

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 177**

21 Número de solicitud: 201431728

51 Int. Cl.:

C08L 33/08 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C07F 7/28 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)
G02B 1/12 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/16 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.11.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.05.2016

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (80.0%)
Einstein, 3
28049 Madrid ES y
PLASMORE S.R.L. (20.0%)

72 Inventor/es:

MANSO SILVÁN, Miguel José;
GARCÍA RUIZ, Josefa Predestinación;
VALSESIA, Andrea;
PELLACANI, Paola;
PARRACINO, María Antonietta y
MARCHESINI, Gerardo

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Resina negativa fotosensible para escritura directa de estructuras**

57 Resumen:

Resina negativa fotosensible para escritura directa de estructuras.

La presente invención se refiere a una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición que comprende un contenido orgánico menor o igual a 20% en peso respecto al peso total de la resina, un contenido inorgánico auxiliar al nominal menor o igual a 0,01% en peso respecto al peso total de la resina y que presenta un índice de refracción desde aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 2,4. La invención además se refiere a estructuras de óxidos de metales de transición obtenidas mediante escritura directa sobre la resina de la invención, así como al método de preparación de la resina de la invención, al método de escritura directa de las estructuras de la invención y a los usos tanto de la resina como de las estructuras.

ES 2 571 177 A1

DESCRIPCIÓN

Resina negativa fotosensible para escritura directa de estructuras.

5 **Campo de la invención**

La presente invención está relacionada con el área de resinas fotosensibles para escritura directa de estructuras. Más específicamente la presente invención está relacionada con métodos de preparación de resinas fotosensibles y con métodos de escritura directa de estructuras.

10

Antecedentes de la invención

Un elevado número de aplicaciones de materiales avanzados se encuentran en sistemas eléctricos y electrónicos, sistemas ópticos tales como guías de onda (Que *et al.* Appl. Phys. A 73 (2001) 171–173) y optoelectrónicos tales como sistemas fotovoltaicos (O'Regan *et al.* Nature 353 (1991) 737–740) y fotocatalíticos (US 2003/0162132, JP 2005/0166869) y pantallas electrocrómicas (Ohzuku *et al.* Electrochim. Acta 27 (1982) 1263–1266), y de modo emergente en sistemas que impliquen una interacción de alguna señal (eléctrica, electrónica u óptica) con gases (Arakawa *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 225–228) o biomoléculas en biosensores y microarrays (Statza *et al.* Soft Matter 2008, 4(1), 131–139) o con células en estimuladores, guías o multielectrodos. Dichos sistemas se caracterizan por incluir óxidos de metales de transición, tales como el óxido de titanio, en forma de láminas delgadas microestructuradas.

20

El método tradicional de fabricación de estas estructuras consiste en la realización de un proceso de litografía y, posteriormente, un proceso de deposición del óxido en cuestión (por ejemplo, óxido de titanio) mediante métodos físicos o químicos. Diversos autores han avanzado en la línea de obtención de un proceso simplificado que permita tratar una película (resina) directamente sin necesidad de la litografía inicial. En este caso los procesos se restringen a sistemas químicos en los que diversos aditivos dan una reactividad a la película base de óxido una vez que son expuestos a algún tipo de radiación. Como resinas funcionan por tanto de modo negativo, pero al ser un proceso de “*micropatterning*” directo, la escritura es positiva.

30

En sucesivas propuestas, se han incorporado aditivos tanto orgánicos como inorgánicos a precursores de óxidos metálicos, principalmente del óxido de titanio, para la escritura directa de estructuras. Sin embargo, los resultados hasta el momento consisten en materiales híbridos y materiales compuestos. Los materiales híbridos, como resultado de la incorporación de aditivos

35

orgánicos (como por ejemplo compuestos epoxi) contienen una cantidad no despreciable de contenido orgánico. Por otra parte, los materiales compuestos, como resultado de la incorporación de aditivos inorgánicos, introducen principalmente silicio en la red. El resultado en ambos casos es, una limitación de las propiedades potenciales de las estructuras de óxido de titanio. Esto se debe por una parte a que la incorporación de aditivos orgánicos que permite un incremento de la reactividad de la resina del óxido metálico, pero no se ha demostrado que el óxido formado de esta manera, se pueda transformar eficientemente en un material cristalino (Saifullah *et al.* Nanoletters 3 (2003) 1587–1591). Además, en este caso citado, la escritura no es fotolitográfica, sino mediante haz de electrones o haces de protones (Saifullah *et al.* Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 260 (2007) 460–463), lo que limita considerablemente el campo de aplicación al requerirse equipamientos más complejos. Por otra parte, los materiales compuestos, que se utilizan para escribir estructuras mediante moldeado o reproducción de réplicas (Wu *et al.* J. Phys. Chem. C 114 (2010) 2179–2183), pretenden reducir el contenido orgánico mediante incorporación adicional de elementos inorgánicos de silicio (Zanchetta *et al.* Microelec. Eng. 98 (2012) 176-179), pero impone en cualquier modo un límite a las propiedades finales de las estructuras escritas.

A pesar de las numerosas publicaciones en el estado de la técnica sobre procedimientos para preparar resinas fotosensibles para escritura directa, como por ejemplo TW201002787 y TW20090120452, todavía existe la necesidad de un método de preparación que supere las limitaciones arriba expuestas, es decir, un método que permita preparar resinas con contenido orgánico menor, con contenido inorgánico auxiliar al nominal también menor y con un alto índice de refracción. Estas resinas permitirán obtener estructuras de óxidos de metales de transición mediante escritura directa donde las propiedades finales de las estructuras escritas no se verán deterioradas por contenidos auxiliares.

25

Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han encontrado que empleando un método basado en la técnica sol-gel consiguen formar directamente resinas negativas fotosensibles de óxidos de metales de transición con un contenido orgánico mínimo y con ausencia ($\leq 0,01\%$ en peso) de contenido inorgánico auxiliar al nominal del correspondiente óxido de metal de transición.

Dichos niveles de contenido orgánico y contenido inorgánico auxiliar permiten obtener resinas con alto índice de refracción (desde aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 2,4) utilizando radiación UV. El empleo de esta radiación, al ser menos energética que las empleadas en algunos

35

de los trabajos citados en el estado de la técnica (radiación de protones o de rayos-X), supone un ahorro de energía en el método de escritura de dichas resinas.

Además, las resinas de la invención, al incorporar un contenido orgánico mínimo y presentar
5 ausencia de contenido inorgánico auxiliar al nominal, se pueden transformar eficientemente en
estructuras cristalinas cuyas cualidades ópticas y físicas son las adecuadas para sus potenciales
aplicaciones. En los métodos del estado de la técnica, impurezas en forma de contenido orgánico
(aditivos orgánicos) o de contenido inorgánico auxiliar, dan lugar a estructuras amorfas cuyas
10 propiedades ópticas y físicas suponen una limitación de las potenciales aplicaciones como
componente en sistemas donde tiene lugar una interacción de una señal eléctrica, electrónica u
óptica con gases, moléculas o células.

Por lo tanto, un primer aspecto de la invención es la provisión de una resina negativa fotosensible
de óxidos de metales de transición que comprende un contenido orgánico menor o igual a 20% en
15 peso respecto al total de la resina, un contenido inorgánico auxiliar al nominal menor o igual a
0,01% en peso respecto al total de la resina y que presenta un índice de refracción desde
aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 2,4.

