

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.10.10.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.05.12 Bulletin 12/18.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) Etablissement
public — FR et UNIVERSITE DE STRASBOURG Eta-
blissement public — FR.

72 Inventeur(s) : DAYEN JEAN-FRANCOIS, FARA-
MARZI VINA, MOULIN EMILIE, NIESS FREDERIC,
GIUSEPPONE NICOLAS et DOUDIN BERNARD.

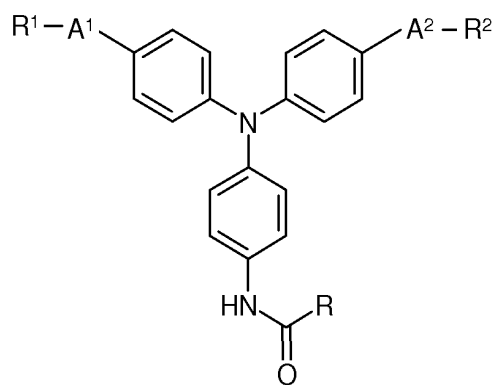
73 Titulaire(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHER-
CHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) Etablissement public,
UNIVERSITE DE STRASBOURG Etablissement public.

74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54 CONDUCTION ELECTRIQUE PAR DES ASSEMBLAGES SUPRAMOLECULAIRES DE TRIARYLAMINES.

57 La présente invention concerne un procédé de modi-
fication d'une surface d'un matériau conducteur solide, qui
comprend une étape (E), dans laquelle on applique une dif-
férence de potentiel entre cette surface et une surface d'un
autre matériau solide conducteur disposé en regard, et où,
simultanément, on met en contact ladite surface (S) avec un
milieu liquide comprenant, en solution, des triarylamines (I):

tout en soumettant ces triarylamines (I) à une radiation
électromagnétique les convertissant au moins en partie en
des radicaux triarylammonium.



Conduction électrique par des assemblages supramoléculaires de triarylamines

La présente invention a trait au domaine de la connexion électrique d'éléments solides conducteurs séparés entre eux par de faibles distances, typiquement de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, par exemple des éléments solides conducteurs du type de ceux mis en oeuvre dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques, comme les diodes électroluminescentes (LEDs et OLEDs), les transistors à effet de champ (FETs et OFETs) et les dispositifs photovoltaïques tels que les cellules solaires. L'invention concerne par exemple, selon un aspect particulier, la réparation de circuits électroniques (circuits imprimés notamment) où une connexion électrique a été rompue entre des composants.

A ce jour, pour réaliser une connexion électrique du type précité, entre des éléments solides conducteurs séparés par de faibles distances, il a été proposé diverses méthodes qui s'avèrent généralement insatisfaisantes ou limitées.

Ainsi, il a par exemple été envisagé de déposer des poudres métalliques entre les conducteurs à connecter. L'emploi d'une poudre métallique de ce type conduit généralement à une connexion électrique, mais qui s'avère en général relativement difficile à localiser de façon précise, ce qui peut conduire à des connexions non souhaitées entre d'autres conducteurs électriques que ceux qu'on souhaite interconnecter. De plus, l'efficacité de la connexion électrique obtenue avec une poudre métallique se révèle souvent assez médiocre. En effet, schématiquement, les poudres conduisent à des contacts ponctuels avec les conducteurs à connecter, ce qui n'induit pas une connexion électrique optimale. De façon plus générale, l'emploi de métaux pour la réalisation de dispositifs électroniques passe généralement par des étapes de mise en forme compliquées et/ou onéreuses et conduisent en général à des dispositifs rigides.

Alternativement, pour la fabrication de dispositifs électroniques, il a été proposé d'employer des polymères conducteurs, qui sont typiquement déposés entre des conducteurs à connecter au sein d'un solvant qui est ensuite évaporé. Certains des polymères proposés dans ce cadre s'avèrent relativement intéressants pour la connexion d'éléments conducteurs métalliques spécifiques, notamment dans la mesure où ils permettent d'obtenir des dispositifs plus souples que ceux obtenus avec des métaux, et avec des coûts généralement plus faibles. Cependant, là encore, lorsqu'on souhaite connecter deux solides conducteurs avec un polymère, il est souvent difficile de cantonner le dépôt de ce polymère à une zone bien délimitée. De plus, lorsqu'un polymère conducteur conduit à des résultats intéressants avec un conducteur métallique

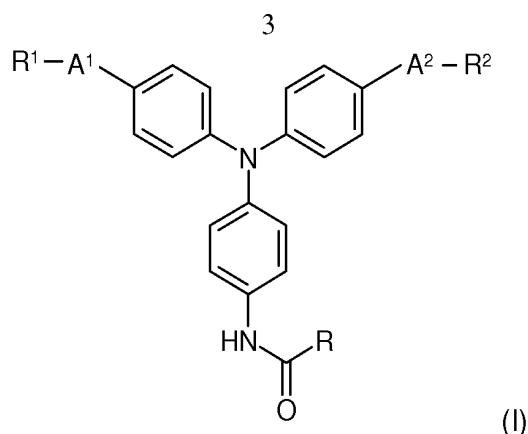
donné, ces résultats ne sont en général pas transposables à d'autres conducteurs métalliques. En effet, l'efficacité de la connexion électrique réalisée avec un polymère organique conducteur dépend le plus souvent de l'adéquation des bandes de valence et d'absorption du polymère et du conducteur métallique auquel il est relié.

