



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 750 327

51 Int. Cl.:

B05D 1/18 (2006.01) **B05D 1/00** (2006.01) **C09D 5/44** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 28.02.2002 PCT/FR2002/00726

(87) Fecha y número de publicación internacional: 12.09.2002 WO02070148

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 28.02.2002 E 02706907 (9)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.07.2019 EP 1379338

(54) Título: Procedimiento de injerto orgánico localizado sin máscara sobre porciones conductoras o semiconductoras de superficies compuestas

(30) Prioridad:

02.03.2001 FR 0102882

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **25.03.2020**

(73) Titular/es:

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%) Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc 75015 Paris, FR

(72) Inventor/es:

BUREAU, CHRISTOPHE; PALACIN, SERGE; BOURGOIN, JEAN-PHILIPPE; AMEUR, SAMI y CHARLIER, JULIENNE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de injerto orgánico localizado sin máscara sobre porciones conductoras o semiconductoras de superficies compuestas

5

La presente invención se refiere a un procedimiento, en particular un procedimiento en una sola etapa y sin máscara, de funcionalización localizada de porciones conductoras o semiconductoras de superficies compuestas mediante revestimientos orgánicos, o también a un procedimiento de injerto orgánico localizado sin máscara en porciones conductoras o semiconductoras de superficies compuestas.

10

Actualmente existen cuatro medios identificados para efectuar este tipo de inierto orgánico localizado:

- (i) El direccionamiento bajo radiación, electrónica o fotoquímica1.
- (ii) La electrovaporización con enmascaramiento².
- (iii) El direccionamiento mecánico mediante micropipeteado y robot dispensador³.
- (iv) El direccionamiento electroforético bidimensional⁴.
- (v) La técnica de impresión por microcontacto⁵.

El punto común de los procedimientos (i) a (v) es que se pueden descomponer en:

20

25

15

- un teselado, ciertas zonas del cual se desea recubrir con un revestimiento orgánico;
- un modo de activación de la formación de enlaces químicos entre las moléculas orgánicas y la superficie. Se trata, respectivamente, de: (i) un haz de partículas (fotones, electrones o iones); (ii) a (v) reacciones de quimisorción o de fisisorción;
- un procedimiento de "enmascaramiento" responsable de la localización, que permite guiar el modo de activación que actuará sobre tal zona de teselado y no sobre otra. Esto implica, respectivamente: (i) la focalización del haz; (ii) una máscara física; (iii) el posicionamiento mecánico de una punta o una boquilla; (iv) el protocolo bidimensional de aplicación de un potencial; (v) la resolución del grabado sobre la almohadilla de tinta y del "derrame" de los fluidos imprimidos sobre este grabado;

30

35

40

En todos estos procedimientos solo la etapa de enmascaramiento es responsable de la localización obtenida. En particular, esta etapa es independiente de la topología del teselado que se desea revestir: en efecto, asumiendo que sea el mismo teselado que se desea revestir por zonas con diferentes procedimientos: a la complejidad de la fabricación del teselado se le añade la del procedimiento de localización (o de "enmascaramiento"), que necesita a menudo un dispositivo y un desarrollo complejos. Ni el activador de la reacción química de funcionalización de la superficie ni la localización ofrecida por el teselado antes de la intervención participan en la eficacia de la localización: en el procedimiento (i) el activador es el haz de partículas (fotones, electrones o iones), opcionalmente guiado por una máscara (véase al respecto el documento US-A-3 271 180 (1966)); en el procedimiento (ii) el activador (no localizado) es una polarización del sustrato sobre el que reaccionan moléculas filtradas espacialmente por una máscara: la máscara asegura la localización; en el procedimiento (iii), la activación es de nuevo una polarización del sustrato y la localización procede del hecho de depositar las moléculas mediante micropipeteado en el fondo de una pequeña cavidad grabada en el sustrato y que se ha hecho conductora por deposición de oro; en el procedimiento (iv), las moléculas son guiadas por electroforesis en gel a la zona deseada y después son fijadas mediante reacción química en el gel (usando un reactivo que constituye el activador).

45

En todos estos procedimientos, la resolución espacial del injerto es, por tanto, la del procedimiento de "enmascaramiento": no explota al máximo la guía geométrica ya ofrecida por el teselado.

Un punto común complementario de los procedimientos (ii) a (v) es que la localización del material orgánico se basa en el desplazamiento físico de las moléculas que se van a injertar, de una manera lo más guiada posible. La resolución intrínseca del procedimiento está asociada, por tanto, al control del modo de desplazamiento de las moléculas: resolución de la máscara para (ii), resolución lateral de los desplazamientos mecánicos de las microboquillas para (iii), protocolo de aplicación de potencial para contrarrestar los efectos de la difusión local y de la ampliación de las manchas en (iv), etc.

55

60

65

La solicitud de patente publicada EP-A1-0 774 662 (1996) describe la realización de una topología de direccionamiento de terminales individuales conductores sobre una superficie semiconductora, que no es el objeto de la presente invención, ya que se supone que el teselado existe y que, precisamente sobre este teselado, es donde se efectúan las funcionalizaciones. Esta solicitud menciona su posible uso para la realización local de reacciones electroquímicas. Esto implica, como para el procedimiento (i), un medio para obtener localmente un activador de reacciones, electroquímicas en este caso, mediante polarización selectiva de una zona de teselado, aunque la complejidad del modo de localización y del activador equivalen a la de la realización del teselado: es el propio teselado el que se supone que asegura la localización. Esta solicitud de patente, sin embargo, no menciona reacciones electroquímicas específicas ni funcionalizaciones localizadas. Por tanto, también es un procedimiento mediante el que se puede obtener la localización por la selección de la zona polarizada, mediante multiplexación, estando sumergido el conjunto del soporte, que comprende todas las zonas contactables, en el baño electroquímico.

En las patentes asociadas al procedimiento (iii)³, se menciona, sin embargo, que este método de direccionamiento individual con multiplexación es un freno a la aplicación sobre grabados densos, debido a la complejidad y el sobrecoste de la multiplexación.

La resolución lateral actual de los depósitos orgánicos obtenida por los procedimientos (i)-(iv) es del orden de unas pocas decenas a un centenar de micrómetros. Esta barrera se encuentra por todas partes, por diversas razones: focalización y estabilidad química en la zona de injerto para (i), precisión de los efectos del enmascaramiento para (ii), control de los desplazamientos mecánicos de las boquillas de alta resolución a gran escala para (iii), difusión local y ampliación de las manchas en el gel durante la migración, para (iv). El procedimiento de direccionamiento localizado por multiplexación parece *a priori* limitado solamente por la resolución actual de la microelectrónica (es decir, unas décimas de micrómetros), pero no se ha descrito ningún procedimiento de funcionalización asociado a este direccionamiento, hasta donde conocen los presentes inventores. La técnica de impresión por microcontacto⁵ (v) tiene una resolución del orden de 100 nm sobre una superficie plana. No se ha descrito sobre una superficie estructurada por un teselado.

15

20

25

30

Las informaciones sobre la estabilidad del injerto que proporciona la funcionalización primaria obtenida por los procedimientos (i)-(iv) no están todas disponibles. Cabe señalar, no obstante, que el procedimiento (iii), que utiliza el crecimiento de polímeros conductores, no permite un injerto sólido sobre la superficie. Tal como se recuerda más adelante en el presente documento, la electropolimerización de monómeros precursores de polímeros conductores es un mecanismo mediante el cual el crecimiento del polímero se produce en solución y va seguido de una precipitación del polímero sobre la superficie: esta precipitación no da lugar, por lo general, a enlaces químicos interfaciales y proporciona una funcionalización sobre la superficie, pero no una funcionalización de la superficie. El procedimiento descrito en la referencia del punto (v) (WO-A-96 29629) implica un enlace covalente Au-S, si bien no se ha obtenido sobre un teselado preexistente y que ha demostrado ser menos resistente que los enlaces producidos por el presente procedimiento.

La solicitud de patente EP-A-0 449 226 describe un procedimiento para fabricar un elemento de conexión con resistencia no lineal que tiene una estructura conductor/aislante/conductor, estando constituido el aislante por una película de un polímero electrolítico orgánico formado sobre el conjunto de la superficie del motivo conductor mediante un procedimiento de electropolimerización efectuada a un potencial constante.

El artículo de Viel et al., 1999 (Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 470, páginas 14-22) describe en particular un electrodo de disco rotatorio de platino sobre toda la superficie del mismo que está injertada mediante electroinierto del polimetacrilonitrilo.

35

En resumen, los procedimientos de la técnica anterior presentan los siguientes inconvenientes:

puesto que la etapa de enmascaramiento utilizada convencionalmente para efectuar un injerto orgánico sobre una superficie mineral es responsable de la localización obtenida, la resolución espacial del injerto es la del procedimiento de enmascaramiento. Esta es, por tanto, como mucho del orden de las resoluciones actuales de la microelectrónica. Por otro lado, la localización del material orgánico se basa en el desplazamiento físico de las moléculas que se van a injertar, de una manera lo más guiada posible. La resolución intrínseca del procedimiento también está asociada, por tanto, al control del modo de desplazamiento de las moléculas;

- son necesarias diversas etapas de implementación: la mayor parte de los métodos conocidos que persiguen el mismo objetivo se llevan a cabo por enmascaramiento; por desplazamiento físico previo, geográficamente selectivo, de moléculas, o activación físico-química intrínsecamente localizada, aunque independiente de la resolución del teselado y, finalmente, por injerto;

- los enlaces metal-moléculas producidos han demostrado ser poco resistentes.

