

L'auto-organisation d'organosilices

Une nouvelle approche pour la nanostructuration de films minces et la photolithographie

Olivier J. Dautel, Camille Borrás, Jean-Denis Borrás et Joël J.E. Moreau

Résumé

Les verres issus du procédé sol-gel incorporant des chromophores organiques possèdent de nombreuses applications telles que les colorants lasers, les matériaux pour l'optique non linéaire, les biocapteurs ou les capteurs solaires. Toutefois, l'efficacité finale des dispositifs dépend non seulement de la qualité et de la réponse physico-chimiques intrinsèques des différents chromophores et des couches luminescentes, mais également du contrôle du mode de dépôt. Dans ce contexte, nous développons un nouveau mode d'hydrolyse-polycondensation catalysé par un acide photogénéré. Notre approche, basée sur la conception de nouveaux précurseurs de silsesquioxane et sur le contrôle de leur agrégation supramoléculaire, mais également sur le développement d'un nouveau mode d'hydrolyse-polycondensation, a été valorisée par le dépôt de deux brevets internationaux et la mise en place d'un contrat de collaboration avec la start-up Athéor dans le cadre du Languedoc-Roussillon Incubation (LRI). Cette entreprise exploite les brevets déposés pour développer des traceurs invisibles greffables sur verre sous la forme de « DataMatrix » (code barre à deux dimensions). Ce traceur sur verre s'adresse aux industriels utilisant des emballages primaires en verre, ceci dans le but de tracer en interne les produits durant les phases de production et en externe pour protéger leur marché et sécuriser le consommateur.

Mots-clés

Matériaux hybrides, matériaux supramoléculaires, chromophores, films minces, lithographie, contrefaçons, innovation.

Abstract

Self-organisation of organosilicas: new approach for the nanostructuration of thin films and the photolithography

Sol-gel glasses doped with organic chromophores have numerous applications such as dye-lasers, non-linear optical materials, biosensors, or luminescence solar collectors. However, the final efficiency of devices depends not only on the intrinsic physical-chemical quality and response of the different charge carriers and light-emitting layers, but also on a carefully controlled deposition process. In this context, our research is focusing not only on the design of new silsesquioxane precursors and on the control of their supramolecular aggregation properties but also on the development of a new hydrolysis-polycondensation process. Patents have been deposited and collaboration initiated with the start-up Athéor within the framework of Languedoc-Roussillon Incubation (LRI). The field of the markers is addressed in particular to develop traceability solutions for conditioning industries. This company will exploit our patents for the development of invisible tracers on glass.

Keywords

Hybrid materials, supramolecular materials, chromophores, thin films, lithography, counterfeiting, innovation.

Même si les premières observations et les premiers brevets sont plus anciens, les nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration de verres et de céramiques par polymérisation de précurseurs moléculaires désignées sous le nom de procédés sol-gel ont suscité un très grand intérêt de la communauté scientifique ces quarante dernières années.

La première silice sol-gel peut être attribuée à Jacques-Joseph Ebelmen qui, en 1845, observait la formation d'une masse solide transparente par hydrolyse d'un éther silicique. Ces trente dernières années, les progrès ont été rapides et les procédés sol-gel se sont étendus aux céramiques, aux hybrides organominéraux et aux biomatériaux. Le nom sol-gel se réfère maintenant à une méthode de chimie douce à basse température qui utilise les précurseurs chimiques en solution.

La silice est ainsi obtenue à partir d'alcooates de formule $\text{Si}(\text{OR})_n$, où R est un groupement organique alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$:



Ci-dessous, les deux réactions d'hydrolyse et de condensation sont décrites dans le cas du tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ou TEOS) qui correspond à un système modèle pour les matériaux sol-gel.

L'hydrolyse (figure 1a) est la première réaction sur les groupements alkoxy du précurseur. L'eau introduite dans une solution alcoolique de TEOS hydrolyse les groupements éthoxy en groupements silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) et produit de l'éthanol. Cette réaction est catalysée en milieu basique et en milieu acide, sa vitesse est minimale à pH 7.

La condensation (figure 1b) forme un pont siloxane ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) à partir de la condensation de deux groupements silanol et libère une molécule d'eau. Elle peut aussi avoir lieu entre un groupement éthoxy et un groupement silanol pour former un pont siloxane et libérer une molécule d'éthanol. Ces ponts siloxane sont les unités de base du polymère inorganique. Dans les architectures moléculaires ainsi formées, la brique de base est un tétraèdre (SiO_4^{4-}) au centre duquel se trouve l'atome de silicium ; on retrouve d'ailleurs cette brique dans les verres à base de silice élaborés à haute température. Pour le TEOS, la réaction de condensation présente une vitesse minimale pour pH = 2 ou 3. Pour des

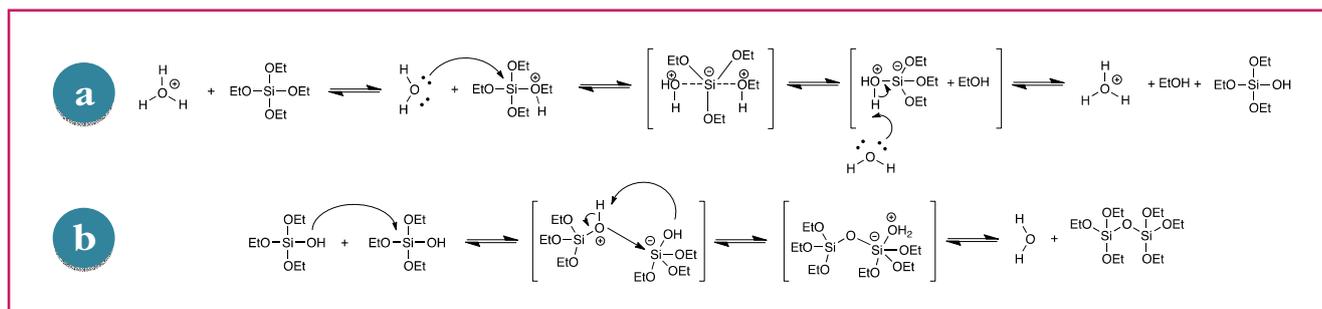


Figure 1 - Schéma réactionnel a) de l'hydrolyse en catalyse acide du tétraéthoxysilane, et b) de la condensation de deux groupements silanol.

pH élevés, la réversibilité de la réaction peut devenir importante. Pour un précurseur $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$, où R' est un groupement organique non hydrolysable, la vitesse minimale de condensation est déplacée vers $\text{pH} = 4$.

