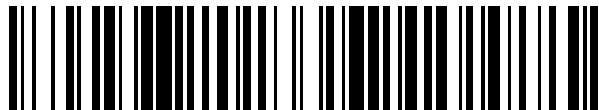


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 673**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C09D 187/00 (2006.01)

H01L 29/423 (2006.01)

H01L 29/788 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011 E 11755386 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2599109**

54 Título: **Películas delgadas nanoorganizadas a base de copolímeros de bloques de polisacáridos para aplicaciones en nanotecnología**

30 Prioridad:

30.07.2010 FR 1056336

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

29.02.2016

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (100.0%)**

**3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**AISSOU, KARIM;
HALILA, SAMI;
FORT, SÉBASTIEN;
BORSALI, REDOUANE y
BARON, THIERRY**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 561 673 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

Películas delgadas nanoorganizadas a base de copolímeros de bloques de polisacáridos para aplicaciones en nanotecnología

5

[0001] La presente invención se refiere a un material que comprende un sustrato en el que una de sus superficies está recubierta por una capa a base de un copolímero de bloques y sus aplicaciones para:

10 - la fabricación de un material útil en electrónica, especialmente en la fabricación de memorias flash, transistores verticales, memoria de acceso no secuencial (RAM), transistores según las tecnologías FET y CMOS,

- la realización de diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED) o componentes de células fotovoltaicas orgánicas (OPV), o

15 - el diseño de dispositivos de detección (nanobiosensores, biochips) utilizables en química, en el sector agroalimentario o en el dominio de la sanidad.

[0002] El autoensamblaje de copolímeros de bloques permite controlar la organización de nanodominios, y preparar así películas con una densidad de integración de diversos objetos nanométricos (huecos, zonas de conexión, láminas, postes, capas,...) apropiada para usos específicos que requieren materiales con una densidad elevada de zonas activas. Este enfoque es especialmente interesante en los sectores industriales cuyos retos económicos exigen sobrepasar los límites de los procedimientos convencionales para desarrollar objetos cada vez más miniaturizados. Por ejemplo, el empuje de la microelectrónica está limitado por las técnicas de litografía óptica, o de grabado. También sucede con la iluminación LED que debe superar a las tecnologías de LCD y plasma. 25 Asimismo, las tecnologías «micro-array», y microfluidica no son apropiadas para el desarrollo de sistemas eficientes de multidetección simultánea y/o de detección directa (SPR, SERS, nanosondas fluorescentes,...) de moléculas, por ejemplo, en la escala de moléculas aisladas.

[0003] La patente US-7.045.851 describe el uso de un copolímero de dibloque sintético, constituido por poliestireno (PS) y poli(met)acrilato de metilo (PMMA), depositado en una capa de óxido de silicio para formar una puerta flotante discreta de un transistor de efecto de campo. Los nanodominios organizados a base de bloques PMMA tienen un periodo de red del orden de 40 nm. 30

[0004] La solicitud de patente EP-2.088.618 describe el uso de un copolímero de dibloque de poliestireno (PS)-poli(met)acrilato de metilo (PMMA) para la preparación de una máscara litográfica. El procedimiento permite la preparación de puertas flotantes para la microelectrónica cuyas dimensiones de zona activa son 0,25 x 0,32 Pm². 35

[0005] Zhang y col. (Advanced Material 2007 19, 1571-1576) describe el uso de un copolímero de dibloque de poliestireno (PS)-polietilenóxido (PEO) para la preparación de una máscara litográfica útil para la microelectrónica. Los nanodominios organizados a base de bloques de PEO tienen un periodo de red del orden de 22 nm. La hoja de ruta del ITRS («International Technology Roadmap for Semiconductors, 2005 Edition») indica que una red de nanodominios de un periodo inferior a 22 nm es el «nudo tecnológico» que ha de superarse antes de 2020 para responder a los desafíos económicos del sector de la microelectrónica. 40

[0006] El desarrollo de materiales que comprende redes de nanodominios que tienen periodos más bajos para permitir una mejor miniaturización de los dispositivos utilizados en microelectrónica, para preparar diodos electroluminiscentes orgánicos o células fotovoltaicas orgánicas o para el diseño de dispositivos de detección es así especialmente importante. Un objetivo de la presente invención es suministrar materiales (M) que comprenden una red de nanodominios que tiene un periodo más bajo que el de los materiales existentes. 45

50

[0007] Para este fin, según un primer aspecto, la invención suministra un material (M) que comprende un sustrato en el que una de sus superficies está recubierta por una capa de una red organizada a base de un copolímero de bloques (o en su caso una mezcla de copolímeros de bloques) que comprende:

55 - un bloque (A) constituido por un polímero hidrófobo, y

- un bloque (B) constituido por un polisacárido.

[0008] El material (M) comprende un sustrato en el que una de sus superficies está recubierta parcialmente o

totalmente de una capa a base de un copolímero de bloques en forma de red organizada que comprende nanodominios a base de bloques (B) y/o nanodominios a base de bloques (A). En el sentido de la presente solicitud, una "red" es un conjunto de puntos en tres dimensiones que presenta la propiedad siguiente: cuando se traslada en el espacio según determinados vectores, se encuentra exactamente el mismo entorno. Existe una periodicidad 5 espacial. La red organizada según la invención se caracteriza por un periodo de red que corresponde a la distancia entre dos nanodominios de bloques de la misma naturaleza que los copolímeros de bloques autoensamblados.

[0009] Esta organización en nanodominios se debe al autoensamblaje de bloques que presenta propiedades antagonistas. Por "autoensamblaje" de bloques, se entiende que los bloques de la misma naturaleza del copolímero 10 de bloques se ordenan espontáneamente en el soporte para formar la red organizada, gracias a las propiedades antagonistas de los bloques de naturalezas diferentes (por ejemplo hidrófilo/hidrófobo; cargado/neutro; polar/apolar; flexible/rígido, ...).

[0010] Los autores de la invención han descubierto en la práctica en el marco de la presente invención que al 15 sustituir uno de los bloques de un copolímero de bloques de la técnica anterior y susceptible de autoensamblarse para formar una red organizada, por un bloque de polisacáridos u oligosacáridos y conservando la masa molecular total del copolímero de bloques, el periodo de red de la red organizada obtenida es más bajo.

[0011] La capa del material (M) según la invención que comprende la película ordenada tiene ventajosamente 20 un bajo periodo de red, en general inferior a 22 nm, normalmente inferior o igual a 20 nm, especialmente inferior a 15 nm, que puede llegar incluso a 11 nm. Este periodo de red es más bajo que en las películas formadas a partir de otros copolímeros de bloques de la técnica anterior, lo que permite aplicaciones del material (M) para la fabricación de objetos muy miniaturizados para las necesidades de las nanotecnologías, y de la microelectrónica, en particular.

[0012] En general, el copolímero de bloques tiene una masa molecular media en peso inferior o igual a 25 40.000 g/mol. Las masas moleculares medias en peso inferiores a 40.000 g/mol favorecen en la práctica la obtención de un bajo periodo de red.

[0013] Los bloques (A) y (B) del copolímero de bloques están unidos por enlace covalente. Por "copolímero 30 de bloques", se entiende que el copolímero está constituido por bloques en secuencia lineal. En particular, los copolímeros peine que incluyen cadenas ramificadas no son copolímeros de bloques.

[0014] Cuantos más bloques hay en el copolímero de bloques, más compleja es la estructura de la capa de 35 red organizada. En consecuencia, el copolímero de bloques es normalmente dibloque o tribloque, preferentemente dibloque.