La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento que permite obtener una funcionalización localizada, por ejemplo, sobre un teselado preexistente, superando y resolviendo los problemas planteados por los procedimientos de la técnica anterior, particularmente en lo que se refiere a la resolución de la etapa de enmascaramiento, y la solidez de la unión del revestimiento.

Este fin y otros más se consiguen, de acuerdo con la invención, mediante un procedimiento de injerto localizado sin máscara de moléculas orgánicas que se pueden activar eléctricamente, sobre una superficie compuesta que comprende porciones conductoras y/o semiconductoras, mediante el contacto de dichas moléculas orgánicas con dicha superficie compuesta, en el que dicho injerto se efectúa electroquímicamente en una sola etapa sobre zonas seleccionadas, definidas, de dichas porciones conductoras y/o semiconductoras, llevando dichas zonas a un potencial eléctrico superior o igual a un potencial eléctrico umbral determinado con respecto a un electrodo de referencia, siendo dicho potencial eléctrico umbral el potencial por encima del cual se produce el injerto de dichas moléculas orgánicas.

Preferentemente, la superficie compuesta está constituida por un teselado de materiales de materias diferentes.

65

Ventajosamente, dichas moléculas orgánicas se seleccionan entre moléculas electropolimerizables y moléculas

electroescindibles.

5

10

25

30

35

60

Ventajosamente, dichas moléculas electroescindibles se seleccionan entre sales de diazonio, sales de fosfonio, sales de sulfonio, sales de ácido carboxílico, acetato de arilo, alcoholes alifáticos y aminas.

Preferentemente, dichas moléculas electropolimerizables se seleccionan entre los monómeros vinílicos de fórmula B-R-A, en la que R es un grupo que tiene un doble enlace vinílico, A es un grupo funcional aceptor de electrones o donor de electrones, y B es un grupo funcional cualquiera que lleva, por ejemplo, una función que se desea conferir al polímero final obtenido a partir de dichos monómeros; comprendiendo las moléculas al menos un anillo sometido a tensión; los monómeros funcionalizados derivados de dichos monómeros y moléculas; y las mezclas de dichos monómeros y moléculas.

Ventajosamente, dicha superficie compuesta es una superficie de silicio y de oro o de dióxido de silicio y de oro.

- La presente invención permite obtener una funcionalización localizada, por ejemplo, sobre un teselado preexistente de materiales de diferente naturaleza, superando y resolviendo los problemas planteados por los procedimientos de la técnica anterior, en particular, por ejemplo:
- el procedimiento de la invención permite una localización del revestimiento con una resolución directa en la totalidad o en una parte del motivo del teselado de origen (la selectividad se efectúa principalmente por un ajuste del potencial eléctrico - medido con respecto a un electrodo de referencia- aplicado a la zona seleccionada). La resolución obtenida es insignificante con respecto a la de la microelectrónica;
 - el procedimiento se lleva a cabo en una sola etapa. La regioselectividad de la unión se obtiene mediante la propia reacción de injerto. El coste de la implementación del procedimiento es, por tanto, menor;
 - la solidez de la unión del revestimiento es incomparable.

De acuerdo con la invención, la funcionalización, en efecto, se obtiene mediante electroinjerto de moléculas que se pueden activar eléctricamente, las cuales pueden proporcionar una capa de moléculas o macromoléculas, injertadas sobre la superficie por medio de enlaces químicos interfaciales.

Pueden ser candidatas, por ejemplo, las moléculas electroescindibles (como las sales de diazonio, de fosfonio o de sulfonio, los acetatos de arilo, los alcoholes alifáticos, las aminas), o los monómeros que proporcionan polímeros intrínsecamente aislantes (pero que pueden llegar a ser conductores mediante tratamiento posterior) como, por ejemplo, monómeros vinílicos o moléculas con un anillo sometido a tensión.

De acuerdo con la invención, cuando una superficie macroscópica está constituida por un teselado de materiales de diferente naturaleza, se consigue efectuar el injerto sobre ciertas zonas seleccionadas del teselado, con exclusión de las otras, incluso aunque se haya sumergido la totalidad de la superficie macroscópica en la solución de electrolisis.

La selectividad se efectúa principalmente mediante un ajuste del potencial eléctrico - medido con respecto a un electrodo de referencia - aplicado a la zona seleccionada; por esta razón, la selectividad se obtiene independientemente de cual sea la zona del teselado en la que se instala físicamente el contacto eléctrico. Por "materiales de diferente naturaleza" se entiende así materiales que se diferencian, por ejemplo, en al menos uno de los parámetros diferentes: trabajo de extracción de electrones en el vacío, solvatación de la superficie por el disolvente de electrolisis, acidez de Brönsted en el disolvente de electrolisis.

Este injerto localizado en una sola etapa representa una innovación significativa para la funcionalización selectiva de superficies compuestas.

En primer lugar, tal como se describe más adelante en el presente documento, la regioselectividad de la unión se obtiene mediante la propia reacción de injerto. La resolución es la del teselado preexistente y no es necesaria la intervención de ningún método de deposición o de desplazamiento molecular localizado. Por esta razón permite una inmersión masiva indiferenciada de la superficie que se va a tratar, mientras que la mayor parte de los métodos conocidos que persiguen el mismo objetivo se llevan a cabo por desplazamiento físico previo, geográficamente selectivo, de moléculas, o por activación físico-química intrínsecamente localizada, aunque independiente de la resolución del teselado, antes de aplicarles un injerto que, por sí mismo, no es regioselectivo. Esta distinción, importante desde el punto de vista del funcionamiento, aunque también de las capacidades de resolución del procedimiento, llevará a los presentes inventores a describir la presente invención como la de un injerto localizado "en una sola etapa".

A continuación, el injerto solo tiene lugar masivamente por encima de un potencial eléctrico umbral, con respecto a un electrodo de referencia. Así, tendrá lugar sobre cualquier zona conductora o semiconductora llevada a este potencial, independientemente del método mediante el que se obtiene el potencial. Sobre una superficie compuesta por un teselado de motivo repetido en el que se desea injertar solamente sobre una subporción del motivo aunque en toda la extensión del teselado, el injerto se puede efectuar en una sola etapa sobre todas esas subporciones al mismo tiempo siempre que estén al potencial deseado (que es el caso, por ejemplo, en el que simplemente están

todas conectadas entre sí). Este caso se presenta, por ejemplo, cuando se producen dispositivos de microelectrónica grabados en una única oblea grande de silicio.

Por último, cuando se desea injertar sobre todas las zonas conductoras de una superficie semiconductora, puede ser inútil conectar las zonas conductoras entre sí: una aplicación de potencial adecuada a la superficie semiconductora que sirve de soporte puede ser suficiente para conseguir el injerto sobre todas las zonas conductoras, y únicamente sobre ellas.

La presente invención puede encontrar un uso ventajoso para la funcionalización selectiva de superficies como las de los circuitos de microelectrónica (independientemente de su aplicación: biochips, microsensores, "laboratorios en chips" memorias, etc.), dispositivos de microfluidos, piezas de micromecánica o de orfebrería fina y, más en general, todos los materiales que tengan superficies compuestas de las cuales al menos algunas porciones están hechas de un material conductor y/o semiconductor.

15 El revestimiento orgánico injertado, en primer lugar, puede ser utilizado por sí mismo, por ejemplo, para las funciones de: aislamiento localizado, conducción localizada, biocompatibilización localizada, adhesión localizada, nivelación precisa sobre zonas distantes del teselado, etc.

También se puede utilizar como inductor de unión de otras sustancias orgánicas: constituye, por ejemplo, un candidato ideal para la producción de soportes de base para terminales orgánicos muy localizados, como los utilizados en la fabricación de biochips o chips de ADN, chips de proteínas, sensores, simuladores de superficies biológicas microestructuradas autolimpiables, etc.

Por ello, el injerto localizado de moléculas, de polímeros o de copolímeros intrínsecamente aislantes es de hecho el de "velcros moleculares" genéricos localizados: abre el camino a un injerto localizado de cualquier tipo de molécula orgánica, polimerizable o no, particularmente por funcionalización posterior (por ejemplo, por funcionalización química o electro química) de la película orgánica injertada. Este aspecto constituye un elemento importante de la presente solicitud.

30 La invención aquí descrita se refiere en particular:

35

40

50

60

- A un procedimiento, en una sola etapa, de funcionalización localizada de porciones seleccionadas, conductoras o semiconductoras, de superficies compuestas constituidas, por ejemplo, por un teselado de motivos, por revestimientos orgánicos. Este procedimiento se caracteriza en particular por que una porción se declara seleccionada cuando está a un potencial eléctrico superior a un potencial umbral con respecto a un electrodo de referencia: la funcionalización sobre esta porción tiene lugar, por tanto, sin que haya sido necesario limitar físicamente el suministro de moléculas que sirven para la funcionalización solamente en la superficie de esta porción. En otras palabras, la funcionalización solo tiene lugar en la porción o porciones seleccionadas a pesar de que la superficie compuesta esté completamente sumergida en el medio que contiene los precursores de funcionalización.
 - Al uso del injerto mediante electropolimerización de monómeros vinílicos o de monómeros con un anillo sometido a tensión para efectuar el injerto localizado tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento.
 - Al uso del injerto de moléculas electroescindibles para efectuar el injerto localizado tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento.
- A la estructura molecular de los monómeros que se pueden utilizar para efectuar un injerto localizado mediante electropolimerización, precisando en particular que el término "electropolimerización" incluye a la vez las polimerizaciones (monómero puro) y a las copolimerizaciones (mezclas de monómeros) iniciadas electroquímicamente.
 - A la estructura molecular de las moléculas electroescindibles que se pueden utilizar para efectuar un injerto localizado mediante electroinjerto por escisión.
 - A la posibilidad de utilizar estos revestimientos orgánicos injertados para las funciones de: conducción eléctrica y/o térmica localizada, aislamiento localizado, biocompatibilización localizada, adhesión localizada, nivelación precisa sobre zonas distantes del teselado, etc.
- A la posibilidad de utilizar estos revestimientos orgánicos injertados como inductores de unión para todo tipo de moléculas orgánicas, mediante funcionalización química o electroquímica del revestimiento injertado, seleccionado de forma adecuada en función de la molécula a la que se va a unir.
 - A la posibilidad de utilizar el injerto localizado como máscara molecular localizada, que se puede desinjertar a
 posteriori, a fin de poder efectuar el injerto de otros compuestos orgánicos sobre otras zonas y, en particular,
 zonas en las que no se puede llevar a cabo un injerto mediante electropolimerización (por ejemplo en zonas
 aislantes)
 - A ejemplos de aplicación que demuestran el injerto selectivo sobre oro o sobre superficies compuestas de Au/Si
 y Au/SiO₂.