5 En outre, les polymères organiques conducteurs ont l'inconvénient de présenter un comportement de conducteurs non ohmiques. Un autre aspect négatif lié à l'emploi des polymères organiques conducteurs est qu'ils contiennent souvent des ions métalliques à titre de dopants, qui peuvent avoir un impact non négligeable en termes de toxicité et de répercussions néfastes sur l'environnement, ce qui constitue un frein à leur utilisation à
10 l'échelle industrielle.

Un but de la présente invention est de fournir une méthode qui permette, entre autres, de connecter électriquement deux éléments solides conducteurs, de façon précise, simple, répétable et efficace, et ce de préférence en évitant les inconvénients des méthodes précitées, notamment en assurant entre les deux conducteurs une conduction
15 de type ohmique efficace.

A cet effet, la présente invention propose un nouveau procédé, qui donne accès au dépôt de structures fibrillaires organiques conductrices à la surface (S) d'un matériau conducteur solide, ce qui permet, entre autres, la connexion de cette surface (S) ainsi modifiée avec une surface (S') d'un autre solide conducteur placé en regard de la surface
20 porteuse des structures fibrillaires, lorsque cette autre surface (S') est à une distance suffisamment faible pour que les structure fibrillaires puissent former une connexion entre les deux surfaces (S) et (S') en regard l'une de l'autre.

Plus précisément, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un procédé de modification d'une surface (S) d'un matériau conducteur solide, qui comprend
25 une étape (E), dans laquelle on applique une différence de potentiel, en général négative, entre ladite surface (S) et une surface (S') d'un autre matériau solide conducteur disposé en regard de ladite surface (S), et où, simultanément à l'application de cette différence de potentiel, on met en contact ladite surface (S) avec un milieu liquide comprenant, en solution, des triarylamine répondant à la formule (I) ci-après :



où :

- chacun des groupes $-A^1-$ et $-A^2-$, identiques ou différents (et de préférence identiques), désigne une liaison covalente simple ou bien un groupe $-O-$ ou $-S-$, $-NH-$ ou $-NR^3-$, et de préférence un groupe $-O-$;

- chacun des groupes R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents (R^1 et R^2 étant de préférence identiques), représente :

- un groupe aromatique, de préférence un groupe benzyle ;

ou

- une chaîne hydrocarbonée (de préférence linéaire) comprenant de 4 à 30, par exemple de 5 à 20 atomes de carbone, de préférence une chaîne grasse, notamment un groupe alkyle, avantageusement linéaire ;

ou

- une chaîne polyéthylène glycol ;

et

- R est un groupe de terminaison, qui est de préférence une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, comprenant avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement halogénée et éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O ou S, R étant plus préférentiellement un groupe alkyle, éventuellement halogéné, comprenant de préférence de 1 à 8 atomes de carbone,

tout en soumettant les triarylamines (I) à une radiation électromagnétique propre à les convertir au moins en partie en des radicaux triarylammonium, cette irradiation pouvant typiquement être réalisée à l'aide de lumière solaire.

Les travaux qui ont été conduits par les inventeurs dans le cadre de la présente invention ont maintenant permis de mettre en évidence que la mise en œuvre de l'étape (E) telle que définie ci-dessus permet d'obtenir, de façon extrêmement simple et rapide, un dépôt d'espèces organiques conductrices, de forme fibrillaire (à savoir présentant globalement la morphologie d'une petite fibre), et immobilisées sur la surface (S) du matériau conducteur solide. Ces espèces organiques fibrillaires conductrices sont constituées d'une association supramoléculaire des triarylamines de formule (I), du type des associations qui ont été décrites en solution par les inventeurs dans *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, pp. 6974-6978 (2010), ces espèces supramoléculaires fibrillaires étant ici spécifiquement greffées sur la surface (S) du matériau conducteur solide à l'issue de l'étape (E). Ces espèces supramoléculaires ont typiquement la forme de petites fibres ayant une longueur de l'ordre de 10 nm à 1000 nm, notamment entre 50 et 1000 nm, et un diamètre de 5 à 50 nm, par exemple de 10 à 50 nm. Compte tenu de l'application d'une différence de potentiel entre les surface (S) et (S') lors de l'étape (E), ces fibres se forment de façon localisée entre les deux surfaces et parallèlement aux lignes de champ électrique. Par ailleurs, elles se greffent systématiquement sur la surface (S), ce qui interdit la formation d'espèces supramoléculaires fibrillaires libres. Le procédé permet ainsi, contrairement aux techniques actuelles, de réaliser un dépôt extrêmement localisé des composés organiques conducteurs, uniquement dans la zone située entre les deux surfaces. De façon inattendue au vu des techniques existant à ce jour pour réaliser ce type de dépôt, cette localisation précise est en outre réalisée de façon directe sans avoir à mettre en œuvre de moyens onéreux ou compliqués. Ainsi, de façon générale, l'étape (E) permet, de façon simple, efficace et peu onéreuse (simplement en introduisant les composés de formule (I) en solution entre les deux surfaces (S) et (S'), en appliquant une simple différence de potentiel entre ces deux surfaces et en soumettant l'ensemble à une irradiation, typiquement par de la lumière solaire) de greffer des structures fibrillaires organiques à caractère conducteur électrique à la surface d'un solide conducteur.

