de cuivre

La position des bandes d'élongation asymétrique et symétrique du groupement CH₂ apporte une information sur l'organisation de chaînes alkyles au sein de la monocouche. En effet, une monocouche dense et ordonnée où les chaînes alkyles sont dans une conformation « trans zig zag » est caractérisée par des bandes d'élongation asymétrique et symétrique CH₂ à 2918 et 2850 cm⁻¹ [25, 31, 37, 48, 56]. Lorsque les groupements méthyles sont orientés de manière aléatoire et adoptent des formes gauches, les bandes

d'élongation du CH_2 sont déplacées vers des nombres d'onde plus élevés, ce qui indique dans le cas des monocouches, la formation d'un film peu dense et faiblement ordonné.

La fréquence d'élongation asymétrique du méthylène se situe à 2920 cm^{-1} pour le RSH, la monocouche de tétradécane thiols est donc relativement dense et organisée. Par contre, les fréquences sont décalées vers des nombres d'onde plus élevés pour les composés de type bipodes, à savoir 2923 et 2925 cm^{-1} pour le RS_2H et le $\text{R}(\text{SH})_2$ (Tableau 2.2). La monocouche de $\text{R}(\text{SH})_2$ possède la plus faible organisation conformationnelle, ceci est aisément explicable par la taille du groupement ancreur. Le dithiol possède le groupement ancreur le plus volumineux, dès lors, l'espacement entre les chaînes alkyles est plus important et donc la stabilisation entre celles-ci par interactions de Van der Waals est plus faible. Le groupement dithiocarboxylique étant moins volumineux, les chaînes alkyles possèdent une organisation plus importante bien que la monocouche reste peu ordonnée par rapport au dérivé monopode.

	$\nu_a(\text{CH}_2)\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_s(\text{CH}_2)\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$\text{R}(\text{SH})_2$	2925	2853
RS_2H	2923	2852
RSH	2920	2850

Tableau 2.2 : Nombres d'onde des élongations asymétrique et symétrique du méthylène (CH_2) pour des monocouches de RSH, RS_2H et $\text{R}(\text{SH})_2$

Les spectres PM-IRRAS montrent également que selon le type de molécules adsorbées, l'intensité relative des bandes attribuées au méthyle par rapport à celles du méthylène varie. Le RSH et RS_2H , possède un nombre pair de carbone dans la chaîne aliphatique, le méthyle a donc tendance à se positionner perpendiculairement par rapport à la surface (Figure 2.6). L'intensité d'absorption des bandes du CH_3 est donc intense car le dipôle de transition CH_3 est orienté parallèlement à la normale à la surface. La molécule de $\text{R}(\text{SH})_2$, quant à elle, comprend un nombre impair de carbone au niveau de la chaîne aliphatique. De plus, la présence de défauts gauches engendre une orientation aléatoire des groupements méthyles. L'intensité relative des groupements méthyles est donc atténuée (Figure 2.5) ^[16].

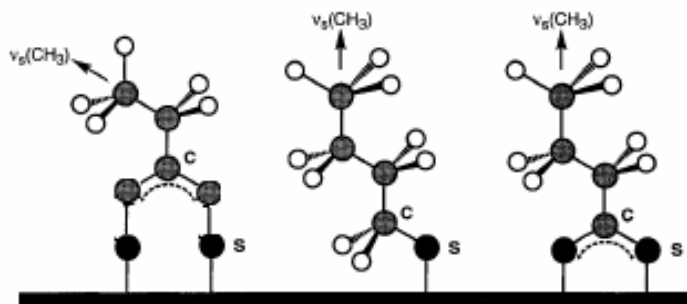
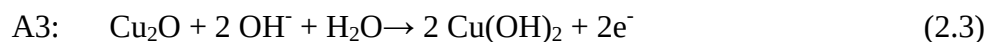
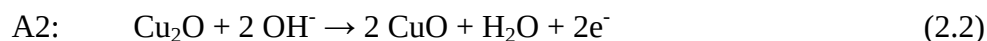
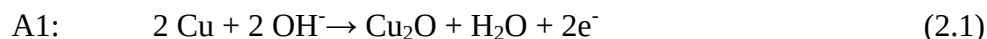


Figure 2.6 : Représentation de l'orientation du groupement méthyle terminal de monocouches auto-assemblées de RSH, R(SH)₂ et RS₂H

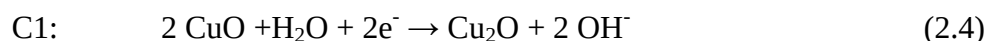
Les mesures d'angle de contact à l'eau corroborent l'ordre conformationnel obtenu par PM-IRRAS. Les monocouches de RSH et RS₂H sont caractérisées par un angle de contact de 106° tandis que la valeur décroît pour une monocouche de R(SH)₂ et atteint 99°. Une monocouche d'alcanethiols dense et ordonnée est caractérisée par un angle de 112° sur des substrats d'or monocristallin ^[5].

2.1.2 Etude et stabilité électrochimique

Le voltamogramme d'un substrat de cuivre nu (Figure 2.7) présente trois pics caractéristiques d'oxydation du Cu (0) en Cu (I) vers -388 mV/ECS (équation 2.1) et du Cu (I) en Cu (II) vers -131 et 145 mV/ECS (équation 2.2 et 2.3 respectivement).



Le balayage retour comporte deux pics de réduction attribués respectivement à la réduction du Cu (II) en Cu (I) vers -520 mV/ECS (équation 2.4 et 2.5) et du Cu (I) en Cu (0) vers -910 mV/ECS (équation 2.6) .



Suite à la formation de monocouches auto-assemblées d'organothiols mono- et bipodes, les pics d'oxydation et de réduction du cuivre diminuent nettement, voire disparaissent (Figure 2.7). La présence d'un film isolant et couvrant la surface de cuivre permet de bloquer l'oxydation du cuivre sous-jacent. Cependant, suite à l'application de potentiels fortement anodiques, la monocouche peut subir des réactions d'oxydation menant à la dégradation et la désorption de celle-ci.

Les courbes de voltamétrie cyclique entre -1.0 et 0.3 V/ECS montrent l'oxydation des monocouches de RS_2H et de RSH , ce qui se traduit par une augmentation nette de la densité de courant qui atteint $290 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour le RSH et $880 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour le RS_2H . La monocouche de $\text{R}(\text{SH})_2$ semble, quant à elle, être plus stable et ne subit pas de réaction oxydative dans cette gamme de potentiel, sa densité de courant est très faible (de l'ordre de $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) (Figure 2.7). Le RS_2H fournit le revêtement le moins stable et commence à s'oxyder vers -0.25 V/ECS contre +0.05 V/ECS pour le RSH . De plus, les mesures de voltamétrie cyclique indiquent un taux de blocage d'uniquement 15% pour le RS_2H alors qu'il atteint une valeur de 90% pour le RSH et de 98% pour le $\text{R}(\text{SH})_2$.

La monocouche de $\text{R}(\text{SH})_2$ n'ayant pas subi d'oxydation, aucun pic n'est observé au balayage retour. Par contre, les monocouches de RSH et RS_2H sont partiellement dégradées lors du balayage anodique, l'oxyde de cuivre sous-jacent est donc accessible et des pics de réduction du cuivre sont observés lors du balayage retour.

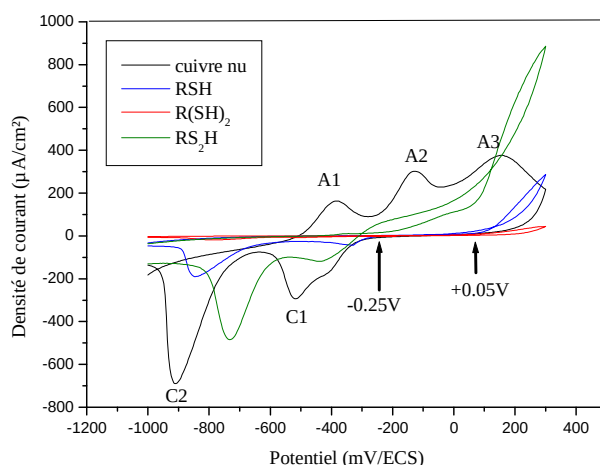


Figure 2.7 : Voltammogramme (NaOH 0.1M, 20 mV/s) d'un substrat de cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH , $\text{R}(\text{SH})_2$ et RS_2H

La stabilité électrochimique des monocouches d'alkylthiols mono- et bipodes dans le domaine anodique montre donc que la monocouche RS_2H est effectivement plus facilement éliminable que celle d'alcanethiols et que le film moléculaire de $R(SH)_2$ forme le revêtement le plus stable.

La stabilité de ces couches est également étudiée dans le domaine cathodique (Figure 2.8). La monocouche de $R(SH)_2$ présente également une meilleure stabilité d'un point de vue cathodique. Le tétradécane-thiol (RSH) se désorbe vers -1.20 V/Ag-AgCl tandis que le 2-dodécyl-1,3-propanedithiol ($R(SH)_2$) est stable jusqu'à -1.30 V/Ag-AgCl.

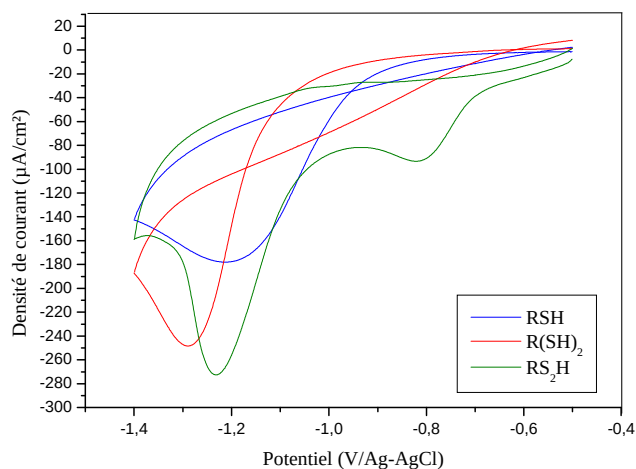


Figure 2.8 : Courbes de désorption cathodique ($LiClO_4$ 0.1M dans l'acétonitrile, 50 mV/s) de monocouches de RSH , $R(SH)_2$ et RS_2H auto-assemblées sur le cuivre

Des études de la littérature ont montré que la désorption d'alcanethiols s'accompagne par la formation de liaison disulfure (Figure 2.9) ^[57].

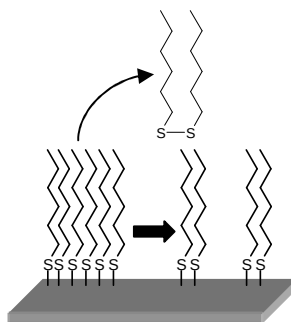


Figure 2.9 : Représentation du mécanisme de désorption pour une monocouche auto-assemblée d'alcanethiols (RSH)

Suivant ce raisonnement, Shon et Lee ^[23] ont postulé que la désorption du dithiol se déroule par la formation de disulfure intra- ou intermoléculaire (Figure 2.10). Dans l'optique de liaisons intermoléculaires, quatre liaisons soufre-cuivre devraient être rompues, ce qui est d'un point de vue entropique est défavorable. La formation de disulfure intramoléculaire est, quant à elle, défavorable énergétiquement dû à la tension de cycle résultante (3.6 kcal/mole). Les barrières énergétiques et entropiques résultantes de la désorption du $R(SH)_2$ pourraient donc expliquer sa meilleure stabilité tant d'un point de vu anodique, que cathodique.

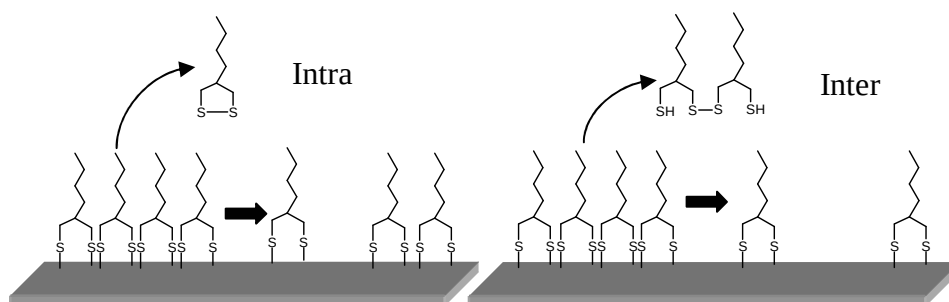


Figure 2.10 : Représentation du mécanisme de désorption pour une monocouche auto-assemblée de $R(SH)_2$

La désorption cathodique de la monocouche de RS_2H , quant à elle, se produit en deux temps, à -0.8 et -1.23 V/Ag-AgCl (Figure 2.8). Il semble donc que les liaisons thiolates provenant du greffage du C=S ou du C-SH, bien que similaires par XPS, ne possèdent pas la même stabilité électrochimique. Vers un potentiel de -0.8 V/Ag-AgCl, une déstabilisation de la monocouche se produit. Cette déstabilisation pourrait s'expliquer par la formation d'un complexe radical anion entre la molécule greffée et le cuivre, suivie par le clivage des liens thiolates lorsque le potentiel atteint -1.23 V/Ag-AgCl (Figure 2.11). Diverses études devront, cependant, être réalisées afin de confirmer cette hypothèse.

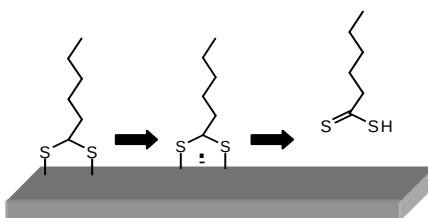


Figure 2.11 : Représentation du mécanisme de désorption pour une monocouche auto-assemblée de RS_2H

L'aptitude protectrice des monocouches contre la corrosion est étudiée par courbes de polarisation (Figure 2.12). Il en ressort que la présence de monocouches d'alkylthiols mono- et bipodes agit comme barrière contre la corrosion du cuivre. En effet, le courant de corrosion passe de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour un substrat nu à $0.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour un substrat modifié (Tableau 2.2). De plus, le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs anodiques après auto-assemblage, ce qui se traduit par une inhibition partielle de la réaction d'oxydation du cuivre.

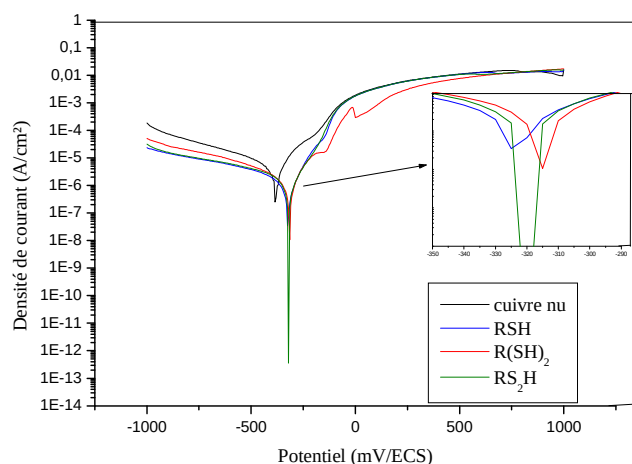


Figure 2.12 : Courbes de polarisation (NaCl 0.5M, 5 mV/s) du cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, $\text{R}(\text{SH})_2$ et RS_2H

La nature du groupement ancreur ne semble pas avoir d'effet sur le comportement protecteur face à la corrosion, les valeurs de courants et de potentiels de corrosion sont relativement similaires (Tableau 2.3). La monocouche de $\text{R}(\text{SH})_2$ permet, cependant, une inhibition plus marquée de la réaction anodique. En effet, la densité de courant au niveau de la branche anodique est diminuée et le processus de piqûration (à -150 mV/ECS) est également atténué (Figure 2.12).

	I (A/cm^2)	E (mV/SCE)
Cuivre nu	$2.0 \cdot 10^{-6}$	-380
RSH	$6.0 \cdot 10^{-7}$	-323
$\text{R}(\text{SH})_2$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	-316
RS_2H	$6.0 \cdot 10^{-7}$	-316

Tableau 2.3 : Potentiels et courants de corrosion du cuivre nu et modifié par des monocouches de RSH, RS_2H et $\text{R}(\text{SH})_2$

2.1.3 Analyse à une échelle locale

La microscopie électrochimique à balayage est employée afin d'obtenir une information qualitative des propriétés isolantes ou conductrices des monocouches formées. Les courbes d'approche (Figure 2.13) indiquent que le cuivre nu entraîne un feed-back positif dû à son caractère conducteur. Par contre, les monocouches de RSH, RS_2H et $R(SH)_2$ fournissent toutes un feed-back négatif. La présence d'une monocouche inhibe le transfert d'électrons vers le cuivre via la formation d'un film compact et isolant.

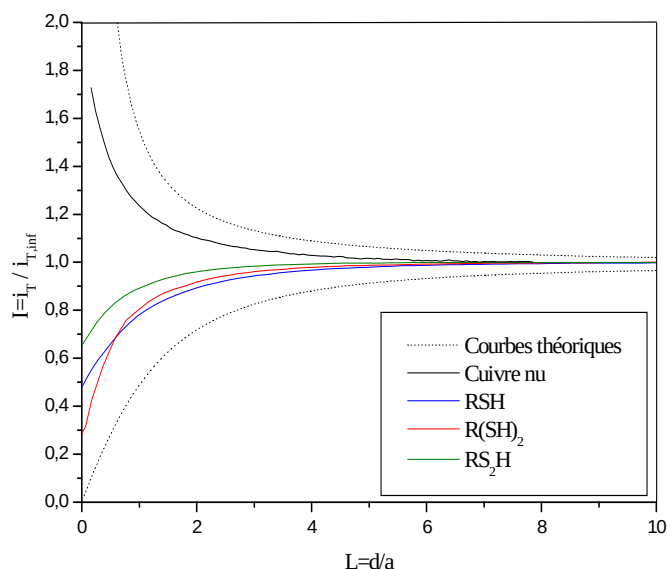


Figure 2.13 : Courbes d'approche SECM normalisées (Fc-MeOH 1mM KNO_3 0.1 M, $10\mu m/s$, $E +400 mV/Ag-AgCl$) de cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, $R(SH)_2$ et RS_2H

L'inhibition du transfert électronique et le caractère isolant sont plus ou moins prononcés selon la monocouche utilisée. Les meilleures propriétés isolantes sont obtenues suite au greffage du $R(SH)_2$. Le rapport I/I_0 est le plus faible et se situe aux alentours de 0.20-0.30. Cette monocouche possède un taux de recouvrement en surface nettement supérieur, il est dès lors logique qu'elle permette une meilleure inhibition du transfert électronique.

Les monocouches de RSH et RS_2H possèdent un comportement isolant moins prononcé que celle de dithiols. Le rapport I/I_0 obtenu pour ces deux monocouches varie fortement selon l'échantillon étudié et les valeurs obtenues se situent entre 0.45-0.65. Il est donc difficile de discerner d'éventuelles divergences entre ces deux monocouches.

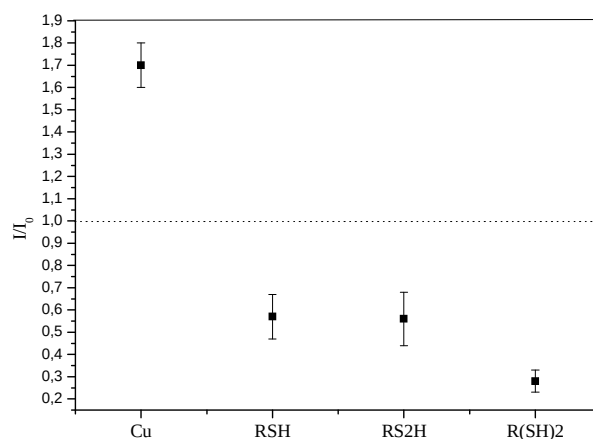


Figure 2.14 : Rapports I/I_0 obtenus à une distance $d=0$ pour le cuivre nu et modifié par une monocouche auto-assemblée de RSH, R(SH)₂ et RS₂H

La spectroscopie SECM permet également de faire une cartographie électrochimique de la surface et d'observer l'homogénéité de la monocouche ainsi que la présence de défauts micrométriques. Certaines inhomogénéités semblent présentes après greffage des monocouches, toutefois, les échelles de courant sont très faibles, de l'ordre de 0,2 à 0,4 nA. On peut donc en conclure que la surface est couverte de manière homogène et ce, quel que soit la molécule greffée (Figure 2.15).

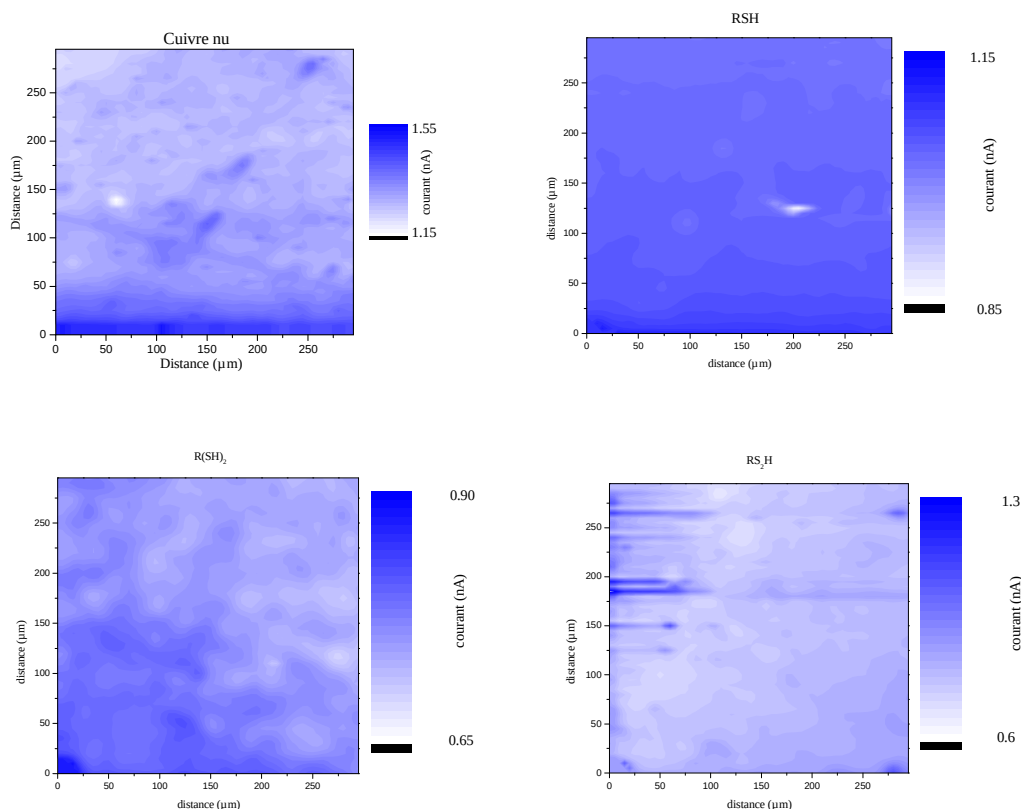


Figure 2.15 : Images SECM (Fc-MeOH 1mM KNO₃ 0.1M, 20 μm/s, E +400 mV/Ag-AgCl, à une distance constante de 5 μm de la surface de l'échantillon) du cuivre nu et modifié par une monocouche auto-assemblée de RSH, R(SH)₂ et RS₂H

La topographie de surface du cuivre nu et modifié par le RSH, RS₂H et R(SH)₂ est ensuite étudiée par microscopie de force atomique (AFM). Les surfaces présentent toutes quelques griffes dues à l'étape de polissage (Figure 2.16).

Le traitement de surface du cuivre par l'alkylthiol mono- et bipodes présente des surfaces homogènes. Aucune agrégation ou agglomération moléculaire n'est visible à une échelle de 10 μm x 10 μm. Suite à un grossissement plus important (2 μm x 2 μm), les monocouches de RSH et R(SH)₂ présentent des surfaces homogènes tandis que des agglomérats sphériques sont observés pour le cuivre modifié par le RS₂H.

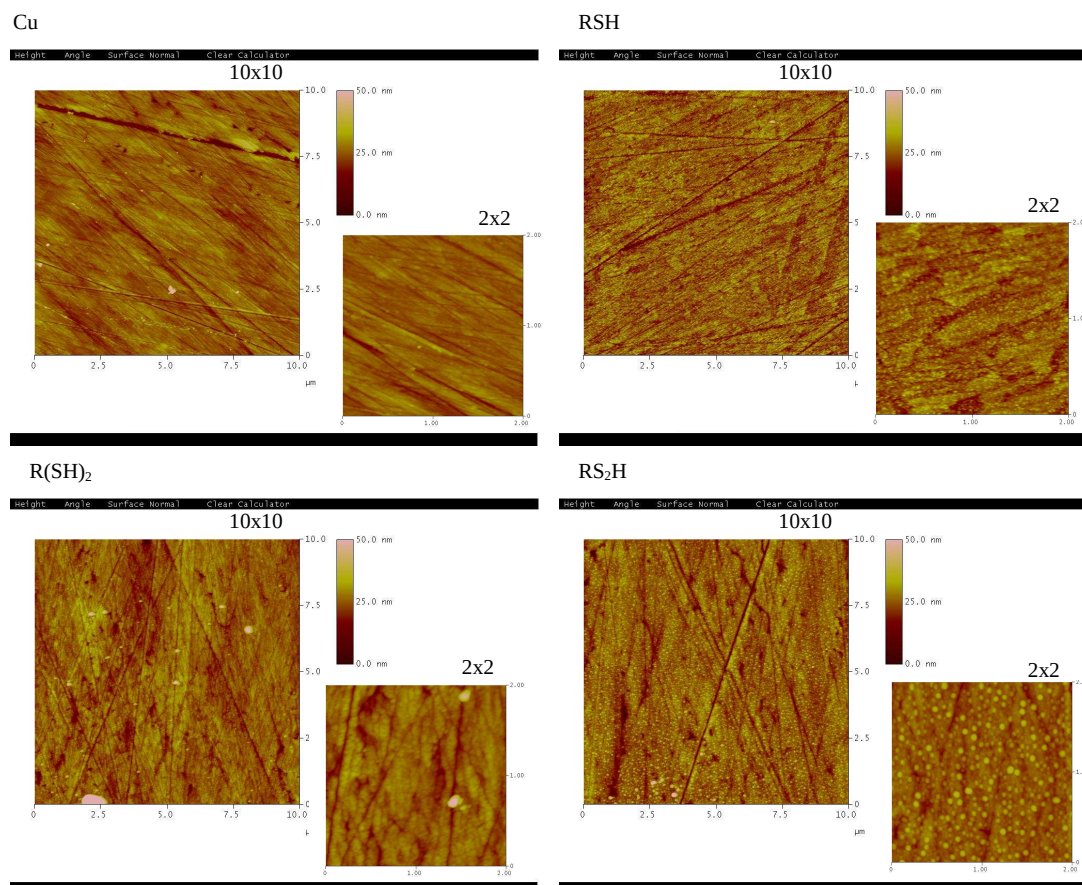


Figure 2.16 : Images topographiques AFM d'un substrat de cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, $R(SH)_2$ et RS_2H . Les images reprises en petit à droite correspondent à un plus haut grossissement ($2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$) que les figures correspondantes ($10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$)

Le cuivre nu présente une rugosité moyenne de 3.1 nm, suite à l'auto-assemblage, la rugosité de la surface augmente légèrement. Les monocouches de RSH et $R(SH)_2$ possèdent une rugosité moyenne relativement similaire, de l'ordre de 4.1 nm et 4.2 nm respectivement. La rugosité d'une monocouche de RS_2H est, quant à elle, moindre et vaut 3.6 nm.

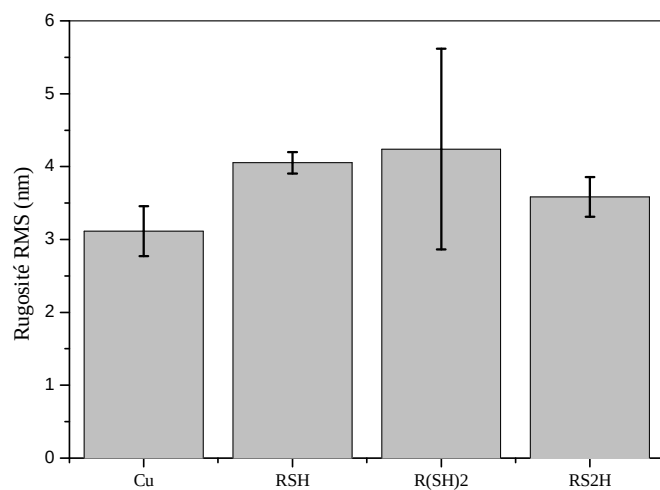


Figure 2.17 : Rugosité moyenne mesurée par AFM d'un substrat de cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, R(SH)₂ et RS₂H

2.2 Etude de la stabilité des monocouches par immersion dans une solution d'organothiol

Diverses études de la littérature se sont intéressées à la stabilité d'une monocouche d'alcanethiols dans une solution contenant un autre type d'alcanethiol (de longueur de chaîne plus grande), il en ressort que les molécules adsorbées sont déplacées par l'alcanethiol présent en solution ^[5, 58]. Cette faible stabilité en solution est néfaste pour de futures applications au niveau industriel.

Shon et al. ^[23] ont montré que la stabilité de la monocouche pouvait être accrue par la présence d'un bipode d'ancrage ($R(SH)_2$). L'évaluation de la stabilité de cette monocouche sur des substrats d'or ont montré que les molécules de dithiol ne sont pas déplacées par immersion dans une solution d'alcanethiol, par contre, le dithiol est apte à déplacer des molécules d'alcanethiol. La réactivité de la monocouche avec le cuivre étant différente que sur l'or, il est primordial d'évaluer la stabilité de la monocouche de dithiols sur un substrat de cuivre ainsi que sa capacité à déplacer les molécules de thiol adsorbées sur le cuivre.

La stabilité en solution du dithiocarboxylique n'a, quant à elle, fait l'objet d'aucune étude dans la littérature, à notre connaissance. Des mesures de stabilité de monocouches de RS_2H à l'air ou sous diverses atmosphères contrôlées (Ar , O_2) ont montré que celles-ci sont moins stables que celles de RSH ^[19]. La monocouche de RS_2H , bien qu'initialement robuste, se dégrade rapidement sous des conditions douces (exposition à la lumière, à l'air) et ce, sans nécessiter le recours à une radiation ultraviolette ^[17]. Cette molécule peu stable pourrait donc servir de revêtement temporaire et sacrificiel, sa stabilité en solution a donc été étudiée.

2.2.1 Stabilité du *n*-décanedithiocarboxylique (RS_2H) en présence d'une solution de 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol (F_4RSH)

La molécule de dithiocarboxylique a un intérêt évident comme revêtement temporaire, il est donc crucial que la monocouche soit facilement déplacée par immersion en solution. Lee et al. ^[19] ont montré que la désorption du dithiocarboxylique dépend du

nombre de carbone dans la chaîne aliphatique. Le nombre d'atomes de carbone présents modifie également l'effet barrière de la monocouche contre la réoxydation du cuivre sous-jacent.

Afin d'obtenir le meilleur compromis entre une monocouche qui empêche l'oxydation du cuivre tout en étant facilement déplacée par d'autres molécules, la monocouche de dithiocarboxyliques envisagée comporte 10 atomes de carbone. La stabilité de celle-ci est étudiée par immersion durant 2h ou 48h dans une solution de 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol (F_4RSH). L'alkylthiol utilisé présente un segment fluoré afin de distinguer facilement les deux molécules (thiol et dithiocarboxylique), le segment fluoré étant aisément détecté par spectroscopie XPS.

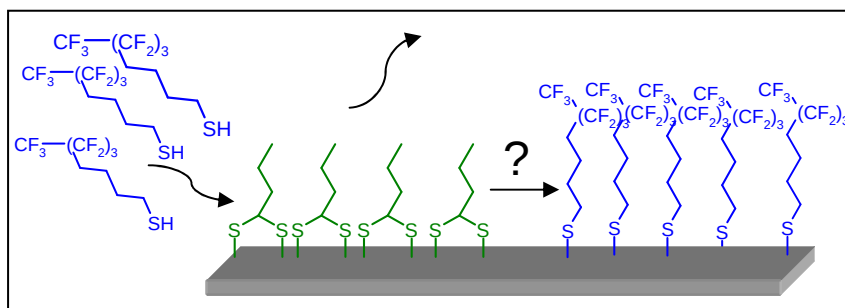


Figure 2.18 : Représentation de la stabilité de monocouches auto-assemblées de RS₂H en présence d'une solution de F₄RSH

Les synthèses organiques du *n*-décanedithiocarboxylique et du 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol sont décrites en annexe (Annexe 1, section 4). La monocouche de RS₂H est formée comme décrit précédemment (cfr Annexe 2, section 4). Après les 2 heures d'immersion dans la solution de dithiocarboxylique, l'échantillon de cuivre est copieusement rincé à l'éthanol absolu puis immergé dans une solution éthanolique 10⁻² M de F₄RSH durant 2h ou 48h. L'échantillon est finalement rincé à l'éthanol absolu puis soumis aux ultrasons dans l'éthanol durant 10 minutes.

L'apparition du fluor (F1s) sur les spectres XPS généraux après immersion (2h ou 48h) dans une solution de 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol confirme l'incorporation de molécules de F₄RSH au sein du film de RS₂H (Figure 2.19). Il ressort également des analyses XPS qu'après un long temps d'immersion, la proportion de F₄RSH incorporées croît, en effet, l'intensité relative du pic F1s augmente. De plus, le rapport C/S

augmente de 9.8 à 12.1 et parallèlement, le rapport C/F diminue de 2.6 à 1.8 (Tableau 2.3).

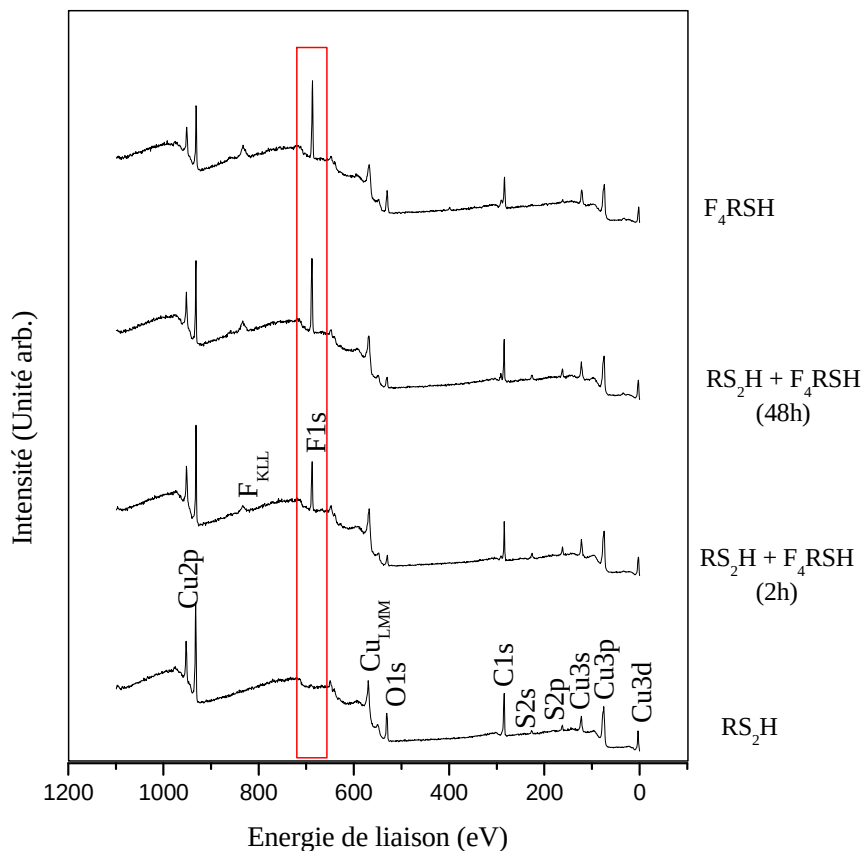


Figure 2.19 : Spectres XPS généraux d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches de RS_2H avant et après immersion (2h ou 48h) dans une solution de F_4RSH ainsi que d'un substrat modifié par le F_4RSH

L'analyse des rapports XPS montre que l'incorporation des molécules de F_4RSH semble se dérouler en deux étapes. Après un temps court d'immersion, les molécules sont incorporées au sein des défauts de la monocouche initiale. En effet, le taux de recouvrement (rapport S/Cu) obtenu après 2 heures d'immersion est supérieur à celui avant immersion. Le rapport S/Cu passe de 0.11 à 0.19 après immersion (Tableau 2.4). A ce stade, aucune évidence de déplacement du RS_2H n'est toutefois observée.

Après 48 heures d'immersion, le rapport $\text{S}^{\text{F}_4\text{RSH}}/\text{Cu}$ (déterminé à partir du rapport F/Cu et de la structure de la molécule de F_4RSH : $\text{S}^{\text{F}_4\text{RSH}} = \text{F}/7$) augmente encore alors que le rapport S/Cu reste relativement constant (Tableau 2.4). L'incorporation au sein des défauts est donc pratiquement totale après 2 heures d'immersion et un temps d'immersion plus long permet des réactions de déplacement du RS_2H par le F_4RSH .

	C/S	C/F	S/Cu	S^{F_4RSH}/Cu
RS_2H	12,8	/	0,11	0
$RS_2H + F_4RSH$ 2h	9,8	2,6	0,19	0,09
$RS_2H + F_4RSH$ 48h	12,1	1,8	0,21	0,16
F_4RSH	21,1	1,6	0,13	0,20

Tableau 2.4 : Rapports atomiques relatifs du C/S, C/F, S/Cu et S^{F_4RSH}/Cu de monocouches de F_4RSH et de RS_2H avant et après immersion (2h ou 48h) dans une solution de F_4SH

Les spectres PM-IRRAS (Figure 2.20) confirment l'incorporation du F_4RSH , en effet, les bandes d'élongation asymétrique et symétrique du CF_2 apparaissent à 1243 et 1136 cm^{-1} et ce, dès 2h d'immersion. La présence des bandes d'élongation du groupement CH_3 à 2878 et 2966 cm^{-1} indique que les molécules de dithiocarboxylique restent présentes en surface après immersion et ne sont que partiellement déplacées.

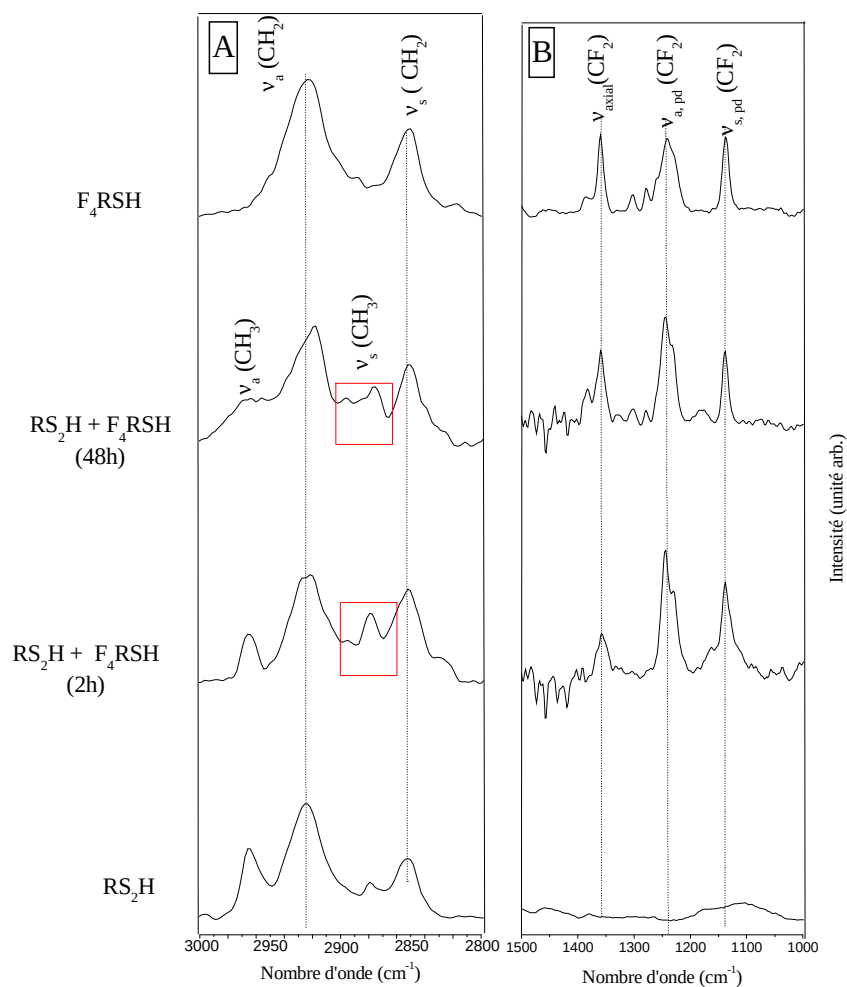


Figure 2.20 : Spectres PM-IRRAS des vibrations C-H (A) et C-F (B) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches de RS_2H avant et après immersion (2h ou 48h) dans une solution de F_4RSH ainsi que pour un substrat modifié par le F_4RSH

Les mesures XPS indiquent qu'un temps d'immersion de 48h favorise l'incorporation du F_4RSH en plus grande proportion au sein de la monocouche. Cette observation est corroborée par les mesures d'angle de contact. Ces derniers passent de 104° après 2h d'immersion à 116° après 48h, cette augmentation étant consistante avec la présence de fluor à l'extrême surface.

La formation d'une monocouche mixte et plus compacte à temps court d'immersion n'a aucun effet sur la stabilité électrochimique de la monocouche. Les voltammogramme cyclique et la courbe de désorption après 2h d'immersion ont des allures relativement similaires à celles du RS_2H (Figure 2.21A et 2.21B).

Par contre, suite aux réactions de déplacement, la stabilité électrochimique de la monocouche augmente considérablement. La monocouche résultante de 48h d'immersion possède une stabilité proche, voire meilleure qu'une monocouche contenant uniquement du F_4RSH . En effet, l'allure du voltammogramme après 48h d'immersion dans une solution de F_4RSH est similaire à celle du F_4RSH (Figure 2.21A). Le potentiel de désorption cathodique est, par contre, décalé vers des valeurs plus cathodiques, -1.31 V/Ag-AgCl contre -1.13 V pour le F_4RSH (Figure 2.21B).

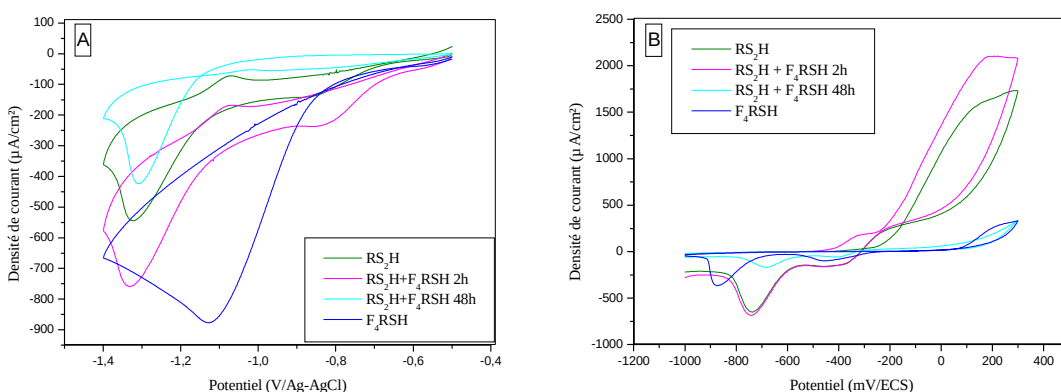


Figure 2.21: Courbes de désorption cathodique ($LiClO_4$ 0.1M dans l'acétonitrile, 50 mV/s) (A) et voltammogramme ($NaOH$ 0.1M, 20 mV/s) (B) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches de RS_2H avant et après immersion (2h ou 48h) dans une solution de F_4RSH ainsi que pour un substrat modifié par le F_4RSH

Le dithiocarboxylique est donc déplacé par le thiol suite à une immersion en solution, toutefois, des durées d'immersion longues sont nécessaires à son déplacement.

2.2.2 Stabilité du 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol (F_4RSH) en présence d'une solution de 2-dodécyl-1,3-propanedithiol ($R(SH)_2$)

La stabilité du F_4RSH en solution dans le 2-dodécyl-1,3-propanedithiol est étudiée afin de s'assurer que le dithiol fournit un revêtement plus stable que son analogue monopode.

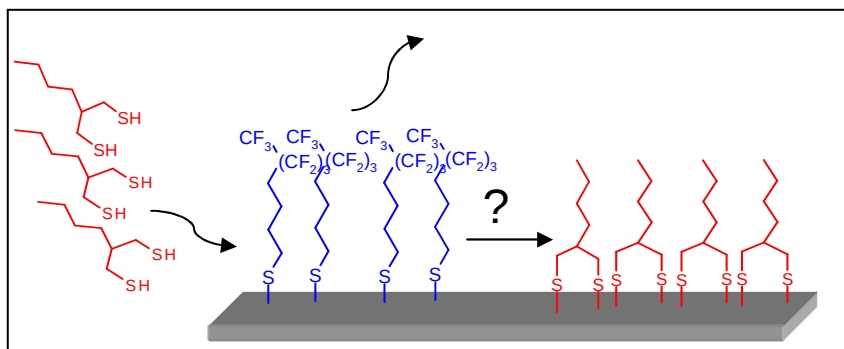


Figure 2.22 : Représentation de la stabilité de monocouches auto-assemblées de F_4RSH en présence d'une solution de $R(SH)_2$

Après 2 heures d'immersion dans la solution de F_4RSH , l'échantillon de cuivre est copieusement rincé à l'éthanol absolu puis immergé dans une solution $10^{-2}M$ de $R(SH)_2$ durant 2h ou 48h. L'échantillon est finalement rincé à l'éthanol puis soumis aux ultrasons dans l'éthanol durant 10 minutes.

Les spectres généraux XPS indiquent les molécules de F_4RSH sont toujours présentes au sein du film, après 2 heures et deux jours d'immersion (Figure 2.23). Cependant, l'intensité relative de la contribution de fluor F1s diminue après un long temps d'immersion dans une solution de dithiol.

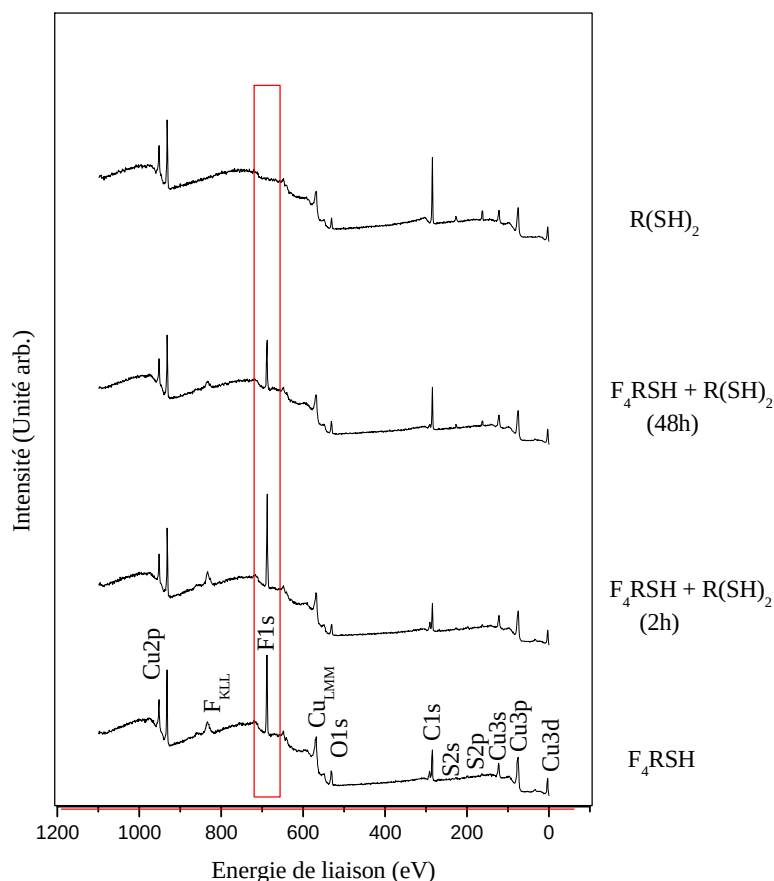


Figure 2.23 : Spectres XPS généraux d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches de F_4RSH avant et après immersion (2h ou 48h) dans une solution de $R(SH)_2$ ainsi que pour un substrat modifié par le $R(SH)_2$

Le dithiol ne semble pas s'être incorporé au sein de la monocouche après un temps d'immersion court. En effet, les rapports S^{F_4RSH}/Cu , C/F et C/S sont relativement similaires pour la monocouche de F_4RSH avant et après 2h d'immersion (Tableau 2.5). Le taux de recouvrement global (S/Cu) est invariable, le dithiol ne s'est donc pas inséré au sein des défauts de la couche. De plus, aucune réaction d'échange n'a eu lieu car le rapport S^{F_4RSH}/Cu reste stable.

Un temps d'immersion long permet, quant à lui, l'incorporation du dithiol au sein des défauts ainsi que des réactions de déplacement du thiol par le dithiol. La diminution des rapports S^{F_4RSH}/Cu et C/S ainsi que l'augmentation du rapport C/F confirment l'échange entre des molécules de F_4RSH et celles de $R(SH)_2$. L'augmentation du rapport S/Cu après 48 heures d'immersion indique que les molécules de dithiol s'incorporent également au sein de défauts de la monocouche initiale (Tableau 2.5).

