

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 178**

51 Int. Cl.:

**H01L 51/00** (2006.01)

**H01L 51/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2011 E 11824268 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2633566**

54 Título: **Conducción eléctrica mediante unos ensamblajes supramoleculares de triarilaminas**

30 Prioridad:

**29.10.2010 FR 1058954**  
**01.12.2010 US 418645 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.08.2015**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**  
**3, rue Michel-Ange**  
**75016 Paris, FR y**  
**UNIVERSITÉ DE STRASBOURG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GIUSEPPONE, NICOLAS;**  
**DAYEN, JEAN-FRANÇOIS;**  
**FARAMARZI, VINA;**  
**MOULIN, EMILIE;**  
**NIESS, FREDERIC y**  
**DOUDIN, BERNARD**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 543 178 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Conducción eléctrica mediante unos ensamblajes supramoleculares de triarilaminas.

5 La presente invención se refiere al campo de la conexión eléctrica de elementos sólidos conductores separados entre sí por pequeñas distancias, típicamente del orden de algunas decenas o algunas centenas de nanómetros, por ejemplo unos elementos sólidos conductores de tipo de los utilizados en los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como los diodos electroluminiscentes (LED y OLED), los transistores con efecto de campo (FET y OFET) y los dispositivos fotovoltaicos tales como las células solares. La invención se refiere, por ejemplo, según un  
10 aspecto particular, a la fabricación o a la reparación de circuitos electrónicos (circuitos impresos en particular) en los que se debe establecer una conexión eléctrica entre unos componentes, por ejemplo después de haber sido rota.

En la actualidad, para realizar una conexión eléctrica del tipo antes citado, entre elementos sólidos conductores separados por pequeñas distancias, se han propuesto diversos métodos que resultan generalmente insatisfactorios o limitados.  
15

Así, se ha considerado por ejemplo depositar unos polvos metálicos entre los conductores a conectar. El uso de un polvo metálico de este tipo lleva generalmente a una conexión eléctrica, pero que se muestra en general relativamente difícil de localizar de manera precisa, lo cual puede conducir a unas conexiones no deseadas entre  
20 otros conductores eléctricos distintos de los que se desea interconectar. Además, la eficacia de la conexión eléctrica obtenida con un polvo metálico resulta frecuentemente bastante mediocre. En efecto, esquemáticamente, los polvos conducen a unos contactos puntuales con los conductores a conectar, lo cual no induce una conexión eléctrica óptima. De manera más general, el uso de metales para la realización de dispositivos electrónicos pasa generalmente por unas etapas de conformación complicadas y/o costosas y conducen en general a dispositivos rígidos.  
25

Alternativamente, para la fabricación de dispositivos electrónicos, se ha propuesto utilizar unos polímeros conductores, que son típicamente depositados entre unos conductores a conectar dentro de un disolvente que después se evapora. Algunos de los polímeros propuestos en este ámbito se muestran relativamente interesantes para la conexión de elementos conductores metálicos específicos, en particular en la medida en la que permiten obtener unos dispositivos más flexibles que los obtenidos con unos metales, y con unos costes generalmente más bajos. Sin embargo, de nuevo, cuando se desea conectar dos conductores sólidos con un polímero, es frecuentemente difícil limitar el depósito de este polímero a una zona bien delimitada. Además, cuando un polímero conductor lleva a resultados interesantes con un conductor metálico dado, estos resultados no son en general extrapolables a otros conductores metálicos. En efecto, la eficacia de la conexión eléctrica realizada con un polímero orgánico conductor depende generalmente de la adecuación de las bandas de valencia y de absorción del polímero y del conductor metálico al que está unido.  
30  
35

Además, los polímeros orgánicos conductores adolecen del inconveniente de presentar un comportamiento de conductores no óhmicos. Otro aspecto negativo relacionado con el empleo de los polímeros orgánicos conductores es que contienen frecuentemente unos iones metálicos a título de dopantes, que pueden tener un impacto nada despreciable en términos de toxicidad y de repercusiones nefastas sobre el medio ambiente, lo cual constituye un freno a su utilización a escala industrial.  
40

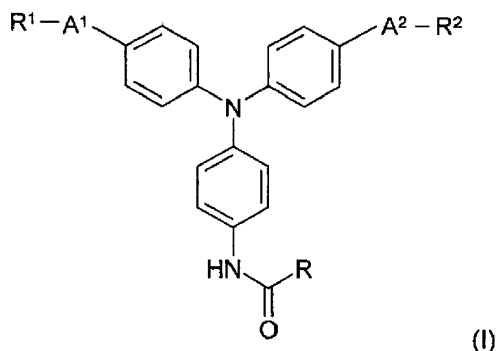
Otra posibilidad para unir dos electrodos con la ayuda de un conductor orgánico es depositar precisamente unos nanotubos de carbono metálicos. Esto presenta en efecto unas resistencias de interfaces muy bajas y un comportamiento óhmico con una conducción de tipo metálico. Sin embargo, la dificultad de aislar y posicionar estos nanotubos sobre unos contactos metálicos hace de nuevo a este método difícil de aplicar y con un coste elevado.  
45

DAYEN J.-F- *et al.* "Nanotrench for nano and microparticle electrical interconnects" NANOTECHNOLOGY, vol. 21, 27-07-2010, páginas 335303-1-335303-7, divulga un dispositivo conductor que comprende un primer electrodo Ti/Au y un segundo electrodo Ti/Au, interconectados eléctricamente (se aplica una diferencia de potencial, generalmente negativa) por un material inorgánico (una suspensión de nanopartículas de óxido de hierro en el cloroformo).  
50

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método que permita, entre otros, conectar eléctricamente dos elementos sólidos conductores, de manera precisa, simple, repetible y eficaz, y esto preferentemente evitando los inconvenientes de los métodos antes citados, en particular asegurando entre los dos conductores una conducción de tipo óhmica eficaz.  
55

Para ello, la presente invención propone un nuevo dispositivo conductor, un nuevo material conductor y un nuevo procedimiento, que da acceso al depósito de estructuras fibrilares orgánicas conductoras en la superficie (S) de un material conductor sólido, lo cual permite, entre otros, la conexión de esta superficie (S) así modificada con una superficie (S') de otro sólido conductor colocado enfrente de la superficie portadora de las estructuras fibrilares, cuando esta otra superficie (S') está a una distancia suficientemente pequeña para que las estructuras fibrilares puedan formar una conexión entre las dos superficies (S) y (S') enfrente la una de la otra.  
60  
65

Más precisamente, según la reivindicación independiente 5, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de modificación de una superficie (S) de un material conductor sólido, que comprende una etapa (E), en la que se aplica una diferencia de potencial, generalmente negativa, entre dicha superficie (S) y una superficie (S') de otro material sólido conductor dispuesto enfrente de dicha superficie (S) simultáneamente a la puesta en contacto de dicha superficie (S) con un medio líquido que comprende, en solución, unas triarilaminas que responden a la fórmula (I) siguiente:



10 en la que:

- cada uno de los grupos  $-A^1-$  y  $-A^2-$ , idénticos o diferentes (y preferentemente idénticos) designa un enlace covalente simple o bien un grupo  $-O-$  o  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $NH(C=O)$ , o  $-NR^3-$ , y preferentemente un grupo  $-O-$ ;
- 15 - cada uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes (siendo  $R^1$  y  $R^2$  preferentemente idénticos), representa:
  - un grupo aromático, preferentemente un grupo bencilo; o
  - 20 - una cadena hidrocarbonada (preferentemente lineal) que comprende de 4 a 30, por ejemplo de 5 a 20 átomos de carbono, preferentemente una cadena grasa, en particular un grupo alquilo, ventajosamente lineal; o
  - una cadena polietilenglicol;
- 25 y
- R es un grupo de terminación, que es preferentemente una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que comprende ventajosamente de 1 a 10 átomos de carbono, eventualmente halogenada y eventualmente interrumpida por uno o varios heteroátomos seleccionados de entre N, O o S, siendo R más preferentemente un grupo alquilo, eventualmente halogenado, que comprende preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono,

35 sometiendo al mismo tiempo las triarilaminas (I) a una radiación electromagnética o también a una oxidación química o electroquímica, adecuada para convertirlas por lo menos en parte en unos radicales de triarilamonio, pudiendo esta radiación típicamente ser realizada con la ayuda de luz solar en un disolvente clorado (diclorometano, cloroformo, tetracloroetano, diclorobenceno, etc.).

Los trabajos que se han llevado a cabo por los inventores en el ámbito de la presente invención han permitido ahora poner en evidencia que la realización de la etapa (E), tal como se ha definido anteriormente, permite obtener, de manera extremadamente simple y rápida, un depósito de especies orgánicas conductoras, de forma fibrilar (es decir, que presenta globalmente la morfología de una pequeña fibra) e inmovilizadas en la superficie (S) del material conductor sólido. Estas especies orgánicas fibrilares conductoras, objeto de la invención, están constituidas por una asociación supramolecular de las triarilaminas de fórmula (I), del tipo de las asociaciones descritas en solución por los inventores en *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, p. 6974-6978 (2010), siendo estas especies supramoleculares fibrilares según la presente invención específicamente injertadas en la superficie (S) del material conductor sólido al final de la etapa (E).