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, l'étape (E) est conduite avec une distance entre les surface (S) et (S') suffisamment faible pour que les associations supramoléculaires fibrillaires formées sur la surface (S) entrent en contact avec la surface (S'). Dans ce cas, l'étape (E) conduit à une connexion électrique des surface conductrices (S) et (S'). Typiquement, dans ce cas, les surfaces en regard (S) et (S') sont distantes de 1 micron ou moins, ou, tout au moins, il existe au moins une zone de la surface (S) distante d'une zone de la surface (S') de 1 micron ou moins (par exemple de 10 à 1000 nm). Préférentiellement, lorsqu'on cherche à connecter

électriquement les surfaces (S) et (S'), celles-ci sont parallèles ou sensiblement parallèles, avec un écart entre les deux surfaces allant de préférence de 50 à 1000 nm, par exemple de 100 à 500 nm.

Dans le cas particulier où l'étape (E) est employée pour réaliser la connexion électrique des surfaces (S) et (S') selon le mode de réalisation spécifique décrit ci-dessus, elle conduit, comme c'est systématiquement le cas dans l'étape (E), à la formation des espèces supramoléculaires fibrillaires de façon exclusivement localisée au sein de l'espace compris entre les deux surfaces, sans risque de dépôt de composés organiques conducteurs dans d'autres zones. Le procédé s'avère de ce fait particulièrement sélectif et ciblé, contrairement à la plupart des techniques mettant en œuvre des composés organiques pour la connexion de deux éléments conducteurs. En outre, les espèces supramoléculaires fibrillaires qui sont formées s'orientent d'elles-mêmes parallèlement aux lignes du champ électrique appliqué entre les surfaces (S) et (S'), c'est-à-dire selon un faisceau parallèle de « nanofils » s'étendant radialement par rapport aux surfaces conductrices (S) et (S'), ce qui constitue la conformation optimale pour assurer une connexion électrique maximale entre les deux surfaces. De plus, la connexion s'effectue de façon rapide, avec des temps de réponse au plus de l'ordre de la seconde.

En plus de cette conformation particulièrement favorable, il s'avère en outre que, de façon inattendue, les espèces supramoléculaires fibrillaires formées lors de l'étape (E) sont de très bon conducteurs, avec une conductivité de l'ordre de celle des meilleurs conducteurs organiques connus aujourd'hui (typiquement de l'ordre de plusieurs dizaines de kilo Siemens par mètre), et avec en outre un comportement de conducteurs ohmiques, contrairement à la plupart des polymères conducteurs. En d'autres termes, ces espèces supramoléculaires se comportent schématiquement comme des nanofils métalliques, avec notamment une résistance qui diminue avec la température (notamment dans la plage entre 4 et 298 K). De façon particulièrement surprenante, cet effet est obtenu dans le cadre de la présente invention avec des espèces qui sont purement organiques, sans nécessiter la mise en œuvre des cations métalliques additionnels qui sont classiquement employés à titre de dopants dans de nombreux polymères organiques conducteurs. Cette possibilité de s'affranchir de la mise en œuvre de composés métalliques permet d'éviter les inconvénients associés en termes de toxicité et de répercussion sur l'environnement, ce qui constitue encore un aspect particulièrement intéressant du procédé de l'invention.

En outre, de façon encore plus inattendue, les inventeurs ont mis en lumière dans le cadre de la présente invention que les espèces supramoléculaires fibrillaires qui sont

réalisées dans l'étape (E) conduisent à des résistances de contact particulièrement faibles au niveau du contact avec les surfaces (S) et (S'). En effet, la résistance de contact obtenue peut être aussi faible que de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ dans la plupart des cas, contre des résistances de contact qui sont au minimum de l'ordre de $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ avec la plupart des molécules préconisées dans l'état de la technique.

