



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 325 468**

⑫ Número de solicitud: 200800715

⑮ Int. Cl.:
G03F 7/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **03.03.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **04.09.2009**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
04.09.2009

⑰ Solicitante/s:
Universitat de València, Estudi General
Avda. Blasco Ibáñez, 13
46010 Valencia, ES

⑱ Inventor/es: **Abargues López, Rafael;**
Martínez Pastor, Juan;
Valdés Navarro, José Luis;
Jiménez Villar, Ernesto;
Pedruenza Villalmanzo, Esteban;
Marqués Hueso, José;
Canet Ferrer, Josep y
García Calzada, Raúl

⑳ Agente: **No consta**

② Título: **Nanocomposites plasmónicos basados en polímero y nanopartículas metálicas, para uso litográfico.**

③ Resumen:

Nanocomposites plasmónicos basados en polímero y nanopartículas metálicas, para uso litográfico.

La presente invención se refiere a un método para la síntesis de un nanocomposite formado por un polímero que presenta nanopartículas de metales nobles embebidas en él. El método de la invención se caracteriza porque la reacción de reducción de las sales de metales nobles, que dan lugar a las nanopartículas, y el entrecruzamiento de las cadenas del polímero, que forma la matriz polimérica, se producen al mismo tiempo como consecuencia del calentamiento generado durante el proceso de irradiación. Esto permite la generación de nanoestructuras mediante un proceso litográfico estándar. Asimismo se describen los nanocomposites y sus usos en diferentes sectores técnicos.

ES 2 325 468 A1

DESCRIPCIÓN

Nanocomposites plasmónicos basados en polímero y nanopartículas metálicas, para uso litográfico.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un nanocomposite, en adelante nanocomposite de la invención, formado por un polímero que presenta nanopartículas de metales nobles embebidas. Por lo tanto, esta invención puede ser englobada dentro del campo de la física, de la química o de la nanotecnología. El nanocomposite de la invención es susceptible de ser aplicado en diversos campos como la óptica o en sectores de las ciencias de la vida como, por ejemplo, medicina o biotecnología.

Estado de la técnica

Hoy en día la química orgánica está prestando mucha atención a la posibilidad de combinar materiales poliméricos conocidos con sistemas coloidales de nanopartículas, es decir, al desarrollo de nuevos nanocomposites utilizando como matriz una resina para litografía (por UV o por haz de electrones, que son las más extendidas y, por tanto, permiten un escalado industrial) mezclada con una solución de nanopartículas donde se aprovechen tanto las posibilidades del polímero como las propiedades ópticas y electrónicas del coloide, para su aplicación en diversos campos de la tecnología.

Un importante aspecto de la nanotecnología se refiere a la formación de capas de nanopartículas en un soporte sólido. El PVA (poli vinil alcohol), debido a su buena estabilidad térmica, resistencia química, transparencia óptica y capacidad para formar películas delgadas, puede ser considerado como un buen material matriz para la formación de nanopartículas metálicas y semiconductores.

En el documento WO2007024461 se divulga un método para la fabricación de un nanocomposite en forma de película que comprende nanopartículas generadas, *in situ*, en el interior de una matriz polimérica formada, por ejemplo, por PVA. Las nanopartículas que se forman son de óxidos de varios metales preferentemente Al, Ta, Ti, Zr, Nb, Sn y Hf, a partir de la hidrólisis de los alcóxidos correspondientes. El primer paso de dicho método se refiere a la formación de una solución de recubrimiento formado por el precursor de la nanopartícula y el polímero, disueltos en un vehículo líquido no acuoso que contiene uno o más disolventes orgánicos, siendo el precursor de la nanopartícula un compuesto metálico con al menos dos grupos hidrolizables. En un segundo paso, la solución de recubrimiento se aplica en un sustrato (utilizando la técnica "spin coating") para formar dicho recubrimiento, eliminar solventes orgánicos y formar un gel que contiene el precursor de las nanopartículas. El tercer paso se refiere a la formación del nanocomposite propiamente dicho, ya que el precursor de las nanopartículas se convierte en nanopartículas, las cuales se dispersan homogéneamente en una matriz polimérica para formar dicho nanocomposite. Finalmente se procede al secado del nanocomposite para eliminar los restos de solventes orgánicos. Las nanopartículas embebidas en el nanocomposite tienen una dimensión no superior a 50 nm y se caracterizan por tener una morfología de hebras elongadas o densamente empaquetadas. Por otro lado la solución de recubrimiento no contiene nanopartículas mayores de 2 nm, antes del recubrimiento. Durante gran parte este documento se explican diversas aplicaciones ópticas para el nanocomposite formado por el método arriba descrito como, por ejemplo, en el campo de la visualización, iluminación de estado sólido, comunicaciones por fibra óptica, etc.

