

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 586**

21 Número de solicitud: 201630556

51 Int. Cl.:

H01L 51/46 (2006.01)

B23K 26/066 (2014.01)

G01Q 40/02 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.04.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.11.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070266

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**REBOLLAR GONZÁLEZ, Esther;
RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ, Álvaro;
EZQUERRA SANZ, Tiberio y
GARCÍA GUTIÉRREZ, Mari Cruz**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

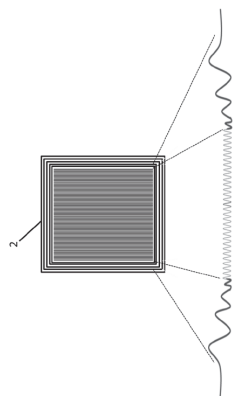
54 Título: **MATERIAL SEMICONDUCTOR MICRO- Y NANO- ESTRUCTURADO, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USO COMO PATRÓN DE CALIBRACIÓN**

57 Resumen:

Material semiconductor micro- y nano- estructurado, procedimiento de obtención y uso como patrón de calibración.

La presente invención se refiere a un material semiconductor micro- y nano- estructurado que sirve como patrón de calibración, particularmente como patrón de calibración espacial y conductor en medidas con microscopios de fuerza atómica conductivo. Además la presente invención se refiere al procedimiento de fabricación de dicho material mediante la técnica de estructuración superficial periódica inducida por láser y el uso de una máscara. Por tanto, la presente invención se podría encuadrar en el sector de las técnicas de análisis y caracterización de muestras.

FIG. 1b



Material semiconductor micro- y nano- estructurado, procedimiento de obtención y uso como patrón de calibración

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un material semiconductor micro- y nano-estructurado que sirve como patrón de calibración, particularmente como patrón de calibración espacial y conductor en medidas con microscopios de fuerza atómica conductivo. Además, la presente invención se refiere al procedimiento de fabricación de dicho material mediante la técnica de estructuración superficial periódica inducida por láser y el uso de una máscara. Por tanto, la presente invención se podría encuadrar en el sector de las técnicas de análisis y caracterización de muestras.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM del inglés “*Atomic Force Microscopy*”) se ha convertido en los últimos años en una herramienta muy potente a la hora de visualizar la materia a la escala nanométrica e incluso sub-nanométrica [Schönherr H, Vancso G. “*Scanning force microscopy of polymers*”. Heidelberg: Springer; 2010]. Más recientemente la tecnología AFM ha ido más allá de la simple visualización [“*Assessment and Formation Mechanism of Laser-Induced Periodic Surface Structures on Polymer Spin-Coated Films in Real and Reciprocal Space*” Rebollar E, Pérez S, Hernández JJ, Martín-Fabiani I, Rueda DR, Ezquerro TA, Castillejo M, Langmuir, 27(9), 5596–5606 (2011)] y ha evolucionado para convertirse en una verdadera disciplina que utiliza la física y química de las palancas (“cantilevers”) del AFM para la evaluación a escala nanoscópica de una gran cantidad de magnitudes físicas de entre las que cabe destacar las propiedades mecánicas (Módulo elástico, deformación, adherencia) [“*Quantitative Mapping of Mechanical Properties in Polylactic Acid/Natural Rubber/Organoclay Bionanocomposites as Revealed by Nanoindentation with Atomic Force Microscopy*” D.E. Martínez-Tong, A.S. Najar, M. Soccio, A. Nogales, N. Bitinis, M.A. López-Manchado, T.A. Ezquerro, Composites Science and Technology 104 (2014) 34], las propiedades piezoeléctricas [“*Improving information density in ferroelectric polymer films by using nanoimprinted gratings*” Martínez-Tong DE, Soccio M, García-Gutiérrez MC, Nogales A, Rueda DR, Alayo N, Pérez-Murano F, Ezquerro TA, Applied Physics Letters 102(19), 191601 (2013)], la conductividad eléctrica [“*Elucidating the nanoscale origins of organic electronic*”

20

25

30

35

function by conductive atomic force Microscopy” J.M. Mativetsky, Y.L. Loob, P. Samoríc, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 3118] y las propiedades térmicas [*“Diameter-dependent melting behaviour in electrospun polymer fibres”*, W. Wang, A. H. Barber, Nanotechnology 21 (2010) 225701] entre otras.

5

Uno de los problemas que se presenta habitualmente al usar la técnica AFM es la del calibrado. Si bien, para la calibración espacial, existen distintos tipos de muestras patrón, que son suministrados generalmente por los fabricantes de equipos AFM, no ocurre lo mismo para la calibración de las otras modalidades de medida a las que se puede acceder con el AFM. En particular cuando se emplea el AFM para la medida de corrientes eléctricas, se denomina el microscopio de fuerza atómica conductivo (c-AFM) es bastante frecuente que no se disponga de muestras patrón que permitan saber si el sistema está funcionando perfectamente.

15 Por tanto, es necesario desarrollar nuevos patrones de calibración para las distintas modalidades de medidas que se pueden realizar mediante AFM.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

20 La presente invención se refiere a una lámina de un material semiconductor depositada sobre un sustrato conductor que comprende una superficie micro- y nano-estructurada característica donde las estructuras micrométricas sirven para llevar a cabo el calibrado espacial grueso del escala micrométrica en medidas con microscopios de fuerza atómica y donde las estructuras nanométricas sirven para
25 llevar a cabo el calibrado espacial fino del escala nanométrica.

Dicha lámina de un material semiconductor micro- y nano- estructurada está además caracterizada por tener estructuras micrométricas y nanométricas bien definidas que presentan conductividad eléctrica, por lo que dicha lámina puede utilizarse también
30 como patrón de calibración conductor en medidas con microscopios de fuerza atómica conductivo.

La presente invención, es, por tanto, una lámina de un material semiconductor con una superficie micro- y nano- estructurada que sirve como patrón de calibración
35 espacial y conductor en medidas de microscopios de fuerza atómica, particularmente en microscopios de fuerza atómica conductivo.

La presente invención además se refiere al procedimiento de fabricación de dicha lámina de un material semiconductor. El procedimiento se basa en la estructuración de la superficie de un material semiconductor determinado mediante la técnica de estructuración superficial periódica inducida por láser, del inglés "*laser induced periodic surface structuring*" LIPSS, y el uso de una máscara.

La técnica LIPSS consiste en la irradiación repetitiva de un material con un haz láser linealmente polarizado de manera que da lugar a la formación de estructuras periódicas lineales en la superficie del material, paralelas a la polarización del láser y con tamaños del orden de la longitud de onda de irradiación. Esta técnica permite el nanoestructurado de materiales con un montaje experimental sencillo pudiendo modificarse áreas de un tamaño de hasta centímetros cuadrados en una escala temporal corta (de minutos) y mediante el empleo de densidades de energía bajas (por debajo de unas pocas decenas de mJ/cm^2) produciéndose la modificación superficial sin ablación o eyección de material. Una limitación de la técnica sin embargo es que requiere el uso de un material que absorba a la longitud de onda de irradiación y que dicho material tenga poca rugosidad en la escala nanométrica para que el mecanismo de interferencia y retroalimentación responsable de la formación de las LIPSS sea efectivo. Este mecanismo de retroalimentación está relacionado con el empleo de cientos o miles de pulsos láser dependiendo del material, de manera que se produzcan ciclos de calentamiento y enfriamiento del material que dan lugar al reordenamiento del mismo. Ejemplos de estos materiales son polímeros, metales, dieléctricos, semiconductores, etc...