Il est par ailleurs à souligner que, contrairement à la plupart des composés organiques employés à titre de conducteurs électriques, les espèces supramoléculaires fibrillaires qui sont réalisées dans l'étape (E) conduisent à de bons résultats en termes de conductivité, notamment lorsque le matériau conducteur présent au niveau des surfaces (S) et (S') comprend de l'or. Des bons résultats sont en outre généralement obtenus quelle que soit la nature du matériau conducteur présent au niveau des surfaces (S) et (S'), ce qui rend le procédé particulièrement modulable.

Ainsi, il s'avère que l'étape (E) permet, de façon extrêmement simple et directe, de réaliser une connexion électrique efficace entre des objets conducteurs éloignés de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, et ce quelle que soit leur nature physico-chimique exacte. Contre toute attente, cette connexion électrique particulièrement efficace est obtenue par une simple auto-association des composés de formule (I) lors de l'étape (E), sans avoir à mettre en œuvre de techniques compliquées ou onéreuses. Les espèces supramoléculaires fibrillaires réalisées dans l'étape (E) constituent de ce fait une alternative extrêmement intéressante à des composés organiques tels que les polymères conjugués orientés qui sont, de très loin, beaucoup plus compliqués à synthétiser.

En plus de ces différents avantages, les inventeurs ont en outre mis en évidence dans le cadre de la présente invention que les espèces supramoléculaires fibrillaires déposées sur la surface (S) sont stables à température ambiante et qu'elles sont encore plus stables, y compris à plus haute température, une fois retiré le solvant employé dans l'étape (E) pour la formation de ces espèces. De ce fait, le plus souvent, dans le procédé de l'invention, l'étape (E) est suivie par une étape (E') d'élimination du solvant employé dans l'étape (E), ce qui peut typiquement être réalisé par un simple rinçage. La mise en œuvre de cette étape (E') permet de stabiliser les espèces supramoléculaires fibrillaires fixées sur les surfaces (S) et éventuellement (S'), ces espèces restant en général stables et solidarisées sur la surface (S), et sur la surface (S') le cas échéant, même lorsqu'elles sont portées à des températures de l'ordre de 100°C . Cette étape (E') permet également d'éliminer les éventuels composés non engagés dans la formation des espèces supramoléculaires liées à la surface (S).

Il est à noter qu'en présence de solvant, au contraire, les espèces supramoléculaires fibrillaires tendent à se désassembler à haute température, en particulier à une température de l'ordre de 100°C, pour conduire à la formation d'une solution comprenant les composés (I) sous forme solubilisée. Cette spécificité rend réversible la formation des espèces supramoléculaires fibrillaires de l'étape (E). Ainsi, au besoin, une connexion électrique telle qu'obtenue à l'issue de l'étape (E) peut être rompue très simplement en portant le milieu à une température de l'ordre de 100°C, si le solvant n'a pas été retiré. Cette possibilité permet par exemple de corriger d'éventuelles erreurs de connexion lors de la fabrication de circuits électriques ou électroniques. Si l'étape (E') a été mise en œuvre, une telle réversibilité est encore envisageable. Il suffit alors, pour désassembler les espèces supramoléculaires fibrillaires, de remettre ces espèces en présence de solvant, puis de porter le milieu à une température de 100°C. Le caractère réversible du procédé constitue encore un de ses nombreux atouts, le rendant tout particulièrement adapté à une mise en œuvre industrielle. Ce caractère réversible de la formation des espèces supramoléculaires fibrillaires à partir des composés de formule (I) permet de les envisager pour la réalisation de mémoires.

Différents avantages, caractéristiques, et modes de réalisation préférentiels de réalisation de l'invention vont maintenant être décrits plus en détails.

Les triarylamines de formule (I)

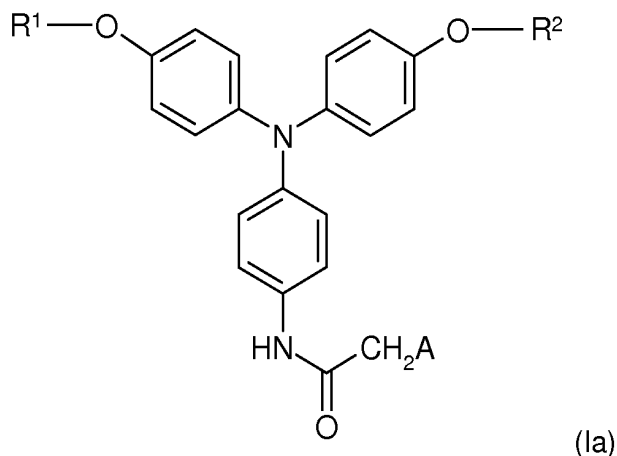
De préférence, les triarylamines de formule (I) employées dans l'étape (E) sont une population de molécules identiques. Toutefois, il n'est pas exclu, selon certains modes, d'utiliser un mélange de plusieurs triarylamines distinctes.