La chimie mise en jeu dans des conditions douces dans les procédés sol-gel est compatible avec la chimie organique et a rapidement donné naissance à une très vaste classe de matériaux dit hybrides qui associent en leur sein des sous-structures minérales et des sous-structures organiques. Les premiers développements ont concerné des silices modifiées (Fraunhofer Institut Würzburg) et l'encapsulation de molécules organiques ou colorants au sein de silice (figure 2).

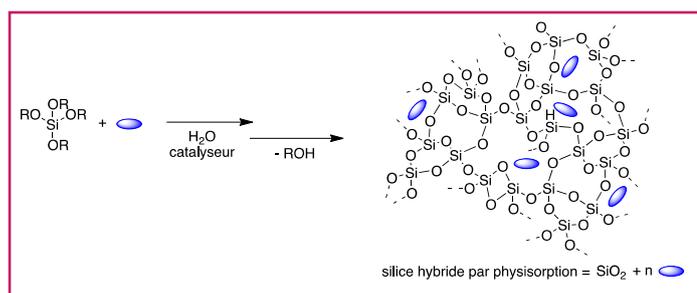


Figure 2 - Silices hybrides incorporant la partie organique par physisorption.

Des composés organiques dotés de propriétés optiques tels que les chromophores peuvent être incorporés dans la matrice inorganique par physisorption lors du procédé sol-gel (figure 2). Cependant, l'incorporation de concentrations élevées en colorants ou en chromophores dans une matrice de silice demeure un grand défi. En effet, d'une part il est difficile d'obtenir un matériau homogène constitué à la fois d'une composante organique (chromophore) et d'une matrice inorganique (silice) sans ségrégation de phase. D'autre part, il est important d'éviter l'agrégation des chromophores afin de conserver les propriétés de fluorescence au sein du réseau inorganique.

Une avancée importante a été réalisée avec le développement des silsesquioxanes où le fragment organique est lié de façon covalente au réseau de silice (figure 3) [1]. Cette synthèse de silices hybrides ou organosilices a été mise en évidence par Shea et Loy puis par Corriu et Moreau au début des années 1990. La chimie sol-gel peut être mise en œuvre avec des précurseurs organosiliciés pour peu que le fragment organique soit fonctionnalisé par au moins deux groupes trialkoxysilyl $(\text{OR})_3\text{Si}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$. Ces matériaux de type silsesquioxane

$\text{O}_{3/2}\text{Si}-\text{R}'-\text{SiO}_{3/2}$ sont constitués de réseaux tridimensionnels homogènes et bien définis à l'échelle moléculaire. La structure polymère peut être décrite comme des chaînes siloxane réticulées ou pontées par des sous-structures organiques. Un choix judicieux du groupement R' permet d'apporter à ces matériaux hybrides les propriétés désirées.

Dans ce contexte, nous nous intéressons à l'incorporation de groupements R' de type chromophore afin d'apporter aux silices hybrides des propriétés optoélectroniques [2]. Nous nous attachons non seulement à la conception de nouveaux précurseurs de silsesquioxanes et au contrôle de leur agrégation supramoléculaire, mais également au développement de nouveaux modes d'hydrolyse-polycondensation catalysés par un acide photogénéré. L'approche comprend trois étapes :

- conception et synthèse de nouveaux chromophores précurseurs hybrides ;
- étude et validation du nouveau mode d'hydrolyse polycondensation photo-induit ;
- valorisation du procédé pour la traçabilité industrielle.

Conception et synthèse de nouveaux chromophores précurseurs hybrides : contrôle de l'agrégation supramoléculaire

Le processus d'assemblage allant de la molécule au dispositif n'a fait l'objet que de peu d'études alors qu'il est considéré comme l'issue la plus critique. L'efficacité des dispositifs électroniques fabriqués à partir d'oligomères

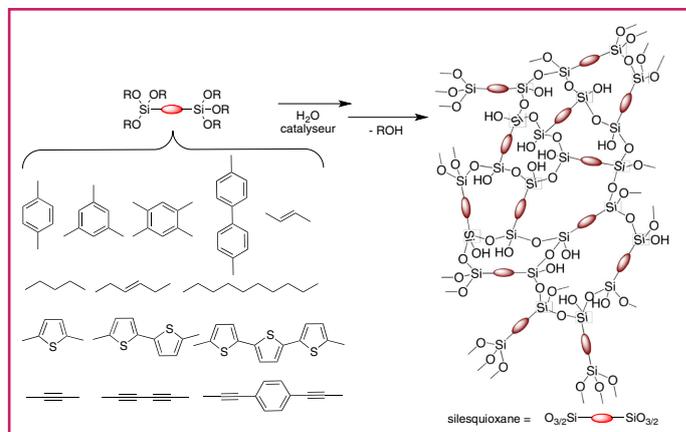


Figure 3 - Silice hybride incorporant la partie organique au travers de liaisons covalentes.

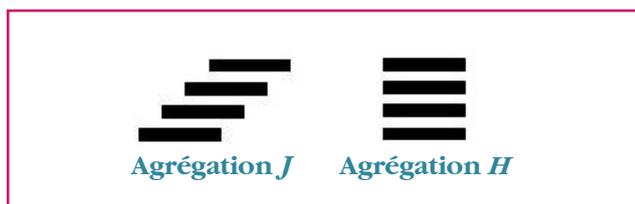


Figure 4 - Représentation schématique de l'agrégation de type *J* et de type *H*.

