

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 886 643**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **05 05722**

⑤① Int Cl⁸ : C 07 F 1/08 (2006.01)

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.06.05.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.12.06 Bulletin 06/49.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : MICHELET DANIEL — FR.

⑦② Inventeur(s) : MICHELET DANIEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ NOUVEAU TYPE DE JONCTION MOLECULAIRE ENTRE SEMI-CONDUCTEUR ET UN METAL.

⑤⑦ L'invention concerne un nouveau type de jonction moléculaire dans lequel des molécules appartenant aux familles des 7-dialkylamino phénothiazines, des 7-dialkylamino phénoxazines et des 5-alkyl ou 5-aryl, 7-dialkylamino phénazines sont greffées sur un semi-conducteur par l'établissement d'une liaison covalente entre leur carbone 3 et un atome de surface d'un semi-conducteur qui peut être un atome de silicium, d'arsenic ou de germanium, et dans lequel un métal est ensuite déposé électrolytiquement sur la surface greffée du semi-conducteur.

L'invention concerne également un nouveau type de jonction moléculaire dans lequel le greffage des molécules organiques précédentes sur un semi-conducteur est suivi de la polymérisation d'un nitrile acrylique ou de N-vinyl-imidazole formant un polymère lié par une liaison covalente aux molécules greffées et dans lequel un métal, de préférence le cuivre est ensuite déposé électrolytiquement sur la surface greffée du semi-conducteur. Les dispositifs selon l'invention sont particulièrement destinés à la réalisation de nouveaux types de composants électroniques, et à la réalisation de dépôts de cuivre dans les structures semi-conductrices submicroniques.

FR 2 886 643 - A1



La présente invention concerne un nouveau type de jonction moléculaire.

Le terme de jonction moléculaire désigne des dispositifs dans lesquels des électrons sont transportés d'un conducteur électronique à un autre à travers une monocouche de molécules organiques, ou à travers une couche de molécules organiques dont l'épaisseur n'excède pas celle

5 de quelques monocouches de molécules organiques, soit environ 20 Å.

On attend de tels dispositifs des caractéristiques intensité- potentiel $i = f(V)$ variables selon la structure des molécules constituant la couche de molécules organiques placée entre les conducteurs électroniques. Si un tel objectif était atteint, les jonctions moléculaires pourraient

10 devenir les éléments de base d'un nouveau type de composants électroniques. De nombreux dispositifs de ce type ont déjà été réalisés dans lesquels les conducteurs électroniques sont, soit des métaux tels que l'or, le mercure et le titane, soit des métalloïdes tels que le carbone et le silicium, et dans lesquels les monocouches de molécules organiques sont soit auto- assemblées, soit greffées de manière covalente à la surface de l'un des conducteurs électroniques (*Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4477-4496)

15 Dans les modes de réalisation décrits, une couche de molécules organiques dont l'épaisseur représente 1 à 2 monocouches est élaborée sur l'un des conducteurs électroniques, puis l'autre conducteur électronique est en général déposé par évaporation sous haut vide (*Anal. Chem.*, **2004**, 76, 1089-1097 ; *Chemical Physics Letters*, **2003**, 203-204, 198-200) Dans la plupart des cas, la couche organique formée de carbures aliphatiques ou aromatiques ou encore d'azobenzène a été

20 altérée ou détruite, et le métal déposé a formé un court-circuit avec le premier conducteur électronique. L'évaporation de métaux sous vide serait *a fortiori* plus destructrice pour des structures organiques plus complexes que les carbures, et ne convient donc pas. Un moyen de déposer le second conducteur électronique sur la couche de molécules organiques en préservant ladite couche reste donc à trouver.

25 Dans les jonctions moléculaires envisagées jusqu'à présent, les molécules organiques placées électriquement en parallèle entre les deux conducteurs électroniques transportent des électrons indépendamment les unes des autres. Le transport d'électrons doit se faire par l'intermédiaire de l'orbitale non occupée de plus basse énergie (LUMO) et de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) des molécules organiques, selon le principe établi par Aviram et Ratner en

30 1974. Lors du transfert d'électrons par les molécules organiques, la couche organique doit se charger électriquement entre les deux conducteurs électroniques, ce qui expliquerait la surtension croissante au transfert des électrons qui a été observée lorsque l'intensité croît (*J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 10355-10362 ; *Electrochemical and Solid-State letters*, **2002**, 5, E 43-E 46) De plus, les molécules utilisées jusqu'à présent ne constituent pas des systèmes redox réversibles de

35 basse énergie, de sorte que la répétition du transfert d'électrons par leurs orbitales moléculaires génère des intermédiaires réactifs qui conduisent à l'altération irréversible de ces molécules. La réduction électrochimique de sels de diazonium aromatiques sur une surface de carbone ou de silicium permet de former des couches moléculaires attachées de manière covalente à ces surfaces. Sur les surfaces de carbone, la croissance de la couche moléculaire se fait plutôt par un

