



- (51) Classification internationale des brevets :
C08G 73/06 (2006.01) *C08F 8/42* (2006.01)
C09D 179/04 (2006.01) *C09B 47/04* (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)

- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2011/000531

- (22) Date de dépôt international :
11 mars 2011 (11.03.2011)

- (25) Langue de dépôt : français

- (26) Langue de publication : français

- (30) Données relatives à la priorité :
10/01256 29 mars 2010 (29.03.2010) FR

- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016
Paris (FR).

- (72) Inventeurs; et

- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ABEL,
Mathieu** [FR/FR]; 26 Avenue Sole Mio, F-13013
Marseille (FR). **CATALIN, Daniel** [FR/FR]; 20 Chemin
des Rigauds, La source, F-13105 Mimet (FR). **CLAIR,
Sylvain** [FR/FR]; 4 Place Pierre Brossolette, F-13004
Marseille (FR). **MOSSOYAN, Mireille** [FR/FR]; La
Cigalière, 496 Chemin de Pierresca, F-13360 Roquevaire
(FR). **OURDJINI, Oualid** [FR/FR]; HLM St Charles, 17,

rue Lucien Rolmer, F-13003 Marseille (FR). **PORTE,
Louis** [FR/FR]; 167 Chemin de Saint Marc, F-83740 La
cadière d'Azur (FR).

- (74) Mandataires : **MARCHAND, André** et al.; OMNIPAT,
24 Place des Martyrs de la Résistance, F-13100 Aix en
Provence (FR).

- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SINGLE-LAYER ORGANOMETALLIC POLYMERS, AND METHOD OF SYNTHESIS

(54) Titre : POLYMÈRES ORGANOMÉTALLIQUES MONOCOUCHE, ET PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE

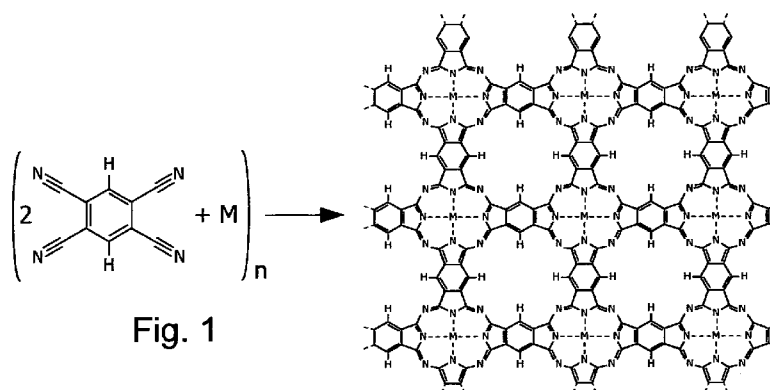


Fig. 1

(57) Abstract : Method for synthesizing a single-layer polymer on a surface, comprising steps of depositing onto a surface an organic precursor having the "tetracyano" functionality and a metallic precursor, the organic and metallic precursors being deposited in the vapour phase under a pressure of less than 10^{-6} Pa, the surface being at a temperature below the sublimation temperature of the organic precursor at this pressure.

(57) Abrégé : Procédé de synthèse d'un polymère monocouche sur une surface, comprend des étapes de dépôt sur une surface d'un précurseur organique présentant la fonctionnalité "tétracyano" et d'un précurseur métallique, les précurseurs organique et métallique étant déposés en phase vapeur sous une pression inférieure à 10^{-6} Pa, la surface étant à une température inférieure à la température de sublimation du précurseur organique à cette pression.



Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

POLYMERES ORGANOMETALLIQUES MONOCOUCHE, ET PROCEDE DE SYNTHESE

La présente invention concerne la production de réseaux moléculaires organisés, et en particulier de polymères bidimensionnels ou monocouche atomique.

La production de réseaux moléculaires organisés permet d'envisager
5 de nombreuses applications dans le domaine de la microélectronique et la nanoélectronique. Un pas décisif a été franchi récemment avec la réalisation de réseaux à deux dimensions dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes, formés en activant une réaction chimique directement sur une surface. La formation de tels réseaux, basée sur la possibilité d'étendre une
10 réaction de polymérisation dans deux dimensions, est par exemple décrite dans le document *Zwaneveld N. A. A.; Pawlak R.; Abel M.; Catalin D.; Gimes D.; Bertin D.; Porte L., "Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces", Journal of the American Chemical Society 2008, 130, (21), 6678-6679.*

La présente invention concerne plus particulièrement des procédés
15 d'obtention de polymères de phtalocyanine. En raison notamment de leurs propriétés optoélectroniques et catalytiques, les polymères de phtalocyanine ont été largement étudiés depuis une trentaine d'années. Ces polymères sont généralement obtenus par des méthodes chimiques en solution ou en
20 phase vapeur, voire éventuellement par co-évaporation. Les documents *Yudasaka M.; Nakanishi K.; Hara T.; Tanaka M.; Kurita S., "Formation of Copper Phthalocyanine Polymer-Films by the Double Source Evaporation of Tetracyanobenzene and Copper". Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters 1985, 24, (11), L887-L889,* et *Yudasaka M.; Nakanishi K.; Hara T.; Tanaka M.; Kurita S.; Kawai M., "Metal Phthalocyanine Polymer Film Formation by the Double Source Evaporation of Tetracyanobenzene and Metal" Synthetic Metals 1987, 19, (1-3), 775-780,* décrivent des procédés de
25 formation de polymères de phtalocyanine et de cuivre, par co-évaporation de tétracyanobenzène et de cuivre sur un substrat de quartz, sous atmosphère
30 d'argon à une pression entre 0,01 et 0,1 Pa. Les polymères obtenus présentent une forme tridimensionnelle enchevêtrée ou une forme de

couche épaisse (1 à plusieurs μm), dans laquelle des défauts structuraux et/ou chimiques apparaissent en grand nombre. En raison de la présence de ces défauts, les propriétés des polymères obtenus varient en fonction des conditions de leur formation.

5 Il est donc souhaitable de réaliser des polymères monocouches ou bidimensionnels de phtalocyanine métallique ayant un nombre de défauts suffisamment faible pour ne pas perturber les propriétés physiques et chimiques du polymère. Il est également souhaitable que les propriétés du métal choisi apparaissent dans le polymère obtenu.

10 Des modes de réalisation concernent un procédé de synthèse d'un polymère monocouche sur une surface, caractérisé en ce qu'il comprend des étapes de dépôt sur une surface d'un précurseur organique conduisant à la formation de phtalocyanines et d'un précurseur métallique, en phase vapeur sous une pression inférieure à 10^{-6} Pa, la surface étant à une
15 température inférieure à la température de sublimation du précurseur organique à cette pression.

Selon un mode de réalisation, le précurseur organique présente la fonctionnalité "tétracyano".

20 Selon un mode de réalisation, le précurseur métallique présente des propriétés magnétiques.

Selon un mode de réalisation, la surface présente une structure cristalline orientée.

Selon un mode de réalisation, la surface est formée par un substrat en argent, cuivre ou or, ou en un matériau électriquement isolant.

25 Selon un mode de réalisation, le substrat est une surface d'argent monocristalline Ag(111) ou Ag(001).

Selon un mode de réalisation, la pression de dépôt sur la surface des précurseurs métalliques et organiques est inférieure à 10^{-8} Pa.

30 Selon un mode de réalisation, les précurseurs organique et métallique sont déposés sur la surface en respectant des proportions stœchiométriques de la réaction de polymérisation.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend des étapes successives de dépôt sur la surface des précurseurs organiques, puis de dépôt sur la surface des précurseurs métalliques.