π -conjugués⁽¹⁾ est déterminée par le couplage électronique intermoléculaire. Contrôler sur l'échelle du micromètre la formation de domaines moléculaires structurés constitue un réel défi. Il s'agit finalement de contrôler l'agrégation du chromophore à l'état solide puisqu'il voit ses propriétés optiques et électroniques modifiées au passage de la solution (molécule isolée) à l'état solide. Sur la base des modifications du spectre d'absorption, différents modèles d'agrégation ont été proposés. Les bandes d'absorption d'agrégats qui subissent un déplacement bathochrome⁽²⁾ sont dites de type *J* (pour Jelley, le premier chercheur qui s'est attaché à expliquer ce type de déplacement) [3] et celles qui subissent un déplacement hypsochrome⁽²⁾ sont dites de type *H* (pour hypsochrome) [4-5]. Il est généralement convenu que les agrégats *J* et *H* sont formés d'empilements de molécules orientées parallèlement les unes par rapport aux autres pour former des agrégats de type *H* lorsqu'elles s'empilent face à face et de type *J* lorsque l'empilement est décalé (tête à queue) (cf. *figure 4*). D'après la *figure 4*, il est raisonnable de penser que le passage d'une organisation de type *J* à une organisation de type *H* va améliorer les recouvrements orbitales intermoléculaires au profit des propriétés de transport et au détriment des propriétés d'émission. Ainsi, les modèles d'agrégation des oligomères π -conjugués vont déterminer les performances du dispositif optoélectronique. En d'autres termes, il devrait être possible en utilisant le même segment électro-actif de moduler ses propriétés optoélectroniques en modulant son agrégation.

D'une agrégation de type *J* à une agrégation de type *H*

Pour progresser dans le contrôle de l'organisation supramoléculaire de chromophores, nous avons récemment effectué le design d'une nouvelle classe de matériaux fortement fluorescents et électroluminescents en solution et à l'état solide. Pour ce faire, nous avons utilisé la

fonction cyclohexyle en tant que groupement directeur vers une agrégation de type *J* du chromophore [6]. D'autre part, dans la perspective d'applications industrielles dans le domaine de l'optoélectronique organique, nous avons adapté ses propriétés électroniques. Il s'agit dans ce cas du nouveau bis-imidophénylènevinylène (Cy-ImPV) qui incorpore des fonctions phtalimide conjuguées. L'affinité électronique des fonctions imide confère à la molécule les propriétés de transport d'électrons qui font défaut au fragment phénylènevinylène (*figure 5a*). Les bonnes performances obtenues avec le Cy-ImPV introduit dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED) simple couche nous ont conduits à étudier et développer une nouvelle approche pour contrôler son organisation supramoléculaire à l'état solide (*figure 5b*) [7]. En particulier, nous avons montré que les bonnes performances des dispositifs basés sur une simple couche de Cy-ImPV étaient le résultat de l'agrégation de type *J* du chromophore dirigée par le groupement encombrant cyclohexyle.

Dans le but de profiter des avantages apportés par les matériaux hybrides (haute résistance face aux contraintes thermiques, chimiques et mécaniques) pour augmenter la stabilité des dispositifs optoélectroniques, nous nous sommes orientés vers le contrôle de l'agrégation du groupement ImPV au sein de silices hybrides. Notre objectif était de concevoir un chromophore permettant la mise en forme de matériaux hybrides organiques-inorganiques qui soient performant dans des diodes électroluminescentes mais également dans des cellules solaires. Notre stratégie a été d'utiliser un groupement encombrant modulable qui devait induire une agrégation de type *J* et offrir la possibilité d'atteindre une agrégation de type *H* en provoquant un glissement latéral des segments π -conjugués lors de sa modification chimique (*figure 6*). Le groupement choisi à cette fin a été la fonction hydrolysable triéthoxysilane ($\text{Si}(\text{OEt})_3$). Pour ce faire, la synthèse du précurseur sol-gel $\text{Si}(\text{OEt})_3$ -ImPV a été accomplie et l'étude de films obtenus par spin coating⁽³⁾ du précurseur seul soumis ou non au procédé sol-gel a été menée [8].

D'une agrégation de type *J* à une agrégation de type *H*

Pour progresser dans le contrôle de l'organisation supramoléculaire de chromophores, nous avons récemment effectué le design d'une nouvelle classe de matériaux fortement fluorescents et électroluminescents en solution et à l'état solide. Pour ce faire, nous avons utilisé la

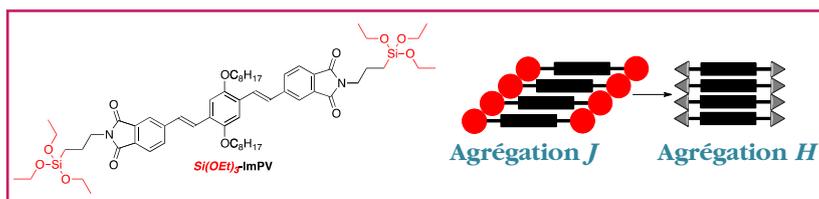


Figure 6 - Structure moléculaire du $\text{Si}(\text{OEt})_3$ -ImPV : une nouvelle stratégie pour passer d'une agrégation de type *J* à une agrégation de type *H*.