El injerto localizado a escala micrométrica o submicrométrica de sustancias orgánicas sobre superficies minerales presenta un interés en diferentes campos. Se pueden citar, por ejemplo, los relativos a la microelectrónica, a sus técnicas y a sus aplicaciones (nuevas generaciones de cabezas de impresoras de chorro de tinta, sensores

electrónicos que se pueden utilizar *in vivo* - en cirugía o en implantes, biochips, microfluidos, "laboratorios en chips", etc.), los relativos a la producción de superficies que asocian la micro- o la nanoestructuración y la naturaleza química de los depósitos (superficies autolimpiables, antivaho, etc.).

5 En estos campos, el objetivo es poder funcionalizar una zona bien precisa de una superficie con grupos funcionales orgánicos bien precisos, a fin de proporcionar a esta porción de la superficie propiedades totalmente específicas. La ventaja es entonces poder yuxtaponer tales zonas funcionalizadas que tienen propiedades - y por tanto, grupos funcionales - diferentes, de modo que pueden crear una función química (captura, transducción, biocompatibilización, adhesión, etc.) o física (eléctrica, etc.) sobre la superficie o sobre una parte de la superficie.

La invención se refiere principalmente a una funcionalización selectiva de teselados conductores o semiconductores, sobre la superficie, que han podido ser obtenidos mediante otros medios no concernientes a la invención. En el campo de la microelectrónica, por ejemplo, se puede tratar de terminales o de pistas de oro sobre una oblea de silicio, obtenidas, por ejemplo, mediante técnicas tradicionales de fotolitografía o electrolitografía. La resolución global de la funcionalización orgánica localizada, tal como se efectúa en la presente invención, por tanto, se refiere a la manera en que se conserva o se degrada la resolución del teselado conductor o semiconductor inicial por el injerto localizado presentado en el presente documento. En otras palabras, la eficacia de la localización del injerto de la presente invención se evalúa menos por el tamaño limitante de cada teselado que por la manera en la que las fronteras que este delimita antes de la intervención son conservadas por el presente procedimiento de funcionalización.

15

20

25

50

55

La ventaja de llevar a cabo una funcionalización orgánica sobre determinadas zonas de un teselado de una superficie se refiere al hecho de que se puede conferir localmente a la superficie un determinado número de propiedades, intrínsecas al revestimiento orgánico depositado. En particular, se puede conferir a una zona del teselado una reactividad química específica que permitirá localizar reacciones químicas posteriores (por ejemplo, para una segunda funcionalización) utilizando vías de síntesis orgánica convencionales.

Este aspecto muestra todas sus ventajas cuando el teselado inicial, antes de la intervención por el presente procedimiento, está constituido por compuestos minerales y, en particular, por diferentes conductores. En efecto, los compuestos orgánicos son materiales que presentan estados superficiales localizados: en términos químicos, se dice que poseen grupos funcionales. En este sentido, realizar química sobre una superficie orgánica es "simple", en la medida en que se trata de hacer reaccionar grupos funcionales entre sí, de aprovechar, por tanto, la experiencia adquirida en estos últimos 100 años en química orgánica. La situación es completamente distinta para las superficies de los conductores. La superficie de los metales está hecha de estados electrónicos deslocalizados (a parte de los defectos superficiales): en términos químicos, la propia noción de grupo funcional desaparece y ya no se puede tratar la química de superficie de los metales o de los semiconductores a la luz de la experiencia adquirida en química orgánica.

El presente procedimiento permite, en particular, resolver el problema de la interfaz mineral/orgánica de forma localizada, recubriendo previamente zonas seleccionadas del teselado con un revestimiento orgánico fino, que puede servir después como "velcro molecular". Por esta razón, esta funcionalización se denominará en adelante "funcionalización primaria".

Como se verá a continuación, el procedimiento descrito en la presente invención es ventajoso ya que permite, entre 45 otros:

- (i) garantizar una interfaz metal/orgánica de una solidez incomparable (los enlaces orgánico/metal obtenidos mediante electroinjerto no se han podido romper hasta la fecha);
- (ii) ofrecer una capacidad de funcionalización "a modo de" película orgánica injertada ("velcro molecular" multiusos), que abre la puerta a una gran improvisación hacia las "superficies inteligentes".

En otras palabras, de acuerdo con la invención, en particular la funcionalización se obtiene mediante electroinjerto de moléculas orgánicas, polimerizables o no, pero cuyo producto de electrorreacción no es electroactivo, al menos en la zona de potencial que permite la obtención del injerto. Se puede tratar, por ejemplo, de monómeros que proporcionan polímeros intrínsecamente aislantes (monómeros vinílicos, con un anillo sometido a tensión, etc.), o moléculas electroescindibles. Se trata de moléculas cuyo injerto solo se produce, en condiciones electroquímicas, por encima de un determinado potencial umbral que se ha aplicado a la zona, conductora o semiconductora, del teselado con respecto a un electrodo de referencia. Por ello:

- una zona del teselado se declara seleccionada cuando se lleva, con respecto a un electrodo de referencia, a un potencial que permite el injerto: este potencial puede ser proporcionado por conexión eléctrica y multiplexación, tal como se ha descrito en la solicitud EP-A1-0 774 662 (1996), a cuya descripción se puede hacer referencia, aunque también por otros métodos, tal como se ilustra en los ejemplos de realización.
- La localización solo es debida a la del teselado: ni la activación, ni el suministro de precursores de la funcionalización localizada son ellos mismos procedimientos localizados. Por tanto, estos son igualmente menos costosos que los procedimientos existentes, en términos de implementación.

La resolución del método, con el objetivo de obtener terminales orgánicos sobre una superficie, está constituida
por la resolución del método de realización del teselado, degradada posiblemente por la tendencia del presente
método al "derrame" en las fronteras de las zonas de teselado seleccionadas. Como se verá después, esta
última es insignificante con respecto a las resoluciones actuales de la microelectrónica.

5

La invención se va a describir ahora de forma detallada en la descripción que sigue, dada a título ilustrativo y no limitante.

15

10

En la presente invención, la discriminación espacial se efectúa únicamente sobre el injerto del compuesto orgánico y no sobre su direccionamiento material: la totalidad de la superficie compuesta se sumerge en la solución que contiene la molécula que se va a injertar y solo se polariza eléctricamente la zona que se va a injertar. El injerto solo tiene lugar en la zona eléctricamente direccionada y en ninguna otra parte. Una vez realizado el injerto se saca la superficie de la solución. Tras el aclarado, la superficie completa se puede sumergir de nuevo en otra solución (que contiene otra molécula) en donde otra zona podrá ser direccionada entonces para el injerto.

mor com 20 por

respecto a un electrodo de referencia. Las reacciones candidatas son, por ejemplo, la electropolimerización de monómeros que se pueden polimerizar por vía aniónica o catiónica (vinílicos o con un anillo sometido a tensión, tal como se ha descrito en el documento FRA-2 480 314), o las reacciones de electroescisión (tal y como se describe, por ejemplo, en el documento WO-A-98/44172 para las sales de diazonio o también en el documento WO-A-98/40450 para las sales de ácidos carboxílicos). Estas reacciones tienen en común que proporcionan, mediante electroquímica, un producto de reacción injertado químicamente sobre la superficie.

El injerto se efectúa mediante electroquímica orgánica, por encima de un potencial de electrodo establecido con

25

Tal como se expone más adelante en el presente documento, este procedimiento, nunca considerado para el injerto localizado de materiales orgánicos, es el único que permite una localización del revestimiento con una resolución dictada por la totalidad o una parte del motivo del teselado, mientras que la totalidad de la superficie está en contacto con la solución.

30

Este aspecto fundamentalmente nuevo e inventivo del procedimiento de la invención tiene su origen en la elucidación de los mecanismos de las reacciones de injerto, que se recuerdan brevemente a continuación. Los presentes inventores dirigen su atención a las reacciones de electropolimerización, aunque el principio es el mismo con las reacciones de electroescisión. La exposición del mecanismo de funcionamiento de este injerto localizado se efectuará para el ejemplo de superficies compuestas de tipo microsistemas electrónicos (grabados de oro sobre silicio o sobre sílice).

35

40

No obstante, no hay razón para limitar la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención a este tipo de materiales o a este tipo de superficies, ya que este procedimiento se extiende a todas las superficies compuestas que comprenden aislantes, semiconductores y/o conductores. Esto surge claramente cuando se examina el mecanismo que proponen los presentes inventores para el injerto localizado. Esta es la razón por la que se describe en el presente documento este mecanismo con cierto detalle: el objetivo no es presentar una formalización teórica rigurosa sino mostrar cómo el contenido de la invención se puede extender a materiales o aplicaciones no citados explícitamente en el presente documento pero para los cuales el experto en la técnica sabrá obtener de forma lógica las consecuencias que permitan una mejora técnica.