Selon un mode de réalisation, les précurseurs organiques et métalliques sont déposés simultanément sur la surface en respectant les proportions stœchiométriques de la réaction de polymérisation.

Selon un mode de réalisation, les précurseurs organiques sont des
5 molécules de tétracyanobenzène ou de tétracyano-naphtalène.

Selon un mode de réalisation, les précurseurs métalliques sont des atomes de deux métaux différents.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape de formation d'une seconde couche de molécules de M-phtalocyanine
10 monocouche sur une première couche de polymère monocouche formée sur la surface.

Selon un mode de réalisation, les précurseurs métalliques utilisés pour former les deux couches de M-phtalocyanines monocouche présentent des propriétés magnétiques.

15 Des modes de réalisation concernent également un polymère monocouche formé sur une surface, caractérisé en ce qu'il comprend une structure maillée de M-phtalocyanine monocouche atomique, M étant un métal.

20 Des exemples de réalisation de l'invention seront décrits dans ce qui suit, à titre non limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

la figure 1 représente une réaction chimique de formation d'un polymère de phtalocyanine métallique, selon un mode de réalisation,

la figure 2 représente la structure atomique du polymère de
25 phtalocyanine métallique,

les figures 3A, 3B sont des images obtenues à l'aide d'un microscope à effet tunnel, d'une monocouche atomique d'un polymère de phtalocyanine métallique formée sur un substrat,

la figure 4 est une image obtenue à l'aide d'un microscope à effet
30 tunnel, d'une monocouche atomique de molécules de 1,2,4,5-tétracyanobenzène déposées sur un substrat,

la figure 5 représente la structure atomique d'un assemblage de plusieurs molécules de 1,2,4,5-tétracyanobenzène dans la monocouche atomique de la figure 4,

la figure 6 représente une réaction chimique de formation d'une molécule d'octacyano-M-phtalocyanine susceptible d'être produite par la réaction de molécules de 1,2,4,5-tétracyanobenzène avec un atome de métal,

5 la figure 7 représente la structure atomique d'une molécule d'octacyano-M-phtalocyanine,

la figure 8 est une image obtenue à l'aide d'un microscope à effet tunnel, d'un assemblage monocouche atomique de molécules d'octacyano-M-phtalocyanine,

10 la figure 9 représente une formule chimique d'un polymère monocouche de phtalocyanine métallique, selon un autre mode de réalisation,

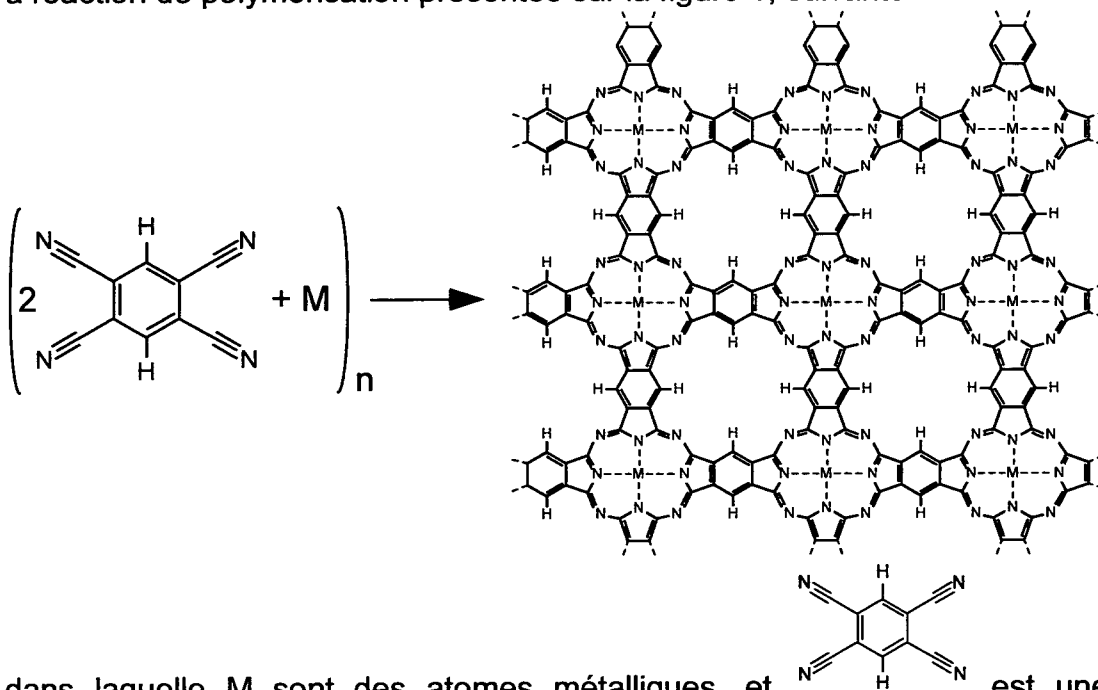
la figure 10 représente une réaction chimique de formation d'un polymère de phtalocyanine métallique, obtenu par polymérisation de tétracyano-naphtalène en présence d'un métal,

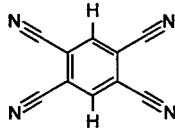
la figure 11 représente une réaction chimique de formation d'un polymère de phtalocyanine métallique, obtenu par polymérisation d'une molécule comprenant la fonction "tétracyano", en présence d'un métal.

Dans la description qui suit, de nombreux détails sont décrits pour permettre une compréhension suffisante des modes de réalisations décrits. Les modes de réalisation décrits peuvent être obtenus sans un ou plusieurs détails spécifiques présentés, ou notamment par d'autres procédés, équipements et matériaux. Dans d'autres modes de réalisation décrits, des matériaux ou opérations bien connues ne sont pas indiquées ou décrits pour ne pas affecter la clarté de la description. Dans la description qui suit, l'expression "selon un mode de réalisation" indique qu'une caractéristique particulière décrite en relation avec un mode de réalisation est simplement incluse dans au moins un mode de réalisation. Ainsi, si cette expression est employée à divers endroits de la description, elle ne fait pas nécessairement référence à un seul mode de réalisation. En outre, les caractéristiques décrites peuvent être combinées d'une manière appropriée dans un ou plusieurs modes de réalisation. Dans la description qui suit, le terme "monocouche" signifie une seule couche d'atomes déposée sur un substrat.

Selon un mode de réalisation, un polymère monocouche atomique de phtalocyanine métallique est produit directement sur un substrat par dépôt

sous vide en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) de 1,2,4,5-tétracyanobenzène (TCB) et d'un métal. Les molécules de TCB et les atomes de métal s'assemblent par des liaisons covalentes pour former sur le substrat un polymère monocouche bidimensionnel et stable, conformément à réaction de polymérisation présentée sur la figure 1, suivante :



dans laquelle M sont des atomes métalliques, et  est une molécule de TCB.

La figure 2 représente la structure atomique du polymère M-phthalocyanine obtenu. Sur la figure 2, le polymère de M-phthalocyanine présente une structure monocouche atomique, plane, maillée, pi-conjuguée avec des mailles sensiblement carrées, les atomes de métal M apparaissant aux nœuds de la structure maillée, au centre d'une structure organique à quatre lobes, les nœuds étant reliés entre eux par une structure organique comportant un cycle benzénique, ces structures organiques comportant des atomes de carbone C, d'azote N et d'hydrogène H. Dans cette structure l'atome de métal M est lié d'égale façon par des liaisons covalentes aux quatre atomes d'azote qui lui sont les plus proches.