La presente invención se refiere, según las reivindicaciones independientes 14 y 1, a un material y a un dispositivo conductor, respectivamente, que comprenden dos materiales metálicos conductores cuyas superficies, respectivamente (S) y (S'), están interconectadas eléctricamente por un material orgánico que comprende unas especies supramoleculares orgánicas fibrilares conductoras que comprenden una asociación de las triarilaminas de fórmula (I).

Por "conductores" se hace referencia a la conducción eléctrica.

Se entiende por "interconectado eléctricamente" el hecho de poder presentar preferentemente una conductividad superior a  $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , y generalmente de  $10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  a  $10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Los dispositivos de la invención presentan unos valores de corriente (I) que alcanzan el intervalo de los mA. La conductancia es generalmente del orden de algunas decenas de mS. Según un modo preferido, los dispositivos de la invención presentan ventajosamente una naturaleza resistiva óhmica.

Otro aspecto que no pertenece a las reivindicaciones, se refiere a un procedimiento de preparación de las especies supramoleculares antes citadas. Este procedimiento comprende una etapa en la que se somete un medio líquido que contiene unas triarilaminas de fórmula (I) a una radiación electromagnética (típicamente a la radiación solar) o también a una oxidación química o electroquímica, adecuada para convertirlas por lo menos en parte en unos radicales de triarilamonio, sometiéndolas al mismo tiempo a un campo eléctrico, típicamente de 200 a 600 mV, por ejemplo entre 250 y 500 mV.

Estas especies supramoleculares tienen típicamente la forma de pequeñas fibras que tienen una longitud del orden de 10 nm a 1000 nm, en particular entre 50 y 1000 nm, y un diámetro de 5 a 50 nm, por ejemplo de 10 a 50 nm. Teniendo en cuenta la aplicación de una diferencia de potencial entre las superficies (S) y (S') durante la etapa (E), estas fibras se forman de manera localizada entre las dos superficies y paralelamente a las líneas de campo eléctrico. Por otro lado, se injertan sistemáticamente en la superficie (S), lo cual permite eliminar la formación de especies supramoleculares fibrilares libres (es decir no puenteantes entre los electrodos) después del aclarado. El procedimiento permite así, contrariamente a las técnicas actuales, realizar un depósito extremadamente localizado de los compuestos orgánicos conductores, únicamente en la zona situada entre las dos superficies. De manera inesperada a la vista de las técnicas que existen en la actualidad para realizar este tipo de depósito, esta localización precisa se realiza además de manera directa sin tener que utilizar medios costosos o complicados. Así, de manera general, la etapa (E) permite, de manera simple, eficaz y poco costosa (simplemente introduciendo los compuestos de fórmula (I) en solución entre las dos superficies (S) y (S'), aplicando una simple diferencia de potencial entre estas dos superficies y sometiéndolas a una irradiación, típicamente por luz solar) injertar unas estructuras fibrilares orgánicas con carácter conductor eléctrico en la superficie de un sólido conductor.

Según un modo de realización particularmente interesante, la etapa (E) se lleva a cabo con una distancia entre las superficies (S) y (S') suficientemente baja para que las asociaciones supramoleculares fibrilares formadas en la superficie (S) entren en contacto con la superficie (S'). En este caso, la etapa (E) conduce a una conexión eléctrica de las superficies conductoras (S) y (S'). Típicamente, en este caso, las superficies enfrentadas (S) y (S') están distanciadas en 1 micrón o menos, o, como mínimo, existe por lo menos una zona de la superficie (S) distanciada de una zona de la superficie (S') en 1 micrón o menos (por ejemplo de 10 a 1000 nm). Preferentemente, cuando se busca conectar eléctricamente las superficies (S) y (S'), éstas son paralelas o sustancialmente paralelas, con una separación entre las dos superficies que va preferentemente de 10 a 1000 nm, por ejemplo de 50 a 500 nm.

Según un modo de realización particular, dicho material o dispositivo conductor presenta una interfaz metálica/orgánica y las superficies (S) y (S') están separadas por una distancia de 10 a 500 nm, y preferentemente de 50 a 200 nm, en el que dicho material orgánico que comprende unas especies supramoleculares orgánicas fibrilares ocupa la distancia que separa las superficies (S) y (S') de los dos materiales metálicos. Dicha distancia es típicamente de  $80\pm 20$  nm. Se habla de "nano-surco".

Según una variante, el material y el dispositivo de la invención presentan una longitud de las superficies (S) y (S') enfrente la una de la otra comprendida entre 10  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ , y preferentemente de 50 a 500  $\mu\text{m}$ . Dicha longitud es típicamente de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .

Según una variante preferida, las especies supramoleculares orgánicas fibrilares están orientadas en haz paralelo de "nanohilos" que se extiende radialmente con respecto a las superficies conductoras (S) y (S'), es decir de manera que la mayor longitud de las especies fibrilares junten dichas superficies (S) y (S').

Se prefieren unas especies supramoleculares orgánicas fibrilares cuya longitud corresponde a la distancia que separa las superficies (S) y (S') de dos materiales metálicos.

Preferentemente, los materiales metálicos son unos materiales metálicos de electrodos conductores. Se prefiere como material unos metales seleccionados de entre los metales de transición, y preferentemente de entre el oro (Au), el níquel (Ni), el titanio (Ti), la plata (Ag), el hierro (Fe), el platino (Pt), el cobre (Cu), el cobalto (Co), el zinc (Zn), el cromo (Cr), el manganeso (Mn), o unas aleaciones que comprenden uno o varios de estos metales. Los electrodos pueden comprender una asociación o estar constituidos por oro y por níquel, o por níquel y por hierro, o por cobre y por oro, o por plata y por oro, preferentemente con el oro en la superficie del electrodo.

Según la reivindicación independiente 15, la utilización de especies supramoleculares orgánicas fibrilares comprende unas triarilaminas que responden a la fórmula (I) para unir entre sí las superficies (S) y (S') de dos electrodos conductores. Los electrodos pueden ser los electrodos metálicos antes citados.

Preferentemente, por lo menos un electrodo comprende un metal de transición, y preferentemente el conjunto de los electrodos utilizados (por ejemplo el electrodo positivo y el electrodo negativo).

5 Según una variante, el metal conductor de por lo menos un electrodo está recubierto de un depósito de oro (Au). Preferentemente, el conjunto de los electrodos utilizados comprenden un depósito de oro (por ejemplo, el electrodo positivo y el electrodo negativo).

10 En el caso particular en el que se utiliza la etapa (E) para realizar la conexión eléctrica de las superficies (S) y (S') según el modo de realización específico descrito anteriormente, ésta conduce, como es sistemáticamente el caso en la etapa (E), a la formación de las especies supramoleculares fibrilares de manera exclusivamente localizada dentro del espacio comprendido entre las dos superficies, sin riesgo de depósito de compuestos orgánicos conductores en otras zonas. El procedimiento resulta por ello particularmente selectivo y determinado, contrariamente a la mayoría de las técnicas que utilizan unos compuestos orgánicos para la conexión de dos elementos conductores. Además, las especies supramoleculares fibrilares que se forman se orientan ellas mismas paralelamente a las líneas del campo eléctrico aplicado entre las superficies (S) y (S'), es decir según un haz paralelo de "nanohilos" que se extienden radialmente con respecto a las superficies conductoras (S) y (S'), lo cual constituye la conformación óptima para asegurar una conexión eléctrica máxima entre las dos superficies. Además, la conexión se efectúa de manera rápida, con unos tiempos de respuesta como máximo del orden del segundo.

20 Además de esta conformación particularmente favorable, parece ser además que, de manera inesperada, las especies supramoleculares fibrilares formadas durante la etapa (E) son muy buenos conductores, con una conductividad del orden de la de los mejores conductores orgánicos conocidos en la actualidad (típicamente del orden de varias decenas de kilo Siemens por metro), y con además un comportamiento de conductores óhmicos, contrariamente a la mayoría de los polímeros conductores. En otras palabras, estas especies supramoleculares se comportan esquemáticamente como unos nanohilos metálicos, con en particular una resistencia que disminuye con la temperatura (en particular en el intervalo de entre 4 y 298 K). De manera particularmente sorprendente, este efecto se obtiene en el marco de la presente invención con unas especies que son puramente orgánicas, sin necesitar la utilización de cationes metálicos adicionales que son clásicamente empleados a título de dopantes en numerosos polímeros orgánicos conductores. Esta posibilidad de librarse de la utilización de compuestos metálicos permite evitar los inconvenientes asociados en términos de toxicidad y de repercusión sobre el medio ambiente, lo cual constituye también un aspecto particularmente interesante del procedimiento de la invención.

35 Además, de manera aún más inesperada, los inventores han sacado a la luz, en el ámbito de la presente invención que las especies supramoleculares fibrilares que son realizadas en la etapa (E) conducen a resistencias de contacto particularmente bajas a nivel del contacto con las superficies (S) y (S'). En efecto, la resistencia de contacto obtenida puede ser tan baja como del orden de  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  en la mayoría de los casos, contra unas resistencias de contacto que son como mínimo del orden de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  con la mayor parte de las moléculas recomendadas en el estado de la técnica.