45 F

Por tanto, a continuación se describe el mecanismo químico del injerto por electropolimerización de monómeros vinílicos.

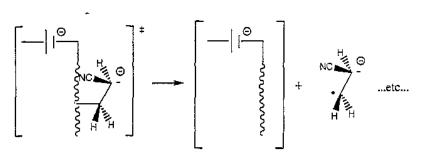
a. Mecanismo

50 Se efectúa

Se efectúa la electropolimerización de un monómero vinílico sobre una superficie sometiendo la superficie a una polarización eléctrica - con respecto a un electrodo de referencia - mientras se sumerge ésta en una solución que lo contiene. Puede ser una polarización negativa (o catódica) o bien positiva (anódica), en función de la naturaleza del monómero que se va a polimerizar.

La síntesis se efectúa en un disolvente orgánico anhidro (acetonitrilo, DMF...) en presencia de un electrolito soporte constituido en general por una sal orgánica (por ejemplo perclorato de tetraetilamonio o TEAP). Los procedimientos de síntesis se han descrito en la bibliografía⁶. Tal como se indica en la bibliografía^{7, 8}, la electropolimerización de monómeros vinílicos proporciona dos productos de reacción estructuralmente idénticos pero fáciles de separar:

1.1.: Reacción química de superficie ("surface chemical reaction"), injerto ("grafting")



1.2.: Desorción ("desorption"), polimerización en solución ("polymerisation in solution")

Los esquemas 1.1 y 1.2, véase arriba, describen el mecanismo de la reacción teniendo en cuenta: (1.1.) el injerto del polímero; (1.2.) la formación del radical aniónico en solución, lo que da lugar a la formación del polímero en solución (véase el esquema 2). Los esquemas se refieren al ejemplo del acrilonitrilo.

• Un polímero químicamente injertado sobre la superficie, cuyo espesor puede alcanzar un centenar de nanómetros aproximadamente. El enlace químico interfacial se demostró por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) sobre películas finas⁹, así como por otros diversos métodos¹⁰. Esta película es resistente al aclarado, incluso en un buen disolvente del polímero, incluso con ultrasonidos. Contrariamente a lo que se ha observado para los polímeros conductores, este polímero injertado está presente incluso cuando la superficie se somete a movimientos de convección considerables (como cuando la superficie está en rotación rápida, en el límite de la turbulencia, a más de 10 000 r.p.m.)¹¹. Estos elementos han llevado a proponer un mecanismo de injerto que se basa en una iniciación de la polimerización a partir de la superficie (esquema 1): la transferencia de electrones metal/molécula tiene lugar sobre la superficie del electrodo. En el caso de una polarización catódica, por ejemplo, se produce la formación de un radical aniónico adsorbido, cuya vida útil finita condiciona la química acoplada. Si esta vida útil es bastante larga, este radical aniónico adsorbido se puede adicionar a una molécula de monómero y formar un dímero, más estable ya que la fuente de inestabilidad (la carga negativa) se aleja de la superficie negativa: se ha producido la formación del polímero injertado (esquema 1.1);

25

5

10

15

$$2 \qquad \stackrel{\mathsf{H}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{O}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{H}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{H}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{O}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{D}}{\longrightarrow} \qquad$$

Dimerización RRC

- 5 El esquema 2, véase arriba, describe el mecanismo de reacción en el que se basa la formación del polímero en solución, después de la desorción del radical aniónico (esquema 1.2), durante las reacciones de electropolimerización.
- Un polímero no injertado, denominado también "polímero en solución", con la misma estructura que el polímero injertado, aunque eliminado fácilmente por aclarado con un buen disolvente del polímero. Se ha propuesto que este polímero resulta de la desorción del radical aniónico que constituye el intermedio de reacción, como resultado de una falta de disponibilidad de un monómero nuevo durante la vida útil del radical aniónico sobre la superficie (esquema 1.2). La polimerización resultante ha tenido lugar íntegramente en solución, después el polímero gana masa sobre la superficie (esquema 2).

b. Naturaleza de la transferencia de electrones metal/molécula

Es evidentemente, en este caso, el polímero injertado el que presenta un mayor interés para la invención propuesta. A fin de comprender cómo se puede localizar el injerto sobre una superficie compuesta, es indispensable detallar el modo en el que se produce la transferencia de electrones.

Se ha demostrado que la descripción de la transferencia de electrones metal/molécula se puede efectuar de modo muy ventajoso en el contexto de un modelo de ácido de Lewis^{7, 12}. En este modelo, cada antagonista (la superficie metálica polarizada y la molécula de monómero frente a la misma) posee un potencial químico global, µ: este potencial químico se puede definir de forma muy rigurosa desde un punto de vista matemático, aunque también se puede medir^{7, 8}. Para una superficie metálica, el potencial químico es, por ejemplo, igual al opuesto del trabajo de extracción del metal (y se expresa generalmente en electrón-voltios). Se demuestra asimismo que el potencial químico es igual, generalmente hablando, al opuesto de la electronegatividad, noción más intuitiva - aunque estrictamente sinónima sin considerar el signo - para la descripción de las transferencias de electrones.

La tendencia al intercambio de electrones entre los dos sistemas se asocia simplemente a estos potenciales químicos. Se puede evaluar semicuantitativamente a través del número de electrones ΔN intercambiados debido a esta diferencia de potenciales químicos:

$$\Delta N = K_{AB} \left(\mu_B - \mu_A \right) \tag{E1}$$

en la que A y B son, respectivamente, el ácido y la base de Lewis en la interacción, es decir, el aceptor y el donor de electrones y K_{AB} es una constante positiva. En la ecuación (E1), se dice entonces que la transferencia de electrones tiene lugar del potencial químico más alto hacia el potencial químico más bajo (o también: de la electronegatividad más baja hacia la electronegatividad más alta).

Se ha demostrado, además, que cuando un metal está conectado a un potencial exterior (una pila, por ejemplo), el potencial químico del metal está relacionado linealmente con el potencial del electrodo impuesto experimentalmente $\Delta E^{7,12}$:

$$\mu_{metal} = -\Delta E + cte \, (Ref., \, disolvente)$$
 (E2)

45

20

25

30

35

en el que la constante solo depende del disolvente utilizado y de la naturaleza del electrodo de referencia. Un razonamiento sencillo permite mostrar que esta constante se puede medir y es igual a: cte = ΔE_{PZC} - Φ , en la que ΔE_{PZC} es el potencial de carga nula del metal en la solución (medible) y Φ su trabajo de extracción en el vacío (medible igualmente)^{7, 12}.

Relacionando el contenido de las ecuaciones (E1) y (E2), se concluye que la polarización del metal tiende a promover y a exacerbar las diferencias de potencial químico entre la superficie y la molécula y, por tanto, a aumentar la tendencia al intercambio de electrones. Cuando se polariza negativamente (Δ E < 0), el potencial químico de la superficie se hace cada vez más elevado, supera el de la molécula y tiende a promover una transferencia metal => molécula: esto resulta en el esquema de reacción descrito en el esquema 1, obtenido efectivamente bajo polarización catódica. La velocidad a la que se produce este intercambio de electrones condiciona la corriente eléctrica que pasa por el circuito.

¿A qué velocidad se produce este intercambio? La respuesta se obtiene a partir de la teoría de MARCUS, que indica que la corriente i obedece una ley del tipo (teoría de MARCUS):

$$i = k_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \Gamma \tag{E3}$$

en la que E_a es una energía de activación, que el sistema debe superar para que se produzca eficazmente el intercambio de electrones, y Γ es una magnitud característica de la concentración de la especie molecular en las proximidades de la superficie.

Se describe ahora, a continuación, el mecanismo electrónico del injerto localizado.

5

10

30

35

40

45

De las tres ecuaciones (E1)-(E3) se deduce fácilmente la posibilidad de una transferencia de electrones localizada y, por tanto, de un injerto localizado si esta transferencia de electrones es la que tiene lugar en una reacción de electropolimerización.

En efecto, se consideran dos superficies de naturaleza distinta como, por ejemplo, una superficie de oro S_1 y una superficie de silicio S_2 , que tiene cada una su trabajo de extracción respectivo, Φ_1 y Φ_2 , y su potencial de carga nula respectivo, ΔE_{PZC} 1 y ΔE_{PZC} 2 . Se ha representado la posición de los potenciales químicos cuando las dos superficies están a su potencial de carga nula. (N. B.: se ha estimado que los potenciales de carga nula eran próximos para poder alcanzarlos simultáneamente cuando las dos superficies están en contacto eléctrico): el oro, que tiene un trabajo de extracción (en solución) menor que el del silicio, se sitúa por debajo del silicio.

Se toma el ejemplo de la interacción de estas superficies con el acrilonitrilo (esquema 1). Se encuentra, cuantitativamente, que estos dos niveles están por debajo del nivel del acrilonitrilo 7 . Sin embargo, al PZC, no pasa ninguna corriente ya que las barreras de activación (ecuación E3)) son demasiado elevadas, tanto para una transferencia oro/acrilonitrilo (barrera E_a^2).

Si se polariza negativamente la superficie compuesta de oro/silicio, se sabe (ecuación E2)) que esto provoca un aumento de los potenciales químicos de las dos superficies (siempre en contacto eléctrico). Puesto que el potencial químico de la molécula permanece invariable - en una primera aproximación - la teoría de MARCUS indica que son, por tanto, las energías de activación las que disminuyen cuando se polariza: puesto que el oro está por encima del silicio, su barrera de activación disminuirá la primera y será posible promover la transferencia oro/acrilonitrilo mientas que la transferencia silicio/acrilonitrilo seguirá siendo inoperante. Más claramente, la primera corriente que se medirá pasará casi exclusivamente por el oro, lo que viene a decir (esquema 1) que el injerto de poliacrilonitrilo solo tendrá lugar prácticamente sobre el oro y no sobre el silicio.