40 processus de nucléation, et ne permet pas d'obtenir une monocouche continue. Par contre sur les surfaces de silicium hydrogénées, notamment celles de Si (111) il a été montré que la réduction électrochimique de sels de diazonium pouvait donner lieu à une monocouche ordonnée (*J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 550-551, 161-174) Il a été montré par ailleurs que les surfaces de carbone, tel que le noir de carbone et les

45 nanotubes de carbone et les surfaces de fer pouvaient être greffées spontanément par simple contact avec une solution d'un sel de diazonium aromatique (USP 5,554,739 ; 5,672,198 ; 5,698,016 ; 5, 713988 ; 5,885,355 et 6,110,994 de Cabot Corp. ; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3823 ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123,4541) Il a été montré ensuite que les surfaces de silicium

50 hydrogénées pouvaient également être greffées par contact avec une solution de sel de diazonium dans l'acétonitrile, les hydrogénosilanes de surfaces réduisant le sel de diazonium (US 2004/0023479 A1 du 03/02/2003 ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 370-378) La réduction électrochimique ou spontanée de sels de diazonium sur des surfaces de silicium hydrogénées

peut donner lieu à la formation de couches moléculaires multiples. La formation de ces couches multiples peut être diminuée lors de la réduction électrochimique de sels de diazonium sur Si (111) hydrogéné en contrôlant le potentiel de réduction et la charge électrique passée, ou par addition de BHT, un inhibiteur de réactions radicalaires, lors du greffage spontané de Si (111) hydrogéné par un sel de diazonium dans l'acétonitrile.

L'obtention de semi-conducteurs dont la surface est hydrogénée est connue en soi. Dans le cas du silicium, elle consiste par exemple à traiter sa surface par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène, puis après rinçage, par une solution à 40% de fluorure d'ammonium. Il en résulte la formation d'hydrogénosilanes de surface dont la densité est par exemple de 7,8/nm² dans le cas du silicium (111)

L'obtention de sels de diazonium par diazotation d'amines primaires est connue en soi.

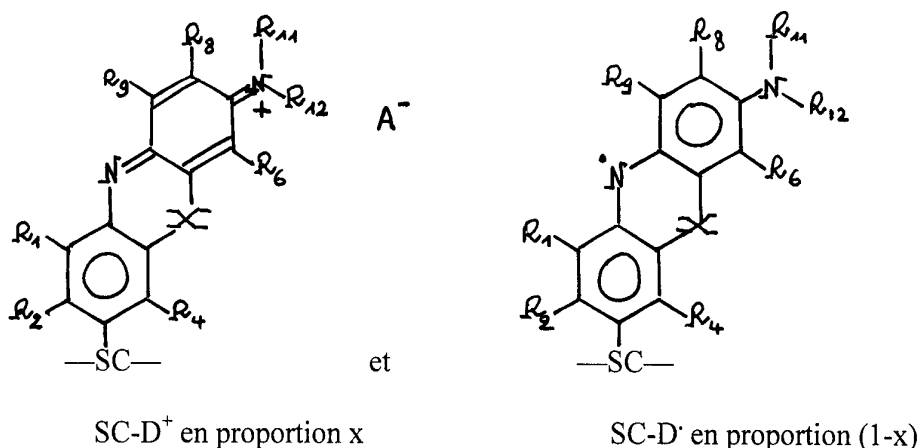
Un premier objet de la présente invention réside dans des semi-conducteurs portant à leur surface des molécules organiques D douées de propriétés redox particulières, reliées à la surface du semi-conducteur par une liaison covalente, et dont l'association peut former un conducteur organique à deux dimensions à la surface du semi-conducteur.

Un second objet de la présente invention réside dans des semi-conducteurs portant à leur surface des molécules D-Pol à propriétés redox, reliées à la fois à la surface du semi-conducteur et à un polymère -Pol comportant des groupes nitriles ou imidazoles.

Un troisième objet de la présente invention réside dans un nouveau type de jonction moléculaire constituée par un semi-conducteur portant à sa surface les molécules D ou D-Pol, et une couche métallique formée sur lesdites molécules.

Un quatrième objet de la présente invention réside dans un nouveau type de couche d'arrêt et d'amorçage pour le dépôt électrolytique du cuivre dans les structures semi-conductrices submicroniques, ainsi que dans le procédé pour obtenir ladite couche, dans lequel une couche des molécules D-Pol est d'abord formé à la surface semi-conductrice submicronique, puis du cuivre est déposé électrolytiquement.