40 Por otra parte, se subraya que, contrariamente a la mayoría de los compuestos orgánicos empleados a título de conductores eléctricos, las especies supramoleculares fibrilares que se realizan en la etapa (E) conducen a buenos resultados en términos de conductividad, en particular cuando el material conductor presente a nivel de las superficies (S) y (S') comprende oro. Los buenos resultados se obtienen además generalmente sea cual sea la naturaleza del material conductor presente a nivel de las superficies (S) y (S'), lo cual hace al procedimiento particularmente modulable.

50 Así, parece ser que la etapa (E) permite, de manera extremadamente simple y directa, realizar una conexión eléctrica eficaz entre unos objetos conductores alejados en algunas decenas hasta algunas centenas de nanómetros, y esto sea cual sea su naturaleza fisicoquímica exacta. Contra todo pronóstico, esta conexión eléctrica particularmente eficaz se obtiene mediante una simple autoasociación de los compuestos de fórmula (I) durante la etapa (E), sin que se necesite utilizar técnicas complicadas o costosas. Las especies supramoleculares fibrilares realizadas en la etapa (E) constituyen así una alternativa extremadamente interesante a compuestos orgánicos tales como los polímeros conjugados orientados que son, de lejos, mucho más complicados de sintetizar.

55 Además de estas diferentes ventajas, los inventores han puesto en evidencia además en el marco de la presente invención que las especies supramoleculares fibrilares depositadas en la superficie (S) son estables a temperatura ambiente y que son aún más estables, incluso a temperatura más alta, una vez retirado el disolvente empleado en la etapa (E) para la formación de estas especies. De este modo, generalmente, en el procedimiento de la invención, la etapa (E) está seguida por una etapa (E') de eliminación del disolvente empleado en la etapa (E), lo cual puede típicamente ser realizado por un simple aclarado. La realización de esta etapa (E') permite estabilizar las especies supramoleculares fibrilares fijadas en las superficies (S) y eventualmente (S'), quedando estas especies en general estables y solidarizadas en la superficie (S), y sobre la superficie (S') llegado el caso, incluso cuando se llevan a temperaturas del orden de  $100^\circ\text{C}$ . Esta etapa (E') permite también eliminar los eventuales compuestos no introducidos en la formación de las especies supramoleculares unidas a la superficie (S).

65 Se debe observar que en presencia de disolvente, por el contrario, las especies supramoleculares fibrilares tienden a

desensamblarse a alta temperatura, en particular a una temperatura del orden de 100°C, para conducir a la formación de una solución que comprende los compuestos (I) en forma solubilizada. Esta especificidad hace reversible la formación de las especies supramoleculares fibrilares de la etapa (E). Así, si es necesario, una conexión eléctrica tal como se obtiene al final de la etapa (E) se puede romper muy simplemente llevando el medio a una temperatura del orden de 100°C, si el disolvente no es retirado. Esta posibilidad permite por ejemplo corregir eventuales errores de conexión durante la fabricación de circuitos eléctricos o electrónicos. Si se ha utilizado la etapa (E), dicha reversibilidad es todavía posible. Basta entonces, para desensamblar las especies supramoleculares fibrilares, volver a poner estas especies en presencia de disolvente, y después llevar el medio a una temperatura de 100°C. El carácter reversible del procedimiento constituye también una de sus numerosas ventajas, haciéndole muy particularmente adaptado para una utilización industrial. Este carácter reversible de la formación de las especies supramoleculares fibrilares a partir de los compuestos de fórmula (I) permite considerarlas para la realización de memorias.

Diferentes ventajas, características y modos de realización preferidos de la invención se describirán ahora más en detalle.

#### Las triarilaminas de fórmula (I)

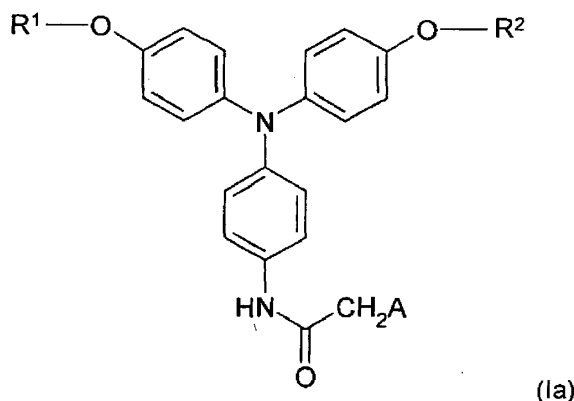
Preferentemente, las triarilaminas de fórmula (I) empleadas en la etapa (E) son una población de moléculas idénticas. Sin embargo, no se excluye, según algunos modos, utilizar una mezcla de varias triarilaminas distintas.

Según un modo de realización bien adaptado para la realización de la presente invención, las triarilaminas de fórmula (I) empleadas en la etapa (E) son unos compuestos en los que cada uno de los grupos -A<sup>1</sup>- y -A<sup>2</sup>- es un grupo -O-.

Por otro lado, resulta generalmente interesante que, en las triarilaminas de fórmula (I) empleadas en la etapa (E), cada uno de los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representa, independientemente:

- un grupo bencilo; o
- un grupo alquilo, ventajosamente lineal, que comprende típicamente de 6 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 10 átomos de carbono.

Así, según un modo interesante, las triarilaminas de fórmula (I) empleadas en la etapa (E) pueden, por ejemplo, responder a la fórmula (Ia) siguiente:



en la que:

- cada uno de los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, idénticos o diferentes (y preferentemente idénticos), tiene uno de los significados antes citados y designa preferentemente un grupo bencilo o bien un grupo alquilo, ventajosamente lineal, que comprende de 6 a 18, por ejemplo de 7 a 10, y en particular 8 átomos de carbono;
- A es un grupo hidrógeno -H; un grupo halógeno, por ejemplo un grupo -Cl; o bien un grupo alquilo que comprende típicamente de 1 a 8 átomos de carbono (por ejemplo 5, 6 o 7 átomos de carbono).

Unas triarilaminas adaptadas para la realización de la invención incluyen en particular, de manera no limitativa, los compuestos que responden a la fórmula (Ia) anterior en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y A tienen uno de los significados siguientes:

- R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (lineal) y A = Cl; o
- R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (lineal) y A = H; o

- $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$  (lineal) y  $A = C_6H_{13}$ ; o
- $R^1 = R^2 =$  bencilo y  $A = H$ ; o
- $R^1 = R^2 =$  bencilo y  $A = Cl$ .

5 Se ha descrito en particular un procedimiento de preparación de estos compuestos en Angew. Chem. Int. Ed., vol. 49, p. 6974-6978 (2010).

10 Sea cual sea la naturaleza exacta de las triarilaminas utilizadas en la etapa (E), éstas se utilizan dentro de un disolvente. Este disolvente se puede seleccionar de entre todos los disolventes capaces de solubilizar los compuestos de fórmula (I) empleados en la etapa (E). Unos disolventes bien adaptados en este ámbito son los disolventes clorados, tales como el cloroformo, el diclorometano o también el 1,1,2,2-tetracloroetano.

15 La etapa (E') de eliminación de este disolvente se puede realizar típicamente utilizando uno de estos mismos disolventes clorados como disolvente de aclarado.

20 Las triarilaminas se utilizan en general en la etapa (E) en forma de soluciones que tienen unas concentraciones del orden de 1 a 100 mmoles/l, preferentemente entre 5 y 20 mmoles/l. Unas soluciones de este tipo son unas composiciones líquidas a temperatura ambiente y claramente menos viscosas que las composiciones habituales de polímeros orgánicos conductores conocidos en el estado de la técnica, permitiendo esta baja viscosidad mejorar el control y la manejabilidad con respecto a los procedimientos que emplean este tipo de polímeros, lo cual constituye otra ventaja nada despreciable del procedimiento de la invención.

#### La diferencia de potencial aplicada en la etapa (E)

25 En el procedimiento de la invención, una diferencia de potencial se aplica entre la superficie (S) y la superficie (S'), de manera que se induzca un campo eléctrico en el espacio situado entre estas dos superficies. En general, esta diferencia de potencial es negativa, de manera que se induzca el injerto de las especies supramoleculares fibrilares por lo menos en la superficie (S).

30 El valor absoluto de esta diferencia de potencial debe ser suficiente para inducir el efecto buscado, pero sin embargo no debe ser demasiado elevado para no dar lugar a conductividades demasiado bajas. El valor de la diferencia de potencial debe estar por otro lado adaptado a la distancia entre las superficies (S) y (S'). A título indicativo, para una distancia entre las superficies (S) y (S') del orden de 80 a 100 nm, por ejemplo, el valor absoluto de la diferencia de potencial aplicado durante la etapa (E) entre las superficies (S) y (S') es preferentemente del orden de 10 a 700 mV, más preferentemente de 50 a 500 mV, por ejemplo entre 100 y 400 mV, en particular entre 200 y 400 mV.

35 Para la misma separación entre las superficies (S) y (S'), en el caso particular del uso de los compuestos de fórmula (Ia) antes citada, y muy particularmente en el caso de los compuestos de fórmula (Ia) en la que  $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$  y  $A = Cl$ , el valor absoluto de la diferencia de potencial aplicada durante la etapa (E) entre las superficies (S) y (S') está preferentemente comprendido entre 250 y 350 mV, típicamente del orden de 300 mV.