En el documento WO2005121222 se divulga un método para la preparación de nanocomposites poliméricos. El polímero, por ejemplo PVA, contiene nanopartículas formadas *in situ*. Las nanopartículas tienen un tamaño menor de 100 nm de diámetro y están formadas por metales como por ejemplo: plomo, cadmio, germanio, estaño, hierro, cobalto, níquel, cobre, mercurio, zinc y combinaciones de los mismos. El tipo de nanopartícula que se forma es de carácter semiconductor y no de carácter metálico. Aunque el cobre (Cu) es un metal noble, lo que se obtiene con el procedimiento divulgado en este documento es un derivado de éste con valencia entre +1 y +3, nunca nanopartículas con valencia 0. Inicialmente se procedió a la mezcla y reacción de una solución acuosa de un metal que contiene una sal, con una solución no acuosa de un tiol o carbamato, para formar un metal que contenga tiol o carbamato en la solución no acuosa. Posteriormente se procedió a la recogida de la solución no acuosa que contiene el metal de tiol o carbamato y se mezcló con una solución polimérica procediendo a reaccionar dicha mezcla con un agente de escisión y a su secado para formar un nanocomposite, o bien, al secado de la mezcla y reacción con dicho agente de escisión para formar un nanocomposite polimérico. La reacción con el agente de escisión para formar nanopartículas puede ocurrir en solución o después de que una película sólida se haya preparado mediante el uso de la técnica "spin coating".

En el documento US2003223673 se describe un dispositivo óptico integrado formado por un medio de cristal, elegido de forma aleatoria, que contiene un sustrato y dispositivos para el guiado de ondas dispuestas en dicho sustrato. El dispositivo de guiado de ondas es seleccionado entre varios mecanismos focalizados en la mejora de las propiedades ópticas. Por otro lado, el sustrato arriba mencionado puede ser un polímero y, aunque no se hace referencia al PVA, se citan otros polímeros de vinilo como por ejemplo el etilen vinil alcohol. En el presente documento se describe que el compuesto puede incluir nanopartículas distribuidas en la matriz polimérica. Así, se refiere a la obtención de nanopartículas dispersadas en una matriz monomérica que es polimerizada después de la dispersión. Por ejemplo, nanopartículas de óxidos metálicos que pueden ser dispersados en un monómero líquido mediante aplicación de ultrasonidos. El medio resultante se mezcla con un iniciador térmico o foto iniciador. La mezcla se calienta para inducir la

polimerización para formar un nanocomposite. Adicionalmente, la mezcla pre-polimerizada puede ser depositada mediante "spin-coating" en un sustrato seguido de polimerización foto o térmicamente inducida para formar una película fina de nanocomposite.

Ninguno de los documentos localizados en el estado de la técnica hace referencia al método de la invención, caracterizado porque la reacción de reducción de las sales de metales nobles que dan lugar a las nanopartículas y el entrecruzamiento de las cadenas del polímero que forma la matriz polimérica se producen al mismo tiempo, otorgando sencillez y efectividad al método. Por otro lado, los documentos del estado de la técnica tampoco se refieren al tipo de material generado y utilizado en la presente invención. Ni la composición química del nanocomposite de la invención ni el efecto físico conseguido por el mismo, directamente relacionado con sus aplicaciones, han sido localizados en los documentos divulgados en el estado de la técnica. Para la consecución del nanocomposite de la invención fue de vital importancia que las nanopartículas embebidas en la matriz polimérica estuvieran formadas por metales nobles (de valencia 0) como por ejemplo plata (Ag), oro (Au) o aleaciones de los mismos. Esta composición específica de las nanopartículas embebidas en la matriz polimérica dio lugar a que su plasmón superficial produjera la absorción de luz debido a la resonancia colectiva de electrones superficiales presentes en dichas nanopartículas. Aunque esta propiedad es común a todos los metales con valencia 0, cuando los metales nobles, como por ejemplo Au, Ag y Cu, están presentes en forma de nanopartículas dando lugar a películas delgadas, únicamente en ellos el plasmón se encuentra en el espectro visible, por lo que permite la excitación plasmónica por fuentes y métodos ópticos estándares.

Una de las propiedades más importantes de la presente invención es la formación de nanopartículas metálicas en el interior del polímero bajo irradiación (UV, haz de electrones, etc.), a la vez que la zona irradiada de dicho polímero sufre cambios en su estructura química variando su solubilidad en un disolvente llamado revelador (fundamento químico del proceso de litografía). Ello permite conseguir estructuras polímero-nanopartículas (nanocomposites) con una extensión espacial de hasta la centena de nanómetros (límite inferior), mediante un proceso litográfico estándar. Esto es de gran interés para la fabricación de nanodispositivos.

En los métodos descritos en el estado de la técnica no se utilizan nanopartículas de metales nobles y, por lo tanto, ninguna de sus aplicaciones está basada en el efecto plasmónico, que es el efecto físico característico de las nanopartículas que forman el nanocomposite de la invención.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un método para la síntesis de nanocomposites formados por un polímero que presenta nanopartículas de metales nobles embebidas. El método de la invención se caracteriza porque la reacción de reducción de las sales de metales nobles, que dieron lugar a las nanopartículas metálicas, y el entrecruzamiento de las cadenas del polímero, que formaron la matriz polimérica, se produjeron al mismo tiempo como consecuencia del aporte de energía para desencadenar dichas reacciones.