Plus spécifiquement, la présente invention a pour premier objet des semi-conducteurs (SC) portant à leur surface une couche de molécules organiques (D) reliées au semi-conducteur par des liaisons covalentes, lesdites molécules pouvant se trouver dans deux états d'oxydation SC-D⁺ et SC-D[•], caractérisés en ce que les semi-conducteurs portant les molécules organiques répondent à la formule générale :



dans laquelle :

- SC désigne un atome de surface du semi-conducteur qui peut être un atome de silicium ou de germanium ou d'arsenic.
- X désigne les atomes ou groupements d'atomes suivants : O ; S ; NH ou N-R, formule dans laquelle R désigne un groupement alkyle linéaire comportant de 1 à 3 atomes de carbone ou un groupement phényle ou para- tolyle.

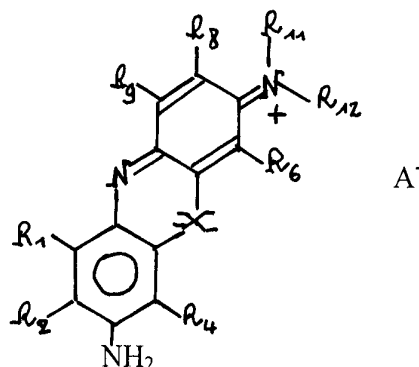
- 105 - $R_1, R_2, R_4, R_6, R_8, R_9$, identiques ou différents représentent H ou le radical méthyle.
 - Les groupes R_1 et R_2 peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle benzénique.
 - R_{11} et R_{12} identiques ou différents représentent des groupes alkyles linéaires comportant de 1 à 3 atomes de carbone.
- 110 - A^- représente l'anion conjugué d'un acide fort quelconque, qui peut être un tétrafluoroborate, un chlorure ou un bromure.
 - x est compris entre 0 et 1

Plus préférentiellement, le semi-conducteur SC est le silicium, et les molécules organiques D dérivent de colorants de formule générale D^+-NH_2 prises dans le groupe formé par :

- 115 - $X = S$; $R_1 = R_2 = R_4 = R_6 = R_8 = R_9 = H$, $R_{11} = R_{12} =$ méthyle, dérivant de l'Azure A.
 - $X = S$; $R_1 = R_4 = R_6 = R_8 = R_9 = H$; $R_2 =$ méthyle ; $R_{11} = R_{12} =$ méthyle, dérivant de la Toluidine Blue.
 - $X = O$; R_1 et R_2 formant un cycle benzénique avec les atomes de carbone auxquels ils sont reliés, $R_4 = R_6 = R_8 = R_9 = H$; $R_{11} = R_{12} =$ éthyle; dérivant du Nile Blue.
- 120 - $X = O$; $R_1 = R_4 = R_6 = R_8 = R_9 = H$; $R_2 =$ méthyle ; $R_{11} = R_{12} =$ éthyle, dérivant du Brilliant Cresyl Blue ALD
 - $X = NH$; $R_1 = R_4 = R_6 = R_8 = R_9 = H$; $R_2 =$ méthyle ; $R_{11} = R_{12} =$ méthyle, dérivant du Neutral Red
- 125 - $X = N$ - phényl ; $R_1 = R_2 = R_4 = R_6 = R_8 = R_9 = H$; $R_{11} = R_{12} =$ éthyle, dérivant du Methylene Violet 3RAX

Dans un premier mode, des colorants répondant à la formule générale D^+-NH_2, A^-

130



135

140

dans laquelle, $X, R_1, R_2, R_4, R_6, R_8, R_9, R_{11}, R_{12}$, et A^- ont la signification donnée aux pages 2 et 3 aux lignes 102 à 111, sont diazotés dans de l'acide sulfurique 0,25 M/l contenant 0,0002 M/l d'ions bromure selon les indications données dans *Analisis*, 1999, 27, 174-180. Le sel de diazonium est ensuite précipité puis isolé à l'état de tétrafluoroborate de formule $D^+-N_2^+, 2BF_4^-$

145

par addition d'une solution concentrée de tétrafluoroborate de sodium. Dans un second mode, des colorants répondant à la formule générale D^+-NH_2, BF_4^- indiquée ci-dessus sont traités par 1,1 équivalent de BF_4NO à $-20^\circ C$ dans l'acétonitrile, puis après réchauffement, le sel de diazonium de formule $D^+-N_2^+, 2BF_4^-$ est isolé par précipitation par addition d'un éther.