Un segundo aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación de la resina
20 negativa fotosensible de óxidos de metales de transición de la invención que comprende las
etapas de:

a) preparar una disolución que comprende:

- un precursor del óxido de metal de transición,
- peróxido de hidrógeno,
- 25 - un aditivo orgánico que comprende un grupo carboxilo y que presenta un peso
molecular menor o igual a 500 g/mol, preferiblemente menor o igual a 150 g/mol, y
- un disolvente; y

b) dispersar la disolución obtenida en la etapa (a) sobre un sustrato.

30 Un tercer aspecto de la presente invención proporciona una resina negativa fotosensible de óxidos
de metales de transición obtenible según el método de preparación de la invención.

Un cuarto aspecto de la presente invención proporciona un método de escritura directa de
estructuras de óxidos de metales de transición que comprende las etapas de:

- a) aplicar una radiación ultravioleta sobre una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición obtenida según el método de preparación de la invención;
- b) revelar la resina irradiada obtenida en la etapa (a); y
- c) secar el material obtenido en la etapa (b).

5 El método de escritura directa de la invención permite por lo tanto grabar ópticamente motivos de óxidos de metales de transición de modo directo sin necesidad de litografía inicial. Los procesos de litografía convencionales (no directos) implican una litografía inicial sobre resinas intermedias previa al proceso de deposición del óxido en cuestión. Sin embargo, el presente método de escritura directa permite ahorrar pasos ya que tras la irradiación y revelado de la resina de la
10 invención se obtiene directamente la estructura deseada de óxido sin necesidad de eliminar capas litográficas. Además, otros métodos de escritura directa del estado de la técnica no son intrínsecamente de óxido metálico (sino de materiales híbridos o compuestos) y/o no son gravables directamente mediante radiación como la ultravioleta requiriendo radiaciones electrónicas más energéticas como de protones o de rayos-X.

15

Por lo tanto, el método de escritura directa de la presente invención supone un ahorro de tiempo y energía para la producción y escritura directa de estructuras de óxido de metales de transición. Por otro lado, siendo los consumibles generalmente empleados disolventes orgánicos o disoluciones iónicas fuertes, el método de escritura directa de la invención implica además un
20 menor impacto ambiental que los procesos actuales.

Un quinto aspecto de la presente invención proporciona estructuras de óxidos de metales de transición obtenibles según el método de escritura directa de la invención.

25 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de las resinas negativas fotosensibles de óxidos de metales de transición de la invención para escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición.

Otro aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de las estructuras de óxidos de metales de transición de la invención como componentes en sistemas que comprenden la
30 interacción de una señal eléctrica, electrónica u óptica con gases, moléculas o células.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de las estructuras de óxidos de metales de transición de la invención en la fabricación de guías y trampas celulares.

35

Otro aspecto de la presente invención proporciona biosensores que comprenden las resinas negativas fotosensibles de óxidos de metales de transición de la invención como componentes antiadherentes.

- 5 Otro aspecto de la presente invención proporciona sistemas de análisis y/o estimulación celular que comprende la estructura de óxidos de metales de transición de la invención.

Figuras

- 10 Figura 1: Proceso completo de escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición a partir de la preparación de la resina negativa fotosensible de la presente invención, donde a) es un substrato, b) es la deposición de la disolución precursora de la resina de la invención sobre dicho substrato, c) es la irradiación de la resina obtenida en forma de lámina o recubrimiento sobre el substrato, d) es el revelado de la resina y e) es el secado de la resina.

15

Figura 2: Transformaciones físico-químicas sufridas por el precursor tetraisopropilo ortotitanato (TIPT) donde a) es el resultado de la hidrólisis en presencia de peróxido de hidrógeno, y b) es la modificación de la disolución coloidal obtenida en a) mediante ácido poliacrílico de bajo peso molecular.

20

Figura 3: Resultados de la realización utilizando máscaras con cuadrados de 50 μm (arriba) y composición de estructuras a partir de cuadros de la misma dimensión (abajo).

25

Figura 4: Diagrama de difracción de rayos X de una muestra de óxido de titanio policristalino con fase anatasa obtenida mediante recocido térmico de la resina descrita.

30

Figura 5: Imagen de campo claro de aperturas en una lámina de óxido de titanio sobre una superficie de oro utilizando la resina de la invención (izquierda). Respuesta normalizada en la longitud de onda del plasmon superficial a la adsorción de albúmina de suero humano (0.1 mg/ml) (derecha).

Figura 6: Evolución en imágenes de un protocolo de adsorción FLAG anti-FLAG sobre una superficie de cavidades plasmónicas de oro. (1) Inicio a respuesta cero con FLAG inmovilizado, (2) inyección de anti-FLAG, (3) pico en *quasi* saturación y (4) remanente tras el lavado.

35

Figura 7: Imagen de microscopía de fluorescencia de células mesenquimáticas humanas en adhesión sobre microestructuras cuadradas de TiO_2 realizadas mediante la presente invención.

Descripción detallada de la invención

5

El objeto principal de la presente invención es proporcionar una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición que comprende un contenido orgánico menor o igual a 20% en peso respecto al peso total de la resina, un contenido inorgánico auxiliar al nominal menor o igual a 0,01% en peso respecto al peso total de la resina y que presenta un índice de refracción desde

10

En el contexto de la presente invención, el término “resina negativa fotosensible” se refiere a un recubrimiento o lámina depositada sobre un sustrato que durante un proceso de escritura de estructuras reacciona con radiación de tal manera que la porción de la misma expuesta se endurece y no se retira durante la posterior etapa de revelado.

15

En el contexto de la presente invención, la expresión “contenido orgánico” (de la resina) se refiere al contenido en peso de la resina proveniente de los aditivos orgánicos añadidos durante la preparación de la resina.

20

En el contexto de la presente invención, la expresión “contenido inorgánico auxiliar al nominal” (de la resina) se refiere al contenido inorgánico de la resina diferente al óxido u óxidos del /de los metales de transición de partida. Por “contenido inorgánico” se entiende el formado por compuestos inorgánicos, esto es, aquellos que no están basados en la química del carbono. En el estado del arte de la presente invención, los compuestos inorgánicos que habitualmente forman el contenido inorgánico auxiliar al nominal son mayoritariamente óxido de silicio, fosfatos, sulfatos u óxido de germanio.

25

En el contexto de la presente invención, el término “índice de refracción” de un material se refiere al cociente entre la velocidad de la luz en el vacío como medio de referencia y la velocidad de la luz a través de dicho material.

30

De una manera preferida, los óxidos de metales de transición de la resina de la invención se seleccionan de óxidos donde el metal de transición es titanio, zinc, tungsteno, hierro, vanadio, niobio, tántalo, molibdeno, zirconio o mezclas de los mismos.

35

Ejemplos de óxidos de metales de transición incluyen óxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), óxido de tungsteno (WO_3), óxido de hierro (FeO), óxido de vanadio (V_2O_5), óxido de niobio (Nb_2O_5), óxido de tántalo (Ta_2O_5), óxido de zirconio (ZrO) y mezclas de los mismos. Así mismo, los óxidos de metales de transición también incluyen, en el contexto de la presente invención, 5 óxidos binarios (como, por ejemplo ZnTiO_3 , ZrTiO_4 , TaVO_5), ternarios ($\text{Zn}_2\text{TiZrO}_4$) y otros óxidos mixtos de orden sucesivo. Los óxidos de metales de transición, en el contexto de la presente invención, también incluyen mezcla entre óxidos de cualquier orden.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención se cumple por medio de un método de 10 preparación de resinas negativas fotosensibles de óxidos de metales de transición, que comprende las etapas de:

a) preparar una disolución que comprende:

- un precursor del óxido de metal de transición,
- peróxido de hidrógeno,
- 15 - un aditivo orgánico que comprende un grupo carboxilo y que presenta un peso molecular menor o igual a 500 g/mol, preferiblemente menor o igual a 150 g/mol, y
- un disolvente; y

b) dispersar la disolución obtenida en la etapa (a) sobre un substrato.