[0015] El bloque (A) es un polímero hidrófobo, elegido especialmente entre un poliestireno, un polialquilestireno, un poli((met)acrilato de alquilo), un polialquileno, un poli(acetileno), un poli(óxido o sulfuro de 40 polifenileno), un polidialquilsiloxano, una polivinilpiridina, un polialquilenóxido, un poli(alquiltiofeno) tal como un poli(3-hexiltiofeno), un polipirrol, una poli-N-isopropilacrilamida, una policaprolactona, una poliimida o un poliéster preferentemente biodegradable, tal como un polihidroxialcanoato o una polilactida.

[0016] Por «(met)acrilato» se entiende un metacrilato o un acrilato.

[0017] Un alquilo puede ser lineal o ramificado y comprende en general de 1 a 6 átomos de carbono. Un 45 alquileno comprende en general de 1 a 6 átomos de carbono.

[0018] El polietileno, el poliisopreno, el polibutadieno y el poliisobutileno son los polialquilenos preferidos. El 50 polibutilestireno es el polialquilestireno preferido. El polimetilmetacrilato, el polibutilmetacrilato, el polibutilacrilato y el polihexilacrilato son los poli((met)acrilatos de alquilo) preferidos. El polidimetilsiloxano es el polidialquilsiloxano preferido. El óxido de polietileno es el polialquilenóxido preferido.

[0019] Preferentemente, el bloque (A) está constituido por poliestireno, poli(alquil(met)acrilato o poli(3- 55 hexiltiofeno), y en particular por poliestireno o poli(alquil(met)acrilato).

[0020] El bloque (A) está constituido preferentemente por un poliestireno de grado de polimerización 10 a 30, 60 especialmente de 15 a 20, en particular de 18.

[0021] El polisacárido del bloque (B) tiene preferentemente un grado de polimerización (DP) de 2 a 40,

especialmente de 2 a 20, preferentemente de 5 a 9, en particular del orden de 7. El autoensamblaje de los copolímeros de bloques se ve favorecido en la práctica cuando el bloque (B) de polisacárido es de 2 a 40 unidades, especialmente de 2 a 20 unidades. Así, el polisacárido del bloque (B) del copolímero de bloques puede ser un oligosacárido (normalmente, un oligosacárido tiene un grado de polimerización inferior o igual a 10).

5

[0022] Las unidades del bloque (B) pueden estar compuestas por el mismo sacárido o por sacáridos diferentes. Estos sacáridos pueden elegirse especialmente entre maltosa, celulosa y sus derivados tales como carboximetilcelulosa, acetato de celulosa, hidroxietilcelulosa, almidón, quitina, quitosano, xiloglucano, pectina, carragenanos, dextranos, glucanos, especialmente beta-1,3 y beta-1,6, y O-glucanos, N-glucanos o C-glucanos.

10

[0023] Los polisacáridos se obtienen ventajosamente de especies vegetales y permiten valorar la biomasa.

[0024] Los polisacáridos pueden ser sintetizados por vía química o por vía recombinante (por ingeniería de las glucosiltransferasas o las glucosilhidrolasas). Pueden provenir ventajosamente de biomasa de origen diverso: plantas, algas, bacterias, setas, coproductos industriales, residuos agrícolas, etc. La biomasa puede valorarse así mediante el uso de sus componentes a escala nanométrica, en particular para la fabricación de materiales de alto valor añadido y útiles en nanotecnología.

15

[0025] Un copolímero de dibloque en el que el bloque (A) es poliestireno y en el que el bloque (B) es maltoheptaosa se prefiere especialmente según la invención.

20

[0026] Con independencia de su naturaleza, los copolímeros de dibloque empleados según la invención pueden sintetizarse de acuerdo con cualquier procedimiento conocido de por sí, descrito, por ejemplo, por el procedimiento descrito en "Block copolymers. I. Advances in polymer science, vol. 189; Ed. Volker Abetz (Institut für Polymerforschung, Geesthacht, Alemania)". Springer: Berlín, Heidelberg, Nueva York. 2005.

25

[0027] En particular, los bloques (A) y (B) pueden sintetizarse por separado, y después se introducen químicamente funciones terminales reactivas en cada uno de los bloques (a menos que estas funciones ya estén presentes al final de la síntesis del bloque). Las funciones terminales reactivas se eligen de manera que sean ortogonales (es decir, que la función de un bloque no pueda reaccionar con la función de un bloque de la misma naturaleza pero son capaces de reaccionar exclusivamente con las funciones de bloques diferentes). A continuación se hacen reaccionar los bloques entre ellos. Esta vía de síntesis (mediante «click») se prefiere a menudo a otras técnicas ya que evita una etapa de protección de grupos OH contenidos en el polisacárido.

30

35

[0028] Preferentemente, la fracción volumétrica del bloque (A) en el copolímero de bloques está comprendida entre 0,1 y 0,4, especialmente cuando el grado de polimerización del bloque (B) de polisacáridos está entre 2 y 20.

[0029] En una forma de realización, el bloque (B) está unido por enlace de hidrógeno a al menos una molécula que comprende una función amina, amida, hidroxilo y/o una función ácido carboxílico. En la práctica, estas funciones están adaptadas en particular para unirse por enlace de hidrógeno a las funciones hidroxilo del polisacárido. La molécula tiene en general un bajo peso molecular, normalmente inferior a 500 g/mol. La molécula no es un bloque de sacáridos de otro copolímero de bloque. Esta molécula puede ser por ejemplo 4',4-bipiridina, 2',2-bipiridina, 2-(2,4-difluorfenil)piridina o ácido 9-antracencarboxílico, preferentemente 4',4-bipiridina.

40

45

[0030] Pueden formarse enlaces de hidrógeno entre la molécula y el bloque polisacárido (B) del copolímero por disolución de la molécula y del copolímero de bloques en un disolvente aprótico, por ejemplo tetrahidrofurano, dioxano, tolueno, cloroformo, acetona, éter o dimetilformamida. Los disolventes próticos de tipo agua o alcohol deben evitarse, ya que la formación de enlaces de hidrógeno entre la molécula y el oligo-polisacárido estaría en competencia con la formación de enlaces de hidrógeno entre la molécula y el disolvente prótico, por una parte, y entre el polisacárido y el disolvente prótico, por otra parte.

50

[0031] El autoensamblaje de los copolímeros de bloques se ve favorecido por la presencia de esta molécula, aunque no sea indispensable. Por ejemplo, se ha verificado por difracción X (espectro SAXS) que el sistema amilosa-bloque-poliestireno, y en particular poliestireno-maltooctadecaosa puede autoorganizarse sin la ayuda de 4',4-bipiridina.

55

[0032] La presencia de estas moléculas unidas a los bloques (B) de sacáridos por enlaces de hidrógeno tiene como resultado hacer variar los parámetros que determinan el diagrama de fase, es decir: la fracción volumétrica del

bloque rígido (B), o bien la relación $G = \omega/\chi$. [ω se conoce por el nombre de interacciones de Maier-Saupe, determina las interacciones entre los bloques rígidos anisótropos; χ se conoce por el nombre de parámetro de Flory-Huggins, expresa la repulsión entre los diferentes bloques]. Dicho de otro modo, la constitución de cadenas supramoleculares por fijación de estas moléculas tiene por efecto controlar la separación de fase ofreciendo la posibilidad de obtener una fase diferente para una temperatura dada de recocido durante la etapa β .