Selon un mode de réalisation bien adapté à la mise en œuvre de la présente invention, les triarylamines de formule (I) employées dans l'étape (E) sont des composés où chacun des groupes -A¹- et -A²- est un groupe -O-.

Par ailleurs, il se révèle généralement intéressant que, dans les triarylamines de formule (I) employées dans l'étape (E), chacun des groupes R¹ et R², représente, indépendamment :

- un groupe benzyle ; ou
- un groupe alkyle, avantageusement linéaire, comprenant typiquement de 6 à 18 atomes de carbone, de préférence de 7 à 10 atomes de carbone.

Ainsi, selon un mode intéressant, les triarylamines de formule (I) employées dans l'étape (E) peuvent par exemple répondre à la formule (Ia) ci-dessous :



dans laquelle :

- chacun des groupes R^1 et R^2 , identiques ou différents (et de préférence identiques), a une des significations précitées et désigne de préférence un groupe benzyle ou bien un groupe alkyle, avantageusement linéaire, comprenant de 6 à 18, par exemple 7 à 10, et notamment 8 atomes de carbone ;
- A est un groupe hydrogène -H ; un groupement halogéno, par exemple un groupe -Cl ; ou bien un groupe alkyle comprenant typiquement de 1 à 8 atomes de carbone (par exemple 5, 6, ou 7 atomes de carbone).

Des triarylamines adaptées à la mise en œuvre de l'invention incluent notamment, de façon non limitative, les composés répondant à la formule (Ia) ci-dessus où R^1 , R^2 , et A ont l'une des significations suivantes :

- $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$ (linéaire) et $A = Cl$; ou
- $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$ (linéaire) et $A = H$; ou
- $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$ (linéaire) et $A = C_6H_{13}$; ou
- $R^1 = R^2 = \text{benzyle}$ et $A = H$; ou
- $R^1 = R^2 = \text{benzyle}$ et $A = Cl$.

Un procédé de préparation de ces composés a notamment été décrit dans *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, pp. 6974-6978 (2010).

Quelle que soit la nature exacte des triarylamines mises en œuvre dans l'étape (E), celles-ci sont mises en œuvre au sein d'un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi tous les solvants capables de solubiliser les composés de formule (I) employés dans l'étape (E). Des solvants bien adaptés dans ce cadre sont les solvants chlorés, tels que le chloroforme, le dichlorométhane ou bien encore le 1,1,2,2-tétrachloroéthane.

L'étape (E') d'élimination de ce solvant peut typiquement être réalisée en utilisant un de ces mêmes solvants chlorés comme solvant de rinçage.

Les triarylamines sont en général mises en œuvre dans l'étape (E) sous la forme de solutions ayant des concentrations de l'ordre de 1 à 100 mmol/L, de préférence entre 5 et 20 mmol/L. De telles solutions sont des compositions liquides à température ambiante et nettement moins visqueuses que les compositions usuelles de polymères organiques conducteurs connues de l'état de la technique, cette faible viscosité permettant d'améliorer le contrôle et la maniabilité par rapport aux procédés employant ce type de polymères, ce qui constitue encore un avantage non négligeable du procédé de l'invention.

La différence de potentiel appliquée dans l'étape (E)

Dans le procédé de l'invention, une différence de potentiel est appliquée entre la surface (S) et la surface (S'), de sorte à induire un champ électrique dans l'espace situé entre ces deux surfaces. En général cette différence de potentiel est négative, de façon à induire le greffage des espèces supramoléculaires fibrillaires au moins sur la surface (S).

La valeur absolue de cette différence de potentiel doit être suffisante pour induire l'effet recherché, mais elle doit cependant ne pas être trop élevée pour ne pas conduire à des conductivités trop basses. La valeur de la différence de potentiel doit par ailleurs être adaptée à la distance entre les surfaces (S) et (S'). A titre indicatif, pour une distance entre les surfaces (S) et (S') de l'ordre de 80 à 100 nm, par exemple, la valeur absolue de la différence de potentiel appliquée lors de l'étape (E) entre les surfaces (S) et (S') est de préférence de l'ordre de 10 à 700 mV, plus préférentiellement de 50 à 500 mV, par exemple entre 100 et 400 mV, notamment entre 200 et 400 mV.

Pour le même écart entre les surfaces (S) et (S'), dans le cas particulier de l'emploi des composés de formule (Ia) précitée, et tout particulièrement dans le cas des composés de formule (Ia) où $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$ et $A = Cl$, la valeur absolue de la différence

de potentiel appliquée lors de l'étape (E) entre les surfaces (S) et (S') est de préférence comprise entre 250 et 350 mV, typiquement de l'ordre de 300 mV.