20 La primera etapa del método de preparación de resinas negativas fotosensibles de óxidos de metales de transición de la invención (etapa (a)) comprende preparar una disolución que a su vez comprende:

- un precursor de óxido de metal de transición,
- peróxido de hidrógeno,
- 25 - un aditivo orgánico que comprende un grupo carboxilo y que presenta un peso molecular menor o igual a 500 g/mol, preferiblemente menor o igual a 150 g/mol, y
- un disolvente.

La disolución preparada en la etapa (a) del método de preparación de la invención es una 30 disolución coloidal que comprende coloides formados por un núcleo inorgánico (metal de transición del precursor) rodeado por una coraza orgánica (parte orgánica del precursor) en una fase dispersora que es el disolvente.

En el contexto de la presente invención se entiende por precursor de óxido de metal de transición 35 de la etapa (a) del método de preparación de la invención cualquier producto que pueda resultar

en un óxido de un metal de transición en las condiciones del método de la invención. En una realización preferida, el precursor de óxido de metal de transición de la etapa (a) del método de preparación de la invención se selecciona de aquellos precursores donde el metal de transición presenta una carga parcial de entre aproximadamente +0,40 hasta aproximadamente +0,70. En el contexto de la presente invención, el término “cargas parciales” se refiere a las cargas debidas a la diferente electronegatividad de los átomos que forman parte de un enlace, y que pueden ser positivas o negativas. Ejemplos de dichos metales de transición son titanio, zirconio, vanadio y tántalo.

Preferiblemente el precursor de óxido de metal de transición de la etapa (a) del método de preparación de la invención se selecciona entre un alcóxido, un oxoalcóxido y un metal de transición halogenado.

Por alcóxido se entiende, en el contexto de la presente invención, compuestos con la estructura MeOR, donde “Me” es un metal de transición como se refiere más arriba, “O” es oxígeno, y “R” es un radical alquilo, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar o no sustituido por diferentes radicales como halógenos, grupos nitro, ciano, éter, amino, etc. Ejemplos de alcóxidos incluyen metóxidos, etóxidos, propóxidos, butóxidos y sus derivados con alteración de la simetría del enlace (isopropóxidos, tert-butóxido).

Por oxoalcóxido se entiende, en el contexto de la presente invención, compuestos con la estructura MeO(O-R)_x, donde “Me” es un metal de transición como se refiere más arriba, en particular un metal de transición con valencia elevada; “O” es oxígeno, “R” es un radical alquilo, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar o no sustituido por diferentes radicales como halógenos, grupos nitro, ciano, éter, amino, etc., y “x” es un número entero de 1 a 5.

Ejemplos de precursores de óxido de metal de tipo alcóxido son: isopropóxido de titanio, butóxido de titanio, isopropóxido de zirconio. Ejemplo de precursor de óxido de metal de tipo oxoalcóxido es: oxoisopropóxido de vanadio.

Alternativamente, el precursor de óxido de metal de transición de la etapa (a) del método de preparación de la invención puede ser un metal de transición halogenado. Por metal de transición halogenado se entiende, en el contexto de la presente invención, compuestos con la estructura MeX, donde “Me” es un metal de transición como se define anteriormente y “X” es un elemento halógeno (F, Cl, Br, I, At).

Ejemplos de precursores de óxido de metal de tipo metal de transición halogenado son: TiCl_4 , ZnCl_2 , TaCl_5 y ZrCl_4 .

- 5 Preferiblemente el precursor de óxido de metal de transición se encuentra en la solución preparada en la etapa a) en una concentración de entre 0.01 % en volumen hasta 25 % en volumen

10 Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención creen que la adición de peróxido de hidrógeno permite aumentar el tamaño de los coloides de la disolución de la etapa (a), respecto al tamaño de los coloides en una disolución tradicional (sin peróxido de hidrógeno) sin llegar a tamaños de coloides que tiendan a la sedimentación (lo que arruina la dispersión posterior de la disolución sobre un substrato (etapa (b))).

- 15 En una realización preferida, el peróxido de hidrógeno empleado en el método de preparación de la invención se encuentra en una concentración en la solución preparada en la etapa a) desde aproximadamente 0,1% en volumen a alrededor 5% en volumen con respecto al volumen total de disolución.

- 20 Además, sin estar ligado a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención creen que la adición de un aditivo orgánico que comprende un grupo carboxilo que presenta un peso molecular menor o igual a 500 g/mol, preferiblemente menor o igual a 150 g/mol, estabiliza los coloides de la disolución de la etapa (a) debido a la afinidad de los metales de transición por los grupos carboxilo. Además, el uso de dicho aditivo orgánico de bajo peso molecular permite reducir
25 el contenido orgánico final (menor o igual a 20% en peso) de la resina negativa fotosensible de la presente invención.

En otra realización preferida, el aditivo orgánico empleado en el método de preparación de la invención se encuentra en una concentración en la solución preparada en la etapa a) desde
30 aproximadamente 0,1% en volumen a alrededor de 5% en volumen con respecto al volumen total de disolución.

- En una realización preferida, el aditivo orgánico del método de preparación de la invención contiene grupos carboxilo, y preferiblemente dicho aditivo es ácido poliacrílico de bajo peso
35 molecular (menor de 500 g/mol), como ácido mono-acrílico, biacrílico, triacrílico, tetraacrílico o

mezclas de los anteriores. Otros aditivos orgánicos son ácidos orgánicos como, por ejemplo, el ácido cítrico y el ácido butírico.

El disolvente de la etapa (a) del método de preparación de la invención se selecciona, preferiblemente de entre al menos un alcohol que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de un alcohol que comprende de 1 a 5 átomos de oxígeno. Ejemplos de disolventes alcoholes son metanol, etanol, isopropanol, butanol y mezclas de los mismos.

Los autores de la presente invención han observado que una temperatura moderada permite controlar mejor la formación de los coloides de la etapa (a). Por ello, en una realización preferida, el método de preparación de la invención se lleva a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 5 hasta aproximadamente 23°C, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 12°C.

Una segunda etapa del método de preparación de resinas negativas fotosensibles de óxidos de metales de transición de la invención (etapa (b)) comprende dispersar la disolución obtenida en la etapa (a) sobre un sustrato.

Durante la etapa (b) del método de preparación de la invención tiene lugar una condensación de los coloides produciéndose la formación reversible de láminas delgadas con espesores de entre 10 a 100 nm de óxido de metal de transición o, como se conoce en el campo de la técnica sol-gel, xerogel. La formación del xerogel o gel sólido se debe a que de manera inherente a la etapa de dispersión tiene lugar la evaporación del disolvente de la disolución de la etapa (a), dando lugar a la resina de la invención.

Por tanto, en una realización particular, el método de preparación de las resinas de la invención comprende las etapas de:

a) preparar una disolución que comprende:

- un precursor del óxido de metal de transición,
- peróxido de hidrógeno,

- un aditivo orgánico que comprende un grupo carboxilo y que presenta un peso molecular menor o igual a 500 g/mol, y

- un disolvente;

b) dispersar la disolución obtenida en la etapa (a) sobre un sustrato, y

c) evaporación del disolvente.