Les figures 3A, 3B représentent des images obtenues à l'aide d'un microscope à effet tunnel STM (Scanning Tunneling Microscope) lorsque le substrat choisi est de l'argent monocristallin Ag(111) et le métal M du fer. Sur ces images, la distance entre les centres de deux mailles adjacentes dans deux directions perpendiculaires est mesurée à 1,2 nm à 0,1 nm près. Cette

distance réduite révèle la formation de liaisons covalentes au sein du polymère obtenu, et donc une relativement forte cohésion du polymère. Ces images révèlent également un ordre extrêmement élevé, c'est-à-dire une répartition très régulière des atomes au sein du polymère obtenu, ainsi qu'un
5 nombre réduit de défauts (inférieur à 1%). La figure 3A montre également la structure atomique d'une partie du polymère obtenu en superposition sur l'image. Trois orientations différentes du polymère de M-phtalocyanine peuvent être observées par rapport au substrat, reflétant la symétrie C3 de la surface Ag(111).

10 Les propriétés physiques du polymère obtenu semblent être préservées puisqu'il est insoluble dans l'eau et se maintient jusqu'à une température située entre 400 et 500°C. Il s'avère que les propriétés, notamment optoélectroniques et catalytiques des phtalocyanines, du polymère monocouche obtenu sont également préservées, car celui-ci forme
15 un ensemble bien ordonné de centres actifs (autour d'un atome de métal), reliés par un réseau organique conducteur. En raison de la structure maillée du polymère monocouche, celui-ci est nano-poreux. Il peut ainsi servir de masque ou de modèle pour le dépôt de particules métalliques ou de molécules fonctionnelles telles que des fullerènes, ou des molécules
20 biologiques.

La présence d'atomes de métal M et la pi-conjugaison du polymère rend la structure monocouche électriquement conductrice. Pour exploiter cette propriété, le substrat peut être choisi électriquement isolant. Par exemple le substrat choisi peut être en silice (SiO₂) ou en saphir.

25 Par ailleurs, le métal M peut être choisi en fonction des propriétés recherchées du polymère monocouche obtenu. Ainsi, si le métal choisi présente des propriétés magnétiques comme le fer, le polymère de M-phtalocyanine présente ces propriétés. Le polymère de M-phtalocyanine obtenu peut ainsi constituer ainsi un arrangement hautement ordonné
30 d'atomes magnétiques isolés et de très haute densité. De plus, par des calculs différenciés en spin, il est possible de mettre en évidence des densités d'état très différentes autour du niveau de Fermi en fonction du spin, révélant ainsi des propriétés conductrices dépendantes du spin (spintronique).

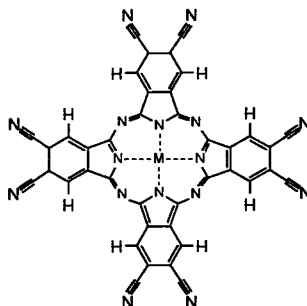
Les propriétés du polymère de M-phtalocyanine obtenu peuvent également être modifiées en changeant ou en combinant plusieurs précurseurs métalliques (Co, Ni, Zn, Ti, ...). Ainsi, dans un mode de réalisation, deux métaux différents peuvent être insérés dans le polymère de manière à apparaître en alternance dans sa structure maillée. Les deux métaux choisis peuvent être magnétique et non magnétiques. Il est ainsi possible de contrôler la densité de spin du polymère de M-phtalocyanine obtenu.

Plus généralement, tous les métaux peuvent être utilisés dans la réaction de polymérisation, dès lors que la taille des atomes du métal est compatible avec la place disponible au sein des nœuds des mailles de la structure maillée du polymère obtenu.

Dans un premier mode de réalisation, le polymère de M-phtalocyanine monocouche est formé en deux temps, par dépôt sous vide en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) de molécules de TCB sur un substrat, puis par dépôt sous vide en phase vapeur PVD d'atomes de métal sur le substrat. Lors de leur dépôt sur le substrat, les molécules de TCB se répartissent de manière régulière sur le substrat pour former un réseau à mailles hexagonales, observable sur la figure 4. La figure 4 représente ainsi une image obtenue à l'aide d'un microscope STM, d'un réseau maillé monocouche de molécules de TCB déposées sur le substrat. Les mailles de ce réseau présentent une largeur d'environ 1 nm (à 0,1 nm près).

La figure 5 représente la structure atomique de plusieurs molécules de TCB du réseau observé sur la figure 4. La cohésion de ce réseau qui est assurée par des liaisons hydrogène faibles, s'avère fragile et est rapidement détruite si la température augmente.

Lorsque le précurseur métallique M est déposé sur le substrat, il peut être observé la formation de molécules d'octacyano-M-phtalocyanine $\text{MPc}(\text{CN})_8$ conformes à la formule chimique présentée en figure 6, suivante :



La figure 7 représente la structure atomique d'une molécule de $\text{MPc}(\text{CN})_8$. Sur les figures 6 et 7, la molécule de $\text{MPc}(\text{CN})_8$ présente la même structure que les nœuds du polymère de M-phthalocyanine monocouche des figures 1 et 2, avec un nœud métallique M et quatre branches formées de radicaux de TCB analogue à ceux reliant entre eux les nœuds métalliques des mailles du polymère de M-phthalocyanine monocouche. Au fur et à mesure du dépôt des atomes métalliques, les molécules d'octacyano-M-phthalocyanine s'auto-organisent spontanément sur le substrat en une phase dense à mailles carrées. La figure 8 est une image obtenue par microscope STM de cette structure, lorsque le substrat est en Ag(111) et lorsque le métal M choisi est du fer. Il apparaît sur la figure 8 que les molécules d'octacyano-Fe-phthalocyanine formées sur le substrat sont organisées en une structure à mailles carrées de 1,6 x 1,6 nm (à 0,1 nm près).

La réaction de polymérisation se termine lorsque les atomes de métal M sont envoyés sur le substrat dans les proportions stœchiométriques de la réaction de polymérisation, par rapport aux molécules de TCB (2 molécules de TCB pour un atome de métal). Aucun sous produit de réaction n'apparaît lors de la réaction de polymérisation.

Dans le cas où le précurseur métallique M est en excès par rapport au précurseur organique TCB, compte tenu des proportions stœchiométriques de la réaction de polymérisation, la formation de grappes de métal peut être observée. Lorsque le précurseur métallique M est du fer, les grappes présentent une largeur d'environ 5 nm et une hauteur d'environ 0,5 nm. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à température ambiante, la mobilité de surface des atomes métalliques sur le substrat est grande et la cinétique de croissance des grappes est plus grande que celle de la polymérisation.

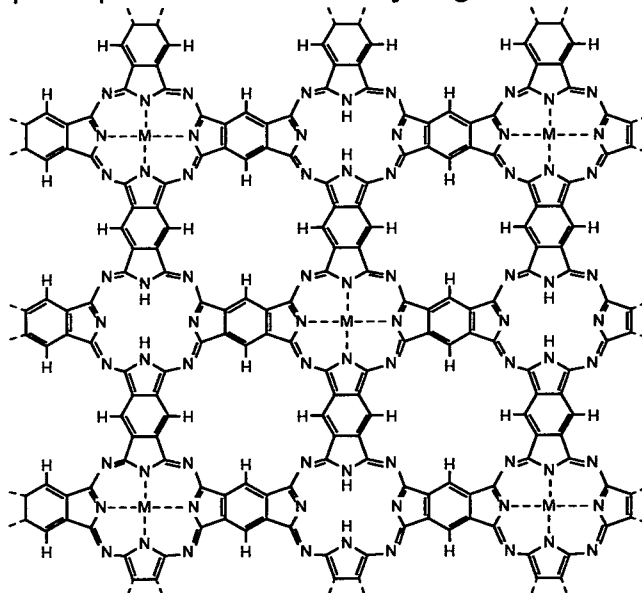
Selon un autre mode de réalisation, le polymère de M-phtalocyanine monocouche est formé par un dépôt PVD simultané, ou co-évaporation ou évaporation simultanée de molécules de TCB et d'atomes de métal M sur le substrat, en respectant les proportions stœchiométriques de la réaction de polymérisation.