40 El establecimiento de la diferencia de potencial se puede llevar a cabo mediante cualquier medio conocido en sí mismo, siendo el más simple unir las superficies (S) y (S') a los bornes de un generador eléctrico que proporciona la tensión buscada.

45 Según una variante, la aplicación de la diferencia de potencial empieza antes de la puesta en contacto de las superficies (S) y (S') de los materiales conductores sólidos con la solución que comprende las triarilaminas. Según otra variante, la aplicación de la diferencia de potencial empieza después de la puesta en contacto. Según otra variante, la aplicación de la diferencia de potencial empieza en el momento de esta puesta en contacto.

50 Según una variante preferida, se aplica una diferencia de potencial inicial de por lo menos 0,1 V y preferentemente de por lo menos 0,3 V entre los electrodos, antes de la irradiación luminosa.

#### La radiación electromagnética aplicada en la etapa (E)

55 Durante la etapa (E), los compuestos de fórmula (I) están sometidos a una irradiación por una radiación electromagnética adecuada para activarlos, a saber para convertirlos por lo menos en parte en unos radicales de triarilamonio.

60 La radiación empleada con este fin contiene por lo menos unas longitudes de onda de energía que permiten la obtención de la conversión buscada. Para un compuesto de fórmula (I) dado, esta longitud de onda es muy fácil de determinar ya que corresponde en general al máximo de absorción  $\lambda_{max}$  del compuesto sobre un espectro de absorción UV-visible.

65 Por ejemplo, para el compuesto de fórmula (Ia) antes citada en el que  $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$  y  $A = Cl$ , la longitud de onda eficaz se sitúa alrededor de 350-365 nm.

5 En general, la longitud de onda útil para activar un compuesto de fórmula (I) dado pertenece al espectro de la luz solar. A partir de ahí, la irradiación de la etapa (E) se puede efectuar ventajosamente, según un modo particular, sometiendo el medio de la etapa (E) a una radiación solar. Este modo de realización particularmente simple y poco costoso hace que el procedimiento resulte muy fácil de realizar.

10 Alternativamente, la etapa (E) se puede llevar a cabo utilizando únicamente una parte del espectro solar. En este caso, las longitudes de onda empleadas comprenden ventajosamente por lo menos las longitudes comprendidas entre  $\lambda_{\max} - 25$  nm y  $\lambda_{\max} + 25$  nm, más preferentemente por lo menos las longitudes comprendidas entre  $\lambda_{\max} - 50$  nm y  $\lambda_{\max} + 50$  nm.

15 En referencia a la irradiación, se debe señalar que su potencia tiene un efecto sobre la formación de las especies supramoleculares fibrilares a base de los compuestos (I). Como regla general, estas especies se forman tanto más rápidamente cuanto más elevada es la potencia. Sin embargo, se deben evitar unas potencias de irradiación demasiado elevadas, ya que son susceptibles de conducir a fenómenos parásitos tales como la inducción de una reacción de polimerización radicalaria. A título indicativo, en particular para los compuestos de fórmula (Ia) antes citados, es adecuada una potencia del orden de 100 W (por ejemplo entre 50 y 200 W, es decir comparada con la distancia de las potencias del orden de  $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  pero que puede ser más baja, y por lo menos tan baja como  $0,01 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  según el tiempo de irradiación aplicado), mientras que unas potencias de 1000 W perjudican a la calidad del resultado obtenido.

25 La irradiación se puede sustituir por una etapa de oxidación química, por ejemplo utilizando un oxidante tal como DDQ (diclorodicianoquinona) en cantidad catalítica (típicamente un 1%). También es posible formar los radicales iniciadores del auto-ensamblaje fibrilar por electroquímica oxidando el derivado de triarilamina.

Sea cual sea el modo de realización utilizado, la realización de las etapas (E) y (E') de la presente invención es muy simple y poco costosa. Además de las ventajas antes citadas, se señala además a este respecto que estas etapas pueden ventajosamente ser llevadas a cabo a temperatura ambiente.

30 Debido a su facilidad de realización y a su gran modularidad, el procedimiento de la invención se presta a una gran variedad de aplicaciones.

35 En particular, las etapas (E) y (E') se pueden emplear para conectar entre sí dos conductores eléctricos, por ejemplo dos constituyentes de un circuito electrónico. En este ámbito, el procedimiento de la invención se puede emplear a cualquier escala, incluido en circuitos miniaturizados, incluso nanométricos.

40 Una aplicación particular del procedimiento de la invención se refiere a la reparación de circuitos electrónicos localmente interrumpidos. En este ámbito, las etapas (E) y (E') se pueden utilizar para efectuar localmente el equivalente de una "soldadura" en una parte dañada del circuito electrónico, reconectando el circuito interrumpido con la ayuda de las especies supramoleculares fibrilares. En este caso, las superficies (S) y (S') pueden por ejemplo ser los dos labios a uno y otro lado de una ruptura o de una zona dañada que ha conducido a una pérdida de conducción.

45 De manera más general, el procedimiento de la invención se puede emplear para cualquier depósito de especies supramoleculares fibrilares del tipo antes citado en una superficie conductora, en forma organizada, a saber unidas a la superficie y que se extienden radialmente con respecto a esta superficie.

50 En este ámbito, la respuesta relativamente rápida del sistema permite considerar una "escritura" en una superficie conductora, desplazando paralelamente a esta superficie una superficie (S') de menor dimensión, desempeñando esta superficie (S') entonces el papel de una punta (cabeza de impresión) que define, al desplazarse, un motivo en la superficie conductora. Este modo de realización se puede emplear por ejemplo para la escritura óptica de pistas conductoras a base de las especies supramoleculares fibrilares en un soporte conductor. Dichas pistas conductoras permiten una conducción de tipo metálico teniendo además la ventaja de ser mecánicamente flexibles, contrariamente a las pistas metálicas.

55 Según la reivindicación independiente 14, la presente invención tiene por objeto los materiales conductores modificados en la superficie por unas especies supramoleculares fibrilares a base de las triarilaminas de fórmula (I), del tipo de los que se obtienen al final de la etapa (E) y de la eventual etapa (E') definida anteriormente.

60 En este ámbito, la presente invención tiene por objeto los materiales que son en particular obtenidos según las etapas (E) y eventualmente (E'), pero también todos los materiales que presentan las mismas características pero obtenidos según otro método que conduce al mismo resultado.

65 En particular, la invención abarca los materiales conductores que llevan en la superficie unas especies supramoleculares fibrilares a base de las triarilaminas de fórmula (I) que se obtienen empleando no una irradiación sino un agente oxidante, para inducir la conversión de las triarilaminas de fórmula (I) en unos radicales de



triarilamonio.

La invención se refiere asimismo a los materiales conductores que llevan en la superficie unas especies supramoleculares fibrilares a base de las triarilaminas de fórmula (I) que se obtienen tratando por vía electroquímica un material conductor en presencia de triarilaminas de fórmula (I).

Los materiales de la invención se pueden utilizar en paralelo con una técnica denominada descendente o enfoque "top-down" (leído de arriba a abajo) tal como la impresión por chorro de tinta, preferentemente de alta resolución, o un método litográfico, eventualmente utilizando unos motivos inducidos por la luz.

La invención permite también unas aplicaciones para las soldaduras de circuitos electrónicos o bio-electrónicos, y se refiere por lo tanto a dichos métodos.

La presente invención y sus ventajas se ilustrarán aún más a la vista del ejemplo siguiente.

En las figuras:

La figura 1 representa una vista esquemática de la geometría de un nano-surco asociado a una medición de conductancia típica y a las imágenes por microscopia de fuerza atómica (AFM). (A) representa en particular una solución de compuestos de la invención depositada en gotas, en la oscuridad, sobre unos electrodos Au/Ni nano-diseñados ("nano-patterned"). La diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos está comprendida entre 0,3 y 0,8 V. La conductancia medida para la interconexión sin las estructuras de la invención es del orden del picoSiemens. La muestra se somete después a la luz, lo cual produce unos radicales que inducen las estructuras supramoleculares de la invención por polimerización radicalaria viva que resulta en el auto-ensamblaje alineado según el campo eléctrico y en la fuerte conexión de dos electrodos. (B): topografía de un surco libre (a la izquierda) visto por AFM antes de la irradiación y después de la irradiación, ocupado por las estructuras supramoleculares de la invención (a la derecha). (C) imagen AFM antes de la irradiación que muestra un nano-surco (superficie 1500 x 1500 nm<sup>2</sup>). (D) imagen AFM después de la irradiación (superficie 1500x1500 nm<sup>2</sup>): se observa el nano-surco ocupado por unos nano-hilos o nano-filamentos. (E) zoom sobre el nano-surco ocupado por los nano-hilos (superficie 250 x 250 nm<sup>2</sup>).