	C/S	C/F	S/Cu	S ^{F4RSH} /Cu
F ₄ RSH	21,1	1,6	0,13	0,20
F ₄ RSH +R(SH) ₂ 2h	22,9	1,4	0,14	0,25
F ₄ RSH +R(SH) ₂ 48h	13,9	2,8	0,24	0,14
R(SH) ₂	9,7	/	0,35	0

Tableau 2.5 : Rapports atomiques relatifs du C/S, C/F, S/Cu et S^{F4RSH}/Cu de monocouches de R(SH)₂ et de F₄RSH avant et après immersion (2h ou 48h) dans une solution de R(SH)₂

L'incorporation du dithiol nécessite un temps plus long que dans le cas précédent, ceci peut s'expliquer aisément par la structure de la molécule. Le dithiol doit déplacer deux molécules de thiol avant de pouvoir s'adsorber sur le substrat de cuivre, de plus, ces sites doivent être à une distance appropriée l'une de l'autre.

La présence des deux molécules F₄RSH et R(SH)₂ est confirmée par analyse PM-IRRAS (Figure 2.24) et ce, quel que soit le temps d'immersion étudié. L'apparition des bandes d'élongation du groupement méthyle à 2964 et 2877 cm⁻¹ après 2h d'immersion montre que des molécules de dithiol sont présentes au sein du film. Toutefois, au vu des rapports XPS, leur incorporation s'est effectuée en faible proportion. Le F₄RSH est, quant à lui, toujours présent en surface. En effet, les bandes d'élongation asymétrique et symétrique du groupement CF₂ sont présentes à 1240 et 1135cm⁻¹.

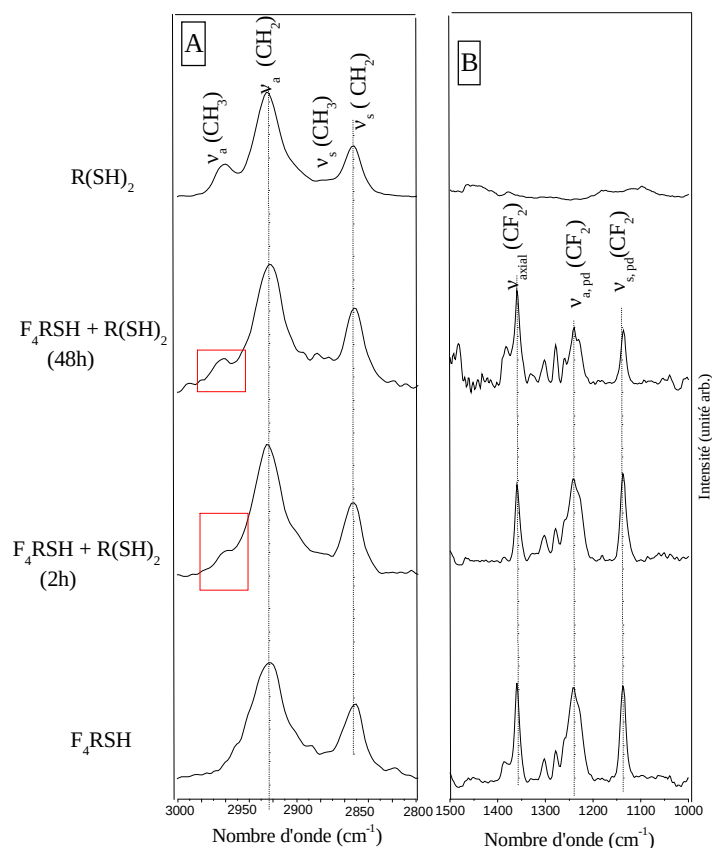


Figure 2.24 : Spectres PM-IRRAS des vibrations C-H (A) et C-F (B) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches de F_4RSH avant et après immersion (2h ou 48h) dans une solution de $R(SH)_2$ ainsi que pour un substrat modifié par le $R(SH)_2$

Les réactions d'échange du F_4RSH par le $R(SH)_2$ après 2 jours d'immersion ne sont, par contre, pas détectées par mesures d'angle de contact. Celles-ci restent constantes après 2h et 2 jours d'immersion avec une valeur de 107 et 109° respectivement.

Les mesures électrochimiques confirment que la monocouche possède les mêmes propriétés de stabilité avant et après 2h d'immersion (Figure 2.25 A et B). Ce qui est cohérent avec l'absence d'incorporation de molécules de dithiol. Après un long temps d'immersion, le dithiol est incorporé dans la monocouche et a déplacé une certaine proportion des molécules de F_4RSH . Dès lors, la stabilité électrochimique de la monocouche résultante est augmentée. Le potentiel de désorption passe de -1.12 V/Ag-AgCl avant immersion à -1.32 V après 48h d'immersion (Figure 2.25A). La stabilité anodique est également renforcée (Figure 2.25B).

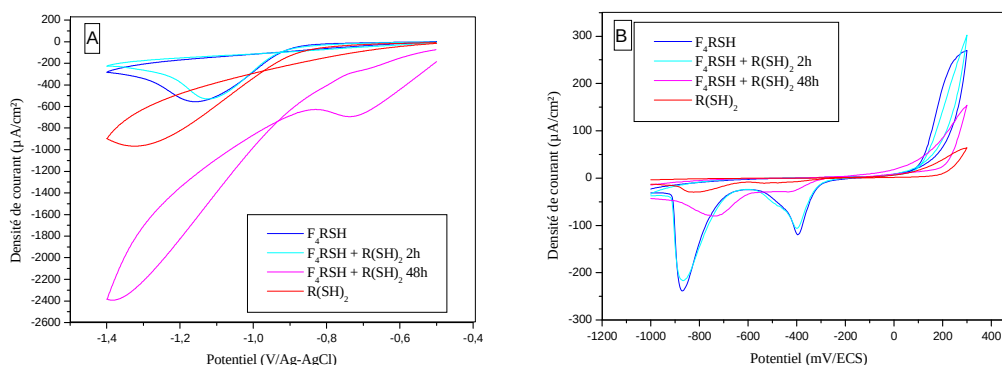


Figure 2.25: Courbes de désorption cathodique (LiClO₄ 0.1M dans l'acétonitrile, 50 mV/s) (A) et voltammogramme (NaOH 0.1M, 20 mV/s) (B) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches F₄RSH avant et après immersion (2h ou 48h) dans une solution de R(SH)₂ ainsi que pour un substrat modifié par le R(SH)₂

Le dithiol permet donc de déplacer le thiol, toutefois, suite à certains aspects géométriques, un temps d'immersion plus long est nécessaire pour incorporer les molécules de dithiol au sein de la monocouche.

2.2.3 Conclusion

La monocouche de dithiocarboxyliques sur le cuivre possède une stabilité moindre que celle de thiols, que ce soit d'un point de vue électrochimique ou suite à une immersion en solution. Suite à l'immersion du cuivre modifié par une monocouche de RS₂H dans une solution de F₄RSH, deux phénomènes successifs se produisent. Les molécules de F₄RSH sont, dans un premier temps, incorporées au sein des défauts de la monocouche initiale. Lorsque la majorité des défauts est comblée par les molécules de thiol, des réactions de déplacement du RS₂H par le F₄RSH prennent place.

La stabilité de la monocouche avec le dithiocarboxylique comme groupement ancreur est donc moindre que celle de thiols, ce désavantage pourrait dès lors être exploité et la monocouche pourrait être employée comme revêtement temporaire au niveau industriel. A ce stade, son utilisation industrielle n'est pas viable car le déplacement des molécules en solution nécessite un temps d'immersion trop long. Des alternatives permettent de palier à cette lenteur en assistant la désorption des molécules de RS₂H par des traitements de type UV, chaleur,... rendant ainsi possible son utilisation à un niveau industriel.

La molécule de dithiol possède, quant à elle, une stabilité élevée comparativement à celle de thiol autant d'un point de vue électrochimique que suite à une immersion en solution. Les molécules de thiol sont déplacées par le dithiol, néanmoins, un long temps d'immersion est nécessaire avant d'observer l'incorporation du dithiol. Ce dernier s'insère au sein des défauts ainsi que suite à des réactions de déplacement. L'incorporation du dithiol nécessite un temps plus long que dans le cas précédent, ceci s'explique aisément par la structure de la molécule. Le dithiol doit déplacer deux molécules de thiol avant de pouvoir s'adsorber sur le cuivre, de plus, ces sites doivent être à une distance appropriée l'une de l'autre.

Le dithiol apporte donc une stabilité accrue au film organique, cette molécule apporte donc de nombreux avantages en vue d'applications à long terme. La stabilité du lien à l'interface S-Cu est primordiale pour de nombreuses applications industrielles, le dithiol pourrait dès lors remplacer progressivement son homologue monopode.

2.3 Optimisation des conditions de greffage du dithiol ($R(SH)_2$)

La monocouche de $R(SH)_2$ possède un attrait évident pour des applications nécessitant une stabilité à long terme. La présence du pied bipode permet d'augmenter considérablement le taux de recouvrement en surface ainsi que la stabilité électrochimique d'un point de vue anodique et cathodique. Par contre, la monocouche de $R(SH)_2$ présente une faible organisation des chaînes alkyles et le cuivre sous-jacent est partiellement réoxydé.

L'encombrement stérique causé par le groupement ancreur du $R(SH)_2$ pourrait avoir des effets sur la cinétique d'adsorption. En effet, la diffusion de l'adsorbat vers la surface, la facilité à se réorganiser après greffage, ainsi que la capacité à déplacer le solvant adsorbé, sont autant de paramètres qui peuvent être influencés par la structure de la molécule de dithiol.

Le temps d'immersion est peut être insuffisant et ne permet pas une adsorption et une réorganisation complète du film de dithiols. Divers temps de modification ont, dans un premier temps, été étudiés afin d'observer si un temps de modification plus long permettrait d'améliorer l'organisation globale de la monocouche.

Dans un deuxième temps, l'origine de la réoxydation du cuivre a été investiguée. Pour ce faire, deux procédés ont été étudiés ; à savoir l'utilisation de divers solvants ou de diverses températures lors du processus d'auto-assemblage.

Dans l'hypothèse où l'oxyde de cuivre proviendrait d'un greffage compétitif entre le solvant de modification (l'éthanol) et la molécule de dithiol, l'augmentation de température lors de l'auto-assemblage devrait permettre de contrer, ou du moins d'entraver, le greffage de molécules d'éthanol.

Parallèlement, l'absence ou la présence d'oxyde de cuivre suite à l'auto-assemblage dans divers solvants aprotiques permettrait de déterminer l'origine de la réoxydation du substrat de cuivre. En effet, si le cuivre est présent uniquement sous forme métallique après l'auto-assemblage dans de tels solvants, cela signifierait que l'oxyde de cuivre

proviendrait uniquement de l'adsorption de molécules d'éthanol en surface. Par contre, dans le cas où le cuivre est présent également sous forme oxydée, la présence de cette couche d'oxyde indiquerait que la diffusion d'oxygène vers la surface durant l'auto-assemblage serait à l'origine de cette réoxydation.

2.3.1 Influence du temps de modification

L'auto-assemblage de $R(SH)_2$ est réalisé comme décrit en annexe (A2.4), seul le temps d'immersion du cuivre dans la solution de dithiol varie. Les temps de modification étudiés sont 2h, 4h, 6h et 24h.

Il ressort des spectres PM-IRRAS (Figure 2.26) que la faible organisation de la monocouche de $R(SH)_2$ est propre à la structure de la molécule et non à un temps de modification insuffisant. En effet, l'organisation des monocouches reste inchangée quel que soit la durée d'immersion envisagée, la bande d'élongation asymétrique ($\nu_a(CH_2)$) du méthylène se situe à une fréquence d'environ 2925 cm^{-1} .

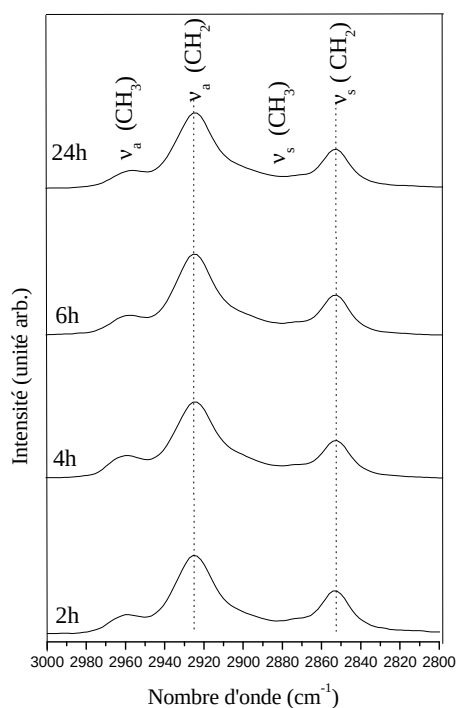
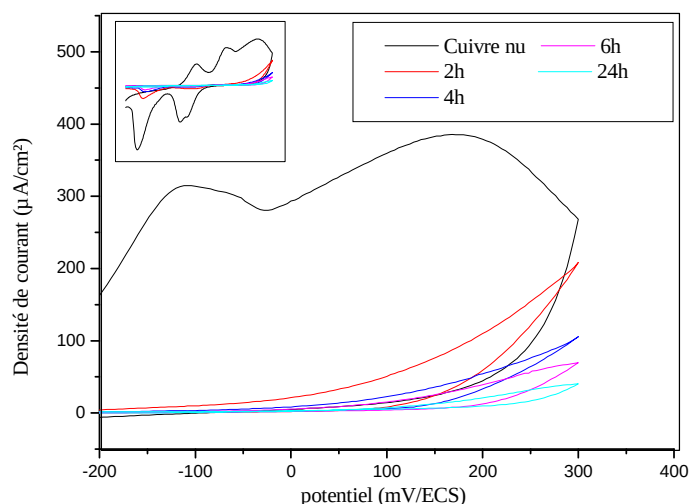


Figure 2.26 : Spectres PM-IRRAS des vibrations C-H de monocouches de $R(SH)_2$ auto-assemblées sur le cuivre en fonction du temps d'immersion (2h, 4h, 6h et 24h)

Bien que n'ayant aucun effet d'un point de vu organisationnel, l'augmentation du temps d'immersion permet d'augmenter la stabilité électrochimique (Figure 2.27). La monocouche formée en 2 heures possède une stabilité électrochimique importante avec un taux de blocage de 92%. L'augmentation du temps d'immersion permet d'accroître cette stabilité en atteignant des taux de blocage de 96% (après 4 heures) et de 98% après 6 et 24 heures d'immersion (Tableau 2.6).



Taux de blocage (%)	
2h	92
4h	96
6h	98
24h	98

Figure 2.27et Tableau 2.6 : Voltammogramme (NaOH 0.1M, 20 mV/s) d'un substrat de cuivre nu et modifié par une monocouche de $\text{R}(\text{SH})_2$ durant divers temps d'immersion (2h, 4h, 6h et 24h) ainsi que leur taux de blocage

Cette meilleure stabilité électrochimique suite à des temps d'immersion long s'explique par une augmentation du taux de recouvrement en surface. L'analyse XPS indique que le rapport S/Cu augmente avec la durée d'immersion. Le taux de recouvrement passe de 0.49 après 2h à 0.76 après 6h d'immersion (Tableau 2.7).

De plus, un temps d'immersion long ne semble pas engendrer de détérioration de la monocouche. La région du soufre 2p indique la présence de soufre sous forme thiolate, quel que soit le temps d'immersion envisagé. Un temps d'immersion élevé n'implique donc pas d'oxydation partielle des fonctions thiols. La région du carbone C1s indique également l'absence de contaminations carbonées après des temps d'immersion plus élevés. Le taux de contaminations hydrocarbonées est même atténué pour des temps de modification long, comme le montre la diminution du rapport CH/S pour des

durées d'immersion élevées (Tableau 2.7). Ces valeurs tendent vers la valeur théorique de 6,5.

	2h	4h	6h	24h
S/Cu	0.49	0.56	0.76	0.68
CH/S	10.8	8.8	8.9	8.9

Tableau 2.7: Rapports atomiques relatifs du S/Cu et CH/S de monocouches de $R(SH)_2$ en fonction du temps d'immersion (2h, 4h, 6h et 24h)

L'augmentation du temps d'immersion permet donc d'accroître la proportion de molécules en surface et dès lors de renforcer la stabilité de la monocouche. Cependant, un temps d'immersion plus long a comme effet néfaste de favoriser la réoxydation du cuivre sous-jacent. En effet, la raie Auger LMM du cuivre indique l'accentuation de la bande propre au cuivre oxydé (570.8 eV) au détriment de la bande à 568.0eV propre au cuivre métallique (Figure 2.28).

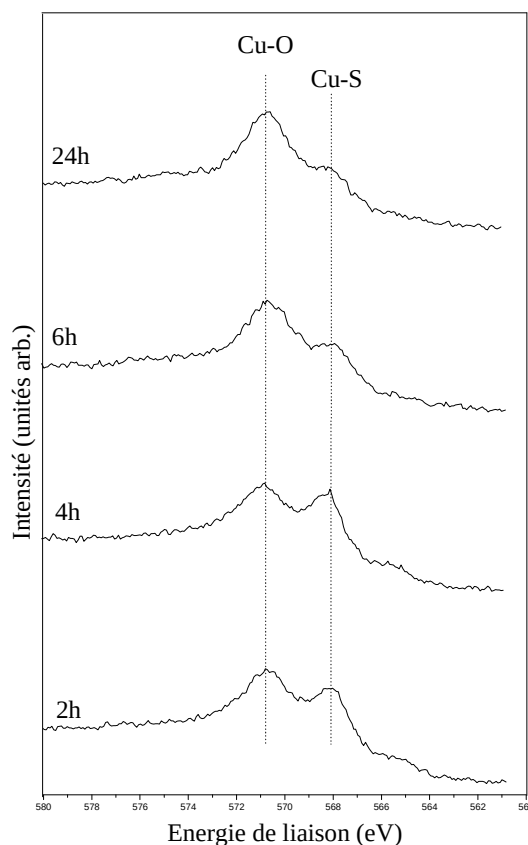


Figure 2.28: Spectres XPS de la raie Auger Cu_{LMM} d'un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de $R(SH)_2$ en fonction du temps d'immersion (2h, 4h, 6h et 24h)

L'augmentation du temps d'immersion a donc permis de former des films plus couvrants et possédant une meilleure stabilité électrochimique. L'organisation optimale de cette monocouche est atteinte dès 2h d'immersion et la structure de la molécule (volume du groupement ancreur) ne permet pas l'obtention de monocouche mieux ordonnée. La plus faible organisation du dithiol comparativement au thiol est donc propre à la structure de la molécule et n'est pas due à un temps d'immersion inapproprié.

Une problématique majeure apparaît, cependant, suite à la modification par un temps long. Le cuivre sous-jacent subit une réoxydation plus prononcée. La présence d'une couche d'oxyde est néfaste pour des applications en microélectronique, un temps d'immersion de 2 heures sera donc retenu pour la suite de ce travail. La monocouche obtenue ne possède, certes, pas les meilleurs taux de recouvrement, ni la stabilité électrochimique la plus importante, mais elle conserve cependant des propriétés nettement supérieures à celles d'une monocouche de tétradécane-thiols (RSH) et permet d'atténuer au maximum la réoxydation du substrat de cuivre.

2.3.2 Influence du solvant

L'éthanol est un solvant largement employé dans le domaine de l'auto-assemblage, de par, son faible prix, sa légère toxicité, son effet solvateur et sa faible tendance à s'incorporer au sein du film. Toutefois, ce dernier possède une certaine réactivité vis-à-vis du cuivre. Le cuivre catalyse la réaction d'éthanol en aldéhyde via la formation d'éthoxys adsorbés sur le cuivre ^[59-62]. Ron et al. ^[48] ont démontré que ces intermédiaires éthoxys sont déplacés par des molécules d'alcanethiol et que la monocouche résultante ne contient plus d'espèces éthoxys. Cependant, la capacité à déplacer l'éthanol peut être moindre pour le dérivé R(SH)₂. Dès lors, la détection de Cu-O par XPS pourrait être due à la présence de ces intermédiaires éthoxys en surface.

Afin de vérifier cette hypothèse, l'auto-assemblage du dithiol (R(SH)₂) est réalisé dans divers types de solvants. La monocouche est formée par immersion durant 2h dans une solution 10⁻²M en dithiol R(SH)₂, ces solutions sont réalisées à partir de divers solvants de type aprotiques polaires (dichlorométhane, acétonitrile, tétrahydrofurane et

diméthylformamide), aprotiques apolaires (isooctane et toluène) et protiques polaires (isopropanol et éthanol).

La raie Auger Cu_{LMM} du cuivre (Figure 2.29) montre que dans le cas des alcools (éthanol, isopropanol) et du DMF, le cuivre est présent sous forme métallique et oxydé, comme l'indique les bandes à 568.2 eV et 570.3 eV respectivement. La contribution du cuivre oxydé est, par contre, atténuée voire totalement absente lorsque la modification se produit dans les autres types de solvant. L'adsorption d'alcool sur la surface du cuivre est donc la principale cause de la couche d'oxyde. La faible cinétique des molécules bipodes, combiné à la nécessité d'avoir deux sites de greffage adjacents, empêcherait donc le déplacement complet des intermédiaires éthoxys de la surface.

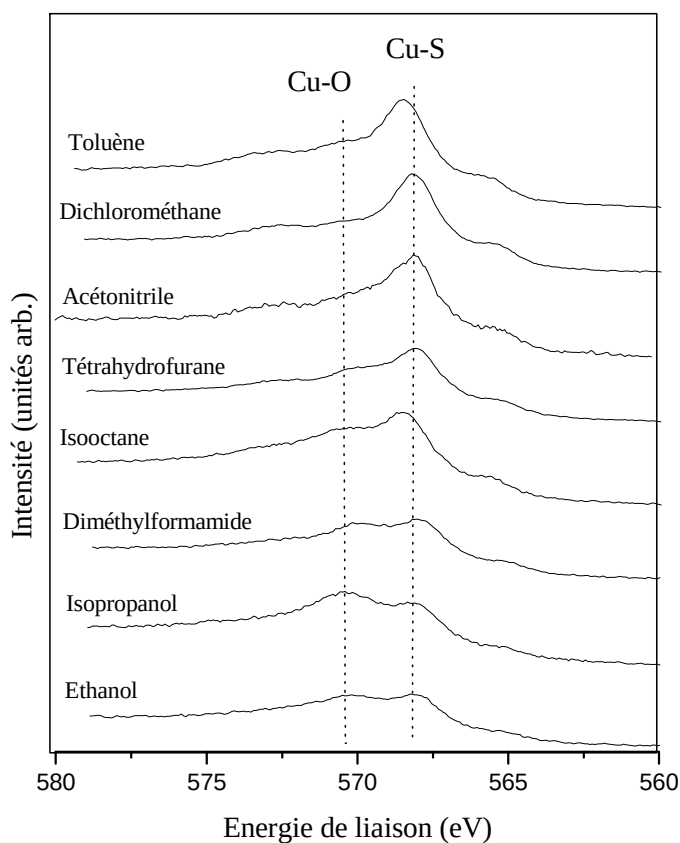


Figure 2.29: Spectres XPS de la raie Auger Cu_{LMM} d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches de $\text{R}(\text{SH})_2$ en fonction du solvant

La réoxydation du cuivre se produit également suite à diffusion d'oxygène lors de l'auto-assemblage. En effet, le pic dû au Cu-O est présent suite à la modification dans le DMF, le THF et l'isooctane. L'oxygène peut donc diffuser durant le processus d'auto-assemblage et venir oxyder les sites du cuivre encore non modifiés.

La présence de la couche d'oxyde provient donc majoritairement de l'adsorption d'éthanol en surface mais également dans une moindre mesure, de la diffusion d'oxygène au sein de la monocouche partiellement formée. L'utilisation de solvants aprotiques polaires ou apolaires permet donc l'obtention d'un cuivre de type métallique à l'interface, cependant une étude plus approfondie a mis en évidence que la qualité de ces monocouches est moindre comparativement à une monocouche formée dans l'éthanol.

Etant plus volumineux et/ou peu volatils comparativement à l'éthanol, certaines molécules de solvants se trouvent piégées au sein du film. Ce qui se traduit par un faible taux de recouvrement du dithiol en surface ainsi que par la présence de contaminations carbonées (de type C-O, C=O) et de sulfinates en surface. De plus, la stabilité électrochimique d'une monocouche formée dans un solvant aprotique est faible comparativement à celle obtenue dans l'éthanol (ou l'isopropanol).

En conclusion, seul les solvants alcooliques permettent la formation de monocouches de haute qualité (recouvrement de la surface et stabilité électrochimique élevés). L'utilisation de ces solvants entraîne, toutefois, l'adsorption de ceux-ci provoquant dès lors une oxydation du cuivre sous-jacent. Afin de conserver la haute qualité de ces SAMs, tout en réduisant le greffage de l'éthanol, notre intérêt s'est porté sur l'augmentation de la température lors de l'auto-assemblage. Une température plus élevée pourrait entraver l'adsorption de l'éthanol et dès lors, permettre l'obtention de SAMs de haute qualité présentant un cuivre de type métallique uniquement.

2.3.3 Influence de la température

La modification du cuivre par le $R(SH)_2$ est donc réalisée dans une solution $10^{-2}M$ durant 2h, à différentes températures (température ambiante et 50°C).

L'utilisation d'une température plus élevée lors de l'auto-assemblage ne permet pas d'atténuer le greffage d'éthanol en surface. En effet, la raie Auger Cu_{LMM} présente le cuivre sous forme métallique (568.0 eV) et oxydée (570.5eV) et ce, quel que soit la température retenue pour l'auto-assemblage de dithiols. La contribution du Cu-O

semble même légèrement plus intense pour une modification à plus haute température (Figure 2.30).

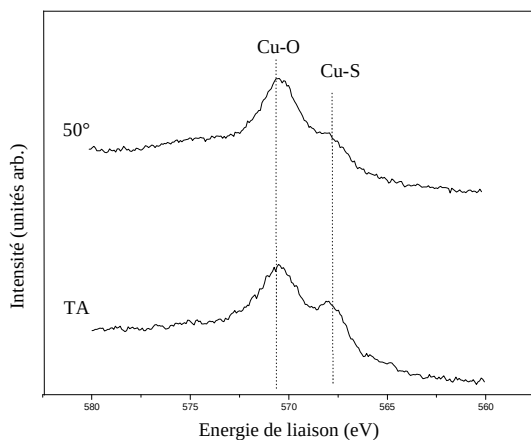


Figure 2.30 : Spectres XPS de la raie Auger Cu_{LMM} d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches de $\text{R}(\text{SH})_2$ en fonction de la température (TA, 50°)

L'augmentation de la température n'a, par contre, pas d'effet sur l'organisation des chaînes alkyles, ni sur la qualité de l'interface S-Cu. En effet, la fréquence d'élongation asymétrique du CH_2 reste identique (à environ 2925 cm^{-1}). De plus, les atomes de soufre sont présents uniquement sous forme de thiolate et le taux de recouvrement (S/Cu) est inchangé.

L'augmentation de température ne permet pas d'entraver l'adsorption de l'éthanol sur le cuivre. Les propriétés conformationnelles et la nature à l'interface S-Cu étant similaires à température ambiante et à 50°C, les modifications seront donc effectuées à température ambiante dans la suite de cette thèse.

2.3.4 Conclusion

La monocouche de $\text{R}(\text{SH})_2$ possède un taux de recouvrement en surface ainsi qu'une stabilité électrochimique élevés par rapport à celle de RSH , cependant, elle présente deux lacunes par rapport à une monocouche monopode, à savoir une faible organisation du film et la présence d'une couche d'oxyde.

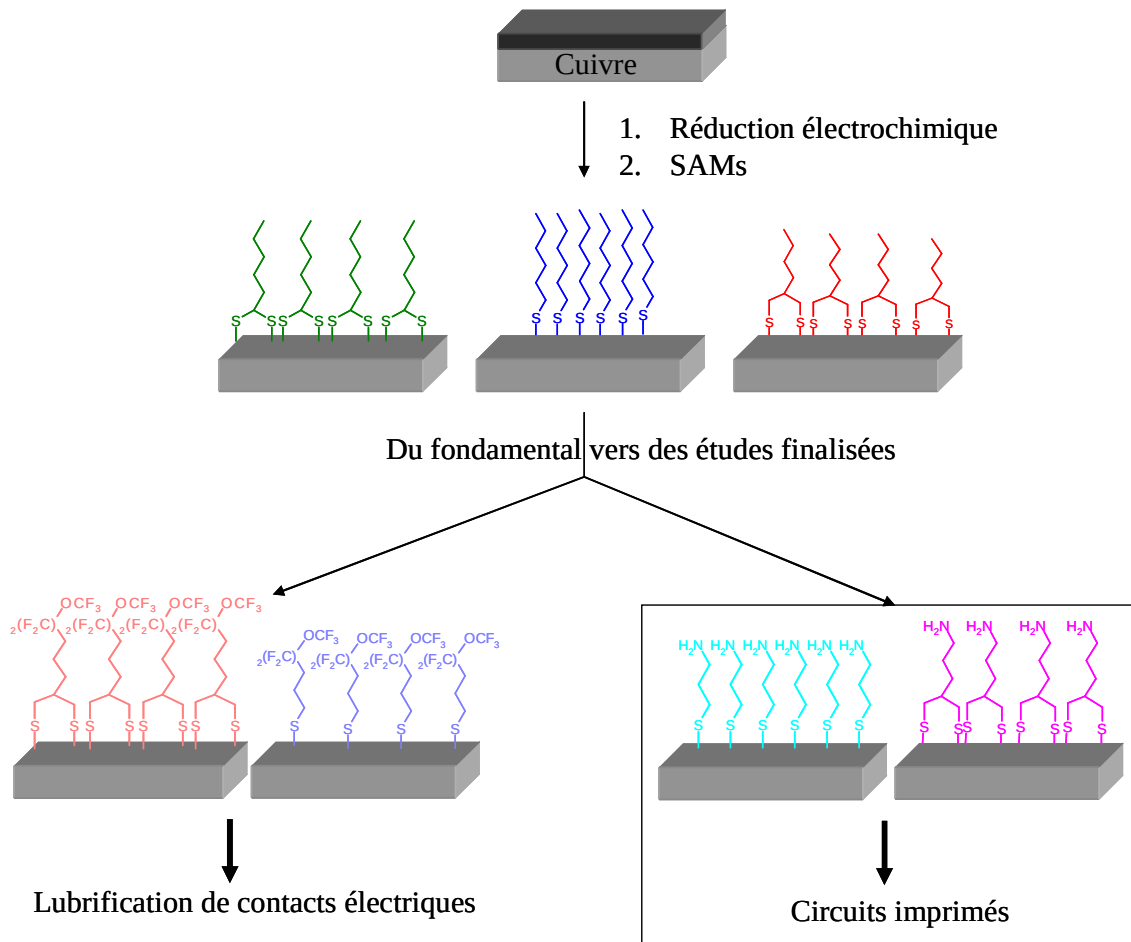
L'utilisation de temps d'immersion plus long (de 4h à 24h) a permis de démontrer que la faible organisation des chaînes alkyles au sein de la monocouche de $\text{R}(\text{SH})_2$ provient

de la structure de la molécule et non d'un temps d'immersion insuffisant. Un temps d'immersion élevé permet néanmoins une densification du film de dithiols. L'encombrement stérique apporté par le groupement du $R(SH)_2$ a donc un effet sur la cinétique d'adsorption. La diffusion de l'adsorbat vers la surface et sa facilité à se réorganiser après greffage sont plus complexes que dans le cas où le dérivé monopode RSH est utilisé. La densification de la monocouche de $R(SH)_2$ nécessite donc un temps d'immersion plus long. Toutefois, cette densification à des temps d'immersion plus élevé se fait au détriment du cuivre sous-jacent qui subit une oxydation partielle plus prononcée.

L'origine de cette oxydation a été déterminée en utilisant des solvants aprotiques lors de l'auto-assemblage. L'oxyde de cuivre résultant provient essentiellement d'un greffage compétitif entre l'éthanol et le dithiol et, dans une moindre mesure, de la diffusion d'oxygène vers la surface. La faible cinétique des molécules bipode, combiné à la nécessité d'avoir deux sites de greffage à une distance appropriée, empêcherait donc le déplacement complet de l'éthanol. Les divers paramètres étudiés (température et solvant) n'ont, cependant, pas permis de trouver d'alternative viable permettant d'éliminer le greffage d'éthanol tout en formant des monocouches de haute qualité.

La haute capacité couvrante et bloquante du bipied d'ancrage dithiol permettent de maintenir un effet barrière contre la pénétration d'agents oxydants vers le cuivre. Dès lors, la faible organisation des chaînes alkyles au sein de la monocouche de dithiols ne semble pas être un frein en vue d'applications ultérieures. Elle pourrait même s'avérer être bénéfique au niveau des circuits imprimés ou encore de la lubrification de contacts électriques. En effet, l'espacement interchaîne plus important pourrait permettre d'augmenter les points de couplage entre le film polymère et la monocouche dans le cadre des circuits imprimés. La monocouche de dithiols pourrait également permettre une meilleure tenue du film lubrifiant en surface du cuivre en piégeant partiellement ce dernier au sein des chaînes alkyles.

Chapitre 3 : Elaboration d'un film époxy et polyimide sur le cuivre



3.1 Introduction

3.2 Evaluation de la compétition amine/thiol

3.3 Formation de monocouches aminées d'alkylthiols et dithiols

3.4 Elaboration d'un film époxy sur le système formé

3.5 Elaboration d'un film polyimide sur le système formé

3.6 Conclusion

3.1 Introduction

L'élaboration de film polymère sur une surface métallique s'inscrit dans des domaines aussi variés que l'électronique, la construction, le transport, la peinture,... Une problématique majeure rencontrée dans ces différents domaines réside en la faible adhésion entre le métal et le polymère. Ce qui est néfaste quant à la stabilité à long terme du système.

Dans le domaine de la microélectronique et plus précisément des circuits imprimés, des prétraitements chimiques ou électrochimiques ont été développés afin d'améliorer l'adhésion entre le cuivre et un polymère de type époxy. Une des procédures, les plus couramment rencontrées au niveau industriel, consiste à apporter une certaine rugosité au substrat de cuivre via une oxydation contrôlée de ce dernier ou par électrodéposition [63-66]. L'emboîtement mécanique entre le cuivre rugueux et la résine époxy permet une augmentation considérable de l'adhésion à l'interface du système [63].

De nombreux progrès ont été effectués dans le domaine de la microélectronique ces dernières décennies et on assiste à la fabrication de systèmes de petite taille de plus en plus perfectionnés. La miniaturisation des circuits imprimés rencontre de nombreuses contraintes car elle implique une diminution de la rugosité du cuivre et dès lors une perte d'adhérence mécanique entre le cuivre et la résine époxy. Afin de contrecarrer cette perte mécanique, de nouvelles procédures se basant sur une adhésion chimique ont été développées. Parmi celles-ci, la formation de monocouches auto-assemblées bifonctionnelles de type $X-(CH_2)_n-Y$ (Y : $-SH$ ou $-SiOMe_3$) a rencontré un intérêt croissant [67-71]. Ces molécules bifonctionnelles servent de promoteur d'adhésion en formant un lien chimique entre le cuivre d'une part et la résine époxy d'autre part.

Le choix de la fonction ancreuse et terminale est crucial, vu que la nature de ces dernières déterminera la force d'adhésion entre le métal et le polymère. Dans la section précédente, l'emploi de thiol (ou dithiol) a montré la formation d'une monocouche auto-assemblée de bonne qualité sur le cuivre. Les fonctions thiols sont chimisorbées sur le substrat de cuivre et la stabilité électrochimique à l'interface S-Cu est dès lors élevée. Au niveau de la fonction terminale, un groupement amine a été choisi en vue de former

des liaisons covalentes entre la monocouche organique et le film époxy. La molécule bifonctionnelle employée dans le cadre de cette thèse possède donc une structure de type $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$ ou $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{-(CH)}_2\text{-(CH}_2\text{SH)}_2$.

Des études préliminaires à l'auto-assemblage d'aminoalcane-thiols et dithiols ont été effectuées afin de s'assurer qu'aucune adsorption compétitive entre l'amine et le thiol ne se produise. Il est en effet crucial que la monocouche bifonctionnelle comporte uniquement les fonctions amine à l'extrême surface.

Dans un second temps, l'élaboration de monocouches auto-assemblées d'aminoalcane-thiols et dithiols a été étudiée. Diverses optimisations ont dû être apportées pour palier au caractère oxydable de l'amine et à la formation de systèmes multicouches. L'aminoalcanethiol étant commercialisé, seul le 2-aminoalcane-1,3-propanedithiol a dû être synthétisé.

Enfin, un film polymère (époxy ou polyimide) a été déposé sur ces monocouches en vue d'évaluer l'impact de la présence de la monocouche sur l'adhérence métal-polymère.

3.2 Evaluation de la compétition amine/thiol

L'aminoalcanethiol est employé dans une optique de promoteur d'adhésion entre le cuivre et le film polymère. Dès lors, il est primordial que l'adsorption se fasse uniquement via la fonction thiol et que toutes les fonctions amines soient présentes à l'extrême surface.

Diverses études dans la littérature reportent la chimisorption d'alkylamines sur divers métaux oxydables (fer, acier) via la formation de liaison de coordination N-métal ^[72-73]. Les monocouches résultantes sont employées comme inhibiteur de corrosion du fer et de l'acier ^[74-75]. L'alkylamine ne subit, par contre, aucune adsorption spontanée sur des substrats d'or ^[76]. L'énergie d'interaction de l'azote avec l'or est insuffisante pour entrer en compétition avec le greffage du solvant (éthanol) ^[77-78]. Son adsorption sur des substrats de cuivre n'ayant fait l'objet d'aucune étude, sa capacité à s'adsorber sur un substrat de cuivre a donc été investiguée.

3.2.1 Etude de l'adsorption d'alkylamine (RNH₂) sur le cuivre et sa stabilité en présence d'une solution d'alcanethiol (RSH)

Dans cette section, l'immersion d'un substrat de cuivre dans une solution de tétradécylamine (RNH₂) a été étudiée afin de déterminer la capacité d'adsorption d'une fonction amine sur le substrat (Figure 3.1). En parallèle, la stabilité de ce film est étudiée par immersion de ce dernier dans une solution de tétradécanethiol (RSH) (Figure 3.1) afin de s'assurer que si certaines molécules parviennent à s'adsorber via leur fonction amine, elles seront déplacées par d'autres molécules présentes dans la solution de modification afin que la monocouche résultante comporte toutes les fonctions amine à l'extrême surface.

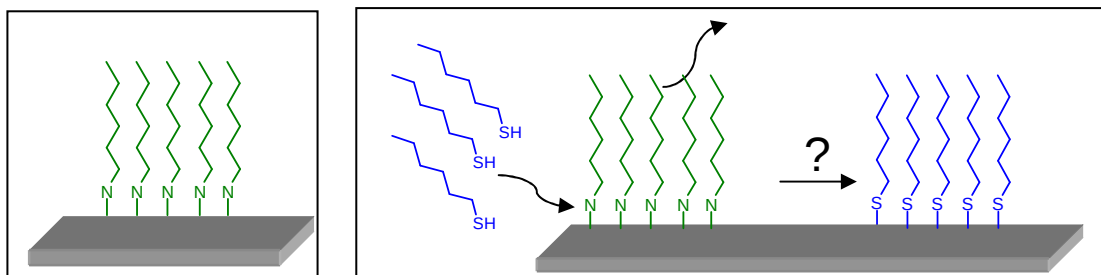


Figure 3.1 : Représentation de monocouches de RNH_2 auto-assemblées sur le cuivre et de sa stabilité en présence d'une solution de RSH

La monocouche de RNH_2 est formée par immersion durant 2h dans une solution éthanolique de tétradécylamine 10^{-2}M (cfr Annexe 2, section 4). Sa stabilité est étudiée en immergeant l'échantillon de cuivre directement après modification par le tétradécylamine (RNH_2) dans une solution 10^{-2}M de RSH durant 2h. L'échantillon est finalement rincé à l'éthanol puis est soumis aux ultrasons dans l'éthanol durant 10 minutes.

Il ressort de l'analyse XPS (Figure 3.2) que le tétradécylamine est apte à interagir avec un substrat de cuivre. En effet, après immersion du substrat de cuivre dans une solution de tétradécylamine, le niveau de cœur N1s comporte une contribution à 399.9 eV (Figure 3.2A). Cette énergie de liaison est spécifique à la forme neutre de l'amine (NH_2). L'absence de pic propre à la formation d'un complexe entre le cuivre et l'azote à 398.6 eV indique qu'aucune adsorption ne se produit et que les molécules sont uniquement physisorbées sur le cuivre ^[79-80]. La raie Auger LMM du cuivre (Figure 3.2C) indique que le cuivre sous-jacent est sous forme oxydée (570.3 eV). Le film étant uniquement physisorbé, il ne forme pas de barrière suffisante pour contrer la réoxydation du cuivre.

Bien qu'uniquement physisorbé en surface, la stabilité du tétradécylamine semble non négligeable. En effet, après immersion de l'échantillon dans une solution de tétradécaneethiol (RSH), le RNH_2 est toujours présent en surface comme l'indique la contribution à 399.9 eV dans la région de cœur du N1s (Figure 3.2A). Le rapport N/Cu avant et après immersion est proche, 0,03 et 0,05 respectivement, les molécules ne sont donc pas déplacées par le RSH. Des molécules de tétradécaneethiol sont cependant incorporées au sein des défauts du film initial. En effet, la région de cœur S2p (Figure 3.2B) montre un pic spécifique aux thiolates à 162.4 eV après immersion. La

monocouche résultante est donc composée des deux espèces avec, cependant, une proportion plus importante de RSH, comme l'indique le rapport N/S=0.6.

L'immersion du film RNH₂ dans une solution de tétradécane-thiol a également pour effet de réduire partiellement la couche d'oxyde comme le montre la raie Auger LMM avec l'apparition du pic à 568.0 eV caractéristique du cuivre sous son état métallique (Figure 3.2C).

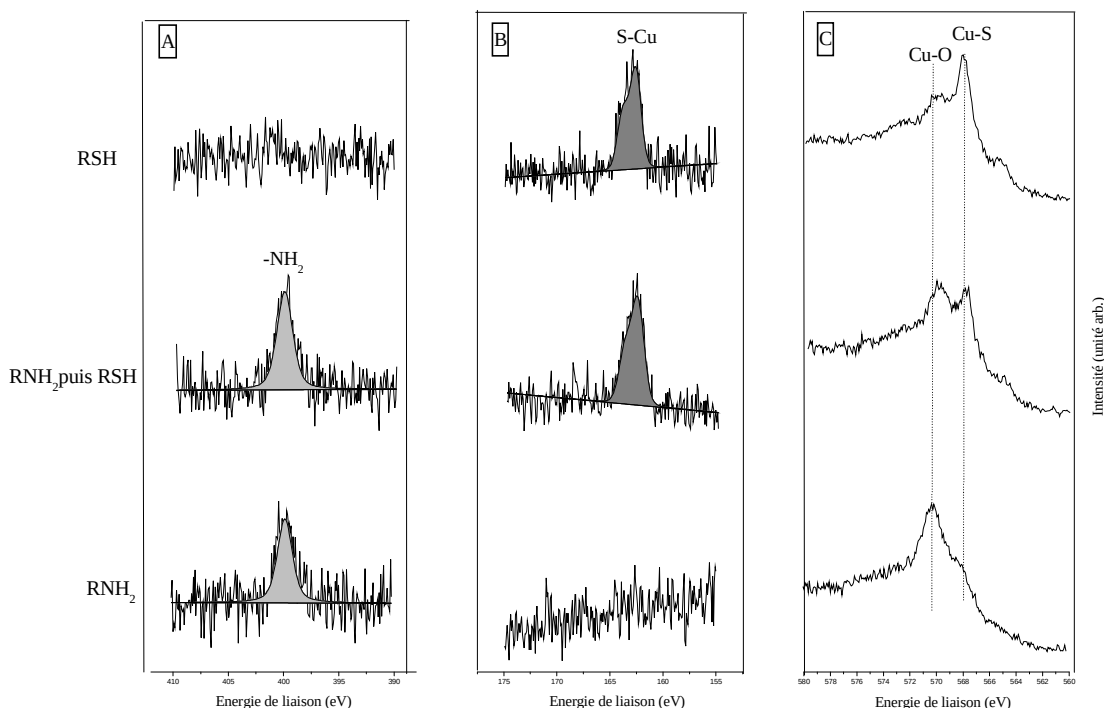


Figure 3.2 : Spectres XPS des niveaux de cœur N1s (A), S2p (B) et de la raie Auger Cu_{LMM} (C) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH et de RNH₂ (avant et après immersion dans une solution de RSH)

Les mesures PM-IRRAS (Figure 3.3) montrent que la physisorption du RNH₂ forme un film peu organisé, en effet, la fréquence d'élongation asymétrique du CH₂ se situe à 2925 cm⁻¹. Suite à l'immersion dans une solution de RSH et à l'incorporation de cette molécule au sein des défauts du film RNH₂, l'organisation des chaînes alkyles est améliorée. En effet, la fréquence d'élongation asymétrique du CH₂ est déplacée de 2925 à 2920 cm⁻¹ après immersion, ce qui est caractéristique d'une meilleure organisation des chaînes alkyles au sein de la monocouche.

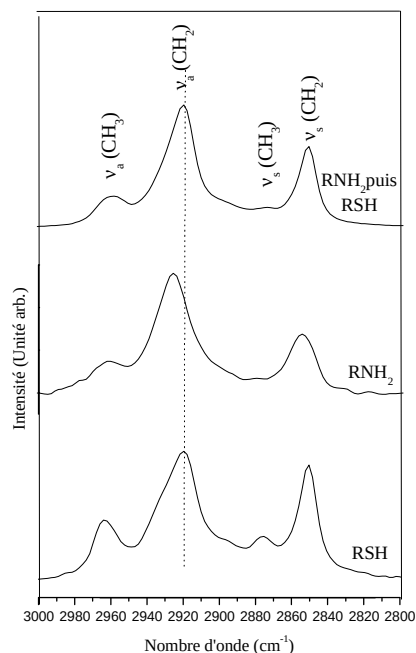


Figure 3.3 : Spectres PM-IRRAS des vibrations C-H de monocouches auto-assemblées de RSH et RNH₂ (avant et après immersion dans une solution de RSH)

Des mesures électrochimiques ont été étudiées afin d'obtenir des informations au niveau de la stabilité de ces couches (Figure 3.4). Il en ressort que le voltamogramme du film de RNH₂ n'apporte aucun effet bloquant. Il présente deux pics d'oxydation, comme dans le cas du substrat nu, néanmoins, un déplacement du potentiel d'oxydation du premier pic vers des potentiels anodiques est observé (de -365 mV/ECS à -300 mV/ECS). De plus, la densité de courant augmente de manière significative, de 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 350 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La présence du film physisorbé nécessite donc un léger apport énergétique pour être éliminé.

Suite à l'immersion dans une solution de RSH, la monocouche atteint une stabilité électrochimique proche, voire supérieure par rapport à une monocouche de RSH (Figure 3.4). Son taux de blocage atteint 95% (contre 90% pour le RSH) et s'oxyde à 200 mV/ECS alors que la monocouche de RSH s'oxyde dès 50 mV/ECS. L'incorporation de RSH au sein des défauts pourrait piéger les molécules de RNH₂ physisorbées et les stabiliser par forces de Van der Waals. De plus, le taux de recouvrement S+N/Cu obtenu par XPS est supérieur après immersion à une monocouche contenant uniquement du RNH₂ ou du RSH. L'effet combiné de ces deux groupements ancreurs entraîne des propriétés bloquantes supérieures et une stabilité électrochimique accrue.

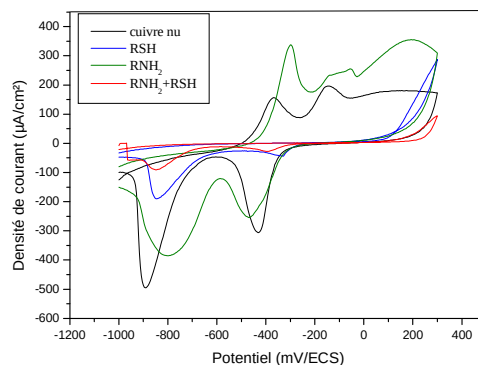


Figure 3.4: Voltammogramme (NaOH 0.1M, 20 mV/s) d'un substrat de cuivre nu et modifié par monocouches auto-assemblées de RSH et RNH₂ (avant et après immersion dans une solution de RSH)

3.2.2 Adsorption compétitive entre l'alkylamine (RNH₂) et l'alcanethiol (RSH)

Le tétradécylamine (RNH₂) est donc apte à interagir avec un substrat de cuivre mais uniquement par des interactions de type physisorption. Bien que cette interaction soit faible, la stabilité à l'interface est importante car les molécules de RNH₂ ne sont pas déplacées suite à l'immersion dans une solution de RSH. Les molécules d'aminocanethiol pourraient donc se greffer via la fonction amine et ne seraient pas déplacées par d'autres molécules présentes en solution.