La aplicación de calor para la realización de la etapa de evaporación en el método de preparación de la invención no es esencial. De hecho, preferiblemente, la evaporación tiene lugar sin aplicación de calor y, ocurre, inherentemente y de manera inmediata a la dispersión de la solución sobre el sustrato a temperatura ambiente, preferiblemente en el rango de temperaturas de 5 a 23°C, y a presión atmosférica.

En una realización preferida, la dispersión de la disolución de la etapa (b) se lleva a cabo mediante recubrimiento por rotación, recubrimiento por inmersión o recubrimiento como aerosol.

Además, los autores de la presente invención han observado que la condensación de los coloides de la etapa (b) del método de preparación de la presente invención puede controlarse mejor mediante ajuste de la temperatura de dispersión.

Por ello, en una realización preferida, la dispersión de la disolución de la etapa (b) del método de preparación de la invención se lleva a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 12 hasta aproximadamente 23°C, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 18°C.

El sustrato de la etapa (b) del método de preparación de la invención se selecciona preferentemente de sustratos vítreos, cerámicos, semiconductores, metálicos y mezclas de los mismos. Ejemplos de sustratos vítreos incluyen vidrio, carbono vitrificado y mezclas de los mismos. Ejemplos de sustratos cerámicos incluyen cuarzo, niobato de litio, zircona, porcelana y mezclas de los mismos. Ejemplos de sustratos semiconductores incluyen silicio, germanio, arseniuro de galio y mezclas de los mismos. Ejemplos de sustratos metálicos incluyen titanio, aluminio, tántalo, cobre, oro, plata, platino, acero inoxidable y mezclas de los mismos.

Otro aspecto de la invención proporciona una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición obtenible según el método de preparación de la invención.

En una realización particular, la resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición obtenible según el método de preparación de la invención está caracterizada por un contenido orgánico menor o igual a 20% en peso, un contenido inorgánico auxiliar al nominal menor o igual a 0,01% en peso y un índice de refracción desde aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 2,4.

El objetivo de la presente invención se cumple además por medio de un método de escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición que comprende las etapas de:

- a) aplicar una radiación ultravioleta sobre una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición obtenida según el método de preparación de la invención;
- b) revelar la resina irradiada obtenida en la etapa (a); y
- c) secar el material obtenido en la etapa (b).

5

La figura 1 muestra un esquema completo de las etapas del método de escritura directa de estructuras de la invención a partir de la preparación de la resina negativa fotosensible de la invención.

- 10 Una primera etapa del método de escritura directa de la invención (etapa (a)) comprende aplicar una radiación ultravioleta sobre una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición obtenida según el método de preparación de la invención.

- 15 La radiación ultravioleta aplicada en la etapa (a) del método de escritura directa de la invención permite aportar en la superficie de la resina la energía necesaria para la desorción de las moléculas de aditivo orgánico de la resina, provocando un endurecimiento de la misma.

- 20 En una realización preferida, la radiación ultra-violeta aplicada en la etapa (a) del método de escritura directa de la invención es monocromática con un máximo desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 400 nm, más preferiblemente desde aproximadamente 200 nm hasta aproximadamente 400 nm, aún más preferiblemente aproximadamente 365 nm.

- 25 En otra realización preferida, la radiación ultravioleta aplicada en la etapa (a) del método de escritura directa de la invención es monocromática con una potencia de aproximadamente 500 mW/cm².

En otra realización preferida, la radiación ultravioleta aplicada en la etapa (a) del método de escritura directa de la invención se aplica selectivamente a través de una máscara micrométrica.

- 30 Una segunda etapa del método de escritura directa de la invención (etapa (b)) comprende revelar la resina irradiada obtenida en la etapa (a).

- 35 Durante la etapa de revelado, la resina irradiada se sumerge en un disolvente, de tal manera que las regiones de la resina expuestas a la radiación ultravioleta permanecen adheridas al sustrato mientras que las regiones de la resina no expuestas se disuelven en el disolvente de revelado.

Como resina, éste es un comportamiento negativo, pero al ser una resina del material final objetivo, el proceso integral es un proceso positivo (la zona irradiada es la que define el dibujo final del óxido).

5 Ejemplos de disolventes de revelado son los conocidos por el experto en la materia como convencionales en el campo de la técnica, que incluyen acetona, etanol, metanol, isopropanol y mezclas de los mismos.

Una tercera etapa del método de escritura directa de la invención (etapa (c)) comprende secar el
10 material obtenido en la etapa (b).

En una realización particular, el secado de la etapa (c) del método de escritura directa de la invención se realiza mediante flujo de nitrógeno.

15 Los autores de la presente invención han observado que mediante posterior tratamiento térmico del material secado en la etapa (c) del método de escritura directa de estructuras de la invención se puede inducir una transformación estructural dando lugar a un material policristalino (por ejemplo, estructura anatasa en el caso de óxido de titanio).

20 Por tanto, en una realización particular, el método de escritura directa de la invención incluye adicionalmente una etapa (d) que comprende recocer el material secado en la etapa (c).

En una realización preferida, el recocido de la etapa (d) del método de escritura directa de la invención se realiza a una temperatura mayor o igual a 500°C.

25 Los autores de la presente invención han observado que mediante posterior tratamiento físico del material recocido obtenido en la etapa (d) del método de escritura directa de estructuras de la invención se puede reducir aún más el contenido orgánico de la estructura obtenida.

30 Por tanto, en otra realización particular, el método de escritura directa de la invención comprende además una etapa (e) que comprende efectuar un tratamiento de plasma de radiofrecuencia o micro-ondas, o un tratamiento de bombardeo iónico o electrónico sobre el material obtenido en la etapa (d).

35 Otro aspecto de la invención proporciona una estructura de óxidos de metales de transición obtenible según el método de escritura directa de la invención.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de la resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición de la invención para la escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición.

5

Los autores de la presente invención han observado que las estructuras de óxidos de metales de transición de la invención aplicadas a procesos de reconocimiento anticuerpo/antígeno, retienen trazas del reconocimiento FLAG/anti-FLAG sobre su superficie tras un lavado con agua. Esto supone una importante contribución de la estructura obtenida como complemento antiadherente en sistemas biosensores, con una aproximación novedosa con respecto a patentes precedentes en este entorno (por ejemplo, US 2012/0115748 A1).

10

Por otra parte, los autores de la presente invención han observado que respuestas de adhesión de células mesenquimáticas humanas se ven afectadas por la presencia de las estructuras de óxidos de metales de transición de la invención. Estos resultados muestran a nivel celular un potencial de la invención para el crecimiento de guías y trampas celulares útiles en sistemas de análisis/estimulación unicelular.

15

Por ello, otro aspecto de la invención se refiere al uso de la estructura de óxidos de metales de transición de la invención como componente en sistemas que comprenden la interacción de una señal eléctrica, electrónica u óptica con gases, moléculas o células.

20

Además, otro aspecto de la invención se refiere al uso de la estructura de óxidos de metales de transición de la invención en la fabricación de guías y trampas celulares.

25

Otro aspecto adicional de la invención proporciona un biosensor que comprende la estructura de óxidos de metales de transición de la invención como componente antiadherente.

Un aspecto final de la invención proporciona un sistema de análisis y/o estimulación celular que comprende la estructura de óxidos de metales de transición de la invención.