La presente invención se refiere a la micro- y nano- estructuración simultánea de la superficie de un material semiconductor mediante irradiación a través de una máscara de un determinado tamaño y forma, utilizando las condiciones de irradiación que conducen a la formación de estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (estructuras LIPSS), es decir, mediante el empleo de densidades de energía bajas de los pulsos láser, por debajo de unas pocas decenas de mJ/cm^2 .

La máscara situada a una determinada distancia de la superficie del material semiconductor produce varias zonas distintivas en el material semiconductor. Por un lado, la forma y el tamaño de la máscara definen la forma y el tamaño de una celda. Por otro, induce la formación de un patrón de difracción de Fresnel en el interior de dicha celda con máximos y mínimos de intensidad y separación determinada, de

manera que las variaciones locales de la intensidad láser producidas por dicho efecto dan lugar al microestructurado del material semiconductor.

La difracción de Fresnel es un efecto de campo cercano producido cuando la fuente
5 de ondas incidente o el punto de observación desde el cual se las observa, o ambas, están a una distancia finita de la apertura o del obstáculo que produce la difracción, en este caso la máscara. En particular, para una onda electromagnética atravesando una pantalla, se tiene difracción de Fresnel cuando el cociente $a^2/L\lambda$ es mayor que la unidad, siendo a el tamaño de la apertura, L la distancia de la apertura a la pantalla y
10 λ la longitud de onda electromagnética. En la presente invención, la pantalla es la superficie del material semiconductor. Debido al fenómeno de difracción se obtienen unos máximos y unos mínimos de intensidad (patrón de difracción) por lo que la energía local que alcanza la pantalla no es igual en todos los puntos. Los máximos y mínimos de intensidad (patrón de difracción) pueden calcularse a partir de la
15 geometría de la apertura, la distancia de la apertura a la pantalla y la longitud de onda electromagnética.

En la presente invención, la máscara utilizada en el procedimiento de fabricación es de tamaño micrométrico, por lo que, tanto el tamaño de la celda que se produce en la
20 superficie de un material semiconductor como el patrón de difracción de Fresnel que se produce en el interior de dicha celda son del orden micrométrico.

La forma de la máscara de la presente invención es variable, desde un polígono hasta un círculo, obteniéndose distintos patrones de difracción sobre la superficie de los
25 materiales semiconductores. En la referencia "*Fresnel diffraction and fractal patterns from polygonal apertures*" J. G. Huang, J. M. Christian, and G. S. McDonald J. Opt. Soc. Am. A, Vol. 23, No. 11 se pueden observar los distintos patrones de Fresnel que se pueden obtener en función de la apertura poligonal o máscara poligonal que se utilice.

30 La lámina de un material semiconductor micro- y nano- estructurada de la presente invención está además caracterizada por tener estructuras micrométricas y nanométricas bien definidas que presentan conductividad eléctrica; se trata de los valles o mínimos de intensidad que presentan conductividad eléctrica y por tanto
35 pueden utilizarse como patrón de calibración conductor en medidas con microscopios de c-AFM, tanto para la calibración gruesa como para la calibración fina.

Por último, la presente invención se refiere al uso del material de la invención como patrón de calibración en medidas de AFM y c-AFM.

- Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material (a partir de aquí “el material de la invención”) caracterizado por que es un material semiconductor con una rugosidad de entre 0,1 nm y 10 nm capaz de absorber luz de entre 30 nm y 1100 nm, y por que comprende una superficie con al menos una celda, donde dicha celda comprende una magnitud representativa de tamaño micrométrico, y, en el interior de dicha celda, se localiza una primera zona y una segunda zona,
- donde dicha segunda zona está inscrita en la primera zona,
 - donde dicha primera zona tiene un periodo de oscilación decreciente, una amplitud decreciente y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación del orden micrométrico, de entre 0,5 μm y 5 μm ,
 - donde la segunda zona tiene un periodo de oscilación constante y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación del orden nanométrico, de entre 20 nm y 1000 nm,
 - y donde los valles del periodo de oscilación de dicha primera zona y de dicha segunda zona presentan conductividad eléctrica de entre 2 pA y 1 μA cuando se aplica una diferencia de potencial -10 V y 10 V.

El material de la invención es un material semiconductor que presenta poca rugosidad, de entre 0,1 nm y 10 nm para que el mecanismo de interferencia y retroalimentación responsable de la formación de las LIPSS sea efectivo. Se selecciona de entre un polímero, un fullereno, un derivado de fullereno o una combinación de los mismos.

En la presente invención se entiende por “derivado de fullereno” como aquel compuesto que conserva las excepcionales propiedades físicas y químicas de los fullerenos precursores.

En una realización preferida, el material de la invención es poli(3-hexiltiofeno), también conocido como P3HT.

En otra realización preferida, el material de la invención es fenil-C71-ácido butírico metil ester, también conocido como PC71BM.

El material de la invención es además capaz de absorber la luz de cualquier longitud de onda de entre 30 nm y 1100 nm procedente de una fuente láser, por lo que se puede usar cualquier fuente láser que opere en el rango de dichas longitudes de onda correspondientes al comienzo de los Rayos X y cuyo límite es el IR cercano.

5

Preferiblemente, el material de la invención es un material semiconductor capaz de absorber las longitudes de onda a las que opera un láser de Nd:YAG: 1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm y 213 nm.

10 En el interior de la celda del material de la presente invención se pueden distinguir una primera zona y una segunda zona,

- o donde dicha segunda zona está inscrita en la primera zona,
- o donde dicha primera zona tiene un periodo de oscilación decreciente, una amplitud decreciente y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación del orden micrométrico, de entre 0,5 μm y 5 μm ,
- 15 o donde la segunda zona tiene un periodo de oscilación constante y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación es del orden nanométrico, de entre 20 nm y 1000 nm,
- o y donde los valles del periodo de oscilación de dicha primera zona y de
- 20 dicha segunda zona presentan conductividad eléctrica de entre 2 pA y 1 μA cuando se aplica una diferencia de potencial -10 V y 10 V.

La primera zona se corresponde con un patrón de difracción de Fresnel caracterizado por tener un periodo de oscilación decreciente, una amplitud decreciente y una

25 distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación del orden nanométrico, por ejemplo, los dos puntos equivalentes son valle-valle o cresta-cresta.