[0033] La molécula puede ser fotoluminiscente, es decir, que es capaz de absorber fotones y después reemitir la energía absorbida en forma de una luz de mayor longitud de onda.

10 **[0034]** En general, la proporción molar entre la molécula y el bloque (B) varía entre 0,1 y 1,0.

[0035] El sustrato del material (M) es normalmente un soporte sólido de baja rugosidad y de dimensiones y/o formas variables.

15 **[0036]** En una primera forma de realización, el sustrato comprende silicio. El material (M) según esta forma de realización se designará en lo sucesivo como (MSi) para mayor concisión. El sustrato puede consistir en silicio, por ejemplo una placa de silicio, o ser silicio recubierto por un material aislante o dieléctrico, por ejemplo microesferas de SiO_2 . La capa de material aislante o dieléctrico que recubre el silicio tiene en particular un grosor de 2 a 5 nm. Esta primera forma de realización es adecuada sobre todo para aplicaciones en electrónica.

20 **[0037]** Un material preferido especialmente comprende un sustrato de silicio en el que una de sus superficies está recubierta por una capa de una red organizada a base de un copolímero de bloques que comprende:

- un bloque (A) constituido por un polímero poliestireno de grado de polimerización 18, y

25 - un bloque (B) constituido por una maltoheptaosa de grado de polimerización 7, estando unida dicha maltoheptaosa por enlace de hidrógeno a la 4',4-bipiridina.

[0038] En una segunda forma de realización, el sustrato es un polímero (por ejemplo, poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDT)), vidrio, metal (por ejemplo, oro, titanio, platino) o un óxido metálico (por ejemplo, dióxido de titanio). El material (M) obtenido según esta forma de realización se designará en lo sucesivo como (MPVM). Esta segunda forma de realización es adecuada sobre todo para aplicaciones de OLED, OPV y nanobiosensores.

[0039] Según un segundo aspecto, la invención se refiere al procedimiento de preparación de un material (M) tal como se define anteriormente, que comprende una etapa de separación de fase, especialmente por tratamiento térmico (etapa de recocido).

[0040] El procedimiento puede comprender especialmente las etapas que consisten en:

40 α) el depósito de una solución que comprende dicho copolímero de bloques en un sustrato para obtener un material (m),

β) el calentamiento del material (m) obtenido al final de la etapa α a una temperatura de 140 a 220°C.

45 **[0041]** La preparación del material (M) se inscribe en un desarrollo industrial duradero que valora la biomasa a escala nanométrica (con la sustitución de polímeros sintéticos obtenidos del petróleo mediante polisacáridos) y usando preferentemente procedimientos de química verde.

50 **[0042]** El disolvente de la solución aplicada en la etapa α es normalmente un disolvente aprótico, por ejemplo tetrahidrofurano.

[0043] La etapa α se realiza normalmente por depósito de la solución por rotación («spin coating», en inglés), por serigrafía o por inyección de tinta. El depósito por inyección de tinta está adaptado especialmente para reducir la cantidad de solución usada y con ello el coste del procedimiento y permite igualmente depositar la solución en zonas localizadas en la superficie del sustrato.

[0044] Durante la etapa β , que corresponde a una etapa de recocido, los bloques del copolímero se autoensamblan, mediante lo cual se obtiene un material (M) que comprende un sustrato en el que una de sus superficies está recubierta por una capa a base de un copolímero de bloques en forma de película ordenada que

comprende nanodominios constituidos por bloques (B), y en general nanodominios constituidos por bloques (A) y nanodominios constituidos por bloques (B). El experto en la materia sabe cómo adaptar las condiciones de esta etapa teniendo en cuenta las propiedades químicas antagonistas de los bloques (A) y (B) [(hidrófilo/hidrófobo; cargado/neutro; polar/apolar; flexible/rígido, ...); (siendo el bloque (B) polisacárido hidrófilo, polar y rígido y siendo el bloque (A) hidrófobo)] y más en particular la rigidez del bloque (B) de polisacáridos así como su baja solubilidad en disolvente orgánico.

5 **[0045]** La temperatura durante la etapa β es de 140 a 220°C, preferentemente de 150 a 200°C. El recocido puede efectuarse en atmósfera controlada, por ejemplo en medio CO₂ supercrítico.

10

[0046] En el autoensamblaje de los bloques la geometría de la red obtenida depende de varios factores, tales como la longitud de las cadenas del copolímero, el grosor de la capa, la temperatura y la duración del recocido.

15 **[0047]** La caracterización de la capa puede efectuarse por distintas técnicas como microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia electrónica de transmisión (MET o TEM, en inglés), elipsometría, técnica de difusión de rayos X de ángulo reducido (SAXS, Small Angle X-ray Scattering, en inglés), técnica de difusión de rayos X de ángulo reducido en incidencia rasante (GISAXS, Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering, en inglés) o microscopia electrónica de barrido de alta resolución (MEB).

20 **[0048]** La capa formada durante la etapa β tiene en general un grosor del orden de la periodicidad de los nanodominios formados.

[0049] Los nanodominios que comprenden los bloques (B) polisacárido pueden estar orientados en particular:

25 - en paralelo al plano del sustrato, denominándose entonces el material (M) (M//) (figura 4): dicha organización de copolímeros de bloques se ha descrito en la patente FR-2.927.67, o bien

- en perpendicular al plano del sustrato, denominándose entonces el material (M) (M \perp) (figura 2).

30 **[0050]** La morfología paralela o perpendicular de la estructura periódica puede controlarse por el tratamiento térmico, la naturaleza de los disolventes y por diferentes factores en relación con la composición de los bloques, y especialmente por la fracción volumétrica de bloque (B) / bloque (A).

35 **[0051]** Por ejemplo, cuando el copolímero comprende una cantidad equimolar de molécula unida por enlace de hidrógeno al bloque (B) de polisacáridos y de unidades de sacáridos en el bloque (B) de polisacáridos, los nanodominios forman en general líneas paralelas al plano del sustrato. Por el contrario, cuando el copolímero comprende una cantidad equimolar de moléculas unidas por enlace de hidrógeno al bloque (B) de polisacáridos y de grupos hidroxilo en el bloque (B) de polisacáridos, los nanodominios forman en general líneas perpendiculares al plano del sustrato. Cuando el copolímero comprende menos moléculas unidas por enlace de hidrógeno al bloque (B) de polisacáridos que unidades de sacáridos en el bloque (B) de polisacáridos, los nanodominios forman en general cilindros cuyos ejes son perpendiculares al plano del sustrato.

40 **[0052]** Así, la naturaleza de los bloques (A) y (B) del copolímero de bloques, sus fracciones volumétricas respectivas, la presencia o no de moléculas unidas por enlace de hidrógeno al bloque (B) y las condiciones de las etapas α y β se eligen de manera que se obtenga el sistema cristalino más adaptado a la aplicación que se contempla.

50 **[0053]** Por ejemplo, una organización perpendicular al sustrato (M \perp), especialmente una fase hexagonal compacta de cilindros cuyo eje es perpendicular al plano de sustrato, es preferida para las aplicaciones de transistores verticales, memorias y nanobiosensores, que necesitan la realización de zonas de conexión, huecos y postes, mientras que una organización paralela al sustrato (M//), de tipo fase laminar, es la deseada para las aplicaciones OLED o OPV que necesitan una organización de los nanodominios en paralelo al sustrato.

55 **[0054]** A continuación se describen aplicaciones del material (M), en primer lugar las aplicaciones en nanoelectrónica y para la fabricación de nanobiosensores, y después las aplicaciones como componente de un diodo electroluminiscente orgánico o de una célula fotovoltaica orgánica.