30

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora por medio de ejemplos que sirven para ilustrar la construcción y la prueba de realizaciones ilustrativas. Sin embargo, se entenderá que la presente invención no se limita en modo alguno a los ejemplos expuestos a continuación.

5 Ejemplo 1. Preparación de una resina negativa fotosensible de óxido de titanio

Se preparó una disolución de 12%vol de tetraisopropilo ortotitanato (TIPT), 2,5%vol de ácido poliacrílico de peso molecular medio de 150 gr/mol y 0,25%vol de peróxido de hidrógeno en etanol en un volumen total de 50 cm³. La disolución obtenida se conservó a una temperatura de 12°C hasta que se llevó a cabo su dispersión sobre un substrato de silicio mediante recubrimiento por rotación ("spin coating") a 3000 rpm, en atmósfera inerte de N₂ y a una temperatura de 18°C. Como consecuencia del proceso de "spin coating", el disolvente etanol se evaporó y se obtuvo una resina (xerogel) en forma de lámina delgada de óxido de titanio sobre silicio.

La figura 2 muestra las transformaciones físico-químicas sufridas por el precursor TIPT donde: a) es el resultado de la hidrólisis en presencia de H₂O₂, y b) es la modificación de la dispersión coloidal obtenida en (a) mediante ácido poliacrílico de bajo peso molecular.

Ejemplo 2. Escritura directa de estructuras de óxido de titanio

La resina obtenida en el ejemplo 1 como recubrimiento fotosensible sobre silicio se sometió durante 60 s a una radiación ultravioleta (UV) monocromática de 500 mW/cm² con máximo de emisión a 365 nm mediante una lámpara led y a través de una máscara micrométrica.

La resina reaccionó a la radiación UV de forma que la porción expuesta de la resina se endureció mediante la radiación. El área no afectada por la radiación se retiró posteriormente por revelado mediante inmersión en acetona y posterior secado con flujo de nitrógeno.

La figura 3 muestra diversos resultados de estructuras microlitografiadas utilizando máscaras con cuadrados de 50 µm.

Posteriormente, mediante recocido térmico a 500°C se indujo una transición cristalina del óxido de titanio dando lugar a una estructura policristalina de TiO₂ con fase anatasa en forma de recubrimiento sobre silicio como se deriva del diagrama de difracción de rayos X de la figura 4 mejorando su índice de refracción.

Ejemplo 3. Caracterización de las estructuras de óxido de titanio obtenidas en el ejemplo 1 mediante elipsometría y adsorción comparativa de proteínas por fluorescencia. Aplicación como componente antiadherente.

Se confirmó la aplicabilidad para el desarrollo de plataformas biosensoras con resolución micrométrica de imagen mediante la caracterización de las propiedades ópticas (elipsometría) y de superficie (adsorción comparativa de proteínas por fluorescencia) de las estructuras obtenidas en el ejemplo 2.

La demostración se realizó incorporando dichas estructuras a una superficie de oro de un espesor de 50 nm depositada sobre un prisma de vidrio para inducir una excitación plasmónica (resonancia plasmónica de superficie, RPS). La imagen microscópica obtenida permitió ver el efecto del crecimiento de las regiones microestructuradas con un fondo de TiO_2 utilizando la resina obtenida en el ejemplo 1 (figura 5, izq). El registro tras normalización de la intensidad de la RPS (Figura 5, dcha) permitió identificar que los cuadrados no recubiertos por TiO_2 (algunos numerados en la figura 5, izq) presentaban una mayor capacidad de adsorción de proteínas con respecto al fondo de TiO_2 (seleccionado con puntos en la esquina inferior derecha de la figura 5, izq).

Alternativamente la resina obtenida en el ejemplo 1 se aplicó a cavidades plasmónicas de oro en vez de a la lámina continua sobre el prisma de vidrio. Posteriormente, se analizó la adsorción localizada mediante la aplicación de un protocolo con FLAG/anti-FLAG a una superficie con cavidades plasmónicas de oro. La evolución del proceso de adsorción se muestra en la figura 6. Puede observarse como el proceso de reconocimiento anticuerpo/antígeno tiene lugar en cavidades circulares diseñadas en un fondo de TiO_2 desde su inicio, pasando por la inyección, hasta la saturación en un pico de máximo contraste. Tras un lavado se observó que el proceso no es totalmente reversible y quedan trazas del reconocimiento FLAG/anti-FLAG sobre la superficie de cavidades plasmónicas.

Ejemplo 4. Aplicación a un sistema celular de las estructuras de óxido de titanio obtenidas en el ejemplo 2 con microestructuras de TiO_2 de distintas formas

Se crecieron microestructuras de TiO_2 de manera similar a como se describe en el ejemplo 2 usando diferentes máscaras micrométricas para obtener distintas formas. Se pudo comprobar que la respuesta de adhesión de células mesenquimáticas humanas se ve afectada por la presencia de dichas microestructuras (figura 7). Las células tienden a formar curvas en su adhesión que coinciden con las microestructuras de TiO_2 .

REIVINDICACIONES

1. Resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición que comprende un contenido orgánico menor o igual a 20% en peso respecto al peso total de la resina, un contenido inorgánico auxiliar al nominal menor o igual a 0,01% en peso respecto al peso total de la resina y que presenta un índice de refracción desde aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 2,4.
2. Resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición según la reivindicación 1, en la que el metal de transición es titanio, zinc, tungsteno, hierro, vanadio, niobio, tántalo, molibdeno, zirconio o mezclas de los mismos.
3. Método de preparación de una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 que comprende las etapas de:
 - a) preparar una disolución que comprende:
 - un precursor de óxido de metal de transición,
 - peróxido de hidrógeno,
 - un aditivo orgánico que comprende un grupo carboxilo y que presenta un peso molecular menor o igual a 500 g/mol, y
 - un disolvente; y
 - b) dispersar la disolución obtenida en la etapa (a) sobre un sustrato.
4. Método de preparación de una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición según la reivindicación 3, donde el precursor de óxido de metales de transición de la etapa (a) se selecciona de aquellos precursores en los que el metal de transición presenta una carga parcial de entre aproximadamente +0,40 hasta aproximadamente +0,70.
5. Método de preparación de una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición según cualquiera de las reivindicaciones 3-4, donde el precursor de óxido de metales de transición de la etapa (a) se selecciona entre un alcóxido, un oxoalcóxido y un metal de transición halogenado.
6. Método de preparación de una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición según cualquiera de las reivindicaciones 3-5, donde el aditivo orgánico presenta un peso molecular menor o igual a 150 g/mol.