Dans les modes de réalisation précédemment décrits, le dépôt des précurseurs organiques TCB et métalliques M en phase vapeur PVD est effectué sous ultravide (sous une pression inférieure à 10^{-5} Pa, et de préférence inférieure à 10^{-7} Pa). Les molécules de TCB peuvent être évaporées par un évaporateur, par exemple de type cellule de Knudsen, maintenu à la température de sublimation du TCB, soit 100°C (à 10% près) si la pression est à 10^{-8} Pa. Le précurseur métallique M peut être vaporisé à partir d'un barreau de métal ultra pur chauffé par bombardement électronique ou à partir d'une cellule de Knudsen. Le substrat est par exemple en argent orienté Ag(111), maintenu à une température inférieure à la température de sublimation des molécules de TCB, par exemple à température ambiante (entre 10 et 30°C). Il a été découvert que les molécules de TCB sont très mobiles sur un substrat monocristallin en Ag(111) à température ambiante, et que la réaction avec des atomes de métal se produit directement et spontanément sur le substrat. Le substrat peut être aisément obtenu par exemple par dépôt d'une couche ultramince d'argent sur du mica.

Un polymère de M-phtalocyanine monocouche ordonné peut être également obtenu en utilisant un substrat monocristallin tel que l'Ag(001) ayant une même symétrie carrée que le polymère monocouche. L'utilisation d'un tel substrat permet de contrôler facilement la stœchiométrie des précurseurs déposés et ainsi la formation de phtalocyanines polymérisées ou non. D'autres substrats tels que le cuivre et l'or monocristallins peuvent bien entendu être utilisés. Puisque le substrat est maintenu à température ambiante, des substrats organiques peuvent également être utilisés. Il est à noter que le substrat influence la réaction de polymérisation et peut permettre aux précurseurs métalliques et organiques de se rencontrer et de réagir ensemble. Le substrat peut également présenter un effet de catalyseur vis-à-vis de la réaction de polymérisation. Le substrat peut donc

être choisi en fonction de sa propriété de mouillabilité par les précurseurs métalliques et organiques et sa capacité à leur donner une grande mobilité.

Il est également à noter que certains nœuds de la structure maillée du polymère de M-phtalocyanine monocouche obtenu peuvent ne pas présenter d'atome métallique. Ainsi, dans l'exemple de formule ci-dessous et de la figure 9, un atome de métal est absent dans un nœud sur deux de la structure, et remplacé par deux atomes d'hydrogène :



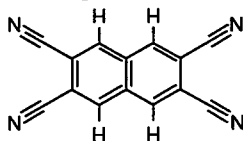
L'absence de noyaux métalliques à certains nœuds de la structure maillée du polymère monocouche peut être mise à profit pour obtenir un polymère dont des nœuds sont formés avec des noyaux métalliques de différentes natures. A cet effet un second métal peut être déposé par PVD sur le polymère, les atomes du second métal s'insérant dans le polymère dans les nœuds sans noyau métallique.

Dans un mode de réalisation deux couches de polymère de M-phthalocyanine sont formées sur le substrat avec un ou plusieurs précurseurs métalliques ayant au moins en partie des propriétés magnétiques. La seconde couche peut être formée en recouvrant, directement par dépôt PVD, la première couche de polymère de M-phthalocyanine par une couche de molécules de M-phthalocyanines, M pouvant représenter tout métal, magnétique ou non. Les molécules de M-phthalocyanine de la seconde couche sont absorbées de manière épitaxiale. La formation de deux couches permet de fixer les spins des atomes métalliques.

La taille des pores de la structure maillée du polymère de M-

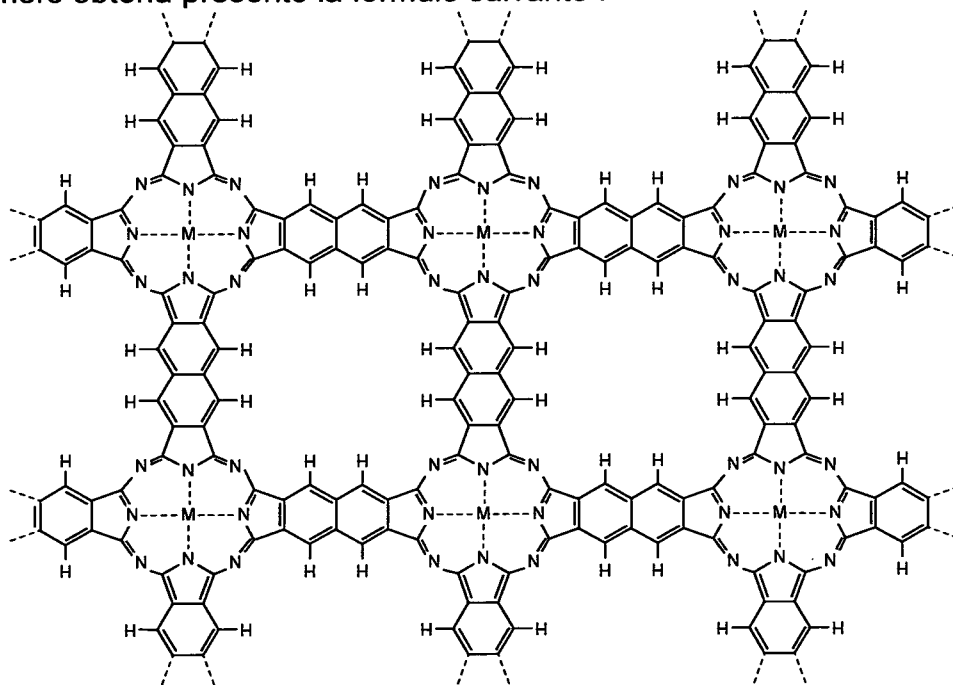
phtalocyanine peut être aisément changée en remplaçant le précurseur organique TCB par une autre molécule présentant la fonctionnalité "tétracyano", par exemple une molécule de tétracyano-naphtalène, -anthracène ou -pentacène). Ainsi, la figure 10 représente une réaction

5 chimique de tétracyano-naphtalène



avec un métal M. Le

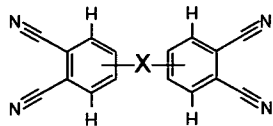
polymère obtenu présente la formule suivante :



La taille des mailles et les propriétés physico-chimiques du polymère obtenu peuvent également être modifiées en choisissant en tant que