[0055] Según un tercer aspecto, la invención se refiere al uso de un material tal como se define anteriormente a modo de precursor de una máscara litográfica en electrónica.

[0056] La invención tiene especialmente por objeto:

- 5 - un procedimiento de preparación de un material (M_{HUECO}), que comprende la etapa a) que consiste en tratar la capa de copolímero del material (M) de manera que se elimine selectivamente uno de los bloques (A) o (B) y se formen cavidades separadas unas de otras por el resto del copolímero, y,
- el material (M_{HUECO}) susceptible de ser obtenido por este procedimiento.

10 **[0057]** Así, es posible:

- retirar selectivamente los bloques (A) para formar cavidades separadas unas de otras por los bloques (B) restantes, de manera que el material se designa por ($M_{\text{HUECO}}(\text{A})$), o bien
- 15 - retirar selectivamente los bloques (B) de polisacáridos para formar cavidades separadas unas de otras por los bloques (A) restantes, con lo que el material se designa por ($M_{\text{HUECO}}(\text{B})$).

[0058] La eliminación selectiva de uno de los bloques puede realizarse mediante grabado reactivo en plasma (en particular, plasma de oxígeno), por tratamiento químico o enzimático o por exposición al UV profundo («deep-UV»).

[0059] Para retirar selectivamente los bloques (B) de polisacáridos con el fin de obtener el material ($M_{\text{HUECO}}(\text{B})$), la etapa a) se lleva a cabo poniendo el material (M) en contacto de un ácido elegido entre H_5fO_6 , HCl o TFA (ácido trifluoroacético). Este tratamiento se diferencia de los descritos anteriormente en los documentos US-2004/0.256.662 y FR-2.927.467. Además, este tratamiento se implementa fácilmente, al contrario de los procedimientos de grabación iónica reactiva que tienen lugar en un plasma con aparatos específicos que requieren el control de numerosos parámetros (elección del gas, presión, potencia, temperatura, polarización).

[0060] La invención se refiere igualmente al uso del material (M_{HUECO}) como máscara litográfica en electrónica, especialmente para la preparación de una memoria flash, de un transistor vertical o de una memoria de acceso no secuencial.

[0061] Así, el material (M_{HUECO}) puede implementarse en un procedimiento de preparación de una memoria flash, de un transistor vertical o de una memoria de acceso no secuencial que comprende las etapas que consisten en:

b) depositar un material metálico o semiconductor en las cavidades formadas durante la etapa a) en el material (M_{HUECO}),

40 c) tratar el material obtenido en la etapa b) por grabación reactiva en plasma, por tratamiento químico o enzimático o por UV para retirar selectivamente el bloque restante de copolímero y formar cavidades separadas unas de otras por el material metálico o semiconductor,

d) depositar un material dieléctrico, por ejemplo dióxido de silicio, en las cavidades formadas durante la etapa c).

45 **[0062]** Cuando el material ($M_{\text{HUECO}}(\text{A})$) se implementa en la etapa b), el bloque restante de copolímero de la etapa c) consiste en los bloques (B). Cuando el material ($M_{\text{HUECO}}(\text{B})$) se implementa en la etapa b), el bloque restante de copolímero de la etapa c) consiste en los bloques (A).

50 **[0063]** Este procedimiento y los materiales metálicos semiconductores y dieléctricos utilizables se describen en particular en los documentos US-2004/0.256.652 y FR-2.927.467.

[0064] El tipo de organización de los nanodominios de la capa de película organizada en el sustrato influye en las posibilidades de aplicaciones potenciales. Así, el material (M_{\perp}) está adaptado especialmente para la preparación de una puerta de un transistor vertical (figura 7) o de una memoria RAM (figura 8) mientras que el material ($M_{//}$) está adaptado especialmente para la fabricación de una puerta flotante de una memoria flash (figura 6).

[0065] En general, para las aplicaciones en electrónica mencionadas anteriormente, el sustrato del material

(M), y así del material (M_{HUECO}) que se obtiene, comprende o consiste en silicio, por ejemplo una placa de silicio, o consiste en una placa de silicio recubierta por un material aislante o dieléctrico (por ejemplo microesferas de SiO₂), de manera que la capa de dicho material aislante o dieléctrico recubre la placa que tiene por ejemplo un grosor de 2 a 5 nm. El material (M_{HUECO}) se ha obtenido entonces a partir del material (MSi) tal como se define anteriormente. En 5 la práctica el silicio es el semiconductor más usado en electrónica.

[0066] Las memorias flash, el transistor vertical y la RAM obtenidos a partir del material (M_{HUECO}) (y, por tanto, del material (M)) se obtienen así mediante un procedimiento sencillo y poco costoso. La memoria flash, el transistor vertical y la RAM obtenidos presentan una densidad elevada de motivos organizados de dimensión 10 nanométrica gracias al bajo periodo de red de los nanodominios del material (M) implementado en su procedimiento de preparación, y están así muy miniaturizados.

[0067] Además, la invención se refiere al uso del material (M_{HUECO}) para la fabricación de nanobiosensores y de nanobiochips. 15

[0068] En la práctica, el material (M_{HUECO}) puede implementarse en un procedimiento de preparación de un nanobiosensor o de un nanobiochip, que comprende la etapa b') que consiste en inyectar biomoléculas (tales como péptidos o proteínas, anticuerpos, ácidos desoxirribonucleicos, oligosacáridos o polisacáridos, ...) en las cavidades formadas durante la etapa a) en el material (M_{HUECO}). 20

[0069] El nanobiosensor y el nanobiochip formados pueden integrarse en dispositivos de detección utilizados en el dominio médico, en el sector agroalimentario o en química.

[0070] Según un cuarto aspecto, la invención se refiere a un diodo electroluminiscente orgánico (OLED) o una célula fotovoltaica orgánica (OPV) que comprende un material (M) en el que el bloque (B) está unido por enlace de hidrógeno a una molécula fotoluminiscente que comprende una función amina, amida, hidroxilo y/o una función ácido carboxílico. 25

[0071] Así es posible fabricar OLED con una buena eficacia, a bajo coste y en un sustrato que puede ser rígido o flexible. 30

[0072] En la actualidad, los OLED que presentan una buena eficacia se preparan a partir de varias capas de materiales:

35 - capas de transporte de electrones (CTE),

- capa activa, y

40 - capa de transporte de huecos (CTH),

que se depositan en secuencia por evaporación al vacío en un ánodo. Esta forma de depósito implica un coste de fabricación de los OLED más elevado que el propuesto en la presente invención. La disminución del coste de fabricación de los OLED según la invención está ligada al hecho de que la película ordenada puede depositarse bien por rotación o bien con ayuda de técnicas de impresión tales como serigrafía o inyección de tinta, que son técnicas 45 poco costosas. Además, el uso de una película delgada de copolímeros de bloques como material de base para realizar los OLED hace que ya no sea necesario el depósito al vacío de las diferentes capas de transporte (CTE y CTH) ya que la separación de fases entre los bloques de polisacárido y los otros bloques del copolímero de bloques engendra la presencia de interfaces entre los nanodominios que son, por otra parte, interfaces de disociación de excitones. Los nanodominios formados en las películas tienen una dimensión inferior a la longitud de difusión de los 50 excitones, normalmente de 10 nm. Esto se traduce en una disociación muy eficaz de los excitones ya que con independencia de dónde se sitúen estos últimos en el material encuentran una interfaz de disociación más próxima que su longitud de difusión.