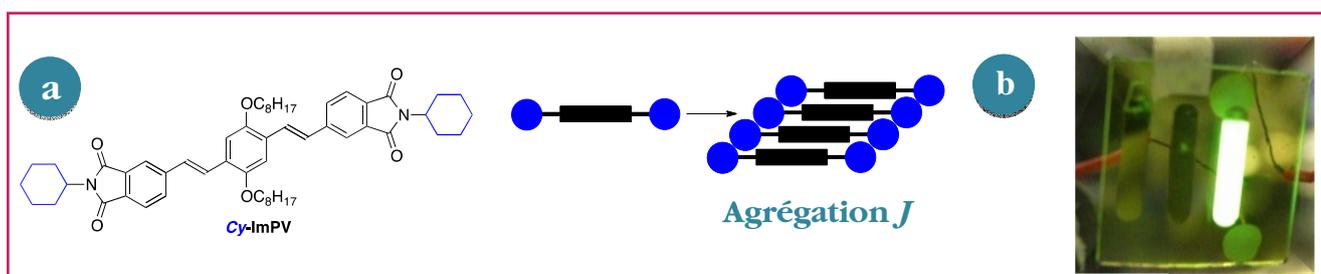


Figure 5 - a) Structure moléculaire et organisation supramoléculaire du nouveau bis-imidophénylènevinylène (Cy-ImPV) ; b) Lumière verte émise par une diode électroluminescente utilisant le Cy-ImPV comme couche active.

Le groupement triéthoxysilyle en tant qu'agent structurant

Avant d'appliquer le procédé sol-gel au $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$, nous avons vérifié que le groupement triéthoxysilyle était suffisamment encombrant pour diriger son agrégation vers une agrégation de type *J*. Lors du dépôt d'une solution de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$ dans le THF sur une lame de verre, l'absorbance est décalée vers le rouge au passage de la solution à l'état solide sous forme de film. Ces forts décalages des maxima d'absorbance et de fluorescence sont en accord avec un couplage excitonique⁽⁴⁾ des unités aromatiques lors de la formation des agrégats *J*. La confirmation de ce type d'arrangement supramoléculaire a été obtenue par diffraction des rayons X (figure 7).

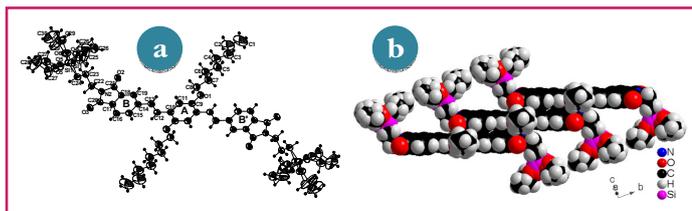


Figure 7 - a) Structure cristalline enregistrée sur un monocristal de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$; b) Empilement de type *J* courant le long de l'axe *b*.

Les trois cycles benzéniques (A, B et B') liés par une double liaison sont coplanaires. Par contre, les fragments propyltriéthoxysilanes reposent de chaque côté du plan défini par les noyaux aromatiques. La molécule se trouve donc dans une conformation chaise. Cette conformation et l'encombrement stérique introduit par les unités triéthoxysilanes résultent dans une organisation de type *J* pour $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$ dans le solide (figure 7b).

Contrôle de l'organisation supramoléculaire par le procédé sol-gel

L'étude des propriétés optiques des films minces a révélé que le procédé d'hydrolyse-polycondensation aboutit à une modification de l'organisation supramoléculaire de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$ à l'état solide. $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$ a été hydrolysé et polycondensé en utilisant le fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) en tant que catalyseur. Les films obtenus par le procédé sol-gel en utilisant le TBAF sont désignés par $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV-F}$.

Les modifications des spectres d'absorption et d'émission ont pu être attribuées à une modification de l'agrégation du chromophore en relation avec son confinement dans le réseau de silice ($\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV-F}$) ou non ($\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$).

Le comportement spectroscopique observé pour le $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV-F}$ confiné (absorption décalée vers le bleu, émission atténuée et décalée vers le rouge, figure 8a) peut être attribué à une agrégation de type *H*, agrégation que l'on peut raisonnablement attendre suite à une orientation en empilements éclipsés des chromophores distyrylbenzène-imides dans le réseau de silice (figure 9). La formation du réseau silylé supporte une organisation face à face des chromophores.

Finalement, en utilisant la fonction triéthoxysilane en tant que fragment encombrant, nous avons pu concevoir des composés fortement fluorescents et électroluminescents (figure 8b). Après le procédé sol-gel, il en résulte un changement de l'agrégation du chromophore d'une agrégation de type *J* à une agrégation de type *H*. Ainsi, les propriétés

optoélectroniques peuvent être contrôlées. Le matériau hybride résultant montre de bonnes photoconductivités mais plus aucune fluorescence. Aussi, l'incorporation d'une forte concentration de pigments ou de chromophores dans un matériau hybride tout en conservant ses propriétés de fluorescence reste un challenge. Comment introduire une proportion importante de chromophores au sein d'un réseau de silice tout en évitant l'agrégation responsable de la perte de fluorescence ? Pour résoudre ce problème, un nouveau précurseur sol-gel fluorescent avec des propriétés optiques et une agrégation contrôlées doit être conçu [9].

D'une agrégation de type *J* à une agrégation de type *J*

Afin d'atteindre des matériaux hybrides fortement fluorescents, le précurseur faisant l'objet de la valorisation a été conçu (figure 10 : $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-Cy-ImPV}$). Sa structure moléculaire a été imaginée en accord avec les enseignements tirés de l'étude de Cy-ImPV [7] et de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$ [8]. Dans ce cas, le cœur ImPV a été décoré par deux fonctions triéthoxysilane nécessaires au procédé sol-gel et deux groupements cyclohexyle encombrants évitant l'agrégation après hydrolyse-polycondensation afin de préserver les propriétés d'émission dans le matériau hybride. Ainsi, en utilisant l'ingénierie moléculaire, nous avons dessiné ce nouveau précurseur sol-gel programmé pour s'auto-assembler dans une agrégation de type *J* et la conserver dans le matériau hybride lors du procédé sol-gel.