150

Le sel de diazonium anhydre est ensuite dissout dans un solvant, de préférence aprotique et polaire tel que par exemple l'acétonitrile, à une concentration comprise entre 10^{-5} M/l et 10^{-2} M/l, de préférence comprise entre 10^{-4} M/l et 10^{-3} M/l, et cette solution est dégazée par de l'azote ou de l'argon. La surface hydrogénée d'un semi-conducteur est alors immergée dans cette solution, ou recouverte par un film de cette solution à une température comprise entre $0^\circ C$ et $70^\circ C$, de

155

préférence entre 20°C et 50°C pendant une durée comprise entre 15 minutes et 3 heures, de préférence comprise entre 45 minutes et 2 heures, pour réaliser le greffage des molécules D

160 Dans un premier mode de greffage préféré, on ajoute à la solution de sel de diazonium un inhibiteur de réactions radicalaires, de type phénolique, tel que par exemple le BHT. La concentration de l'inhibiteur est comprise entre 10^{-3} M/l et 0,5 M/l, de préférence comprise entre 10^{-2} M/l et 0,1 M/l. Le rôle de l'inhibiteur est d'intercepter des radicaux aryles qui n'ont pas réagi avec la surface du semi-conducteur pour éviter qu'ils ne réagissent avec les molécules déjà greffées et ne forment alors des couches de molécules organiques multiples.

165 Dans un second mode de greffage préféré, d'une manière nouvelle selon la présente invention, on ajoute à la solution de sel de diazonium une base inerte vis-à-vis des sels de diazonium telle que par exemple la 2,6 di-*tert*-butyl pyridine, ou encore la 2,4,6 tri-*tert*-butyl pyrimidine à une concentration comprise entre 10^{-4} M/l et 0,5 M/l, de préférence comprise entre 10^{-3} M/l et 10^{-2} M/l. La solution obtenue est ensuite refroidie à une température comprise entre -30°C et 10 °C, de préférence comprise entre -15°C et 0°C, puis la surface du semi-conducteur est mise en contact avec cette solution dont la température est maintenue constante. Le rôle de la base est d'accélérer la réaction de greffage en fixant le potentiel redox de la surface du semiconducteur hydrogéné et de neutraliser l'acide tétrafluoroborique formé par la réaction de greffage.

175 Dans un troisième mode de greffage préféré, on met en œuvre les conditions nouvelles du second mode de greffage préféré, et après que la solution ait été refroidie, on ajoute à la solution de sel de diazonium l'inhibiteur de réactions radicalaires du premier mode de greffage préféré.

180 Dans un quatrième mode de greffage, on ajoute à la solution de sel de diazonium un sel support, par exemple le tétrafluoroborate de tétrabutyl ammonium à la concentration de 0,1 M/l. La solution obtenue est utilisée comme électrolyte dans un électrolyseur dans lequel le semi-conducteur hydrogéné en surface est placé comme cathode. Le greffage de la surface du semi-conducteur par les molécules D a lieu par polarisation cathodique en suivant le mode opératoire décrit dans *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2003**, 550-551,161-174 avec avantageusement l'une et/ou l'autre des modifications suivantes :

- 185 - On ajoute à l'électrolyte un inhibiteur de réactions radicalaires tel que défini page 3 aux lignes 159 à 164.
- La température est fixée à une valeur comprise entre 0°C et -30°C, de préférence comprise entre -10°C et -20°C pendant la polarisation cathodique du semi-conducteur.

190 Il est préférable dans tous les cas d'effectuer la réaction de greffage des molécules D sur le semi-conducteur à la température la plus basse possible. En effet, les molécules D ont d'autant plus tendance à se disposer de la manière ordonnée cofaciale recherchée dans la présente invention que la réaction de greffage se déroule à plus basse température.

195 On peut mesurer l'avancement de la réaction de greffage en fonction du temps, par exemple en suivant la disparition des liaisons Si-H à la surface du silicium par mesure de leur absorption en infra-rouge à $\nu = 2083 \text{ cm}^{-1}$ ou encore en observant s'il s'est formé des couches multiples par TOF-SIMS.

200 Les molécules D greffées sur les semi-conducteurs selon la présente invention constituent des systèmes redox mono électroniques réversibles SC-D⁺/SC-D[·]. Le caractère réducteur des hydrures à la surface du semi-conducteur, notamment celui des hydrogénosilanes, est accru en présence des bases de l'invention telles qu'elles ont été définies page 4 aux lignes 165 à 169, et peut être modulé en fonction de leur concentration. Il en résulte que les molécules greffées initialement sous la forme SC-D⁺ sont rapidement réduites à l'état de SC-D[·] par les hydrogénosilanes de surface dans les second et troisième mode préférés de greffage. La même réduction a lieu par réduction cathodique de SC-D⁺ en SC-D[·] dans le quatrième mode de greffage.