El patrón de difracción de Fresnel que se puede distinguir en la superficie del material semiconductor se produce por el uso de una máscara. Puesto que la máscara

30 utilizada en el procedimiento de fabricación es de tamaño micrométrico, tanto el tamaño de la celda que se produce en la superficie del material semiconductor como el patrón de difracción de Fresnel que se produce en el interior de dicha celda son del orden micrométrico. La magnitud representativa de dicha celda se corresponde con una dimensión representativa de la máscara, por ejemplo, con un lado de un polígono

35 o el diámetro de un círculo. Esta magnitud representativa de la celda es el origen de la difracción de Fresnel.

La segunda zona se corresponde con el patrón LIPSS. Dicha segunda zona está inscrita en la primera zona.

5 En una realización preferida, el material de la invención es capaz de absorber luz de 266 nm y donde la segunda zona de la celda tiene un periodo de oscilación constante y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación de 190 nm y 210 nm.

10 En otra realización preferida, el material de la invención el material semiconductor es capaz de absorber luz de 532 nm y donde la segunda zona tiene un periodo de oscilación constante y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación de 410 nm y 470 nm.

15 En otra realización preferida, el material semiconductor es capaz de absorber luz de 213 nm y donde la segunda zona de la celda tiene un periodo de oscilación constante y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación de 150 nm y 190 nm.

20 Además, el material de la invención está caracterizado por que comprende una superficie con al menos una celda. El tamaño de la superficie del material de la invención debe ser tal que se pueda colocar en la zona de visualización de una muestra por microscopia de fuerza atómica, particularmente por microscopia de fuerza atómica conductiva, por tanto, un tamaño de alrededor de 1 cm².

25 La celda mencionada con anterioridad comprende una magnitud representativa de tamaño micrométrico.

30 Por "magnitud representativa" se entiende, en la presente invención, aquella dimensión de tamaño micrométrico que sirve para llevar a cabo la calibración gruesa espacial en microscopios de fuerza atómica, es decir, la calibración micrométrica. Dicha magnitud representativa se corresponde con la magnitud representativa según la forma y el tamaño de la máscara utilizada durante el procedimiento de obtención del material. La forma de la máscara varía desde cualquier polígono hasta incluso un círculo; en el primer caso un lado del polígono caracterizaría la magnitud significativa de la celda y, en el segundo caso, sería el diámetro del círculo la magnitud
35 representativa.

En una realización preferida, la celda es un círculo y la magnitud representativa es el diámetro de dicho círculo que varía de entre 50 μm y 500 μm .

5 En otra realización preferida, la celda comprende una primera magnitud representativa y una segunda magnitud representativa, donde la primera magnitud representativa y la segunda magnitud son ortogonales entre sí, y donde la primera magnitud representativa y la segunda magnitud representativa son de tamaño micrométrico.

10 Más preferiblemente, la celda es un cuadrado y los lados o la primera y la segunda magnitud representativa de dicho cuadrado miden entre 50 μm y 500 μm .

Más preferiblemente, donde la celda es un rectángulo y un primer lado o primera magnitud representativa mide entre 40 μm y 100 μm y el segundo lado o segunda magnitud representativa mide entre 100 μm y 500 μm .

15 En el interior de la celda del material de la presente invención se pueden distinguir una primera zona con un periodo de oscilación decreciente (zona de difracción de Fresnel) y una segunda zona con un periodo de oscilación constante y donde los valles del periodo de oscilación de dicha primera zona y de dicha segunda zona presentan
20 conductividad eléctrica.

Las medidas de la corriente eléctrica en un microscopio de fuerza atómica conductivo (c-AFM) se llevan a cabo aplicando una diferencia de potencial entre el sustrato y la punta, normalmente una diferencia de potencial de entre -10 V y 10 V.

25 En el material de la presente invención, los valles de la primera zona y de la segunda zona presentan conductividad eléctrica de entre 2 pA y 1 μA cuando se aplica una diferencia de potencial -10 V y 10 V, cantidad suficiente para que el material de la presente invención pueda ser utilizado como patrón de calibración espacial y
30 conductor de un microscopio de fuerza atómica conductivo c-AFM.

Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de fabricación del material de la invención (a partir de aquí el procedimiento de la invención) que comprende las siguientes etapas:

35 a) preparar una lámina de un material semiconductor con una rugosidad de entre 0,1 nm y 10 nm y de espesor de entre 100 nm y 200 nm, capaz de absorber luz de entre 30 nm y 1100 nm sobre un sustrato conductor por técnicas de deposición,

- b) colocar una máscara paralelamente a la superficie de la lámina del material semiconductor obtenida en la etapa (a) a una distancia de entre 100 μm y 500 μm ,
 c) irradiar la lámina de material semiconductor cubierta con una máscara de la etapa (b) de forma perpendicular a la superficie de la lámina del material semiconductor con un láser pulsado, d) despegar la máscara de la lámina del material semiconductor micro- y nano- estructurada obtenida en la etapa (c).

La etapa a) se refiere a la preparación de una lámina de material semiconductor con poca rugosidad de entre 0,1 nm y 10 nm y un espesor de entre 100 nm y 200 nm que es capaz de absorber luz de entre 30 nm y 1100 nm sobre un sustrato conductor. Ejemplos de sustratos conductores son silicio conductor, grafito pirolítico óxido de indio y estaño también conocido como ITO, metales tales como el oro o el platino y sustratos recubiertos con una capa metálica de oro o platino.

La etapa (a) se puede llevar a cabo mediante cualquier técnica convencional de deposición de polímeros. Preferiblemente la etapa (a) se lleva a cabo mediante la técnica de deposición por centrifugación (en inglés "*spin-coating*") o mediante la técnica de deposición y evaporación.

La técnica de "*spin coating*" consiste en depositar un cierto volumen de una disolución del material en el centro del sustrato, y este se hace girar de manera que el material difunde por efecto de la fuerza centrífuga recubriendo todo el sustrato. El disolvente utilizado es volátil y se evapora durante la rotación.

La técnica de deposición y evaporación consiste en depositar un cierto volumen de una disolución de material sobre un sustrato y esperar hasta la completa evaporación del disolvente.

En la etapa (b) del procedimiento de la invención se coloca una máscara paralelamente a la superficie de la lámina de material semiconductor obtenida en la etapa (a) a una distancia de entre 100 μm y 500 μm .

En la presente invención se entiende por "máscara" como aquel material que comprende una apertura de tamaño y forma determinada a través de la cual pasa la luz procedente de un láser. La máscara de la presente invención está hecha de un material que no absorbe la longitud de onda del láser de irradiación o que no se

descompone o se deteriora a la fluencia que opera el láser de irradiación durante el procedimiento de obtención del material de la invención, es decir, que tenga un umbral de modificación y/o ablación superior a la fluencia empleada en el procedimiento de la invención para que se mantenga intacto.

5

En la presente invención se entiende por “fluencia” a la energía por unidad de superficie (J/cm^2) que se ajusta en los equipos de luz pulsada intensa o láser.

Preferiblemente, en la etapa (b) del procedimiento de la invención, la distancia entre la máscara y la superficie es de entre $100\ \mu\text{m}$ y $120\ \mu\text{m}$ cuando la máscara tiene un espesor de entre $15\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$.