Il est donc primordial de s'assurer que lorsque les deux groupements sont présents simultanément dans la solution de modification, il se produit un greffage compétitif entre le thiol et l'amine et que le greffage du thiol soit plus aisé et rapide afin d'inhiber la physisorption de l'amine. Dans cette optique, la modification a eu lieu dans une solution équimolaire tétradécaneethiol/ tétradécylamine (RSH/RNH₂) (Figure 3.5).

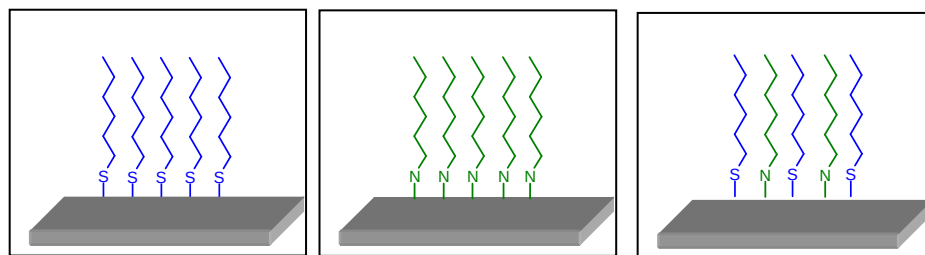


Figure 3.5: Représentation de monocouches auto-assemblées de RSH, RNH₂ et RSH/RNH₂

La modification du cuivre par le mélange RSH/RNH₂ se réalise par immersion du substrat dans une solution équimolaire 10⁻²M durant 2 heures.

Il ressort de l'analyse XPS, que le tétradécylamine interagit avec le cuivre uniquement lorsqu'aucun autre groupement ancreur n'est présent dans la solution de modification. La région de cœur N1s (Figure 3.6A) ne comporte aucun pic, le tétradécylamine ne semble donc pas être apte à entrer en compétition avec les molécules de thiol lors du greffage. De plus, la présence de RNH₂ dans la solution de modification ne perturbe pas l'auto-assemblage du tétradécane-thiol. Celui-ci est adsorbé sous forme de thiolate en surface, comme l'indique le pic à 162.5 eV dans la région du S2p (Figure 3.6B) et son taux de recouvrement (S/Cu) est similaire à un substrat modifié dans une solution contenant uniquement du RSH (aux alentours de 0.06). La monocouche de tétradécane-thiols formée dans une solution de RSH seul ou en mélange équimolaire avec RNH₂ est adsorbée sur un substrat de cuivre présent essentiellement sous forme métallique (Figure 3.6C).

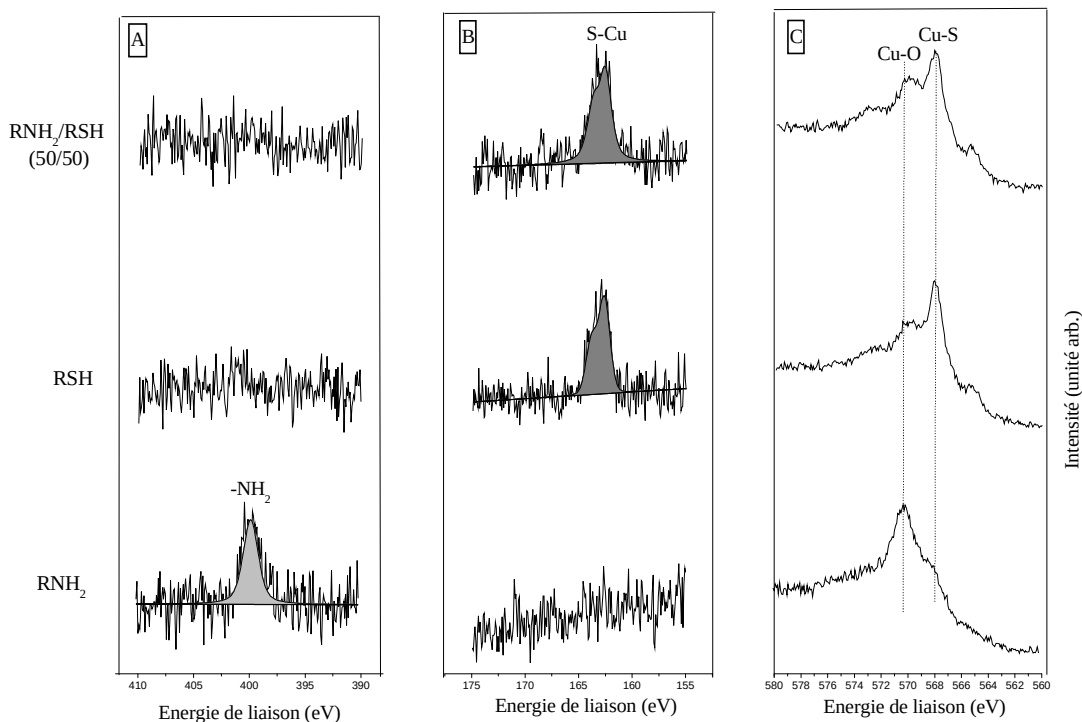


Figure 3.6 : Spectres XPS des niveaux de cœur N1s (A), S2p (B) et de la raie Auger Cu_{LMM} (C) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de RNH₂, RSH et RSH/RNH₂

Le RNH_2 n'entre pas en compétition avec le RSH lors de l'auto-assemblage, il est donc logique que la monocouche formée dans une solution équimolaire RNH_2/RSH possède une organisation et une stabilité électrochimique similaires à une monocouche formée dans une solution contenant uniquement du tétradécane-thiol. Le film obtenu est relativement dense et ordonné ($\nu_a(\text{CH}_2)$ 2920 cm^{-1}) et son taux de blocage et son potentiel d'oxydation sont identiques (86% et $E_{\text{ox}} = 100\text{ mV/ECS}$).

Le tétradécylamine se physisorbe sur le cuivre et fournit un film relativement stable vu qu'il n'est pas déplacé suite à l'immersion dans une solution de tétradécane-thiol. Toutefois, le RNH_2 n'est pas apte à entrer en compétition avec des molécules de thiol. La formation d'une monocouche dans une solution équimolaire RNH_2/RSH résulte en un film contenant uniquement des thiols. Les molécules d'aminoalcanethiol devraient donc se greffer uniquement via la fonction thiol et présenter leur fonction amine à l'extrême surface.

3.3 Formation de monocouches aminées d'alcanethiols et dithiols

Le greffage d'aminoalcanethiols et dithiols est développé dans cette section. Les diverses études reprises dans la littérature concernant l'auto-assemblage de molécules bifonctionnelles montrent que l'insertion d'une fonction terminale (en particulier -NH_2 ou -COOH) perturbe la qualité de la monocouche résultante. Les premières études d'auto-assemblage d'aminoalcanethiols sur des substrats d'or ont montré la formation de film désordonné ainsi que la présence de sulfonates en surface ^[29-30, 81-82].

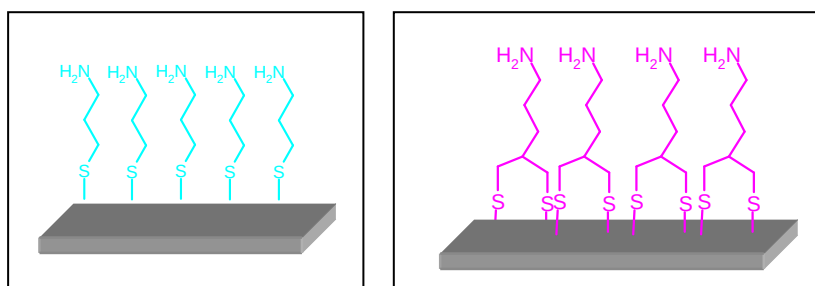


Figure 3.7: Représentation de monocouches auto-assemblées de NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$

Des liaisons hydrogène se forment entre l'amine de molécules greffées et de molécules en solution, ce qui donne lieu à la formation de multicouches et donc à la présence de sulfonates en surface ^[29]. Li et al ainsi que Wang et al. sont parvenus à supprimer la formation de multicouche et à améliorer la qualité des monocouches sur l'or en insérant une base (NEt_3 ou NH_4OH) lors de l'auto-assemblage ^[29-30]. Celle-ci a pour effet d'entraver la formation de ponts hydrogène. De plus, les molécules étant synthétisées sous forme ionisée (-NH_3^+) afin d'éviter l'oxydation de l'amine en carbamate, l'ajout de base permet donc également de déprotoner l'amine afin qu'elle soit sous sa forme neutre et puisse réagir ultérieurement avec le polymère.

Dans la suite de ce travail, nous avons développés deux procédés afin d'obtenir un meilleur contrôle de la monocouche, à savoir un traitement basique in-situ par ajout de triéthylamine dans le bain de modification ou un traitement basique après formation de la monocouche par simple rinçage à la triéthylamine. Ce deuxième procédé présente l'avantage d'éviter au maximum que l'amine n'ait le temps de s'oxyder avant de se coupler au film polymère.

3.3.1 Conversion in-situ : influence de la concentration en triéthylamine

L'auto-assemblage est réalisé à partir de solution de NH_2RSH 10^{-2}M contenant diverses concentrations en triéthylamine (0, 3, 5, 10 et 20% en poids). Le pH de ces solutions est ainsi passé de 3.7 (avant ajout) à 10.5 (20% NEt_3). Après 2 heures d'immersion dans ces solutions, les échantillons sont copieusement rincés à l'éthanol, suivi d'un mélange éthanol-acide acétique (10% en poids), puis à nouveau par de l'éthanol. Ils sont enfin immergés dans un bain d'éthanol et placés aux ultrasons. Il est à noter que l'échantillon modifié avec 0% de triéthylamine ne subit pas de rinçage à l'acide acétique.

L'adsorption de l'aminoundécane-thiol a, dans un premier temps, été effectuée et caractérisée sous sa forme ionisée (NH_3^+), sans ajout de triéthylamine dans la solution de modification. On remarque par XPS (Figure 3.8A), que les atomes de soufre sont présents sous forme thiolate (162.4 eV) ainsi que sous forme oxydée (sulfonate à 168.2 eV), due à un greffage incomplet ou à la formation de multicouches. Le rapport d'intensité de ces deux contributions (thiolate et sulfonate) indique que la moitié des atomes de soufre se sont oxydés en sulfonate. L'absence d'une contribution propre aux ponts hydrogène $\text{N}\cdots\text{H}$ vers 395.5 eV dans la région de cœur N1s (Figure 3.8B) exclut la formation de multicouches en surface; la détection de sulfonates est donc liée uniquement à un greffage incomplet de la molécule NH_2RSH sur le cuivre.

La région de cœur de l'azote N1s (Figure 3.8B) comprend les contributions de l'amine sous forme ionisée et sous forme neutre, à 401.0 et 399.8 eV respectivement. N'ayant pas ajouté de triéthylamine, la déprotonation partielle de l'aminoundécane-thiol lors de l'auto-assemblage a dû être réalisée par une autre espèce. Les sulfonates pourraient en être à l'origine, de par leur caractère légèrement basique (pH 5.5 à 7.5).

L'auto-assemblage a ensuite été investigué en ajoutant préalablement diverses concentrations en triéthylamine (de 3 à 20%) dans la solution de modification. La présence de triéthylamine entraîne une diminution nette de la proportion de sulfonate en surface, comme le montre la région de cœur S2p (Figure 3.8A). La proportion de soufre présente sous forme thiolate passe de 50% à 70% suite à l'ajout de NEt_3 (Tableau 3.1). Par contre, lorsque la triéthylamine est présente dans le bain de modification, le rapport $\text{S-Cu}/\text{S}_{\text{tot}}$ est relativement similaire quel que soit la concentration ajoutée (Tableau 3.1).

L'ajout de triéthylamine permet également de déprotoner l'amine terminale, la contribution propre au NH_3^+ à 401.0 eV est atténuée et le rapport $\text{NH}_3^+/\text{N}_{\text{tot}}$ diminue de 0.31 (sans ajout NEt_3) à des valeurs comprises entre 0.27 et 0.17 (avec NEt_3) (Tableau 3.1).

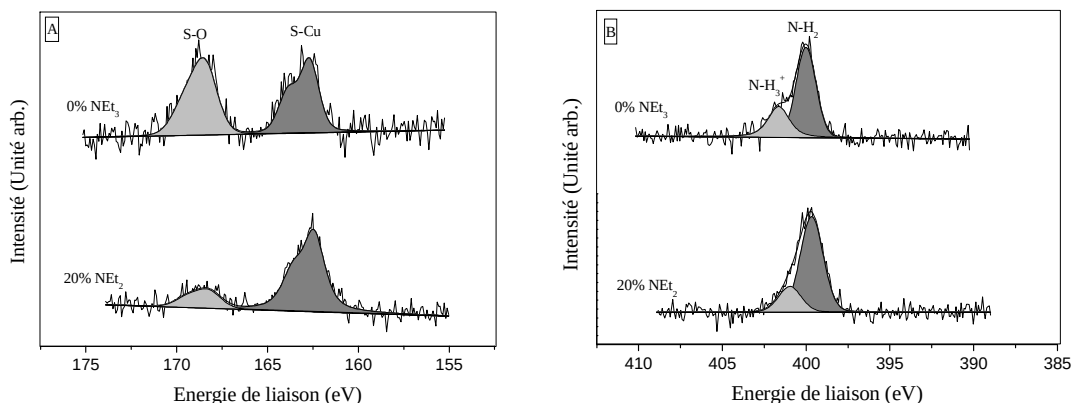


Figure 3.8 : Spectres XPS des niveaux de cœur S2p (A) et N1s (B) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de NH_2RSH contenant 0 ou 20% en triéthylamine dans la solution de modification

L'ajout de triéthylamine permet également d'accroître le taux de recouvrement en surface. Le rapport S/Cu est plus élevé suite à la présence de triéthylamine dans le bain de modification, son augmentation est la plus marquée pour une concentration de 20%. Le rapport S/Cu passe de 0.11 (sans NEt_3), à 0.18 (3% en NEt_3) pour atteindre 0.27 (20% NEt_3) (Tableau 3.1). La présence de triéthylamine à une concentration de 20% dans la solution de modification permet donc d'obtenir une monocouche possédant le meilleur taux de recouvrement.

	S/Cu	N/S	$\text{NH}_3^+/\text{N}_{\text{tot}}$	S-Cu/ S_{tot}	CH/S
0%	0.11	1.1	0.31	0.48	10.3
3%	0.18	0.7	0.26	0.70	6.9
5%	0.15	0.9	0.17	0.70	10.6
10%	0.17	1.0	0.27	0.68	18.7
20%	0.27	0.8	0.19	0.73	9.0

Tableau 3.1 : Rapports atomiques relatifs du S/Cu, N/S, NH_3^+/N , S-Cu/S et CH/S de monocouches de NH_2RSH contenant 0, 3, 5, 10 ou 20% en triéthylamine dans la solution de modification

Le rapport N/S (Tableau 3.1) est proche de 1.0 pour chaque cas étudié, la molécule n'a donc pas subi de dégradation et la triéthylamine n'est pas piégée lors de l'auto-assemblage. De plus, les rapports CH/S confirment la formation de monocouches contenant peu de contaminations ($\text{CH/S}^{\text{théorique}} = 9$).

L'ajout de triéthylamine à diverses concentrations a peu d'effet sur l'organisation globale des monocouches résultantes. L'analyse PM-IRRAS (Figure 3.9) des diverses monocouches formées présente une bande d'élongation asymétrique du CH_2 vers 2919 cm^{-1} , ce qui traduit la formation de film dense et ordonné. Après ajout de 3, 5 et 10%, les bandes propres à l'élongation du groupement méthyle apparaissent.

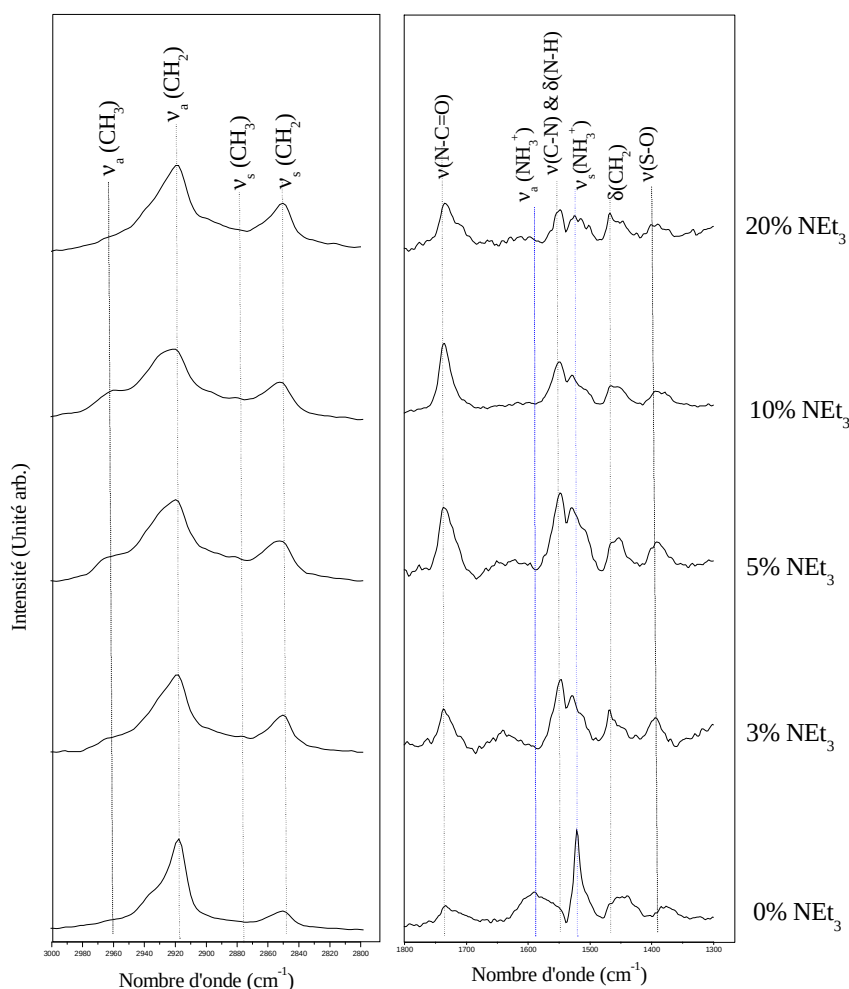


Figure 3.9 : Spectres PM-IRRAS des vibrations C-H et de la région comprise entre 1800 et 1300 cm^{-1} de monocouches auto-assemblées de NH_2RSH contenant 0, 3, 5, 10 ou 20% en triéthylamine dans la solution de modification

La région comprise entre 1300 et 1800 cm^{-1} fournit des informations sur la nature du groupement aminé. L'intensité des bandes propres aux vibrations de la liaison NH_3^+ à 1592 et 1522 cm^{-1} décroît avec l'augmentation de la concentration en triéthylamine dans la solution de modification, ce qui confirme les analyses XPS où la déprotonation est de plus en plus marquée au fur et à mesure que la proportion en NEt_3 augmente. La formation d'amine sous forme déprotonnée est cependant accompagnée de son oxydation en carbamate (Figure 3.10). En effet, après ajout de 3%, la bande caractéristique du carbamate à 1734 cm^{-1} apparaît, l'intensité de cette dernière augmente pour des concentrations de 5 et 10%. On remarque cependant, que pour une concentration de 20%, la proportion de carbamate s'affaiblie à nouveau.

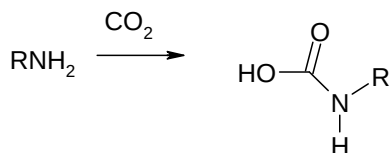
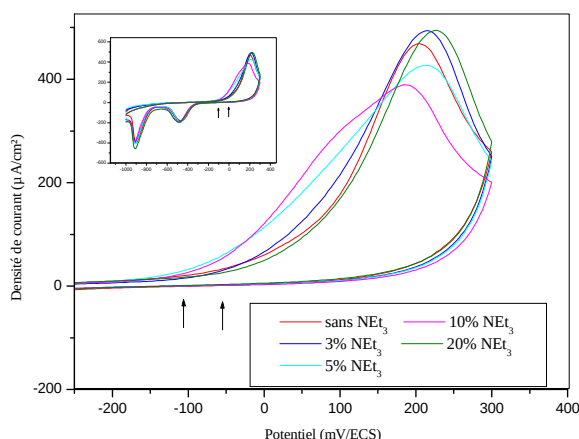


Figure 3.10 : Réaction d'oxydation de l'amine primaire en carbamate

La stabilité électrochimique est similaire pour des monocouches formées à 0 et 3%, leur taux de blocage est de l'ordre de 18% (Figure 3.11). L'ajout d'une concentration plus importante en triéthylamine (5 et 10%) favorise l'oxydation de l'amine en carbamate, affectant dès lors la stabilité des monocouches. Les voltamogrammes cycliques montrent que ces films commencent à s'oxyder à partir de -125 mV, contre -50 mV/ECS pour 0 et 3%. De plus, les taux de blocage atteignent des valeurs inférieures (de l'ordre de 10%). La présence de 20% en triéthylamine permet d'atténuer la formation de carbamates, ce qui se traduit par une ré-augmentation de la stabilité électrochimique. La monocouche s'oxyde à nouveau vers -50 mV/ECS et présente un taux de blocage de 17%, comme pour les SAMs formées à 0 et 3% en triéthylamine.



	Taux de blocage (%)
0%	18
3%	17
5%	8
10%	12
20%	17

Figure 3.11 et Tableau 3.2: Voltammogramme (NaOH 0.1M, 20 mV/s) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de NH_2RSH contenant 0, 3, 5, 10 ou 20% en triéthylamine dans la solution de modification, ainsi que leur taux de blocage

Une concentration élevée en triéthylamine, de l'ordre de 20%, permet donc de former une monocouche possédant un taux de recouvrement et une stabilité électrochimique supérieurs. De plus à cette concentration, les fonctions NH_3^+ sont majoritairement déprotonées et l'oxydation de ces dernières en carbamate est ralentie.

3.3.2 Comparaison des traitements in-situ et post-modification

La nature chimique de l'amine est un paramètre important vu qu'elle détermine la faisabilité du couplage ultérieur avec le film polymère. Il est donc crucial d'éviter toute oxydation de l'amine en carbamate qui entraverait une réaction future avec le polymère. Dans cette optique, une nouvelle procédure a été développée. La monocouche est réalisée sous forme ionisée NH_3^+ et la déprotonation est réalisée après l'étape d'auto-assemblage par simple rinçage à la triéthylamine. Il faut, cependant, s'assurer que la monocouche résultante possède des propriétés similaires à celle obtenue dans une solution d'aminoundécane-thiol contenant 20% en triéthylamine. Dans cette section, l'influence de la déprotonation in-situ ou après l'étape de modification est étudiée. En parallèle, cette étude est effectuée pour le dérivé de type dithiol.

La synthèse des molécules d'aminoalcanedithiol est décrite en annexe (annexe 1, section 4). Après les étapes de prétraitement, l'échantillon de cuivre est immergé dans une solution de NH_2RSH (ou $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$) contenant 0 ou 20% en triéthylamine. Après

2 heures d'immersion, l'échantillon modifié en présence de triéthylamine est rincé par de l'éthanol et un mélange éthanol/acide acétique (10% en poids) tandis que l'échantillon modifié sans triéthylamine est rincé par de l'éthanol et un mélange éthanol/triéthylamine (20% en poids). Les échantillons sont tous ensuite copieusement rincés à l'éthanol puis placés aux ultrasons pour une durée de 10 minutes.

La présence de triéthylamine dans la solution d'aminoundécane-thiol ne permet pas d'éliminer totalement les sulfonates de la surface. Par contre, un traitement basique post-modification permet de les supprimer totalement. En effet, seule la composante caractéristique des thiolates (162.4 eV) est observée dans la région de cœur S2p suite à la modification du NH_2RSH avec le traitement post-modification (Figure 3.12).

Le traitement in-situ ou post-modification a, par contre, peu d'effet pour le greffage du 2-aminoundécyl-1,3-propanedithiol (Figure 3.12). Dans les deux cas, le soufre est présent sous forme thiolate, ainsi que sous forme libre et oxydée (disulfure, sulfinate, sulfonate). La proportion de soufre lié au cuivre n'atteint que 45% du soufre total. L'auto-assemblage de cette molécule est entravé par l'encombrement stérique du bipode ainsi que par la présence de la fonction terminale NH_2 .

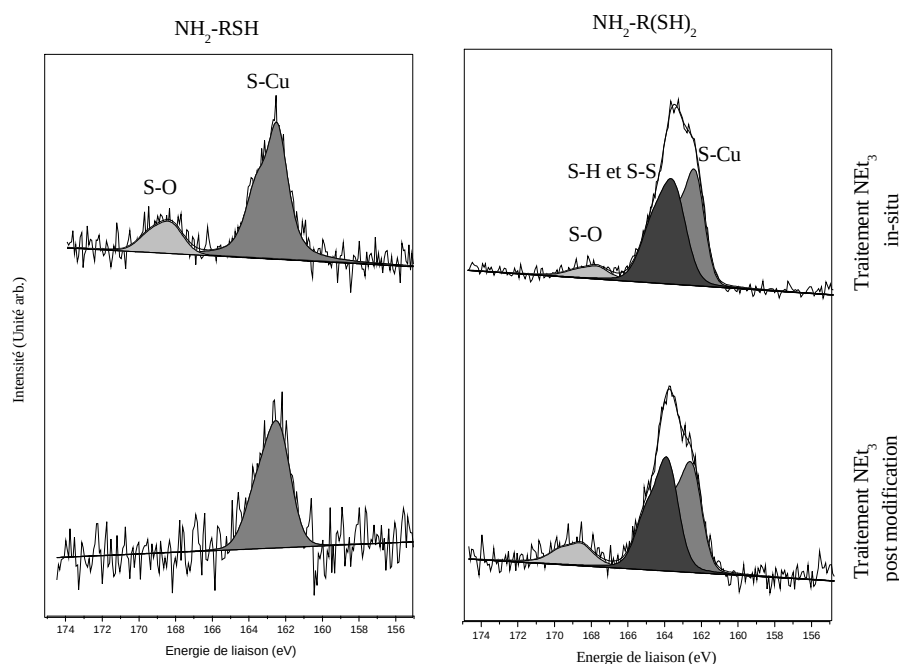


Figure 3.12 : Spectres XPS du niveau de cœur S2p d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de NH_2RSH et de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ ayant subi un traitement in-situ ou post-modification par la triéthylamine

La déprotonation de l'amine semble également meilleure lorsque la basification a lieu après l'auto-assemblage, que ce soit pour la molécule mono- ou bipode. L'amine n'était que partiellement déprotonée lorsque 20% en NEt_3 était présent dans la solution de modification. La modification par le NH_2RSH suivi par un rinçage à la triéthylamine, a par contre permis de déprotoner toutes les fonctions amine. La région N1s (Figure 3.13) ne comporte plus que la contribution spécifique au NH_2 à 399.8 eV. La monocouche de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$, quant à elle, comporte toujours les contributions du NH_2 et NH_3^+ , cependant, une nette diminution de la contribution propre à la forme ionisée à 400.9 eV est observée avec le traitement post-modification. Le rapport $\text{NH}_3^+/\text{N}_{\text{tot}}$ passe de 0.39 à 0.24 avec le post-traitement basique. La déprotonation semble plus efficace par simple rinçage après auto-assemblage. Ceci pourrait s'expliquer par l'effet cumulatif des sulfonates lors de l'auto-assemblage et de la triéthylamine après modification.

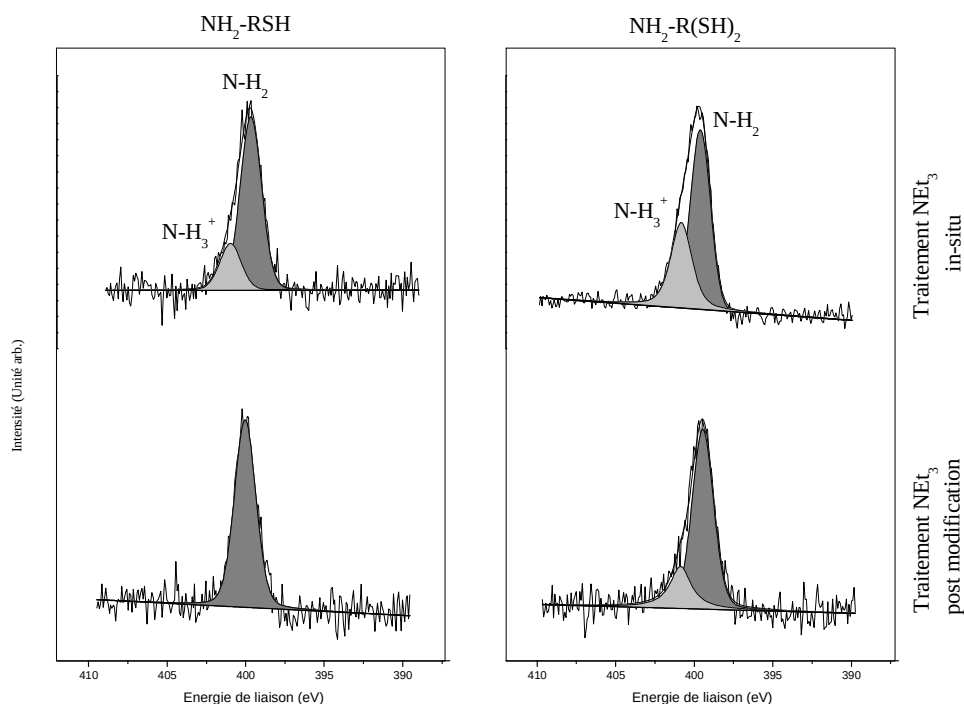


Figure 3.13 : Spectres XPS du niveau de cœur N1s d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de NH_2RSH et de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ ayant subi un traitement in-situ ou post-modification par la triéthylamine

Les spectres Auger LMM du cuivre (Figure 3.14) signalent que lorsque la triéthylamine est présente dans la solution de modification, elle a pour effet néfaste d'oxyder partiellement le cuivre sous-jacent. La monocouche d'aminoalcanethiols est présente

sur un cuivre essentiellement métallique avec le post-traitement, or quand la triéthylamine est présente lors de l'auto-assemblage, le cuivre subit une réoxydation partielle comme le prouve la bande à 570.2 eV. Ce phénomène est plus marqué dans le cas du dithiol. Sa cinétique d'adsorption étant plus faible, la triéthylamine est responsable d'une oxydation plus importante. En effet, le cuivre est présent uniquement sous forme oxydée suite au traitement in-situ.

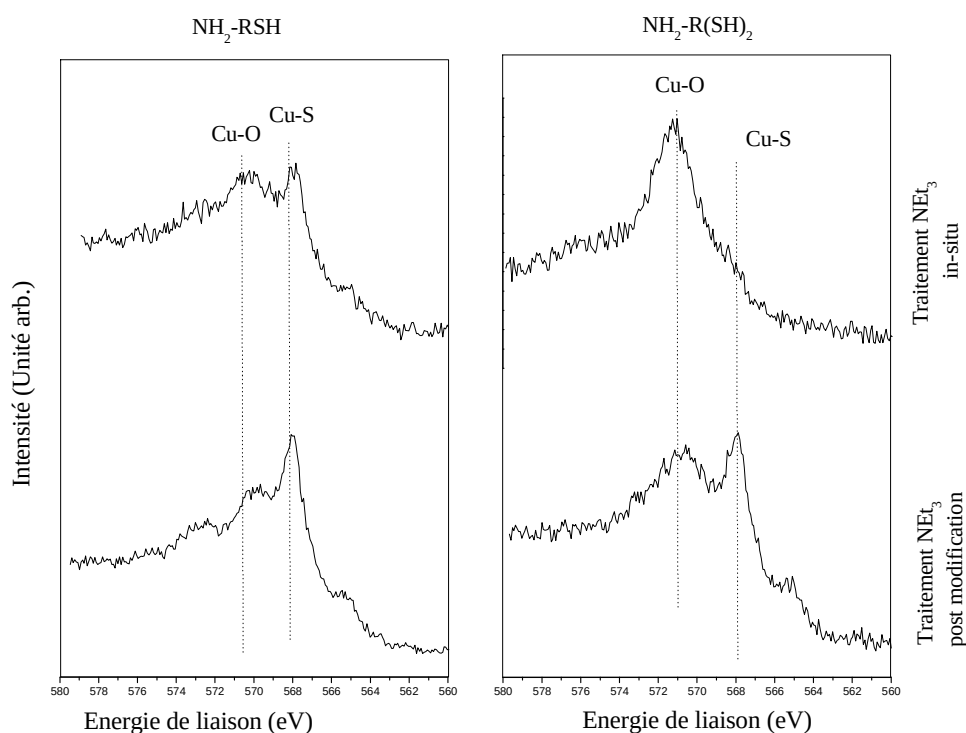


Figure 3.14 : Spectres XPS de la raie Auger Cu_{LMM} d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de NH_2RSH et de $\text{NH}_2\text{R(SH)}_2$ ayant subi un traitement in-situ ou post-modification par la triéthylamine

La présence de triéthylamine lors du traitement de surface a donc pour effet d'oxyder partiellement le substrat de cuivre, de plus, elle ne permet qu'une déprotonation partielle des fonctions amine terminales.

Les spectres PM-IRRAS (Figure 3.15) confirment l'intérêt du deuxième procédé. En effet, quand la conversion de la forme NH_3^+ vers NH_2 se produit après l'auto-assemblage, l'oxydation de l'amine est moindre. La proportion de carbamate caractérisé par une fréquence d'élongation de 1734 cm^{-1} est plus faible avec le traitement post-modification, cette observation est valable pour les monocouches de thiols et dithiols.

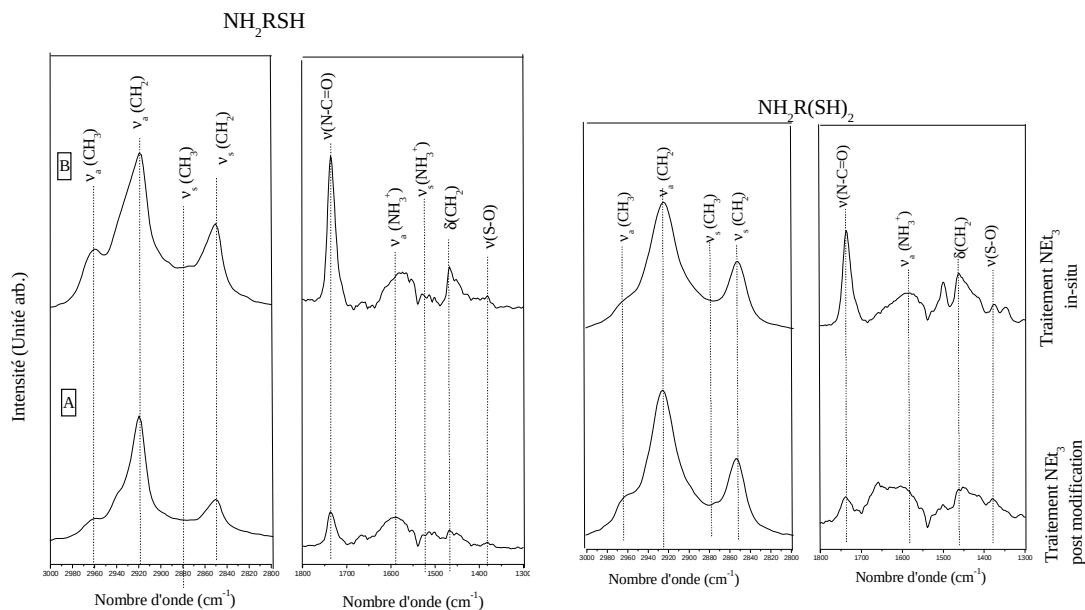


Figure 3.15 : Spectres PM-IRRAS des vibrations C-H et de la région comprise entre 1800 et 1300 cm^{-1} d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de NH_2RSH et de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ ayant subi un traitement in-situ ou post-modification par la triéthylamine

Le type de traitement n'a, par contre, aucun effet quant à l'organisation des chaînes alkyles. La monocouche NH_2RSH est dense et ordonnée ($\nu_a(\text{CH}_2)$ 2918 cm^{-1}) et celle de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ possède une faible organisation ($\nu_a(\text{CH}_2)$ 2925 cm^{-1}).

Les mesures d'angle de contact avec l'eau montrent de faibles variations entre les deux traitements. La monocouche de NH_2RSH possède un angle de contact de 51° pour le traitement in-situ, contre 56° pour le post-traitement. Les valeurs sont supérieures pour une monocouche de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ et atteignent 85°. Le film étant désordonné, des entités méthylènes de la chaîne sont exposées en surface et entraînent ainsi une augmentation de l'angle de contact.

Le post-traitement permet également d'améliorer la stabilité électrochimique de la monocouche résultante (Figure 3.16). La monocouche NH_2RSH s'oxyde à un potentiel plus anodique suite au traitement post-auto-assemblage. Son potentiel d'oxydation passe de -100 mV/ECS à 50 mV/ECS (Figure 3.16A). Le comportement de la monocouche $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ est plus étrange, elle s'oxyde vers -100 mV/ECS avec le post-traitement basique tandis qu'elle ne subit aucune dégradation et est parfaitement

isolante suite au traitement in-situ. (Figure 3.16B) Lors du traitement in-situ, la triéthylamine oxyde fortement le cuivre et forme une couche d'oxyde passivante. Le voltammogramme obtenu pour le traitement in-situ est donc propre à la monocouche mais également à la couche d'oxyde qui apporte un effet bloquant supplémentaire.

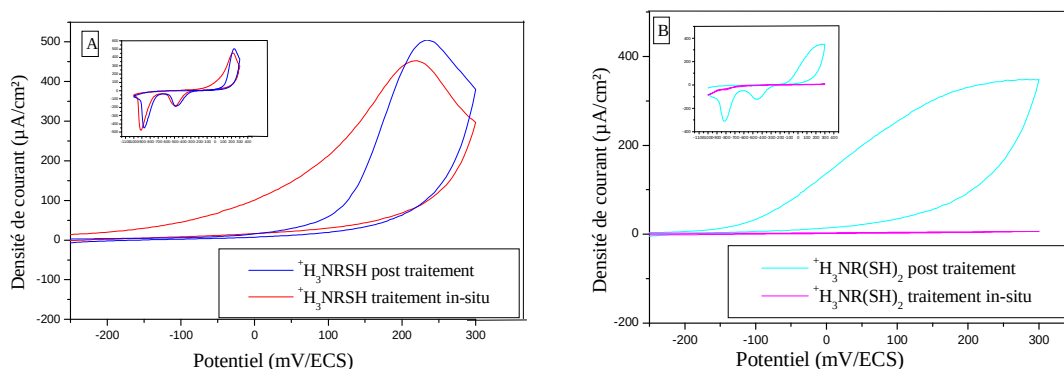


Figure 3.16 : Voltammogramme (NaOH 0.1M, 20 mV/s) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de NH_2RSH (A) et de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ (B) ayant subi un traitement in-situ ou post-modification par la triéthylamine

Le post-traitement basique a donc permis l'obtention de monocouches de meilleure qualité (atténuation d'espèces sulfonate, déprotonation de l'amine, stabilité électrochimique accrue) ainsi qu'un meilleur contrôle de l'oxydation des amines. Ce traitement sera donc utilisé dans la suite de ce travail afin de coupler un film polymère à la monocouche.

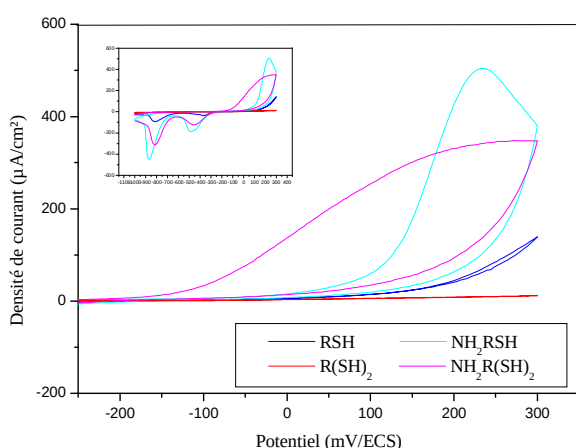
3.3.3 Comparaison entre les monocouches de type aminées et méthyles

Les monocouches RSH et $\text{R}(\text{SH})_2$ sont réalisées comme décrit en annexe (Annexe 2.4). Les monocouches aminées sont formées suivant le traitement basique post-modification (c-à-d par rinçage à la triéthylamine après l'auto-assemblage).

L'insertion d'un groupement amine terminal sur les molécules de thiol ou dithiol ne perturbe pas l'organisation globale des chaînes alkyles de la monocouche. En effet, les fréquences d'élongation symétrique et asymétrique du CH_2 sont similaires pour une monocouche terminée $-\text{CH}_3$ ou $-\text{NH}_2$ et ce, quel que soit le groupement ancreur ($-\text{SH}$ ou $-(\text{SH})_2$). En effet, celle-ci atteint une valeur de 2918 cm^{-1} pour le RSH et NH_2RSH et de 2925 cm^{-1} pour le $\text{R}(\text{SH})_2$ et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$. De plus, les taux de recouvrement établis par

XPS restent inchangés pour le NH_2RSH et le RSH . En ce qui concerne le dérivé dithiol, par contre, la qualité de l'interface est moindre suite à la présence de la fonction amine. La moitié des atomes de soufre sont présents sous forme oxydée et libre.

Quel que soit le groupement ancreur, la présence d'une fonction amine modifie fortement la stabilité électrochimique de la monocouche obtenue. L'insertion de cette fonction terminale décroît la stabilité électrochimique de la monocouche. Que ce soit pour le dérivé de type thiol ou dithiol, la monocouche aminée possède un taux de blocage nettement inférieur (Figure 3.17). Le taux de blocage passe de 87% pour le RSH à 53% pour le NH_2RSH ; leur potentiel de début d'oxydation reste, quant à lui, relativement similaire (100 mV/ECS). La diminution du taux de blocage est plus prononcée pour les dérivés dithiol où ce dernier diminue de 97% pour le $\text{R}(\text{SH})_2$ à 37% pour le $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$. De plus, la monocouche de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ s'oxyde vers 0 mV/ECS tandis que son homologue méthyle ne subit aucune réaction oxydative.



	Taux de blocage (%)
RSH	87
NH_2RSH	53
$\text{R}(\text{SH})_2$	97
$\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$	37

Figure 3.17 et Tableau 3.3 : Voltammogramme (NaOH 0.1M, 20 mV/s) d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH , $\text{R}(\text{SH})_2$, NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$, ainsi que leur taux de blocage

Il est également intéressant de noter que le dithiol présentait une stabilité plus élevée que le thiol dans le cas des SAMs terminées $-\text{CH}_3$. Par contre, suite à l'insertion du groupement amine, la tendance est inversée. Ceci pourrait s'expliquer par la nature de l'interface dithiol-cuivre, en effet, la monocouche de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ comporte une proportion élevée de soufre sous forme libre et oxydée (55%). La mauvaise qualité de l'interface S-Cu influence fortement la stabilité électrochimique de cette monocouche.

Une analyse à une échelle plus locale des monocouches de NH_2RSH et de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ a été investiguée par microscopie SECM. Les courbes d'approche des diverses monocouches sont caractérisées par un feed-back négatif (Figure 3.18). La présence de la monocouche défavorise le transfert d'électron vers le cuivre via la formation d'un film compact et isolant. L'insertion de la fonction amine influence également le caractère isolant de la monocouche.

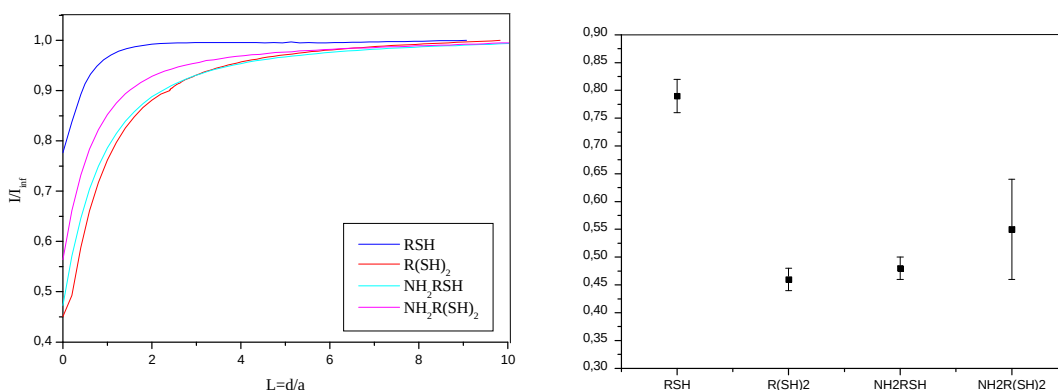


Figure 3.18 : Courbes d'approche SECM normalisées (Fc-MeOH 1mM KNO_3 0.1M, $10\mu\text{m/s}$, $E +400\text{ mV/Ag-AgCl}$) et rapports I/I_0 obtenus à une distance $d=0$ de monocouches de RSH, $\text{R}(\text{SH})_2$, NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ auto-assemblées sur le cuivre

En effet, la monocouche de $\text{R}(\text{SH})_2$ fournit les meilleures propriétés isolantes ($I/I_0 = 0.45$). Suite à la présence d'une fonction terminale NH_2 , le blocage du transfert électronique semble être moins prononcé. La monocouche de $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ fournit des rapports I/I_0 peu reproductibles variant de 0.45 à 0.65.

Pour une monocouche de NH_2RSH , le rapport I/I_0 tend vers une valeur de 0.50. Le rapport étant de 0.78 pour le dérivé méthyle, il semble donc que l'insertion d'une fonction amine a permis de renforcer les propriétés isolantes du film.

La cartographie électrochimique de la surface indique que les monocouches de NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ couvrent de manière homogène la surface de cuivre (Figure 3.19). Les images SECM ne présentent pas d'inhomogénéités, cependant, au vu de la taille de l'ultramicroélectrode, seuls des défauts micrométriques sont observés par cette technique.

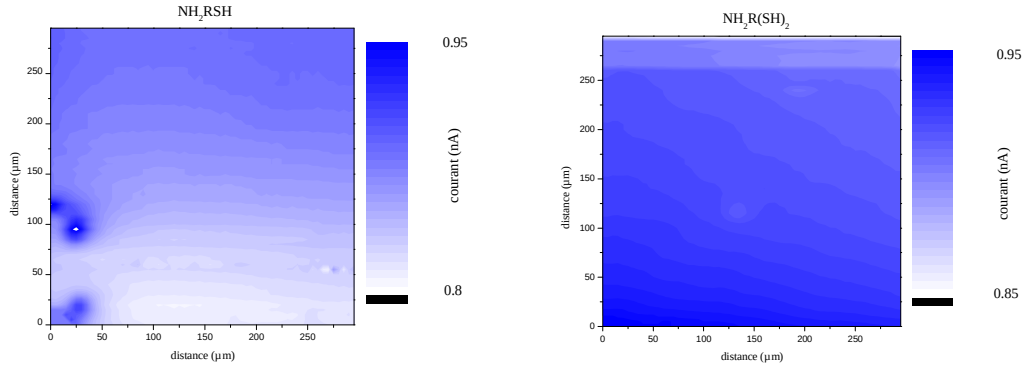


Figure 3.19 : Images SECM (Fc-MeOH 1mM KNO₃ 0.1M, 20 μm/s, E +400 mV/Ag-AgCl, à une distance constante de 5 μm de la surface de l'échantillon) de monocouches de NH₂RSH et NH₂R(SH)₂ auto-assemblées sur le cuivre

Des mesures AFM permettent de détecter des défauts à l'échelle nanométrique. La topographie de surface est donc analysée et montre que la présence d'une fonction amine modifie fortement la topographie de surface. Les monocouches de NH₂RSH et NH₂R(SH)₂ présentent de nombreux agrégats en surface (Figure 3.20), sous forme de bâtonnets pour le monopied et sous forme sphérique pour le bipode. Le traitement de surface du cuivre par l'alkylthiol et dithiol présentait, par contre, des surfaces homogènes avec une rugosité moyenne de 4 nm. Dans le cas des monocouches aminées, la rugosité varie fortement en surface et atteint une valeur moyenne de 7.9 nm (+/- 2 nm) pour le NH₂RSH et de 5.9 nm (+/- 2.5 nm) pour le NH₂R(SH)₂.

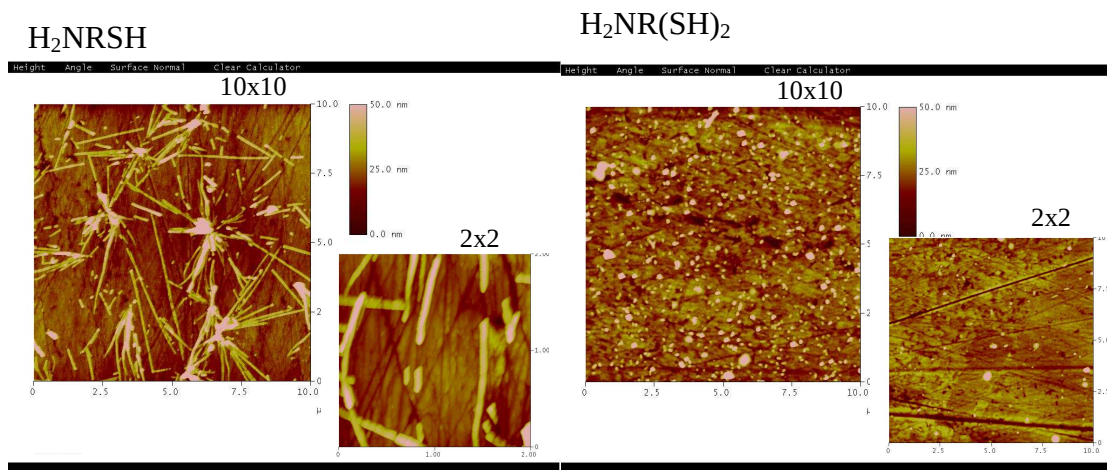


Figure 3.20 : Images topographiques AFM d'un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de NH₂R(SH)₂ et NH₂RSH. Les images reprises en petit à droite correspondent à un plus haut grossissement (2 μm x 2 μm) des figures correspondantes (10 μm x 10 μm)

3.4 Elaboration d'un film époxy sur le système formé

La résine époxy est couramment utilisée dans l'industrie des circuits imprimés, de par ses bonnes propriétés électriques et mécaniques, ainsi que son excellente résistance chimique ^[83-84]. Cependant, de par sa structure transversale, ce polymère est relativement friable. L'ajout d'additifs au sein de la résine époxy a permis de contrer cet aspect et d'améliorer la dureté de la résine ^[85]. La résine époxy est donc constituée du diglycidyl éther de bisphénol A (Figure 3.21) ainsi que d'un agent réticulant, qui est typiquement un dérivé aminé aliphatique, cycloaliphatique ou encore un polyimide.