205 Les interactions π des molécules SC-D[·] entre elles et avec les molécules SC-D⁺ non réduites produisent un conducteur organique à deux dimensions à la surface du semi-conducteur, ledit

conducteur organique représentant le premier objet de la présente invention, particulièrement à la surface du silicium et plus spécifiquement à la surface du silicium (111)

210 La formation d'un conducteur organique dont les orbitales sont délocalisées sur une grande partie de la couche organique greffée favorise le transfert des électrons entre le semi-conducteur, et ce conducteur organique et résout le problème rencontré jusqu'à présent avec les jonctions moléculaires dans lesquelles chaque électron transmis était localisé sur une seule molécule de la couche organique, alors que dans le dispositif de la présente invention, les électrons transmis sont délocalisés sur un grand nombre de molécules constituant un conducteur organique à deux

215 dimensions.

Pour obtenir la forme semi- réduite SC-D' favorable à la constitution d'un conducteur organique à deux dimensions à la surface du semi-conducteur, il est préférable de réaliser les réactions de greffage des molécules D de l'invention sur des semi-conducteurs dans des solvants aprotiques, car un solvant protique pourrait conduire à la formation de formes réduites SC-DH moins

220 favorables.

La présente invention a pour second objet des semi-conducteurs portant à leur surface des molécules organiques caractérisées en ce que lesdites molécules organiques ont pour formule SC-D-Pol, formule dans laquelle les molécules D, premier objet de la présente invention, sont

225

reliées par des liaisons covalentes, à la fois au semi-conducteur et à un polymère -Pol comportant des fonctions nitrile et/ou imidazole. La forme semi- réduite SC-D' des molécules greffées peut initier la polymérisation de monomères acryliques ou vinyliques. Les monomères préférés pour la préparation de jonctions moléculaires et pour la préparation de couches d'arrêt et d'amorçage dans les structures semi-

230

conductrices submicroniques sont l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et le N-vinyl-imidazole. Dans un premier mode, la surface du semi-conducteur portant les molécules SC-D de l'invention est immergée dans, ou recouverte par, une solution contenant un monomère, ou un mélange des monomères à une concentration totale de ces monomères comprise entre 0,1 à 10M/l, de

235

préférence comprise entre 0,5 et 2 M/l à une température comprise entre 0°C et 100°C, de préférence comprise entre 20°C et 70°C. Dans un second mode, le semi-conducteur portant à sa surface les molécules SC-D de l'invention est exposé à des vapeurs contenant un monomère ou un mélange des monomères à une

240

température comprise entre 20°C et 130°C, de préférence comprise entre 50°C et 100°C. Dans un troisième mode, le semi-conducteur portant les molécules SC-D de l'invention est placé comme cathode dans un électrolyseur dont l'électrolyte est constitué par de l'acrylonitrile, du méthacrylonitrile ou par leurs mélanges, à une concentration totale comprise entre 10^{-2} M/l et 1 M/l en solution dans un solvant aprotique contenant un sel conducteur, tel que par exemple dans l'acétonitrile contenant un sel de tétrabutyl ammonium. Le potentiel de la cathode est alors porté à une valeur d'environ -1V/ENH ce qui a pour effet de générer la forme réduite anionique SC-D' des molécules SC-D de la présente invention, laquelle initie une polymérisation anionique des

245

monomères acryliques et produit les molécules SC-D-Pol, le premier monomère du polymère Pol étant lié par une liaison covalente à l'atome d'azote N₁₀ des molécules SC-D. La présente invention a pour troisième objet des jonctions moléculaires comportant un semi-

250

conducteur caractérisées en ce que ledit semi-conducteur porte à sa surface une couche des molécules SC-D'/SC-D⁺ ou SC-D-Pol, lesdites molécules représentant les deux premiers objets de la présente invention, couche sur laquelle une couche métallique est formée.

Tout mode de formation de la couche métallique qui n'altère pas les molécules D peut convenir, et les jonctions moléculaires qui en résultent font partie de l'invention.

255

Selon un mode préféré la couche métallique est formée par dépôt électrolytique. Ce mode de dépôt donne lieu à un procédé facilement contrôlable qui se déroule en phase liquide sous pression atmosphérique et peut être enchaîné avec les étapes antérieures d'élaboration des jonctions moléculaires qui se déroulent également en phase liquide selon la présente invention.