La figura 2 representa la naturaleza óhmica y las características de conductividad de las estructuras supramoleculares en función de la temperatura: (A) curva corriente frente a voltaje, medida a baja temperatura (1,5 K). (B) Medición de R(T) normalizado de tres dispositivos funcionalizados por unas estructuras supramoleculares de la invención, entre la temperatura ambiente y 1,5 K. Las resistencias iniciales para cada muestra a 300 K son las siguientes: 22, 45 y 360 Ω. Cada muestra se correlaciona utilizando la ecuación

$$\frac{1}{R}(T) = \frac{1}{R_0} \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)$$

en la que  $k_B$  es la constante de Boltzman, y en la que  $\hbar\omega_0$  es la energía de fotones.

La figura 3 representa un diseño de electrodos: (A) nano-surco de electrodos observado al microscopio electrónico de barrido (SEM). (B) zoom que ilustra cuatro pseudo-puntos de conexión, limitando la resistencia en serie de las interconexiones por debajo de 2 Ω. (C) zoom sobre el nano-surco que ilustra una distancia típica inferior a 100 nm.

La figura 4 representa las mediciones corriente frente a voltaje I(V): (A) I(V) de un nano-surco vacío (anchura 100 μm, longitud 0,08 μm). (B) I(V) de un nano-surco de referencia sumergido en una solución de los compuestos de la invención, antes de la irradiación luminosa. La corriente residual se atribuye a las impurezas iónicas en la solución. (C) I(V) de un nano-surco después del auto-ensamblaje de los compuestos de la invención bajo irradiación luminosa. (D) I(V) de un nano-surco que muestra el efecto del voltaje aplicado durante la irradiación luminosa inicial (rombos: 0,01 V, círculos: 0,1 V, cuadrados: 0,3 V).

La figura 5 representa la conductancia diferencial medida a 200 K bajo vacío utilizando la técnica de un puente AC. (A) disminución de la conductancia con la diferencia de potencial que indica un calentamiento posible de las muestras en solución. (B) curva integrada que ilustra unos valores de corriente de algunas decenas de mA en las diferencias más elevadas de potenciales.

### 55 Ejemplo 1

Se ha realizado una conexión de dos electrodos según el procedimiento de la invención, empleando un dispositivo de tipo del descrito en *Nanotechnology*, 21, 335303 (2010), que presenta dos electrodos uno enfrente del otro.

60 Para ello, se ha empleado un compuesto que responde a la fórmula (Ia) antes citada, en la que  $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$  (lineal) y A = Cl, disuelto a razón de 10 mmoles/l en cloroformo.

La solución del compuesto se ha colocado en la ranura entre los dos electrodos, después se ha irradiado el dispositivo con luz blanca con una potencia de 100 W, imponiendo al mismo tiempo una diferencia de potencial de

300 mV entre los electrodos.

Se ha constatado entonces la formación muy rápida de una conexión eléctrica entre los dos electrodos, lo cual se traduce por una medición de la conductividad entre los dos electrodos: antes del tratamiento, se mide una corriente del orden de algunos pico-amperios entre los dos electrodos, contra una corriente de 0,5 A (es decir  $10^8$  veces más importante) después del tratamiento.

Unos negativos de microscopía revelan la presencia de las especies supramoleculares fibrilares que aseguran la conexión eléctrica entre los electrodos, organizadas paralelamente, extendiéndose perpendicularmente a la superficie de los electrodos.

### Ejemplo 2

Se ha realizado, mediante una técnica de litografía óptica sobre un sustrato de silicio, unos electrodos de Au y de Ni, estando las superficies de los electrodos separadas por una distancia de aproximadamente  $80 \pm 20$  nm, en una anchura de 100  $\mu\text{m}$ . La corriente residual es inferior a 1 pA entre las dos superficies. Este circuito se sumergió en una solución de moléculas de fórmula (Ia) y en particular de moléculas de fórmula (Ia), en la que  $R^1 = R^2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$  (lineal) y A = Cl, en 1,1,2,2-tetracloroetano ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ) (figura 1A), en ausencia de luz. Se ha observado un aumento de la corriente entre los electrodos en algunas centenas de pA bajo un voltaje diferencial de algunas centenas de mV (véase la figura 4). Tras una irradiación utilizando una luz blanca se observa un aumento por seis de la corriente alcanzando así unos valores en el intervalo de los mA. La conductancia correspondiente es de algunas decenas de mS. Estos dispositivos con 2 terminales con unos canales y unas interfaces de contactos en series presentan una naturaleza resistiva óhmica relacionada con unos valores de conductividad elevados, como se muestra mediante la medición de la intensidad en función del voltaje I(V) (según las figuras 2A y 4). Se estima que la conductividad del canal va más allá de  $10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . De manera alternativa, se estima que la resistencia de la interfaz por unidad de longitud es igual o superior a  $10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$ . Este valor es del orden de seis veces inferior al de los mejores contactos de cristales orgánicos simples e inferior a los que se obtienen con copos de grafenos.

Después de un lavado intenso de las muestras con el disolvente, el tratamiento de imagen por microscopía de fuerza atómica (AFM) revela una longitud de "nanohilos" de las estructuras supramoleculares orgánicas conductoras exactamente en adecuación con la distancia entre las superficies de electrodos (figura 1B-E), con unas orientaciones según el campo eléctrico aplicado al conjunto y con un diámetro homogéneo de  $12 \pm 2$  nm. Se ha descubierto que era importante aplicar un límite de voltaje inicial (de por lo menos 0,1 V y preferentemente de por lo menos 0,3 V) entre los electrodos, antes de la irradiación luminosa, para obtener eficazmente y de manera estable unas estructuras supramoleculares fibrilares.

Se ha observado también que el procedimiento de preparación de estas estructuras puede ser reversible cuando se calienta la muestra, por ejemplo a  $60^\circ\text{C}$  durante una noche, ya que las estructuras supramoleculares formadas se disuelven. Después del ensamblaje y desensamblaje repetidos (seis veces) las interconexiones metálicas no están significativamente afectadas por los ciclos de calentamiento.

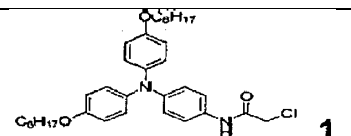
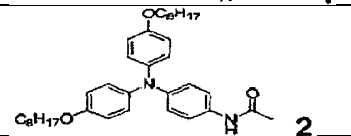
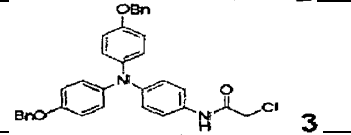

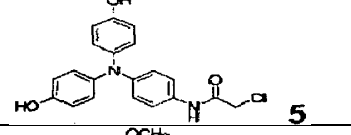
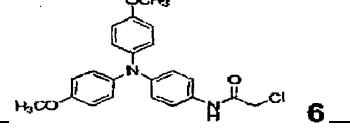
Después de la evaporación del disolvente, las estructuras obtenidas se vuelven estables y procuran unos resultados reproducibles después de una noche de calentamiento a  $100^\circ\text{C}$ . Los rendimientos de las muestras no son notablemente sensibles a la humedad ni al oxígeno, lo cual es muy positivo para unos dispositivos electrónicos orgánicos. No era necesario trabajar en condiciones de atmósfera inerte durante la preparación de las estructuras supramoleculares. Después de un mes de almacenamiento, las muestras han mostrado unas propiedades conductoras comparables.

Unos estudios en función de la temperatura han confirmado que las muestras presentan una conductividad elevada ya que revelan sistemáticamente y de manera fiable una resistividad que disminuye con la temperatura, hasta 1,5 K (figura 2B). Se ha observado también el perfil óhmico de las estructuras hasta corrientes elevadas a baja temperatura (figura 2a). Para las muestras que muestran la resistencia más baja, se han observado unas corrientes de hasta 25 mA, cuando se someten a una diferencia de potencial de 1 V, bajo vacío (figura 4B). La densidad de corriente se estima del orden de  $10^7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , lo cual es significativamente elevado para unos compuestos orgánicos y corresponde a corrientes de densidad de electromigración en circuitos metálicos.

### Ejemplo 3

Se han realizado también unas muestras con unos análogos de los compuestos del ejemplo 1. Se ha observado en una configuración de ensayo a ciegas que la distancia inter-electrodos estaba ocupada por unas estructuras supramoleculares sólo cuando son capaces de auto-ensamblarse. Esto confirma que las propiedades conductoras resultan de las estructuras supramoleculares de la invención. Se han ensayado los compuestos siguientes:

Tabla 1:

Molécula	Comportamiento en solución determinado por RMN <sup>1</sup> H	Estado del surco
 <b>1</b>	Auto-ensamblado	cerrado
 <b>2</b>	Auto-ensamblado	cerrado
 <b>3</b>	Auto-ensamblado	cerrado
 <b>4</b>	No ensamblado	abierto
 <b>5</b>	No ensamblado	abierto
 <b>6</b>	No ensamblado	cerrado pero no estable al lavado

5 Se ha determinado por RMN <sup>1</sup>H que los compuestos 1-3 se auto-ensamblan en soluciones de CDCl<sub>3</sub> bajo estimulación luminosa, lo cual no es el caso de los compuestos 4 a 6. Esta propiedad relacionada con la estructura muestra que sólo los compuestos de la invención presentan la capacidad de auto-ensamblarse.