L'encombrement stérique introduit par la fonction triéthoxysilane et le groupement cyclohexyle dirigent

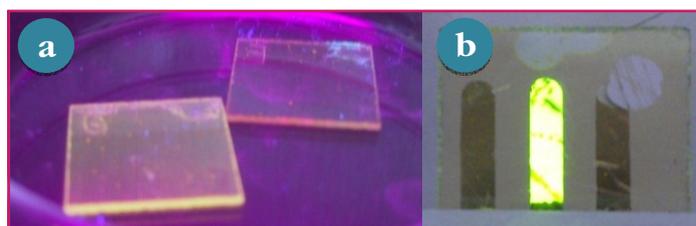


Figure 8 - a) Émission de films minces sur verre de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$ (à gauche) et de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV-F}$ (à droite) ; b) Électroluminescence de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$.

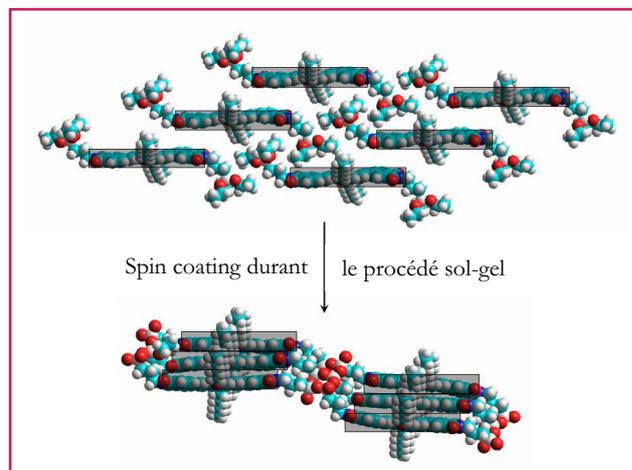


Figure 9 - Modélisation des modifications de l'organisation d'un film de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$ à un film de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV-F}$ dues au procédé sol-gel : d'une agrégation de type *J* à une agrégation de type *H*.

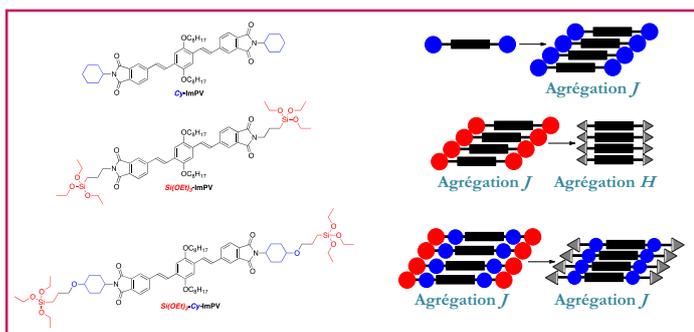


Figure 10 - Structures moléculaires et organisations supramoléculaires des nouveaux oligo-phénylènevinylène-diimides Cy-ImPV, $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-ImPV}$ et $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-Cy-ImPV}$.

l'organisation supramoléculaire du précurseur $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-Cy-ImPV}$ à l'état solide vers une agrégation de type J. Le déplacement vers le rouge du maximum d'absorption de 430 nm dans le THF à 450 nm à l'état solide est cohérent avec le couplage excitonique de groupements aromatiques dans ce type d'organisation. Ainsi, ce précurseur reste fortement fluorescent à l'état solide (figure 11a). Bien que l'hydrolyse-polycondensation produise la formation de liaisons Si-O-Si, l'encombrement de la fonction cyclohexyle évite le recouvrement des chromophores qui restent dans une agrégation J. Un film exposé à des vapeurs d'acide chlorhydrique (HCl) reste parfaitement fluorescent. Seuls 10 % de fluorescence sont perdus lors de la formation du réseau de silice et de la contraction qui en résulte (figure 11b).

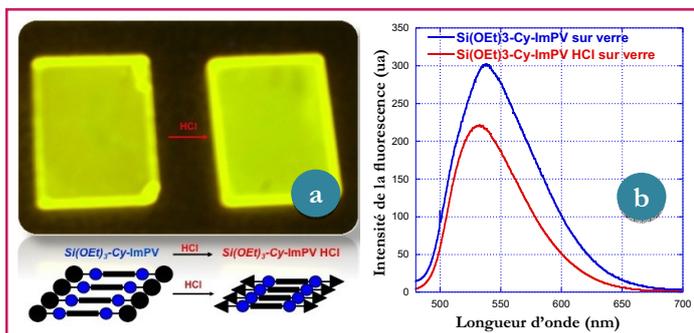


Figure 11 - a) Photographies d'une lame de verre recouverte d'un film de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-Cy-ImPV}$ avant et après exposition à des vapeurs de HCl ; b) Spectres d'émission de fluorescence de la même lame avant et après exposition à des vapeurs de HCl.

Étude et validation du nouveau mode d'hydrolyse polycondensation photo-induit

Dans l'optique d'applications industrielles dans le domaine de l'optoélectronique, il a été nécessaire de résoudre les problèmes liés au procédé sol-gel en tant que tel. En effet, la réaction d'hydrolyse-polycondensation étant catalysée par un acide, une base ou un nucléophile, il faut s'affranchir des problèmes résultant de l'exposition des dispositifs optoélectroniques aux vapeurs de HCl ou d'une hydrolyse/polycondensation prématurée du sol contenant le précurseur hybride et un catalyseur classique (H^+ , OH^- , F^-). Dans ce contexte, nous avons mis au point un nouveau mode d'hydrolyse-polycondensation qui fait intervenir un photogénérateur d'acide (PAG). Le *N*-trifluorométhylsulfonyloxy-1,8-naphthalimide (NIOTf) a été choisi en tant que