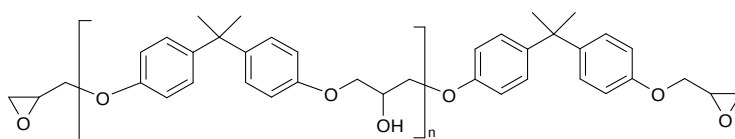


Figure 3.21 : Structure du diglycidyl éther de bisphénol A

La nature de l'agent réticulant et les conditions de mise en œuvre (la température, la durée de réticulation) ont un impact majeur sur les propriétés mécaniques et physiques du polymère. En effet, selon la composition chimique du polymère, le film obtenu peut être flexible ou dur et les propriétés physiques en découlant (résistance chimique, thermique, électrique,...) varient fortement ^[86-87].

La présence de noyau aromatique ou de cycle hétéroaromatique au sein de l'agent réticulant augmente la résistance thermique et la stabilité à haute température du film polymère ^[88]. Néanmoins, la réticulation de ce type de polymère s'opère à des températures élevées, de l'ordre de 200-300°, ce qui pourrait être préjudiciable pour la monocouche d'aminoalcanethiols et dithiols. Afin d'obtenir un compromis entre une température de réticulation faible (<100-120°) et l'apport d'une certaine dureté au polymère, notre choix d'agent réticulant s'est porté sur le propylène glycol bis (aminopropyl ether) (Figure 3.22). La présence du polyéther permet d'accroître la dureté du film époxy, sans pour autant augmenter la température de réticulation du système ^[89].

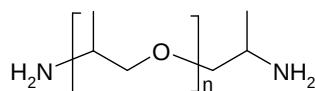


Figure 3.22 : Structure du propylène glycol bis (aminopropyl ether)

3.4.1 Etude du couplage entre la monocouche aminée et une fonction époxy

Afin de détecter d'éventuels changements au niveau de l'interface SAMs-polymère, la faisabilité du couplage entre le groupement amine de la SAM et l'époxy a donc été étudiée en utilisant le 2-(4-fluorophenoxy-méthyl)oxirane (Figure 3.23). Ce fragment possède une structure proche du diglycidyl éther de bisphénol A, mais sa taille est nettement moindre, il est donc possible d'étudier le couplage au niveau de l'interface SAM-époxy par spectroscopie XPS.

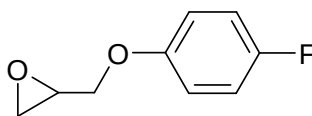


Figure 3.23 : Structure du 2-(4-fluorophenoxy-méthyl)oxirane

Après auto-assemblage du NH_2RSH , le 2-(4-fluorophenoxy-méthyl)oxirane est déposé sur l'échantillon. Le substrat de cuivre est ensuite chauffé à 80° durant 4 heures. Il est ensuite copieusement rincé à l'éthanol pour éliminer les molécules n'ayant pas réagi avec la monocouche.

L'apparition d'un pic en XPS à 587.5 eV dans la région du fluor F1s confirme la présence de l'oxirane en surface (Figure 3.24B). L'analyse de la région de cœur N1s (Figure 3.24A) montre la formation d'une liaison entre la fonction terminale $-\text{NH}_2$ de la monocouche et la fonction époxy par l'apparition d'une nouvelle contribution vers 398.7 eV spécifique à la liaison C-N-C. Le couplage entre l'amine et l'époxy a donc eu lieu. Toutefois, toutes les fonctions amines de la monocouche n'ont pas réagi avec l'époxy car la composante propre à la fonction NH_2 à 400.0 eV est toujours présente. La présence d'azote insaturé est également observée dans la région de cœur N1s, celle-ci pourrait provenir de molécules gazeuses (N_2) piégées lors du traitement thermique.

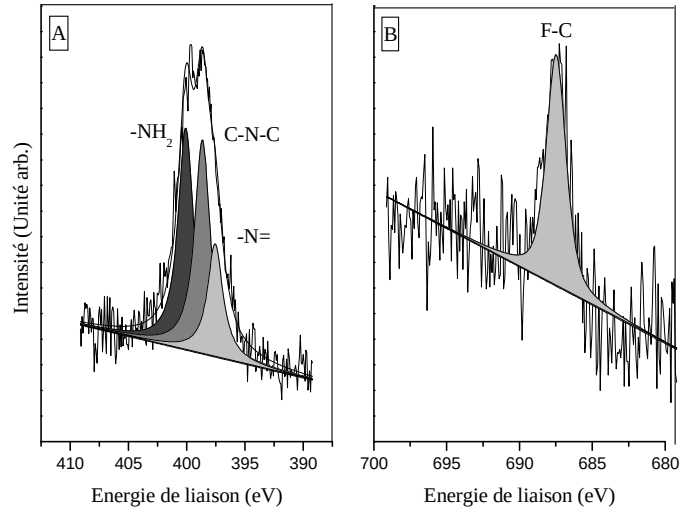


Figure 3.24 : Spectres XPS des niveaux de cœur N1s (A) et F1s (B) d'un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de NH_2RSH suivi du couplage avec le 2-(4-fluorophenoxy-méthyl)oxirane

L'amine présente à l'extrême surface de la monocouche est donc apte à former un lien chimique avec la résine époxy.

3.4.2 Elaboration d'un film époxy sur des monocouches de type aminées

S'étant assuré de la faisabilité de la liaison chimique entre la fonction amine de la monocouche et la fonction époxy, le film époxy a été déposé sur le cuivre nu ou modifié par des monocouches d'aminoalcanethiols et dithiols (Figure 3.25).

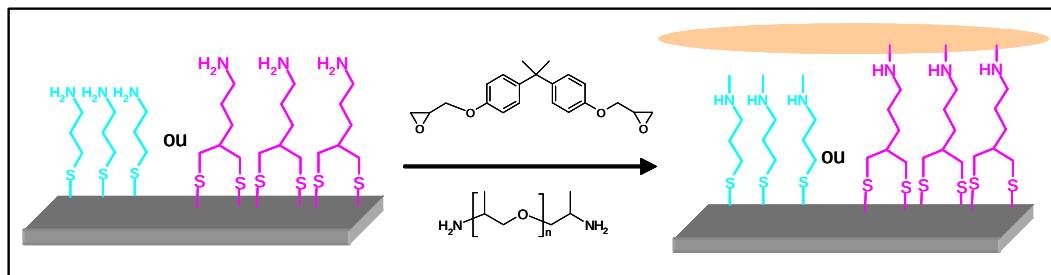


Figure 3.25: Représentation de la déposition d'un film époxy sur une monocouches auto-assemblées $-\text{NH}_2$ terminale

Une solution équimolaire de diglycidyl ether de bisphénol A (Figure 3.21) et de l'agent réticulant (Figure 3.22) est dans un premier temps, mélangée et dégazée à 30 mbar afin

d'éliminer les bulles d'air piégées dans le mélange. Ensuite, une goutte de cette solution est déposée sur la surface de cuivre nu ou fraîchement modifiée par une monocouche et est étalée à l'aide d'un « spin-coater SCS Spin-Coater P6700 », selon les conditions suivantes : 240s à 300 tours/min, 60s à 2000 tours/min et 60s à 3500 tours/min. Les échantillons sont enfin chauffés 3h à 75° puis 12h à 110° afin de permettre la réticulation du film polymère.

Après revêtement du film époxy sur un substrat de cuivre nu et modifié par l'aminoalcanethiol et dithiol, le polymère semble visuellement homogène. L'imagerie par microscopie électronique à balayage confirme la formation d'un film polymère homogène et dépourvu de défauts (Figure 3.26).

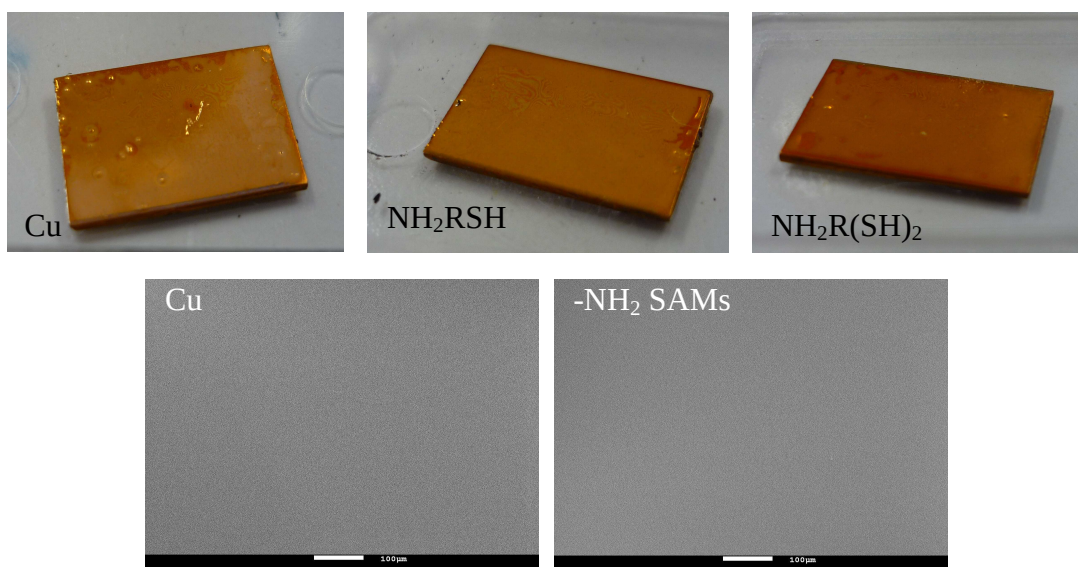


Figure 3.26: Images photographiques et images MEB d'un film époxy déposé sur un substrat de cuivre nu et modifié par une monocouche auto-assemblée de NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$

Au vu de l'épaisseur du polymère, les spectres XPS présentent uniquement les éléments propres au polymère et les caractéristiques du traitement de surface par les aminoalcanethiols et dithiols ne sont plus observées (Figure 3.27). Le spectre général comporte du carbone C1s et de l'oxygène O1s. L'agent réticulant comporte de l'azote, or il n'apparaît pas sur le spectre général. Les atomes d'azote pourraient être englobés dans la matrice polymérique et être absents de l'extrême surface. L'absence d'azote sur le spectre général ne permet donc pas de comparer les pourcentages atomiques des éléments présents avec les valeurs théoriques du film époxy (Tableau 3.4).

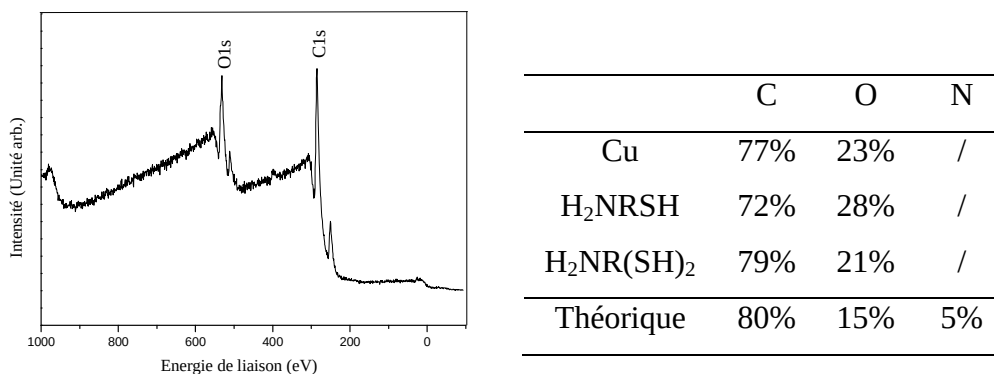


Figure 3.27 et Tableau 3.4: Spectre XPS général d'un film époxy déposé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par une monocouche auto-assemblée de NH₂RSH et NH₂R(SH)₂ ainsi que les pourcentages relatifs des éléments atomiques présents en surface

Une étude parallèle a montré que l'azote est englobé dans la matrice polymérique et dès lors absent de l'extrême surface. En effet, lorsque le polymère est réticulé à température ambiante durant une semaine, ce dernier comporte de nombreuses inhomogénéités. Le spectre général XPS résultant (Figure 3.28) présente la contribution de carbone et d'oxygène mais également du cuivre et de l'azote. Ces éléments apparaissent donc suite à la présence de défauts dans le film polymère. L'azote est donc présent dans le dépôt réticulé par chauffage mais est absent de l'extrême surface.

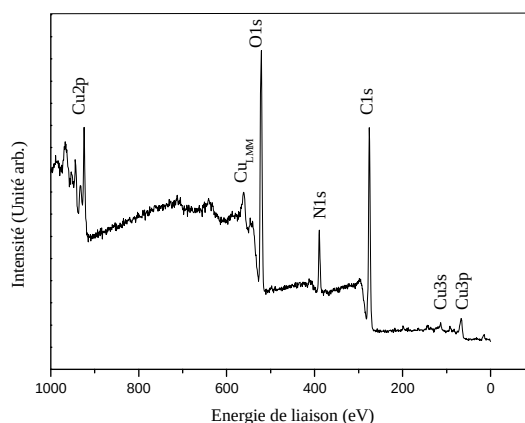
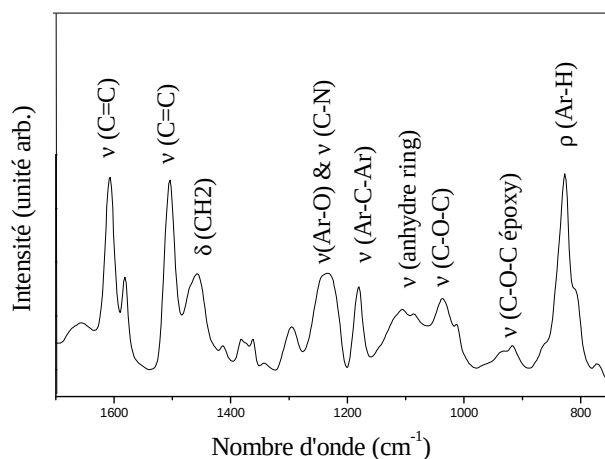
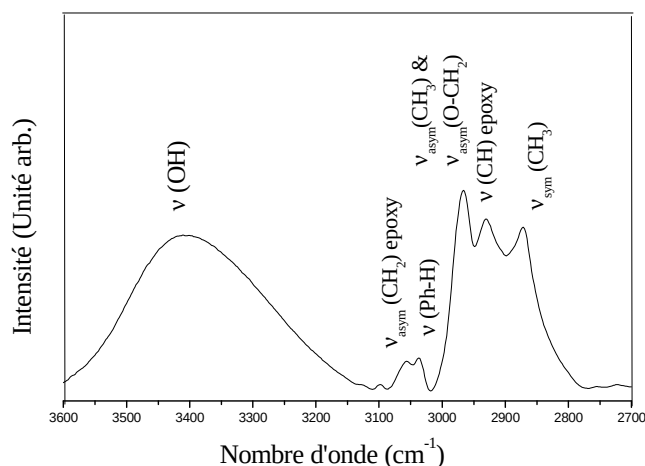


Figure 3.28: Spectre XPS général d'un film époxy déposé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par une monocouche auto-assemblée de NH₂RSH et NH₂R(SH)₂ réticulé 7 jours à température ambiante

Le traitement thermique a permis la réticulation du polymère, en effet, on observe par PM-IRRAS la présence des vibrations d'élongation de la fonction alcool (3420 cm⁻¹). De plus, les vibrations d'élongation des fonctions propres à l'époxy à 912 et 1089 cm⁻¹ présentent une intensité d'absorption faible (Figure 3.29).

Les spectres PM-IRRAS sont similaires pour le cuivre nu et modifié par le NH_2RSH et le $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$, ils comportent l'empreinte digitale du film polymère avec la présence du noyau aromatique (3037 , 1610 , 1580 , 1508 , 1232 , 1182 et 830 cm^{-1}), de la fonction époxy (3052 , 2927 , 1089 et 912 cm^{-1}) ainsi que de l'agent réticulant (2967 , 2871 et 1037 cm^{-1}).



	Nombre d'onde (cm^{-1})
$\nu(\text{OH})$	3419
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ époxy	3052
$\nu(\text{Ar-H})$	3037
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	2967
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2\text{-O})$	
$\nu(\text{CH})$ époxy	2927
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2871
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1610, 1580
$\delta(\text{CH}_2)$	1453
$\nu(\text{Ar-O})$	1255
$\nu(\text{Ar-C-Ar})$	1182
$\nu(\text{noyau ahhydre})$	1089
$\nu(\text{C-O-C})$	1037
$\nu(\text{C-O-C})$ époxy	912
$\rho(\text{Ar-H})$	830

Figure 3.29 et Tableau 3.5: Spectres PM-IRRAS d'un film époxy déposé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par une monocouche auto-assemblée de NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$, ainsi que le nombre d'onde des bandes de vibration

L'adhérence du film époxy sur le cuivre nu et modifié est étudié par un test normalisé ASTM D3359. Les images MEB (Figure 3.30) prises après ce test indiquent que la résine époxy possède une adhérence élevée avec l'aminoalcanethiol et dithiol (Figure 3.30B et C). L'adhésion semble moindre sur un substrat de cuivre nu (Figure 3.30A). Dans les régions proches de la griffe, une dégradation et un détachement du polymère

peuvent être observé. La monocouche auto-assemblée aminée joue donc son rôle de promoteur d'adhésion entre le substrat de cuivre et la résine époxy.

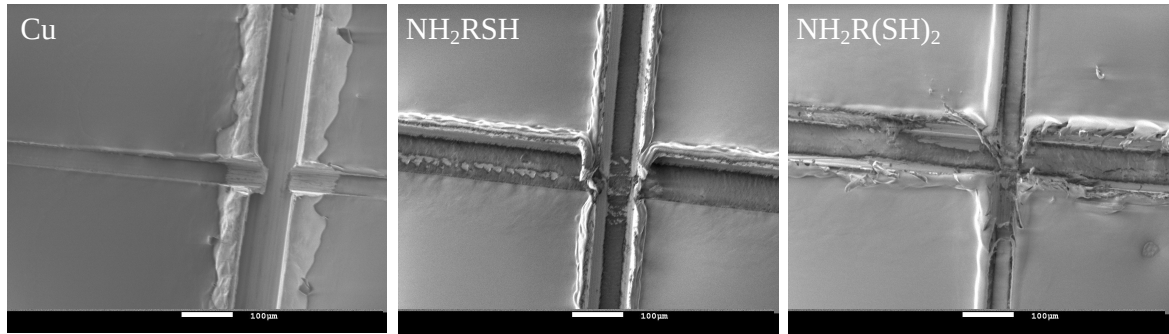


Figure 3.30: Images MEB obtenues après un test d'adhérence normalisé du film époxy déposé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par une monocouche auto-assemblée de NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$

Le film polymère déposé sur un cuivre modifié n'est pas dégradé suite au test d'adhésion, sa composition de surface est similaire par rapport à la situation initiale. Les spectres XPS et PM-IRRAS sont, en effet, similaires avant et après test d'adhérence (Figure 3.31).

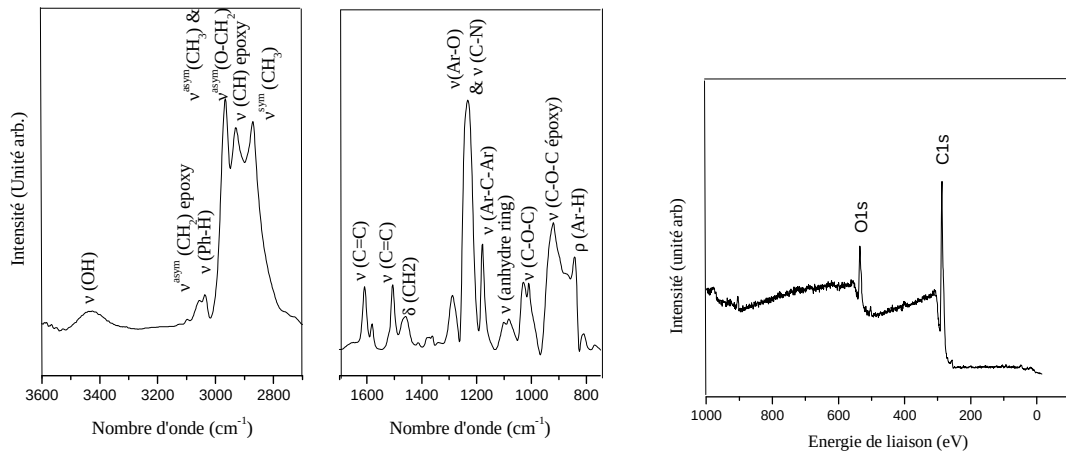


Figure 3.31: Spectres PM-IRRAS et XPS général obtenus après un test d'adhérence normalisé du film époxy déposé sur un substrat de cuivre modifié par le NH_2RSH

3.4.3 Elaboration d'un film époxy sur des monocouches de type méthyles

La présence d'une fonction amine terminale sur la monocouche est essentielle, en effet, l'adhérence d'un film polymère est influencée par la présence d'une monocouche terminée par une fonction méthyle (RSH ou $\text{R}(\text{SH})_2$). Le polymère est déposé par « spin coating » sur les monocouches méthyles, comme précédemment décrit, néanmoins

après l'étape de réticulation, le polymère semble ne plus être présent sur la surface de l'échantillon modifié par le RSH et ne se présente que sous forme d'agrégats isolés sur le cuivre modifié par le $R(SH)_2$ (Figure 3.32). La faible organisation des chaînes alkyles du $R(SH)_2$ pourrait piéger le polymère et dès lors le maintenir sur la surface.

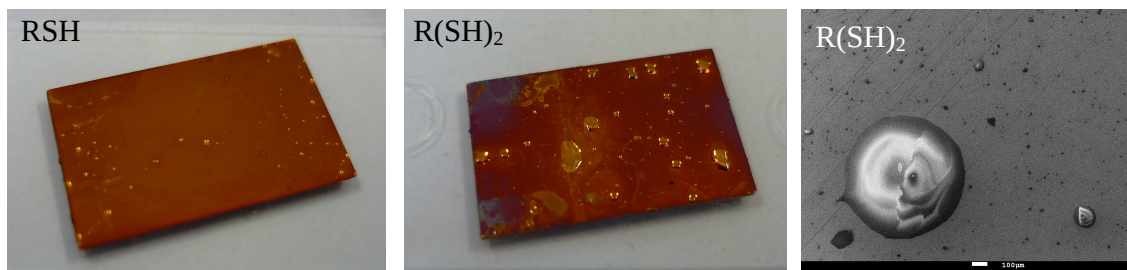


Figure 3.32: Images photographiques et image MEB d'un film époxy déposé sur un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de RSH et $R(SH)_2$ (image photo et MEB)

L'absence de la résine époxy en surface de SAMs méthyles est confirmée par analyse XPS (Figure 3.33). Les spectres généraux sont uniquement caractéristiques des monocouches de RSH et $R(SH)_2$. Les spectres PM-IRRAS confirment ces résultats, ils ne présentent que les pics d'élongation des groupements CH_2 et CH_3 .

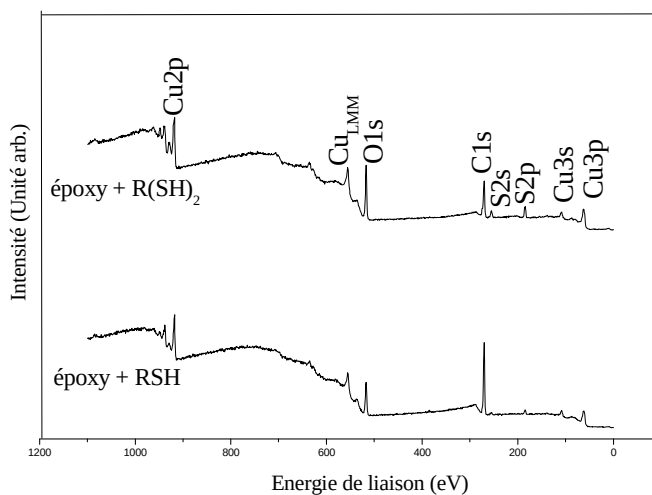


Figure 3.33: Spectres XPS généraux d'un film époxy déposé sur un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de RSH et $R(SH)_2$

Le polymère, bien que présent en surface suite au «spin coating», est déplacé totalement ou partiellement durant l'étape de réticulation. La présence d'un film hydrophobe sur le cuivre semble donc impliquer des effets de répulsion avec le film polymère.

3.5 Elaboration d'un film polyimide sur le système formé

La résine époxy a largement été employée au niveau industriel, de par ses propriétés intéressantes et son faible coût, mais elle est progressivement remplacée par de nouveaux types de polymères tels que le Polyimide, le Teflon, le Triazine Bismaléine (Figure 3.34). Ces polymères ont l'avantage d'être relativement stables et supportent l'utilisation de haute fréquence. Le recours à de telles fréquences étant de plus en plus courant dans les circuits imprimés car elles permettent d'augmenter les performances des dispositifs ^[90-91].

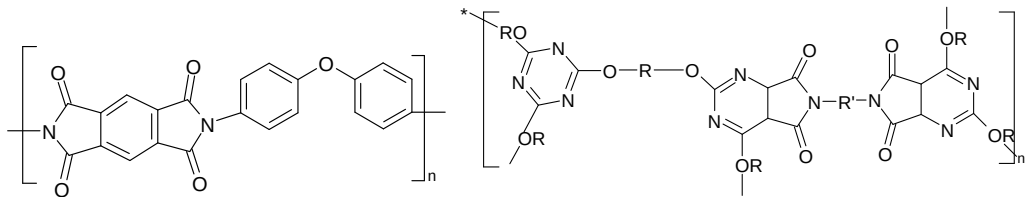


Figure 3.34: Structure du polyimide et du triazine bismaléine

Le polyimide possède en effet, une meilleure résistance aux hautes températures et un coefficient d'expansion thermique très faible. Les risques de dilatation thermique du dispositif et donc de rupture entre les connections de cuivre et la résine sont donc fortement atténués. De plus, le polyimide a une constante diélectrique et un facteur de dissipation faibles, dès lors, les pertes électriques le long du circuit sont infimes. Ce polymère possède également d'excellentes propriétés mécaniques ^[92-94].

Dans cette section, la formation d'un film polyimide sur le cuivre nu et modifié par les diverses monocouches (RSH, R(SH)₂, NH₂RSH et NH₂R(SH)₂) a été étudiée (Figure 3.35).

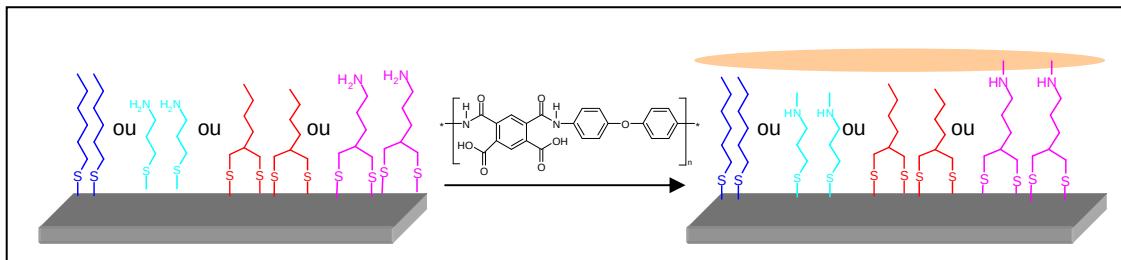


Figure 3.35: Représentation de la déposition d'un film polyimide sur une monocouche auto-assemblée -NH₂ ou -CH₃ terminale

Un précurseur, l'acide polyamique (Figure 3.36), est déposé sur le substrat par « spin-coating » selon les conditions suivantes : 240s à 300 tours/min, 60s à 2000 tours/min et 60s à 3500 tours/min. Les échantillons sont ensuite chauffés 1h à 200° puis 1h à 350° afin de permettre la réticulation du film polymère.

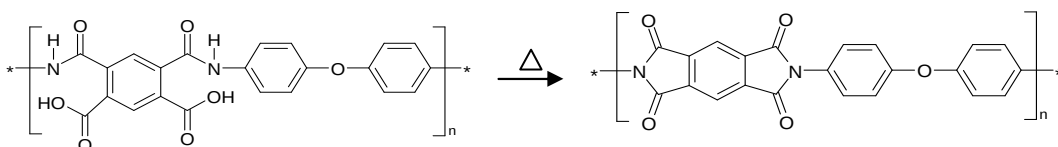


Figure 3.36: Représentation de la réaction d'imidation du précurseur polyamique en polyimide

Le film polyimide (PI) résultant est homogène et présente peu de défauts lorsqu'il est déposé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par l'aminocalcanethiol et dithiol (Figure 3.37). Par contre, suite à la modification du cuivre par la molécule de RSH ou R(SH)₂, le film polyimide ne couvre que partiellement le substrat (Figure 3.37). Le caractère hydrophobe de la monocouche provoque donc également un effet répulsif entre la SAM et le polymère, néanmoins, cet effet est moindre pour le polyimide que pour la résine époxy (Figure 3.32).

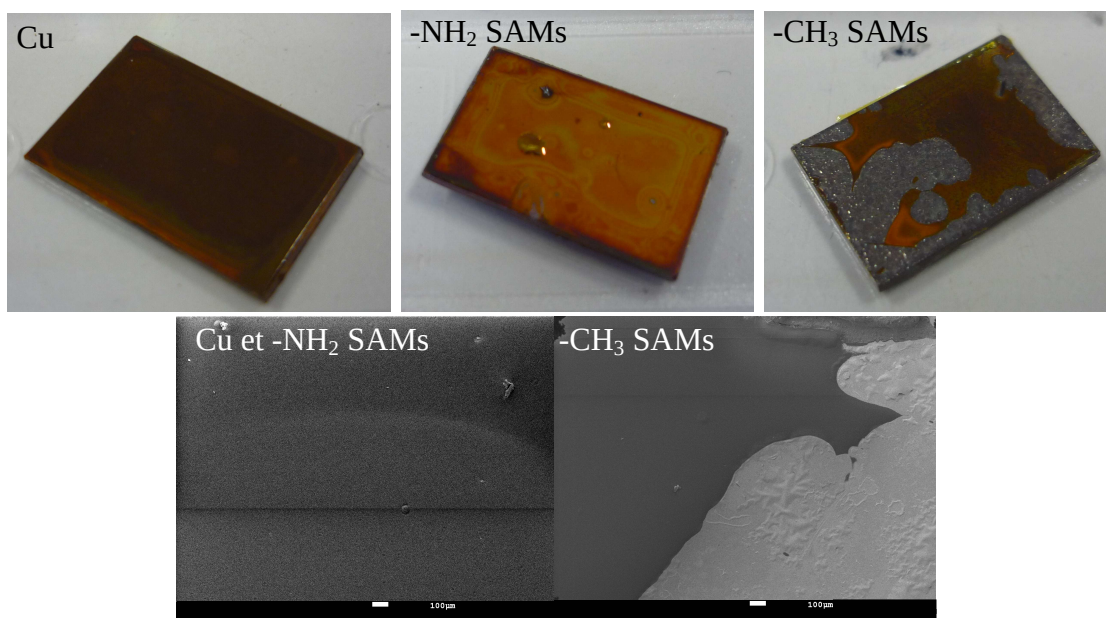
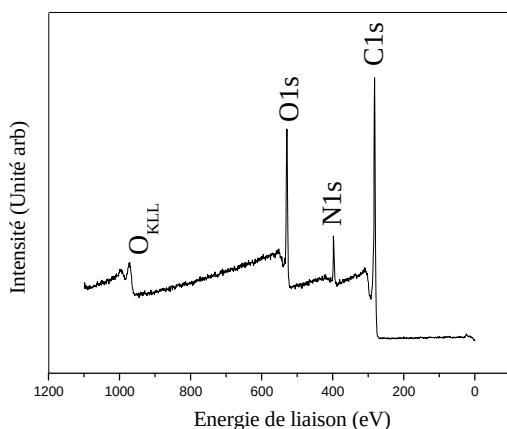


Figure 3.37: Images photographiques et images MEB d'un film polyimide déposé sur un substrat de cuivre nu et modifié par une monocouche auto-assemblée -NH₂ et -CH₃ terminale

Les spectres généraux XPS (Figure 3.38) présentent uniquement les éléments propres au polyimide, à savoir le carbone C1s, l'azote N1s et l'oxygène O1s. Les pourcentages

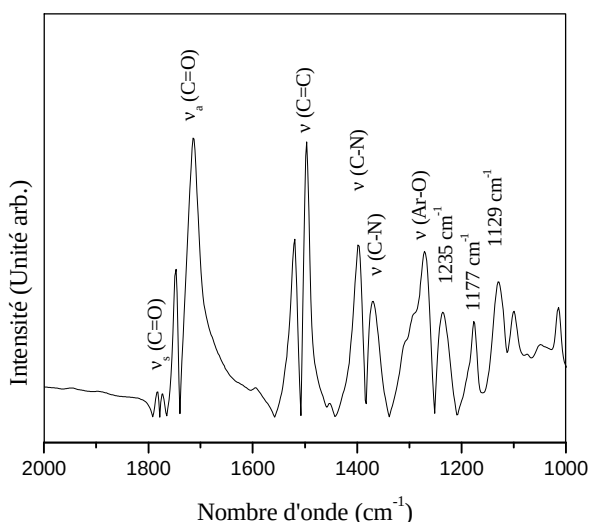
atomiques des éléments présents en surface coïncident avec les valeurs théoriques attendues du film polyimide (Tableau 3.6).



	C	O	N
Cu + PI	75%	18%	7%
RSH + PI	78%	15%	7%
R(SH) ₂ +PI	77%	17%	6%
H ₂ NRSH + PI	76%	17%	7%
H ₂ NR(SH) ₂ + PI	75%	17%	8%
Théorique PI	76%	17%	7%

Figure 3.38 et Tableau 3.6: Spectre XPS général d'un film polyimide déposé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par une monocouche auto-assemblée de RSH, R(SH)₂, NH₂RSH et NH₂R(SH)₂ ainsi que les pourcentages relatifs des éléments atomiques présents en surface

Le processus thermique employé a permis l'imidation de l'acide polyamique en polyimide. L'apparition des pics d'élongation propre à la fonction imide, à savoir le C=O à 1713 cm⁻¹ et C-N à 1368 cm⁻¹, est détectée par PM-IRRAS (Figure 3.39). De plus, les bandes caractéristiques du précurseur à 1860, 1806, 1770, 1660 et 1550 cm⁻¹ sont peu intenses, voire inexistantes du spectre infra-rouge.



	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
ν ^s (C=O)	1774
ν ^a (C=O)	1713
ν (C=C)	1499
ν (C-N)	1397
ν (C-N)	1368
ν (Ar-O)	1270

Figure 3.39 et Tableau 3.7: Spectre PM-IRRAS d'un film polyimide déposé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par une monocouche auto-assemblée de RSH, R(SH)₂, NH₂RSH et NH₂R(SH)₂ ainsi que les nombres d'onde correspondants aux fréquences d'élongation des divers groupements

Le dépôt du film polyimide ne possède, par contre, aucune adhérence avec le substrat de cuivre non modifié ou modifié. Suite au test normalisé, la totalité du film polymérique semble adhérer au papier collant (Figure 3.40). L'image MEB obtenue après le test d'adhérence (Figure 3.40) montre que le film polymère est ôté de la surface de cuivre, seuls quelques agrégats isolés ($\sim 100\mu\text{m}$) sont détectés.

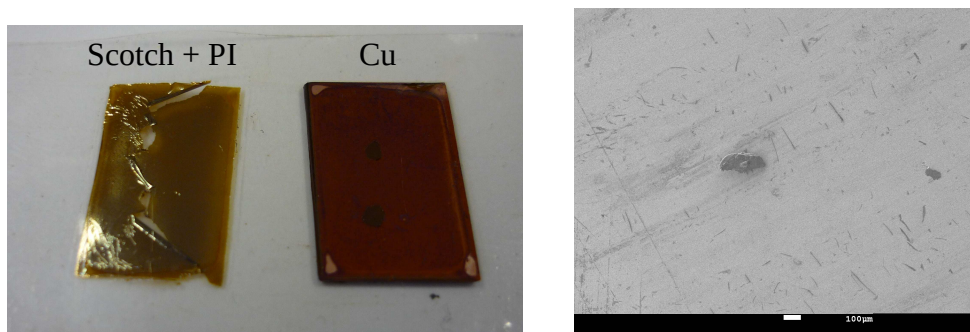


Figure 3.40: Images photographiques et MEB du film polyimide déposé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par une monocouche auto-assemblée de RSH, $\text{R}(\text{SH})_2$, NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$ après un test d'adhérence normalisé

Les spectres PM-IRRAS et XPS obtenus après le test d'adhérence indiquent que le polymère est totalement retiré de la surface. En effet, les bandes de vibration propres au polyimide sont absentes du spectre PM-IRRAS (Figure 3.41A). L'analyse XPS confirme le retrait du film polymère, les contributions du carbone, de l'oxygène et de l'azote sont fortement atténuées suite au test d'adhérence, et ce, en faveur des pics propres au cuivre (Figure 3.41B)

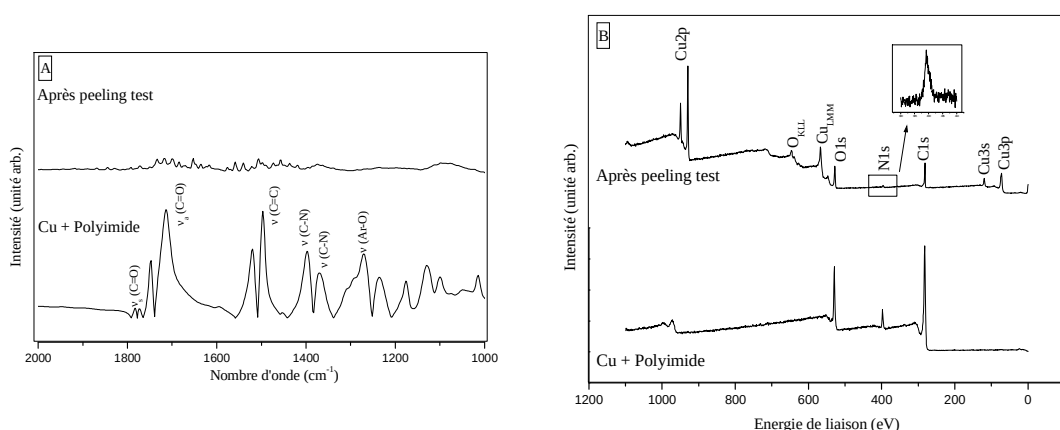


Figure 3.41: Spectres PM-IRRAS (A) et XPS (B) obtenus après un test d'adhérence normalisé du film polyimide déposé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par une monocouche auto-assemblée de RSH, $\text{R}(\text{SH})_2$, NH_2RSH et $\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$

L'adhérence entre le cuivre et le film polyimide est donc médiocre et les divers traitements de surface du cuivre n'ont pas permis d'accroître cette dernière. Le polyimide nécessite des températures élevées lors de sa réticulation (de l'ordre de 350°), ce qui pourrait endommager la monocouche sous-jacente.

Afin de vérifier cette hypothèse, une monocouche de RSH a été soumise à ce traitement thermique puis a été analysée par XPS. Il ressort de ces analyses que la monocouche est complètement désorbée et que le cuivre sous-jacent s'est fortement oxydé. En effet, la région de S2p (Figure 3.42A) ne présente aucun pic et les raies satellites propres au cuivre CuO apparaissent dans la région de cœur Cu2p (Figure 3.42B).

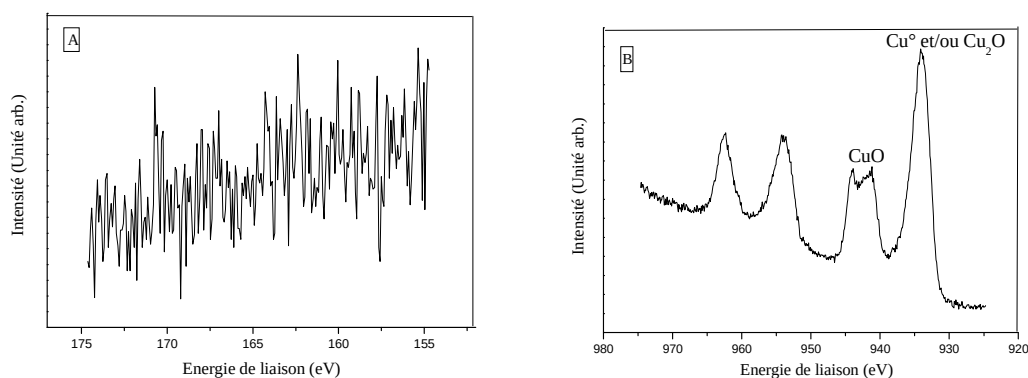


Figure 3.42: Spectres XPS de la région de cœur de S2p (A) et du Cu2p (B) d'une monocouche de RSH ayant subi un traitement thermique de 1h à 200° suivi de 1h à 350°

Les molécules employées dans le cas présent ne permettent donc pas de promouvoir l'adhésion entre le cuivre et le polyimide, vu qu'elles sont désorbées thermiquement avant d'atteindre la température de réticulation du polymère. Ce polymère étant de plus en plus employé au niveau industriel, il serait primordial de mettre au point de nouveaux types de précurseurs pour palier à cette problématique d'adhésion.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a montré l'élaboration de film polymère (résine époxy ou polyimide) sur des monocouches aminées d'alcanethiols ou dithiols sur le cuivre.

Dans un premier temps, les monocouches aminées ont été investiguées. Ces dernières présentent une complexité de mise en œuvre comparativement à leur homologue méthyle, de par la réactivité de la fonction terminale aminée (oxydation en carbamate, ponts hydrogène menant à la formation de multicouches,...). Des études préliminaires à leur auto-assemblage ont donc dû être réalisées.

Il en ressort que la fonction amine se physisorbe sur le substrat de cuivre et que la stabilité de cette couche est relativement élevée vu que elle ne subit pas de dégradation ou de réaction de déplacement suite à son immersion dans une solution d'alcanethiol. Cependant, le groupement amine est inapte à entrer en compétition avec une fonction thiol durant l'étape d'auto-assemblage, en effet, seul les molécules de thiol s'adsorbent sur le cuivre à partir d'une solution équimolaire alcanethiol/alkylamine.

S'étant assuré que les fonctions amines n'entrent pas en compétition lors du greffage, les monocouches d'aminoalkylthiols et dithiols ont été étudiées. Divers traitements basiques ont dû être investigués (in-situ ou post-modification) afin d'entraver l'oxydation de l'amine terminale en carbamate et la formation de multicouches.

L'ajout de triéthylamine dans la solution de modification (traitement in-situ) a permis d'améliorer la qualité de l'interface soufre-cuivre en atténuant la proportion de soufre non lié et oxydé. De plus, une concentration élevée en triéthylamine (20%) a entraîné une augmentation du taux de recouvrement et a permis de déprotoner certaines fonctions NH_3^+ tout en évitant au maximum leur oxydation en carbamate. Le traitement basique in-situ a, cependant, engendré une réoxydation partielle du substrat de cuivre.

Notre intérêt s'est donc porté sur un traitement basique post-auto-assemblage. Ce dernier a permis d'améliorer la qualité de ces monocouches. En effet, le cuivre sous-jacent n'est pas altéré, ni oxydé avec ce traitement post-modification. De plus, la déprotonation des

fonctions NH_3^+ est plus prononcée et la proportion de carbamate en surface est également atténuée, voire supprimée. La présence de soufre oxydé au sein des monocouches de NH_2RSH a également pu être supprimée par ce procédé. La complexité apportée par le bipode dithiol ($\text{NH}_2\text{R}(\text{SH})_2$) n'a, cependant, pas permis de supprimer totalement les espèces soufrées libres et oxydées.

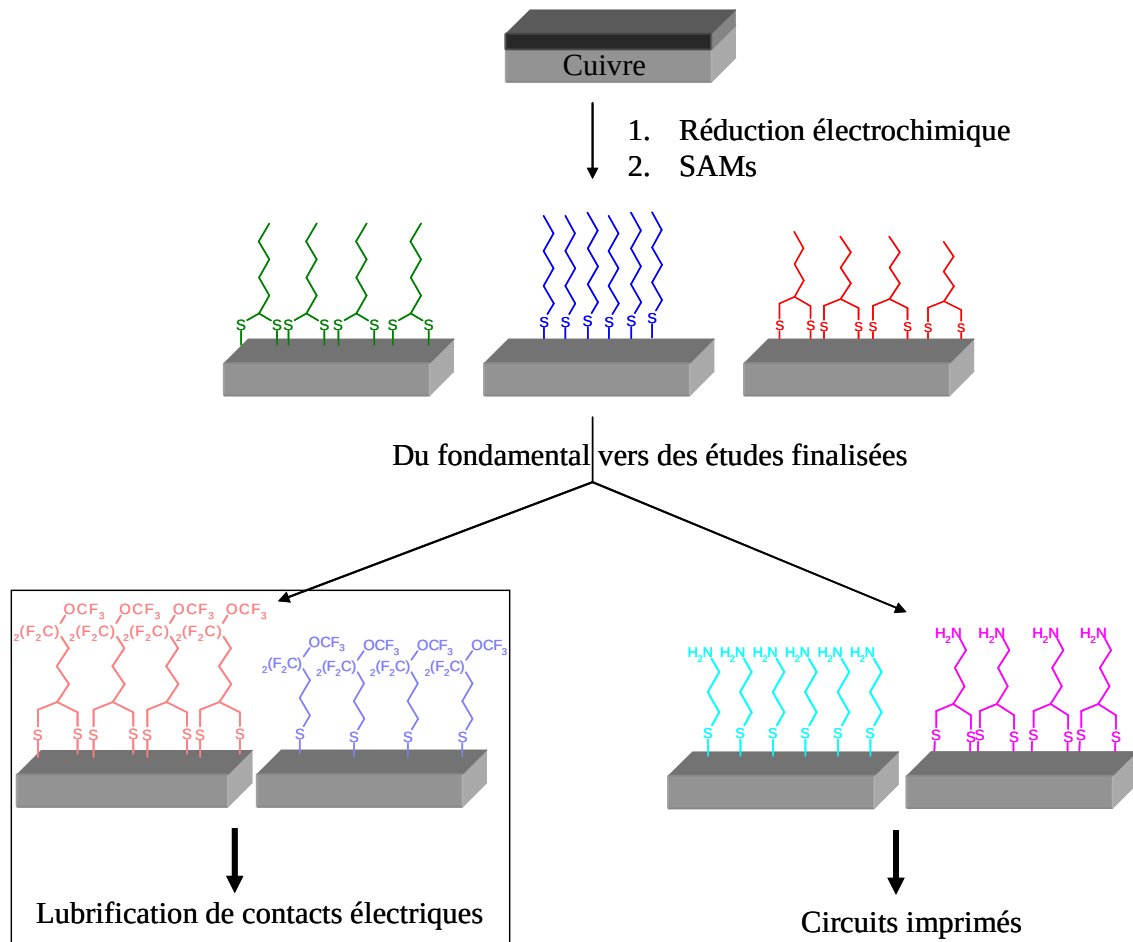
Pour conclure cette première partie, une étude comparative entre les monocouches aminées/méthyles a été réalisée. Il en ressort que la présence d'une fonction amine n'engendre pas de variation au niveau du taux de recouvrement, ni quant à l'organisation des chaînes alkyles. Par contre, la présence d'une fonction amine provoque une nette diminution de la stabilité électrochimique de la monocouche résultante.

Dans un deuxième temps, un film polymère (époxy ou polyimide) a été déposé par spin coating sur ces auto-assemblage.

Le couplage entre l'amine et le polymère époxy a été mis en évidence en déposant un oxirane sur la monocouche d'aminoalcanethiols. Un film époxy a ensuite été déposé sur les monocouches d'aminoalcanethiols ou dithiols. Le film polymère résultant est homogène et ne présente pas de défauts. De plus, des mesures de peeling test ont montré que la présence de ces monocouches aminées améliore l'adhésion entre le cuivre et le film époxy, son rôle de promoteur d'adhésion s'est donc révélé être efficace.