10 La experimentación se efectuó por ensayo a ciegas. La persona que ha preparado las soluciones no efectuó las mediciones de conductividad. Las muestras estaban codificadas. Cada muestra se midió bajo las mismas condiciones: la diferencia de potencial de 1 voltio se aplicó sobre la solución de triarilaminas 1 a 6 (1 mg·ml<sup>-1</sup>), simultáneamente a una irradiación de 100 W a distancia constante durante un periodo de 10 segundos ( $\approx 10 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); después se midió la dependencia I/V para cada distancia. Los resultados se resumen en la tabla 1. Las correlaciones muestran claramente que la conductividad depende del auto-ensamblaje.

#### 15 Imágenes de los nano-surcos

Se han observado la morfología y la diferencia entre los electrodos antes y después del auto-ensamblaje. Para eso, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (SEM) y un microscopio de fuerza atómica (AFM) para obtener unas informaciones cualitativas y cuantitativas sobre los nano-surcos.

20 Las imágenes tomadas por AFM (figura 1C, D y E) dan una indicación precisa de la estructura fibrilar de los nano-surcos llenos.

#### 25 **Ejemplo 4**

Se fabricaron unos electrodos con la ayuda de una máscara litográfica y de un sombreado dirigido por el ángulo de depósito ("edge mediated shadow mask lithography") según la tecnología descrita en J-F Dayen *et al.*; Nanotrench for nano and microparticle electrical interconnects; Nanotechnology 21 335303 (2010). Se depositó una tri-capa Ti(5 nm)/Ni(35 nm)/Au(20 nm) en primer lugar por evaporación de vapor de electrones "electron beam evaporation", seguido de un procedimiento de "lift-off" estándar. La segunda etapa comprende el depósito bajo un ángulo de 60°, creando una tri-capa Ti(5 nm)/Ni(25 nm)/Au(10 nm) seguido de un "lift-off". El primer electrodo presenta una composición relacionada con la superposición de dos etapas, y el segundo electrodo, más fino, presenta una composición que corresponde sólo a la segunda capa de la tri-capa depositada (esto explica la diferencia de altura observada por par AFM). Los "nano-surcos" se fabricaron con una distancia fija inter-electrodos de 80 nm y una longitud de 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 3). Después de la verificación de la ausencia de corriente residual, una solución del

5 compuesto de fórmula (Ia), en la que  $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$  (lineal) y A= Cl (a 1 mg/ml en  $C_2H_2Cl_4$ ), se depositó por depósito de gotas ("drop casting") sobre los electrodos. Se aplicó inmediatamente una diferencia de potencial con una corriente continua de más de 0,3 V y hasta 0,8 V entre los electrodos, la evolución de la corriente en función del tiempo se registró utilizando un aparato de medición de fuertes resistencias (electrómetros) del tipo Keithley 6517B  
10 Electrometer/High Resistance Meter. La muestra se irradió durante algunos segundos bajo iluminación por microscopio condensador ("microscope condenser illumination") (apertura digital de 0,55) con una fuente luminosa halógena de 100 W. Se utilizó un filtro infrarrojo para limitar el calentamiento de la muestra a algunos grados, lo cual resulta de una irradiación de densidad de potencia de banda ancha de  $10 W \cdot cm^{-2}$ . El tiempo de irradiación típico de 10 s corresponde al número total de fotones utilizados en aproximadamente 30 minutos para realizar un auto-ensamblaje en solución utilizando una densidad de potencia de aproximadamente  $0,07 W \cdot cm^{-2}$ , lo cual es más que necesario para generar el auto-ensamblaje. Se ha descubierto también que un metal de transición en el electrodo era necesario para asegurar una interconexión del auto-ensamblaje más satisfactoria. No se puede obtener auto-ensamblaje estable y fiable entre unos electrodos de Au y de Pt sólo (con una capa de adhesión de Ti). El auto-ensamblaje presenta un porcentaje de éxito superior al 90% entre dos electrodos de Ni y de Fe. Se ha descubierto que utilizar un depósito de oro (Au) sobre los electrodos procura una estabilidad de las muestras a largo plazo mejor, y permite superar el problema de la oxidación de superficie de los metales de transición.

20 Por otro lado, se ha puesto en evidencia un efecto de inicio del crecimiento del auto-ensamblaje con un sustrato de tipo metal de transición.

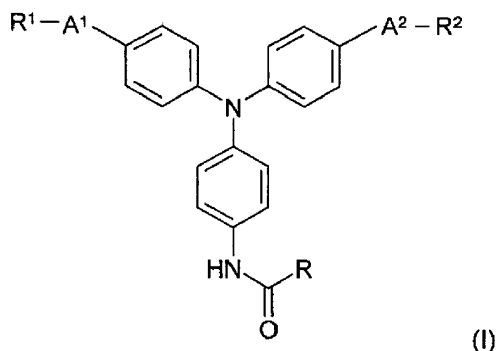
Después de la formación de las estructuras supramoleculares, las muestras se aclararon con cloroformo, seguido de un lavado intensivo con acetona y etanol, después finalmente se secaron con una corriente de nitrógeno.

25 Se realizaron unas mediciones eléctricas a baja temperatura con un criostato de bomba a vacío ( $P < 10^{-6}$  mbares) o en un sistema de flujo de helio (He) bajando la temperatura a 1,5 K. Las mediciones de las propiedades eléctricas se realizaron con un analizador Agilent E5270B semiconductor parameter analyzer (propiedades DC) y con un amplificador SRS 830 lock-in amplifier (propiedades AC).

30 Se han realizado asimismo unas mediciones de conductancia diferencial a 200 K al vacío. Se observaron unas corrientes de intensidad de algunas decenas de mA de manera reproducible con una diferencia de potencial de 1V aplicada sobre diferentes muestras (figura 5).

## REIVINDICACIONES

1. Dispositivo conductor que comprende dos materiales metálicos conductores cuyas superficies, respectivamente (S) y (S'), están interconectadas eléctricamente por un material orgánico que comprende unas especies supramoleculares orgánicas fibrilares conductoras que comprenden una asociación de las triarilaminas de fórmula (I) siguiente:



10 en la que:

- cada uno de los grupos  $-A^1-$  y  $-A^2-$ , idénticos o diferentes, designa un enlace covalente simple o bien un grupo  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $NH(C=O)$ , o  $-NR^3-$ ;
  - cada uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, representa:
    - un grupo aromático, preferentemente un grupo bencilo; o
    - una cadena hidrocarbonada que comprende de 4 a 30 átomos de carbono; o
    - una cadena polietilenglicol;
- 15 y
- R es un grupo de terminación, que es preferentemente una cadena hidrocarbonada, que comprende ventajosamente de 1 a 10 átomos de carbono, eventualmente halogenada y eventualmente interrumpida por uno o varios heteroátomos seleccionados de entre N, O o S.

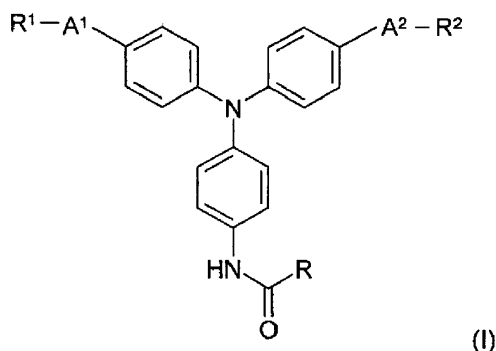
2. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho dispositivo conductor presenta una interfaz metálica/orgánica, y por que dichas superficies (S) y (S') están separadas en una distancia de 10 a 500 nm, y preferentemente de 50 a 200 nm, y en el que dicho material orgánico que comprende dichas especies supramoleculares orgánicas fibrilares llena la distancia que separa las dos superficies (S) y (S').

3. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que las especies supramoleculares orgánicas fibrilares están orientadas en haz paralelo de "nanohilos" que se extiende radialmente con respecto a las superficies conductoras (S) y (S').

4. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las especies supramoleculares orgánicas fibrilares presentan una longitud que corresponde a la distancia que separa las superficies (S) y (S') de los dos materiales metálicos.

5. Procedimiento de modificación de una superficie (S) de un material conductor sólido, que comprende una etapa (E), en la que se aplica una diferencia de potencial, generalmente negativa, entre dicha superficie (S) y una superficie (S') de otro material sólido conductor dispuesto enfrente de dicha superficie (S), simultáneamente a la puesta en contacto de dicha superficie (S) con un medio líquido que comprende, en solución, unas triarilaminas que responden a la fórmula (I) siguiente:

45



en la que:

- 5
- cada uno de los grupos  $-A^1-$  y  $-A^2-$ , idénticos o diferentes, designa un enlace covalente simple o bien un grupo  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $NH(C=O)$ , o  $-NR^3-$ ;
  - cada uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, representa:
- 10
- un grupo aromático, preferentemente un grupo bencilo; o
  - una cadena hidrocarbonada que comprende de 4 a 30 átomos de carbono; o
  - una cadena polietilenglicol;

y

- 15
- R es un grupo de terminación, que es preferentemente una cadena hidrocarbonada, que comprende ventajosamente de 1 a 10 átomos de carbono, eventualmente halogenada y eventualmente interrumpida por uno o varios heteroátomos seleccionados de entre N, O o S.