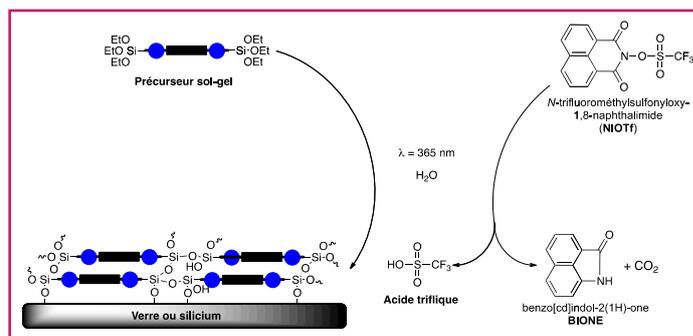


Figure 12 - Nouveau procédé sol-gel catalysé par un acide photogénérateur. Le NIOTf libéré de l'acide trifluorométhylsulfonyloxy-1,8-naphthalimide (NIOTf) sous un rayonnement ultraviolet (365 nm). L'acide généré et la présence d'humidité provoquent l'hydrolyse-polycondensation des fonctions triéthoxysilane.

photogénérateur d'acide puisque cette molécule organique neutre peut subir un photoclivage homolytique de sa liaison N-O pour produire la benzo[cd]indol-2(1H)-one (BIONE), du CO_2 et de l'acide trifluorométhylsulfonyloxy-1,8-naphthalimide (NIOTf) [10]. L'acide trifluorométhylsulfonyloxy-1,8-naphthalimide (NIOTf) généré et la présence d'humidité provoquent l'hydrolyse-polycondensation des fonctions triéthoxysilane.

Puisque l'hydrolyse-polycondensation peut être ainsi menée d'une manière parfaitement contrôlée par une irradiation UV, nous avons exploré la possibilité de réaliser de la photolithographie sur des films minces du précurseur. Pour ce faire, une solution de $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-Cy-ImPV}$ (30 mg/mL) et de 0,5 éq. de NIOTf dans le THF a été déposée par spin coating sur une lame de verre. La solution conservée dans l'obscurité est stable pendant plusieurs mois. La photolithographie par amplification chimique a été démontrée en irradiant les films en utilisant un masque simplement imprimé sur un plastique transparent. Après l'irradiation, le masque a été enlevé et le film développé lors d'un lavage avec de l'acétone et de l'éthanol, sur quoi seul le précurseur non exposé est éliminé (figure 13a). Ainsi, l'impression de DataMatrix (code barre à deux dimensions) peut être réalisée par photolithographie de différents silsesquioxanes fluorescents. Ces marquages sont invisibles sous lumière ambiante et ne sont révélés que par irradiation ultraviolette (figure 13b et c).

Finalement, cette approche, non seulement basée sur la conception d'un nouveau précurseur de silsesquioxane et sur le contrôle de son agrégation supramoléculaire, mais également sur le développement d'un nouveau mode d'hydrolyse-polycondensation catalysé par un acide photogénérateur, a été valorisée par le dépôt de deux brevets internationaux [11] et une publication [9].

Valorisation : la création d'Athéor

À partir du nouveau précurseur fluorescent ($\text{Si}(\text{OEt})_3\text{-Cy-ImPV}$) et du nouveau procédé d'hydrolyse-polycondensation, nous avons pu apporter une réponse à Jean-Denis Borrás (ingénieur en microélectronique) à la recherche d'une solution innovante de traçabilité sécurisée, spécifiquement dédiée aux emballages en verre (ampoules pharmaceutiques, flacons de parfum, bouteilles de vin...). Son originalité réside dans le fait que le marquage lui-même puisse former des liaisons covalentes avec le support en verre, ce qui le rend indélébile et infalsifiable. En outre, celui-ci peut être rendu visible ou invisible à l'œil nu selon les composants utilisés.

En février 2010, sur la base de cette technologie protégée par les deux brevets précités, est créée la société Athéor.

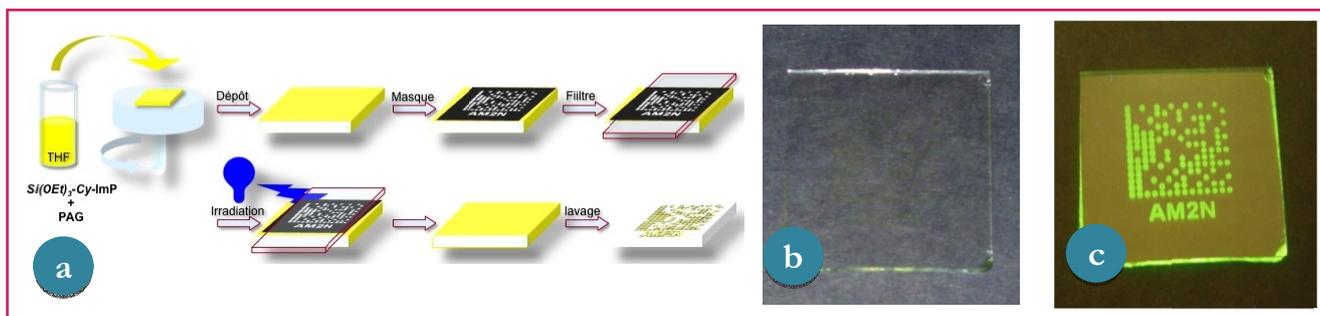


Figure 13 - a) Procédé suivi pour réaliser la lithographie du nouveau chromophore ($\text{Si(OEt)}_3\text{-Cy-ImPV}$). DataMatrix sur lame de verre observé sous lumière blanche (b) et sous irradiation UV (c).



Figure 14 - Prototype de DataMatrix en cours de développement par Athéor sur différents supports en verre (flacons, bouteilles, ampoules...). Le marquage est détecté et lu par le lecteur Glass'Reader développé par Athéor.

L'objectif de la start-up est de devenir l'expert européen de référence de la traçabilité et de l'authentification sur verre.