[0073] Además, las moléculas fotoluminiscentes están unidas por enlace de hidrógeno a los nanodominios a base de bloques (B) del material (M) y tienen en consecuencia una organización espacial muy ordenada en el material (M). La señal emitida por un OLED que comprende un dicho material (M) es así interesante.

[0074] A continuación se ilustrará la invención a la vista de las siguientes figuras y ejemplos.

La figura 1 representa tres espectros de infrarrojo en transformadas de Fourier (FTIR) obtenidos con un espectrómetro FTIR (Spectrum IR I, PERKIN EIMER) en modo KBr de las películas sintetizadas en el ejemplo 1 que corresponden a los espectros de una película de copolímero de dibloque de poliestireno-maltoheptaosa (curva (a)), de un copolímero de dibloque de poliestireno-maltoheptaosa unido por enlace de hidrógeno a la 4,4'-bipiridina (curva (b)) y de la 4,4'-bipiridina (curva (c)).

La flecha en la curva b indica el pico a 989 cm^{-1} ($\delta = 15\text{ cm}^{-1}$) característico de la formación de enlaces de hidrógeno entre la 4,4'-bipiridina y los grupos hidroxilo de la maltoheptaosa (desplazamiento por una parte de la banda característica de la 4,4'-bipiridina)

10

La figura 2 es la imagen en microscopia de fuerza atómica obtenida con un aparato "Picoplus Molecular Imaging" que funciona en modo "Taping" de una película delgada de copolímero de dibloque de poliestireno-maltoheptaosa unido por enlace de hidrógeno a la 4,4'-bipiridina obtenida según el ejemplo 1 (película preparada por depósito por rotación de una solución diluida de copolímero (0,5% p/p) en un sustrato de óxido de Si (100) seguido por un

15

recocido al vacío a 170°C durante 24 h). Los nanodominios están en forma de cilindros cuyo eje es perpendicular al plano del sustrato. El material corresponde al material (M_{\perp}) con una organización de nanodominios en un sistema cristalino cúbico centrado. Cada zona clara corresponde a un nanodominio constituido por bloques de oligosacárido unido a la 4,4'-bipiridina y las zonas más oscuras que los rodean corresponden a los bloques de poliestireno.

20

La figura 3 representa un perfil de una vista en sección transversal que corresponde a una línea continua en la imagen en microscopia de fuerza atómica en modo fase de la figura 2. Se ha representado la tensión en mV en función de la distancia en nm. Cada pico corresponde a un nanodominio constituido por bloques de oligosacáridos unidos a la 4,4'-bipiridina. El periodo de red es de 11 nm.

25

La figura 4 es la imagen obtenida en microscopio de fuerza atómica obtenida con un aparato "Picoplus Molecular Imaging" que funciona en modo "Taping" de una película delgada de copolímero de dibloque de poliestireno-maltoheptaosa unido por enlace de hidrógeno a la 4,4'-bipiridina (película preparada por depósito por rotación de una solución diluida de copolímero (0,5% p/p) en un sustrato de óxido de Si (100) seguido por un recocido al vacío a 170°C durante 24 h). Los nanodominios son paralelos al plano del sustrato. El material corresponde al material ($M_{//}$).

30

Cada línea clara corresponde a un nanodominio constituido por bloques de oligosacáridos unidos a la 4,4'-bipiridina y las líneas más oscuras que los rodean corresponden a los bloques de poliestireno.

La figura 5 representa el espectro en fotoluminiscencia de una película de copolímero de dibloque de poliestirenomaltoheptaosa unido por enlace de hidrógeno a la 4,4'-bipiridina (copolímero del ejemplo 1) obtenida por

35

a) 15 minutos (bajo organización de los nanodominios) y

b) después de 45 horas (nanodominios de maltoheptaosa unidos por enlace de hidrógeno a la 4,4'-bipiridina organizados en un sistema cristalino cúbico centrado).

40

La figura 6 corresponde a una vista esquemática en sección transversal de una memoria flash. (1): silicio (sustrato usado para la fabricación del material (MSi)); (2): Fuente; (3): Drenador; (4): SiO_2 (material dieléctrico); (5): Puerta (polisilicio); (6): Puerta flotante de material metálico o semiconductor.

45

La figura 7 corresponde a una vista esquemática en sección transversal de un transistor vertical: (1): fuente de silicio (sustrato usado para la fabricación del material (MSi)); (3): Drenador; (4): SiO_2 (material dieléctrico); (5): Puerta (polisilicio).

50

La figura 8 corresponde a una vista esquemática en sección transversal de una memoria RAM: (1): silicio (sustrato usado para la fabricación del material (MSi)); (4): SiO_2 (material dieléctrico); (5): Puerta (polisilicio, TaN). La zona ocupada por el SiO_2 y la puerta corresponde a los nanohuecos obtenidos grabando el silicio del sustrato del material (M1).

55

EJEMPLO 1: Preparación de un copolímero de dibloque de poliestireno-maltoheptaosa.

a) Síntesis de ω -azido-poliestireno (bloque (A)):

[0075] Se ha sintetizado ω -azido-poliestireno según el procedimiento descrito por Fallais y col. (J. Polym. Sci

Part A. Polym. Chem. 2000, 38, 1618) a partir de cadenas de ω -hidroxietilpoliestireno (Polymer Source Inc.) ($M_n = 3.700$ g/mol; índice de polidispersidad, $PI = 1,08$).

b) Síntesis de N-maltoheptaosil-3-acetamido-1-propino

5

[0076] Se ha agitado intensamente una suspensión de maltoheptaosa (10,0 g, 8,67 mmol), en propargilamina (11,9 mL, 174 mmol) a temperatura ambiente durante 72 horas. Tras la reacción se ha realizado cromatografía en capas delgadas (eluyente: n-butanol/etanol/agua: 1/3/1, v/v/v). Después de la desaparición completa del producto de partida, se ha diluido el medio de reacción en metanol (100 mL) y después se ha precipitado en diclorometano (300 mL). Se ha filtrado el sólido y se ha lavado con una mezcla de metanol y de diclorometano (metanol/diclorometano: 1/3, v/v; 300 mL).

10

[0077] Se ha añadido una solución de anhídrido acético (Sigma Aldrich) en el metanol (anhídrido acético/metanol: 1/20, v/v; 1 L) al sólido y se ha agitado la mezcla de reacción durante toda la noche a temperatura ambiente. Después de la desaparición completa del producto de partida seguido por cromatografía en capas delgadas (eluyente: acetonitrilo/agua: 13/7, v/v), se ha evaporado el disolvente del medio de reacción, y se han eliminado las trazas de anhídrido acético por coevaporación en una mezcla de tolueno/metanol: 1/1, v/v). Se ha disuelto el sólido resultante en agua y se ha liofilizado para dar un sólido blanco de N-maltoheptaosil-3-acetamido-1-propino (8,75 g, 78%).

15

c) Síntesis del copolímero de dibloque (poliestireno (bloque (A))-maltoheptaosa (bloque (B)):

[0078] Se ha disuelto una solución de pentametildietilentriamina (PMDETA) (2,24 mL, $1,07 \cdot 10^{-4}$ moles, dos equivalentes) en dimetilformamida (20 mL) y después se ha añadido en un globo en argón que contiene ω -azidopoliestireno (200 mg, $5,36 \cdot 10^{-5}$ moles, un equivalente), N-maltoheptaosil-3-acetamido-1-propino (198 mg, $1,61 \cdot 10^{-4}$ moles, tres equivalentes) y un catalizador de CuBr (15 mg, $1,07 \cdot 10^{-4}$ moles, dos equivalentes). Se ha agitado el medio de reacción a 40°C durante 72 horas hasta que el espectro infrarrojo muestra una desaparición completa de la banda del grupo azido (a 2.100 cm^{-1}). Finalmente se ha precipitado el copolímero poliestireno-maltoheptaosa dos veces en metanol para eliminar el exceso de reactivo, y después se ha secado a 60°C al vacío.