Un film polyimide a également été déposé sur les monocouches aminées thiols et dithiols. Comme précédemment, le film obtenu est homogène et dépourvu de défauts. Par contre, il s'est avéré que l'adhésion cuivre-polyimide est médiocre et ce, quel que soit le traitement de surface employé. La température de réticulation du polyimide est telle que les monocouches aminées sont désorbées thermiquement. N'étant plus présente en surface du cuivre, elles ne peuvent jouer leur rôle de promoteur d'adhésion.

Chapitre 4 : Elaboration d'une bicouche moléculaire sur le cuivre



4.1 Introduction

4.2 Formation de monocouches perfluoro-éther d'alkanethiols et dithiols

4.3 Etalement d'un film lubrifiant sur le système formé

4.4 Conclusion

4.1 Introduction

Les connecteurs électriques à borne de contact sont largement employés dans l'industrie automobile et des télécommunications. Ceux-ci sont généralement réalisés à base de cuivre ou d'un de ses alliages, de par leur conductivité électrique élevée et leur faible coût. Cependant, la couche d'oxyde, qui se forme spontanément à leur surface, provoque une diminution de la conductivité réduisant ainsi les performances du dispositif électrique. Des traitements des surfaces de cuivre sont donc nécessaires pour remédier à cette oxydation ^[95].

Un traitement classique consiste à électrodéposer un autre métal sur le cuivre afin de former une barrière contre l'oxydation de ce dernier tout en maintenant les performances électriques du cuivre. Parmi les métaux les plus largement employés dans l'industrie de la connectique, on retrouve des métaux nobles (or, argent), mais également des métaux moins coûteux, tel que l'étain et le nickel ^[95].

L'or possède une très bonne conductivité électrique, de plus, il ne subit pas d'oxydation spontanée à l'air. Le dépôt d'une couche d'or à la surface des connecteurs électriques permet donc d'éviter l'oxydation du cuivre. Généralement, une couche intermédiaire de nickel est ajoutée entre l'or et le cuivre. Elle permet d'améliorer l'adhérence entre ces métaux, la résistance mécanique contre l'usure, mais surtout de prévenir la diffusion de cuivre au travers de la couche d'or ^[96].

Afin de minimiser les coûts de production, les métaux nobles ont progressivement été remplacés par de l'étain au niveau industriel. Ce dernier possède une bonne conductivité électrique et est ductile, néanmoins, il présente certains désavantages. L'insertion d'étain au sein du dispositif entraîne une faible résistance à l'usure et une susceptibilité élevée au phénomène de fretting corrosion ^[97-98]. Ce phénomène intervient à l'interface entre deux matériaux en contact et consiste en un déplacement oscillatoire de faible amplitude entre ces derniers ^[99-103]. Le fretting apparaît au sein des connecteurs suite aux vibrations du moteur ou à une expansion thermique des divers constituants du connecteur provoquée par le passage du courant électrique ^[103].

Ce phénomène de fretting n'est pas préjudiciable en soi mais ses effets sont néfastes. En effet, une dégradation de la surface par usure ou corrosion s'opère suite au fretting. Des débris s'accumulent au niveau de la zone de contact et s'oxydent au contact de l'air. L'apparition de cette couche isolante localisée dans la zone de contact provoque une augmentation de la résistance de contact et donc une perte des performances du dispositif électrique^[99-103].

La durée de vie des connecteurs est donc limitée par divers facteurs tels que la corrosion du cuivre, le phénomène de fretting ou encore l'usure du dispositif par frottement. Une méthode classique pour atténuer l'usure et le fretting consiste à ajouter un film lubrifiant en surface^[96, 104]. Ce film lubrifiant peut prendre plusieurs formes, les plus couramment rencontrées dans la littérature sont des films de perfluoro-polyéther (PFPE) ou des monocouches auto-assemblées.

L'avantage des monocouches réside en leur adhésion sur le substrat, entravant ainsi le déplacement du lubrifiant de la surface du connecteur suite aux nombreux cycles de connexion/déconnexion des bornes. Cependant, la monocouche possède une flexibilité moléculaire et une mobilité faible, ce qui engendre une friction importante et une durée de vie limitée^[105-107].

La présence de groupement éther dans les films PFPE implique une flexibilité importante au sein du film et l'adhésion du film PFPE sous forme de multicouches est élevée. Cependant, les développements industriels ont nécessité l'emploi d'épaisseur « sub-monocouches », de l'ordre de 2 à 5 nm. Ces films de faibles épaisseurs possèdent une adhérence plus faible et leur greffage est inhomogène^[107-108]. La durabilité de la couche lubrifiante en est dès lors atténuée et le film est progressivement déplacé de la surface du connecteur lors des cycles de connexion/déconnexion des bornes^[96, 104].

Afin de tirer partie de ces deux composés, des systèmes de bicouches ont été mis au point et consistent en une couche chimisorbée (SAM) superposée d'une couche mobile (PFPE)^[40, 104, 107-108, 109-111]. La présence de la SAM, adsorbée sur le métal, apporte de nombreux intérêts tels qu'une amélioration de la résistance à la corrosion et de la tenue du film lubrifiant en surface, ainsi qu'une atténuation de la réoxydation du substrat sous-jacent^[40, 104, 110-111]. La couche mobile permet d'atténuer la friction et l'usure du

dispositif, elle peut également jouer un rôle d'auto-cicatrisation et de réservoir de thiol en assurant le remplacement de molécules de la SAM endommagée suite au contact mécanique^[104, 108].

Dans ce chapitre, la synthèse organique de molécules perfluoro-éther alcanethiols ($\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, nommé F_3ORSH) et dithiols ($\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_2\text{SH})_2$, nommé $\text{F}_3\text{OR}(\text{SH})_2$) ont été réalisées. Dans un second temps, leur auto-assemblage sur le cuivre a été abordé. La fonction terminale ayant une structure similaire au film lubrifiant, la tenue du film lubrifiant pourrait dès lors en être améliorée. De plus, la présence d'un bipode au niveau de l'ancrage sur le cuivre pourrait être bénéfique pour la résistance au phénomène d'usure et de fretting.

Pour finir, un film lubrifiant a été étalé à la surface des monocouches auto-assemblées perfluoro-éther alcanethiols et dithiols afin de déterminer l'efficacité des monocouches dans le domaine de la lubrification de contacts électriques.

4.2 Formation de monocouches perfluoro-éther d'alcane thiols et dithiols

L'élaboration de monocouches de perfluoro-éther alcane thiols mono- et bipode est développée dans cette section (Figure 4.1). La synthèse de ces molécules est décrite dans l'annexe 1 (section 4). Leur auto-assemblage est réalisé classiquement par immersion dans une solution éthanolique 10^{-2} M durant 2 heures (cfr annexe 2.4). Le segment perfluoro-éther est stable et n'a aucune tendance à se greffer sur le cuivre, il n'est dès lors pas nécessaire de faire une étude de compétition perfluoro-éther/thiol ou de prendre des précautions particulières lors du processus d'auto-assemblage.

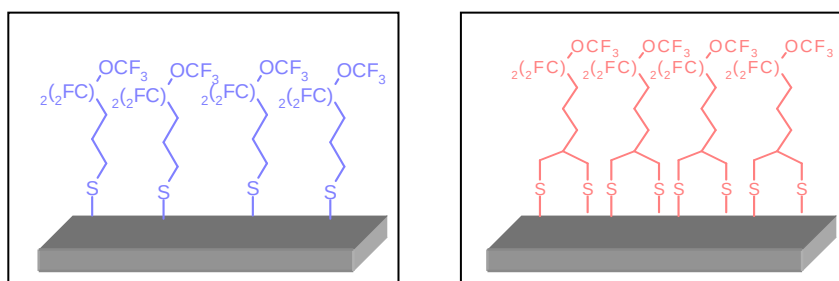


Figure 4.1 : Représentation de monocouches auto-assemblées de F_3ORSH et $F_3OR(SH)_2$

Les spectres généraux XPS confirment le greffage du F_3ORSH et du $F_3OR(SH)_2$ sur le cuivre, en effet, les signaux propres au soufre et au fluor apparaissent vers 162 et 689 eV respectivement. De plus, l'intensité du pic du carbone augmente après auto-assemblage du F_3ORSH et du $F_3OR(SH)_2$ (Figure 4.2).

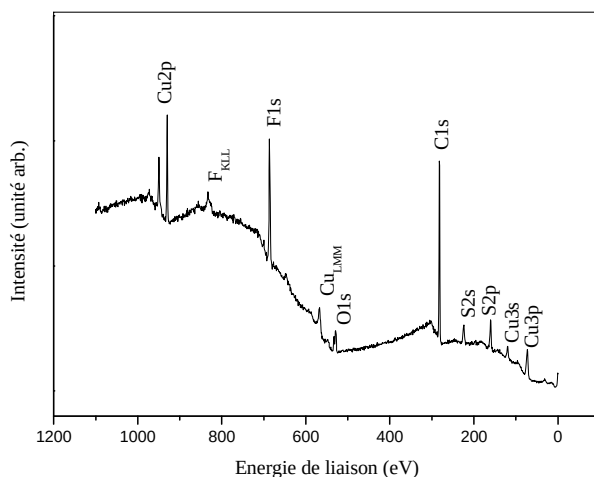


Figure 4.2 : Spectre général XPS d'un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de F_3ORSH et $F_3OR(SH)_2$

Les régions de cœur C1s et O1s comportent les contributions spécifiques à la fonction perfluoro-éther, avec l'apparition d'une composante à 536.2 eV dans la région de cœur O1s (O-CF) (Figure 4.3 B), ainsi que de la présence des pics à 291.3, 293.2 et 295.8 eV dans la région de cœur C1s, propres aux fonctions CF₂-CH, CF₂-O et CF₃-O respectivement (Figure 4.3 A). Une analyse détaillée de la région de cœur du soufre (Figure 4.3 C) montre que le greffage est complet. En effet, seule la contribution propre à la liaison thiolate à 162.6 eV est présente, que ce soit pour le dérivé mono- ou bipode.

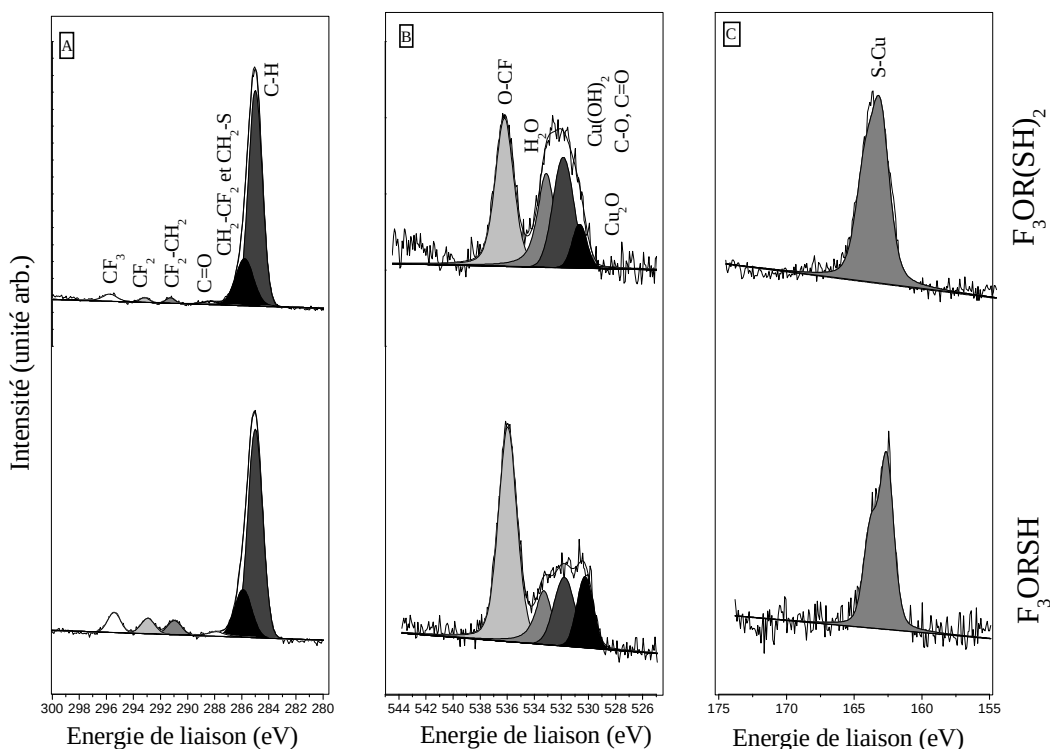


Figure 4.3 : Spectres XPS du niveau de cœur C1s (A), O1s (B) et S2p (C) d'un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de F₃ORSH et de F₃OR(SH)₂

Le taux de recouvrement de la surface augmente pour les monocouches perfluoro-éther. En effet, le rapport S/Cu passe de 0.09 pour le RSH à 0.15 pour le F₃ORSH. Cette augmentation est nettement plus marquée pour le dérivé bipode où le rapport atteint 0.63 pour le F₃OR(SH)₂ contre 0.38 pour le R(SH)₂ (Tableau 4.1).

	S/Cu	O/Cu
RSH	0.09	0.25
R(SH) ₂	0.38	0.22
F ₃ ORSH	0.15	0.41
F ₃ OR(SH) ₂	0.63	0.52

Tableau 4.1 : Rapports atomiques relatifs du S/Cu et O/Cu du cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, R(SH)₂, F₃ORSH et F₃OR(SH)₂

Le rapport O/Cu augmente significativement suite à l'insertion d'une fonction perfluoro-éther (Tableau 4.1), cette augmentation est principalement due à la présence d'oxygène dans le groupement terminal et non d'un changement d'état de la surface du cuivre. En effet, la région Auger LMM du cuivre (Figure 4.4) indique que, comme pour les dérivés méthyles, le cuivre est présent uniquement sous forme métallique après modification par le F₃ORSH, tandis qu'il est présent sous forme métallique et oxydée après greffage du F₃OR(SH)₂.

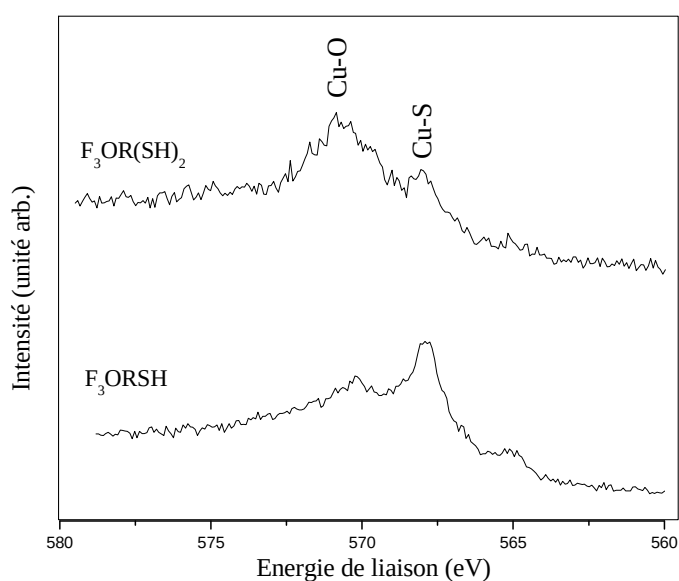


Figure 4.4 : Spectres XPS de la région Auger Cu_{LMM} d'un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de F₃ORSH et de F₃OR(SH)₂

L'analyse PM-IRRAS (Figure 4.5) présente les bandes d'élongation symétrique et asymétrique du groupement CH₂ vers 2854 et 2924 cm⁻¹ pour les deux monocouches envisagées (F₃ORSH et F₃OR(SH)₂). L'insertion d'un groupement perfluoro-éther altère

l'organisation globale des chaînes alkyles. Celles-ci sont moins bien ordonnées que leur homologue méthyle (RSH et $\text{R}(\text{SH})_2$). En effet, la fréquence asymétrique du groupement CH_2 est décalée vers des nombres d'onde supérieurs et atteint une valeur d'environ 2924 cm^{-1} pour le F_3ORSH (contre 2920 cm^{-1} pour le RSH) et de 2926 cm^{-1} pour le $\text{F}_3\text{OR}(\text{SH})_2$ (contre 2925 cm^{-1} pour le $\text{R}(\text{SH})_2$).

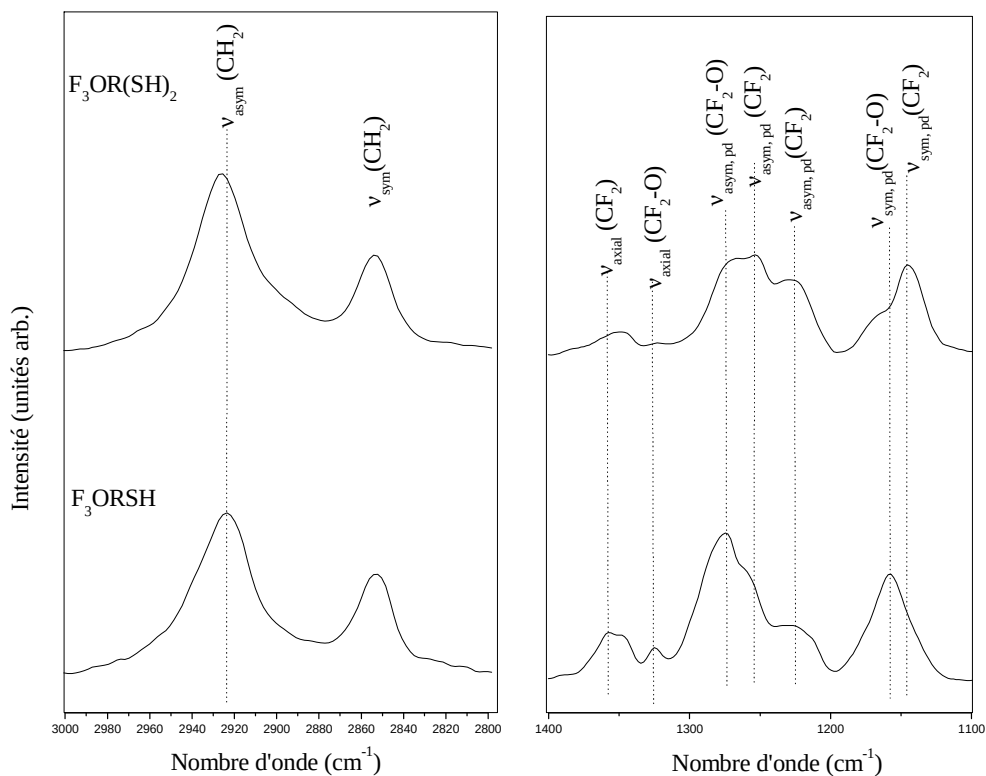


Figure 4.5 : Spectres PM-IRRAS d'un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de F_3ORSH et $\text{F}_3\text{OR}(\text{SH})_2$

La région comprise entre 1400 et 1100 cm^{-1} comprend les bandes d'élongation propres au groupement fluoré (Figure 4.5). Les bandes d'élongation symétrique du groupement CF_2 apparaissent aux alentours de 1145 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CF}_2)$) et 1158 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CF}_2\text{-O})$) ; les bandes asymétriques se situent, quant à elles, vers 1226 et 1259 cm^{-1} ($\nu_{\text{a}}(\text{CF}_2)$) et 1274 cm^{-1} ($\nu_{\text{a}}(\text{CF}_2\text{-O})$). Ces bandes de vibrations sont dites perpendiculaires, le moment dipolaire étant perpendiculaire à l'axe de l'hélice fluorée. Lorsque ces derniers sont parallèles entre eux, les bandes d'élongation sont dites axiales et apparaissent à des nombres d'onde plus élevés ; à savoir 1347 cm^{-1} ($\nu_{\text{axial}}(\text{CF}_2\text{-O})$) et 1356 cm^{-1} ($\nu_{\text{axial}}(\text{CF}_2)$).

Selon la monocouche envisagée (F_3ORSH ou $F_3OR(SH)_2$), les intensités relatives des bandes propres au groupement CF_2 ou à celles du groupement CF_2-O varient. La monocouche de F_3ORSH présente des bandes intenses pour le CF_2-O tandis qu'après l'auto-assemblage du $F_3OR(SH)_2$, les bandes du CF_2 sont plus intenses. Ceci s'explique par un changement d'orientation du groupement fluoré entre la molécule monopode et bipode (Figure 4.6).

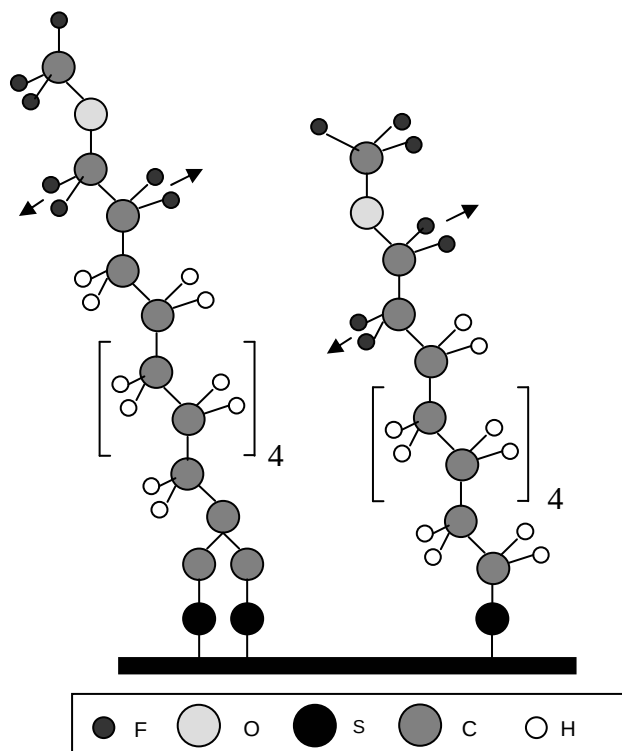


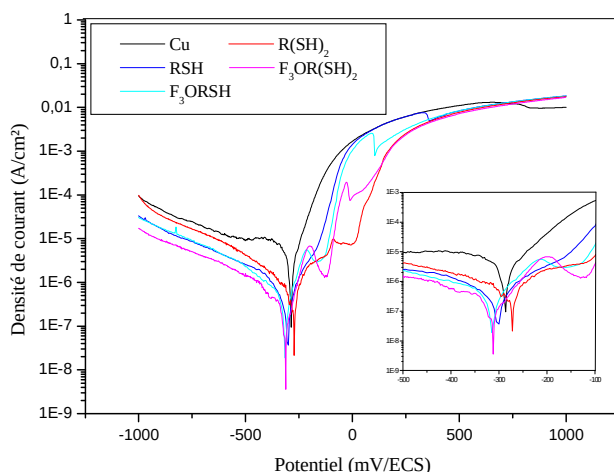
Figure 4.6 : Représentation de l'orientation du groupement perfluoro-éther de monocouche auto-assemblée de F_3ORSH et $F_3OR(SH)_2$

Bien que l'orientation du groupement terminal varie selon la monocouche envisagée, l'inclinaison de celle-ci par rapport à la normale à la surface varie peu. En effet, l'intensité relative des bandes axiales et perpendiculaires fournit une information quant à l'inclinaison de la partie fluorée de la monocouche. Dans les deux cas étudiés (F_3ORSH ou $F_3OR(SH)_2$), les bandes perpendiculaires possèdent une intensité relative plus élevée que les bandes axiales. Le segment perfluoro-éther est donc relativement incliné par rapport à la normale à la surface et ce, quel que soit la monocouche envisagée.

L'insertion du groupement perfluoro-éther sur la molécule monopode modifie fortement la mouillabilité de la surface, en effet, l'angle de contact passe de 104° pour le RSH à

113° pour le F₃ORSH. Pour le dérivé bipode, l'angle de contact est inchangé et vaut 99° pour le F₃OR(SH)₂ contre 100° pour le R(SH)₂. Cette valeur est relativement faible pour une monocouche fluorée, néanmoins, de par la structure de la molécule, l'atome d'oxygène est visible à l'extrême surface suite à la modification par le F₃OR(SH)₂, alors qu'il est masqué par le groupement CF₃ pour le dérivé monopode (Figure 4.6). Le changement d'orientation du groupement terminal entre les monocouches mono- et bipode pourrait expliquer la diminution de l'angle de contact pour le F₃OR(SH)₂ comparativement au F₃ORSH.

La protection contre la corrosion est primordiale en vue d'application dans le domaine des connecteurs électriques. Les courbes de polarisation (Figure 4.7) montrent que la présence d'une monocouche apporte une protection contre la corrosion au substrat de cuivre sous-jacent. En effet, le courant de corrosion diminue suite à l'auto-assemblage, de 3.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour le cuivre nu à 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour une monocouche. La présence du segment perfluoro-éther a, par contre, peu d'effet quant à la protection du substrat contre la corrosion. Les potentiels de corrosion sont relativement similaires quel que soit la nature de la monocouche (RSH, F₃ORSH, R(SH)₂ et F₃OR(SH)₂), une légère diminution du courant de corrosion est, cependant, observée pour le F₃OR(SH)₂ (Tableau 4.2).



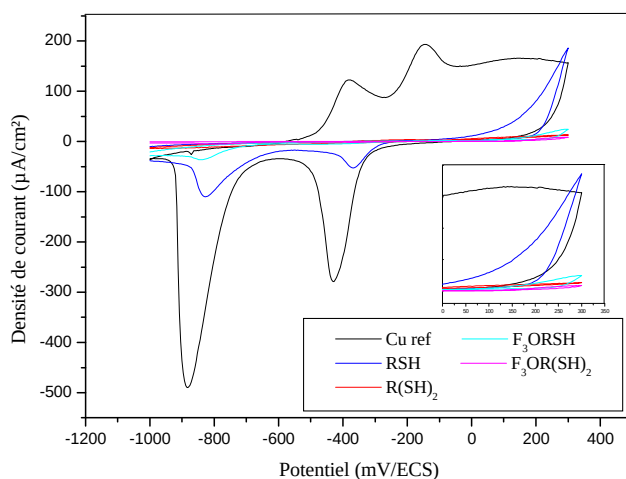
	I (A/cm²)	E (mV/SCE)
Cuivre nu	3.0 10 ⁻⁶	-270
RSH	2.6 10 ⁻⁷	-290
R(SH) ₂	4.2 10 ⁻⁷	-265
F ₃ ORSH	2.5 10 ⁻⁷	-305
F ₃ OR(SH) ₂	1.9 10 ⁻⁷	-300

Figure 4.7 et Tableau 4.2 : Courbes de polarisation (NaCl 0.5M, 5 mV/s) du cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, F₃ORSH, R(SH)₂ et F₃OR(SH)₂ ainsi que leur potentiel et courant de corrosion respectifs

La protection contre le processus de piqûration varie, par contre, fortement selon la monocouche envisagée. L'atténuation de ce phénomène est plus prononcée pour les

dérivés dithiol, en particulier pour le $R(SH)_2$ où une nette diminution de la densité de courant de la branche anodique est observée.

La stabilité électrochimique de la monocouche est fortement influencée par la nature du groupement terminal. La monocouche de F_3ORSH possède une stabilité électrochimique accrue par rapport à celle de RSH (Figure 4.8). Son potentiel de début d'oxydation passe de 100 mV/ECS pour RSH à 200 mV/ECS pour F_3ORSH , de plus, le taux de blocage atteint une valeur de 98%, contre 80% pour le RSH . La stabilité électrochimique du dérivé bipode est peu influencée par la présence du perfluoro-éther, les taux de blocages valent respectivement 99% pour le $F_3OR(SH)_2$ et 96% pour le $R(SH)_2$.



	Taux de blocage (%)
RSH	80
$R(SH)_2$	96
F_3ORSH	98
$F_3OR(SH)_2$	99

Figure 4.8 et Tableau 4.3: Voltammogrammes (NaOH 0.1M, 20 mV/s) d'un substrat de cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH , F_3ORSH , $R(SH)_2$ et $F_3OR(SH)_2$ ainsi que leur taux de blocage

Les monocouches bipodes $R(SH)_2$ et $F_3OR(SH)_2$ présentent peu de divergences au niveau de leur stabilité électrochimique par voltamétrie cyclique, cependant, les mesures SECM montrent que le greffage du $F_3OR(SH)_2$ permet une meilleure inhibition du transfert électronique (Figure 4.9). Le rapport I/I_0 atteint une valeur de 0.27, contre 0.38 pour le $R(SH)_2$.

L'insertion d'un segment perfluoro-éther sur une molécule monopode permet également l'obtention d'une surface plus isolante (Figure 4.9). Le rapport I/I_0 se situe aux alentours de 0.29 pour le F_3ORSH contre 0.73 pour le RSH .

Le taux de recouvrement supérieur pour les SAMs perfluoro-éther $-(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_3$ comparativement à celles méthyles $-(\text{CH}_3)$, associé à l'encombrement stérique apporté par les atomes de fluor permettent donc une meilleure inhibition du transfert électronique vers la surface de cuivre.

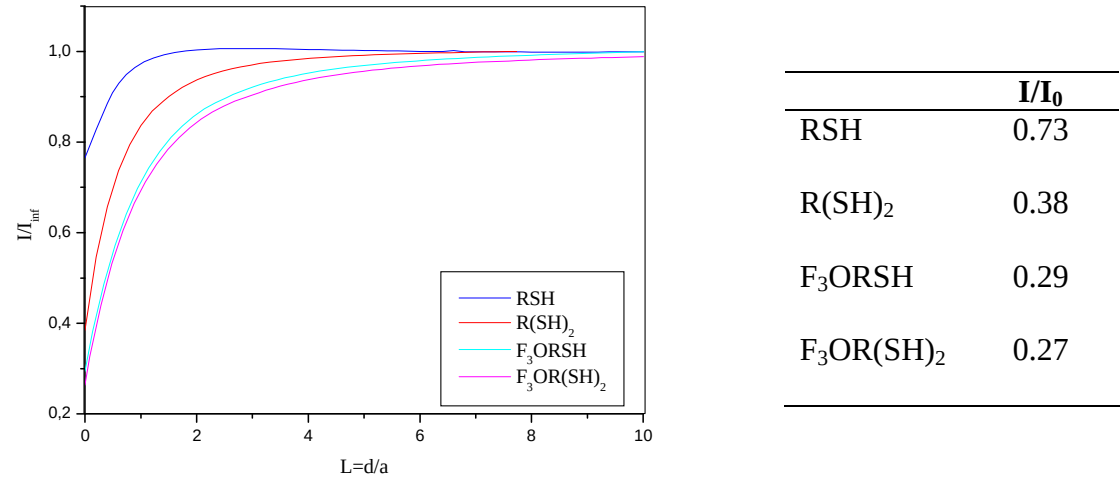


Figure 4.9 et Tableau 4.4 : Courbes d'approche SECM normalisées (Fc-MeOH 1mM KNO_3 0.1M, 10 $\mu\text{m/s}$, E +400 mV/Ag-AgCl) de monocouches de RSH, F_3ORSH , $\text{R}(\text{SH})_2$ et $\text{F}_3\text{OR}(\text{SH})_2$ auto-assemblées sur le cuivre ainsi que leur rapport I/I_0 mesuré à une distance $d=0$

La cartographie électrochimique de la surface nous indique que les monocouches de F_3ORSH et $\text{F}_3\text{OR}(\text{SH})_2$ sont homogènes (Figure 4.10).

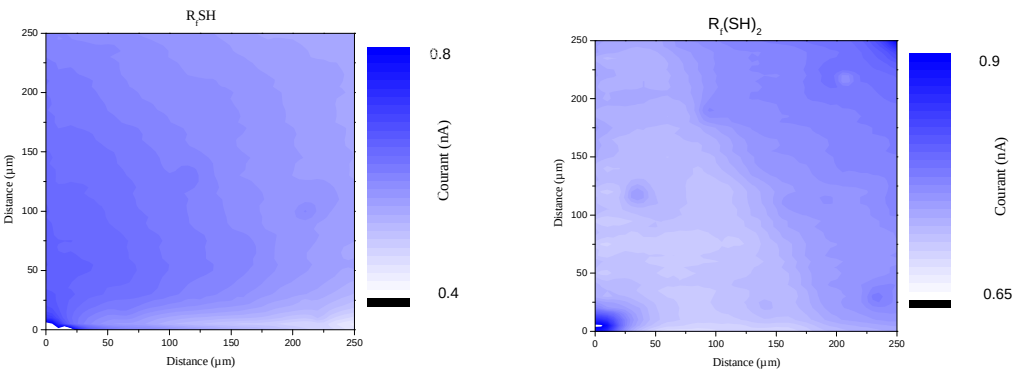


Figure 4.10 : Images SECM (Fc-MeOH 1mM KNO_3 0.1M, 20 $\mu\text{m/s}$, E +400 mV/Ag-AgCl, à une distance constante de 5 μm de la surface de l'échantillon) de monocouches de F_3ORSH et $\text{F}_3\text{OR}(\text{SH})_2$ auto-assemblées sur le cuivre

La topographie de la surface est également analysée par microscopie à force atomique (Figure 4.11). Le greffage de perfluoro-éther alcanethiols et dithiols mène à l'obtention de surfaces homogènes, ne présentant pas d'agglomérats moléculaires. Comme pour les dérivés méthyles, les griffes dues à l'étape de polissage sont observées sur les images AFM.

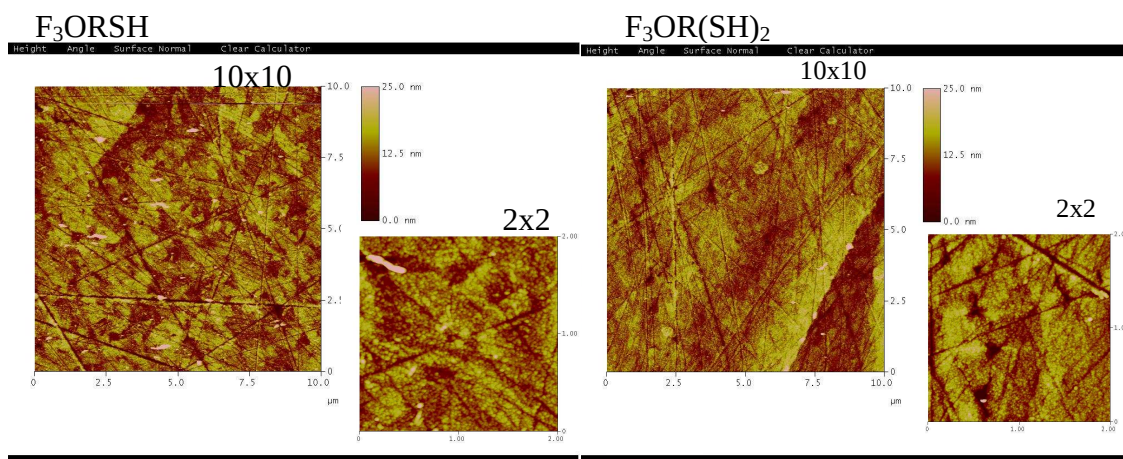


Figure 4.11 : Images topographiques AFM d'un substrat de cuivre nu et modifié par des monocouches auto-assemblées de F_3ORSH et $F_3OR(SH)_2$. Les images reprises en petit à droite correspondent à un plus haut grossissement ($2\ \mu m \times 2\ \mu m$) des figures correspondantes ($10\ \mu m \times 10\ \mu m$)

La rugosité moyenne est relativement similaire pour les monocouches de F_3ORSH et $F_3OR(SH)_2$ et vaut respectivement 3.8 nm et 3.4 nm. Les dérivés méthyles possèdent, quant à eux, une rugosité moyenne légèrement supérieure (de l'ordre de 4.1 nm).

4.3 Etalement d'un film lubrifiant sur le système formé

Le lubrifiant de perfluoro-polyéther est largement employé de par ses propriétés particulières : énergie de surface et pression de vapeur faibles, stabilité chimique et thermique élevées, ainsi qu'une bonne lubrification. Dans cette section, un film lubrifiant de perfluoro-polyéther de type Fomblin® est déposé sur le cuivre nu ou modifié par diverses monocouches (RSH, R(SH)₂, F₃ORSH et F₃OR(SH)₂) (Figure 4.12).

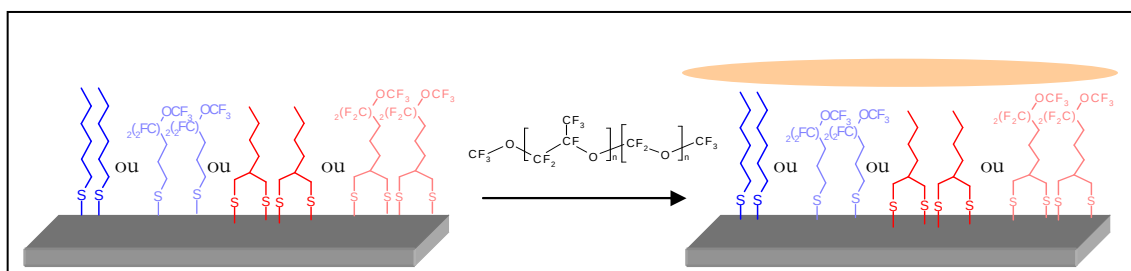


Figure 4.12 : Représentation de la formation d'un film lubrifiant sur un substrat de cuivre modifié par des monocouches auto-assemblées de type perfluoro-éther ou méthyles

Le film lubrifiant est étalé en surface par la méthode de « dip-coating ». L'échantillon de cuivre nu ou fraîchement modifié par les diverses monocouches est immergé dans une solution de Fomblin Y25 (0.2% en poids) dans le Galden SV90. Le substrat, positionné verticalement, est immergé progressivement dans la solution de Fomblin (2mm/s). Il est ensuite maintenu immergé durant 1 minute avant d'être retiré progressivement de la solution (2mm/s). Il est enfin séché à l'air durant quelques minutes.

L'analyse XPS confirme la présence du film lubrifiant en surface. Les spectres généraux comportent uniquement du carbone (C1s), de l'oxygène (O1s) ainsi que du fluor (F1s) (Figure 4.13A). Lorsque le film est étalé sur un cuivre modifié par le RSH, les pics spécifiques au cuivre sont également détectés, mais leur intensité relative est faible (Figure 4.13B).

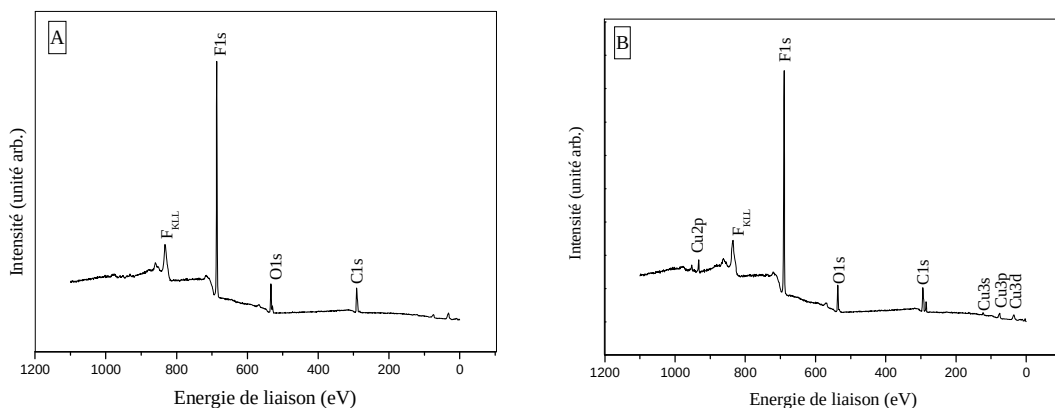


Figure 4.13 : Spectres généraux XPS du film lubrifiant étalé sur un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de $F_3OR(SH)_2$ (A) et de RSH (B)

Une analyse détaillée des niveaux de cœur C1s et O1s confirme la présence du Fomblin en surface avec l'apparition des contributions du perfluoro-éther. La région de cœur de carbone (Figure 4.14) présente les pics propres au lubrifiant à 293.9 eV pour le CF_n-O ($1 < n < 3$) et 291.7 eV pour le CF_3 , mais également les pics propres à la monocouche vers 285.0 eV (C-H), 285.9 eV (C-S et C- CF_2) et 289.7 eV (CF_2-CH).

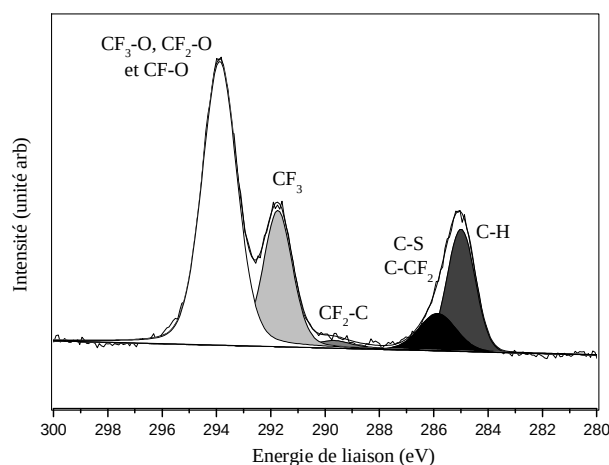


Figure 4.14 : Spectre XPS du niveau de cœur C1s d'un film de Fomblin étalé sur un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de $F_3OR(SH)_2$

L'intensité relative des contributions spécifiques à la monocouche comparativement à celles propres au lubrifiant varie selon le traitement de surface employé. Dans le cas du cuivre nu, l'intensité relative des contributions propres aux contaminations est plus faible, le rapport C^{lub}/C atteint une valeur de 0.84. Dans le cas des substrats modifiés par une monocouche, les signaux de la monocouche sont également atténués par la présence

du film lubrifiant, mais dans une moindre mesure, le rapport C^{lub}/C varie entre 0.65 et 0.74 selon la monocouche envisagée (Tableau 4.5).

	C^{lub}/C	O^{lub}/O
Cuivre nu	0.84	0.81
RSH	0.65	0.80
$R(\text{SH})_2$	0.71	0.93
F_3ORSH	0.74	0.95
$\text{F}_3\text{OR}(\text{SH})_2$	0.74	0.96

Tableau 4.5: Rapports XPS C^{lub}/C et O^{lub}/O d'un film de Fomblin étalé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par une monocouche auto-assemblée de RSH, F_3ORSH , $R(\text{SH})_2$ ou $\text{F}_3\text{OR}(\text{SH})_2$

La présence du film lubrifiant est également confirmée par l'apparition d'un pic à 536.0 eV (O-CF) dans la région de cœur de l'oxygène (Figure 4.15). Une contribution spécifique à des oxydes de cuivre, ainsi qu'à certaines contaminations (C-O, C=O), est également détectée après étalement du film lubrifiant (532.1 eV). Néanmoins, son intensité relative est faible comparativement à la contribution du film lubrifiant. En effet, le rapport O^{lub}/O est de l'ordre de 0.93-0.96 (Tableau 4.5). Le substrat de cuivre modifié par une monocouche de RSH montre un rapport plus faible, ce qui pourrait être dû à une faible épaisseur du film de Fomblin ou à une inhomogénéité en surface de ce dernier.

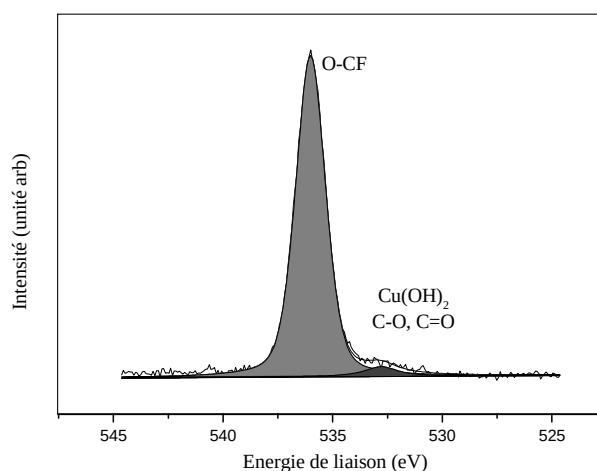


Figure 4.15 : Spectre XPS du niveau de cœur O1s d'un film de Fomblin étalé sur un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de $F_3OR(SH)_2$

Suite à l'étalement d'un film lubrifiant, seul le carbone, l'oxygène et le fluor sont présents sur le spectre général, toutefois, une analyse détaillée des régions de cœur du cuivre (Cu2p) et du soufre (S2p) confirme leur présence (Figure 4.16) en très faible proportion.

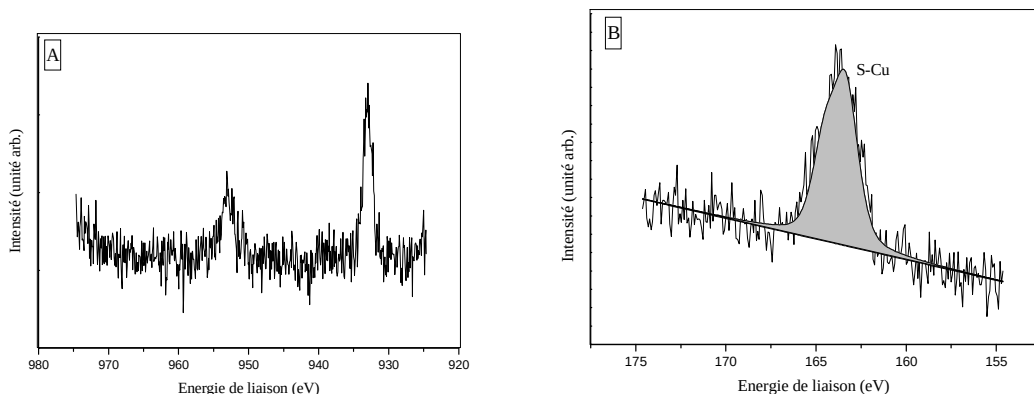


Figure 4.16 : Spectres XPS du niveau de cœur Cu2p (A) et S2p (B) d'un film de Fomblin étalé sur un substrat de cuivre modifié par une monocouche auto-assemblée de $F_3OR(SH)_2$

Les contributions propres à la monocouche et au cuivre sont donc visibles après étalement du film lubrifiant en surface, à ce stade, nous ne pouvons conclure de l'origine de leur détection (film inhomogène ou simplement de faible épaisseur).

L'analyse PM-IRRAS (Figure 4.17) présente l'empreinte caractéristique du Fomblin, avec les bandes caractéristiques des fréquences d'élongation symétrique et asymétrique des groupements CF_2 et CF_3 vers 1274, 1199, 1156 et 985 cm^{-1} . La présence des monocouches est également détectée dans la région 3000-2800 cm^{-1} où les bandes d'élongation symétrique et asymétrique du groupement CH_2 (pour le F_3ORSH et $F_3OR(SH)_2$) et des groupements CH_2 et CH_3 (pour le RSH et $R(SH)_2$) sont présentes.

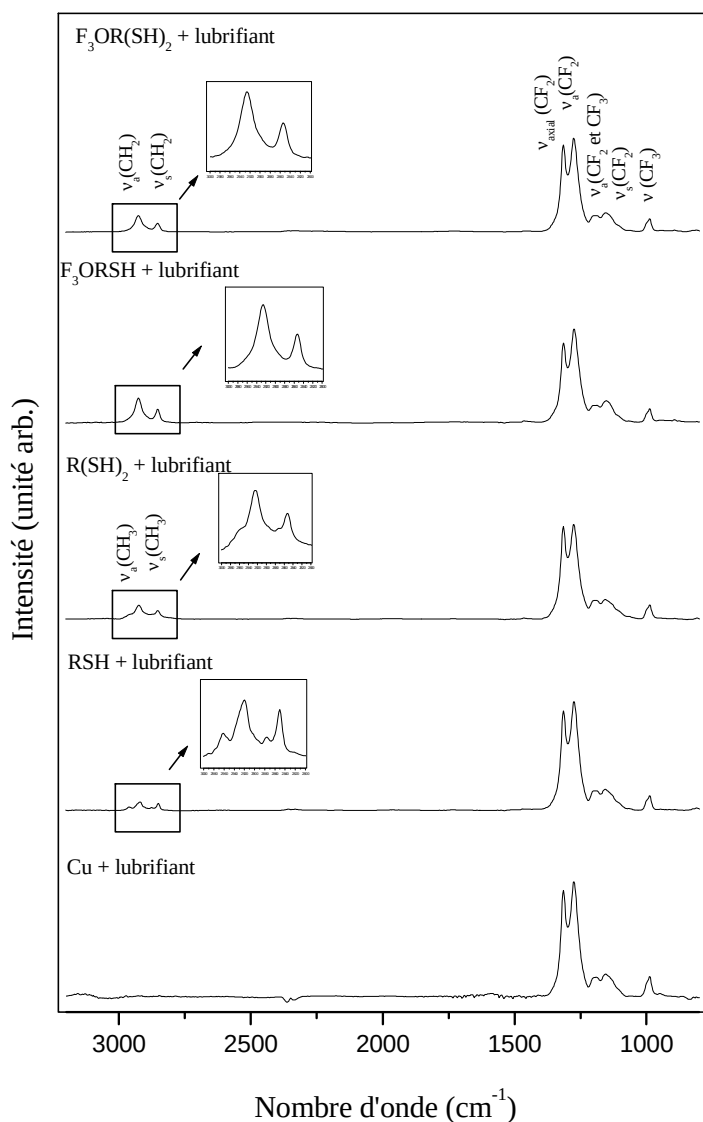


Figure 4.17 : Spectres PM-IRRAS d'un film lubrifiant étalé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par des monocouches auto-assemblées de type perfluorées ou méthyles

Afin de déterminer l'homogénéité du film lubrifiant en surface, une imagerie par microscope optique a été effectuée (Figure 4.18). Il en ressort que le film lubrifiant est homogène et ne présente aucune gouttelette en surface, et ce quel que soit le traitement de surface employé. La détection du métal sous-jacent ou de la SAM semble donc provenir de la faible épaisseur du film de Fomblin et non d'une inhomogénéité de ce dernier.