Elle bénéficie du système d'incubation par le soutien de Languedoc-Roussillon Incubation et Cap Oméga et d'un financement à hauteur de 60 % pour son projet R & D, en tant que lauréate du Concours national d'aide à la création d'entreprises de technologies innovantes lancé par le Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche en 2009 dans la catégorie « création-développement » soutenu par l'Agence nationale de la recherche (ANR) et OSEO⁽⁵⁾. Le projet semble d'autant plus prometteur que la création d'Athéor a permis à ses

dirigeants d'être lauréats 2010 du Grand prix Siemens de l'innovation « jeunes pousses ». D'autre part, Olivier Dautel a été lauréat 2009 du prix « Innovation-Recherche » de l'Association pour le développement de l'enseignement et de la recherche (ADER) et a reçu le prix Chercheur d'avenir 2011 de la région Languedoc-Roussillon. Son projet SolGelPhotocat financé par la région Languedoc-Roussillon, et un contrat de collaboration avec le CNRS, l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM) et l'Université Montpellier 2 permettent à Olivier Dautel d'aider Athéor à conserver son avance, mais également d'étendre le nouveau procédé vers d'autres applications.

Jean-Denis Borrás, le créateur et président d'Athéor, travaillait auparavant dans l'installation de systèmes de traçabilité. Il a une expérience de plus de vingt ans dans la vision et la traçabilité industrielle appliquées aux secteurs cosmétique et pharmaceutique. Pour industrialiser ce système de marquage, il a embauché une ingénieure chimiste qui assure le lien avec le laboratoire. Il s'appuie également sur un business développeur, Cédric Sire, qui a pris une part du capital de l'entreprise et lui consacre un jour sur cinq. « Pour une jeune entreprise, c'est un bon compromis », assure le responsable d'Athéor. La PME dispose aujourd'hui d'un prototype qu'elle présente aux industriels ; en particulier, elle sera présente au salon VINITECH 2012 (Bordeaux, 27-29 novembre 2012). Si tout va bien, l'année 2012 devrait voir la signature de contrats de co-développement et l'installation d'un site pilote.

Elle développe à partir de la solution innovante mise au point par l'ENSCM un procédé de marquage qui comprend une encre indélébile, Glass'in, et un lecteur associé, Glass'Reader. Un brevet a été déposé par Athéor pour protéger ce procédé. L'encre est constituée de plusieurs composés dont des composés optiquement actifs sur verre. Lorsqu'ils sont excités par un lecteur optique, ils émettent une lumière qui révèle le marquage unitaire du produit, quelle que soit la couleur du contenant et du contenu. Le dépôt de l'encre sur le verre adhère à ce dernier par une liaison chimique. « Greffé sur une épaisseur nanométrique, le dépôt n'altère pas le verre, assure un marquage indélébile et infalsifiable. » Le marquage peut être visible à l'œil nu ou lisible à partir d'un lecteur. Cette encre, qui est basée sur un procédé de chimie douce à température ambiante, peut s'utiliser avec des imprimantes jet d'encre. Pour en valider la



faisabilité, Athéor a engagé un partenariat avec la société Tiflex pour tester et valider l'encre.

Le Glass'in et le Glass'Reader s'adressent aux industriels utilisant des emballages primaires⁽⁶⁾ en verre creux, ceci dans le but de tracer *en interne* les produits durant les phases de production et *en externe*, de protéger leur marché et sécuriser le consommateur. Le verre représente 13 % des matériaux d'emballage et reste le moyen le plus sûr pour éviter les contaminations.

Le marché et sa segmentation. Si la France est leader mondial du verre creux, elle le doit à sa culture et à son histoire, qui en fait le leader pour les grands vins et spiritueux, les parfums, mais aussi les vaccins : 2,5 milliards d'ampoules pharmaceutiques, 1,6 milliards de doses de vaccins produits par Sanofi Pasteur, 338 millions de bouteilles de Champagne, 157 millions de bouteilles de Cognac, 400 millions de flacons de parfum... (Source : *Tracene* 2009 et *SESSI*).

Ce leadership fait de la France le pays le plus pénalisé par la contrefaçon. Aussi, le marché de la traçabilité est en pleine expansion, avec une évolution annuelle de + 15 %.

Durcissement des normes. L'obligation d'inscrire sur chaque produit un numéro de lot date de plus vingt ans, mais avec la mondialisation, les obligations sur la traçabilité se renforcent, particulièrement dans l'industrie pharmaceutique. La systématisation de la traçabilité au lot est obligatoire depuis le 31 décembre 2010 : tous les médicaments mis sur le marché doivent dorénavant, en plus de la codification usuelle (numéro de lot et date de péremption), être identifiés par la nouvelle codification sous la forme d'un DataMatrix, enrichie d'autres informations. L'éco-emballage devient une obligation européenne et impose des objectifs de 70 % pour 2012 sur les taux de recyclage.

Accroissement de la contrefaçon. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la situation est alarmante car près de 10 % des médicaments disponibles sur le marché mondial sont des contrefaçons. La contrefaçon qui a explosé en Europe avec le développement des échanges sur Internet est devenue difficile à contrôler à l'échelle mondiale. Les industries cosmétique et agroalimentaire sont également touchées par ce fléau. Des méthodes de traçabilité sécurisée sont de plus en plus nécessaires.

Malgré ce contexte d'urgence, il n'existe actuellement aucune solution directe simple et industrielle permettant de coder ou d'identifier un emballage en verre. La technologie la plus compétitive est le laser femtoseconde qui permet un marquage indélébile sur verre, sans risque de microfissure, mais l'industrialisation est contraignante du fait de la focalisation du faisceau laser sur une paroi de verre de moins d'1 mm. D'autre part, le coût d'installation d'un tel laser est dissuasif (500 k€), et il nécessite un personnel qualifié. De plus, la relecture du code peut être difficile du fait de sa taille et d'éventuels défauts d'aspect et de poussières sur le verre, plus gros qu'un point laser. Tout nous laisse à penser qu'Athéor peut prendre une part significative et devenir l'expert européen de référence du secteur traçabilité sur verre.