La etapa (c) del procedimiento se refiere a la irradiación de la lámina de material semiconductor cubierta con una máscara de la etapa (b) de forma perpendicular a la superficie de la lámina de material semiconductor con un láser pulsado, preferiblemente los pulsos del láser son del orden de los nanosegundos, de entre $4\ \text{ns}$ y $15\ \text{ns}$, aunque dicha duración del pulso no es limitante pudiéndose utilizar láseres de femtosegundos con pulsos láser de entre $30\ \text{fs}$ y $500\ \text{fs}$

La etapa (c) del procedimiento de la invención se lleva a cabo irradiando de forma perpendicular a la superficie de la lámina de material semiconductor para que la difracción de Fresnel se traduzca efectivamente en la primera zona de la celda del material de la invención.

En una realización preferida, la etapa (c) del procedimiento de la invención se lleva a cabo con un láser pulsado, con pulsos del láser de entre $4\ \text{ns}$ y $15\ \text{ns}$, que opera a una longitud de onda de $266\ \text{nm}$ y a una fluencia de entre $12\ \text{mJcm}^{-2}$ y $15\ \text{mJcm}^{-2}$. El número de pulsos utilizado está entre 2000 y 6000.

Para esta realización preferente, se puede utilizar una máscara por ejemplo, de cobre, metal que aunque absorbe la luz de $266\ \text{nm}$ no se deteriora a las fluencias de operación durante el procedimiento de la invención, que son de entre $12\ \text{mJcm}^{-2}$ y $15\ \text{mJcm}^{-2}$.

En otra realización preferida, la etapa (c) del procedimiento de la invención se lleva a cabo con un láser pulsado, con pulsos del láser de entre $4\ \text{ns}$ y $15\ \text{ns}$, que opera a

una longitud de onda de 532 nm y una fluencia de entre 25 mJcm^{-2} y 35 mJcm^{-2} . El número de pulsos utilizado está entre 2000 y 12000.

En otra realización preferida, la etapa (c) del procedimiento de la invención se lleva a cabo con un láser pulsado, con pulsos del láser de entre 4 ns y 15 ns, que opera a una longitud de onda de 213 nm y una fluencia de entre 10 mJcm^{-2} y 15 mJcm^{-2} . El número de pulsos utilizado está entre 2000 y 6000.

La etapa (d) del procedimiento de la invención trata de despegar la máscara de la lámina de material semiconductor micro- y nano- estructurada de la presente invención manualmente o con la ayuda de pinzas.

El último aspecto de la invención se refiere al uso del material de la invención como patrón de calibración de un microscopio. Preferiblemente como patrón de calibración de un microscopio de fuerza atómica.

En otra realización preferida de la presente invención se refiere al uso del material de la invención como patrón de calibración espacial y conductor de un microscopio de fuerza atómica conductivo.

Comúnmente para llevar a cabo medidas de conductividad eléctrica con un microscopio c-AFM se fija la muestra a analizar en un disco metálico con material conductor, por ejemplo una resina epoxi conductora, pintura de plata, adhesivo de cobre, y se introduce dicho disco en la zona de visualización del microscopio. Entonces se selecciona una punta que sea conductora y adecuada para realizar las medidas en modo contacto, por ejemplo una punta común que esté recubierta con PtIr y se selecciona el modo de medida c-AFM en el equipo. Para este tipo de medidas el contacto eléctrico entre el soporte y la muestra, la muestra y la punta y la punta y el equipo, es crítico, lo que supone un error en la medida si no se pueden controlar.

El uso del material de la invención como patrón de calibración espacial y conductor del c-AFM proporciona no solo información sobre el correcto funcionamiento del equipo en modo conductor sino también información espacial. Aplicando una diferencia de potencial en el rango -10 a 10 V, se pueden tomar en tiempo real y de manera simultánea las imágenes de topografía y conductividad, observándose regiones conductoras (valles) separadas por regiones no conductoras (crestas o picos).

Las ventajas de la presente invención con respecto al material de la invención son por tanto:

- 5 - la micro-nano estructura de la presente invención se caracteriza por presentar una alternancia de regiones conductoras y aislantes lo que permite una calibración espacial y conductora simultánea
- 10 - el material de la invención es un material semiconductor, seleccionado de entre un polímero semiconductor, un fullereno, un derivado de un fullereno o una combinación de los mismos, por lo que la medida de corriente eléctrica de estos materiales de carácter orgánico se lleva a cabo a voltajes moderados, comparables con los necesarios en semiconductores inorgánicos.

15 Las ventajas de la presente invención con respecto al procedimiento de la invención son:

- 20 - en un solo paso se obtienen estructuras en dos escalas de tamaño micro- y nanométrico utilizando fluencias moderadas en el rango de decenas de mJ/cm^2 en contraposición con otras técnicas como la litografía
- no son necesarias condiciones ambientales especiales como son las existentes en salas blancas o cajas de guantes necesarias para la aplicación de técnicas litográficas.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y
30 no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

35 **FIG. 1a** Vista en planta de la superficie micro- y nano- estructurada del material de la invención.

FIG. 1b Vista en planta y vista en alzado del interior de una celda del material de la invención.

FIG. 2 Fotografía del patrón polimérico en el microscopio.

5

FIG. 3 Imagen a través de objetivo de microscopio óptico en la que se observan varias celdas con un tamaño de $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$.

FIG. 4 Imagen de topografía de AFM en la que se observan las micro- y nano-estructuras obtenidas por irradiación láser.

10

FIG. 5 Imagen de topografía de AFM en la que se observan las micro- y nano-estructuras obtenidas por irradiación láser.

FIG. 6 Imágenes de AFM de topografía y conductividad en una muestra de P3HT modificada mediante irradiación a 266 nm.

15

FIG. 7 Imágenes de AFM de topografía y conductividad en una muestra de P3HT modificada mediante irradiación a 532 nm.

20

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

25

Una película de P3HT con un espesor de 150 nm y preparada por deposición por centrifugación es irradiada con una longitud de onda de 266 nm en incidencia normal con una fluencia de $13,4\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ y 3600 pulsos a través de una rejilla con celdillas cuadradas con un tamaño de $90\ \mu\text{m}$ de lado y $18\ \mu\text{m}$ de espesor que se coloca en contacto con la muestra de polímero. Las muestras se caracterizan mediante AFM y mediante c-AFM y se observa que los valles son conductores.

30

En la FIG. 1 se muestra la vista en planta de la superficie del material de la invención. La FIG. 1a muestra la vista en planta de dicha superficie donde 1 es la superficie del material semiconductor de la invención y 2 es una Celda. En la FIG. 1b se muestra la vista en planta y la vista en alzado del interior de la celda del material de la invención

35

donde 2 indica la Celda, 3 la 1ª zona, es decir, la zona de difracción de Fresnel y 4 la 2ª zona correspondiente a la zona de estructuración LIPSS.