- 260 Des couches métalliques constituées par des métaux de transition, des métaux lourds, ou par leurs alliages conviennent. On peut citer par exemple des couches métalliques constituées de cuivre, de palladium, d'argent, d'or, d'étain, d'indium, de plomb, de bismuth, de chrome, de cobalt, de zinc, de cadmium, ainsi que de leurs alliages.
- L'épaisseur de la couche métallique déposée peut varier de 3 à 50 nm, après quoi le dépôt électrolytique peut être poursuivi selon le même mode, ou en mettant en jeu des bains électrolytiques commerciaux.
- 265 Lorsqu'on utilise un semi-conducteur portant à sa surface les molécules SC-D⁻ et SC-D⁺ produites selon l'invention, il est préférable de déposer électrolytiquement le métal ou l'alliage de métaux à partir d'électrolytes non aqueux constitués par des solvants aprotiques. Sont particulièrement préférés les électrolytes constitués de nitriles, notamment d'acétonitrile.
- 270 Les sels métalliques préférés sont les triflates, les tétrafluoroborates, les hexafluorophosphates, les bis(trifluorométhyl-sulfonyl)imidates. Les sels métalliques complexes avec les nitriles peuvent être utilisés, comme par exemple l'hexafluorophosphate de tétrakis (acétonitrile) cuivre (I) ou le tétrafluoroborate de tétrakis(acétonitrile) palladium (II)
- Le sel assurant la conductibilité de l'électrolyte est un sel de tétra-alkyl ammonium, ou un sel de lithium associé à un anion tel que les anions des sels métalliques cités ci-dessus. L'anode est constituée du métal ou de l'alliage correspondant à la couche métallique électrodéposée.
- 275 Dans un mode préféré, après qu'une couche métallique correspondant à une épaisseur de 2nm à 10 nm a été déposée, sans interrompre le dépôt électrolytique on ajoute de 5 à 50 ppm de thiourée à l'électrolyte dans le but d'obtenir un dépôt métallique d'aspect plus lisse.
- 280
- Lorsqu'on utilise un semi-conducteur portant à sa surface les molécules SC-D-Pol, produites selon la présente invention, on peut déposer électrolytiquement les métaux ou leurs alliages sur lesdites molécules, à partir d'électrolytes non- aqueux tels que décrits ci-dessus, mais aussi à partir d'électrolytes aqueux qui sont préférés dans ce cas. Conviennent particulièrement les électrolytes aqueux contenant des sels dont les cations sont complexés par les groupes nitrile et imidazole, tels que les sels de cuivre (I), d'argent (I) d'or (I) et de palladium (II) Lorsque des semi-conducteurs portant les molécules SC-D-Pol de l'invention, sont mis au contact d'électrolytes contenant lesdits sels, le polymère Pol se sature alors de cations métalliques complexés par les groupes nitriles et imidazole que comprend ledit polymère.
- 285
- 290 Lorsque le semi-conducteur est ensuite porté à un potentiel cathodique, ces cations complexés par le polymère sont réduits à l'état métallique tandis que l'anion correspondant est expulsé de la couche de molécules SC-D-Pol dans l'électrolyte.
- Il en résulte une structure SC-D-(Pol métallisé) dans laquelle la couche de molécules D greffée sur le semi conducteur est liée à un polymère métallisé qui est un conducteur électronique.
- 295 Dans la jonction moléculaire qui en résulte, des électrons peuvent être échangés entre un semi-conducteur et un polymère métallisé à travers une couche de molécules organiques greffée de l'invention.
- Dans un mode de réalisation préféré, le sel métallique utilisé est le sulfate cuivreux complexé par un nitrile. Les nitriles préférés sont l'acétonitrile et l'hydroxy-3- propionitrile qui peuvent constituer de 2% à 50%, de préférence de 10% à 25% en poids de l'électrolyte. La concentration des ions cuivreux peut être comprise entre 0,1 M/l et 2M/l, de préférence comprise entre 0,4 M/l et 1 M/l. L'électrolyte peut être préparé avantageusement en ajoutant le nitrile à une solution aqueuse de sulfate cuivrique, puis en mettant ladite solution en contact avec un excès de poudre de cuivre comme indiqué dans *Pure and Applied Chemistry*, **1981**, 53, 1437 .
- 300
- 305 Le dépôt électrolytique du cuivre peut être poursuivi après la formation de la couche de polymère métallisé jusqu'à constituer une couche métallique d'épaisseur comprise par exemple entre 100nm et 1 micron qui peut permettre d'établir l'un des contacts électriques de la jonction moléculaire. Pour obtenir un dépôt de cuivre d'aspect satisfaisant on peut ajouter à l'électrolyte de 10 ppm à 100 ppm de gélatine et de 10 ppm à 100 ppm de thiourée, et réaliser le dépôt sous agitation de l'électrolyte avec une densité de courant comprise entre 2 mA/cm² et 15 mA/cm², de
- 310

préférence comprise entre 5 mA/cm^2 et 10 mA/cm^2 D'autres précisions relatives au dépôt électrolytique de cuivre avec des électrolytes de composition similaire peuvent être trouvées dans *Hydrometallurgy*, **1975**, *1*, 61-77, et 155-168.

315 La présente invention a pour quatrième objet, des couches d'arrêt et d'amorçage pour le dépôt électrolytique du cuivre dans les structures semi-conductrices submicroniques caractérisées en ce que lesdites structures semi-conductrices submicroniques portent à leur surface une couche des molécules SC-D-Pol représentant le second objet de la présente invention, et une couche de cuivre sur ladite couche de molécules

320 Un tel objet peut être atteint en répétant avec des structures semi-conductrices submicroniques le même processus que celui qui a été suivi pour réaliser les jonctions moléculaires, troisième objet de la présente invention, avec comme restrictions que, le métal est le cuivre et que le mode de dépôt électrolytique du cuivre décrit page 6 et 7 aux lignes 284 à 313 est appliqué.