Conclusion et perspectives

La création d'Athéor résulte d'un heureux concours de circonstances qui a fait que Jean-Denis Borras, à la recherche d'une solution de traçabilité sur verre, s'est adressé au Languedoc-Roussillon Incubation (LRI) qui l'a mis en relation avec le groupe du professeur Joël Moreau à l'ENSCM, spécialisé dans la synthèse de matériaux hybrides. L'histoire

est d'autant plus belle qu'Olivier Dautel, chercheur à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier au sein du groupe de Joël Moreau, venant de découvrir le nouveau procédé sol-gel, n'avait pas l'intention de le breveter mais simplement de le publier comme le font la plupart des chercheurs. Deux brevets ont été pris conjointement par le CNRS, l'ENSCM et l'Université Montpellier 2. Athéor a pu être créée et accompagnée par le LRI et le Business and Innovation Center (BIC). Cette collaboration entre le monde de la recherche publique et le monde de l'entreprise est très fructueuse, que ce soit en termes de reconnaissance (prix et récompenses), mais également en termes d'avancées scientifiques. Grâce aux nombreux échanges entre Jean-Denis Borras, témoignant des attentes du monde industriel, et Olivier Dautel, témoignant des possibilités offertes par la recherche publique, des solutions nouvelles sont à l'étude. D'autre part, le procédé dont Athéor a l'exclusivité dans le domaine de la traçabilité sera étendu au monde de l'optoélectronique (diodes électroluminescentes, cellules solaires). En effet, Olivier Dautel a obtenu une aide de la région Languedoc-Roussillon dans le cadre de l'appel à projet Chercheur d'Avenir 2011 afin de développer son projet.

Notes et références

- (1) Il existe de nombreuses familles d'oligomères π -conjugués, telles que celles des oligothiophènes et des oligophénylènes, qui représentent une classe importante de semi-conducteurs.
- (2) *Bathochromielhypsochrome* : qui provoque un déplacement du spectre électronique d'absorption, ou d'émission, d'une entité moléculaire vers des fréquences plus basses (bathochrome) ou plus élevées (hypsochrome).
- (3) L'*enduction centrifuge*, plus connue sous son nom anglais de *spin coating*, est une technique de dépôt de couche mince sur des surfaces planes. La machine utilisée pour cette opération est appelée *spin coater* en anglais. Le substrat est maintenu par du vide sur un plateau tournant à haute vitesse constante, afin d'étaler le matériau déposé de façon uniforme par force centrifuge.
- (4) *Couplage excitonique* : interaction entre deux excitons (couples d'électrons et de lacunes).
- (5) OSEO est une entreprise publique qui propose aux PME et entrepreneurs français de financer leurs projets.
- (6) L'*emballage primaire* est l'emballage qui contient le produit, par opposition à l'emballage secondaire qui correspond à l'étui.
- [1] a) Shea K.J., Loy D.A., Webster O.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 6700 ; b) Corriu R.J.P., Moreau J.J.E., Thepot P., Wong Chi Man M., *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, p. 1217 ; c) Prasad P.N., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1990**, *180*, p. 741.
- [2] a) Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Boilot J.-P., *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, p. 1969 et réf. citées ; b) Dunn B., Mackenzie J.D., Zink J.J., Stafsudd O.M., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1990**, *1328*, p. 174 ; c) Mac Chesney J.B., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1989**, *988*, p. 131 ; d) Reisfeld R., Jorgensen C.K., *Struct. Bonding*, **1982**, *49*, p. 1.
- [3] a) Jelley E.E., *Nature*, **1936**, *138*, p. 1009 ; b) Scheibe G., *Angew. Chem.*, **1936**, *49*, p. 563.
- [4] Brooker L.G.S., White F.L., Heseltine D.W., Keyes G.H., Dent S.G., VanLare E.J., *J. Photogr. Sci.*, **1953**, *1*, p. 173.
- [5] a) McRae E.G., Kasha M., *J. Chem. Phys.*, **1958**, *28*, p. 721 ; b) Kasha M., Rawis H.R., El-Bayoumi M.A., *Pure Appl. Chem.*, **1965**, *11*, p. 371.
- [6] Dautel O.J., Wantz G., Flot D., Lère-Porte J.-P., Moreau J.J.E., Parnex J.P., Serein-Spirau F., Vignau L., *J. Mat. Chem.*, **2005**, *41*, p. 4446.
- [7] Wantz G., Dautel O.J., Almairac R., Hirsh L., Serein-Spirau F., Vignau L., Lère-Porte J.-P., Parnex J.P., Moreau J.J.E., *Org. Elec.*, **2006**, *7*, p. 38.
- [8] Dautel O.J., Wantz G., Almairac R., Flot D., Hirsh L., Lère-Porte J.-P., Parnex J.P., Serein-Spirau F., Vignau L., Moreau J.J.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 4892.
- [9] Sallenave X., Dautel O.J., Wantz G., Valvin P., Lère-Porte J.-P., Moreau J.J.E., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, p. 404.
- [10] Malval J.P., Morlet-Savary F., Allonas X., Fouassier J.-P., Suzuki S., Takahara S., Yamaoka T., *Chem. Phys. Letters*, **2007**, *443*, p. 323.
- [11] a) Dautel O.J., Lère-Porte J.-P., Moreau J.J.E., Brevet PCT Int. Appl. WO2010029273 ; b) Dautel O.J., Lère-Porte J.-P., Moreau J.J.E., Brevet PCT Int. Appl. WO2010029274.



O. Dautel



C. Borras



J.-D. Borras



J. J.E. Moreau

Olivier Dautel (*auteur correspondant*) est chargé de recherche au CNRS au sein du laboratoire Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés (AM2N) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier*.

Camille Borras est ingénieure chimiste chez Athéor**, dont **Jean-Denis Borras** est le président.

Joël J.E. Moreau est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM). Il exerce ses activités de recherche au sein du Laboratoire AM2N*.

* AM2N, Institut Charles Gerhardt, UMR CNRS 5253, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'École Normale, F-34296 Montpellier Cedex 05.
Courriel : olivier.dautel@enscm.fr

** Athéor S.A.S., 104 rue de la Galéra, F-34090 Montpellier.