En la FIG. 2 se muestra una fotografía del patrón polimérico en el soporte conductor
5 siendo introducido en el microscopio.

En la FIG. 3 se observa una imagen a través de objetivo de microscopio óptico en la que se observan varias celdas con un tamaño de $90\text{ }\mu\text{m} \times 90\text{ }\mu\text{m}$ resultado de la irradiación de la lámina de material semiconductor con una longitud de onda de 532
10 nm a través de una rejilla con un tamaño de celda de $90\text{ }\mu\text{m} \times 90\text{ }\mu\text{m}$.

FIG. 4. Imagen de topografía de AFM en la que se observan las micro- y nano-estructuras obtenidas por irradiación láser con una longitud de onda de 266 nm a través de una rejilla con un tamaño de celda de $90\text{ }\mu\text{m} \times 90\text{ }\mu\text{m}$. Se observan las
15 microestructuras producidas por efecto de la difracción Fresnel en las zonas cercanas al borde de la celda

FIG. 5. Imagen de topografía de AFM, magnificación de la zona del borde de la imagen de la figura anterior. Se observan las micro- y nano- estructuras obtenidas por
20 irradiación láser. Las líneas verticales corresponden a la estructuración consecuencia de la difracción Fresnel con una oscilación decreciente de $2,5\text{ }\mu\text{m}$, $1,4\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$, y $0,9\text{ }\mu\text{m}$ según aumenta la distancia del borde de la celda. Debajo de la imagen se muestra un perfil correspondiente a la línea marcada sobre la imagen de topografía.

25 FIG. 6. Imágenes de AFM de topografía y conductividad en una muestra de P3HT modificada mediante irradiación a 266 nm en la zona central de la celda. Se observa que los valles de las estructuras nanométricas con un periodo de 190 nm presentan conductividad.

30 Adicionalmente una muestra de P3HT preparada en las mismas condiciones se irradia a 532 nm con 3600 pulsos a una fluencia de 26 mJ/cm^2 .

FIG. 7. Imágenes de AFM de topografía y conductividad en una muestra de P3HT modificada mediante irradiación a 532 nm en la zona central de la celda. Se observa
35 que los valles de las estructuras nanométricas con un periodo de 430 nm presentan conductividad.

La muestra se introduce en el microscopio y para la calibración se utiliza una punta conductora, en este caso de silicio recubierta con Ptlr. Se selecciona el modo de medidas conductoras en el microscopio. Se aplica una diferencia de potencial de -10 V y se mide el paso de corriente a través de la muestra. La lámina de material
5 semiconductor micro- y nanoestructurada presenta conductividad en los valles de las estructuras del orden de 300 pA.

REIVINDICACIONES

1. Un material caracterizado por que es un material semiconductor con una
 5 rugosidad de entre 0,1 nm y 10 nm capaz de absorber luz de entre 30 nm y 1100 nm, y por que comprende una superficie con al menos una celda, donde dicha celda comprende una magnitud representativa de tamaño micrométrico, y, en el interior de dicha celda, se localiza una primera zona y una segunda zona,
 - donde dicha segunda zona está inscrita en la primera zona,
 - 10 • donde dicha primera zona tiene un periodo de oscilación decreciente, una amplitud decreciente y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación del orden micrométrico, de entre 0,5 μm y 5 μm ,
 - donde dicha segunda zona tiene un periodo de oscilación constante y
 15 una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación del orden nanométrico, de entre 20 nm y 1000 nm,
 - y donde los valles del periodo de oscilación de dicha primera zona y de dicha segunda zona presentan conductividad eléctrica de entre 2 pA y 1 μA cuando se aplica una diferencia de potencial de entre -10 V a 10
 20 V.
2. El material según la reivindicación 1, donde el material semiconductor se selecciona de entre un polímero, un fullereno, un derivado de fullereno o una combinación de los mismos.
 25
3. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el material es PC71BM.
4. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el material
 30 semiconductor es P3HT.
5. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el material semiconductor es capaz de absorber luz de entre 150 nm y 600 nm y donde la segunda zona de la celda tiene un periodo de oscilación constante y una distancia
 35 entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación de entre 130 nm y 550 nm.

6. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el material semiconductor es capaz de absorber luz de 266 nm y donde la segunda zona de la celda tiene un periodo de oscilación constante y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación de 190 nm y 210 nm.
7. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el material semiconductor es capaz de absorber luz de 532 nm y donde la segunda zona tiene un periodo de oscilación constante y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación de 410 nm y 470 nm.
8. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el material semiconductor es capaz de absorber luz de 213 nm y donde la segunda zona de la celda tiene un periodo de oscilación constante y una distancia entre dos puntos equivalentes dentro del periodo de oscilación de 150 nm y 190 nm.
9. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la celda es un círculo y la primera magnitud representativa es el diámetro de dicho círculo que varía de entre 50 μm y 500 μm .
10. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la celda comprende una primera magnitud representativa y una segunda magnitud representativa, donde la primera magnitud representativa y la segunda magnitud son ortogonales entre sí, y donde la primera magnitud representativa y la segunda magnitud representativa son de tamaño micrométrico,
11. El material según la reivindicación 10, donde la celda es un cuadrado y los lados de dicho cuadrado miden de entre 50 μm y 500 μm .
12. El material según la reivindicación 10, donde la celda es un rectángulo y un primer lado o primera magnitud representativa mide de entre 40 μm y 100 μm y el segundo lado o segunda magnitud representativa mide de entre 100 μm y 500 μm .
13. Procedimiento de fabricación del material según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una lámina de un material semiconductor de rugosidad de entre 0,1 nm y 10 nm y de espesor de entre 100 nm y 200 nm, capaz de absorber luz de entre 30 nm y 1100 nm sobre un sustrato conductor por técnicas de deposición,
- b) colocar una máscara paralelamente a la superficie de la lámina obtenida en la
- 5 etapa (a) a una distancia de entre 100 μm y 500 μm ,
- c) irradiar la lámina cubierta con una máscara de la etapa (b) de forma perpendicular a la superficie de la lámina con un láser pulsado,
- d) despegar la máscara de la lámina micro-nano-estructurada obtenida en la etapa (c).
- 10 14. El procedimiento según la reivindicación 13, donde el sustrato conductor utilizado en la etapa (a) es silicio conductor, grafito pirolítico óxido de indio y estaño, metales tales como el oro o el platino y recubrimientos metálicos de oro o platino.
- 15 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, donde la etapa (a) se lleva a cabo mediante una técnica de deposición seleccionada de entre la técnica de deposición por centrifugación y la técnica de deposición y evaporación.
- 20 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, donde, en la etapa (b), la distancia entre la máscara y la superficie es de entre 100 μm y 120 μm cuando la máscara tiene un espesor de entre 15 y 20 μm .
- 25 17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, donde la etapa (c) del procedimiento se lleva a cabo con un láser pulsado, donde los pulsos del láser son del orden de los nanosegundos, de entre 4 ns y 15 ns,
- 30 18. El procedimiento según la reivindicación 17, donde la etapa (c) se lleva a cabo con un láser pulsado que opera a una longitud de onda de 266 nm y a una fluencia de entre 12 mJcm^{-2} y 15 mJcm^{-2} .
- 35 19. El procedimiento según la reivindicación 17, donde la etapa (c) se lleva a cabo con un láser pulsado que opera a una longitud de onda de 532 nm y una fluencia de entre 25 mJcm^{-2} y 35 mJcm^{-2} .
20. El procedimiento según la reivindicación 17, donde la etapa (c) se lleva a cabo con un láser pulsado que opera a una longitud de onda de 213 nm y una fluencia de entre 10 mJcm^{-2} y 15 mJcm^{-2} .

21. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como patrón de calibración de un microscopio.

- 5 22. Uso del material según la reivindicación 21, como patrón de calibración espacial de un microscopio de fuerza atómica.

23. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, como patrón de calibración espacial y conductor de un microscopio de fuerza atómica conductivo.

10

FIG. 1a

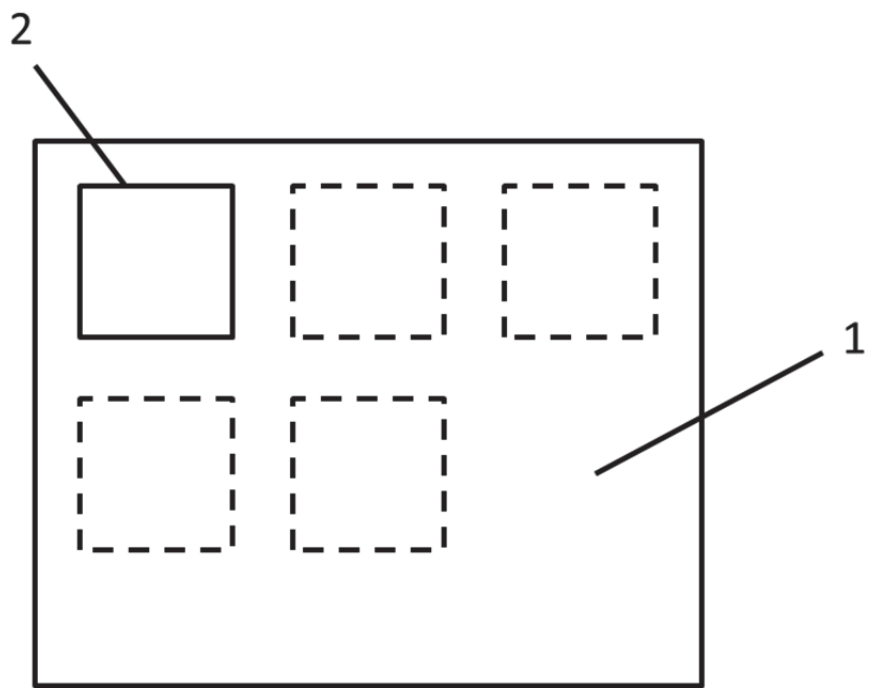


FIG. 1b

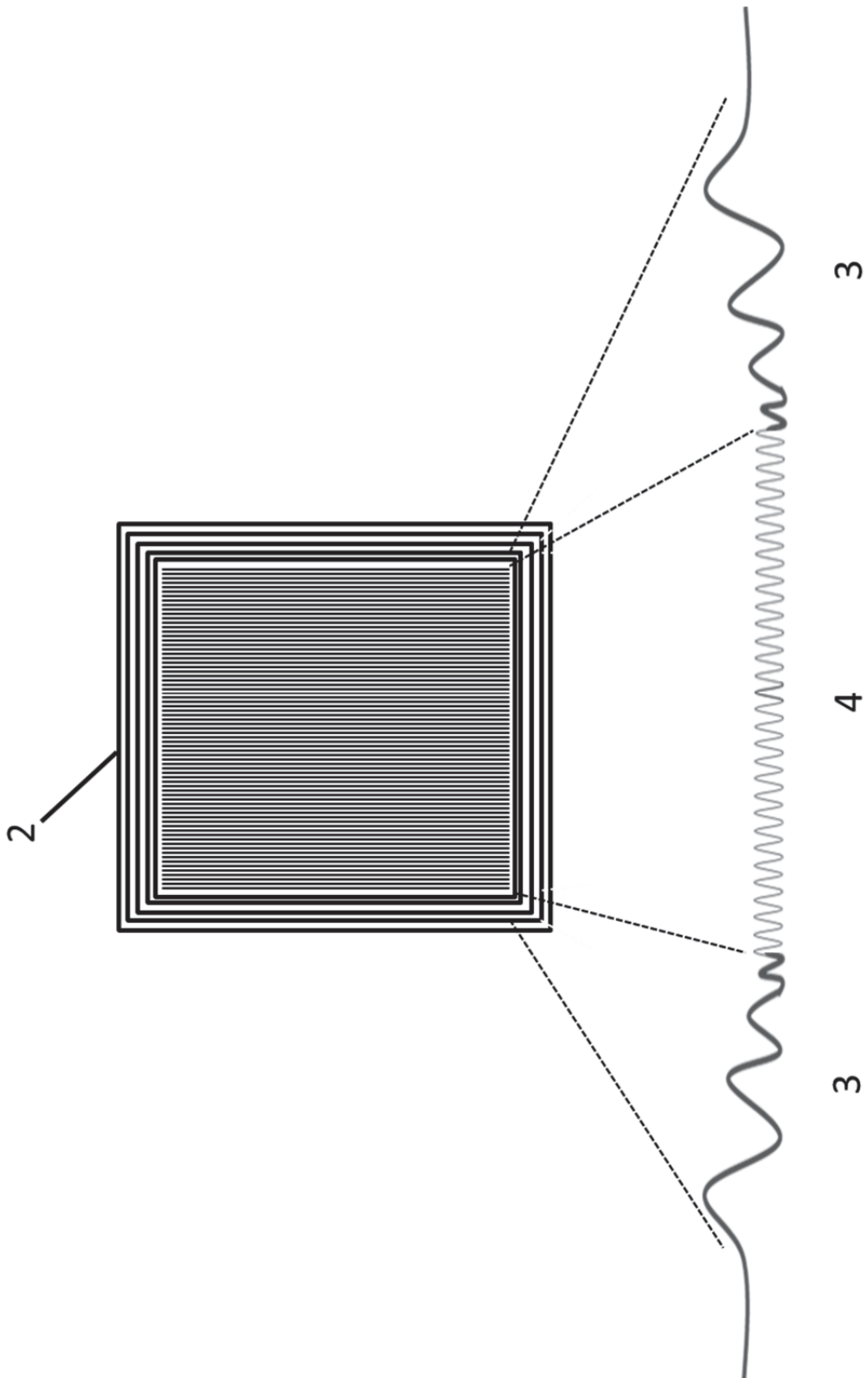