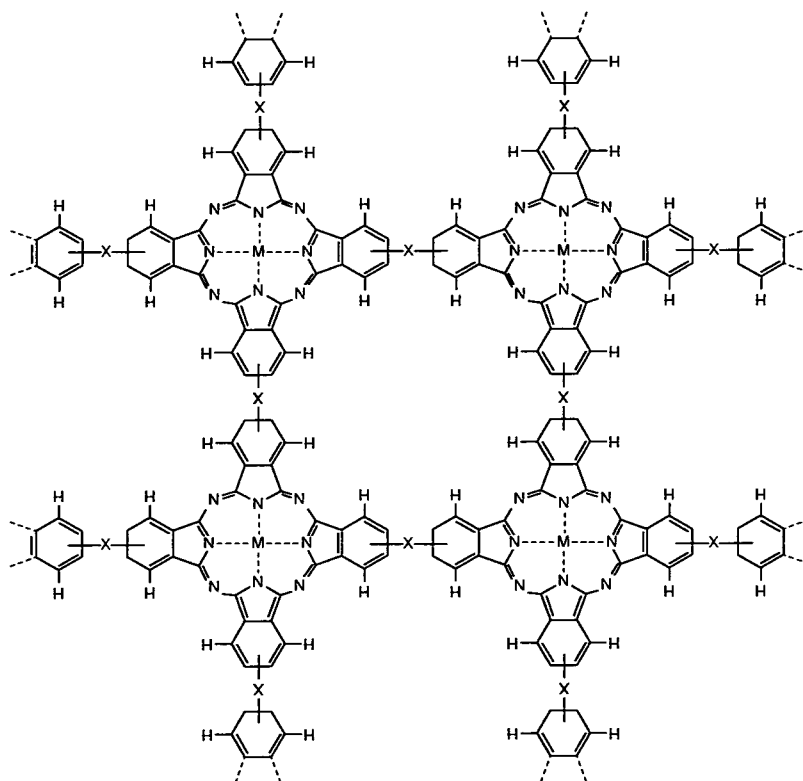
10

précurseur organique, une molécule organique présentant la fonctionnalité



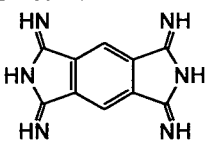
"tétracyano"

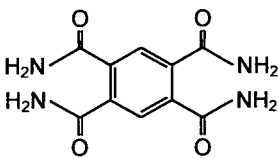
et incorporant un ou plusieurs autres groupes fonctionnels X. Ainsi, la figure 11 représente une réaction chimique d'une telle molécule avec un métal M. Le polymère obtenu présente la formule suivante :



Il apparaîtra clairement à l'homme de l'art que la présente invention est susceptible de diverses variantes de réalisation et diverses applications. En particulier, l'invention n'est pas limitée à l'utilisation des substrats décrits. Ainsi, d'autres substrats favorisant la réaction de polymérisation peuvent être trouvés en procédant à de simples tests de polymérisation.

L'invention n'est pas non plus limitée aux précurseurs organiques décrits. D'autres précurseurs organiques dans lequel le (ou les) cycle(s) benzéniques sont fonctionnalisés de façon symétrique permettant la polymérisation peuvent bien entendu être utilisés, comme :

le bis(1,3-diiminoisoindoline)  et

le benzene-1,2,4,5-tetracarboxamide  .

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse d'un polymère monocouche sur une surface, caractérisé en ce qu'il comprend des étapes de dépôt sur une surface d'un
5 précurseur organique conduisant à la formation de phtalocyanines et d'un précurseur métallique, en phase vapeur sous une pression inférieure à 10^{-6} Pa, la surface étant à une température inférieure à la température de sublimation du précurseur organique à cette pression.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le précurseur organique présente la fonctionnalité "tétracyano".
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le précurseur métallique présente des propriétés magnétiques.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la surface présente une structure cristalline orientée.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la surface est formée
20 par un substrat en argent, cuivre ou or, ou en un matériau électriquement isolant.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le substrat est une surface d'argent monocristalline Ag(111) ou Ag(001).
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la pression de dépôt sur la surface des précurseurs métalliques et organiques est inférieure à 10^{-8} Pa.
- 30 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les précurseurs organique et métallique sont déposés sur la surface en respectant des proportions stœchiométriques de la réaction de polymérisation.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant des étapes successives de dépôt sur la surface des précurseurs organiques, puis de dépôt sur la surface des précurseurs métalliques.

5 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel les précurseurs organiques et métalliques sont déposés simultanément sur la surface en respectant les proportions stœchiométriques de la réaction de polymérisation.

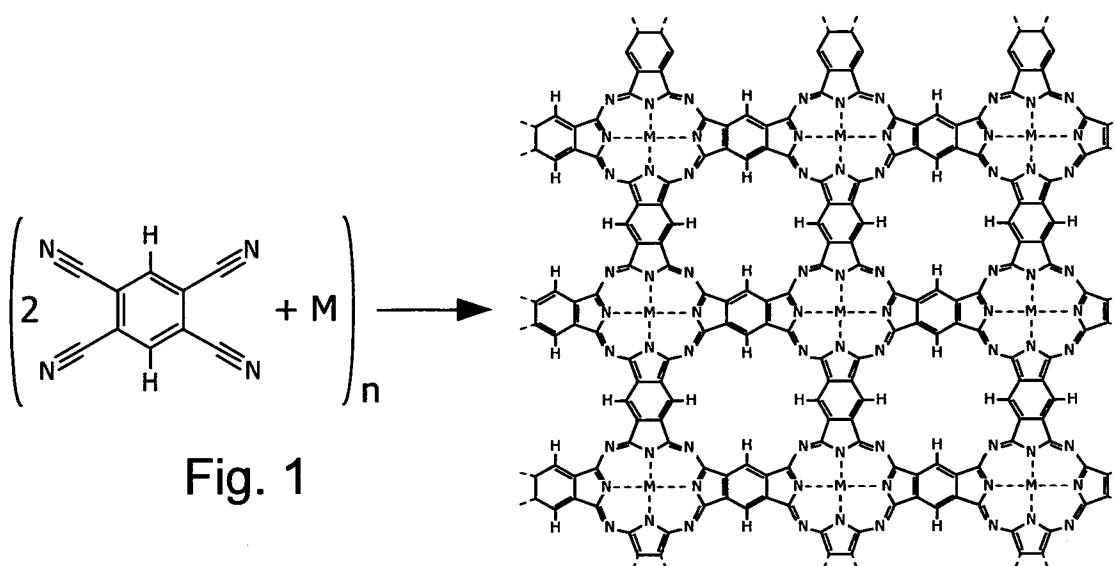
10 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel les précurseurs organiques sont des molécules de tétracyanobenzène ou de tétracyano-naphtalène.

15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel les précurseurs métalliques sont des atomes de deux métaux différents.

20 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant une étape de formation d'une seconde couche de molécules de M-phtalocyanine monocouche sur une première couche de polymère monocouche formée sur la surface.

25 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel les précurseurs métalliques utilisés pour former les deux couches de M-phtalocyanines monocouche présentent des propriétés magnétiques.

30 15. Polymère monocouche formé sur une surface, caractérisé en ce qu'il comprend une structure maillée de M-phtalocyanine monocouche atomique, M étant un métal.