L'établissement de la différence de potentiel peut se faire selon tout moyen connu en soi, le plus simple étant de relier les surfaces (S) et (S') aux bornes d'un générateur électrique délivrant la tension recherchée.

La radiation électromagnétique appliquée dans l'étape (E)

Lors de l'étape (E), les composés de formule (I) sont soumis à une irradiation par un rayonnement électromagnétique propre à les activer, à savoir à les convertir au moins en partie en des radicaux triarylammonium.

Le rayonnement employé à cet effet contient au moins des longueurs d'onde d'énergie permettant l'obtention de la conversion recherchée. Pour un composé de formule (I) donné, cette longueur d'onde est très aisée à déterminer car elle correspond en général au maximum d'absorption $\lambda_{\max}$ du composé sur un spectre d'absorption UV-visible.

Par exemple, pour le composé de formule (Ia) précité où $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$ et $A = Cl$, la longueur d'onde efficace se situe aux alentours de 350-365 nm.

En général, la longueur d'onde utile pour activer un composé de formule (I) donné fait partie du spectre de la lumière solaire. Dès lors, l'irradiation de l'étape (E) peut avantageusement être effectuée, selon un mode particulier, en soumettant le milieu de l'étape (E) à un rayonnement solaire. Ce mode de réalisation particulièrement simple et peu onéreux rend le procédé très aisé à réaliser.

Alternativement, l'étape (E) peut être conduite en utilisant une partie uniquement du spectre solaire. Dans ce cas, les longueurs d'onde employées comprennent avantageusement au moins les longueurs comprises entre $\lambda_{\max} - 25$ nm et $\lambda_{\max} + 25$ nm, plus préférentiellement au moins les longueurs comprises entre $\lambda_{\max} - 50$ nm et $\lambda_{\max} + 50$ nm.

Concernant l'irradiation, il est à noter que sa puissance a un effet sur la formation des espèces supramoléculaires fibrillaires à base des composés (I). En règle générale, ces espèces se forment d'autant plus rapidement que la puissance est élevée. Néanmoins, des puissances d'irradiation trop élevées sont à éviter car elles sont susceptibles de conduire à des phénomènes parasites tels que l'induction d'une réaction

de polymérisation radicalaire. A titre indicatif, en particulier pour les composés de formule (Ia) précités, une puissance de l'ordre de 100 W est adaptée (par exemple entre 50 et 200 W), alors que des puissances de 1000 W nuisent à la qualité du résultat obtenu.

5 Quel que soit le mode de réalisation mis en œuvre, la conduite des étapes (E) et (E') de la présente invention est très simple et peu onéreuse. En plus des avantages précités, il est en outre à souligner à ce sujet que ces étapes peuvent avantageusement être conduites à température ambiante.

10 Du fait de sa facilité de mise en œuvre et de sa grande modularité, le procédé de l'invention se prête à une grande variété d'applications.

 En particulier, les étapes (E) et (E') peuvent être employées pour connecter entre eux deux conducteurs électriques, par exemple deux constituants d'un circuit électronique. Dans ce cadre, le procédé de l'invention peut être employé à toute échelle,
15 incluant des circuits miniaturisés, voire nanométriques.

 Une application particulière du procédé de l'invention concerne la réparation de circuits électroniques localement interrompus. Dans ce cadre, les étapes (E) et (E') peuvent être employées pour effectuer localement l'équivalent d'une « soudure » sur une partie endommagée du circuit électronique, en reconnectant le circuit interrompu à l'aide
20 des espèces supramoléculaires fibrillaires. Dans ce cas, les surfaces (S) et (S') peuvent par exemple être les deux lèvres de part et d'autre d'une cassure ou d'une zone endommagée ayant conduit à une perte de conduction.

 De façon plus générale, le procédé de l'invention peut être employé pour tout dépôt d'espèces supramoléculaires fibrillaires du type précité sur une surface conductrice,
25 sous une forme organisée, à savoir liées à la surface et s'entendant radialement par rapport à cette surface.

 Dans ce cadre, la réponse relativement rapide du système permet d'envisager une « écriture » sur une surface conductrice, en déplaçant parallèlement à cette surface une surface (S') de plus faible dimension, cette surface (S') jouant alors le rôle d'une
30 pointe (tête d'impression) définissant en se déplaçant un motif sur la surface conductrice. Ce mode de réalisation peut par exemple être employé pour l'écriture optique de pistes conductrices à base des espèces supramoléculaires fibrillaires sur un support conducteur. De telles pistes conductrices permettent une conduction de type métallique en ayant en outre l'avantage d'être mécaniquement flexibles contrairement aux pistes métalliques.