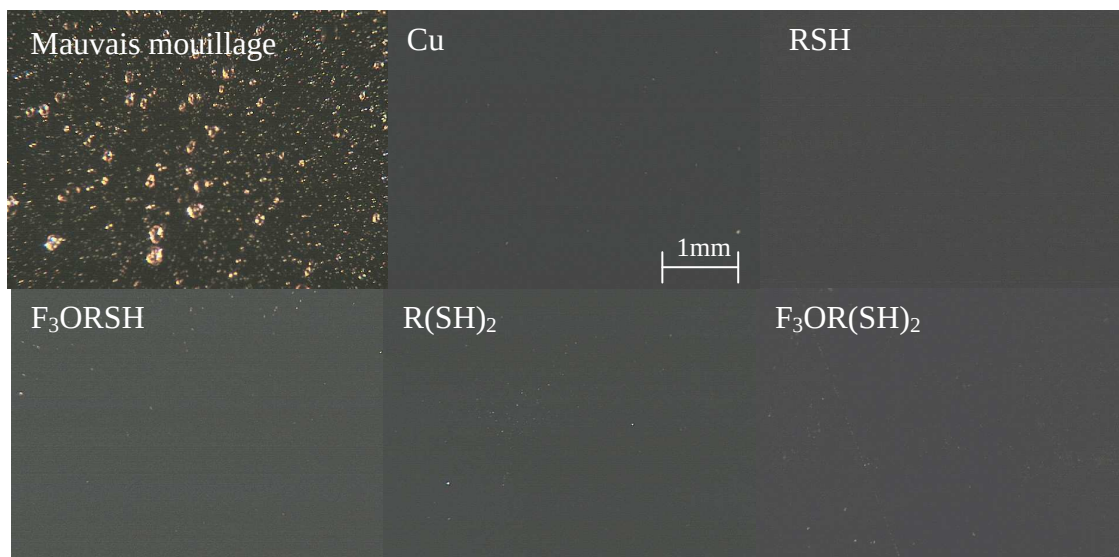


Figure 4.18: Imagerie optique d'un film lubrifiant étalé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, F₃ORSH, R(SH)₂ et F₃OR(SH)₂

La mouillabilité du film résultant est évaluée par mesure d'angles de contact à l'eau (Figure 4.19). Suite à l'étalement du film lubrifiant, l'angle de contact augmente considérablement. On remarque, cependant, une différence de mouillabilité lorsque le lubrifiant est étalé sur le cuivre nu ou modifié par les monocouches mono- et bipodes. Le film lubrifiant étalé sur du cuivre nu atteint un angle de contact de 96°, contre 107° pour les dérivés bipodes (R(SH)₂ et F₃OR(SH)₂) et 113° lorsque le cuivre est modifié par le RSH ou F₃ORSH. Les imageries optiques ont montré une excellente homogénéité pour les diverses bicouches, toutefois, les divergences d'angle de contact entre les bicouches formées par les monocouches mono- ou bipodes semblent indiquer des différences de mouillabilité à l'échelle nanométrique.

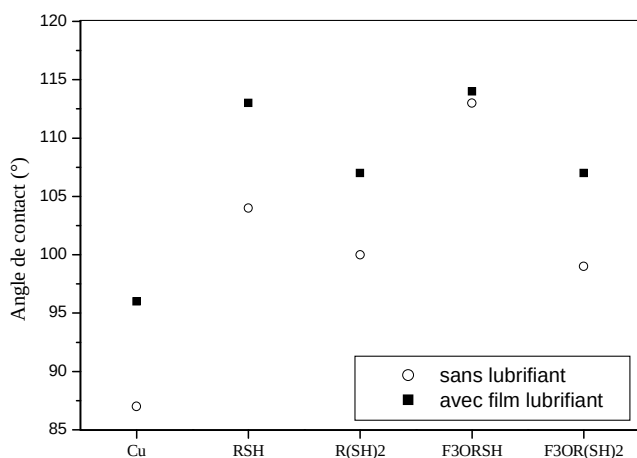


Figure 4.19 : Angle de contact d'un substrat de cuivre nu ou modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, F₃ORSH, R(SH)₂ et F₃OR(SH)₂ avant et après étalement d'un film lubrifiant

Les forces de frottements ont ensuite été déterminées par microscopie AFM en mode microscopie de force de frottement/ microscopie de force latérale. Il en ressort que le coefficient de friction est moindre pour le cuivre comparativement aux diverses bicouches moléculaires. Ceci pourrait s'expliquer par une mobilité plus élevée du film PFPE sur le cuivre nu. La présence d'une monocouche permettrait une meilleure tenue du film lubrifiant en surface et dès lors, atténuerait la mobilité de ce dernier, entraînant une friction plus élevée. La friction augmente de manière plus ou moins prononcée selon la monocouche envisagée : $\text{Cu} < \text{RSH} < \text{CF}_3\text{ORSH} < \text{CF}_3\text{OR}(\text{SH})_2 < \text{R}(\text{SH})_2$.

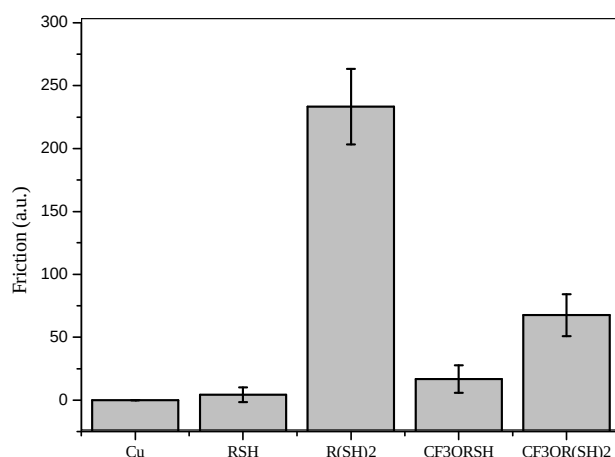


Figure 4.20: Mesure AFM de friction (10nN) d'un film lubrifiant étalé sur un substrat de cuivre nu ou modifié par des monocouches auto-assemblées de RSH, F₃ORSH, R(SH)₂ et F₃OR(SH)₂

Cette évolution s'explique aisément par l'espacement interchaîne, plus ou moins prononcé, au sein des diverses monocouches ($\text{R}(\text{SH})_2 > \text{CF}_3\text{OR}(\text{SH})_2 > \text{CF}_3\text{ORSH} > \text{RSH}$). Un espacement interchaîne important permet de piéger le film lubrifiant et ainsi améliorer sa retenue en surface. Cette faible mobilité se traduit par une friction accrue.

D'autres effets influencent également les propriétés de friction, celles-ci sont atténuées pour des films ordonnés, hydrophobes et possédant une certaine souplesse au sein des chaînes. La friction élevée des dérivés bipodes peut donc également s'expliquer par leur faible organisation et leur hydrophobicité moindre comparativement aux thiols. Le groupement perfluoré apporte, quant à lui, une certaine rigidité à la chaîne ainsi qu'une faible organisation, la friction mesurée pour le CF_3ORSH est donc supérieure à celle du RSH. Cette tendance n'est, par contre, pas observée pour les dérivés bipode où la valeur obtenue pour le $\text{R}(\text{SH})_2$ est nettement supérieure à celle du $\text{CF}_3\text{OR}(\text{SH})_2$. La mobilité du film lubrifiant en surface semble donc primer sur la rigidité de la chaîne.

4.4 Conclusion

La formation de bicouches moléculaires constituées d'une couche adsorbée (SAM) et d'une couche mobile (lubrifiant PFPE) a été élaborée sur un substrat de cuivre.

Dans un premier temps, les monocouches d'alcanethiols et dithiols terminées par une fonction perfluoro-éther ont été étudiées. Ces dernières présentent un taux de recouvrement en surface nettement supérieur à leur homologue méthyle. Elles se sont également révélées être très stable d'un point de vu électrochimique et forment des revêtements isolants et bloquants vis-à-vis du transfert d'électrons et d'ions vers la surface du cuivre. Par contre, la présence d'une fonction perfluoro-éther a engendré la formation de films peu ordonnés, dû à la taille et l'encombrement stérique du perfluoré.

Bien que la fonction perfluoro-éther soit connu pour réagir et capter des molécules d'oxygène, la présence de cette fonction à l'extrémité de la monocouche n'a pas altéré l'état de surface du cuivre sous-jacent et n'a pas provoqué d'oxydation marquée de ce dernier.

Le film lubrifiant PFPE a, dans un second temps, été étalé à la surface de ces auto-assemblages. La bicouche résultante est homogène quel que soit le traitement de surface sous-jacent (SAM méthyle ou perfluoro-éther, mono- ou bipode). Cependant, sa mouillabilité et sa tenue en surface varient fortement selon la monocouche sous-jacente. La présence d'une fonction perfluoro-éther a, dans le cas des dérivés monopode, permis d'accentuée la tenue du film lubrifiant en surface. Par contre, l'effet inverse est observé pour les dérivés dithiol. Il s'est avéré que cette tenue varie selon l'espace interchaîne au sein de la monocouche et est d'autant plus prononcée pour des espacements importants ($R(SH)_2 > CF_3OR(SH)_2 > CF_3ORSH \gg RSH$).

La faible organisation des bipodes (méthyle ou perfluoro-éther), combiné à leur taux de recouvrement élevé, s'avèrent donc très intéressant au niveau de la lubrification de contacts électriques. Ces molécules permettent d'améliorer la stabilité et la tenue à l'interface soufre/cuivre mais également d'accentuer la tenue du film lubrifiant en surface par interdigitation entre la monocouche faiblement ordonnée et le lubrifiant.

Conclusions et perspectives

1. Conclusions

De par sa conductivité thermique et électrique élevée ainsi que son faible coût, le cuivre connaît un engouement dans de nombreux domaines d'applications tels que l'architecture, la construction, les canalisations, les télécommunications et l'électronique. Dans le cadre de cette thèse, notre intérêt s'est porté sur deux technologies de pointe à savoir les circuits imprimés et les connecteurs électriques. Le développement technologique des dernières décennies, associé à une miniaturisation croissante des dispositifs électroniques, ont nécessité la mise au point de traitement de surface de taille nanométrique.

Cette thèse s'inscrit donc dans la thématique des assemblages moléculaires à base de monocouches auto-assemblées d'organothiols mono- et bipodes sur des substrats de cuivre. L'originalité de ce travail consiste à former des monocouches auto-assemblées possédant un bipied d'ancrage (dithiol $R(SH)_2$ ou dithiocarboxylique RS_2H). Selon la nature de ce dernier, la stabilité de la monocouche obtenue peut être régulée afin d'obtenir des revêtements plus stables ou plus facilement éliminables que leur homologue monopied. Un autre aspect intéressant de ce travail consiste à apporter une fonctionnalisation particulière (amine ou perfluoro-éther) à l'extrême surface, permettant ainsi un couplage avec un film polymère ou la formation de bicouches moléculaires.

Afin de comprendre et de maîtriser l'interface soufre-cuivre, la première partie de ce travail a été consacrée à l'auto-assemblage d'alcanethiols mono- et bipodes (dithiol ou dithiocarboxylique) terminés par un méthyle sur un substrat de cuivre polycristallin électroréduit. Le greffage effectif des monocouches de thiols (RSH), dithiols ($R(SH)_2$) et dithiocarboxyliques (RS_2H) a été mis en évidence. La présence d'un bipied d'ancrage n'entrave pas la chimisorption des molécules de $R(SH)_2$ et RS_2H sur le cuivre, les atomes de soufres sont tous adsorbés en surface sous forme d'espèces thiolate. L'encombrement stérique apporté par les dérivés bipodes engendre, cependant, l'obtention de monocouches faiblement ordonnées. La nature du groupement ancreur entraîne également des divergences quant à la stabilité électrochimique des

monocouches obtenues. Les différentes monocouches peuvent être classées de manière croissante comme suit : dithiocarboxylique < thiol < dithiol.

Des mesures de stabilité en solution des auto-assemblages obtenus ont ensuite été réalisées. Il en ressort que les molécules de dithiocarboxylique sont déplacées par celles de thiol, qui à leurs tours sont déplacées par immersion dans une solution de dithiol.

La monocouche de $R(SH)_2$ possède un intérêt en vue d'application à long terme de par son taux de recouvrement en surface et sa stabilité électrochimique élevés comparativement à une monocouche de thiols (RSH). Cependant, elle possède deux lacunes, à savoir une faible organisation du film et la présence d'une couche d'oxyde à l'interface S/Cu. Une étude plus approfondie a permis d'expliquer l'origine de ces phénomènes. La faible organisation de cet auto-assemblage provient de la structure de la molécule, en particulier l'encombrement stérique du bipied, qui provoque un espacement interchaîne significatif ; et non d'un temps de modification inadapté. La couche d'oxyde provient, quant à elle, de la faible cinétique de diffusion du dithiol combinée à sa faible capacité à déplacer les molécules de solvant (éthanol) adsorbées.

La deuxième partie de ce travail a été dédiée à l'élaboration d'un revêtement permettant d'améliorer l'adhésion entre le substrat de cuivre et un polymère (époxy ou polyimide) en vue d'application au niveau des circuits imprimés. Pour ce faire, l'auto-assemblage de molécules bifonctionnelles de type $NH_2-(CH_2)_n-SH$ ou $NH_2-(CH_2)_n-CH-(CH_2SH)_2$ a été réalisé, ces monocouches jouant le rôle de promoteur d'adhésion.

Des études préliminaires ont été effectuées afin de s'assurer qu'aucune adsorption compétitive entre les fonctions amine et thiol ne se produise. Dans cette optique, l'auto-assemblage du tétradécylamine, seul ou en présence d'une solution équimolaire RNH_2/RSH , a été réalisé. La fonction amine est apte à interagir avec un substrat de cuivre mais uniquement par des interactions de type physisorption. Bien que cette interaction soit faible, la stabilité à l'interface semble importante car les molécules de RNH_2 ne sont pas déplacées suite à l'immersion dans une solution de RSH . Néanmoins, le RNH_2 n'est pas apte à entrer en compétition avec des molécules de thiol lors du greffage, la monocouche résultant du mélange équimolaire ne comporte que des espèces thiolate en surface.

L'élaboration de monocouches auto-assemblées d'aminoalcanethiols et dithiols a ensuite été étudiée. Diverses optimisations ont dû être apportées pour palier au caractère oxydable de l'amine et à la formation de multicouches. Des traitements basiques in-situ ou post-modification ont été développés afin d'obtenir un meilleur contrôle de la monocouche. Le traitement in-situ a permis d'atténuer les composantes sulfonates en surface, d'accroître le taux de recouvrement de la monocouche, mais également de convertir l'amine de sa forme protonée (NH_3^+) en forme neutre (NH_2), permettant ainsi la réaction de couplage avec le polymère. Le deuxième procédé (basification après l'auto-assemblage) a permis l'obtention de monocouches de meilleures qualités que par le traitement in-situ (absence de sulfonates, déprotonation complète de l'amine, atténuation de la proportion en carbamate, stabilité électrochimique accentuée,...).

Cette partie s'est clôturée par la déposition d'un film époxy (ou polyimide) sur les échantillons de cuivre modifiés par l'aminoalcanethiol et dithiol. Le dépôt polymère est homogène et ne présente pas de défauts, mis à part pour les échantillons modifiés par une monocouche terminée par une fonction méthyle où le film polymère ne couvre que partiellement l'échantillon. La présence d'une monocouche aminoalcanethiols ou dithiols permet d'accroître l'adhésion entre le cuivre et la résine époxy, son rôle de promoteur d'adhésion s'est donc révélé être efficace. Par contre, l'adhésion d'un film polyimide sur le cuivre s'est avéré être médiocre, et ce quel que soit le traitement de surface employé.

La dernière partie de ce manuscrit s'est intéressée à la formation d'un système de bicouches moléculaires, formé d'une couche fixe (SAMs de type perfluorée) et d'une autre mobile (lubrifiant PFPE), en vue d'améliorer la lubrification au sein des connecteurs électriques. Pour ce faire, une monocouche de perfluoro-éther alcanethiols ($\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$) et dithiols ($\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}-(\text{CH}_2\text{SH})_2$) a été réalisée. Les monocouches résultantes possèdent une organisation moindre due à l'encombrement stérique de la fonction terminale, cependant, celle-ci a permis d'accroître considérablement la capacité isolante et bloquante du film vis-à-vis du transfert ionique et électronique vers le substrat sous-jacent.

Un film lubrifiant a ensuite été déposé sur la monocouche de perfluoro-éther alcanethiols et dithiols. La bicouche moléculaire résultante est homogène, mouille

parfaitement la surface de cuivre. De plus, la présence d'une monocouche semble améliorer la retenue du film lubrifiant en surface en atténuant sa mobilité. Cette retenue en surface est d'autant plus prononcée lorsque l'espace interchaîne au sein de la monocouche est important, ainsi que dans une moindre mesure, par la présence d'une fonction perfluoro-éther.

2. Perspectives

Cette thèse a permis de mettre en évidence la possibilité de créer des monocouches bipodes de bonne qualité sur le cuivre, mais également d'élaborer des films à partir de molécules bifonctionnelles ouvrant la voie à de nombreuses applications futures.

Toutefois, certains points restent à évaluer et/ou approfondir. Il serait intéressant de procéder à des tests de vieillissement afin d'estimer la viabilité de ces auto-assemblages dans le temps et de s'assurer qu'ils ne soient pas endommagés.

Il serait également intéressant de réaliser ces études dans des conditions expérimentales proches de celles employées au niveau industriel (temps, concentration,...). Le domaine de circuits imprimés a recours à des dispositifs dont l'épaisseur n'excède pas les 10 μm , il est dès lors crucial de s'assurer que les monocouches de type aminées permettent d'accroître l'adhésion entre le cuivre et le film époxy dans de telles conditions de mise en oeuvre.

Les monocouches aminées n'ont pas permis d'améliorer l'adhésion entre le cuivre et le polyimide, car elles se désorbent thermiquement durant l'étape de réticulation du polymère. Toutefois, au niveau industriel, la formation de circuit imprimé est réalisée en comprimant à chaud les feuilles de cuivre (nu ou prétraité) et le prepreg (constitué de fibre de verre et du polymère partiellement réticulé). Le polymère étant déjà partiellement réticulé, la température employée lors de l'étape de compression pourrait être moindre et ne pas impliquer de dégradation, ni de désorption des monocouches aminées alcanethiols et dithiols. Ces molécules pourraient, dès lors, jouer leur rôle de promoteur d'adhésion entre le cuivre et le polyimide.

Dans le domaine des connecteurs électriques, une étude plus approfondie de la résistance face au frottement et à l'usure du dispositif serait nécessaire et pourrait mettre en évidence d'éventuels différences en terme de tenue du film lubrifiant selon le revêtement employé.

En parallèle de cette thèse, une nouvelle approche d'auto-assemblage a été développée au sein du laboratoire CES, à savoir l'adsorption sous polarisation. L'auto-assemblage est assisté par application d'un potentiel légèrement cathodique, cette technique a permis de former des monocouches de qualité similaire à la voie passive (employée dans cette thèse) mais avec un gain de temps significatif (10 minutes au lieu de 2 heures). De plus, l'adsorption sous polarisation a permis de moduler la stabilité de la monocouche de dithiocarboxylique, en formant un revêtement plus stable que son homologue obtenu par la voie traditionnelle. Cette nouvelle approche prometteuse ouvre la voie à de nombreuses études futures.

Ces études d'adsorption sous polarisation se sont jusqu'à présent limitées à des molécules monofonctionnelles (alcanethiol mono- ou bipode). Il serait intéressant d'étudier l'auto-assemblage de molécules bifonctionnelles par cette technique afin d'estimer les éventuelles divergences entre les voies passives ou actives; notamment au niveau de l'adsorption compétitive entre les deux fonctions présentes.

Les molécules bipodes (dithiocarboxylique et dithiol) s'étant révélées être un substitut avantageux à l'alcanethiol en terme de revêtement temporaire ou à long terme, tant sur l'or que sur le cuivre, il serait intéressant d'étudier leur greffage sur d'autres type de substrats (argent, nickel, zinc, cobalt,...).

Annexes

Annexe 1 : Synthèses organiques des organothiols, dithiocarboxyliques et dithiols

1. Réactifs et produits utilisés lors de la synthèse
2. Procédure expérimentale générale
3. Techniques d'analyses
4. Description des modes opératoires

Annexe 2 : Préparation des échantillons

1. Substrat
2. Molécules utilisées pour l'auto-assemblage
3. Polymères et lubrifiant employés
4. Solvants, acides et bases
5. Préparation des échantillons

Annexe 3 : Techniques de caractérisation des monocouches

1. Caractérisations spectroscopiques
2. Caractérisations électrochimiques
3. Autres techniques

Annexe 1 : Synthèses organiques des organothiols, dithiocarboxyliques et dithiols

1. Réactifs et produits utilisés lors de la synthèse

L'éthanol absolu ((VWR International, 99,8% AnalaR NORMAPUR pour analyse), le toluène (Chem-Lab, HPLC 99.8%), l'acétone (Aldrich, Chromasolv plus, HPLC +99.9%), le diéthyl éther (Chem-Lab, 99.5+%) et le pentane (Chem-Lab, 97+%) ont été utilisés sans purification ultérieure. Le diméthylformamide (Chem-Lab, HPLC 99.8%) a, par contre, été séché sur un tamis moléculaire (4Å) avant son utilisation et le tétrahydrofurane (Acros, 99+%) a, au préalable, été distillé sur benzophénone.

Les réactifs employés lors des synthèses sont fournis par Sigma Aldrich, Acros Organics ou ABCR et sont employés sans purification supplémentaire.

2. Procédure expérimentale générale

Les réactions sont réalisées dans un ballon bicol rodé muni d'un bouchon en jupe rabattable en caoutchouc (septum) et d'un réfrigérant surmonté d'un robinet à trois voies muni d'un ballon de baudruche rempli d'argon, afin d'être sous une atmosphère inerte. La présence d'un agitateur en Téflon dans le bicol permet une agitation magnétique du système. Les réactifs sont introduits par le septum via des seringues de type hypodermique.

Les réactions impliquant une température spécifique sont effectuées en plongeant le bicol dans un cristallisateur contenant de la glace (pour une réaction à 0°C) ou de l'huile de silicone chauffée à une température spécifique (pour les réactions à reflux).

3. Techniques d'analyses

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre JEOL (JNM EX-400) à des fréquences de 400 MHz pour le proton ^1H , de 376 MHz pour le fluor ^{19}F et de 100.5 MHz pour le

carbone ^{13}C . Toutes les mesures ont été effectuées en solution dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) (singlet, $\delta = 0.0$ ppm) pour la RMN proton et au chloroforme deutéré pour les spectres fluor et carbone (triplet, $\delta = 77.0$ ppm).

Le déplacement chimique est exprimé en ppm sur l'échelle δ et l'intégration sur les spectres proton correspond au nombre de proton spécifique à ce déplacement. La multiplicité des pics est caractérisée par les abréviations suivantes : s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quin = quintuplet, mult = multiplet, m = massif.

4. Description des modes opératoires

4.1 Synthèse du 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol ($F_4\text{RSH}$)

La synthèse du 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol a été effectuée au laboratoire CES par Denis Auguste. Le protocole de synthèse est repris dans la figure A1.1, les modes opératoires sont détaillés dans un travail annexe ^[52]. Les caractéristiques physiques et spectroscopiques du 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol sont également détaillées ci-dessous.

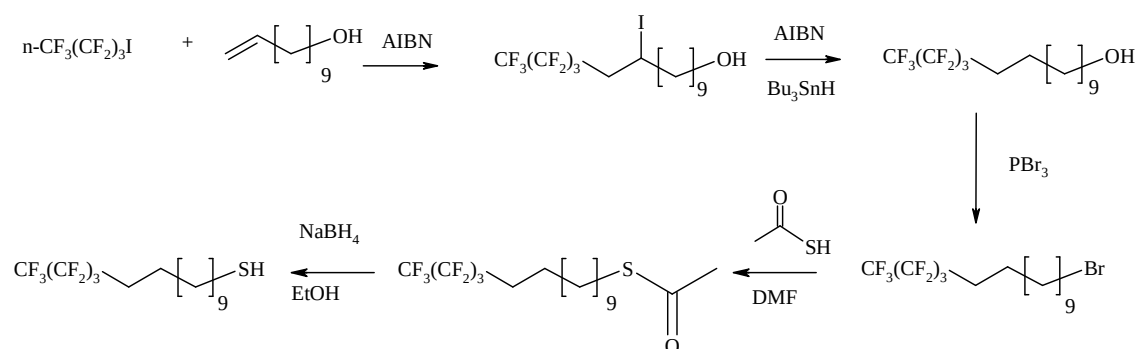


Figure A1.1: Synthèse du 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OSF}_9$
- **P.M. :** 406 g/mole

• **Aspect :** Liquide incolore

• **^1H NMR** (CDCl_3 , 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.27-1.37	m	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
1.58	mult	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
2.01	mult	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
2.50	q	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

• **^{19}F NMR** (CDCl_3 , 376MHz) : -126.5 (CF_2CF_3), -124.9 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$), -115.1 (CF_2CH_2), -81.4 (s, 3F, CF_3)

4.2 Synthèse du 12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécane-1-thiol (F_3ORSH)

La synthèse du 12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécane-1-thiol se déroule en deux étapes (Figure A1.2), à savoir la substitution du 11-bromoundécène par le thioacétate de potassium suivi de l'addition d'un groupement perfluoro-éther au niveau de l'alcène terminal.

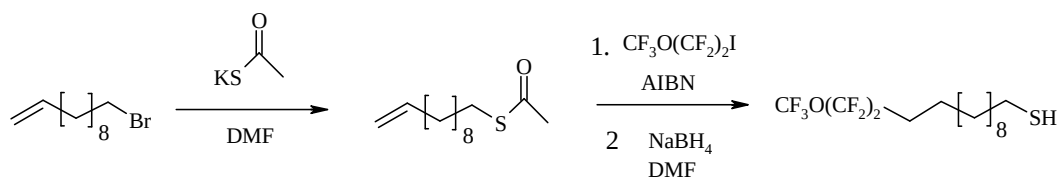


Figure A1.2: Synthèse du 12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécane-1-thiol

4.2.1 Synthèse de l'undécène-1-thioacétate (Figure A1.3)

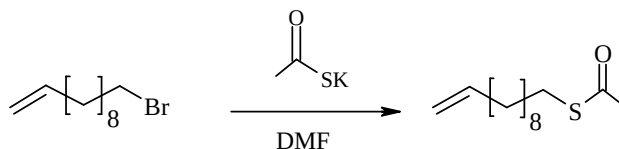


Figure A1.3: Synthèse de l'undécène-1-thioacétate

Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un réfrigérant, sous atmosphère d'argon, est introduit le 11-bromoundécène (4,66 g, 20 mmol). Le thioacétate de potassium (3,42 g, 30 mmol) dissout dans 50 mL de diméthylformamide anhydre est ensuite additionné et le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure à température ambiante. Après ce délai, 60 mL d'eau sont ajoutés dans le bicol. Les phases aqueuses sont extraites au diéthyl éther (3 x 75 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau (5 x 10 mL), séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Les solvants sont évaporés sous pression réduite (25 mmHg). Le produit est recueilli pur (4,20 g , 18,4 mmol). **Rendement : 92%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{13}H_{24}OS$
- **P.M. :** 228 g/mole
- **Aspect :** Huile orange
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.26-1.34	m	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_6CH_2CH_2SCOCH_3$
1.56	mult	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_6CH_2CH_2SCOCH_3$
2.02	q	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_6CH_2CH_2SCOCH_3$
2.31	s	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_6CH_2CH_2SCOCH_3$
2.85	t	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_6CH_2CH_2SCOCH_3$
4.94	mult	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_6CH_2CH_2SCOCH_3$
5.80	mult	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_6CH_2CH_2SCOCH_3$

5.2.2 Synthèse du 12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécane-1-thiol (Figure A1.4) ^[52]

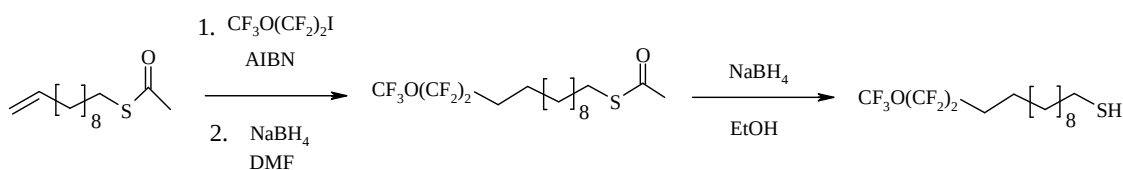


Figure A1.4: Synthèse du 12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécane-1-thiol

Dans un bicol de 50 mL, muni d'un réfrigérant et sous atmosphère d'argon, l'iodure de tétrafluoro-trifluorométhoxy éther (1,70 g, 5,5 mmol), l'undécène-1-thioacétate (1,14 g, 5,0 mmol) et l'azo-bis-iso-butyronitrile (0,03 g, 0,20 mmol) sont introduits. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 90°C durant 3h. Après ce délai, 0,01 g d'azo-bis-iso-butyronitrile (0,07 mmol) est ajouté et le milieu est chauffé 3 heures supplémentaires à 90°C. Le bicol est ensuite ramené à température ambiante puis est placé dans un bain de glace. Le borohydrure de sodium (0,57 g, 15,0 mmol) dissout dans 15 mL de diméthylformamide est additionné à 0°C et le mélange réactionnel est ensuite agité une nuit à température ambiante. Après ce délai, 15 mL d'acide chlorhydrique 1M sont ajoutés dans le bicol et le mélange est agité 30 minutes supplémentaires. Les phases organiques sont extraites au diéther (3 x 50 mL) puis lavées par de l'acide chlorhydrique 1M (3 x 30 mL). Elles sont ensuite séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Les solvants sont évaporés sous pression réduite (25mmHg).

Le brut réactionnel est dilué dans 15 mL d'éthanol absolu puis est additionné à 0°C dans un bicol de 50 mL contenant 0,57 g de borohydrure de sodium (15,0 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. Ensuite, le milieu est acidifié par ajout de 15 mL d'acide chlorhydrique 1M suivi de 30 minutes d'agitation. Les phases organiques sont extraites au diéther (3 x 50 mL) puis lavées par de l'acide chlorhydrique 1M (3 x 30mL). Elles sont ensuite séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Les solvants sont évaporés sous pression réduite (25mmHg). Le produit est purifié par distillation sous vide ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) et s'évapore vers 70°C. Le 12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécane-1-thiol est obtenu pur (0,21 g, 0,6 mmol). **Rendement : 12%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{14}H_{23}OSF_7$
- **P.M. :** 372 g/mole
- **Aspect :** Huile jaune

- ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.27-1.42	m	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
1.54-1.63	mult	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
1.99	mult	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
2.51	q	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

- ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.4MHz) : 20.30, 24.76, 28.45, 29.15, 29.29, 29.43, 29.55, 34.13
- ^{19}F NMR (CDCl_3 , 376MHz) : -118.30 ($\text{CF}_2\text{-CH}_2$), -90.0 ($\text{CF}_2\text{-O}$), -54.99 ($\text{CF}_3\text{-O}$)

4.3 Synthèse du *n*-tétradécanedithiocarboxylique (RS_2H)

La synthèse de *n*-alcanedithiocarboxylique a été mise au point par Colorado et al. ^[16] et consiste à former un organomagnésien, à partir d'un bromoalcane, pour ensuite l'ajouter sur le disulfure de carbone (Figure A1.5). La purification du *n*-alcanedithiocarboxylique selon le protocole établi par Colorado consiste à former un sel de pyridine suivi de nombreuses extractions et lavages. Afin d'alléger le protocole expérimental, certaines modifications ont été apportées à leur procédure d'extraction.

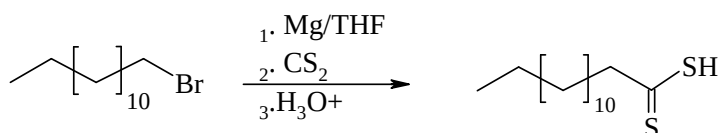


Figure A1.5: Synthèse du *n*-tétradécanedithiocarboxylique

Dans un bicol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, 1,22 g de magnésium (50,0 mmol) dissout dans 2 mL de tétrahydrofurane (dégazé) est introduit. Le mélange est chauffé au décapeur jusqu'à l'obtention d'un reflux, puis 2,70 g de 13-bromotridécane (10,0 mmol) dilué dans 50 mL de tétrahydrofurane sont ajoutés, à une vitesse suffisante pour autoalimenter le reflux. Le bicol est ensuite placé dans un bain d'huile et le mélange réactionnel est chauffé à reflux durant 2 heures. Après ce délai, l'intermédiaire réactionnel est ramené à température ambiante. Un second bicol de 100 mL contenant 1,8 mL de disulfure de carbone (30,0 mmol) est placé dans un bain de

glace. L'organomagnésien extrait du premier bicol est ajouté, via une seringue en verre, sur le disulfure de carbone. Après addition, le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante.

Afin de séparer le dithiocarboxylique des divers sous-produits hydrocarbonés, l'extraction est réalisée dans un premier temps avec le sel de dithiocarboxylate. Après ajout de 15 mL de pentane, la phase aqueuse est extraite à l'hydroxyde de sodium 1M (3 x 100 mL) puis est lavée par du pentane (3 x 100 mL). La phase aqueuse contenant le dithiocarboxylate est acidifiée par ajout d'acide chlorhydrique concentré. L'acide dithiocarboxylique ainsi formé est extrait au diéthyl éther (3 x 100 mL). Les phases organiques sont ensuite rassemblées, lavées par de l'eau (3 x 100 mL), séchées sur sulfate de magnésium puis filtrées. Les solvants sont ensuite évaporés sous pression réduite afin d'obtenir le *n*-tétradécanedithiocarboxylique pur (1,08 g, 4,1 mmol).

Rendement : 41%

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{14}H_{28}S_2$
- **P.M. :** 261 g/mole
- **Aspect :** Huile rouge
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
0.87	t	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH_2CS_2H$
1.20-1.35	m	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH_2CS_2H$
1.81	mult	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH_2CS_2H$
2.97	t	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH_2CS_2H$

- **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 100.4MHz) : 14.23, 22.79, 28.70, 29.32, 29.45, 29.52, 29.73, 30.81, 32.01, 53.74, 239.2

4.4 Synthèse du *n*-décanedithiocarboxylique

Le mode opératoire est similaire à la section 4.3, le 9-bromononane (10,0 mmol) remplace le 13-bromotridécane lors de la formation de l'organomagnésien intermédiaire (Figure A1.6). Le *n*-décanedithiocarboxylique est obtenu pur (1,04g, 5,1 mmol).

Rendement : 51%

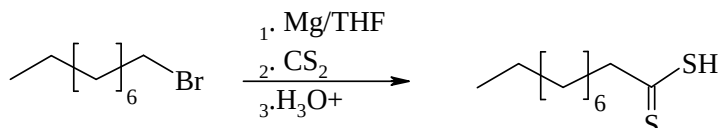


Figure A1.6: Synthèse du *n*-décanedithiocarboxylique

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{10}H_{20}S_2$
- **P.M. :** 204 g/mole
- **Aspect :** Huile rouge
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
0.87	t	$CH_3(CH_2)_6CH_2CH_2CS_2H$
1.26-1.34	m	$CH_3(CH_2)_6CH_2CH_2CS_2H$
1.81	mult	$CH_3(CH_2)_6CH_2CH_2CS_2H$
2.98	t	$CH_3(CH_2)_6CH_2CH_2CS_2H$

- **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 100.4MHz) : 14.23, 22.77, 28.70, 29.34, 29.49, 30.82, 31.94, 53.74, 239.2

4.5 Synthèse de 2-dodécyl-1,3-propanedithio1 ($R(SH)_2$)

Le protocole de synthèse du 2-dodécyl-1,3-propanedithiol est repris dans la figure A1.7, celui-ci a été mis au point par Shon et al. ^[20]. La stratégie de synthèse a cependant été adaptée, en effet, le protocole développé par Shon comporte 5 étapes réactionnelles, contre 4 par notre voie de synthèse. Grâce à la réaction de Mitsunobu, le dérivé

thioacétate est synthétisé directement à partir de l'alcool sans devoir passer par un intermédiaire de type mésilate. Les diverses conditions expérimentales ont également été modifiées afin d'obtenir de meilleurs rendements réactionnels.

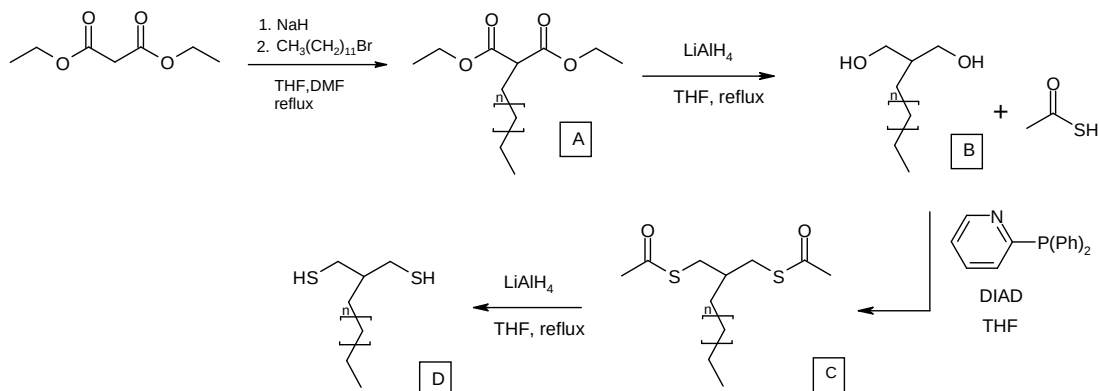


Figure A1.7: Synthèse du 2-dodécyl-1,3-propanedithio1

4.5.1 Synthèse du diéthyl-2-dodécylmalonate (Figure A1.8)

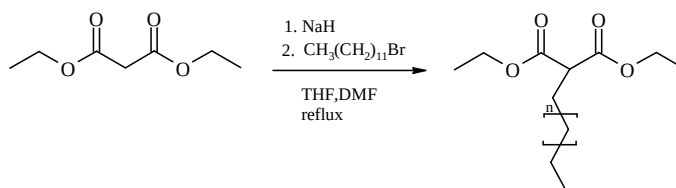


Figure A1.8: Synthèse du diéthyl-2-dodécylmalonate

Dans un bicol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, est introduit 0,76 g d'hydruure de sodium (31,3 mmol, 60% dans de l'huile minérale). Afin de retirer l'huile, 35 mL de pentane sont ajoutés et le mélange est agité 15 minutes. Le mélange huile-pentane est ensuite retiré à l'aide d'une seringue. Le bicol est placé dans un bain de glace puis 50 mL de THF et 16 mL de DMF sont introduits. Le diéthyl malonate (4,6 mL, 30,6 mmol) est additionné lentement à 0°C puis le mélange est agité 30 minutes à température ambiante. Le 12-bromododécane (7,2 mL, 30,0 mmol) est additionné dans le bicol suivi de 3 heures d'agitation à reflux. La phase organique est extraite par 2 x 100 mL de pentane puis 100 mL de pentane-diéthyl éther (1 :1). La phase organique est lavée par 5 x 50 mL d'eau puis est séchée sur MgSO_4 , filtrée et rotavapée. Le produit est purifié par distillation sous vide ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) et s'évapore vers 120°C. **Rendement : 86%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{19}H_{36}O_4$
- **P.M. :** 328 g/mole
- **Aspect :** Huile incolore
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
0.86	t	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH(COOCH_2CH_3)_2$
1.22-1.28	m	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH(COOCH_2CH_3)_2$
1.85	mult	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH(COOCH_2CH_3)_2$
3.29	t	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH(COOCH_2CH_3)_2$
4.17	q	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH(COOCH_2CH_3)_2$

- **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 100.4MHz) : 14.18, 22.77, 27.41, 28.84, 29.30, 29.43, 29.61, 29.69, 29.72, 32.00, 52.18, 61.32, 169.71

4.5.2 Synthèse du 2-dodécyl-1,3-propanedio1 (Figure A1.9)

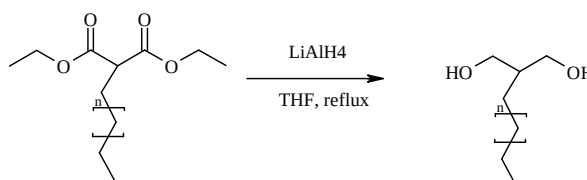


Figure A1.9: Synthèse du 2-dodécyl-1,3-propanedio1

Dans un bicol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, est placé 3,24 g d'hydruure de lithium aluminium (85,1 mmol) dissout dans 50 mL de tétrahydrofurane. Le diéthyl-2-dodécylmalonate (7,03 g, 21 mmol) est ensuite additionné lentement, suivi par une agitation à reflux de la solution durant 2 heures. Une fois le bicol ramené à température ambiante, 400 mL d'acide chlorhydrique 1M sont additionnés très lentement. Le milieu est ensuite agité durant 30 minutes. La phase organique est extraite par 3 x 100 mL de diéthyl éther. La phase organique est lavée par 2 x 100 mL d'acide chlorhydrique 1M suivi de 100 mL de chlorure de sodium saturé. Elle est ensuite séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Les solvants sont évaporés

sous pression réduite pour fournir le 2-dodécyl-1,3-propanediol pur (4,97 g, 20,4 mmol). **Rendement : 97%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{15}H_{32}O_2$
- **P.M. :** 244 g/mole
- **Aspect :** Solide blanc
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
0.87	t	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2OH)_2$
1.24	m	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2OH)_2$
1.77	mult	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2OH)_2$
3.65 et 3.82	d of d	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2OH)_2$

- **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 100.4MHz) : 14.21, 22.78, 27.31, 27.78, 29.44, 29.62, 29.73, 29.97, 32.01, 42.07, 66.89

4.5.3 Synthèse du 2-dodécyl-1,3-propanedithioacétate (Figure A1.10) ^[112-114]

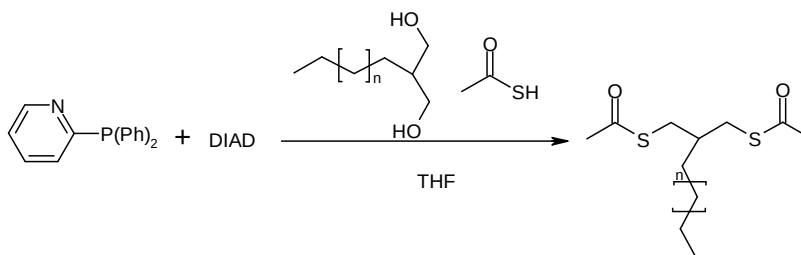


Figure A1.10: Synthèse du 2-dodécyl-1,3-propanedithioacétate

Dans un bicol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, 4,76 g de 2-pyridyl diphenyl phosphine (18,0 mmol) dissout dans 50 mL de THF sont introduits. Le di-isobutyl-azo-dicarboxylate (DIAD, 3,5 mL, 18,0 mmol) est additionné à 0°C puis le mélange réactionnel est agité 1 heure à 0°C. Dans un ballon de 50 mL sont introduits l'acide thioacétique (2,6 mL, 36,0 mmol) et le 2-dodécyl-1,3-propanediol (2,20 g, 9,0 mmol) dissout dans 30 mL de tétrahydrofurane. Ces derniers sont additionnés dans le bicol, la solution est ensuite agitée à 0°C pendant 1h puis à température ambiante durant

21 heures. Après ce délai, le milieu est acidifié par ajout de 50 mL d'acide chlorhydrique 4M suivi d'une agitation durant 1 heure. La phase organique est extraite au pentane (3 x 100 mL). La phase organique est lavée par 2 x 100 mL d'acide chlorhydrique 4M suivi de 100 mL de chlorure de sodium saturé. Elle est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit est purifié par colonne sur silice avec comme éluant un mélange pentane-diéthyl éther (3 :1). **Rendement : 44%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{19}H_{36}O_2S_2$
- **P.M. :** 360 g/mole
- **Aspect :** Huile jaune-orange
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
0.86	t	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SCOCH_3)_2$
1.24	m	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SCOCH_3)_2$
1.80	mult	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SCOCH_3)_2$
2.32	s	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SCOCH_3)_2$
2.87 et 2.98	d of d	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SCOCH_3)_2$

- **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 100.4MHz) : 14.22, 22.78, 26.70, 29.44, 29.58, 29.69, 29.74, 30.76, 32.01, 32.59, 32.94, 38.39, 195.61

4.5.4 Synthèse du 2-dodécyl-1,3-propanedithiol (Figure A1.11)

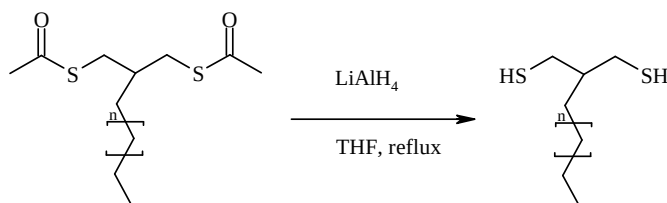


Figure A1.11: Synthèse du 2-dodécyl-1,3-propanedithiol

Dans un bicol de 50 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, est placé 0,152 g d'hydruure de lithium aluminium (4,0 mmol) dissout dans 5 mL de tétrahydrofurane. Le 2-dodécyl-1,3-propanedithioacétate (0,36 g, 1,0 mmol) est ensuite additionné lentement puis le mélange est agité à reflux durant 2 heures. Une fois le bicol ramené à température ambiante, 5 mL d'éthanol absolu sont ajoutés. Après 5 minutes d'agitation, 5 mL d'acide chlorhydrique 1M est additionné très lentement et le mélange est agité durant 30 minutes. La phase organique est extraite au diéthyl éther (3 x 50 mL) puis elles sont rassemblées et lavées par 2 x 50 mL d'acide chlorhydrique 1M suivi de 50 mL de chlorure de sodium saturé. Elles sont ensuite séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Les solvants sont évaporés sous pression réduite pour fournir le 2-dodécyl-1,3-propanedithiol pur (0,27 g, 1,0 mmol). **Rendement : 99%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{15}H_{32}S_2$
- **P.M. :** 248 g/mole
- **Aspect :** Huile jaune
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
0.87	t	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SH)_2$
1.19	t	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SH)_2$
1.22-1.40	m	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SH)_2$
1.67	mult	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SH)_2$
2.59-2.70	mult	$CH_3(CH_2)_{11}CH(CH_2SH)_2$

- **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 100.4MHz) : 14.22, 22.78, 26.84, 26.97, 29.44, 29.73, 31.53, 32.01, 42.07

4.6 Synthèse du 2-aminoundécyl-1,3-propanedithiol ($NH_2-R(SH)_2$)

La démarche expérimentale employée est similaire au protocole établi lors de la synthèse du 2-dodécyl-1,3-propanedithiol (Figure A1.12). Lors de la synthèse de l'alkyldithiol, l'insertion de la chaîne alkyle sur le diéthyl malonate se faisait via

l'addition d'un bromoalcane. Afin de synthétiser l'équivalent avec une fonction aminée terminale, l'addition sur le malonate se fait par un dibromoalcane. Dès lors, la fonction bromée terminale permet au terme des 3 premières étapes, l'insertion de la fonction amine.