20 sometiendo al mismo tiempo las triarilaminas (I) a una radiación electromagnética o también a una oxidación química o electroquímica apropiada para convertirlas por lo menos en parte en unos radicales de triarilamonio.

25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, que permite la conexión eléctrica de las superficies conductoras (S) y (S'), en el que las superficies enfrentadas (S) y (S') están distanciadas por 1 micrón o menos.

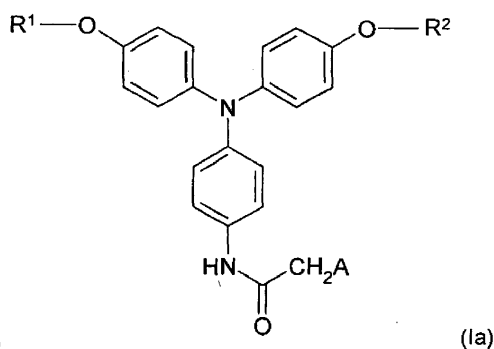
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que la etapa (E) está seguida por una etapa (E') de eliminación del disolvente empleado en la etapa (E).

30 8. Procedimiento según la reivindicación 5 o 7, en el que cada uno de los grupos  $-A^1-$  y  $-A^2-$  es un grupo  $-O-$ .

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, en el que cada uno de los grupos  $R^1$  y  $R^2$  representa, independientemente:

- 35
- un grupo bencilo; o
  - un grupo alquilo que comprende de 6 a 18 átomos de carbono.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 9, en el que las triarilaminas empleadas en la etapa (E) responden a la fórmula (Ia) siguiente:



40

en la que:

- cada uno de los grupos  $R^1$  y  $R^2$ , idénticos o diferentes, es tal como se define en la reivindicación 5, y designa preferentemente un grupo bencilo o bien un grupo alquilo que comprende de 6 a 18 átomos de carbono;
- A es un grupo hidrógeno -H; un grupo halógeno; o bien un grupo alquilo que comprende típicamente de 1 a 8 átomos de carbono.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que las triarilaminas empleadas en la etapa (E) responden a la fórmula (Ia) anterior, en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y A tienen uno de los significados siguientes:

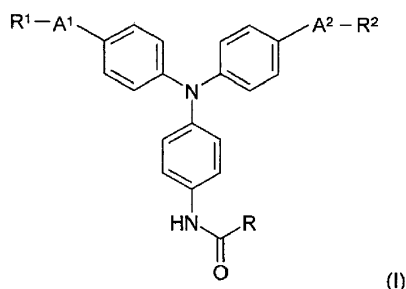
- $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$  (lineal) y A= Cl; o
- $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$  (lineal) y A= H; o
- $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$  (lineal) y A=  $C_6H_{13}$ ; o
- $R^1 = R^2 =$  bencilo y A= H; o
- $R^1 = R^2 =$  bencilo y A= Cl.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 11, en el que el disolvente empleado en la etapa (E) es un disolvente clorado, tal como el cloroformo, el diclorometano o el 1,1,2,2-tetracloroetano.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 12, en el que la irradiación de la etapa (E) se efectúa sometiendo el medio de la etapa (E) a una radiación solar.

14. Material conductor modificado en superficie por unas especies supramoleculares fibrilares a base de triarilaminas de fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 1, susceptible de ser obtenido según el procedimiento de una de las reivindicaciones 5 a 13.

15. Utilización de especies supramoleculares orgánicas fibrilares que comprenden unas triarilaminas que responden a la fórmula (I) siguiente:



en la que:

- cada uno de los grupos  $-A^1-$  y  $-A^2-$ , idénticos o diferentes, designa un enlace covalente simple o bien un grupo  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $NH(C=O)$ , o  $-NR^3-$ ;
  - cada uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, representa:
    - un grupo aromático, preferentemente un grupo bencilo; o
    - una cadena hidrocarbonada que comprende de 4 a 30 átomos de carbono; o
    - una cadena polietilenglicol;
- y
- R es un grupo de terminación, que es preferentemente una cadena hidrocarbonada, que comprende ventajosamente de 1 a 10 átomos de carbono, eventualmente halogenada y eventualmente interrumpida por uno o varios heteroátomos seleccionados de entre N, O o S.

o susceptibles de ser obtenidas según el procedimiento de una de las reivindicaciones 5 a 13, para unir entre sí las superficies (S) y (S') de dos electrodos conductores.

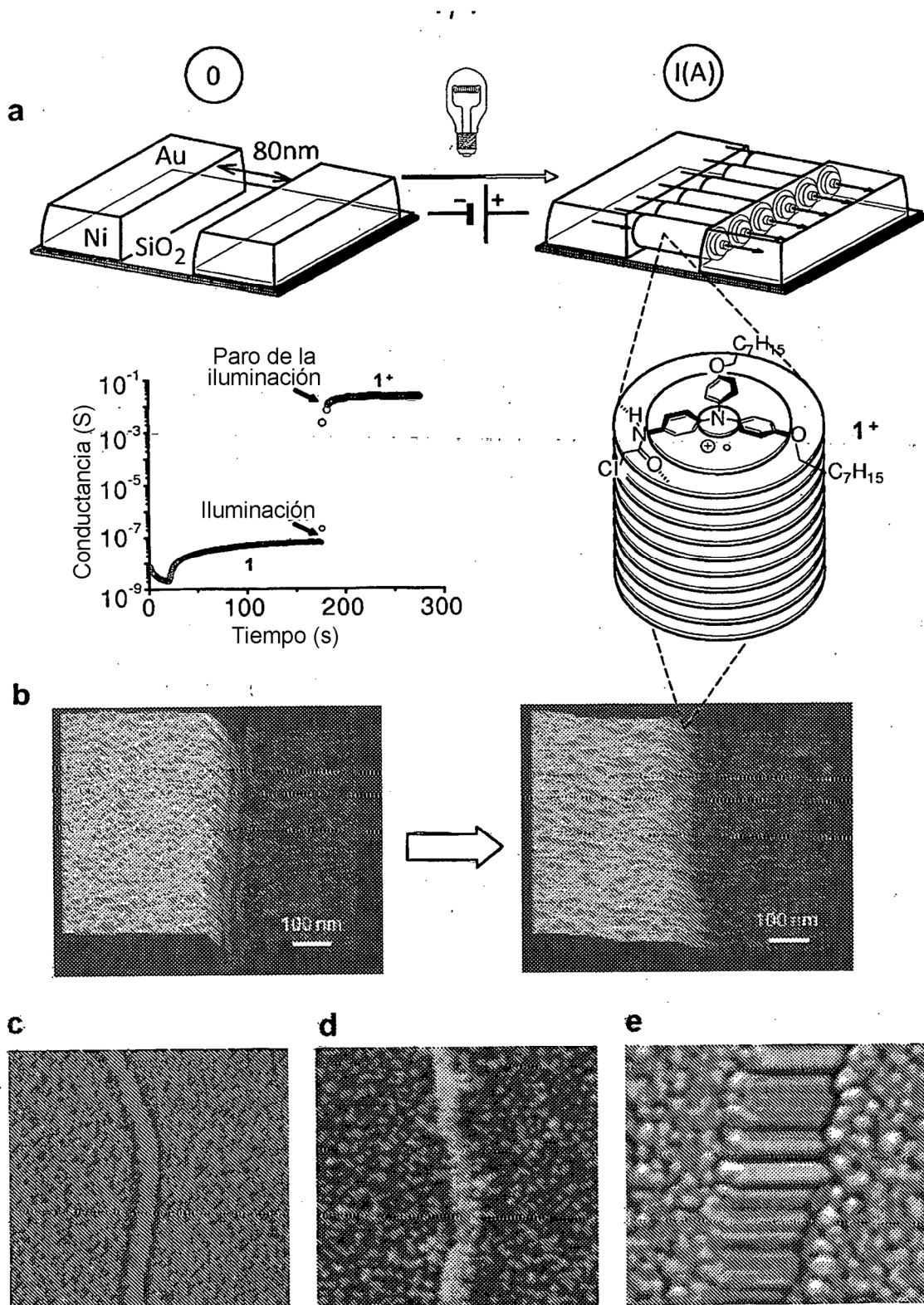
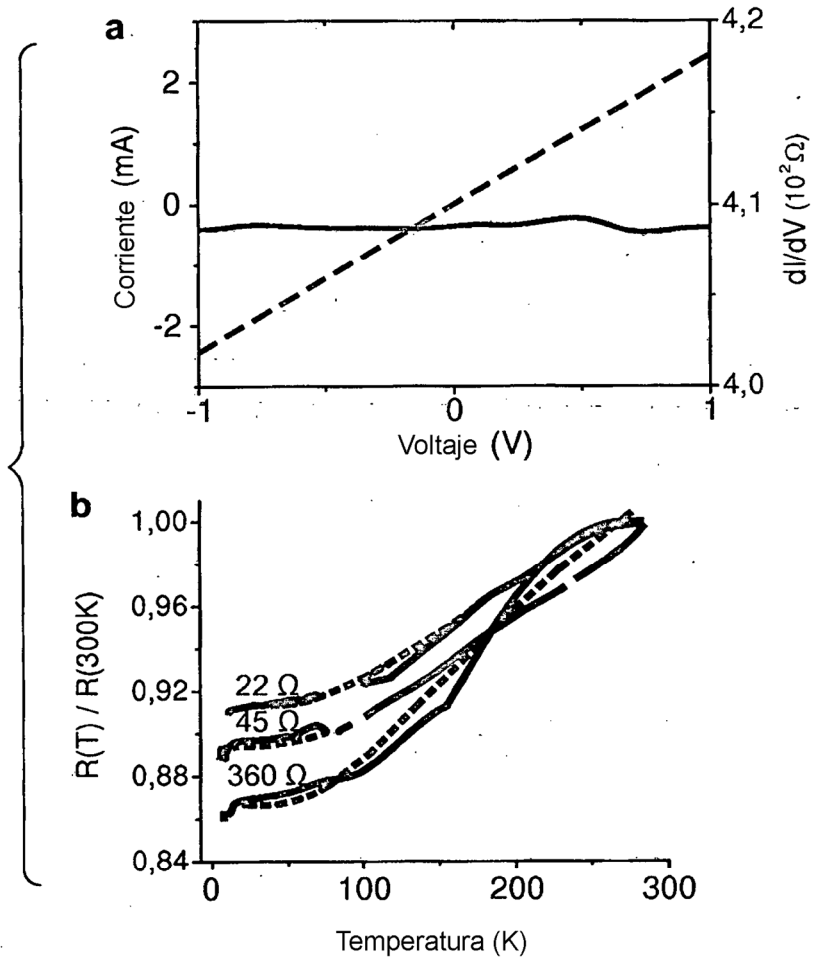
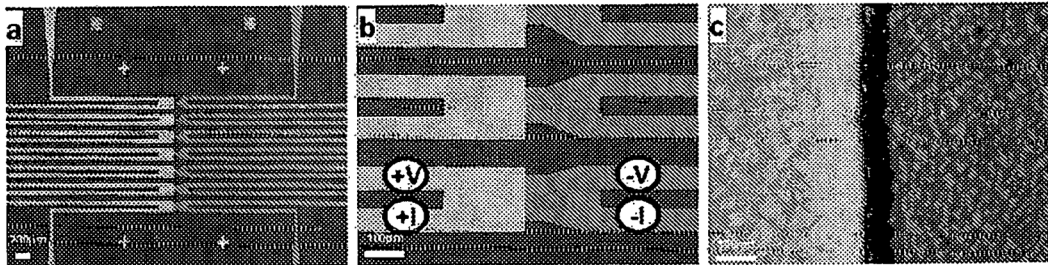