7. Método de preparación de una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición según cualquiera de las reivindicaciones 3-6, donde el disolvente de la etapa (a) se selecciona de al menos un alcohol que comprende entre 1 y 10 átomos de carbono.
- 5 8. Método de preparación de una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición según cualquiera de las reivindicaciones 3-7, donde la dispersión de la disolución de la etapa (b) se lleva a cabo mediante recubrimiento por rotación, recubrimiento por inmersión o recubrimiento como aerosol.
- 10 9. Método de preparación de una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición según cualquiera de las reivindicaciones 3-8, donde el sustrato de la etapa (b) se selecciona de sustratos vítreos, cerámicos, semiconductores, metálicos y mezclas de los mismos.
- 15 10. Resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición obtenible según el método de cualquiera de las reivindicaciones 3-9.
11. Método de escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición que comprende las etapas de:
 - a) aplicar una radiación ultravioleta sobre una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición obtenida según el método de preparación de cualquiera de las reivindicaciones 3-9;
 - 20 b) revelar la resina irradiada obtenida en la etapa (a); y
 - c) secar el material obtenido en la etapa (b).
- 25 12. Método de escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición según la reivindicación 11, donde la radiación ultravioleta aplicada en la etapa (a) es radiación ultravioleta monocromática con un máximo desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 400 nm.
13. Método de escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, que incluye adicionalmente la etapa (d) que comprende recocer el material secado en la etapa (c).
- 30 14. Método de escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición según la reivindicación 13, donde el recocido de la etapa (d) se realiza a una temperatura mayor o igual a 500°C.
- 35

15. Método de escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición según cualquiera de las reivindicación 14, que incluye adicionalmente la etapa (e) que comprende efectuar un tratamiento de plasma de radiofrecuencia o micro-ondas, o un tratamiento de bombardeo iónico o electrónico sobre el material obtenido en la etapa (d).
16. Estructura de óxidos de metales de transición obtenible según el método de cualquiera de las reivindicaciones 11-15.
17. Uso de la resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 10 para escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición.
18. Uso de la estructura de óxidos de metales de transición según la reivindicación 16 como componente en sistemas que comprenden la interacción de una señal eléctrica, electrónica u óptica con gases, moléculas o células.
19. Uso de la estructura de óxidos de metales de transición según la reivindicación 16 en la fabricación de guías y trampas celulares.
20. Biosensor que comprende la estructura de óxidos de metales de transición según la reivindicación 16 como componente antiadherente.
21. Sistema de análisis y/o estimulación celular que comprende la estructura de óxidos de metales de transición según la reivindicación 16.