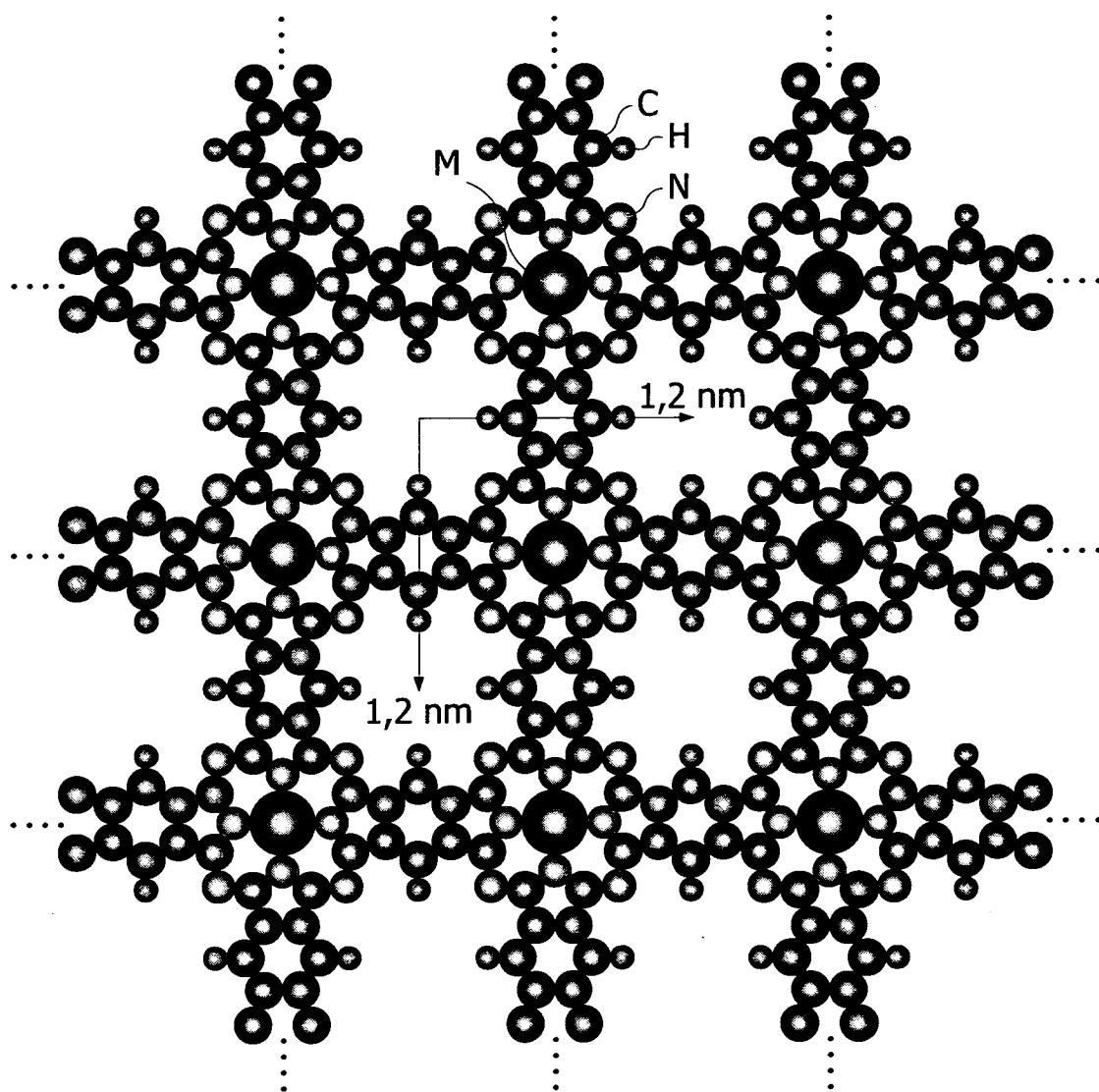


Fig. 2

Fig. 4

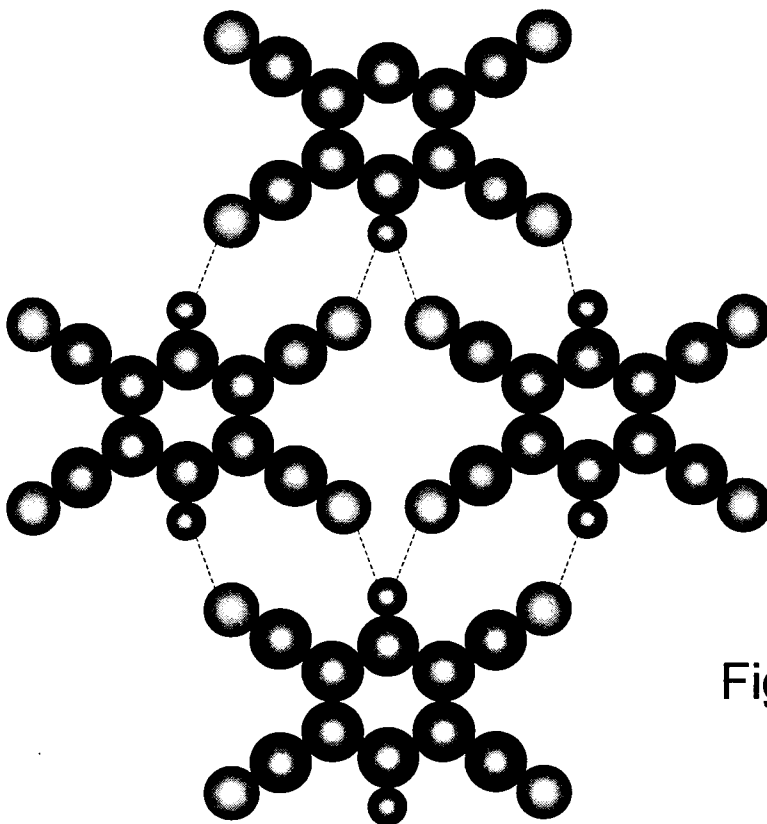
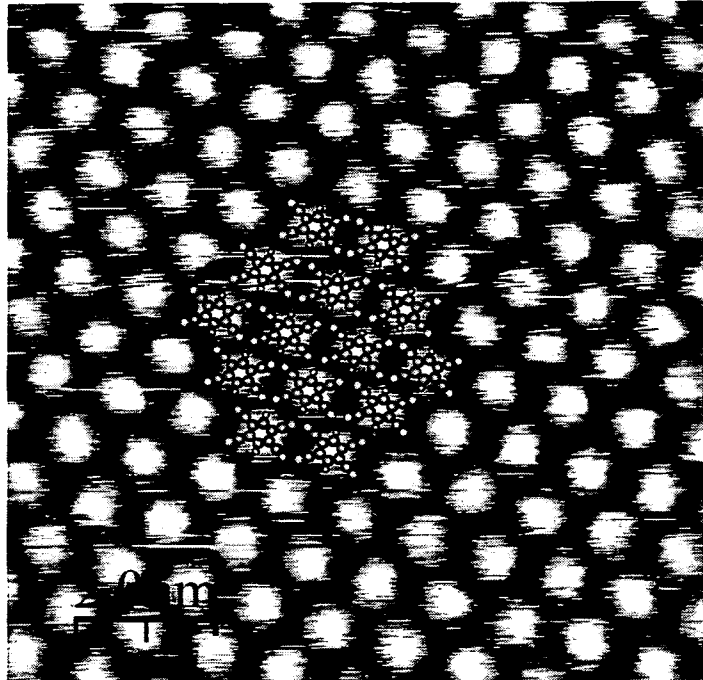