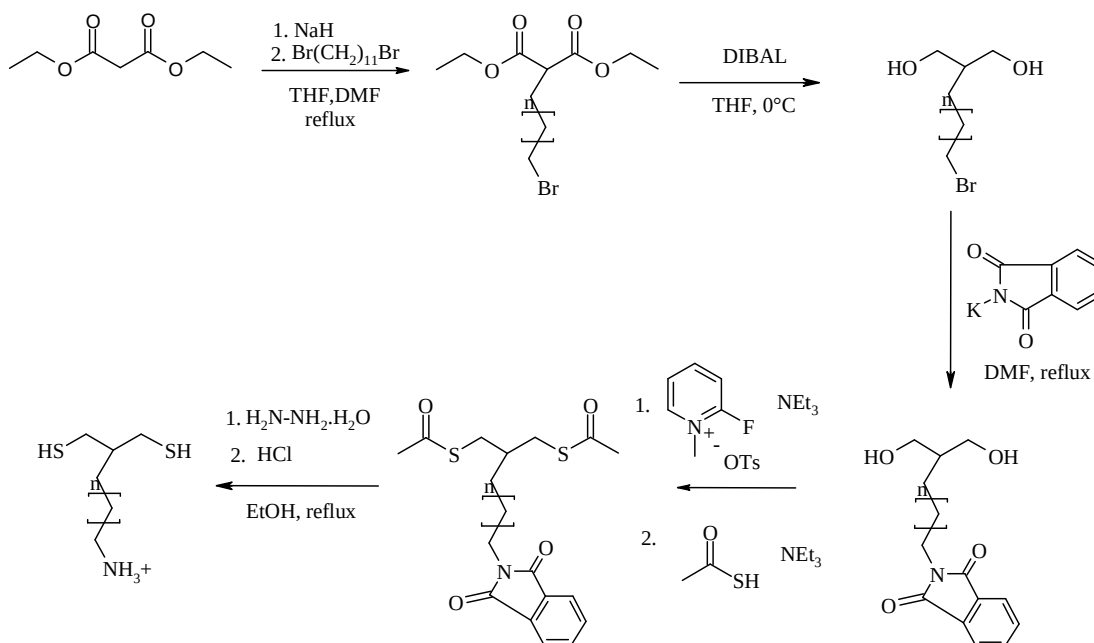


Figure A1.12: Synthèse du 2-aminoundécyl-1,3-propanedithiol

4.6.1 Synthèse du diéthyl 2-bromoundécylmalonate (Figure A1.13)

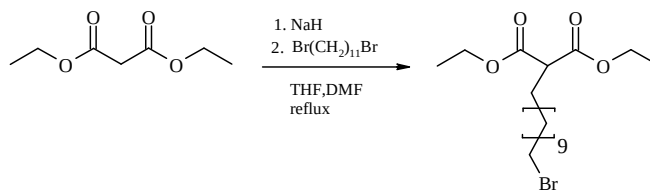


Figure A1.13: Synthèse du diéthyl-2-bromoundécylmalonate

Dans un bicol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, 0,71 g d'hydrure de sodium (29,6 mmol) est introduit, ainsi que 20 mL de pentane. Après une agitation de 15 minutes, le pentane est retiré à l'aide d'une seringue. Le bicol est placé dans un bain de glace et 40 mL de THF et 10 mL de DMF sont additionnés. Le diéthyl malonate (3,2 mL, 20,8 mmol) est ajouté lentement à 0°C. La solution est ensuite agitée 30 minutes à température ambiante. Le 1,12-dibromoundécane (5 mL, 21,8 mmol) est finalement ajouté, puis la solution est chauffée à reflux pendant 3 heures. La phase

organique est extraite par 2 x 50 mL de pentane puis 50 mL de pentane-diéthyl éther (1 :1). La phase organique est lavée par 5 x 50 mL d'eau puis est séchée sur MgSO_4 , filtrée et rotavapée. Le produit est purifié par distillation sous vide ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) et s'évapore vers 120-130°C (6,8 g, 17,0 mmol). **Rendement : 82%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Br}$
- **P.M. :** 393 g/mole
- **Aspect :** Huile incolore
- **^1H NMR** (CDCl_3 , 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.23-1.27	m	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
1.86	mult	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
3.29	t	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
3.40	t	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
4.18	q	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

4.6.2 Synthèse du 2-bromoundécyl-1,3-propanedio1 (Figure A1.14)

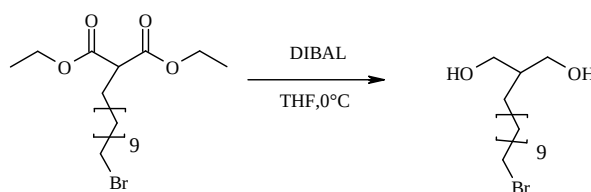


Figure A1.14: Synthèse du 2-bromoundécyl-1,3-propanedio1

Dans un bicol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, sont introduits 70 mL de DIBAL (1M dans THF, 70,0 mmol). Le diéthyl-2-bromoundécylmalonate (5,49 g, 14 mmol) dilué dans 20 mL de tétrahydrofurane est ensuite additionné à 0°C puis le mélange est agité à 0°C pendant 3h. Le milieu réactionnel est acidifié par ajout de 20 mL d'éthanol absolu suivi de 50 mL d'acide chlorhydrique 2M. La phase organique est extraite par 3 x 100 mL de diéthyl éther. La phase organique est lavée par 2 x 100 mL d'acide chlorhydrique 2M puis 100 mL de chlorure de sodium saturé. Elle est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée. Les

solvants sont évaporés sous pression réduite pour obtenir le produit pur (4,33 g, 14 mmol). **Rendement : 100%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{14}H_{29}O_2Br$
- **P.M. :** 309 g/mole
- **Aspect :** Solide blanc-rose
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.21-1.42	m	$BrCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2OH)_2$
1.81	mult	$BrCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2OH)_2$
3.39	t	$BrCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2OH)_2$
3.65 et 3.82	d of d	$BrCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2OH)_2$

4.6.3 Synthèse du 2-phthalimide-undécyl-1,3-propanediol (Figure A1.15)

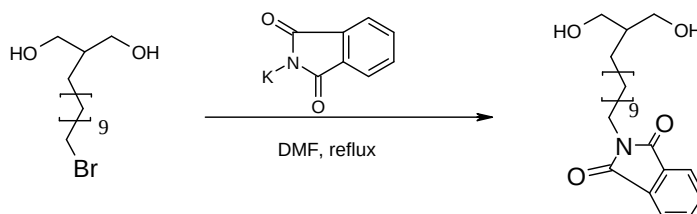


Figure A1.15: Synthèse du 2-phthalimide-undécyl-1,3-propanedio1

Dans un bicol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, 2,64 g de phthalimide de potassium (14,3 mmol) sont introduits. Le 2-bromoundécyl-1,3-propanediol (4,21 g, 13,6 mmol) dissout dans 20 mL de diméthylformamide est ensuite additionné et le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 3h. La phase organique est extraite par 3 x 100 mL de diétyl éther. La phase organique est lavée par 5 x 100 mL d'eau puis est séchée sur $MgSO_4$ et filtrée. Les solvants sont évaporés sous pression réduite pour obtenir le produit pur (3,42 g, 9,1 mmol). **Rendement : 67%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{22}H_{33}O_4N$

- **P.M. :** 376 g/mole
- **Aspect :** Solide jaune-orange
- **^1H NMR** (CDCl_3 , 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.24	m	$\text{Ph}(\text{CO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$
1.64	mult	$\text{Ph}(\text{CO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$
3.65	d of d	$\text{Ph}(\text{CO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$
3.80	d of d	$\text{Ph}(\text{CO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$
7.69 et 7.82	mult	$\text{Ph}(\text{CO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$

4.6.4 Synthèse du 2-phthalimide-undécyl-1,3-propanedithioacetate (Figure A1.16) ^[115]

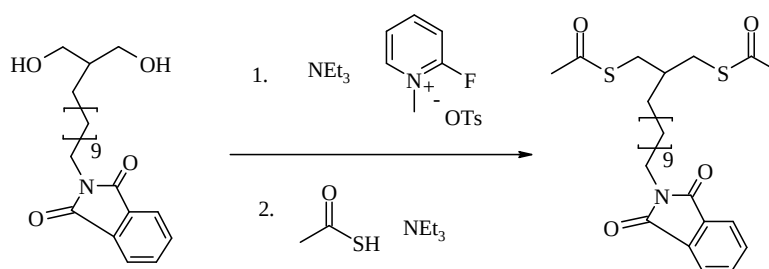


Figure A1.16: Synthèse du 2-phthalimide-undécyl-1,3-propanedithioacétate

Dans un bicol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, 2,66 g de 2-fluoro-1-méthylpyridinium p-toluènesulfate (9,4 mmol) sont introduits. Le diol (1,7 g, 4,5 mmol) et la triéthylamine (1,3 mL, 9,4 mmol) dissout dans un mélange toluène-acétone (20 mL, 1:1) sont ensuite additionnés. Après une heure d'agitation à température ambiante, l'acide thioacétique (0,7 mL, 9,4 mmol), la triéthylamine (1,3 mL, 9,4 mmol) et 4 mL de toluène-acétone (1:1) sont additionnés. Le mélange réactionnel est agité 2h à reflux. Une fois revenue à température ambiante, 50 mL d'eau sont ajoutés et la phase organique est extraite au toluène (3 x 50 mL). La phase organique est lavée par 3 x 50 mL d'eau, séchée sur sulfate de magnésium puis filtrée. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit est purifié par colonne sur silice avec comme éluant du pentane et du diéthyl éther (3:1). **Rendement : 24%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{26}H_{37}O_4NS_2$
- **P.M. :** 492 g/mole
- **Aspect :** Huile rouge-orange
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.23-1.31	m	$Ph(CO)_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SCOCH_3)_2$
1.65	mult	$Ph(CO)_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SCOCH_3)_2$
2.30	s	$Ph(CO)_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SCOCH_3)_2$
2.88 et 2.96	d of d	$Ph(CO)_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SCOCH_3)_2$
3.65	t	$Ph(CO)_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SCOCH_3)_2$
7.69 et 7.82	mult	$Ph(CO)_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SCOCH_3)_2$

4.6.5 Synthèse du 2-aminoundécyl-1,3-propanedithiol (Figure A1.17) ^[116]

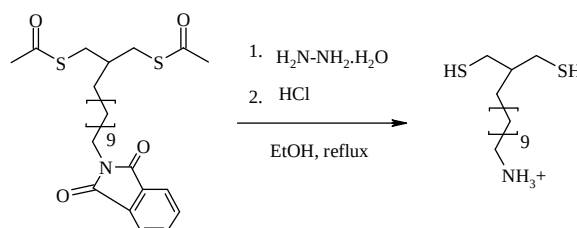


Figure A1.17: Synthèse du 2-aminoundécyl-1,3-propanedithiol

Dans un bicol de 25 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, sont introduits 0,49 g de 2-phthalimide-undécyl-1,3-propanedithioacetate (1,0 mmol) ainsi que 10 mL d'éthanol absolu. L'hydrate d'hydrazine (0,4 mL, 7,0 mmol, 55% en poids) est ajouté et le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant une nuit. Une fois le mélange réactionnel revenu à température ambiante, 3 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés. La solution est ensuite chauffée à reflux 2 heures supplémentaires. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et lavé par de l'éthanol absolu. Les solvants sont évaporés sous pression réduite pour fournir 0,28 g du produit pur (1,0 mmol). **Rendement : 100%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{14}H_{32}NS_2$
- **P.M. :** 278 g/mole
- **Aspect :** Solide orange
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.19	t	$H_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
1.25-1.40	m	$H_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
1.65	mult	$H_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
2.65-2.69	mult	$H_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
2.79	t	$H_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
7.78	s	$H_2NCH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$

4.7 Synthèse du 2-(12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécyl)-1,3-propanedithiol ($F_3OR(SH)_2$)

La synthèse du 2-(12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécyl)-1,3-propanedithiol se base également sur le protocole établi lors de la synthèse du dérivé alcane. La synthèse d'un dérivé du 2-perfluorododécyl-1,3-propanedithiol est décrite dans la littérature ^[117] et consiste à insérer la fonction fluorée dès la première étape via l'addition du bromo-perfluoro-alcane ($CF_3(CF_2)_n(CH_2)_mBr$) sur le diéthyl malonate. Cependant, la présence d'un groupement fluoré modifie fortement les réactions et les modes de purification en chimie organique. Afin d'éviter ces divers désagréments, l'insertion de la fonction fluorée a été réalisée après la formation du dithioacétate (Figure A1.18), Graupe et al. ^[118] ayant montré la faisabilité de l'addition d'un perfluoré sur un alcène-1-thioacétate.

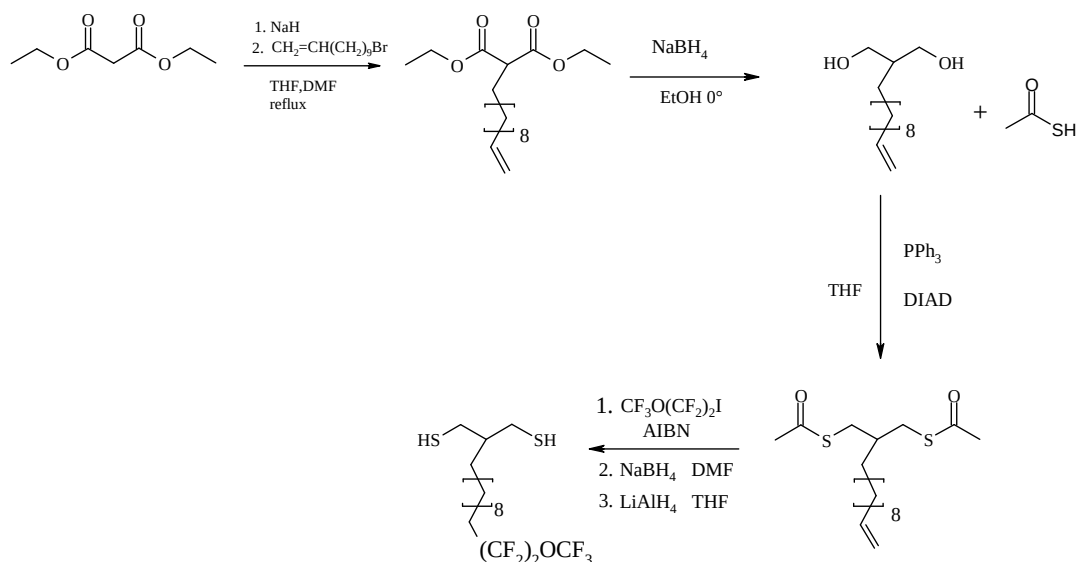


Figure A1.18: Synthèse du 2-(12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécyl)-1,3-propanedithiol

4.7.1 Synthèse du diéthyl 2-undécénylmalonate (Figure A1.19)

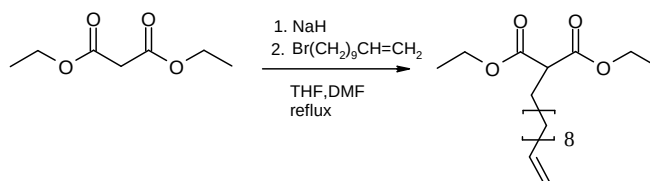


Figure A1.19: Synthèse du diéthyl-2-undécénylmalonate

Dans un bicol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, sont placés 1,42 g de NaH (59,2 mmol) ainsi que 40 mL de pentane. Après 15 minutes d'agitation, le pentane est retiré à l'aide d'une seringue. Le bicol est placé dans un bain de glace et 80 mL de THF et 20 mL de DMF y sont additionnés. Le diéthyl malonate (6,4 mL, 41,6 mmol) est ajouté à 0°C puis la solution est agitée 30 minutes à température ambiante. Après ce délai, le 11-bromoundécène (9,6 mL, 43,6 mmol) est additionné. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux pendant 3h. La phase organique est extraite par 2 x 100 mL de pentane puis 100 mL de pentane-diéthyl éther (1 :1). La phase organique est lavée par 5 x 50 mL d'eau puis est séchée sur MgSO_4 , filtrée et rotavapée. Le produit est purifié par distillation sous vide ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) et s'évapore vers 110-120°C.

Rendement : 81%

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{18}H_{32}O_4$
- **P.M. :** 312 g/mole
- **Aspect :** Huile jaune
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.24-1.34	m	$CH_2=CHCH_2(\text{CH}_2)_7CH_2CH(COOCH_2\text{CH}_3)_2$
1.86	mult	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_7\text{CH}_2CH(COOCH_2CH_3)_2$
2.01	q	$CH_2=CH\text{CH}_2(CH_2)_7CH_2CH(COOCH_2CH_3)_2$
3.30	t	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_7CH_2\text{CH}(COOCH_2CH_3)_2$
4.18	q	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_7CH_2CH(COO\text{CH}_2CH_3)_2$
4.94	mult	$\text{CH}_2=CHCH_2(CH_2)_7CH_2CH(COOCH_2CH_3)_2$
5.80	mult	$CH_2=\text{CH}CH_2(CH_2)_7CH_2CH(COOCH_2CH_3)_2$

4.7.2 Synthèse du 2-undécényl-1,3-propanedio1 (Figure A1.20)

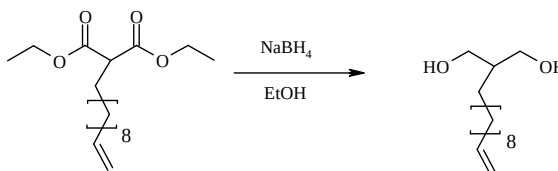


Figure A1.20: Synthèse du 2-undécényl-1,3-propanedio1

Dans un bicol de 250 mL muni d'un réfrigérant, sous atmosphère d'argon, est introduit le borohydrure de sodium (6,33 g, 168,0 mmol). Ensuite, à 0° C, le diéthyl-2-undécénylmalonate (10,5 g, 33,6 mmol) dilué dans 60 mL d'éthanol absolu est additionné lentement. Le mélange est alors agité une nuit à température ambiante. La solution est hydrolysée par ajout de 15 mL d'acide chlorhydrique (10 % wt) puis est agitée pendant 30 minutes. Les phases aqueuses sont extraites au diéthyl éther (3 x 100 mL) Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'acide chlorhydrique 10 % (5 x 50 mL), séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Les solvants sont évaporés sous pression réduite (25 mmHg) pour obtenir le produit pur (7,6 g, 33,3 mmol).

Rendement : 99%

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{14}H_{28}O_2$
- **P.M. :** 228 g/mole
- **Aspect :** Solide blanc
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.21-1.29	m	$CH_2=CHCH_2(\text{CH}_2)_8CH(CH_2OH)_2$
1.76	mult	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_8\text{CH}(\text{CH}_2OH)_2$
2.02	q	$CH_2=CH\text{CH}_2(CH_2)_8CH(CH_2OH)_2$
3.66 et 3.80	d of d	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_8CH(\text{CH}_2OH)_2$
4.94	mult	$\text{CH}_2=CHCH_2(CH_2)_8CH(\text{CH}_2\text{OH})_2$
5.80	mult	$CH_2=\text{CH}CH_2(CH_2)_8CH(CH_2OH)_2$

4.7.3 Synthèse du 2-undécényl-1,3-propanedithioacétate (Figure A1.21)

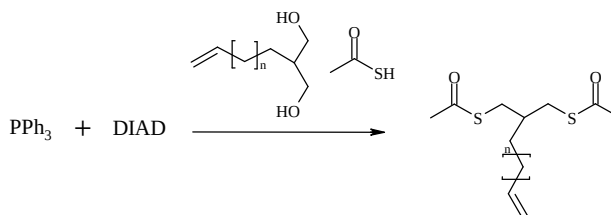


Figure A1.21: Synthèse du 2-undécényl-1,3-propanedithioacétate

Dans un bicol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon d'argon, est placé 4,76 g de triphényl phosphine (18,0 mmol) dissout dans 50 mL de tétrahydrofurane. Le di-isobutyl-azo-dicarboxylate (3,5 mL, 18,0 mmol) est additionné à 0°C et le mélange réactionnel est agité 1 heure à 0°C. L'acide thioacétique (2,6 mL, 36,0 mmol) et le 2-undécényl-1,3-propanediol (2,06 g, 9,0 mmol) dissout dans 30 mL de tétrahydrofurane sont ensuite additionnés. La solution est agitée à 0°C pendant 1h suivi de 21h à température ambiante. Après ce délai, le milieu est acidifié par ajout de 50 mL d'acide chlorhydrique 4M et est agité durant 1 heure. La phase organique est extraite au pentane (3 x 100 mL). La phase organique est lavée par 2 x 100 mL d'acide chlorhydrique 4M suivi de 100 mL de chlorure de sodium saturé. Elle est séchée sur sulfate de magnésium,

filtrée. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit est purifié par colonne sur silice (éluant : pentane-diéthyl éther 3 :1). **Rendement : 48%**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{18}H_{32}O_2S_2$
- **P.M. :** 345 g/mole
- **Aspect :** Huile rouge
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.25-1.35	m	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_8CH(CH_2SCOCH_3)_2$
1.80	mult	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_8CH(CH_2SCOCH_3)_2$
2.02	q	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_8CH(CH_2SCOCH_3)_2$
2.32	s	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_8CH(CH_2SCOCH_3)_2$
2.88 et 2.98	d of d	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_8CH(CH_2SCOCH_3)_2$
4.92	mult	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_8CH(CH_2SCOCH_3)_2$
5.80	mult	$CH_2=CHCH_2(CH_2)_8CH(CH_2SCOCH_3)_2$

4.7.4 Synthèse du 2-(12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécyl)-1,3-propanedithiol (Figure A1.22) ^[118]

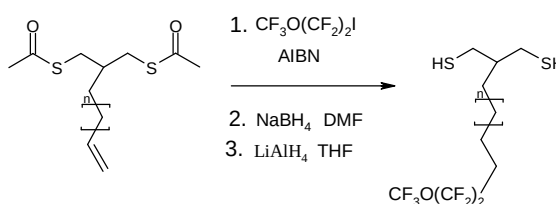


Figure A1.22: Synthèse du 2-(12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécyl)-1,3-propanedithiol

Dans un bicol de 50 mL, muni d'un réfrigérant et sous atmosphère d'argon, est introduit 2.47 g d'iodure de tétrafluoro-trifluorométhoxy éther (8,0 mmol), le 2-undécényl-1,3-propanedithioacétate (1,72 g, 5,0 mmol), ainsi que 0,04 g d'azo-bis-iso-butyronitrile (0,25 mmol). La solution est ensuite chauffée à 65°C pendant 7h. Après ce délai, le mélange réactionnel est ramené à température ambiante, puis le bicol est placé dans un bain de glace. Le borohydrure de sodium (0,57 g, 15,0 mmol) dissout dans 15 mL de

diméthylformamide est ensuite additionné à 0°C. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Après ce délai, 15 mL d'acide chlorhydrique 1M sont ajoutés dans le bicol et le mélange est agité 30 minutes supplémentaires. Les phases organiques sont extraites au diéthyl éther (3 x 50 mL) puis lavées par de l'acide chlorhydrique 1M (3 x 30mL). Elles sont ensuite séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Les solvants sont évaporés sous pression réduite (25mmHg).

Le brut réactionnel est dissout dans 20mL de THF puis est additionné dans un bicol de 50 mL contenant 0,76 g d'hydruure de lithium aluminium (20,0 mmol). Le mélange réactionnel est agité à reflux durant 2 heures. Une fois le bicol ramené à température ambiante, 20 mL d'éthanol absolu sont ajoutés. Après 5 minutes d'agitation, 20 mL d'acide chlorhydrique 1M sont additionnés très lentement et le mélange est agité durant 30 minutes. Les phases organiques sont extraites au diéthyl éther (3 x 50 mL), lavées par de l'acide chlorhydrique 1M (3 x 30 mL), séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Les solvants sont évaporés sous pression réduite (25 mmHg). Le produit est purifié par colonne sur silice (éluant : pentane-diéthyl éther 3 :1) **Rendement : 36 %**

Caractéristiques physiques et spectroscopiques :

- **Formule :** $C_{17}H_{29}O_2S_2F_7$
- **P.M. :** 447 g/mole
- **Aspect :** Huile jaune
- **1H NMR** ($CDCl_3$, 400MHz) :

δ (ppm.)	Multiplicité	Assignement
1.19	t	$CF_3O(CF_2)_2CH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
1.21-1.38	m	$CF_3O(CF_2)_2CH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
1.57	mult	$CF_3O(CF_2)_2CH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
1.65	mult	$CF_3O(CF_2)_2CH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
1.97	mult	$CF_3O(CF_2)_2CH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$
2.65	mult	$CF_3O(CF_2)_2CH_2CH_2(CH_2)_9CH(CH_2SH)_2$

- **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 100.4MHz) : 22.76, 23.90, 26.80, 27.00, 29.13, 29.28, 29.43, 29.60, 29.77, 31.50, 32.19, 42.69
- **^{19}F NMR** ($CDCl_3$, 376MHz) : -118.28 (CF_2-CH_2), -90.04 (CF_2-O), -54.99 (CF_3-O)

Annexe 2: Préparation des échantillons

1. Substrat

Le substrat employé est du cuivre polycristallin commercialisé par Goodfellow (99.99+%, CU000749). Le cuivre est disponible sous forme de feuilles de 1mm d'épaisseur qui sont ensuite coupées afin d'obtenir des échantillons rectangulaires de 15 mm sur 10 mm.

2. Molécules utilisées pour l'auto-assemblage

Les monocouches auto-assemblées sont réalisées à partir des molécules suivantes : le *n*-tétradécanethiol (RSH, Aldrich, 98%), le *n*-tétradécanedithiocarboxylique (RS₂H, synthétisé au laboratoire), le 2-dodécyl-1,3-propanedithiol (R(SH)₂, synthétisé au laboratoire), le 11-perfluorobutyl-undécane-1-thiol (F₄RSH, synthétisé au laboratoire), le *n*-décanedithiocarboxylique (synthétisé au laboratoire), le tétradécylamine (RNH₂, Aldrich, 95%), le 11-aminoundécane-1-thiol (NH₂RSH, Aldrich, 99%), le 2-aminoundécyl-1,3-propanedithiol (NH₂R(SH)₂, synthétisé au laboratoire), le 12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécane-1-thiol (F₃ORSH, synthétisé au laboratoire) et le 2-(12,12,13,13-tétrafluoro-13-trifluorométhoxy-undécyl)-1,3-propanedithiol (F₃OR(SH)₂, synthétisé au laboratoire).

3. Polymères, lubrifiant employés

Les films polymères sont réalisés à partir du diglycidyl éther de bisphénol A (M_n 377, Aldrich) et du propylène glycol bis (aminopropyl éther) (M_n 230, Aldrich) pour la résine époxy et à partir de l'acide polyamique (PI-2545, HD Microsystems) pour le film polyimide. Le film lubrifiant est, quant à lui, formé à partir du Galden SV90 et du Fomblin Y25 (MM: 3200) commercialisés par Solvay Solexis.

4. Solvants, acides et bases

L'éthanol absolu (VWR International, 99,8% AnalaR NORMAPUR pour analyse), l'acétonitrile (lab-scan, HPLC 99.9%), le diméthylformamide (lab-scan, HPLC 99.8%), le dichlorométhane (lab-scan, HPLC 99.8%), l'isopropanol (Aldrich, HPLC 99.5%), le toluène (lab-scan, HPLC 99.8%) et l'isooctane (Aldrich, HPLC 99%) sont employés sans purification ultérieure. Le tétrahydrofurane (Acros 99+%) a, par contre, été distillé avant utilisation.

Divers acides et bases ont également été employés durant la préparation des échantillons, à savoir, l'acide acétique (Aldrich, 99.7%), la triéthylamine (Aldrich, 99%) et l'acide perchlorique (Acros Organics, 70%).

5. Préparation des échantillons

Les substrats de cuivre subissent un prétraitement avant de procéder à la modification par les organothiols mono- ou bipodes. Les substrats sont, dans un premier temps, poli mécaniquement (Phoenix 4000) en utilisant un papier de carbure de silice (P1200) suivi par trois suspensions diamantées de diverses granulométries (9, 3 et 1 μ m). A la suite de ces étapes de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau ultra pure et à l'éthanol absolu, passés au bain de sonication dans l'éthanol absolu puis séchés sous un flux d'azote. La rugosité moyenne des échantillons mesurée avec un profilomètre « DEKTAK 8 » est de l'ordre de 12,5 nm.

Afin d'obtenir une surface exempte de contaminations, les échantillons sont traités par UV-ozone durant 15 minutes puis sont immergés et soumis aux ultrasons dans l'éthanol absolu pendant 15 minutes. Ils sont ensuite copieusement rincés à l'éthanol puis séchés sous un flux d'azote. La dernière étape du prétraitement consiste à réduire électrochimiquement le cuivre. Le substrat est immergé dans une solution dégagée d'acide perchlorique (HClO₄, 0.5 M) et il est soumis à un potentiel de -820 mV/ECS durant 10 minutes.

Une fois ces étapes de prétraitement effectuées, les échantillons sont immergés pour une durée de 2h dans les solutions d'organothiol mono- ou bipodes (10^{-2} M dans l'éthanol absolu). Après ce délai, les substrats modifiés sont copieusement rincés à l'éthanol puis immergés dans un bain d'éthanol placé aux ultrasons et ce, pour une durée de 10 minutes. Cette étape a pour objectif d'éliminer les molécules éventuellement physisorbées. Les échantillons modifiés sont finalement séchés sous un flux d'azote et stockés sous atmosphère inerte jusqu'à leur analyse.

Selon les cas étudiés, certains paramètres tels que le temps de modification, la température, le solvant ou encore le protocole de rinçage, seront modifiés. Les changements sont spécifiés dans la partie expérimentale.

Annexe 3 : Techniques de caractérisation des monocouches

1. Caractérisations spectroscopiques

1.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X permet l'étude de la composition et de l'état électronique de la surface de l'échantillon. Elle se base sur le phénomène de photo-ionisation en analysant l'énergie des photoélectrons émis par la surface suite au bombardement de celle-ci par un flux de rayons X.

Une source d'électrons possédant une énergie de 15 à 20 kV, bombarde une anode en aluminium et provoque ainsi l'émission de rayons X (RX). Ce faisceau de rayons X est envoyé, dans un premier temps, sur un monochromateur afin d'améliorer la résolution et d'utiliser uniquement l'énergie associée à la raie K_α de l'aluminium (1486,6 eV). Après être passé au monochromateur, ce rayonnement atteint l'échantillon. Lorsqu'un atome absorbe un photon, il reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initial (Figure A3.1). L'énergie du rayonnement incident étant élevée, la photo-ionisation se produit sur un électron appartenant à un niveau de cœur de l'atome.

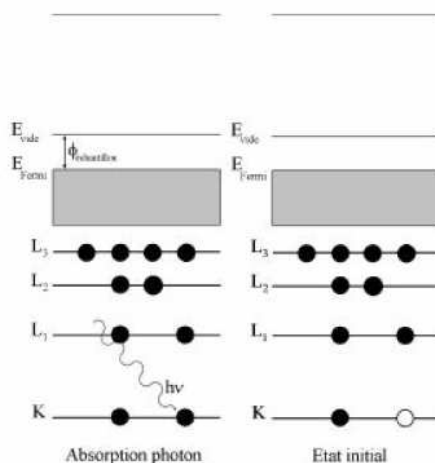


Figure A3.1: Principe de la photoémission

Après l'éjection de l'électron, l'atome se trouve dans un état excité. Afin d'adopter une configuration plus stable, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par un phénomène de fluorescence (Figure A3.2) ou par l'émission d'un électron Auger (Figure A3.3). Dans le cas de la fluorescence, un électron d'un niveau supérieur vient combler la lacune en libérant une certaine quantité d'énergie qui est émise sous forme de rayons X (Figure A3.2).

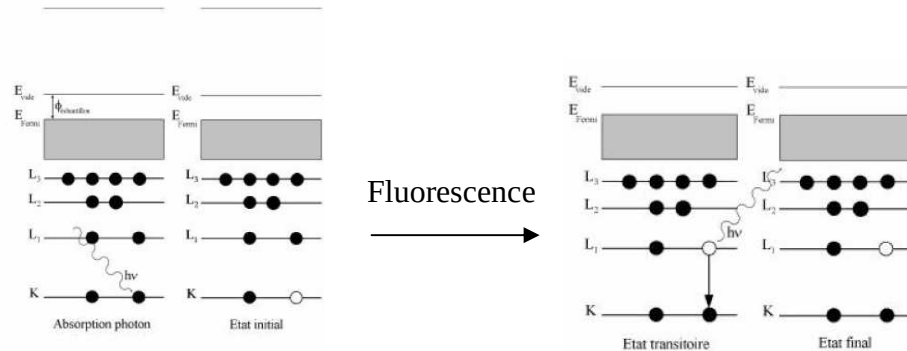


Figure A3.2: Représentation du mode de désexcitation par fluorescence

L'énergie libérée suite à la transition d'un électron d'un niveau supérieur vers l'orbitale d'origine du photoélectron peut également être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique capte l'énergie et se retrouve à son tour éjecté (Figure A3.3). Ce processus de désexcitation à trois niveaux est appelé le phénomène de transition Auger (LMM dans le cas du cuivre). La probabilité d'observer ce phénomène varie avec le nombre atomique et sera majoritaire pour des nombres atomiques faibles.

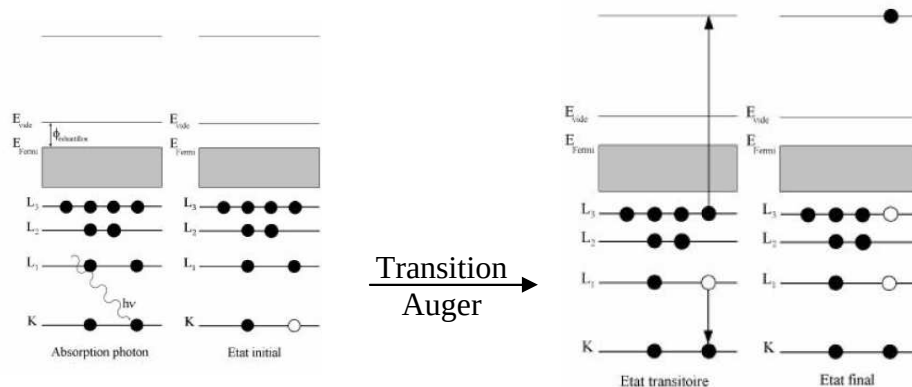


Figure A3.3: Représentation du mode de désexcitation par transition Auger

Les électrons éjectés (de cœur, Auger) se déplacent grâce à une certaine énergie cinétique et se libèrent ainsi de l'atome, puis de la matière. Ces photoélectrons sont ensuite accélérés, focalisés et séparés selon leur énergie cinétique par l'analyseur, avant d'atteindre le détecteur (Figure A3.4).

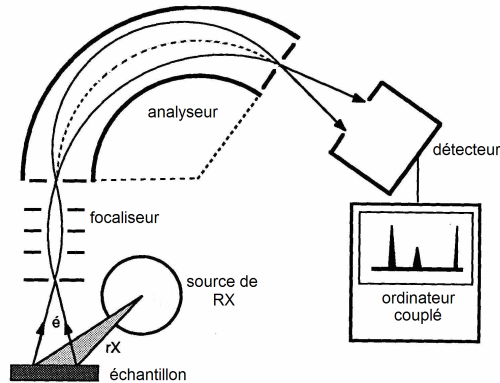


Figure A3.4: Schéma d'un spectrophotomètre

Bien que les rayons X pénètrent profondément la matière, seuls les éléments présents à l'extrême surface (50Å) sont détectés par spectroscopie XPS. Les électrons provenant des couches plus internes ne sont pas détectables car ils subissent des chocs inélastiques dans la matière et perdent, dès lors, une partie de leur énergie. Ils forment le fond continu d'un spectre XPS.

Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ (équation A3.1):

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_l + \emptyset \quad (\text{A3.1})$$

- Où
- $h\nu$: énergie incidente du faisceau de rayon X
 - E_{cin} : énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon
 - E_l : énergie de liaison de l'électron dans l'atome
 - $\emptyset$: travail d'extraction de l'électron du solide

Cette équation permet de déterminer l'énergie de liaison de l'électron (de cœur ou Auger) dans l'atome. L'énergie de liaison étant propre à chaque atome, la nature de l'élément présent à la surface de l'échantillon est ainsi identifiée. La spectroscopie XPS permet également d'identifier l'environnement chimique de l'atome analysé, l'énergie

de liaison étant déplacée vers des nombres plus élevés lorsque l'élément est lié à des atomes électroattracteurs. C'est ce qu'on appelle le déplacement chimique.

La spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X permet également de faire une analyse quantitative des éléments présents à la surface de l'échantillon analysé. En effet, l'intensité du signal obtenu est proportionnelle au nombre d'atomes d'un élément présent par unité de volume (équation A3.2).

$$I = K.n.\sigma.\lambda.A.T = n.S \quad (A3.2)$$

Où K une constante spécifique au spectromètre
n le nombre d'atomes de l'élément par cm³ de l'échantillon
 σ la section efficace de photo-ionisation de l'élément
 λ le libre parcours moyen des photoélectrons
A l'aire de l'échantillon duquel les photoélectrons sont détectés
T fonction de la transmission de l'analyseur
S facteur de sensibilité atomique

Le facteur de sensibilité (S) d'un élément est spécifique au spectromètre et au processus de photo-ionisation d'un élément, sa valeur est donc tabulée. Le rapport entre l'aire du pic (I) et le facteur de sensibilité permet donc de déterminer la concentration relative d'un élément (N) à la surface. En pratique, c'est le rapport atomique entre deux espèces atomiques présentes en surface (A et B) qui est le plus souvent utilisé (équation A3.3) :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{S_A N_A}{S_B N_B} \quad (A3.3)$$

Les spectres sont réalisés sur un spectromètre SSX-100 de Surface Science Instrument. La source de rayons X est une anode en aluminium et les photoélectrons sont détectés par un analyseur de type hémisphérique à un angle de 35° par rapport à la normale à la surface. Les énergies de liaison des pics sont calibrées par rapport à l'énergie de liaison de la raie du carbone C1s aliphatique, fixée conventionnellement à 285.0eV. Les reconstructions mathématiques des pics sont réalisées à l'aide d'un logiciel (winspec) développé au sein du laboratoire ELISE.

1.2 Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS)

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer les liaisons et les groupements chimiques présents en surface mais également d'évaluer l'orientation, la conformation et l'ordre structural d'une monocouche. Cette technique se base sur l'étude de l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules composant le matériau. Cette méthode d'analyse est non destructive, qualitative et dans certains cas quantitative.

Lorsqu'un faisceau infrarouge atteint les molécules présentes sur un substrat, la radiation incidente est absorbée par les molécules qui subissent des changements d'état vibrationnel sous l'effet de ce rayonnement. Ces variations d'état vibrationnel se produisent à des fréquences de vibrations caractéristiques d'un groupement moléculaire.

Le recours à un faisceau incident rasant, incliné de 20° par rapport à la surface, permet d'étudier les molécules présentes en surface d'un échantillon (Figure A3.5). A condition, cependant, que celui-ci soit réfléchissant aux infrarouges. Pratiquement, un interféromètre de Michelson est utilisé et le spectre est obtenu en effectuant une transformée de Fourier de l'interférogramme.

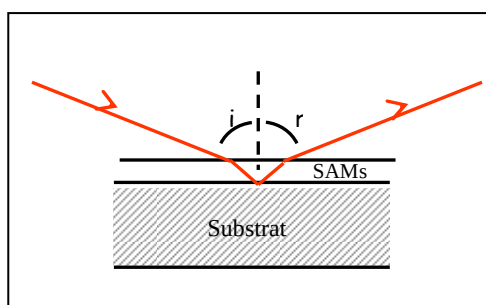


Figure A3.5: Représentation du principe de l'IRRAS

Afin de privilégier les absorptions de surface et d'augmenter la sensibilité et la détection des couches minces, une modulation rapide de la polarisation de l'onde électromagnétique incidente est employée. La polarisation varie alternativement parallèlement (s) et perpendiculairement (p) par rapport à la normale à la surface

(Figure A3.6), à une fréquence de 37 kHz, grâce à un modulateur photoélastique (en ZnSe).

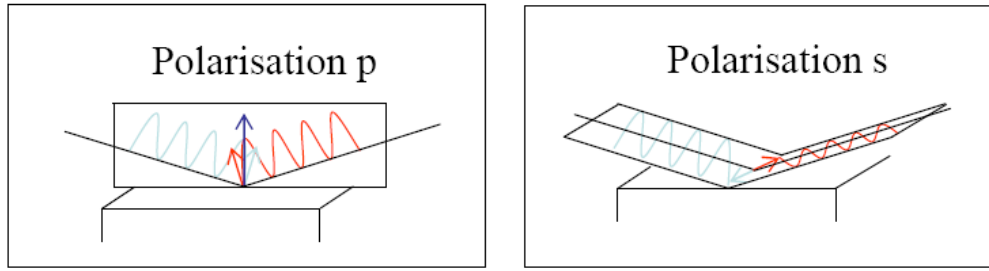


Figure A3.6: Représentation de la polarisation p et s par rapport à la normale à la surface

Lorsque le rayonnement est polarisé p, le signal obtenu apporte une information sur le film, mais aussi l'environnement (CO_2 et H_2O). Tandis que lorsqu'il est polarisé s, le signal obtenu correspond uniquement à l'environnement, puisque la variation du moment dipolaire des molécules du film est nulle (Figure A3.7).

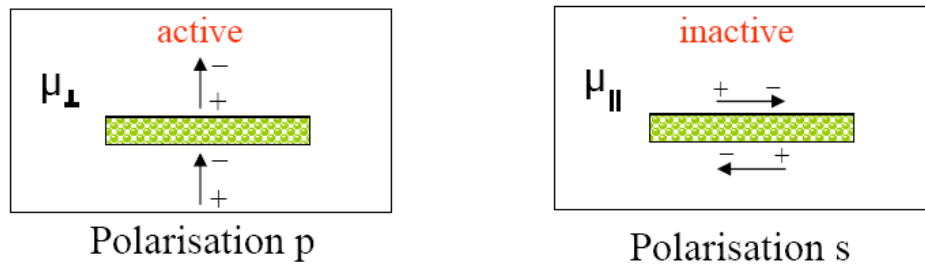


Figure A3.7: Règle de sélection sur les surfaces métalliques

La soustraction de ces signaux permet donc d'obtenir directement le signal propre au film et ce, sans devoir recourir à l'utilisation d'un échantillon de référence. Le filtrage, la démodulation, ainsi que le traitement mathématique de ces signaux permet d'obtenir le signal de réflectivité différentielle normalisée (équation A3.4) :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(R_p - R_s)}{(R_p + R_s)} \quad (\text{A3.4})$$

Le spectromètre utilisé dans le cadre de cette thèse est un appareil de type Equinox 55 PMA37 (Bruker) équipé d'un détecteur MCT (mercure - cadmium - tellure) refroidi à l'azote liquide et d'un modulateur photoélastique en ZnSe. Les mesures sont prises avec le modulateur photoélastique dont le compensateur ("half-wave retardation") est réglé

sur une longueur d'onde de 2600 cm^{-1} . Le faisceau infrarouge atteint la surface avec un angle de 80° par rapport la normale à la surface. Les spectres sont enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} en collectant 512 scans avec une résolution spectrale de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$.

2. Caractérisations électrochimiques

2.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est l'une des méthodes les plus exploitée en électrochimie de par sa relative simplicité et le nombre d'informations clés qu'elle peut fournir. Cette méthode consiste à balayer une fenêtre de potentiel avec une vitesse constante et à mesurer la réponse en courant du système. Ce balayage linéaire s'effectue de manière triangulaire ou cyclique (Figure A3.8).

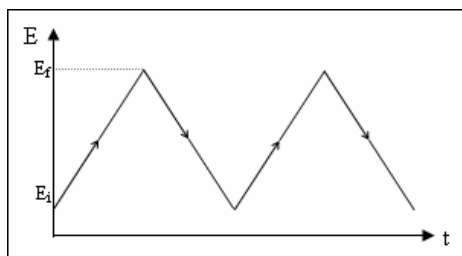


Figure A3.8: Schéma du balayage triangulaire en voltamétrie cyclique

Lors du balayage aller, le potentiel varie linéairement entre le potentiel initial (E_i) et le potentiel final (E_f) et une oxydation progressive des réactifs se produit. Lorsque le potentiel final est atteint, le sens de balayage est inversé et le potentiel varie linéairement jusqu'à sa valeur initiale (balayage retour). Lors du balayage retour, il y a réduction des espèces précédemment oxydées. L'allure type d'un voltamogramme est celle d'un "canard" constitué d'un ou plusieurs pics anodique au balayage aller et d'un ou plusieurs pics cathodique au balayage retour (Figure A3.9).

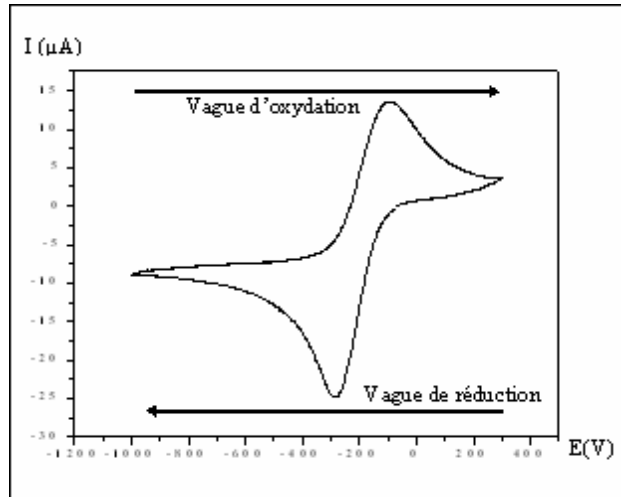


Figure A3.9: Exemple de voltamogramme *cyclique*

La gamme de potentiel choisie comprend généralement les potentiels d'oxydation et de réduction du système étudié. Il est possible d'obtenir de ces voltamogrammes une information sur les mécanismes de réaction prenant place à la surface de l'électrode en fonction des processus d'oxydoréduction et du nombre d'électrons échangés.

La stabilité des monocouches formées sur une surface face à l'exposition à des potentiels élevés peut être établie sur base des voltamogrammes cyclique, ainsi que leur taux de recouvrement, à savoir le pourcentage de surface rendu électrochimiquement inerte par la présence de molécules. Ce taux de recouvrement, ou taux de blocage, est déterminé à partir des aires des pics d'oxydation observées pour un échantillon référence non-modifié et un échantillon modifié par une monocouche. La mesure des aires de ces pics permet d'obtenir des densités de charges, d'où le calcul du taux de blocage (TB) par la relation A3.5:

$$TB = \frac{(Q_{ref} - Q_{éch})}{Q_{ref}} \times 100 \quad (A3.5)$$

où Q_{ref} et $Q_{éch}$ sont respectivement les densités de charges des substrats nu et modifié par une monocouche.

Le montage utilisé est un système à 3 électrodes. Les mesures sont effectuées dans une cellule à spot, dans laquelle l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS ; -0,242 V/ENH) et la contre électrode est une feuille de platine, l'électrode de

travail étant un échantillon de cuivre. Un potentiostat/galvanostat EG&G PAR (model 263A ou 273A) relié à un ordinateur et contrôlé par un logiciel PAR Research Electrochemistry (270/250), applique une variation linéaire de potentiel à l'électrode de travail et mesure pour chaque potentiel la variation de courant. La cellule à spot permet de contrôler la surface analysée, en effet, l'échantillon est fixé par un joint de diamètre fixe (0.28 mm^2).

Les mesures sont effectuées dans une solution d'hydroxyde de sodium 0,1M (NaOH, Acros Organics, 98%). La solution est dégazée durant 10 minutes puis on effectue un balayage triangulaire de potentiel de -1 V à +0,3 V/ECS à une vitesse de 20 mV/s.

2.2 Désorption cathodique

Le principe de la désorption cathodique est similaire à la cyclovoltamétrie et consiste à balayer linéairement une fenêtre de potentiel puis d'inverser le sens de balayage et obtenir ainsi une réponse cyclique. La différence entre ces deux techniques se situe au niveau de la fenêtre de potentiels balayée. La désorption cathodique se limite à un domaine cathodique, typiquement de l'ordre de -0,5 à -1,2 V/Ag-AgCl, voire -1,4 V (selon la fenêtre de stabilité du solvant).

Lors du balayage aller, une réduction de la monocouche se produit entraînant à la désorption réductive des molécules adsorbées, à un potentiel nommé potentiel de désorption. Lorsque le potentiel final est atteint, le sens de balayage est inversé et le potentiel varie linéairement jusqu'à sa valeur initial (balayage retour). Le balayage retour ne présente aucun pic d'oxydation, le potentiel d'oxydation du substrat ou des molécules désorbées étant situé hors de la fenêtre de potentiel balayé. L'allure type d'un voltamogramme est donc constitué d'un ou plusieurs pics cathodiques au balayage aller et d'aucun pic anodique au balayage retour (Figure A3.10).

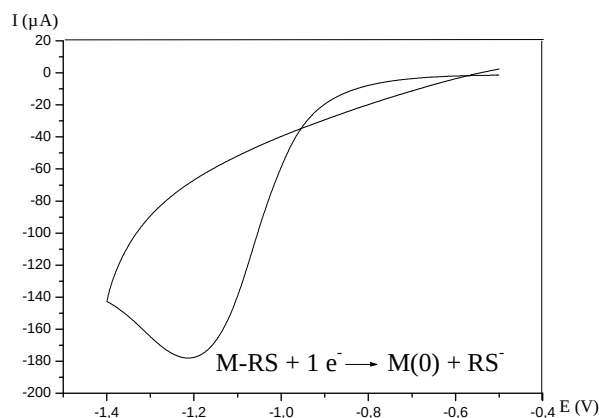


Figure A3.10: Exemple de courbe de désorption

Cette technique permet d'évaluer la stabilité des monocouches formées face à l'exposition à des potentiels cathodiques.

Le montage utilisé est un système à 3 électrodes. Les mesures sont effectuées dans une cellule à spot, dans laquelle l'électrode de référence est une électrode argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl , $-0,199 \text{ V/ENH}$) et la contre électrode est une feuille de platine, l'électrode de travail étant un échantillon de cuivre. Un potentiostat Model 440 (CH Instrument) relié à un ordinateur et contrôlé par un logiciel CH Instrument 900b, applique une variation linéaire de potentiel à l'électrode de travail et mesure pour chaque potentiel la variation de courant. Les mesures sont effectuées dans une solution de lithium perchlorate LiClO_4 $0,1\text{M}$ (Acros Organics) dans l'acétonitrile (Lab-scan, 99.9%). La solution est dégazée durant 10 minutes puis on effectue un balayage triangulaire de potentiel de $-0,5 \text{ V}$ à $-1,4 \text{ V/Ag-AgCl}$ à une vitesse de 50 mV/s .