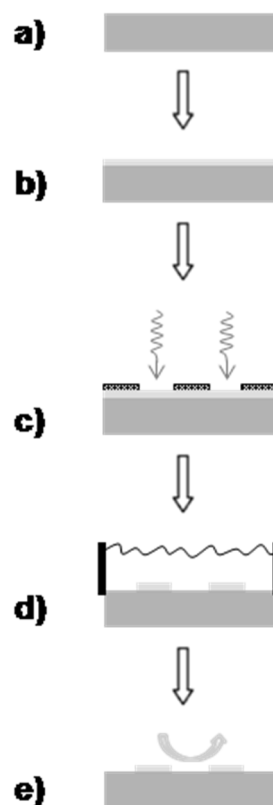


Figura 1

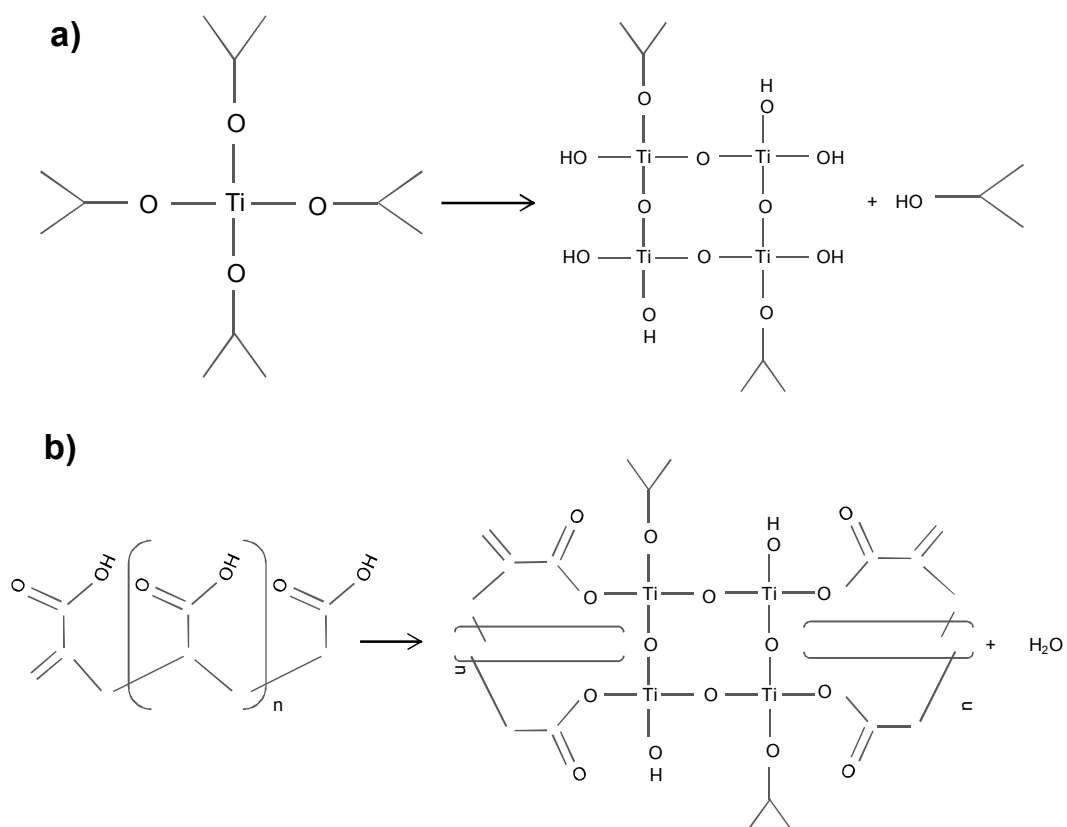


Figura 2

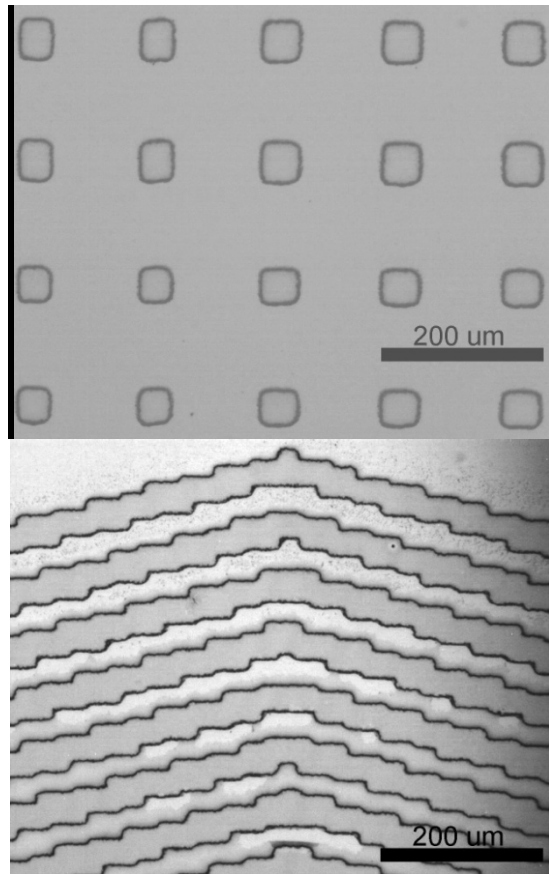


Figura 3

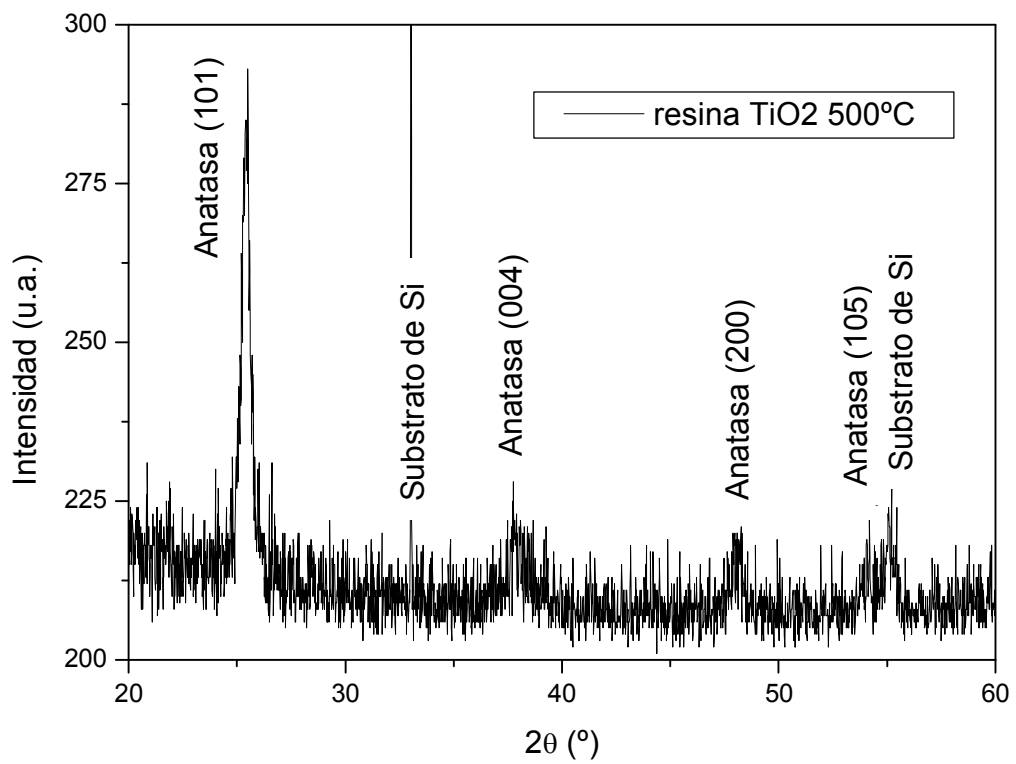


Figura 4

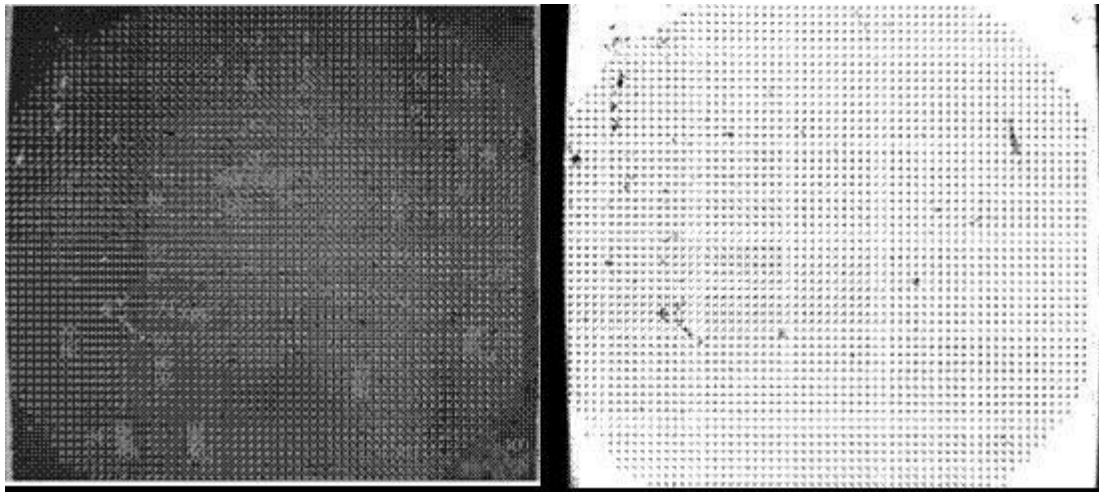


Figura 5

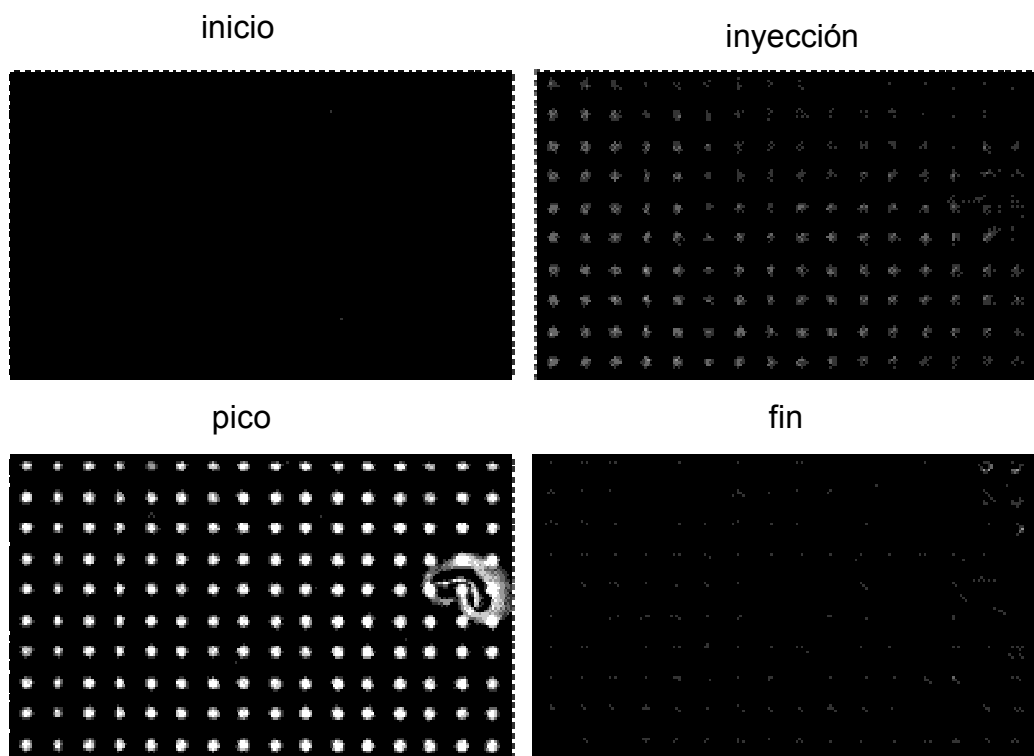


Figura 6

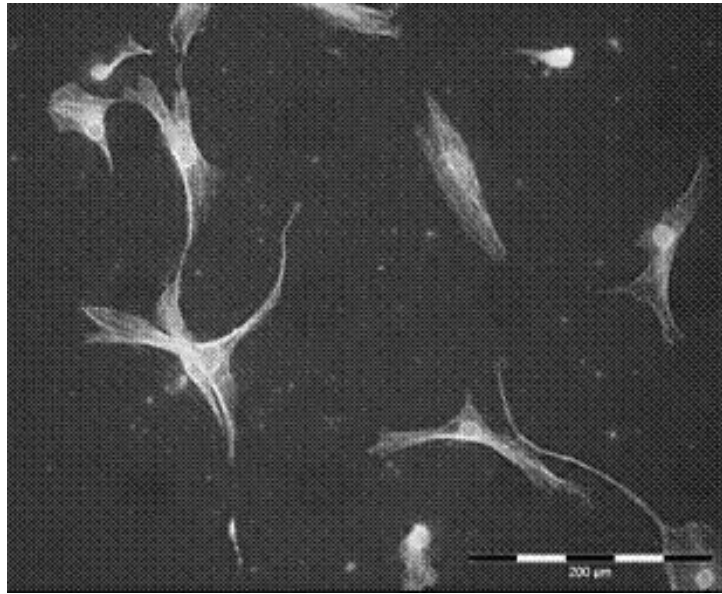


Figura 7



- ②① N.º solicitud: 201431728
②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.11.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	L-H. LEE et al., "High-refractive-index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania materials", Chem. Mater., 2001, vol. 13, páginas 1137-1142.	1-10
A	G. SURI et al., "Novel nanocomposite optical plastics: Dispersion of titanium in polyacrylates", Journal of Nanotechnology, 2010, artículo ID 531284, 5 páginas.	1-21
A	US 20120257283 A1 (Y. MARUYAMA et al.) 11.10.2012, párrafos [0017]-[0035],[0358]-[0365],[0367]-[0369],[0374],[0389]-[0396]; tabla 3; reivindicaciones 1,2,5-9.	1-21
A	W. TAO et al., "Structure and thermal properties of titanium dioxide-polyacrylate nanocomposites", Polymer Bulletin, 2006, vol. 56, nº 4, páginas 413-426.	1-21
A	KR 20090103808 A (ARISAWA MFG) 01.10.2009, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 16.03.2016]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 201013, N° de acceso: 2009-P87651.	1-21
A	CN 102604135 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 25.07.2012, (resumen), Chemical Abstracts [en línea] [recuperado el 16.03.2016]. Recuperado de: STN International, Columbus, Ohio (EE.UU.), N° de acceso: 2012:1099652.	1-21

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.03.2016

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L33/08 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C07F7/28 (2006.01)

C09C1/36 (2006.01)

G02B1/12 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/16 (2006.01)

G03F7/029 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H05K, C08L, C08K, C07F, C09C, G02B, G03F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, BISIS, MEDLINE, REGISTRY, CAPLUS, GOOGLE SCHOLAR

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.03.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 11-21	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 11-21	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	L-H. LEE et al., Chem. Mater., 2001, vol. 13, pp. 1137-1142	2001
D02	G. SURJ et al., J. Nanotech., 2010, artículo ID 531284, 5 pp.	2010
D03	US 20120257283 A1 (Y. MARUYAMA et al.)	11.10.2012
D04	W. TAO et al., Polymer Bulletin, 2006, vol. 56, nº 4, pp. 413-426	2006
D05	KR 20090103808 A (ARISAWA MFG)	01.10.2009
D06	CN 102604135 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY)	25.07.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una resina negativa fotosensible de óxidos de metales de transición que comprende un contenido orgánico menor o igual al 20% en peso respecto al peso total de la resina, un contenido inorgánico auxiliar al nominal menor o igual al 0,01% en peso respecto al peso total de la resina y con un índice de refracción de aproximadamente 1,8 hasta 2,4 (reivindicaciones 1,2). La invención también se refiere a las estructuras de óxidos de metales de transición obtenidas mediante escritura directa sobre dicha resina (reivindicación 16), al método de preparación de la resina y la resina obtenida por dicho procedimiento (reivindicaciones 3-10), al método de escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición (reivindicaciones 11-15) y a los usos tanto de la resina como de las estructuras (reivindicaciones 17-21).