Por tanto, es muy importante constatar que el injerto localizado que usa las reacciones de electropolimerización procede de una selectividad cinética: hay polímero injertado sobre S₁ pero no sobre S₂ por que la transferencia de electrones y, por tanto, el crecimiento de la película, son más rápidos sobre S₁ que sobre S₂, y no porque sean imposibles sobre S₂

En otros términos, se puede realizar un diagrama energético de los niveles accesibles a los electrones cuando dos superficies, S₁ y S₂, conectadas eléctricamente, se sumergen en una solución que contiene una molécula hacia la que pueden transferir electrones (denominados 1A y 1B) (1A): se aplica a las dos superficies un potencial ΔE igual a su PZC [(a) ΔΕ = ΔΕΡ_{ZC}]. Se constata que la barrera de activación es más elevada para una transferencia de electrones desde S₂ que desde S₁. (1B): se aplica un potencial de electrodo igual a E°, con respecto a PZC [(b) ΔΕ = Ε° + ΔΕ_{PZC}], y se desplazan correlativamente los niveles de S₁ y S₂ (E° < 0). Se observa que la barrera de activación de S¹ (E_a¹) desaparece antes que la de S²: existe, por tanto, una situación intermedia donde se puede permitir el paso de los electrones por la superficie S₁ y no aún por la S₂.

El procedimiento de injerto localizado mediante electropolimerización tiene lugar independientemente de cuál sea la

posición donde se aplica el potencial, con la condición de que las diferentes zonas del teselado de la superficie compuesta se lleven al potencial deseado, permitiendo el injerto (se puede constatar que puede haber una caída de tensión óhmnica entre los diferentes teselados. Es el caso, por ejemplo, entre una pista de oro y el silicio o la sílice subyacente, en un chip, dado que, en general, ha sido necesario producir una subcapa bajo el oro para mejorar su adherencia): como se verá en los ejemplos de aplicación, el resultado es idéntico (es decir, el injerto tiene lugar únicamente sobre el oro) si se sitúa el contacto eléctrico sobre el oro o sobre el silicio.

El razonamiento aplicado en este caso al oro y al silicio sigue siendo válido para dos superficies cualquiera, conectadas eléctricamente, y que tienen trabajos de extracción suficientemente diferentes como para que tenga lugar la discriminación en términos de barreras de activación. Por ejemplo, es posible, en principio, realizar un injerto selectivo sobre ciertas facetas de un policristal constituido por un teselado de monocristales, puesto que se sabe que el trabajo de extracción de una superficie monocristalina depende de la orientación cristalográfica (teoría de MARCUS).

- Por medio de este mecanismo se comprende igualmente por qué es primordial que el polímero (y más generalmente el revestimiento orgánico injertado) resultante de la reacción de electroinjerto sea aislante, y por qué no es posible realizar un injerto localizado con monómeros que proporcionan polímeros conductores, como el tiofeno o el pirrol. En efecto:
- El mecanismo del esquema 1 no es válido para los monómeros conductores: no hay reacción de injerto y lo
 esencial de la química acoplada a la transferencia tiene lugar en solución. No se puede detectar, por tanto, la
 traza química de la zona geográfica donde ha tenido lugar la transferencia de electrones.
 - Cuando se forma polímero conductor sobre la superficie en un sitio, él mismo puede permitir el paso de la corriente, con una barrera de activación que seguirá siendo inferior a la del silicio: el polímero formado constituye una tercera superficie conductora, que va a crecer, por tanto, sobre sí misma y a extenderse para cubrir pronto el conjunto de la superficie. Si la transferencia se ha iniciado ciertamente de manera local, la química resultante de la misma borra el recuerdo de esta localización.
- A continuación se describen las características experimentales que definen en general el procedimiento de acuerdo con la invención.

Reactivos utilizables y medio de síntesis

25

50

60

Los detalles previamente adelantados en el texto previo muestran que los reactivos utilizables son, en primer lugar, los monómeros polimerizables por vía iónica y que llevan a un polímero aislante.

Por tanto, se puede tratar, por ejemplo, de:

- monómeros, por ejemplo, de base vinílica que se pueden polimerizar o iniciar por vía iónica. Estos monómeros tienen, por ejemplo, la fórmula genérica B-R-A, en la que R es un grupo que tiene un doble enlace vinílico, B es un grupo funcional aceptor de electrones o donor de electrones (motor de polimerización), y b es un grupo funcional cualquiera que lleva una función que se desea conferir al polímero final. Se pueden iniciar, por ejemplo, mediante polarización catódica: el acrilonitrilo^{6, a}, el metacrilonitrilo^{6, a}, el para-cloro-estireno¹⁶, la 4-vinilpiridina¹⁷, los metacrilatos de alquilo (metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, etc.), los cianoacrilatos, etc. Se pueden iniciar, por ejemplo, mediante polarización anódica la 4-vinilpiridina¹⁷, la N-vinilpirrolidina^{6, b}, etc.:
 - todas las moléculas que comprenden al menos un anillo sometido a tensión o a base de anillos sometidos a tensión que se pueden abrir mediante ataque nucleófilo o electrófilo, como las moléculas con un grupo epoxi y, más generalmente oxiranos.

Se puede considerar que son utilizables todos estos monómeros, los monómeros funcionalizados derivados de estos monómeros de base, así como todas las mezclas de estos monómeros, siempre que respeten las restricciones de síntesis por vía electroquímica que llevan a un injerto sobre la superficie polarizada.

55 En las reacciones de electropolimerización por vía catódica, por ejemplo, la polimerización acoplada a la transferencia de carga es una polimerización aniónica¹⁸.

También pueden ser candidatas las moléculas que llevan grupos funcionales electroescindibles que proporcionan radicales que se pueden injertar químicamente sobre la superficie. Se puede citar, por ejemplo, las sales de diazonio tales como las descritas en la solicitud WO-A-98/44172, a cuya descripción se puede hacer referencia, o también las sales de ácido carboxílico tales como las descritas en el documento WO-A-98/40450, a cuya descripción se puede hacer referencia.

Independientemente de cuál sea el tipo de molécula seleccionado para llevar a cabo el electroinjerto, se puede añadir al medio de reacción un electrolito soporte, para facilitar el paso de la corriente eléctrica por la solución.

Protocolo de la aplicación de potencial

5

El potencial al que se somete el electrodo de trabajo, con respecto al electrodo de referencia, tiene un papel totalmente determinante sobre la obtención de una reacción de electroinjerto.

Los voltamogramas medidos para los monómeros vinílicos en disolvente orgánico, por ejemplo, presentan en general un máximo, asociado a un potencial redox del monómero considerado. Para la mayor parte de los monómeros vinílicos examinados hasta la fecha, existe un régimen de concentración bastante particular, en el que los voltamogramas comprenden dos máximos, mientras que solo hay un tipo de reacción de transferencia de carga.

Se ha demostrado que el primer máximo es el del consumo masivo del monómero en las proximidades del electrodo debido a la polimerización en solución, mientras que el segundo máximo corresponde a la reacción en el electrodo del monómero que no ha sido consumido por la polimerización¹⁹.

Este resultado proporciona una información valiosa, independientemente de cual sea el intervalo de concentración del monómero: por encima del potencial máximo, se fabrica esencialmente polímero en solución. Se puede adaptar, por tanto, el protocolo de potencial en función de esta información a fin de aumentar el rendimiento del polímero injertado:

- Si se trabaja con una solución sin agente reticulante, todo lo que se forma en solución "se pierde" en el aclarado: independientemente del protocolo de potencial (condiciones voltamétricas, multidentados, etc.), es preferente seleccionar un potencial de parada (o de inversión) inferior al potencial del máximo.
- Si se trabaja con aditivos que permiten unir firmemente el polímero injertado y el polímero no injertado (agentes reticulantes, véase el párrafo siguiente), es preferente seleccionar el potencial de parada por encima del potencial del máximo.

Del mismo modo, se ha demostrado que se puede obtener un injerto óptimo con las moléculas con grupos funcionales electroescindibles por encima de un potencial determinado (WO-A-98/44172 y WO-A-98/40450).

30 Se describe a continuación las posibilidades del injerto localizado.

El injerto localizado, tal como se acaba de exponer su principio y tal como se ilustra en los ejemplos de aplicación que siguen, se puede utilizar de diversas maneras:

- Se puede injertar localmente una película orgánica bruta para promover, por ejemplo, una zona eléctricamente aislante, o bien efectuar la deposición localizada de una sustancia con propiedades particulares (químicas, físicas (polaridad u otra), ópticas, magnéticas, etc.). En este último caso, habrá sido necesario funcionalizar previamente el precursor de la película orgánica con la función adecuada, antes del electroinjerto.
- La película orgánica localmente injertada se puede funcionalizar o modificar a posteriori para conferirle propiedades (químicas, físicas, ópticas, magnéticas, etc.) que no tenía inicialmente y que, de hecho, ellas mismas serán también localizadas, incluso si se ha efectuado mediante inmersión total. Por ejemplo, se puede curar a posteriori el poliacriolonitrilo electroinjertado para hacerlo conductor de la electricidad y buen candidato para la lubricación. Asimismo, por ejemplo, con el fin de hacerlo conductor de la electricidad, el polímero injertado localmente puede estar dopado. Se conoce, por ejemplo, el "rellenar" los polímeros con sales de plata, que se pueden revelar después in situ con un revelador (reductor) fotográfico (hidroquinona, pirogalol, p-fenilendiamina, p-aminofenol, etc.) haciendo conductor al polímero²¹. Mediante este procedimiento se pueden producir, por ejemplo, zonas conductoras flexibles.
- La película orgánica se puede funcionalizar a priori, de forma específica, a fin de constituir un "velcro molecular", sobre el que cualquier funcionalización posterior permanecerá localizada, incluso si se ha efectuado mediante inmersión total. Se puede contemplar, por ejemplo, el efectuar una adhesión localizada habiendo introducido un monómero vinílico funcionalizado con funciones amina (protegidas si fuera necesario) en la formulación: una vez desprotegidas, las funciones amina pueden reaccionar después selectivamente con un adhesivo epoxi. La adhesión, evidentemente, es solo un ejemplo y se puede añadir localmente cualquier tipo de funcionalidad (lubricación, propiedades ópticas, químicas, físicas, magnéticas, etc.), ya que el problema se ha desplazado: puesto que la localización se ha obtenido gracias al injerto de polímero, se reduce a un problema de química sobre un polímero, independientemente de la localización, siendo esta, por tanto, implícita.
- La película orgánica injertada puede servir también como máscara: suponiendo que se desea injertar en el ejemplo de la oblea de silicio recubierta de oro sobre el silicio y no sobre el oro. Esto es imposible de forma directa. Se puede proceder en cambio en varias etapas: (i) injertar una película orgánica cualquiera sobre el oro; (ii) injertar la película orgánica deseada sobre el silicio (ya que las pistas de oro son protegidas (en particular aislantes) una vez recubiertas con una película de polímero, por ejemplo; (iii) desinjertar el polímero depositado sobre el oro. Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, las dos primeras etapas se pueden combinar opcionalmente en una sola llevando el potencial de parada del protocolo experimental por encima del potencial del máximo.
- Se puede invertir también las tendencias naturales enmascarando, previamente, la superficie que se desea conservar con cualquier sustancia que sea adsorbida específicamente sobre la misma, incluso una monocapa: la

idea subvacente consiste en elevar el trabajo de extracción de la superficie S₁ con respecto a la S₂ y en hacerla "pasar por debajo" por medio de un tratamiento previo. Así, los tioles son candidatos adecuados para enmascarar el oro, los silanoles (como el γ-APS) para el SiO₂, etc.

La invención se describirá ahora con referencia a los ejemplos siguientes, que se dan a título ilustrativo y no limitante.

Ejemplos

15

25

35

40

45

55

10 1. Regioselectividad del injerto: naturaleza de las muestras

Se consideraron dos series de muestras. En primer lugar, las muestras (denominadas 2A y 2B) de las superficies compuestas examinadas tienen una geometría rectangular cuyas dimensiones son 10 x 50 mm. El silicio se obtiene por epitaxia de silicio dopado tipo p o n sobre un sustrato SOI (SiO₂). El oro se obtiene por deposición al vacío sobre una subcapa de titanio/níquel, sobre un sustrato SOI o sobre silicio, según la muestra.

La capa de Si epitaxiada sobre SiO₂ es de 480 nm. La subcapa de Ti-Ni está compuesta por 250 nm de Ti y 450 nm de Ni. La capa de oro tiene un espesor de 200 nm.

- 20 Análisis XPS sobre muestras de Au/SiO₂ y Au/Si vírgenes:

 - lado Au: 55,9 % Au, 31,6 % C, 12,0 % O, 0,5 % N; lado SiO $_2$: 44,9 % Si, 3,8 % C, 50,5 % O, 0,3 % Au, 0,3 %, N, 0,2 % Ti, trazas Ni;
 - lado Si: 32,8 % Si, 14,4 % C, 51,6 % O, 0,3 % Au, 0,3 %, N, 0,8 % Ti, trazas Ni.

Análisis perfilométrico del borde de escalón de las muestras mixtas Au/SiO2 y Au/Si antes de la deposición orgánica: altura del escalón = 760 ± 10 nm.

A continuación, se han considerado también peines interdigitados de oro sobre sílice gruesa (denominado 3A) 30 obtenidos por fotolitografía. Se han realizado tres tipos de peines, cuyas distancias entre dos dientes interdigitados son de 128, 32 y 8 µm, respectivamente.

De manera más precisa, dos peines de oro interdigitados (3A) se han fotolitografiado sobre una superficie de sílice gruesa. Se han producido tres muestras, cuyas distancias entre los dientes interdigitados son de 128 µm, 32 µm y 8 µm, respectivamente. Se ha realizado un montaje (denominado 3B) para poner en contacto el doble peine, por ejemplo (3A), sobre un sustrato epoxi con pistas de cobre, para la conexión a la caja de interruptores y al potenciostato. Comprende una caja de direccionamiento eléctrico, el sustrato epoxi, las pistas de Cu, los contactos dorados y, por último, los peines de SiO₂/Au. Las elevaciones de oro que constituyen los dientes de los peines tiene una altura de aproximadamente 115 nm, tal como se midió mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) o mediante perfilometría. De manera más precisa, los perfiles de espesor (denominados 4A, 4B y 4C) de los tres tipos de peines interdigitados fotolitografiados (con distancias entre los dientes interdigitados de 8, 32 y 128 µm, respectivamente) producidos muestran que las rugosidades aparentes en la parte superior de cada diente de peine no son relevantes, dado que las distancias entre los dientes y las anchuras de los dientes son del mismo orden de magnitud que la precisión lateral del aparato.

2. Características del protocolo de síntesis

- Solución: Metacrilonitrilo (40 %) en DMF, en presencia de perclorato de tetraetilamonio (TEAP) 5.10-2 M.
- Celda: TEFLON®, sin compartimentos separados, volumen 13 ml.
- 50 Contraelectrodo: lámina de Pt de 10,4 cm².
 - Electrodo de referencia: Ag/AgClO₄.
 - Superficie del electrodo de trabajo: 3 cm² para las muestras compuestas rectangulares.
 - Electroquímica: N ciclos, condiciones voltamétricas: 100 mV/s, con compensación de la caída de tensión óhmnica = IR. Intervalo de potencial: V_{on} a V_{off}. La totalidad de la lámina está sumergida en el medio de síntesis. El contacto eléctrico (pinza cocodrilo) se ha realizado sobre el oro o sobre el otro material del teselado.
 - Aclarado del electrodo: 15 minutos con ultrasonidos en acetona + 15 minutos con ultrasonidos en agua.

3. Análisis de las muestras

- Se analizan las diferentes muestras macroscópicas (láminas compuestas) sobre cada teselado de la superficie. 60
 - mediante espectroscopía infrarroja en absorción-reflexión (IRRAS). La banda del nitrilo (hacia 2200 cm⁻¹) se usa también sobre los espectros de IR obtenidos para una evaluación rápida de los espesores de las películas, por medio de monogramas IRRAS/XPS/elipsometría efectuados para el polimetacrilonitrilo;
- mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Además del espectro global, se efectúa una 65 adquisición complementaria sobre la región de la línea N1s del nitrógeno (característica del polimetacrilonitrilo).

La relación S entre las intensidades N1s sobre las zonas injertadas y no injertadas constituye una medida de los presentes inventores de la selectividad del injerto localizado.

Las muestras microscópicas (peines interdigitados) se examinan mediante AFM y mediante perfilometría a fin de verificar la resolución lateral del injerto, es decir:

- (i) dos dientes a una distancia de 8, 32 o 128 µm no se encuentran "unidos" por el revestimiento injertado;
- (ii) si solo uno de los dos peines está polarizado al potencial que permite el injerto, dado que el otro peine frente a él está sometido al potencial del electrodo de referencia, el injerto solo tendrá lugar sobre el peine polarizado.

4. Muestras macroscópicas (láminas compuestas)

Se han producido cuatro series de muestras: Si(n) SiO₂/Au, Si(p) SiO₂/Au, Si(n)/Au y Si(p)/Au. Los espesores de las deposiciones obtenidas sobre los teselados dorados varían de 5 a 120 nm según los protocolos electroquímicos, la calidad de las superficies de oro y según la naturaleza del dopaje del silicio.

4. 1. Análisis infrarrojo

10

15

30

40

50

55

65

- Se han efectuado dos series de espectros IRRAS (denominados 5A y 5B) comparados, en la región de los nitrilos, sobre el lado del oro y sobre el lado del SiO₂ para un silicio dopado (p). Los espesores obtenidos en los dos casos son del orden de 40 nm, aunque corresponden a superficies de oro de calidades diferentes (enumeradas como primera y segunda series de muestras) y de acuerdo con protocolos electroquímicos diferentes (en ordenadas se indica la transmitancia (u.a.) y en abscisas se indica el número de onda (cm⁻¹)).
- Más precisamente, 5A y 5B son los espectros IRRAS comparados sobre superficies mixtas Si(p) SiO₂/Au (2A y 2B) en la zona de los nitrilos. El espectro 5A se ha realizado en las condiciones siguientes: primera serie: 50 barridos, $V_{on} = -0.641 \text{ V/(Ag^+/Ag)}$, $V_{off} = -2.400 \text{ V/(Ag^+/Ag)}$, IR = 100 Ω ; y el espectro de la figura 5B se ha realizado en las condiciones siguientes: segunda serie: 10 barridos, $V_{on} = -0.538 \text{ V/(Ag^+/Ag)}$, $V_{off} = -2.600 \text{ V/(Ag^+/Ag)}$, IR = 100 Ω . Las superficies son de diferente procedencia en cada serie.
 - La figura 6 muestra los mismos espectros IRRAS comparados para una superficie mixta Si(n) SiO₂/Au de la primera serie.
- Más precisamente, la figura 6 muestra los espectros IRRAS comparados sobre superficies mixtas Si(n) Si(n) SiO₂/Au 35 (figuras 2A y 2B) en la zona de los nitrilos. Primera serie: 20 barridos, $V_{on} = -0.723 \text{ V/(Ag}^+/Ag)$, $V_{off} = -2.400 \text{ V/(Ag}^+/Ag)$, $IR = 80 \Omega$.
 - Las figuras 7A y 7B muestran los espectros IRRAS comparados, en la región de los nitrilos, sobre el lado del oro y sobre el lado del Si para un silicio dopado (n) y (p).
 - Más precisamente, las figuras 7A y 7B muestran los espectros IRRAS comparados sobre superficies mixtas Si/Au (figuras 2A y 2B) en la zona de los nitrilos. Figura 7A: Si(n), 50 barridos, V_{on} = -0,599 V/(Ag⁺/Ag), V_{off} = -2,300 V/(Ag⁺/Ag); figura 7B: Si(p), 10 barridos, V_{on} = -0,747 V/(Ag⁺/Ag), V_{off} = -2,400 V/(Ag⁺/Ag), IR = 70 Ω.