Fig. 5

Fig. 6

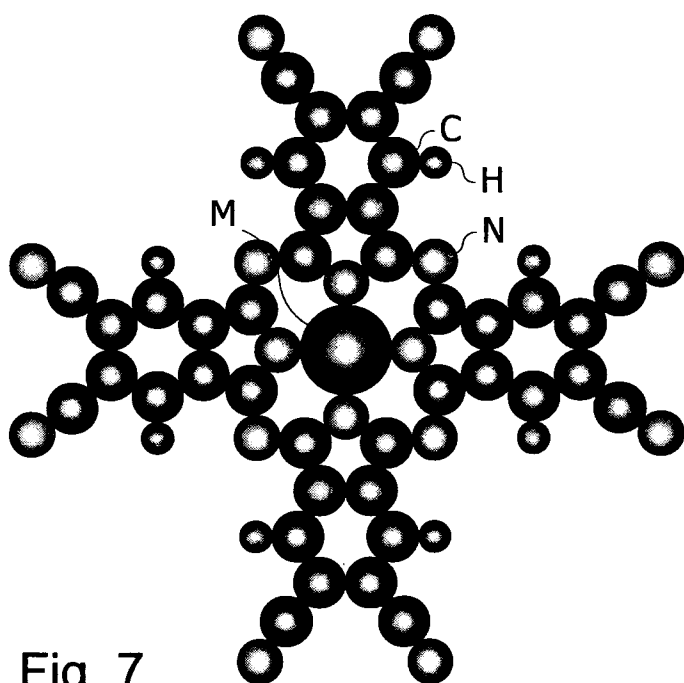
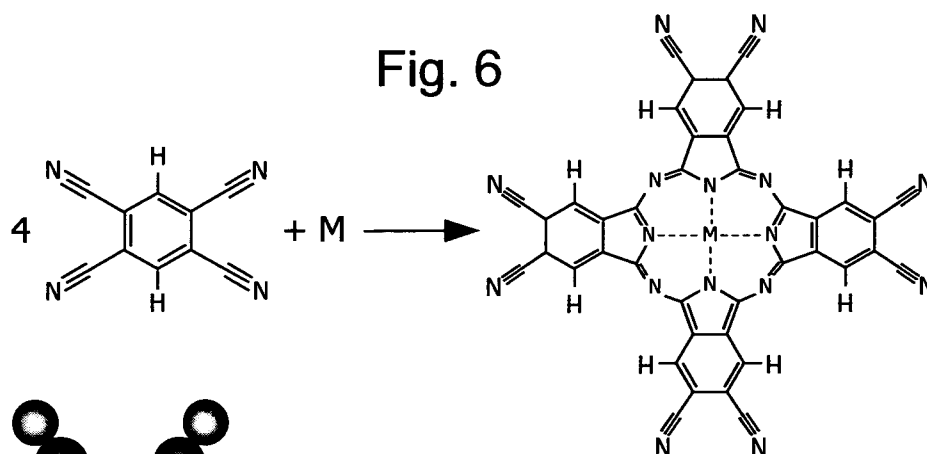


Fig. 7

Fig. 8

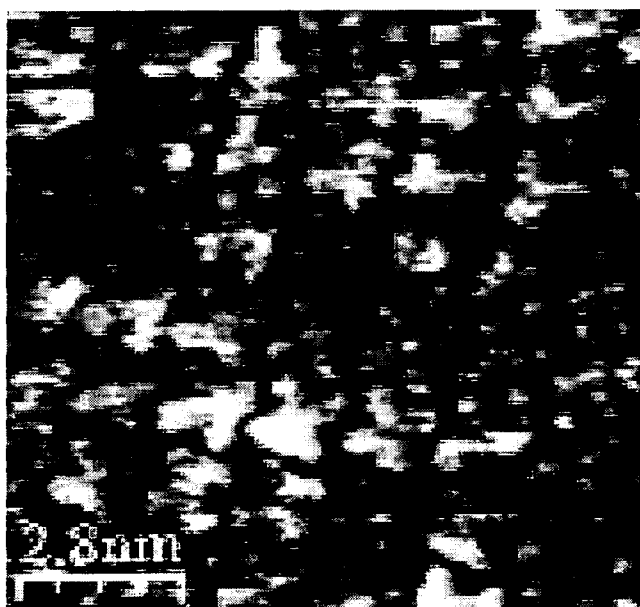


Fig. 9

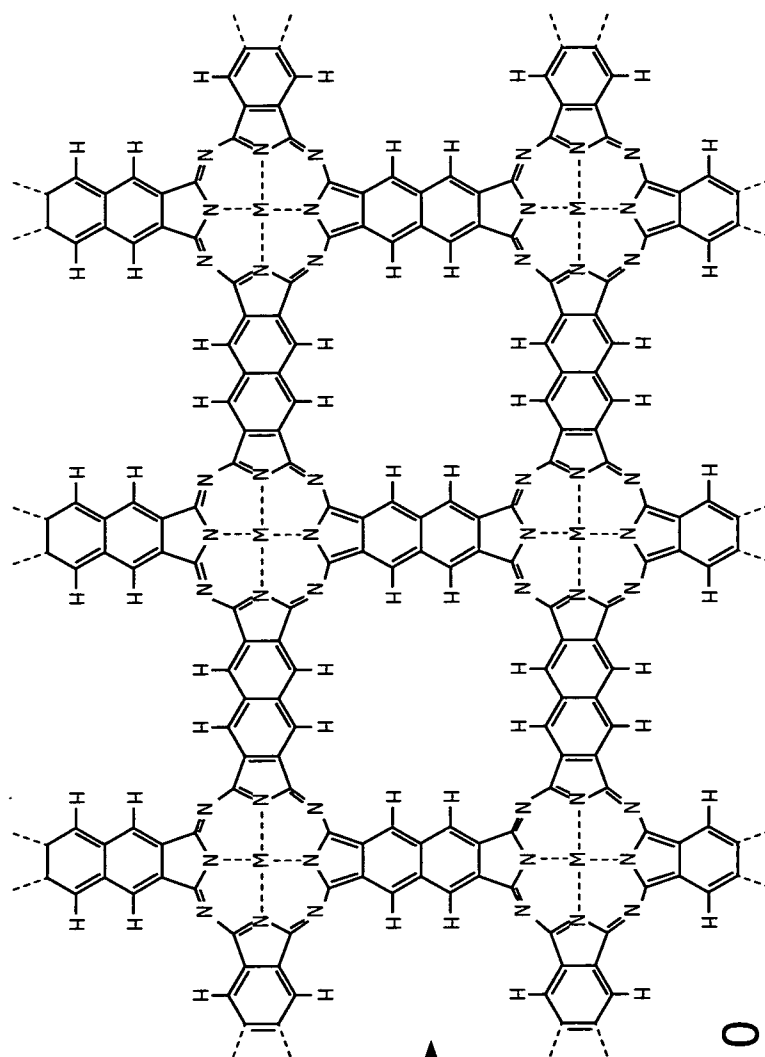
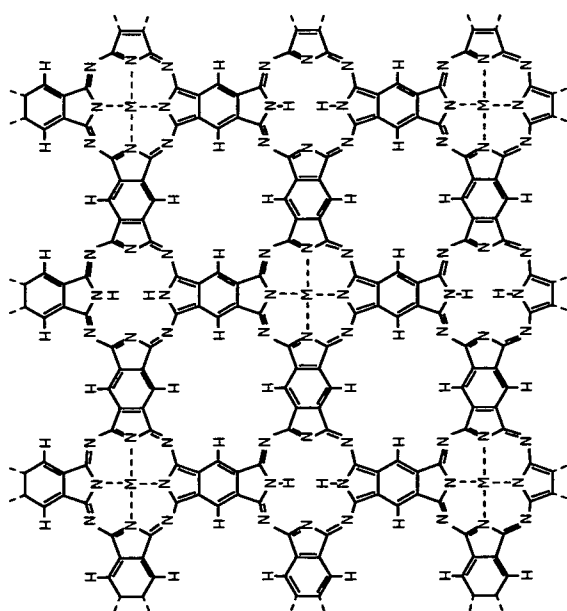
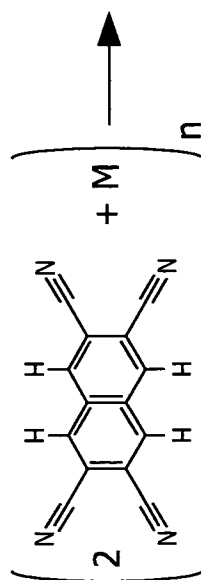