325 Lorsqu'une épaisseur de cuivre de 2nm à 10 nm a été déposée, une couche d'arrêt et d'amorçage est constituée est constituée dans la structure semi-conductrice submicronique selon la présente invention. On peut alors, soit poursuivre le dépôt du cuivre dans la structure semi-conductrice submicronique selon le même mode, soit poursuivre le dépôt du cuivre avec des bains d'électrolyse commerciaux.

330

335

340

345

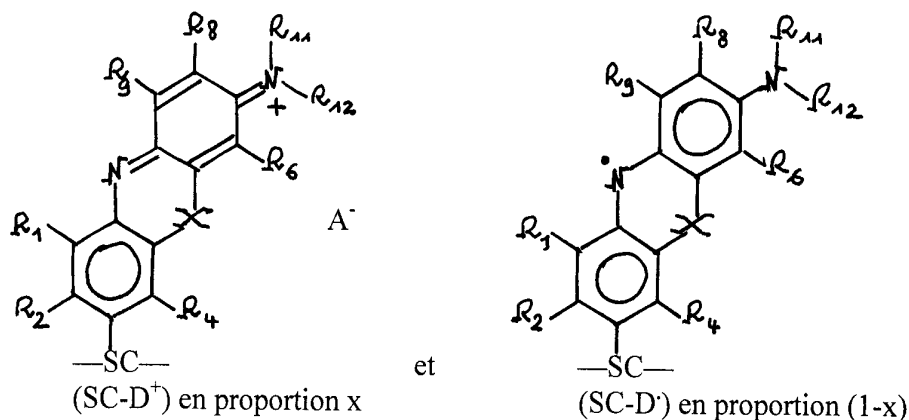
350

355

360

REVENDEICATIONS

1- Semi-conducteur SC portant à sa surface une couche de molécules organiques D reliées au semi-conducteur par des liaisons covalentes SC-D, lesdites molécules reliées au semi-conducteur pouvant se trouver dans deux états d'oxydation possibles SC-D⁺ et SC-D⁻, caractérisé en ce que le semi-conducteur portant les molécules organiques répond à la formule générale,



dans laquelle :

- SC désigne un atome de surface du semi-conducteur qui peut être un atome de silicium ou de germanium ou d'arsenic.
- X désigne les atomes ou groupements d'atomes de formule: O ; S ; NH ; N-R, formule dans laquelle R désigne un groupement alkyle linéaire comportant de 1 à 3 atomes de carbone ou un groupement phényle ou para- tolyle.
- R₁, R₂, R₄, R₆, R₈, R₉, identiques ou différents représentent H ou le radical méthyle.
- Les groupes R₁ et R₂ peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle benzénique.
- R₁₁ et R₁₂ identiques ou différents représentent des groupes alkyles linéaires comportant de 1 à 3 atomes de carbone.
- A⁻ représente l'anion conjugué d'un acide fort, qui peut être un tétrafluoroborate, un chlorure ou un bromure
- x est compris entre 0 et 1

2- Semi-conducteur portant à sa surface une couche de molécules organiques selon la revendication 1 caractérisé en ce que le semi conducteur est le silicium, et les molécules organiques D liées à la surface du silicium sont prises dans le groupe formé par :

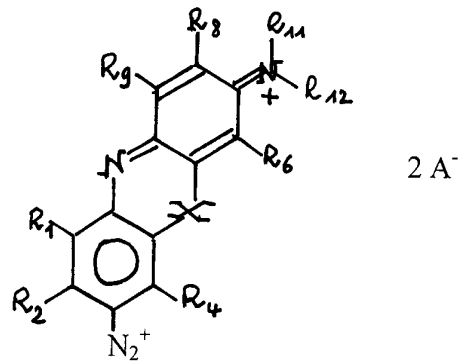
- X = S ; R₁ = R₂ = R₄ = R₆ = R₈ = R₉ = H ; R₁₁ = R₁₂ = méthyle.
- X = S ; R₁ = R₄ = R₆ = R₈ = R₉ = H ; R₂ = méthyle R₁₁ = R₁₂ = méthyle.
- X = O ; R₁ et R₂ formant un cycle benzénique avec les atomes de carbone auxquels ils sont reliés ; R₄ = R₆ = R₈ = R₉ = H ; R₁₁ = R₁₂ = éthyle.
- X = O ; R₁ = R₄ = R₆ = R₈ = R₉ = H ; R₂ = méthyle ; R₁₁ = R₁₂ = éthyle.
- X = NH ; R₁ = R₄ = R₆ = R₈ = R₉ = H ; R₂ = méthyle ; R₁₁ = R₁₂ = méthyle
- X = N- phényl ; R₁ = R₂ = R₄ = R₆ = R₈ = R₉ = H ; R₁₁ = R₁₂ = éthyle