45 <u>4. 2. Análisis XPS</u>

Las figuras 8A y 8B muestran los espectros XPS comparados, en la región de la línea N1s del nitrógeno, sobre el lado del oro y sobre el lado del SiO₂ para un silicio dopado (p), para las mismas muestras que las de las figuras 5A y 5B, respectivamente. Las figuras 9 y 10 muestran el análisis XPS de la línea N1s para las muestras de las figuras 6, 7A y 7B.

Más precisamente, las figuras 8A y 8B muestran los espectros XPS comparados sobre superficies mixtas Si(p) SiO₂/Au (figuras 2A y 2B) en la región N1s del nitrógeno. Figura 8A (primera serie): 50 barridos, $V_{on} = -0.641 \text{ V/(Ag^+/Ag)}$, $V_{off} = -2.400 \text{ V/(Ag^+/Ag)}$, $IR = 100 \Omega$; figura 8B (segunda serie): 10 barridos, $V_{on} = -0.538 \text{ V/(Ag^+/Ag)}$, $V_{off} = -2.600 \text{ V/(Ag^+/Ag)}$, $IR = 100 \Omega$. Las superficies son de diferente procedencia en cada serie.

- La figura 9 muestra los espectros XPS comparados sobre superficies mixtas Si(n) SiO $_2$ /Au (figuras 2A y 2B) en la región N1s del nitrógeno: 20 barridos, V_{on} = -0,723 V/(Ag $^+$ /Ag), V_{off} = -2,400 V/(Ag $^+$ /Ag), IR = 80 Ω .
- Las figuras 10A y 10B muestra los espectros XPS comparados sobre superficies mixtas Si/Au (figuras 2A y 2B) en la región N1s del nitrógeno. Figuras 10A: Si(p), 50 barridos, V_{on} = -0,599 V/(Ag⁺/Ag), V_{off} = -2,300 V/(Ag⁺/Ag); figura 10B: Si(p), 10 barridos, V_{on} = -0,747 V/(Ag⁺/Ag), V_{off} = -2,400 V/(Ag⁺/Ag), IR = 70 Ω.

4. 3. Resultados

La Tabla I recoge las condiciones de operación y selectividades de injerto obtenidas para las distintas muestras.

Salvo mención especial, el contacto eléctrico que permite la polarización tiene lugar siempre en el lado del oro.

5. Muestras microscópicas (peines interdigitados)

5 En toda esta serie, la polarización es efectuada por el oro (montaje y 3B). Se ha seleccionado un protocolo de 10 barridos voltamétricos hasta un potencial de retorno de -2,4 V/(Ag⁺/Ag), y una compensación de la caída de tensión óhmnica de 100 Ω.

Se aplican dos tipos de polarización, lo que permite verificar los puntos (i) y (ii), respectivamente, tales como los mencionados en el párrafo 3 anterior.

- (i) los dos peines se polarizan al mismo potencial de -2,4 V/(Ag⁺/Ag), con respecto al electrodo de referencia;
- (ii) solo a uno de los dos peines se le aplica el potencial de -2,4 V/(Ag+/Ag), estando conectado el otro al electrodo de referencia.

5.1. Polarización uniforme de los dos peines

15

20

25

30

Se ha efectuado un análisis del perfil mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) del peine (3A) en el que los dientes de los peines interdigitados están separados 8 µm, según una dirección perpendicular a los dientes de los dos peines. Se puede observar que no hay ningún derrame sobre los bordes de los dientes del peine, mientras que las alturas del diente son de 200 nm, es decir, superiores en 85 nm a las de los peines antes del injerto (análisis perfilométricos 4A a 4C): el protocolo permite, por tanto, el injerto de 85 nm de polímero sobre cada diente, con un derrame lateral muy leve delante del espacio entre los dientes de los peines interdigitados. Más precisamente, se ha realizado una imagen (denominada 11A) y un análisis perfilométrico (denominado 11B), mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) del peine 3A en el que los dientes de los peines interdigitados están separados 8 µm, tras la polarización de los dos peines a un potencial de -2,4 V/(Ag⁺/Ag). La altura de los dientes del peine antes de la polarización et de 115 nm.

Tabla I: Condiciones de operación y selectividad del injerto sobre superficies mixtas Au/SiO₂ y Au/Si. La selectividad se ha medido por XPS, determinando la relación entre las intensidades de las líneas Ns1 sobre cada teselado. Estas selectividades son límites inferiores, puesto que la señal sobre SiO₂ o Si es normalmente no nula, aunque rigurosamente idéntica a la de la muestra de referencia antes del injerto. Las superficies son de diferente procedencia en cada serie.

procedencia en cada sene.						
Muestra	Ν	V _{on} (V/(Ag ⁺ /Ag))	V _{off} (V/(Ag ⁺ /Ag))	IR (Ω)	Espesor (nm)	N(Au)/N (SiX)
Si(p) SiO ₂ /Au	50	-0,641	-2,4	100	42	90
Si(p) SiO ₂ /Au ^(a)	50	-0,644	-2,4	70	15	56
Si(p) SiO ₂ /Au	10	-0,665	-2,6	70	28	85
Si(p) SiO ₂ /Au	10	-0,650	-2,4	52	125	150
Si(p) SiO ₂ /Au	10	-0,538	-2,6	100	45	140
Si(n) SiO ₂ /Au	50	-0,960	-2,6	100	5	66
Si(n) SiO ₂ /Au	10	-0,628	-2,6	100	18	100
Si(n) SiO ₂ /Au	20	-0,723	-2,4	80	55	80
Si(n) SiO ₂ /Au ^(a)	50	-0,689	-2,4	100	48	46
Si(n) /Au	50	-0,599	-2,3	0	8	42
Si(n) /Au	50	-0,860	-2,6	100	5	65
Si(n) /Au ^(b)	50	-0,657	-2,6	0	38	14
Si(p) /Au	10	-0,690	-2,4	65	100	150
Si(p) /Au	10	-0,747	-2,4	70	40	130
Si(p) /Au ^(b)	10	-0,723	-2,8	800	4	90
Si(p) /Au ^(b)	10	-0,698	-2,8	650	10	140

- (a) La superficie de sílice se hidroxiló previamente
- (b) El contacto eléctrico se efectuó sobre la parte de Si

5. 2. Polarización de uno solo de los dos peines

Se ha realizado un análisis del perfil por AFM (denominados 12A y 12B) del peine con un espacio entre los dientes de 32 μm, según una dirección perpendicular a los dientes de los dos peines (3A). El rango de barrido permite observar dos dientes interdigitados sucesivos, que pertenecen cada uno a un peine. Se observa que la altura inicial de 115 nm se conserva sobre el peine conectado al electrodo de referencia, mientras que la altura de 200 nm (obtenida en 5.1.) se obtiene sobre el peine llevado al potencial al que se produce el injerto: se observa que el injerto del polímero solo ha tenido lugar en uno de cada dos dientes, es decir, sobre uno solo de los dos peines. Más precisamente, se ha realizado la imagen (12A) y el análisis perfilométrico (12B), mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) del peine 3A, en el que los dientes de los peines interdigitados están separados 32 μm, tras la polarización de uno de los dos peines a un potencial de -2,4 V/(Ag⁺/Ag), estando conectado el otro al electrodo de referencia. La altura de los dientes del peine antes de la polarización et de 115 nm. Esta es también la del peine que se ha conectado al electrodo de referencia.

15 6. Electroinjerto orgánico sobre nanotubos de carbono

Se ilustran aquí las capacidades de funcionalización ultralocalizadas que ofrece el electroinjerto. El ejemplo aquí descrito se basa en el electroinjerto de polímeros vinílicos, aunque se puede ampliar de forma trivial a una funcionalización con las otras moléculas electroactivables descritas en la invención así como en los ejemplos de aplicación que siguen.

Los nanotubos de carbono parecen ser objetos potencialmente muy ricos en el contexto del desarrollo de nanotecnologías moleculares. En efecto, para las aplicaciones electrónicas, los nanotubos presentan propiedades aislantes, semiconductoras o metálicas. Se han fabricado componentes como interfaces o transistores de efecto de campo. Recientemente se han propuesto también aplicaciones mecánicas con el uso de nanotubos para la producción de nanoherramientas.

En el presente ejemplo, el contacto eléctrico de un nanotubo de carbono se efectúa tal como sigue: Se efectúa la deposición de nanotubos sobre las zonas silanizadas de un sustrato de silicio, después el revestimiento de una resina electrosensible sobre el sustrato y el nanotubo. A continuación se efectúa la apertura de las zonas correspondientes a los electrodos mediante litografía electrónica, después se evaporan los electrodos metálicos y, por último, se realiza el desprendimiento de la resina y de la película metálica en las zonas no abiertas de la resina, de acuerdo con el procedimiento descrito en Choi, K. H., et al., "Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate". Surface Science, 2000. 462(1-3): págs. 195-202.