El documento D01 divulga un recubrimiento polimérico híbrido en forma de película fotosensible con un elevado índice de refracción que está constituido por óxido de titanio y monómeros acrílicos. Se obtiene mediante la polimerización de metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de 3-trimetoxisilpropilo (MSMA) en presencia de n-butoxido de titanio $\text{Ti}(\text{n-BuO})_4$ como precursor del óxido de metal de transición y peróxido de benzoilo como iniciador de la polimerización en una mezcla de THF y agua. La proporción de monómero MSMA respecto al total de monómeros acrílicos MSMA+MMA es de 25% en moles y la de peróxido es de 3,75% en moles. La disolución obtenida se deposita mediante recubrimiento por rotación (spin coating) sobre un sustrato de silicio (ver página 1138 y Parte Experimental). En función de la cantidad de óxido de titanio incorporado en la mezcla de reacción, el índice de refracción de la resina obtenida varía desde 1,49 hasta 2,10 (ver página 1139, Tabla 2). No se incluye otro contenido inorgánico diferente al óxido del metal de transición de partida, en este caso óxido de titanio.

En consecuencia, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-10 no presenta novedad ni actividad inventiva a la vista de lo divulgado en el documento D01.

El documento D02 divulga una resina fotosensible de poliácrlato que incorpora un metal de transición y que se obtiene mediante la polimerización de una mezcla de monómero hidroxialquil acrilato en presencia de un precursor de óxido de titanio en distintas proporciones. Se consigue un recubrimiento con un índice de refracción que varía desde 1,45 a 1,53 por la incorporación del metal de transición.

El documento D03 divulga una resina fotosensible con elevado índice de refracción y elevada transmitancia que está constituida por una dispersión de partículas de óxido de titanio, un copolímero injertado derivado de (met)acrilato con grupos funcionales capaces de interaccionar con las partículas de óxido de titanio, un iniciador de la polimerización de tipo oxima y un disolvente.

El documento D04 divulga un recubrimiento híbrido fotosensible curable por radiación UV que está formado por una resina acrílica que incorpora dióxido de titanio. Se obtiene mediante la hidrólisis controlada de tetrabutoxido de titanio en presencia de los surfactantes Span85/Tween80 en agua a temperatura ambiente, seguido de fotopolimerización in situ de monómeros acrílicos (ácido acrílico, butil acrilato y trimetilolpropil triacrilato) en presencia de un iniciador de polimerización. La disolución obtenida se deposita sobre un sustrato vítreo y se obtienen recubrimientos híbridos transparentes con un índice de refracción entre 1,46 y 1,52.

El documento D05 divulga una resina fotosensible con elevado índice de refracción constituida por un monómero fotosensible con un grupo funcional polimerizable (un grupo epoxi, oxetano o vinilo), un óxido de metal de transición (Zn, Sn, Sb, Ti, Ce, Zn) y un iniciador de polimerización.

El documento D06 se refiere a la preparación de un recubrimiento fotosensible con buena transparencia y elevado índice de refracción a base de polimetil metacrilato, comonómeros conteniendo grupos silano, un precursor de óxido de titanio y peróxido de benzoilo como iniciador de polimerización en una mezcla etanol, ácido clorhídrico y otro disolvente. La disolución obtenida se deposita mediante recubrimiento por rotación sobre un sustrato de silicio.

Ninguno de los documentos D01-D06, tomado solo o en combinación con otro, revela ni contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia la invención recogida en las reivindicaciones 11-16, que se refieren al método de escritura directa de estructuras de óxidos de metales de transición mediante aplicación de una radiación UV sobre una resina fotosensible como la definida en la invención y las estructuras así obtenidas; así como a las reivindicaciones 17-19, que se refieren al uso de la resina de la invención para escritura directa de estructuras, o al uso de las estructuras como componentes en sistemas de interacción de una señal eléctrica, electrónica u óptica o para la fabricación de guías y trampas celulares. Tampoco los documentos D01-D06 revelan ni contienen sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia la invención recogida en las reivindicaciones 20-21 que se refieren a un biosensor o a un sistema de análisis y/o estimulación celular que comprenda las estructuras de óxidos de metales de transición de la invención.

En consecuencia, se considera que la invención definida en las reivindicaciones 11-21 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.