3- Procédé d'obtention d'un semi-conducteur portant à sa surface une couche de molécules organiques selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la surface du semi conducteur sous sa forme hydrogénée est recouverte pendant une durée efficace par une solution comprenant un sel de diazonium de formule générale,

55

60

65



dans laquelle, X, R₁, R₂, R₄, R₆, R₈, R₉, R₁₁, R₁₂, et A⁻ ont la signification donnée dans la revendication 1

70

4- Procédé d'obtention d'un semi-conducteur portant à sa surface une couche de molécules organiques selon la revendication 3, caractérisé en ce que la solution comprenant le sel de diazonium comprend une quantité efficace de 2,6 di-*tert*-butyl pyridine, ou de 2,4,6-tri-*tert*-butyl pyrimidine.

75

5- Procédé d'obtention d'un semi-conducteur portant à sa surface une couche de molécules organiques selon la revendication 3, caractérisé en ce que le semi-conducteur recouvert par la solution de sel de diazonium est polarisé cathodiquement par rapport à la solution pendant une durée efficace.

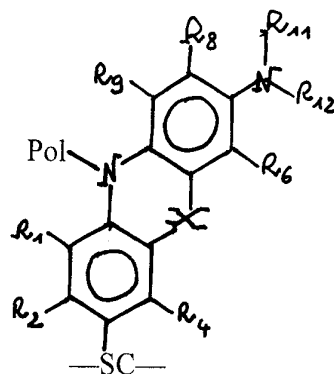
80

6- Semi-conducteur portant à sa surface une couche de molécules organiques P liées au semi-conducteur par des liaisons covalentes, caractérisé en ce que le semi-conducteur portant les molécules organiques P répond à la formule générale,

85

90

(P)



95

dans laquelle,

-SC, X, R₁, R₂, R₄, R₆, R₈, R₉, R₁₁ et R₁₂ ont la signification donnée dans la revendication 1.

- Pol désigne un oligomère ou un polymère d'acrylonitrile, de méthacrylonitrile ou de N-vinyl-imidazole, ou un co-oligomère, ou un copolymère de ces monomères.

100

7- Procédé d'obtention de semi-conducteurs portant à leur surface une couche de molécules P selon la revendication 6, caractérisé en ce que les semi-conducteurs portant à leur surface une couche de molécules D selon les revendications 1 ou 2 sont mis au contact d'une

105 solution comprenant de l'acrylonitrile, ou du méthacrylonitrile, ou du N-vinyl-imidazole, ou un mélange de ces monomères à une température et pendant une durée efficaces.

110 8- Jonction moléculaire constituée par un semi-conducteur une couche de molécules organiques et une couche métallique caractérisée en ce que le semi-conducteur et la couche de molécules organiques répondent aux formules selon les revendications 1, 2 ou 6.

115 9- Procédé d'obtention d'une jonction moléculaire selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'une couche métallique est formée par dépôt électrolytique sur un semi-conducteur portant une couche de molécules organiques obtenu par les procédés des revendications 3, 4, 5, ou 7.

10- Procédé d'obtention d'une jonction moléculaire selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'électrolyte comprend un sel de cuivre à la valence 1 en solution dans l'acétonitrile.

120 11- Composants électroniques dans lesquels des électrons sont échangés entre un semi-conducteur et un métal par l'intermédiaire d'une jonction moléculaire selon la revendication 8.

125 12- Procédé d'obtention d'une couche d'amorçage pour le dépôt électrolytique du cuivre dans des structures submicroniques de semi-conducteurs caractérisé en ce que la surface de ladite structure submicronique de semi-conducteur est traitée selon les revendications 1 ou 2, puis selon la revendication 7, puis qu'une couche de cuivre est déposée électrolytiquement sur ladite surface traitée.

130

135



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 667554
FR 0505722

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	EP 1 526 159 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 27 avril 2005 (2005-04-27) * revendications 1,3 *	1-12	C07F1/08
A	WO 2005/049584 A (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH; BRUNNER, HEIKO; DAHMS, WOLFGANG; GRIESER, OL) 2 juin 2005 (2005-06-02) * page 1, ligne 6 - ligne 18; revendication 1 *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07F H01L
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		31 janvier 2006	Seelmann, I
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0505722 FA 667554

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 31-01-2006

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1526159	A	27-04-2005	WO	2004011555 A1		05-02-2004

WO 2005049584	A	02-06-2005	DE	10354860 A1		07-07-2005