FIG. 2



FIG. 3

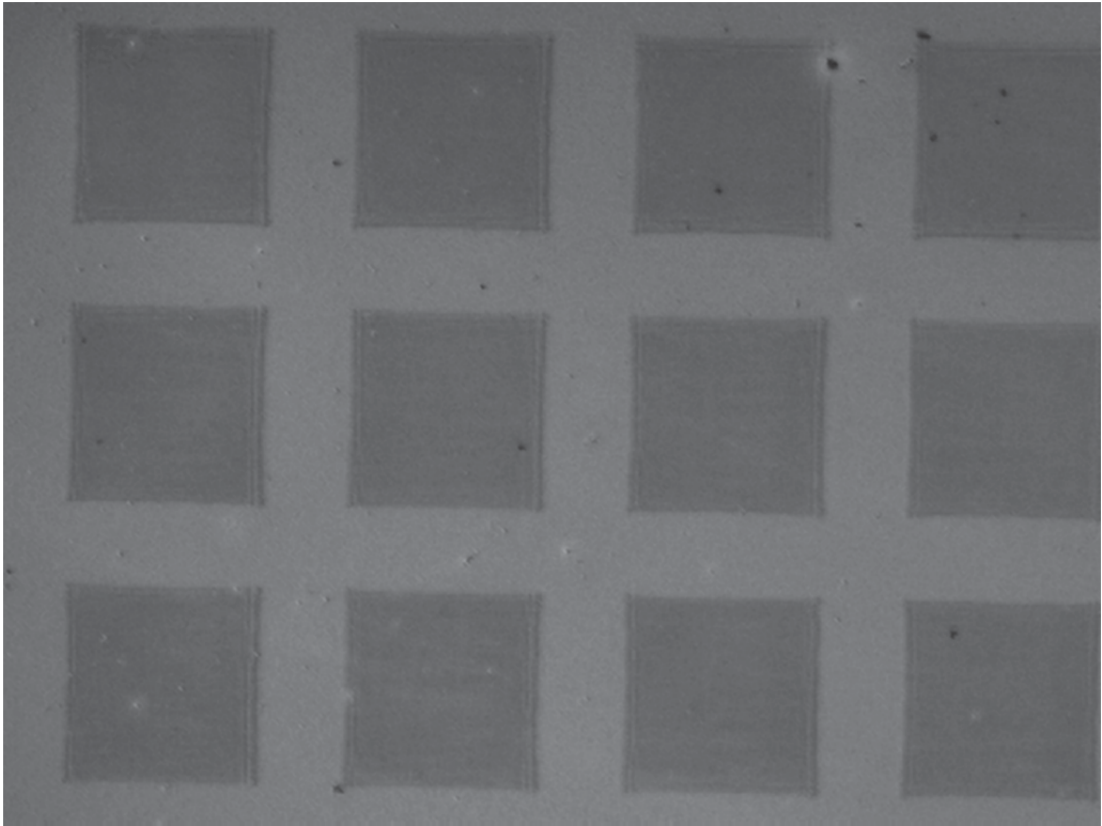


FIG. 4

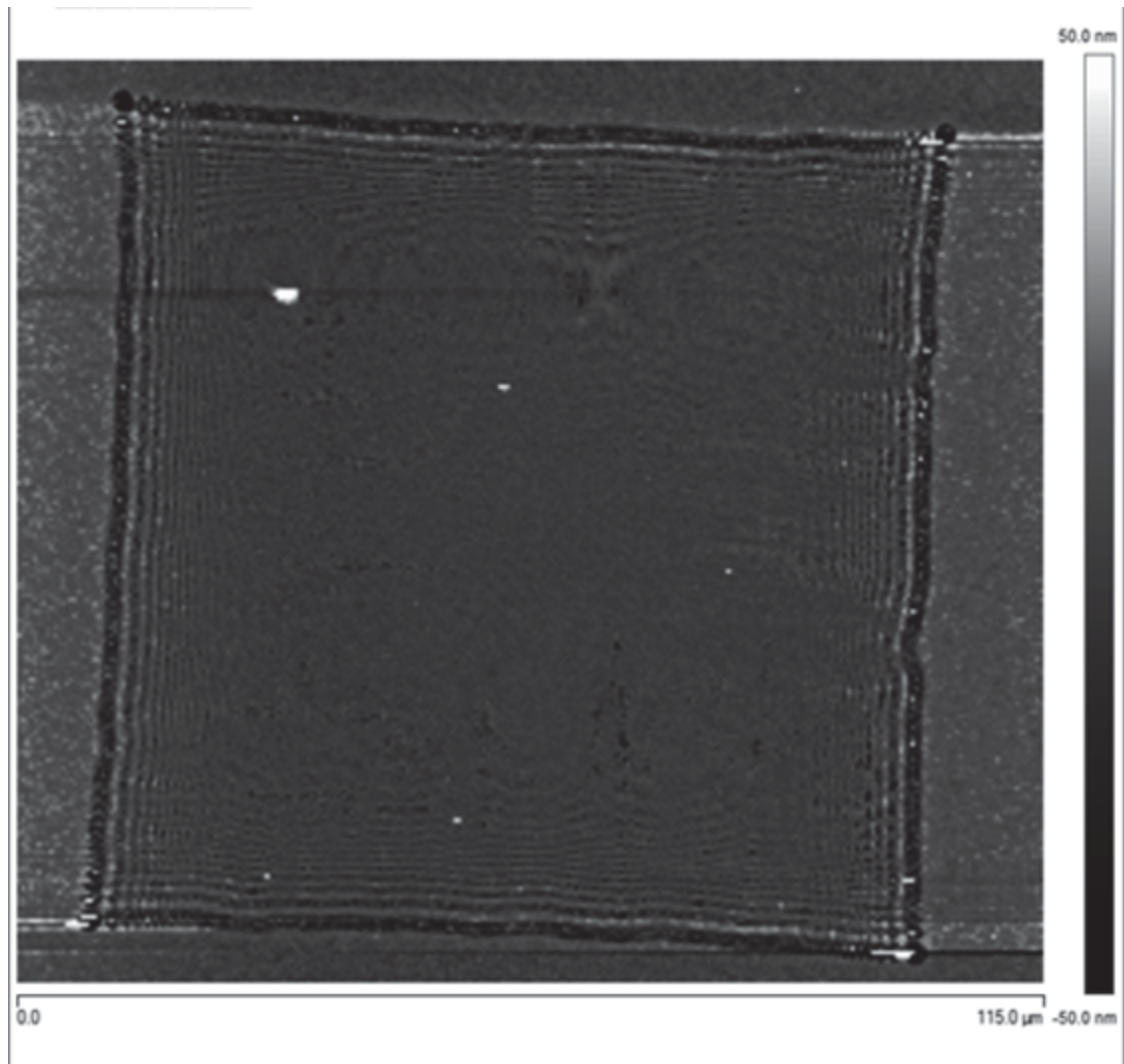


FIG. 5

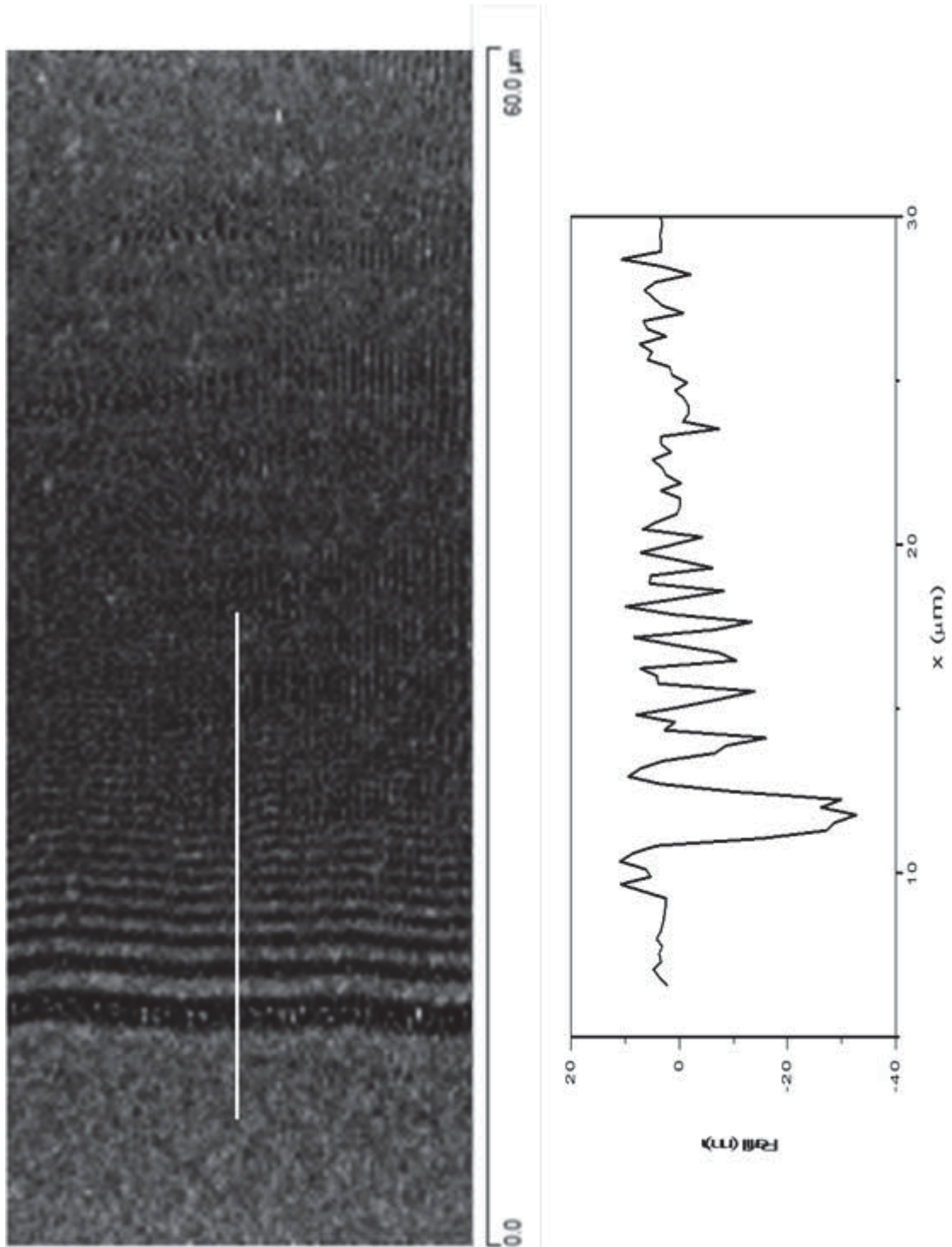


FIG. 6

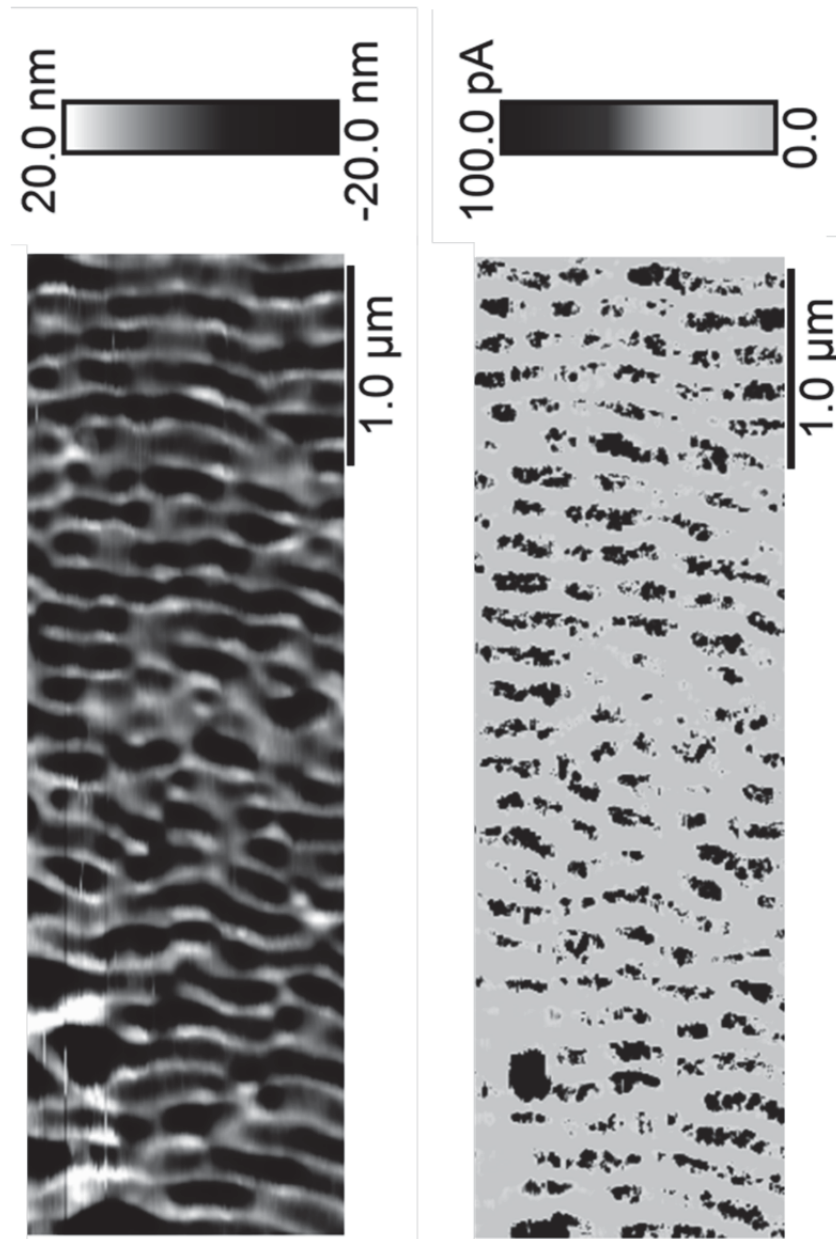


FIG. 7