Selon un autre aspect, la présente invention a pour objet les matériaux conducteurs modifiés en surface par des espèces supramoléculaires fibrillaires à base des triarylamine de formule (I), du type de ceux qu'on obtient à l'issue de l'étape (E) et de l'éventuelle étape (E') définie ci-dessus.

5 Dans ce cadre, la présente invention a pour objet les matériaux qui sont concrètement obtenus selon les étapes (E) et éventuellement (E'), mais également tous les matériaux présentant les mêmes caractéristiques mais obtenus selon une autre méthode conduisant au même résultat.

10 En particulier, l'invention englobe les matériaux conducteurs qui portent en surface des espèces supramoléculaires fibrillaires à base des triarylamine de formule (I) qui sont obtenus en employant non pas une irradiation, mais un agent oxydant, pour induire la conversion des triarylamine de formule (I) en des radicaux triarylammonium.

15 L'invention concerne également les matériaux conducteurs qui portent en surface des espèces supramoléculaires fibrillaires à base des triarylamine de formule (I) qui sont obtenus en traitant par voie électrochimique un matériau conducteur en présence de triarylamine de formule (I).

La présente invention et ses avantages seront encore davantage illustrés au vu de l'exemple ci-après.

Exemple

On a réalisé une connexion de deux électrodes selon le procédé de l'invention, en employant un dispositif du type de celui décrit dans *Nanotechnology*, 21, 335303 (2010),
5 qui présente deux électrodes en regard.

Pour ce faire, on a employé un composé répondant à la formule (Ia) précitée, où $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$ (linéaire) et $A = Cl$, dissous à raison de 10 mmol/L dans du chloroforme.

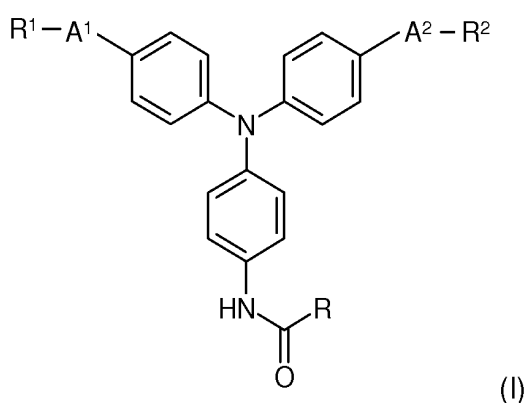
La solution du composé a été placée dans la gorge entre les deux électrodes, puis on a irradié le dispositif avec de la lumière blanche avec une puissance de 100 W, tout en
10 imposant une différence de potentiel de 300 mV entre les électrodes.

On a alors constaté la formation très rapide d'une connexion électrique entre les deux électrodes, qui se traduit par une mesure de la conductivité entre les deux électrodes : avant le traitement, on mesure un courant de l'ordre de quelques picoAmpères entre les deux électrodes, contre un courant de 0,5 A (soit 10^8 fois plus
15 important) après le traitement.

Des clichés de microscopie révèlent la présence des espèces supramoléculaires fibrillaires qui assurent la connexion électrique entre les électrodes, organisées parallèlement, en s'étendant perpendiculairement à la surface des électrodes.

REVENDECATIONS

1. Procédé de modification d'une surface (S) d'un matériau conducteur solide, qui comprend une étape (E), dans laquelle on applique une différence de potentiel, généralement négative, entre ladite surface (S) et une surface (S') d'un autre matériau solide conducteur disposé en regard de la dite surface (S), et où, simultanément à l'application de cette différence de potentiel, on met en contact ladite surface (S) avec un milieu liquide comprenant, en solution, des triarylamines répondant à la formule (I) ci dessous :



où :

- chacun des groupes -A¹- et -A²-, identiques ou différents, désigne une liaison covalente simple ou bien un groupe -O-, -S-, -NH- ou -NR³- ;
- chacun des groupes R¹, R² et R³, identiques ou différents, représente :
 - un groupe aromatique, de préférence un groupe benzyle ; ou
 - une chaîne hydrocarbonée comprenant de 4 à 30 atomes de carbone ;
 - ou
 - une chaîne polyéthylène glycol ;

et

- R est un groupe de terminaison, qui est de préférence une chaîne hydrocarbonée, comprenant avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement halogénée et éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O ou S,

tout en soumettant les triarylamines (I) à une radiation électromagnétique propre à les convertir au moins en partie en des radicaux triarylammonium.

2. Procédé selon la revendication 1, permettant la connexion électrique des surfaces conductrices (S) et (S'), où les surfaces en regard (S) et (S') sont distantes de 1 micron ou moins.