Seguidamente, el conjunto del sustrato se polariza en un medio orgánico que contiene metacrilonitrilo o tetrafluoroborato de *para*-nitrofenildiazonio, de acuerdo con los mismos protocolos que los de los ejemplos anteriores. Se caracteriza la funcionalización del nanotubo mediante AFM y STM, de acuerdo con los mismos procedimientos que se han realizado en el caso del doble peine en los ejemplos anteriores.

7. Electroinjerto localizado a partir de sales de diazonio

Los ejemplos anteriores se basan en el electroinjerto de polímeros vinílicos. Los presentes inventores presentan aquí un ejemplo que ilustra la obtención de un injerto orgánico localizado por medio de la electroactivación de sales de diazonio en medio orgánico.

El electroinjerto se efectúa sobre las láminas macroscópicas $Au/Si(p)O_2$ tales como las descritas en el párrafo 1 de los ejemplos. El contacto eléctrico se efectúa sobre la porción de oro de la lámina, y la totalidad de la lámina se sumerge en una solución que contiene 10^{-3} mol/l de cloruro de *para*-nitrofenildiazonio y 5.10^{-2} mol/l de perclorato de tetraetilamonio (TEAP) en acetonitrilo. Se efectúa un barrido de potencial de +0.37 V/(Ag^+/Ag) a -2.4 V/(Ag^+/Ag), a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Las dos partes de la superficie se analizan a continuación mediante espectroscopía IRRAS (denominada 13) y por XPS (14). Se observa claramente, como en el caso del electroinjerto de polímeros vinílicos, que el injerto orgánico solo tiene lugar sobre el oro y no sobre la porción de SiO₂.

De manera más precisa, (13) corresponde a espectros IRRAS de una lámina compuesta (véase el párrafo 1 de los ejemplos) Au/Si(p)O₂ polarizada por el oro en una solución que contiene cloruro de *para*-nitrofenildiazonio (ejemplo 7). Se distinguen claramente las líneas características del grupo nitro a aproximadamente 1500 cm⁻¹.

(14) corresponde a la región N1s de los espectros XPS de una lámina (véase el párrafo 1 de los ejemplos) $Au/Si(p)O_2$ polarizada por el oro en una solución que contiene tetrafluoroborato de *para*-nitrofenildiazonio, sobre la porción del oro y sobre la porción de SiO_2 .

65

60

10

20

25

30

35

40

45

50

8. Electroinjerto localizado a partir de acetatos de arilo

Los presentes inventores presentan aquí un ejemplo que ilustra la obtención de un injerto orgánico localizado por medio de la electroactivación de acetatos de arilo en medio orgánico.

5

El electroinjerto se efectúa sobre las láminas macroscópicas $Au/Si(p)O_2$ tales como las descritas en el párrafo 1. El contacto eléctrico se efectúa sobre la porción de oro de la lámina, y la totalidad de la lámina se sumerge en una solución que contiene 4.10^{-3} mol/l de acetato de fenilo y 0.1 mol/l de $(n-Bu)_4PF_6$ en acetonitrilo. Se efectúan 10 barridos de potencial, ida y vuelta, de +0.5 V/ECS a +1.25 V/ECS, a una velocidad de barrido de 200 mV/s.

10

Las superficies son características como en el ejemplo anterior, y se obtiene igualmente un injerto selectivo sobre el oro.

REFERENCIAS

15

- 1 -WO-A-99/24868.
- 2 -WO-A-98/58745.
- 3 -FR-A-2 787 581 v FR-A-2 787 582.
- 4 -WO-A-99/38612.
- 20 5 -WO-A-96/29629.
 - 6, a -G. DENIAU, G. LECAYON, P. VIEL, G. HENNICO, J. DELHALLE, Langmuir, 8 (1992) 267.
 - 6, b -E. LEONARD-STIBBE, G. LECAYON, G. DENIAU, P. VIEL, M. DEFRANCESCHI, G. LEGEAY, J. DELHALLE, *Journal of Polymer Science* A, 32 (1994) 1551.
 - 7, a -C. BUREAU, G. DENIAU, P. VIEL, G. LECAYON y J. DELHALLE, Journal of Adhésion, 58 (1998) 101.
- 25 7, b -C. BUREAU y G. LECAYON, Journal of Chemical Physics, 106 (1997) 8 821.
 - 8 -C. BUREAU y J. DELHALLE, Journal of Surface Analysis, 6 (1999) 159.
 - 9 -G. DENIAU, P. VIEL y G. LECAYON, Surface and Interface Analysis, 18 (1992) 443.
 - 10, a -P. JONNARD, F. VERGAND, P. F. STAUB, C. BONNELLE, G. DENIAU, C. BUREAU, G. LECAYON, Surface and Interface Analysis, 24 (1996) 339.
- 30 10, b -G. TOURILLON, R. GARRETT, N. LAZARZ, M. RAYNAUD, C. REYNAUD, G. LECAYON, P. VIEL, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 2 499.
 - 11 -P. VIEL, C. BUREAU y G. LECAYON, Journal of Electroanalytical Chemistry, 470 (1999) 14.
 - 12 C. BUREAU, Tesis de Doctorado, Universidad de París VI (1994).
- 16 -G. DENIAU, G. LECAYON, P. VIEL, G. ZALCZER, C. BOIZIAU, G. HENNICO y J. DELHALLE, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2 (1990) 1 433.
 - 17 -C. LEBRUN, G. DENIAU, P. VIEL, G. LECAYON, Surface Coatings Technology, 100 -101 (1998) 474.
 - 18 -C. BUREAU, G. DENIAU, P. VIEL y G. LECAYON, Macromolecules, 30 (1997) 333.
 - 19 -C. BUREAU, Journal of Electroanalytical Chemistry, 479 (1999) 43.
 - 21 -C. C. YEN, Journal of Applied Polymer Science, 60 (1996) 605

REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento de injerto localizado sin máscara de moléculas orgánicas susceptibles de ser activadas eléctricamente sobre una superficie mediante el contacto de dichas moléculas orgánicas con dicha superficie, en el que dichas moléculas se injertan mediante electroinjerto, efectuando dicho electroinjerto en una sola etapa sobre zonas de dicha superficie seleccionadas, definidas, llevadas a un potencial eléctrico superior o igual a un potencial eléctrico umbral determinado con respecto a un electrodo de referencia, siendo dicho potencial eléctrico umbral el potencial por encima del cual se produce el electroinjerto de dichas moléculas orgánicas, caracterizado por que dicha superficie es una superficie compuesta que comprende porciones conductoras y/o semiconductoras.
- 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la superficie compuesta está constituida por un teselado de materiales de naturaleza diferente.
- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que los materiales de naturaleza diferente se diferencian
 en al menos uno de los parámetros siguientes: trabajo de extracción de electrones en el vacío, solvatación de la superficie por un disolvente de electrolisis, acidez de Brönsted en el disolvente de electrolisis.

10

20

- 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha superficie compuesta es una superficie de silicio y de oro o de dióxido de silicio y de oro.
- 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas moléculas orgánicas se seleccionan entre moléculas electroinjertables y moléculas electroescindibles.
- 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dichas moléculas electroescindibles se seleccionan entre sales de diazonio, sales de fosfonio, sales de sulfonio, sales de ácido carboxílico, acetatos de arilo, alcoholes alifáticos y aminas.
- 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dichas moléculas electroinjertables se seleccionan entre los monómeros vinílicos de fórmula B-R-A, en la que R es un grupo que tiene un doble enlace vinílico, A es un grupo funcional aceptor de electrones o donor de electrones, y B es un grupo funcional cualquiera que lleva, por ejemplo, una función que se desea conferir al polímero final obtenido a partir de dichos monómeros; comprendiendo las moléculas al menos un anillo sometido a tensión; los monómeros funcionalizados derivados de dichos monómeros y moléculas; y las mezclas de dichos monómeros y moléculas.
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho monómero es un monómero cuyo polímero se puede electroinjertar mediante polimerización catódica, seleccionado entre acrilonitrilo, metacrilonitrilo, *para*-cloroestireno, 4-vinilpiridina, metacrilatos de alquilo tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de butilo, y cianoacrilatos.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho monómero es un monómero que se puede iniciar mediante polarización anódica seleccionado entre 4-vinilpiridina y N-vinilpirrolidina.
 - 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha molécula que comprende al menos un anillo sometido a tensión es una molécula que se puede abrir mediante ataque nucleófilo o electrófilo, seleccionada preferentemente entre moléculas con un grupo epoxi y oxiranos.
 - 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas moléculas orgánicas injertadas constituyen una película orgánica injertada aislante.
- 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas moléculas orgánicas presentan previamente a su injerto propiedades particulares, por ejemplo, químicas, físicas tales como la polaridad, ópticas o magnéticas, y forman un depósito localizado que posee dichas propiedades.
- 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la película orgánica localmente injertada formada por las moléculas orgánicas es funcionalizada o modificada *a posteriori* para conferirle propiedades particulares, por ejemplo químicas, físicas, ópticas o magnéticas, que no poseía inicialmente.
- 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la película orgánica es una película de poliacrilonitrilo electroinjertada que se cura *a posteriori* para hacerla conductora de la electricidad y buena candidata para la lubricación.
 - 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la película orgánica localmente injertada está dopada, por ejemplo, con sales de plata que se pueden revelar después con un revelador fotográfico.
- 16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la superficie compuesta se selecciona entre superficies de circuitos de microelectrónica, tales como biochips, microsensores y "laboratorios"

en chips", y superficies de dispositivos de microfluidos, piezas de micromecánica y de orfebrería fina.