20

EJEMPLO 2: Preparación de un copolímero de dibloque de poliestireno-maltoheptaosa unido por enlace de hidrógeno a la 4,4'-bipiridina.

[0079] En una solución de tetrahidrofurano que contiene el 0,1% en peso de copolímero de dibloque de poliestirenomaltoheptaosa del ejemplo 1 se ha añadido un equivalente de 4',4'-bipiridina (Sigma Aldrich) por grupo hidroxilo presente en los bloques de maltoheptaosa. A continuación se ha agitado esta solución enérgicamente durante un día a temperatura ambiente con el fin de permitir la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y las moléculas de bipiridina.

25

[0080] Se han realizado espectros de infrarrojo en transformadas de Fourier (FTIR) (figura 1) en el copolímero de dibloque de poliestireno-maltoheptaosa (curva a) y en la 4,4'-bipiridina (curva c) así como en el copolímero de dibloque de poliestireno-maltoheptaosa unido por enlace de hidrógeno a la 4,4'-bipiridina (curva c).

30

EJEMPLO 3: Realización de una película organizada con organización perpendicular de nanodominios (M \perp)

[0081] Se ha realizado la película a partir del copolímero de dibloque del ejemplo 2, que comprende la 4,4'-bipiridina. Se ha depositado una solución de este copolímero (fracción volumétrica 40%) en THF por rotación («spin coating») (parámetros de depósito: $v = 3.000$ vueltas/mn, $a = 1.000$ vueltas/mn/s y $t = 30$ s) en un sustrato de silicio. La película recién depositada se ha llevado a recocado durante un día a 170°C al vacío con el fin de permitir la separación de fases que conduce a la formación de nanodominios constituidos por oligosacáridos unidos por enlace de hidrógeno a la 4',4'-bipiridina organizados en una red cúbica centrada (figura 2). En la figura 3 se representa la fase de una vista en sección transversal que corresponde a una línea continua en la imagen de microscopia de fuerza atómica de la figura 2. Cada pico corresponde a un nanodominio constituido por bloques de oligosacáridos unidos a la 4,4'-bipiridina. El periodo de la red obtenido es de 11 nm.

35

40

45

EJEMPLO 4: Realización de una película con organización paralela de nanodominios (M//).

[0082] Se ha organizado una película preparada a partir del copolímero del ejemplo 2 que comprende la 4,4'-bipiridina según el protocolo del ejemplo 2 (recocado a 170°C durante 24 h) por depósito por rotación (spin coating)

50

55

en un sustrato de silicio de una solución del copolímero (fracción volumétrica 30%) en un disolvente de THF/DMSO: 1/1, v/v. El material obtenido tiene nanodominios organizados en paralelo al plano del sustrato (figura 4).

EJEMPLO 5: Uso el material del ejemplo 3 para la fabricación de OLED.

5

[0083] Para demostrarlo, se han preparado dos películas a partir del copolímero del ejemplo 2 que comprende la 4,4'-bipiridina con recocido a 170°C durante 15 minutos o 45 horas con el fin de llevar a la organización de nanodominios de maltoheptaosa unidos por enlace de hidrógeno a la 4',4'-bipiridina en un sistema cúbico centrado (figura 2). En la figura 5 se representan los espectros en fotoluminiscencia (excitación a 365 nm) de estas películas que muestran la viabilidad de la aplicación de materiales para la fabricación de OLED. Estos espectros muestran asimismo que la intensidad de fotoluminiscencia es mejor para la película expuesta a un recocido más largo que ha permitido una mejor organización de los nanodominios.

10

EJEMPLO 6: Retirada selectiva de nanodominios de polisacáridos de la película para obtener el material (M_{HUECO}) utilizable en aplicaciones en microelectrónica o nanoelectrónica.

15

[0084] El tratamiento del material del ejemplo 3 se ha realizado con una solución de ácido trifluoroacético para retirar selectivamente los nanodominios maltoheptaosa y formar cavidades separadas unas de otras por el poliestireno restante, que podrá usarse para preparar una memoria flash (figura 6), un transistor vertical (figura 7), una memoria de acceso no secuencial (figura 8) o para realizar nanobiosensores. De forma alternativa, el tratamiento puede efectuarse mediante ácido clorhídrico en lugar de ácido trifluoroacético.

20

REIVINDICACIONES

1. Material (M) que comprende un sustrato en el que una de sus superficies está recubierta por una capa de una red organizada a base de un copolímero de bloques que comprende:
- 5 - un bloque (A) constituido por un polímero hidrófobo, y
- un bloque (B) constituido por un polisacárido.
- 10 2. Material (M) según la reivindicación 1, en el que el copolímero de bloques tiene una masa molecular media en peso inferior o igual a 40.000 g/mol.
3. Material (M) según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polisacárido del bloque (B) es maltoheptaosa.
- 15 4. Material (M) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero de bloque (A) está constituido por poliestireno, poli(alquil(met)acrilato o poli(3-hexiltiofeno).
5. Material (M) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el bloque (B) está unido por enlace de hidrógeno a al menos una molécula que comprende una función amina, amida, hidroxilo y/o una función
- 20 ácido carboxílico, especialmente 4',4-bipiridina, 2',2-bipiridina, 2-(2,4-difluorofenil)piridina o ácido 9-antracencarboxílico.
6. Material (M) según la reivindicación 5, en el que dicha molécula es 4',4-bipiridina, 2',2-bipiridina, 2-(2,4-difluorofenil)piridina o ácido 9-antracencarboxílico.
- 25 7. Material (M) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el sustrato comprende silicio.
8. Material (M) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el sustrato es un polímero,
- 30 vidrio, un metal o un óxido metálico.
9. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende un sustrato de silicio en el que una de sus superficies está recubierta por una capa de una red organizada a base de un copolímero de bloques que comprende:
- 35 - un bloque (A) constituido por un polímero poliestireno de grado de polimerización 18, y
- un bloque (B) constituido por una maltoheptaosa de grado de polimerización 7, estando unida dicha maltoheptaosa por enlace de hidrógeno a la 4',4-bipiridina.
- 40 10. Procedimiento de preparación de un material (M) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas que consisten en:
- α) el depósito de una solución que comprende dicho copolímero de bloques en un sustrato para obtener un material
- 45 (m),
- β) el calentamiento del material (m) obtenido al final de la etapa α) a una temperatura de 140 a 220°C
11. Uso de un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a modo de precursor de una
- 50 máscara litográfica en electrónica.
12. Material (M_{HUECO}) susceptible de ser obtenido por un procedimiento que comprende la etapa a) que consiste en tratar la capa de copolímero del material (M) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 de manera que se elimina selectivamente uno de los bloques (A) o (B) y en formar cavidades separadas unas de otras
- 55 por el resto del copolímero.
13. Uso de un material (M_{HUECO}) según la reivindicación 12 como máscara litográfica en electrónica, especialmente para la preparación de una memoria flash, de un transistor vertical o de una memoria de acceso no secuencial.