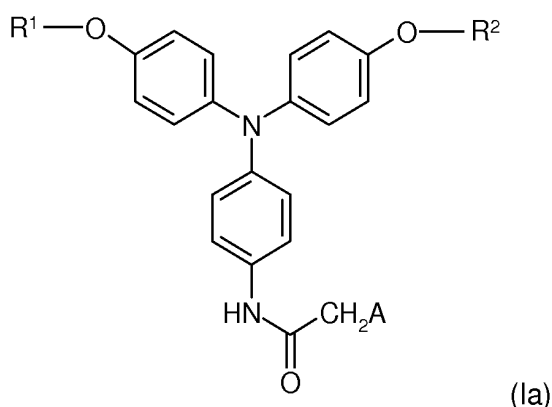
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, où l'étape (E) est suivie par une étape (E') d'élimination du solvant employé dans l'étape (E).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, où chacun des groupes -A¹- et -A²- est un groupe -O-.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, où chacun des groupes R¹ et R², représente, indépendamment :

- un groupe benzyle ; ou
- un groupe alkyle comprenant de 6 à 18 atomes de carbone.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, où les triarylamines employées dans l'étape (E) répondent à la formule (Ia) ci-dessous :



dans laquelle :

- chacun des groupes R¹ et R², identiques ou différents, est tel que défini dans la revendication 1, et désigne de préférence un groupe benzyle ou bien un groupe alkyle comprenant de 6 à 18 atomes de carbone ;
- A est un groupe hydrogène -H ; un groupement halogéno ; ou bien un groupe alkyle comprenant typiquement de 1 à 8 atomes de carbone.

7. Procédé selon la revendication 6, où les triarylamines employées dans l'étape (E) répondent à la formule (Ia) ci-dessous, où R¹, R², et A ont l'une des significations suivantes :

- R¹ = R² = C₈H₁₇ (linéaire) et A = Cl ; ou

16

- $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$ (linéaire) et $A = H$; ou
- $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$ (linéaire) et $A = C_6H_{13}$; ou
- $R^1 = R^2 = \text{benzyle}$ et $A = H$; ou
- $R^1 = R^2 = \text{benzyle}$ et $A = Cl$.

- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, où le solvant employé dans l'étape (E) est un solvant chloré, tel que le chloroforme, le dichlorométhane ou le 1,1,2,2-tétrachloroéthane.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, où l'irradiation de l'étape (E) est effectuée en soumettant le milieu de l'étape (E) à un rayonnement solaire.
- 10 10. Matériaux conducteurs modifiés en surface par des espèces supramoléculaires fibrillaires à base des triarylamines de formule (I) telle que définie dans la revendication 1, susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une des revendications 1 à 9.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 744230
FR 1058954

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	DAYEN, J.-F., FARAMARZI, V., PAULY, M., KEMP, N.T., BARBERO, M., PICHON, B.P., MAJJAD, H., BEGIN-COLIN, S., DOUDIN, B.: "Nanotrench for nano and microparticle electrical interconnects", NANOTECHNOLOGY, vol. 21, 27 juillet 2010 (2010-07-27), pages 335303-1-335303-7, XP002639891, * pages 335303-2, colonne 1, ligne 30-35 * * pages 335303-2, colonne 2, ligne 36 - pages 335303-3, colonne 2, ligne 28 *	1-10	H05K1/11
A	MOULIN, E., NIESS, F., MAALOU, M., BUHLER, E., NYRKOVA, I., GIUSEPPONE, N.: "The Hierarchical Self-Assembly of Charge Nanocarriers: A Highly Cooperative Process Promoted by Visible Light", ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 49, 19 juillet 2010 (2010-07-19), pages 6974-6978, XP002639892, * page 6975, colonne 1, ligne 19 - page 6978, colonne 1, ligne 11; figures 1,3,4 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	SANO, H., MAEDA, H., MATSUOKA, S., LEE, K.-H., MURASE, K. AND SUGIMURA, H.: "Self-Assembled Monolayers Directly Attached to Silicon Substrates Formed from 1-Hexadecene by Thermal, Ultraviolet, and Visible Light Activation Methods", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 47, no. 7, 11 juillet 2008 (2008-07-11), pages 5659-5664, XP002639893, * le document en entier *	1-10	H01L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 juin 2011		Fratiloiu, Silvia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 744230
FR 1058954

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	HASEGAWA, M. AND IYODA, M.: "Conducting supramolecular nanofibers and nanorods", CHEM. SOC. REV., vol. 39, 16 mars 2010 (2010-03-16), pages 2420-2427, XP002639894, * le document en entier *	1-10	
A	WELZEL, P., GÜNTHER, L. AND ECKHARDT, G.: "Die termische Umlagerung von Tetraarylhydrazinen. Über die C-N-Verknüpfung bei der Bildung von Semidin-Derivaten", CHEMISCHE BERICHTE, vol. 107, 18 juillet 1974 (1974-07-18), pages 3624-3639, XP002639895, * le document en entier *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 juin 2011		Fratiloiu, Silvia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			