Fig. 10



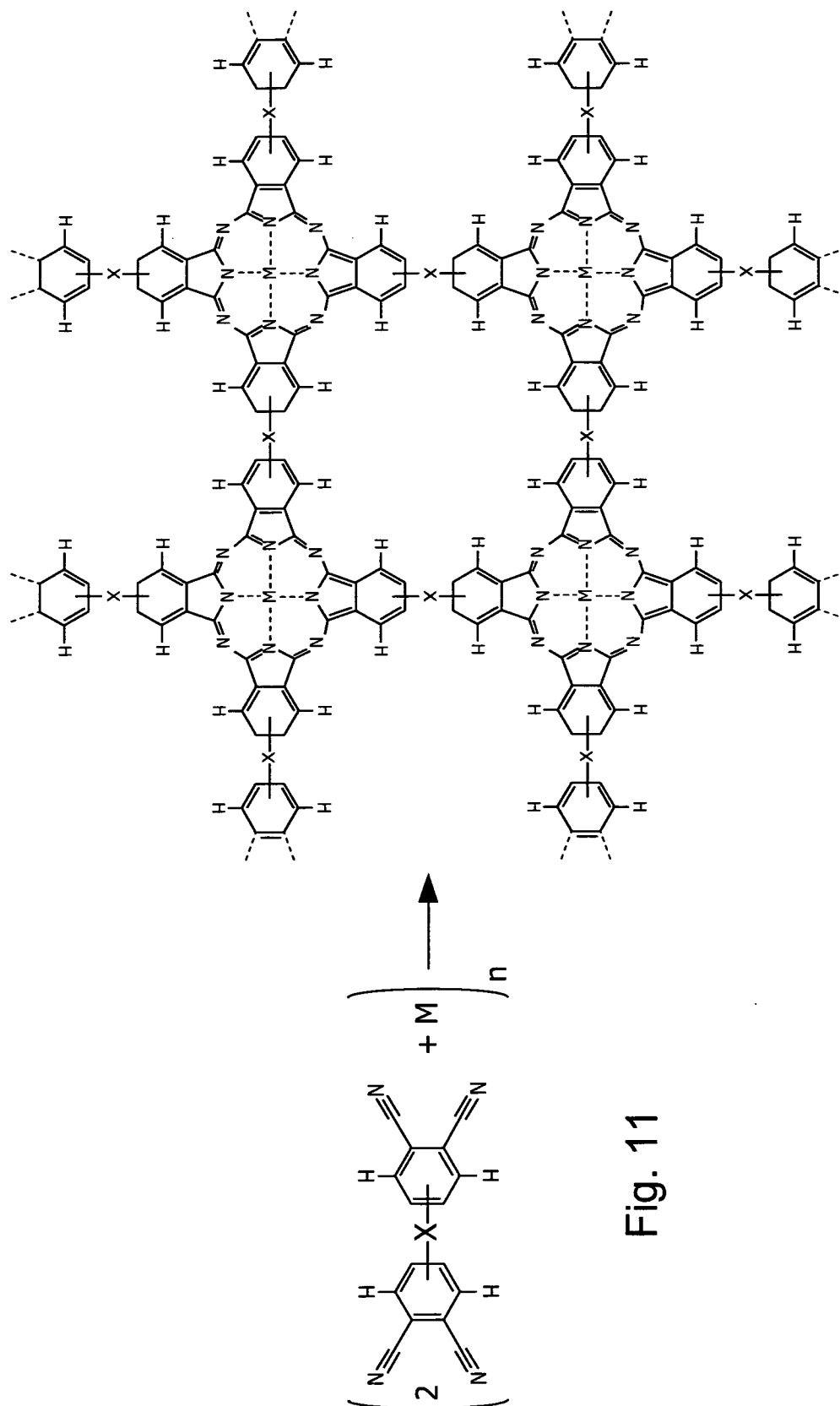


Fig. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2011/000531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G73/06 C09D179/04 B32B27/06 C08F8/42 C09B47/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C09D B32B C08F C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/163828 A1 (KRIEGER JURI H [US] ET AL) 7 November 2002 (2002-11-07) formation d'un film de phthalocyanine polymère sur une surface par déposition de tétracyanobenzène; paragraph [0001] - paragraph [0045]; claims 1-35; examples -----	1-15
A	WO 02/091384 A1 (COATUE CORP [US]) 14 November 2002 (2002-11-14) formation d'un film de phthalocyanine polymère sur une surface par déposition de tétracyanobenzène; paragraph [0001]; claims 1-35; examples ----- -/--	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2011

Date of mailing of the international search report

03/08/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2011/000531

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/155602 A1 (KRIEGER JURI H [US] ET AL) 21 August 2003 (2003-08-21) formation d'un film polymère par déposition d'un précurseur tétracyanobenzène par moyen de CVD (Chemical Vapor Deposition); paragraph [0001] - paragraph [0088]; claims 1-34; examples -----	1-15
A	YUDASAKA M ET AL: "Metal phthalocyanine polymer film formation by the double source evaporation of tetracyanobenzene and metal", SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH LNKD- DOI:10.1016/0379-6779(87)90451-6, vol. 19, no. 1-3, 1 March 1987 (1987-03-01), pages 775-780, XP024348518, ISSN: 0379-6779 [retrieved on 1987-03-01] formation de polymères de phthalocyanine et de cuivre par co-évaporation de tétracyanobenzène et de cuivre. Les films de polymère ne sont pas mono-couche. La déposition prend place sous atmosphère d'argon à une pression entre 0,01 et 0,1 Pa.; page 775 - page 780 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2011/000531

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002163828 A1	07-11-2002	US 7295461 B1	13-11-2007
-----	-----	-----	-----
WO 02091384 A1	14-11-2002	CN 1513184 A	14-07-2004
		DE 60220912 T2	28-02-2008
		EP 1397809 A1	17-03-2004
		JP 2004527130 A	02-09-2004
-----	-----	-----	-----
US 2003155602 A1	21-08-2003	US 2003179633 A1	25-09-2003
-----	-----	-----	-----

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2011/000531

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G73/06 C09D179/04 B32B27/06 C08F8/42 C09B47/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C09D B32B C08F C09B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2002/163828 A1 (KRIEGER JURI H [US] ET AL) 7 novembre 2002 (2002-11-07) formation d'un film de phthalocyanine polymère sur une surface par déposition de tétracyanobenzène; alinéa [0001] - alinéa [0045]; revendications 1-35; exemples -----	1-15
A	WO 02/091384 A1 (COATUE CORP [US]) 14 novembre 2002 (2002-11-14) formation d'un film de phthalocyanine polymère sur une surface par déposition de tétracyanobenzène; alinéa [0001]; revendications 1-35; exemples ----- -/--	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 juillet 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/08/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Kiebooms, Rafaël

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/000531

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2003/155602 A1 (KRIEGER JURI H [US] ET AL) 21 août 2003 (2003-08-21) formation d'un film polymère par déposition d'un précurseur tétracyanobenzène par moyen de CVD (Cheical Vapor Deposition); alinéa [0001] - alinéa [0088]; revendications 1-34; exemples -----	1-15
A	YUDASAKA M ET AL: "Metal phthalocyanine polymer film formation by the double source evaporation of tetracyanobenzene and metal", SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH LNKD- DOI:10.1016/0379-6779(87)90451-6, vol. 19, no. 1-3, 1 mars 1987 (1987-03-01) , pages 775-780, XP024348518, ISSN: 0379-6779 [extrait le 1987-03-01] formation de polymères de phthalocyanine et de cuivre par co-évaporation de tétracyanobenzène et de cuivre. Les films de polymère ne sont pas mono-couche. La déposition prend place sous atmosphère d'argon à une pression entre 0,01 et 0,1 Pa.; page 775 - page 780 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2011/000531

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002163828 A1	07-11-2002	US 7295461 B1	13-11-2007
-----	-----	-----	-----
WO 02091384 A1	14-11-2002	CN 1513184 A	14-07-2004
		DE 60220912 T2	28-02-2008
		EP 1397809 A1	17-03-2004
		JP 2004527130 A	02-09-2004
-----	-----	-----	-----
US 2003155602 A1	21-08-2003	US 2003179633 A1	25-09-2003
-----	-----	-----	-----