14. Uso de un material (M_{HUECO}) según la reivindicación 12 para la fabricación de nanobiosensores y nanobiochips.
- 5 15. Diodo electroluminiscente orgánico o célula fotovoltaica orgánica que comprende un material (M) según la reivindicación 5 ó 6 en el que el bloque (B) está unido por enlace de hidrógeno a una molécula que comprende una función amina, amida, hidroxilo y/o una función ácido carboxílico, siendo dicha molécula fotoluminiscente.

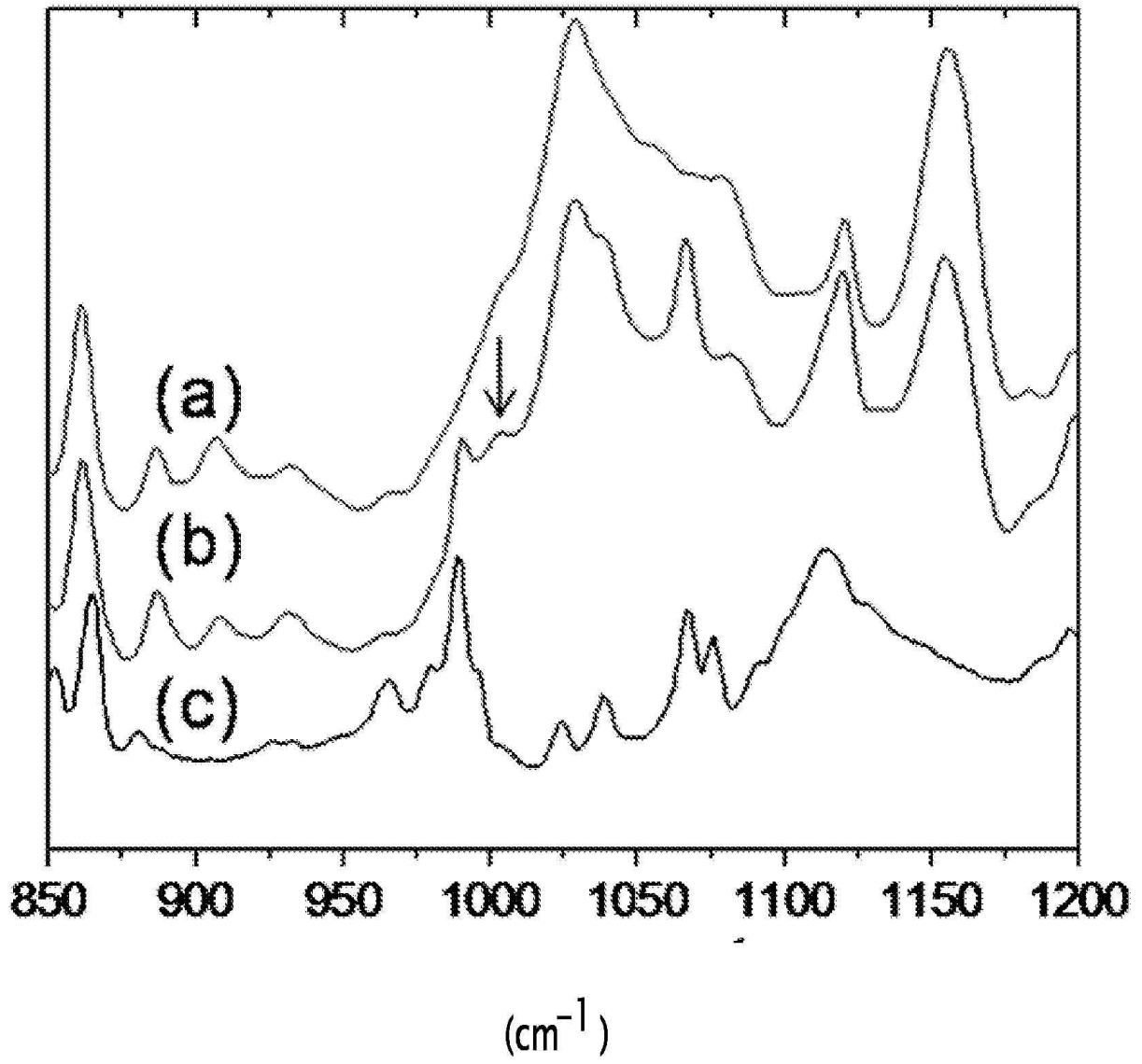


FIG.1

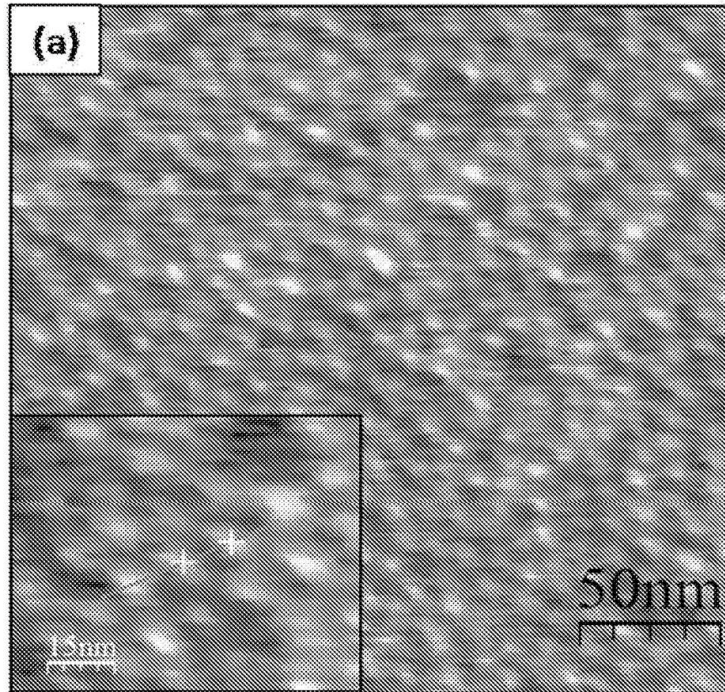


FIG.2

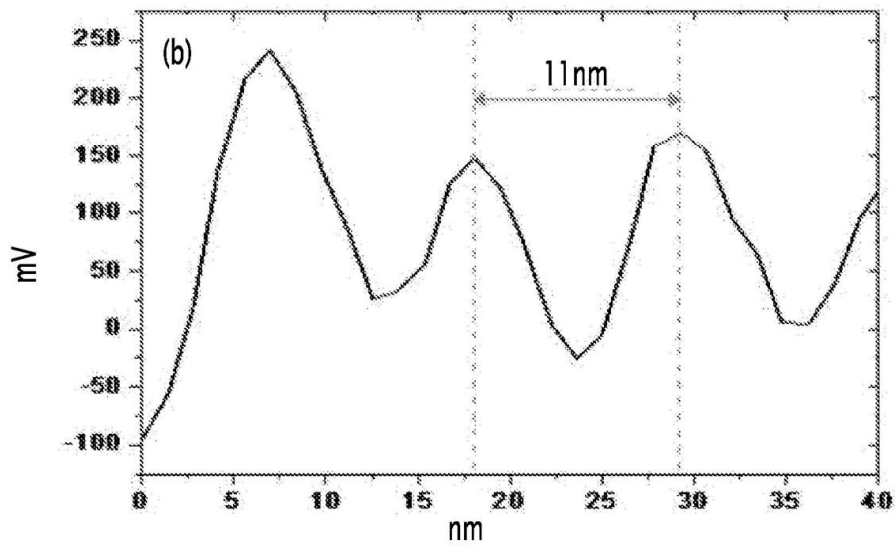


FIG.3

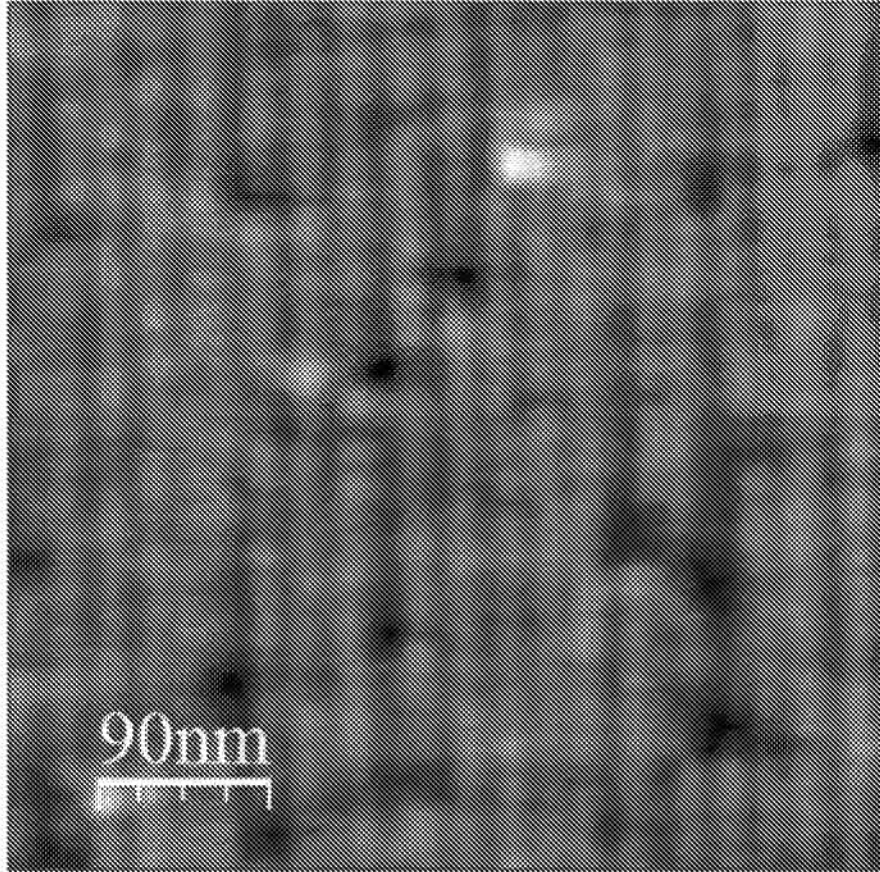


FIG.4

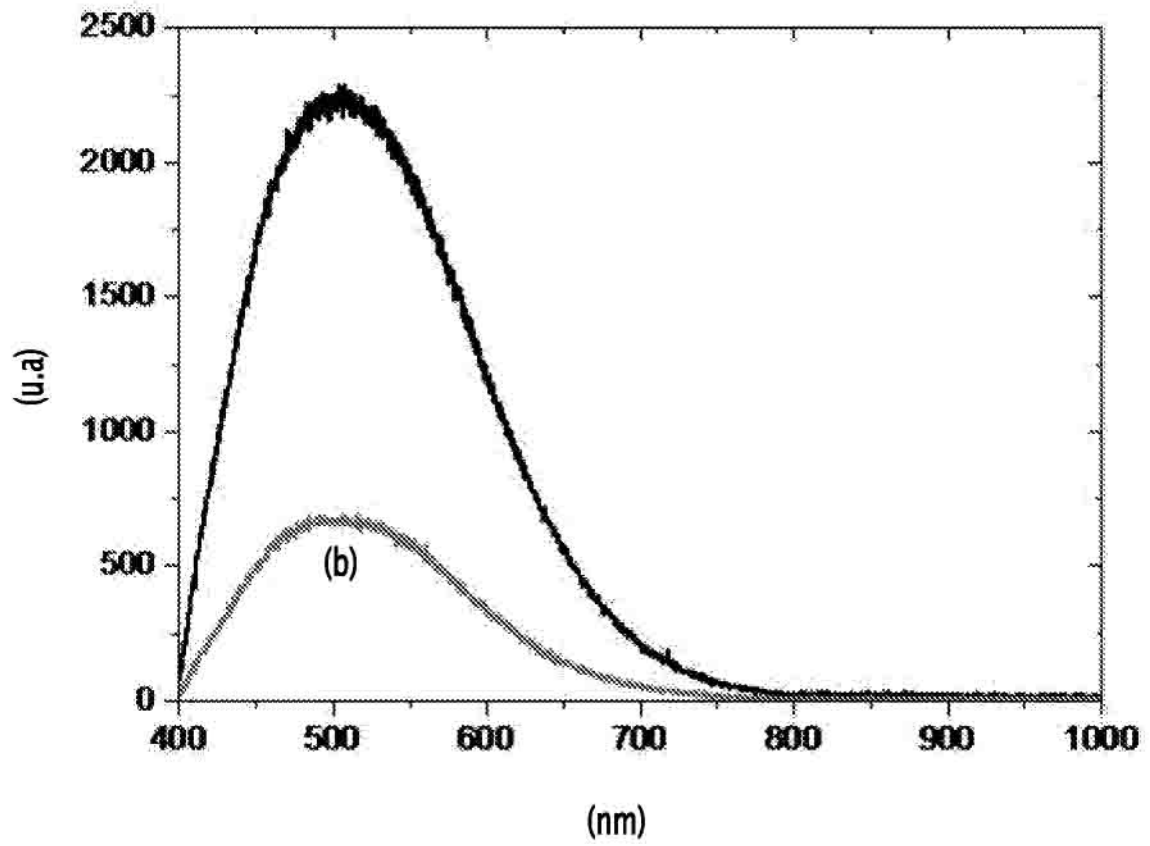


FIG.5

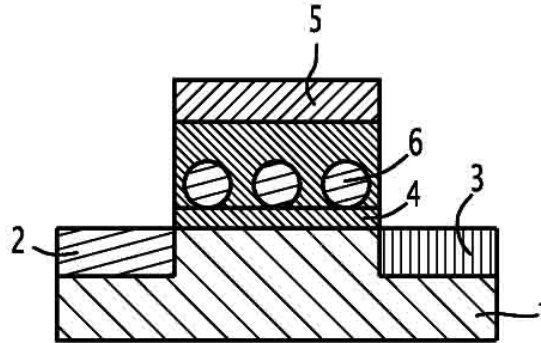


FIG.6

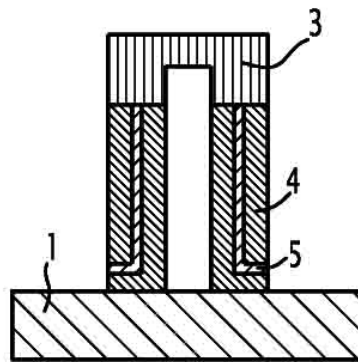


FIG.7

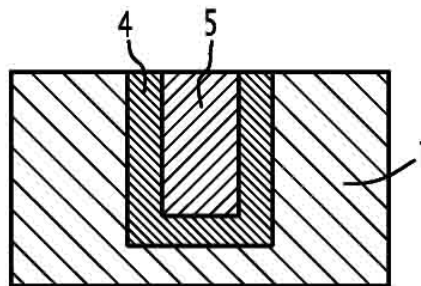


FIG.8