FIG.1



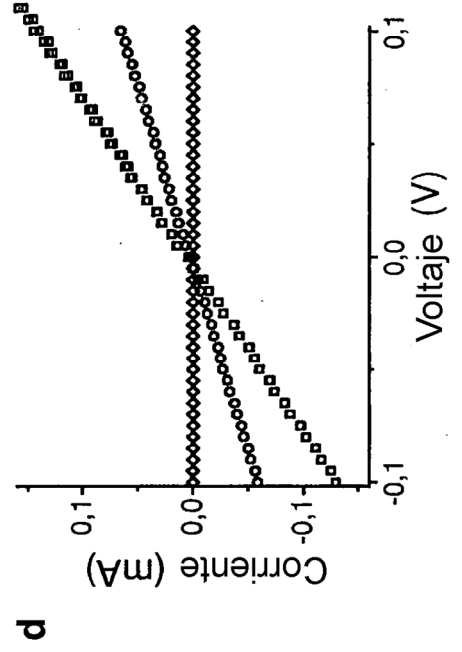
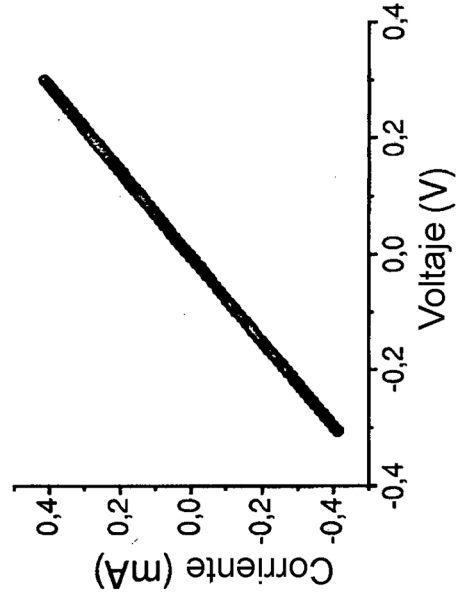
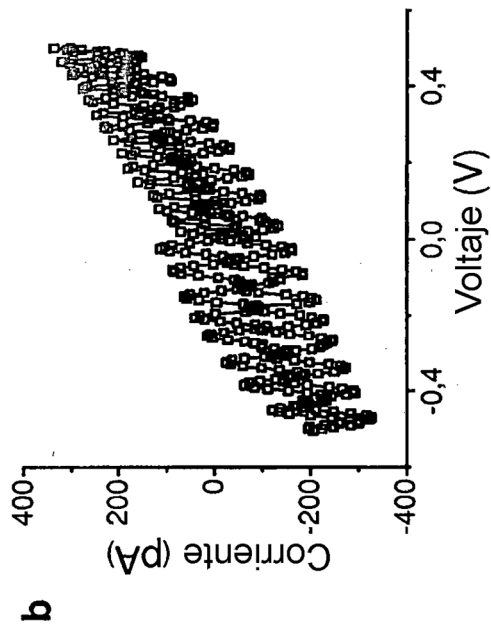
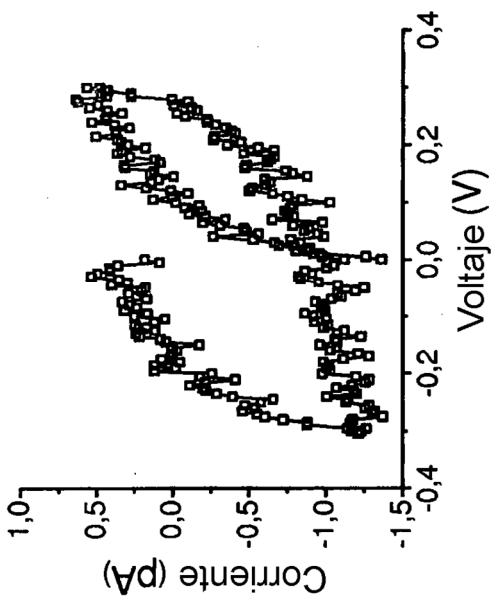


**FIG.2**

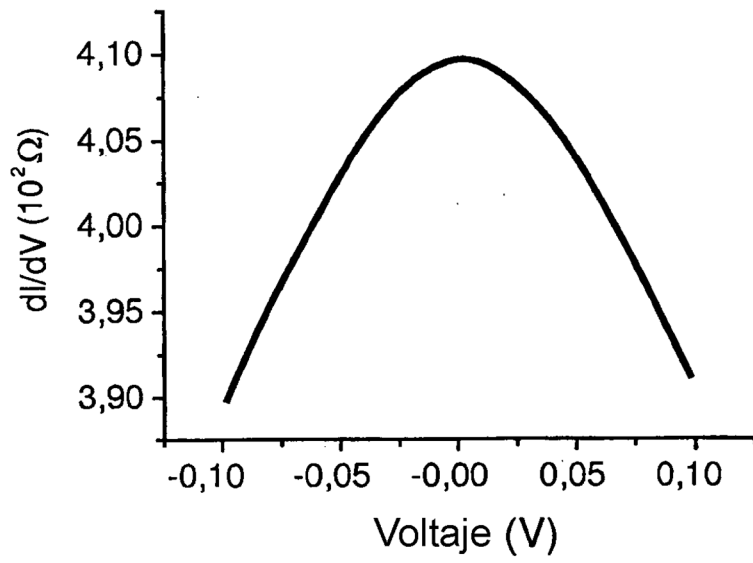


**FIG.3**

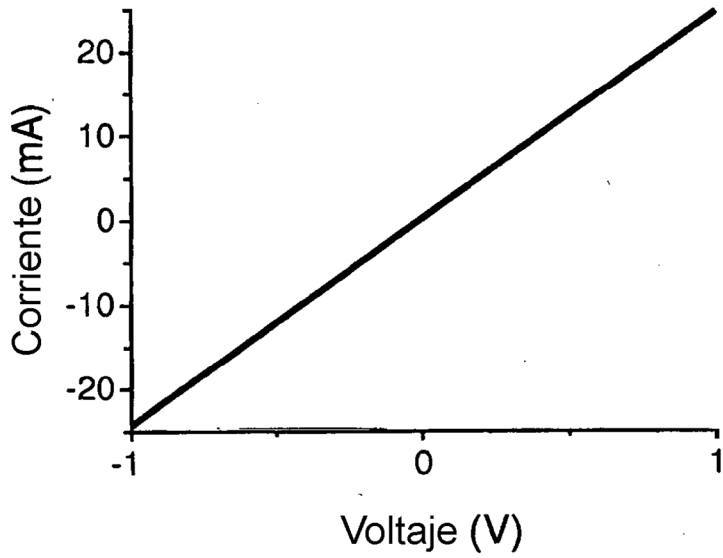
**FIG.4**



**a**



**b**



**FIG.5**