2.3 Courbes de polarisation

La réaction aux électrodes peut être limitée par deux phénomènes: la limitation de transfert de matière et la limitation du transfert de charges dans la solution. Lorsque la cinétique de la réaction est contrôlée uniquement par le transfert électronique et non par le transfert de matière, on peut établir la relation de Butler-Volmer. Cette équation (équation A3.6) établit une relation entre la densité de courant (i) et la surtension (η).

$$i = i_a + i_c = i_0 e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - i_0 e^{\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \quad (\text{A3.6})$$

Où i_a densité de courant anodique (A/cm²)
 i_c densité de courant cathodique (A/cm²)
 i_0 densité de courant d'échange (A/cm²)
 α coefficient de transfert de charge
 η surtension, égale à la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel réversible
 n nombre d'électrons échangés
 F faraday (96485 C/mole)
 R constante des gaz parfaits
 T température (K)

L'équation de Butler-Volmer peut aussi s'écrire sous la forme plus usuelle, en utilisant les coefficients de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) (Equation A3.7):

$$i = i_a + i_c = i_0 \cdot e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - i_0 \cdot e^{\frac{-\eta}{\beta_c}} \quad (\text{A3.7})$$

Si on considère que la surtension est élevée et qu'on néglige la réaction cathodique, l'équation de Butler-Volmer peut se réarranger et on obtient l'équation de la droite de Tafel anodique (Equation A3.8). Et inversement, si on considère que la surtension est élevée et qu'on néglige la réaction anodique, l'équation de Butler-Volmer se réarrange et on obtient l'équation de la droite de Tafel cathodique (Equation A3.9).

$$\eta = a_a + b_a \cdot \log i \quad (\text{A3.8})$$

$$\eta = a_c - b_c \cdot \log |i| \quad (\text{A3.9})$$

La représentation logarithmique de la densité de courant en fonction de la surtension de ces deux droites, nous permet de déterminer le potentiel réversible (E_{rev}). Il correspond à l'intersection de ces deux droites et il est caractéristique du potentiel atteint spontanément lorsque l'électrode n'est soumise à aucun potentiel extérieur (Figure A3.11).

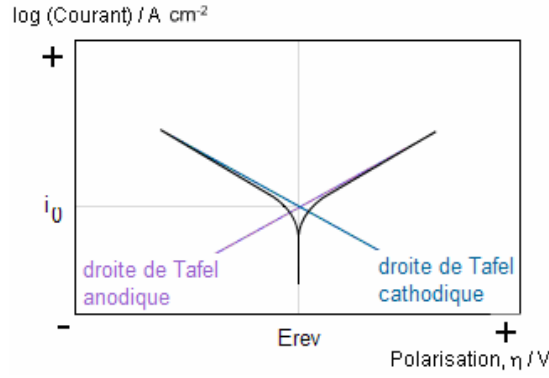


Figure A3.11: Représentation logarithmique de la densité de courant en fonction de la surtension

Lorsque deux systèmes rédox sont présents dans le milieu, la situation est différente et le terme électrode mixte est employé. Un métal, en contact avec un électrolyte contenant un agent plus oxydant, subit une réaction d'oxydation par l'agent oxydant. Il se produit donc deux réactions différentes dans le milieu et l'électrode est polarisée (Equations A3.10 et 3.11).



Chaque système aura son propre potentiel d'électrode et sa propre densité de courant, toutefois les deux systèmes vont adopter un potentiel intermédiaire, nommé potentiel de corrosion. Au voisinage du potentiel de corrosion, les densités de courant $i_{c,M}$ et $i_{a,X}$ sont négligeables, la densité de courant est donc exprimée par la relation suivante (équation A3.12) :

$$i = i_{a,M} + i_{c,X} = i_{corr} e^{\frac{\zeta}{\beta_{a,M}}} - i_{corr} e^{\frac{-\zeta}{\beta_{c,X}}} \quad (\text{A3.12})$$

Où ζ correspond à la différence de potentiel entre le potentiel appliqué et le potentiel de corrosion

Le premier terme de cette équation représente la densité de courant de la réaction d'oxydation du métal, le second, la réaction de réduction de l'agent oxydant. Comme précédemment, cette équation peut se simplifier pour donner l'équation des droites de Tafel dans le cas d'une électrode mixte.

L'intersection des droites de Tafel donne un potentiel de corrosion mixte E_{corr} , il correspond au potentiel atteint spontanément par l'électrode si celle-ci subit une corrosion en l'absence de tout courant extérieur. Le potentiel de corrosion se situe entre les potentiels réversibles des deux réactions mises en jeu dans ce système. Le point d'intersection des droites de Tafel permet aussi de déterminer la densité de courant de corrosion (i_{corr}) (Figure A3.12).

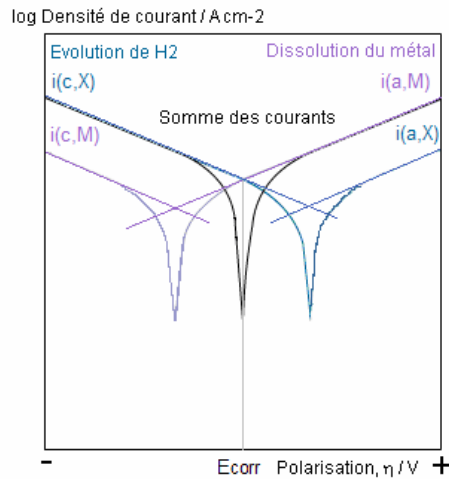


Figure A3.12: Représentation logarithmique de la densité de courant en fonction de la surtension pour une électrode mixte

La représentation du logarithme de la densité de courant en fonction de la polarisation (diagramme d'Evans) est intéressante du point de vue de l'analyse de la protection que peut apporter une monocouche sur une surface. Ainsi, une inhibition de la réaction anodique sera observée lorsque le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus élevées; un déplacement en sens inverse traduisant une inhibition de la réaction cathodique. Si une inhibition des deux réactions a lieu simultanément, le potentiel de corrosion ne changera pas ou changera très peu de valeur. Seul le courant de corrosion diminuera en intensité (Figure A3.13).

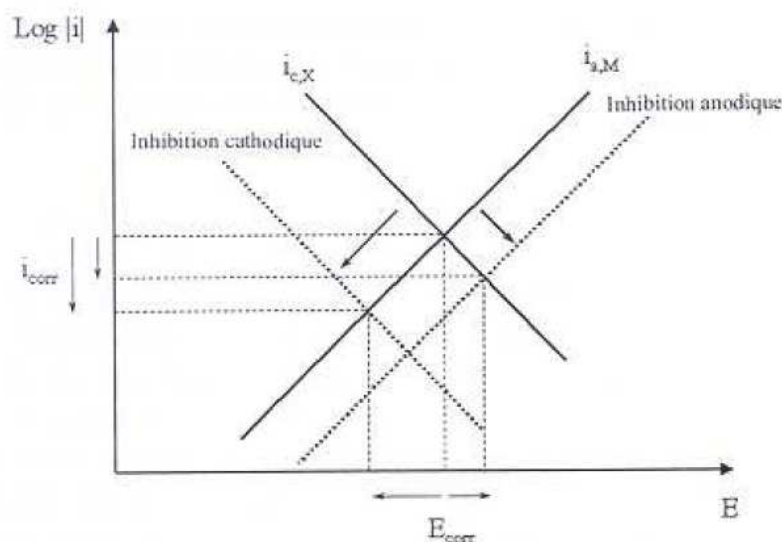


Figure A3.13: Déplacement des branches anodique et cathodique en fonction du type d'inhibition

A l'instar de la voltamétrie cyclique et de la désorption cathodique, le balayage de potentiel est effectué linéairement sans balayage retour. L'appareillage est similaire à la voltamétrie cyclique, les mesures sont effectuées dans une solution de chlorure de sodium NaCl 0,5M (Acros Organics, 99.5%). Avant toute mesure de courbe de polarisation, la solution est dégazée durant 10 minutes. Le potentiel à l'électrode de travail est ensuite balayé de -1 à +1 V/ECS à raison de 5 mV/s.

2.4 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Les techniques électrochimiques dites « classiques » présentées jusqu'à présent impliquent toutes une variation contrôlée de potentiel ou de courant imposé à une électrode métallique de taille millimétrique, leur domaine d'application est dès lors limité. De plus, le système électrochimique classique formé de 3 électrodes est limité à l'étude de substrat métallique et ne permet pas d'analyser un substrat isolant.

Le développement des microscopies à sonde local (STM,...) couplé avec la mise au point d'électrodes de taille micrométrique ou ultramicroélectrodes (UMEs), ont permis la création du microscope électrochimique à balayage (SECM) par le professeur Bard. Le SECM est une microscopie à sonde locale, se basant sur le déplacement d'une microélectrode (sonde) au voisinage d'une interface.

Le SECM est constitué d'un système à 4 électrodes : une électrode de référence (calomel ou Ag-AgCl), une contre électrode (fil de platine) et de deux électrodes de travail (l'UME servant de sonde et le substrat à analyser) (Figure A3.14). La présence de deux électrodes de travail permet l'étude de substrat conducteur mais aussi isolant, ce qui était impossible en électrochimie classique. De plus, l'emploi d'ultramicroélectrodes ampérométriques à disque permet des mesures électrochimiques dans des petits volumes, des études *in vivo*, l'accès à des zones très localisées, ...

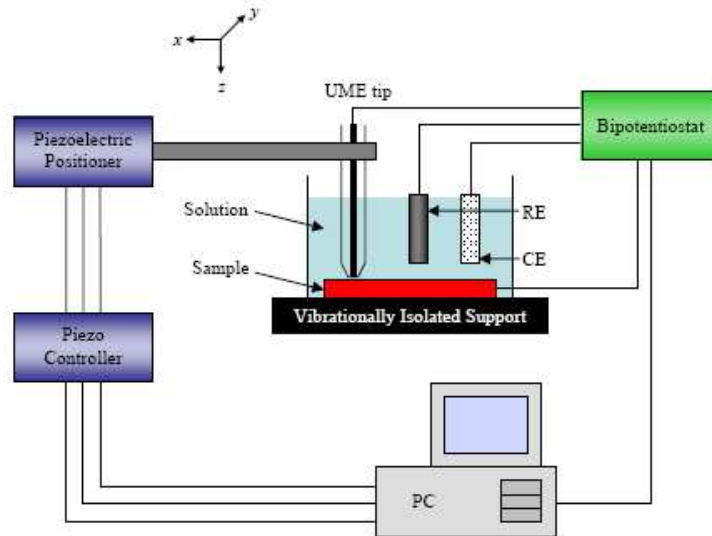


Figure A3.14: Schéma du dispositif expérimental du SECM

Le principe de la microscopie électrochimique consiste à appliquer un certain potentiel à l'ultramicroélectrode (électrode de travail) et de mesurer le courant résultant. Les électrodes sont immergées dans une solution contenant un couple rédox (à l'état oxydé ou réduit) aussi nommé médiateur. Le potentiel appliqué à l'ultramicroélectrode est propre au médiateur utilisé et sa valeur est choisie afin d'oxyder ce dernier de sa forme réduite (R) en sa forme oxydé (O).

Lorsque l'UME est éloignée du substrat, le système atteint un régime stationnaire (Figure 3.15 A). La vitesse de transport de masse (par diffusion) de l'espèce R depuis le *bulk* jusqu'à la surface de l'électrode limite la réaction à l'électrode. Le courant atteint donc une valeur stationnaire (ou limite) qui s'exprime selon l'équation A3.13:

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \quad (\text{A3.13})$$

Où : - n représente le nombre d'électrons échangés lors de la réaction rédox

- F représente la constante de Faraday (9.648531 104 Coulombs)
- D représente le coefficient de diffusion des espèces réduites
- C représente la concentration de l'espèce rédox présente en solution
- a représente le rayon de l'ultramicroélectrode

L'ultramicroélectrode est ensuite progressivement approchée de la surface à analyser via un mécanisme de positionnement. La présence du substrat perturbe la réponse électrochimique à l'ultramicroélectrode, ce qui nous fournit des informations sur la nature et les propriétés du substrat. Selon la nature du substrat deux cas de figures ont lieu (Figure 3.15 B et C).

Si la microélectrode est proche d'un substrat conducteur (Figure 3.15 B), la forme O du médiateur générée précédemment va diffuser jusqu'au substrat, où elle est réduite grâce à un transfert de charge via le substrat. Ce qui a pour conséquence d'augmenter le flux de l'espèce R vers la sonde et d'augmenter la valeur du courant mesuré : $i > i_{T,\infty}$. On parle alors de mode feedback positif.

Si la microélectrode est proche d'un substrat isolant (Figure 3.15 C), la forme O du médiateur ne peut subir de transfert de charge via le substrat. De plus, le substrat bloque la diffusion latérale de l'espèce R , ce qui provoque une diminution du courant mesuré : $i < i_{T,\infty}$. Il s'agit du mode feedback négatif.

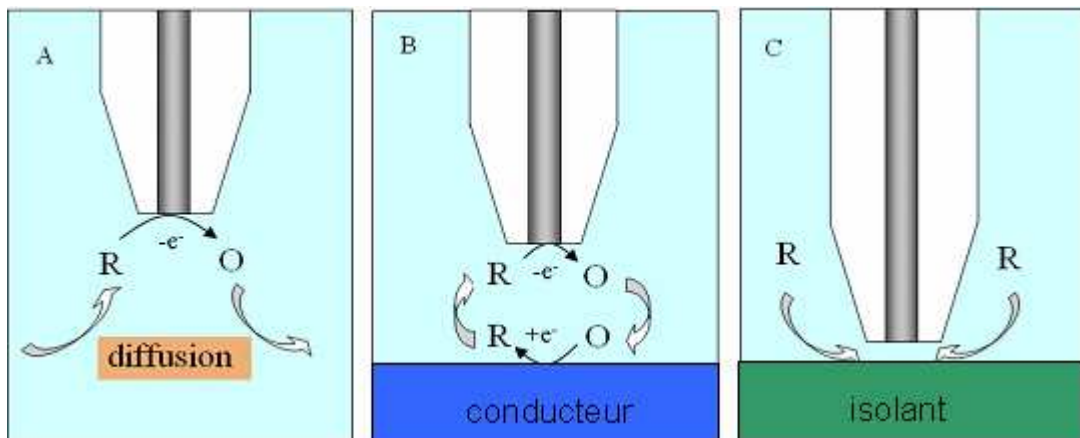


Figure A3.15: Principe du mode feedback en SECM (A) loin du substrat ; (B) mode feedback positif ; (C) mode feedback négatif

Les courbes d'approche montrent l'évolution du courant à l'UME lorsqu'elle approche la surface à analyser. Le courant est normalisé par rapport au courant limite et la distance sonde-surface est également normalisée L , elle indique le rapport entre la distance sonde-surface (d) et le rayon de la sonde (a). Puisque les variables n'ont pas de dimensions, les courbes sont indépendantes de la concentration ou du coefficient de diffusion des espèces. Le feed-back négatif (surface isolante) se traduit par un courant plus faible proche de la surface tandis que ce dernier augmente à proximité d'une surface conductrice (feed-back positif) (Figure 3.16).

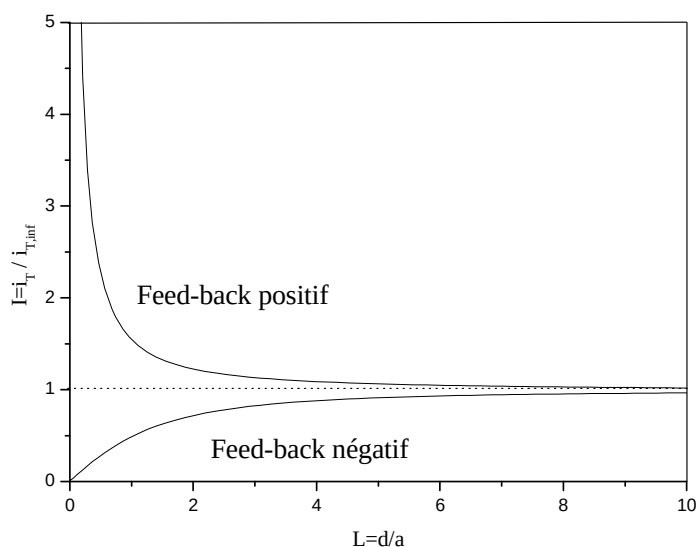


Figure A3.16: Courbes d'approche théoriques des modes feedback (A) positif, (B) négatif

Le caractère isolant ou conducteur de l'échantillon peut ainsi être déterminé, de plus, la microscopie SECM permet de faire une cartographie électrochimique de la surface. L'UME est déplacé en X-Y suivant des lignes successives et mesure le courant en chaque point. L'homogénéité de la monocouche est ainsi estimée.

Les mesures électrochimiques dans le cadre de cette thèse ont été effectuées avec un microscope électrochimique à balayage de type CHI 900B (CH Instrument), employant une électrode de platine (10 μm de diamètre et un RG de 10, CH Instrument) comme première électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode et une électrode d'Ag/AgCl (KCl 3 M) comme électrode de référence. Le substrat joue le rôle de la deuxième électrode de travail. Les courbes d'approche et l'imagerie de surface sont réalisées dans une solution de nitrate de potassium KNO_3 0,1 M (Aldrich) avec la

présence de ferrocène-méthanol 1 mM (Fc-MeOH, Aldrich) en tant que médiateur rédox.

Les courbes d'approche sont obtenues en polarisant l'UME à un potentiel de +400 mV/Ag-AgCl alors que le substrat de cuivre est laissé à son potentiel libre. Les mesures sont effectuées en approchant l'électrode progressivement de la surface de l'échantillon et en mesurant l'intensité du courant au cours de cette approche. L'approche est stoppée dès que la pointe touche la surface ($d=0$). La vitesse d'approche de l'électrode est fixée à 10 $\mu\text{m/s}$. Toutes les courbes ont été fittées selon la théorie du feedback en fonction de l'effet isolant (feedback négatif) et de l'effet conducteur (feedback positif). Les courbes d'approche sont répétées au moins 5 fois en différents points de la surface de l'échantillon. La moyenne des I et les écarts-types sont calculés dans chacun des cas.

La cartographie du courant local de la surface pour l'imagerie SECM couvre une zone de 300 μm x 300 μm en mode feedback. Les images sont obtenues avec l'UME polarisée à un potentiel de +400 mV/Ag-AgCl et une vitesse de balayage horizontal de 20 $\mu\text{m/s}$. La distance UME- surface est maintenue constante durant toute la cartographie et vaut 5 μm .

3. Autres techniques

3.1 Angle de contact

La mesure d'angle de contact révèle l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité et dépend des interactions entre le liquide et le solide. Elle permet d'étudier le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface ainsi que la composition chimique de surface (nature du groupement à l'interface) et l'organisation des monocouches.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, elle adopte une configuration d'équilibre propre à la nature des interactions entre le liquide (l'eau) et le solide (l'échantillon) (Figure A3.17). Afin d'obtenir les conditions d'équilibre, il est

primordial que l'échantillon soit rigide et immobile, qu'il soit lisse et de composition homogène et enfin qu'il n'y ait aucune réactivité entre l'eau et la surface.

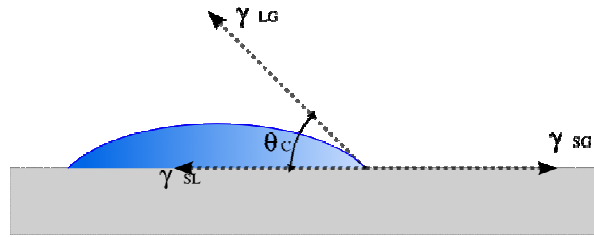


Figure A3.17: Représentation de l'angle de contact entre une goutte de liquide et une surface solide plane

L'angle formé entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ). La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par 3 paramètres : la tension interfaciale solide-liquide (γ_{SL}), la tension interfaciale solide-vapeur (γ_{SV}) et la tension interfaciale liquide-vapeur (γ_{LV}). Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young (Equation A3.14) :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (\text{A3.14})$$

Quatre cas de figures peuvent se produire concernant la mouillabilité d'une surface :

- $\theta = 0^\circ$: le mouillage est parfait, le liquide s'étale spontanément. Toutefois, ce cas n'est jamais réalisé en pratique
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$: les interactions entre la surface et le liquide sont attractives, le liquide a tendance à mouiller la surface
- $90^\circ < \theta < 180^\circ$: les interactions entre la surface et le liquide sont répulsives, la surface a tendance à repousser le liquide qui reste sous forme elliptique
- $\theta = 180^\circ$: la surface est complètement hydrophobe et n'est aucunement mouillée

L'appareil de mesure est le Digidrop (digitizer of droplets) de chez GBX, Surface Science Technology. La goutte d'eau milliQ déposée, est réalisée au moyen d'une seringue actionnée par une vis micrométrique. Celle-ci permet de réaliser des gouttes possédant un volume constant (2 μL). L'échantillon à analyser est déposé sur une plateforme mobile, laquelle est reliée à deux fibres optiques reliées à une lampe. La

caméra filme la goutte et envoie l'image à l'ordinateur. Le logiciel permet d'actionner la mesure de l'angle de contact. La plateforme monte jusqu'à être en contact avec la goutte, on élimine ainsi tout problème lié à la gravité. Le programme peut ensuite rester en mode caméra ou geler l'image afin de calculer les angles de contact.

3.2 *Microscopie à force atomique (AFM)*

La microscopie à force atomique dérivée de la microscopie à effet tunnel (S.T.M.) est l'une des microscopies à sonde locale les plus utilisées. Elle permet de visualiser la topographie d'une surface et de former des images tridimensionnelles pouvant aller jusqu'à l'échelle nanométrique, mais également de déterminer la rugosité et les forces de frottement.

Son principe est basé sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier qui balaye la surface de l'échantillon. Un faisceau laser, généré par une diode laser, est envoyé à l'aide d'un prisme sur l'arrière du microlevier soutenant la pointe. Ce levier, extrêmement sensible, va subir une torsion verticale (ou déflexion) suite à l'interaction des atomes de la pointe et ceux de la surface entraînant une déviation de ce faisceau laser. Le faisceau réfléchi par le microlevier est ensuite dirigé, par l'intermédiaire d'un miroir, sur une photodiode à quatre quadrants (Figure A3.18).

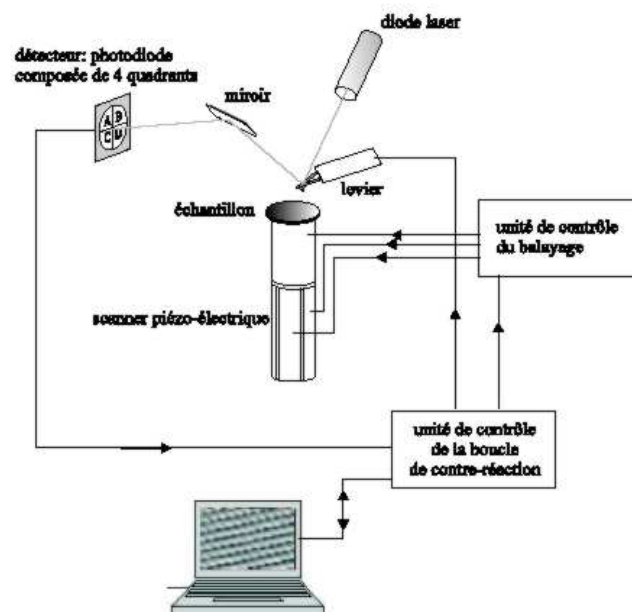


Figure A3.18: Représentation du microscope à force atomique

Il existe différents modes de fonctionnement de l'A.F.M. : le mode contact, le mode non-contact et le mode de contact intermittent (ou tapping).

Le mode tapping consiste à faire vibrer le microlevier verticalement à une fréquence proche de sa fréquence de résonance tout en maintenant le faisceau laser focalisé sur l'arrière du levier. Il y a dans ce cas 3 modes d'imagerie possibles : l'image en hauteur, l'image en amplitude et l'image de phase. Dans le cadre de cette thèse, l'imagerie en hauteur a été employée. Le levier vibre donc à une fréquence déterminée, avec une amplitude de vibration maintenue constante par le système. En chaque point de mesure, le système compare l'amplitude mesurée (grâce à la déviation du faisceau laser mesuré sur la photodiode) à l'amplitude de référence. Si il y a un objet sur la surface, le levier frappe dessus provoquant une diminution de l'amplitude de vibration comparativement à celle de référence. Suite à cette diminution de l'amplitude, le système éloigne le levier par rapport à la surface en appliquant une tension supplémentaire à l'élément piezoelectrique contrôlant le déplacement suivant l'axe Z. A l'opposé, s'il y a un trou dans la surface, l'amplitude de vibration sera plus grande que l'amplitude de référence fixée et le système rapprochera la pointe de la surface, jusqu'à ce que l'amplitude de vibration du levier corresponde à la référence fixée. Dans ce mode d'imagerie, les données sont constituées par les tensions appliquées à l'élément piezoélectrique contrôlant les mouvements suivant l'axe Z. On a donc une image réelle de la topographie de la surface car les déplacements en Z de la pointe correspondent aux variations de topographie de la surface.

En mode contact, la pointe est approchée de la surface, jusqu'à ce qu'elles entrent en contact. La surface de l'échantillon est ensuite balayée/raclée à l'aide de la pointe (dans la direction de l'axe du levier). Il y a également plusieurs modes d'imagerie, celui utilisé dans le cadre de cette thèse est le mode à interaction constante. Dans ce cas, lorsque la pointe entre en contact avec la surface, elle applique une certaine force/interaction sur cette surface. Cette force/interaction sur la surface, mesurée par la déviation du faisceau laser à la photodiode, est maintenu constante lors des analyses. Si il y a un objet sur la surface, le levier se tord et le faisceau laser est plus fortement dévié. Le système compare alors la valeur mesurée à la photodiode à celle de référence que l'on s'est fixée. Le système va alors écarter/approcher le levier de la surface en appliquant une tension supplémentaire (négative/positive) à l'élément piezoelectrique

contrôlant le déplacement suivant l'axe Z. Dans ce mode d'imagerie, les données sont constituées par les tensions appliquées à l'élément piezoélectrique contrôlant les mouvements suivant l'axe Z.

En mode microscopie de force de frottement/microscopie de force latérale, le balayage en mode contact est réalisé dans une direction perpendiculaire à l'axe du microlevier. Les forces de frottements entre la pointe et l'échantillon induisent alors une torsion latérale du levier, résultant en un changement du signal FFM (Friction Force Microscopy). Cette torsion latérale est marquée à la photodiode par un déplacement latéral du faisceau laser sur la photodiode 4 quadrans.

La torsion latérale du microlevier peut provenir de deux sources: les variations de frottement en surface ou de pente. Dans le premier cas, la pointe ressent un frottement plus important lorsqu'elle traverse certains domaines en surface, induisant une inclinaison du levier plus important. Tandis que dans le second cas, le levier se tord latéralement lorsqu'il rencontre une pente raide (Figure A3.19).

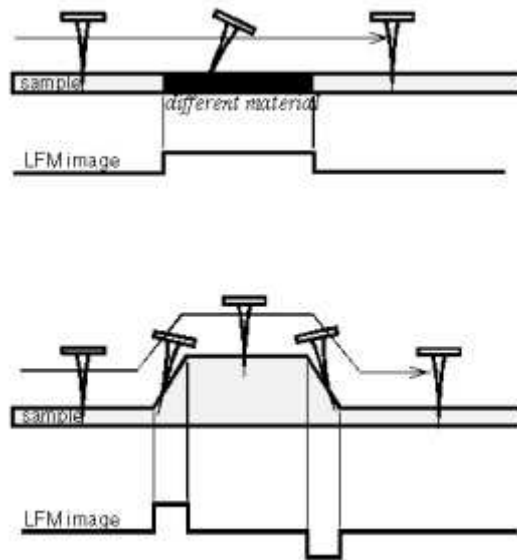


Figure A3.19: Représentation des déviations latérales du levier dues aux forces de frottement en surface ou à la topographie

Les déviations latérales dues aux caractéristiques topographiques de la surface ou aux forces de frottement sont distinguables en soustrayant les lignes enregistrées à l'aller et au retour lors de la numérisation des images AFM. La déviation latérale produite par la

topographie conserve le même signe tandis que celle due aux forces de frottement change de signe. En soustrayant les lignes rouges (trajet retour) des lignes bleues (trajet aller), on obtient donc uniquement les composantes propres au frottement et on élimine celles topographiques.

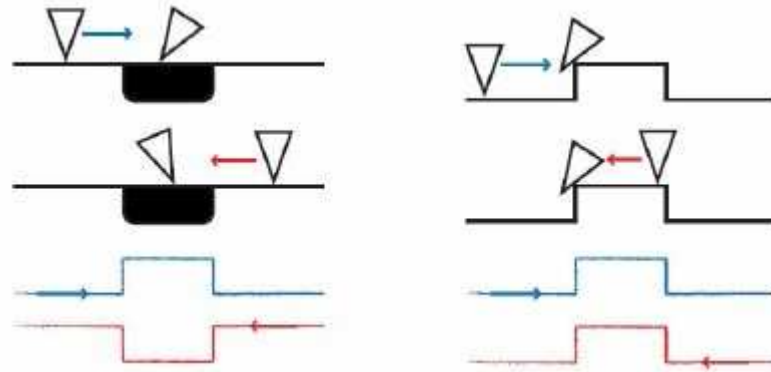


Figure A3.20: Représentation des déviations latérales du levier dues aux forces de frottement en surface ou à la topographie

Un microscope AFM/FFM commercial (Multimode de chez Digital instrument, équipé d'une électronique de contrôle Nanoscope IIIa) a été utilisé pour étudier les propriétés structurales, d'adhésion et de frottement à l'échelle micrométrique. Ce dispositif permet l'acquisition simultanée de données topographiques et de frottement. L'échantillon est monté sur un scanner piézoélectrique en tube. Lors de nos mesures de frottement, les leviers utilisés sont en silicium (OMCL-AC240TS, Atomic Force F&E GmbH) avec une constante de raideur normale de 2 N/m et un rayon de courbure de pointe de 7 nm (valeurs nominales). Les forces de frottements ont été mesurées dans le mode de microscopie de force latérale, tandis que les forces d'adhésion dans le mode spectroscopie de force.

Plusieurs séries de données ont été réalisées sur les divers échantillons avec la même pointe et le même appareillage pour chaque série de donnée, afin de garantir la comparabilité des résultats. Les résultats obtenus sont donc qualitativement comparables entre chaque série. La rugosité de surface est évaluée à partir de 3 images ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) et la déviation standard est calculée. La R_{rms} (Racine carrée de la valeur quadratique moyenne de la rugosité) est définie comme la moyenne des déviations de hauteur par rapport au plan moyen. Toutes les mesures de frottement ont été réalisées avec une force normale appliquée de 10 nN, à une vitesse de $2\ \mu\text{m/s}$ pour

une taille d'image de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. Les mesures sur chaque échantillon ont été répétées 10 fois et les valeurs moyennes sont présentées.

3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son fonctionnement est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon et balaye la surface par lignes successives. Ces électrons pénètrent profondément dans le matériau mais n'affectent qu'un certain volume appelé "poire d'interaction" (Figure A3.21). Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

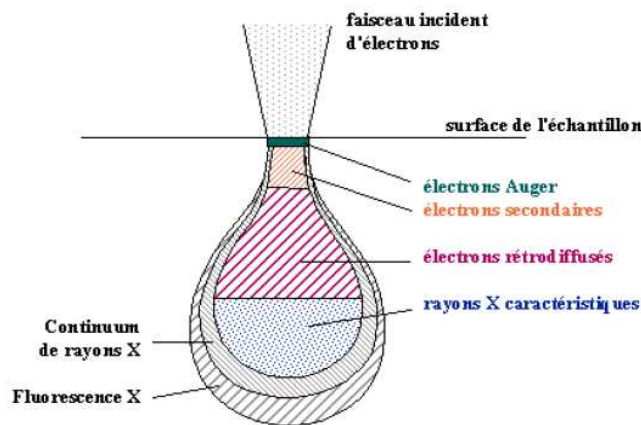


Figure A3.21: Représentation de la poire d'interaction

Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires: une réémission d'électrons (secondaire, rétrodiffusé ou Auger) et de photons, une absorption d'électrons, des courants induits, des potentiels électriques, une élévation de température locale ou encore, une vibration du réseau (Figure A3.22).

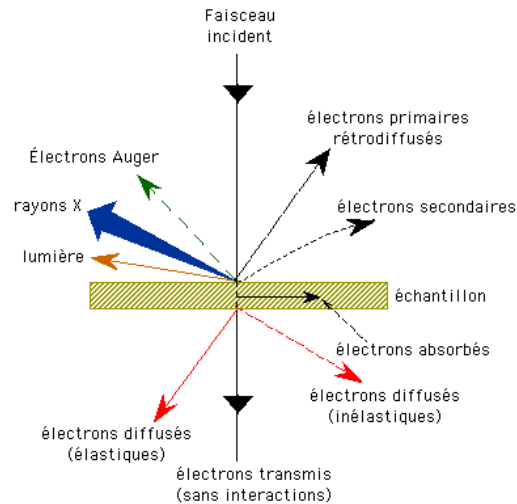


Figure A3.22 : Représentation des types de radiations suite à l'excitation des électrons

Suite au passage d'un électron incident près d'un atome, l'électron transmet une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. Ces électrons émis par ionisation sont nommés électrons secondaires. L'énergie cinétique de ces derniers n'excède pas 50 eV, dès lors, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils forment des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

Les électrons rétrodiffusés sont, quant à eux, causés suite à la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Les électrons primaires réagissent de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une profondeur plus importante. La résolution de l'image sera donc moins bonne comparativement aux électrons secondaires (6-10 nm). De plus, ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique).

Les électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs (sélectif aux électrons secondaires ou aux électrons rétrodiffusés) qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

L 'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage à canon à émission de champ de la marque JEOL 7500 F.

3.4 Test d'adhérence

Le test d'adhérence normalisé ASTM D3359 permet d'évaluer qualitativement l'adhérence d'un revêtement (polymère ou autre) sur un substrat. Cette technique consiste à quadriller la surface à l'aide d'un peigne métallique (Elcometer 1542, ASTM D3359) possédant un espacement de 1mm entre les stries, en veillant à atteindre le substrat lors de la coupe (Figure A3.23).

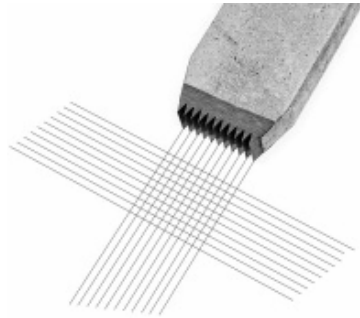


Figure A3.23 : Représentation du quadrillage de la surface par un peigne métallique

La surface est ensuite légèrement brossée pour retirer les fragments qui se seraient décollés du revêtement. Un ruban adhésif normalisé (ASTM D3359) est finalement appliqué sur l'échantillon, puis décollé. La surface est ensuite analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'évaluer l'adhérence du revêtement étudié. La figure A3.24 montre des images MEB obtenues dans le cadre d'un revêtement non adhérent ou adhérent sur le substrat sous-jacent.

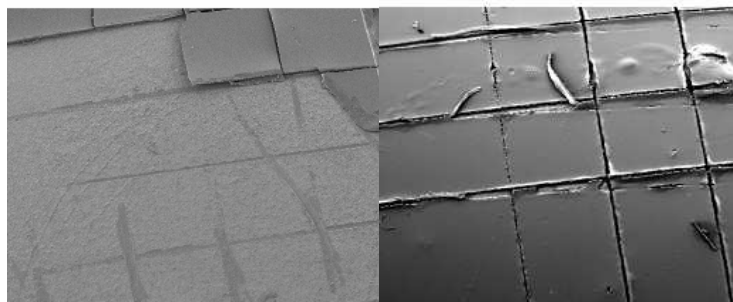


Figure A3.24 : Images MEB obtenu pour un revêtement non adhérent ou adhérent sur le substrat

Publications

1. Publications parues

- “Comparative Study of Copper Surface Treatment with Self-Assembled Monolayers of Aliphatic Thiol, Dithiol and Dithiocarboxylic Acid”, J. Denayer, J. Delhalle and Z. Mekhalif, J. Electroanal. Chem 637 (2009) 43-49.
- “Surface Modification of Copper with 2-dodecylpropane-1,3-dithiol: The Key Effect of the Solvent ”, J. Denayer, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 1426-1430.
- “Bilayers Coating on Titanium Surface: The impact on the Hydroxyapatite Initiation”, C. Arnould, J. Denayer, M. Planckaert, J. Delhalle and Z. Mekhalif, J. Colloid Interface Sci. 341 (2010) 75–82.
- “Electro-assisted assembly of aliphatic thiol, dithiol and dithiocarboxylic acid monolayers on copper”, A. Maho, J. Denayer, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Electrochim. Acta 56 (2011) 3954-3962.
- “Self-assembly of Amine terminated Alkylthiol and Alkyldithiol films on a Polycrystalline Copper Substrate”, J. Denayer, J. Delhalle and Z. Mekhalif, J. Electrochem. Soc. 158 (8) (2011) 100-108
- “Aminealkylthiol and dithiol Self-Assembly as Adhesion Promoter between Copper Substrate and Epoxy Resin”, J. Denayer, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Appl. Surf. Sci. (in press)

2. Publications soumises

- “Stability of self-assembled Monolayers of Organothiol mono and bipode on Copper in presence of another organothiol solution”, J. Denayer, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Thin Solid Film (submitted)
- “Formation on Copper of Perfluoroetheralkyl-thiol and dithiol SAMs with a PFPE overlayer”, J. Denayer, C. Volcke, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Electrochim. Acta (submitted)

3. Publications à soumettre

- “Self-assembled Monolayers of Organophosphonics acids on Tantalum for biomaterial application”, J. Denayer, C. Arnould, J. Delhalle and Z. Mekhalif

Bibliographie

1. Copper development association Inc., <http://www.copper.org>, en ligne le 18 janvier 2011.
2. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, NY, 1991.
3. J.C. Love, L.A. Estroff, J. K. Kriebel, R.G. Nuzzo and G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103-1169.
4. F. Schreiber, *Progress in Surf. Sci.* 65 (2000) 151-256.
5. C.B. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides and R.G Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 321-335.
6. Y.S. Shon and T.R. Lee, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8182-8191.
7. C.B. Bain, J. Evall and G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7155-7164
8. R.G. Nuzzo and D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4481-4483
9. R.G. Nuzzo F.A. Fusco and D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2358-2368
10. A. Ulman, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1533-1554.
11. C.E.D Chidsey, G.Y. Liu, P. Rowntree and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 4421-4423.
12. A. Ulman, *Self-Assembled Monolayers of Thiols, Thin Films*, Vol.24, Academic Press, San Diego, CA, 1998.
13. C.B. Bain, H.A. Biebuyck and G.M. Whitesides, *Langmuir* 5 (1989) 723-727.
14. H.A. Biebuyck, C.B. Bain and G.M. Whitesides, *Langmuir* 10 (1994) 1825-1831.
15. C. Jung, O. Dannenberger, Yue Xu, M. Buck and M. Grunz, *Langmuir* 14 (1998) 1103–1107.
16. R. Colorado, R.J. Villazana and T.R. Lee, *Langmuir* 14 (1998) 6337-6340.

17. T.R Lee and R. Colorado WO 02/071151.
18. K. Cimatu, H.J. Moore, T.R. Lee and S. Baldelli, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 11751-11755.
19. T.C. Lee, D.J. Hounihan, R. Colorado, J.S. Park and T.R. Lee, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 2648-2653.
20. Y.S Shon and T.R. Lee, Langmuir 15 (1999) 1136-1140.
21. Y.S Shon, R. Colorado, C.T. Williams, C.D. Bain and T.R. Lee, Langmuir 16 (2000) 541-548.
22. Y.S. Shon, S. Lee, R. Colorado, S.S. Perry and T.R. Lee, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 7556-7563.
23. Y.S. Shon and T.R. Lee, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 8192-8200.
24. Y.S. Shon, S. Lee, S.S. Perry and T.R. Lee, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 1278-1281.
25. M.C. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara and C.E.D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3559-3568.
26. C.B. Bain and G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7164-7175.
27. R.G Nuzzo, L.H. Dubois and D.L. Allara, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 558-569.
28. C.E.D. Chidsey and D.N. Loiacono, Langmuir 6 (1990) 682-691.
29. H. Wang, S. Chen, L. Li and S. Jiang, Langmuir 21 (2005) 2633-2636.
30. L. Li, S. Chen and S. Jiang, Langmuir 19 (2003) 3266-3271.
31. P.E Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.T. Tao, A.N Parikh and R.G Nuzzo, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 7152-7167.
32. P.E. Laibinis and G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 9022-9028.
33. M.M Sung, K. Sung, C.G. Kim, S.S. Lee and Y. Kim, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 2273-2277.

34. Y. Yamamoto, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 436-443.
35. M. Ishibashi, M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 241-248.
36. G.K. Jennings, P.E Laibinis, *Colloids and Surfaces A* 116 (1996) 105-114.
37. G.K. Jennings, J.C. Munro, T.H. Yong and P.E Laibinis, *Langmuir* 14 (1998) 6130-6139.
38. F. Sinapi, thèse de doctorat, FUNDP 2005.
39. G. Fonder, thèse de doctorat, FUNDP 2010.
40. F. Laffineur, thèse de doctorat, FUNDP 2005.
41. F. Sinapi, I. Lejeune, J. Delhalle and Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5182-5190.
42. F. Laffineur, J. Delhalle, S. Guittard, S. Géribaldi and Z. Mekhalif, *Colloid and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 198-200 (2002) 817-827.
43. G. Fonder, F. Cecchet, A. Peremans, P. thiry, J. Delhalle and Z. Mekhalif, *Surface Science* 603 (2009) 2276-2282.
44. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Petrovic and D. Posavec, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C138-C143.
45. T. Laiho and J.A. Leiro, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6304-6312.
46. G. Fonder, F. Laffineur, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *J. Colloid Interface Sci.* 326 (2008) 333-338.
47. Z. Mekhalif, G. Fonder, F. Laffineur, J. Delhalle, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 245-253.
48. H. Ron, H. Cohen, S. Matlis, M. Rappaport, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9861-9869.

49. Z. Mekhalif, F. Sinapi, F. Laffineur, J. Delhalle, J. Electron Spectrosc. 121 (2001) 149-161.
50. A. Maho, J. Denayer, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Electrochim. Acta 56 (2011) 3954-3962.
51. Z. Petrovic, M. Metikos-Hukovic, J. Harvey and S. Omanovic, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 6590-6593.
52. Z. Mekhalif, G. Fonder, D. Auguste, F. Laffineur, J. Delhalle, J. Electroanal. Chem. 618 (2008) 24-32.
53. G. Fonder, C. Volcke, B. Csoka, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Electrochim. Acta 55 (2010) 1557-1567.
54. N.S. McIntyre, J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 714.
55. J. Ghijsen, Phys. Rev. B 38 (1988) 11322-11330.
56. M.-W. Tsao, C.L. Hoffmann, J.F. Rabolt, H.E. Johnson, D.G. Garner, C. Erdelen and H. Ringsdorf, Langmuir 13 (1997) 4317-4322.
57. E. Cortés, A.A. Rubert, G. Benitez, P. Carro, M.E. Vela and R.C. Salvarezza, Langmuir 25 (2009) 5661-5666.
58. J.B. Schlenoff, M. Li and H. Ly, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12528-12536.
59. M. Bowker, R.J. Madix, Surf. Sci. 95 (1980) 190-206.
60. M. Bowker, R.J. Madix, Surf. Sci. 116 (1982) 549-572.
61. B.A. Sexton, Surf. Sci. 88 (1979) 299-318.
62. S. Bao, C.F. McConville, D.P. Woodruff, Surf. Sci. 187 (1987) 133-143.
63. Japanese Patent No. 05-29740
64. B.K. Sun and T.J. O'Keefe, Surf. Coat. Tech. 106 (1998) 44-52.
65. H. K. Yun, K. Cho, J. H. An and C. E. Park, J. Mater. Sci. 27 (1992), 5811-5817.
66. B. J. Love and P. F. Packman, J. Adhesion, 40 (1993) 139 – 150.

67. X..H. Gu, G. Xue and B.C. Jiang, Appl. Surf. Sci. 115 (1997) 66-73.
68. T. Matsunaga, T. Matsuhima and T.Sato, EP 2100987A1
69. T.Sato and T. Matsuhima, US 2007/0243402A1.
70. R. Müller, K. Heckmann, M. Habermann, T. Paul and M. Stratmann, J. Adhesion 72 (2000) 65-83.
71. C.K.Y. Wong, M.M.F. Yuen and B. Xu, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 263102.
72. C.M. Ruan; T. Bayer, S. Meth and C.N. Sukenik, Thin Solid Films 419 (2002) 95-104.
73. Y. Feng, S. Chen, J. You and W. Guo, Electrochim. Acta 53 (2007) 1743-1753.
74. C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan and G. Venkatachari, Appl. Surf. Sci. 246 (2005) 108-116.
75. K.F. Khaled and N. Hackerman, Mater. Chem. Phys. 82 (2003) 949-960.
76. C. Xu, L. Sun, J. Kepley and R.C. Crooks, Anal. Chem. 65 (1993) 2102-2107.
77. W.Bigelow, D. Pickett and W. Zisman, J. Colloid Sci. 1 (1946) 513-538.
78. W.Bigelow, E. Glass and W. Zisman, J. Colloid Sci. 2 (1947) 563-591.
79. J.Y. Park, Y.S. Jung, J. Cho and W.K. Choi, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5877-5891.
80. W.J. Lee, Y.S. Lee, S.K. Rha, Y.J. Lee, K.Y. Lim, Y.D. Chung and C.N. Whang, Appl. Surf. Sci. 205 (2003) 128-136.
81. M.L. Wallwork and D.A. Smith, Langmuir 17 (2001) 1126-1131.
82. J.E. Baio, T. Weidner, J. Brisson, D.J. Graham, L.J. Gamble and D.G. Castner, J. Electron Spectrosc. 172 (2009) 2-8.
83. A.J. Kinloch, Adhesion and Adhesive Sciences and Technology, Chapman and Hall, London, 1987.
84. J.R Fried, Polymer Science and technology, vol.4 (1995).

85. T. Agag and T. Takeichi, *Polymer* 40 (1999) 6557-6563.
86. A. Catalini and M.G. Bonicelli, *Thermochim. Acta* 438 (2005) 126-129.
87. T. Maity, B.C. Samanta, S. Dalai and A.K. Banthia, *Mater. Sci. Eng. A* 464 (2007) 38-46.
88. W.K. Chin, J.J. Hwu and M.D. Shau, *Polymer* 39 (1998) 4923-4928.
89. H. Cai, P. Li, G. Sui, Y. Tu, G. Li X. Yang and S. Ryu, *Thermochim. Acta* 473 (2008) 101-105.
90. T. Hikita, H. Sugihara and A. Mochizuki, EP 1494247 A1
91. T. Moteki, Y. Suzuki, K. Hoshino, K. Shinozaki and A. Matsuda, US 20070042212.
92. A. Wilson, K.L. Mittal (Ed), *Polyimide*, Plenum, New York, 1984, p715
93. H.C. Liou, P.S. Ho and R. Stierman, *Thin Solid Films* 339 (1999) 68-73.
94. E. Spassova, *Vacuum* 70 (2003) 551-561.
95. A.D. Niebauer, WO 2003/090319
96. J.M. Tour and S.M. Dirk, US 20050233158.
97. P. Rehbein US 7.018.923
98. P. Rehbein and V. Hass US 20060204741
99. T.S.N.S. Narayanan, Y.W. Park and K.Y. Lee, *Wear* 262 (2007) 228-233.
100. Y.W. Park, G.N.K.R. Bapu and .K.Y. Lee, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3164-3174.
101. Y.W. Park, T.S.N.S. Narayanan and .K.Y. Lee, *Tribol. Int.* 41 (2008) 616-628.
102. T. Shibutani, J. Wu, Q. Yu and M. Pecht, *Microelectron. Reliab.* 48 (2008) 1613-1627.
103. J. Swingler, *Mater. Design* 30 (2009) 3935-3942.

104. J. Delhalle, Z. Mekhalif, F. Laffineur, S. Noël, N. Lecaude, L. Tristani, D. Alamarguy, S. G ribaldi, F. Guittard, L. Tortech,, WO 03/092914 A2.
105. J. R  he, V. J. Novotny, K. K. Kanazawa, T. Clarke, G. B. Street, *Langmuir* 9 (1993) 2383–2388.
106. J. Choi, T. Ishida, T. Kato and S. Fujisawa, *Tribol. Int.* 36 (2003) 285-290.
107. J. Choi, H. Morishita and T. Kato, *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 191-200.
108. H. Liu and B. Bhushan, *Ultramicroscopy* 97 (2003) 321-340.
109. N. Satyanaryana and S.K. Sinha, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 3512-3522.
110. S. Noël, N. Lecaude, D. Alamarguy, L. Tristani, F. Laffineur, Z. Mekhalif, J. Delhalle, L. Tortech, S. G ribaldi, F. Guittard, A. Di Meo, P. Gavezotti, *Electrical Contact* 50 (2004) 274-280.
111. L. Laffineur, Z. Mekhalif, L. Tristani, J. Delhalle, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 5054-5062.
112. R.P. Volante, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3119-3122.
113. M. Kiankarimi, R. Lowe, J.R. McCarthy and J.P. Whitten, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 4497-4500.
114. A.R. Tunoori, D. Dutta and G.I. Georg, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8751-8754.
115. K. Hojo, H. Yoshino and T. Mukaiyama, *Chemistry Lett.* (1977) 133-136.
116. C. Amatto, th  se de doctorat, Université de Montpellier II (2004).
117. T. Masuda US 2007/0148813 A1
118. M. Graupe, T. Koini, V. Y. Wang, G.M. Nassif, R. Colorado Jr., R.J. Villazanz, H. Dong, Y.F. Miura, O.E. Shmakova and T.R. Lee, *J. Fluorine Chem.* 93 (1999) 107-115.