Dicho aporte energético al polímero se consiguió mediante la aplicación de calor (energía térmica), por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero, o mediante la aplicación de irradiación (haz de electrones, iones, rayos X, etc.). Esto significa el potencial uso del polímero en técnicas litográficas.

El polímero utilizado en la presente invención se selecciona del grupo comprendido por: PVA, Polivinilpirrolidona, Poli(2-hidroxietil metacrilato), Poli(2-hidroxietil metacrilato), Poli(2-hidroxipropil metacrilato), Poli 4-vinilfenol, Polifenol, Poli(alilamina), Poli(etilenimina), Quitosan, Celulosa o cualquier otro polímero que comprenda cualquiera de los monómeros de los polímeros anteriormente citados.

Los metales nobles a los que se refiere esta invención son los comprendidos en la tabla periódica convencional: Ag, Au, Cu, Pt o aleaciones de los mismos.

Así, una vez aplicado el calentamiento, el polímero se hizo resistente a la acción del agente químico aplicado para eliminar aquellas zonas del polímero donde la reacción de reducción no se había iniciado (revelado). Este paso de revelado, así como otro posible de post-calentamiento focalizado en saturar la reacción de reducción de las sales de los metales nobles que no hubieran reaccionado en el primer paso de calentamiento, constituyen pasos opcionales del método de la invención.

Por lo tanto, el nanocomposite de la invención comprende dos fases bien diferenciadas y puede ser aplicado para el diseño de nuevos dispositivos nano-plasmónicos de guiado de luz para futuras generaciones de chips electrónicos/optoelectrónicos de alta integración, para sensores ultrasensibles basados en el efecto Raman aumentado en superficie "Surface Enhanced Raman Scattering" (SERS), así como en el desplazamiento de la frecuencia plasmónica para la identificación y detección de bio-moléculas o agentes biológicos, todo ello posible gracias a las propiedades litográficas del material.

Descripción de las figuras

Figura 1. Películas delgadas del nanocomposite de la invención depositadas mediante “spin coating” sobre un sustrato de vidrio borosilicato:

- a) Espectro de absorción de nanocomposites comprendiendo nanopartículas de plata y oro. El eje de abscisas representa la absorbancia LSPR (Resonancia Local del Plasmón Superficial) en a.u. (unidades arbitrarias) y el de ordenadas la longitud de onda (nm).
- b) Aspecto de la película de nanocomposite de Ag-PVA (izquierda) y Au-PVA (derecha): la película fina se obtuvo a partir de la mezcla de sales metálicas (AgNO_3 y HAuCl_4) con PVA depositada por “spin coating” en un sustrato de vidrio. La lámina delgada con tono más claro corresponde a un cierto color amarillento (izquierda: nanocomposite Ag-PVA) y la más oscura a un tono magenta (derecha: nanocomposite Au-PVA).
- c) Ilustración del proceso de litografía de haz de electrones para la formación de estructuras de tamaño nanométrico de nanocomposite después de la irradiación y posterior revelado de la mezcla de sales metálicas con PVA (depositada por “spin coating” en sustratos diversos). El punto 1 representa las áreas expuestas a la irradiación, el punto 2 la película formada por el polímero y las sales metálicas, el punto 3 el momento del revelado con agua destilada y el punto 4 los nanocomposites formados.

Figura 2. Espectro de absorción de la película de nanocomposite que comprende nanopartículas de Ag (a) y de Au (b), usando distintas temperaturas de calentamiento. A mayor temperatura de calentamiento se obtuvo una mayor absorbancia LSPR. El eje de abscisas representa la absorbancia LSPR (a.u.) y el de ordenadas la longitud de onda (nm).

Figura 3. Película de nanocomposite que comprende nanopartículas de Ag preparadas a partir de una solución de sales de Ag a diferentes temperaturas: a) 130°C; b) 180°C. Película de nanocomposite que comprende nanopartículas de Au preparadas a partir de una solución de sales de Au a diferentes temperaturas: c) 130°C; d) 180°C.

Figura 4. Espectro de absorción del nanocomposite Ag-PVA (a) y Au-PVA (b) en función de la concentración inicial de la sal metálica. El eje de abscisas representa la absorbancia LSPR (a.u.) y el de ordenadas la longitud de onda (nm).

Figura 5. Películas de nanocomposite Au-PVA preparadas a partir de soluciones de HAuCl_4 con una concentración de a) 0,05 M b) 0,1 M y c) 0,25 M.

Figura 6. Resonancia de plasmón de superficie (LSPR) inducida por la adsorción del mercaptoetanol a las nanopartículas de Ag embebidas en matriz de PVA. El eje de abscisas representa la absorbancia LSPR (a.u.) y el de ordenadas la longitud de onda (nm).

Figura 7. Pruebas de litografía con haz de electrones sobre dos zonas micrométricas ($15 \times 20 \mu\text{m}^2$, forma rectangular) examinadas después de haber sido reveladas con agua destilada, mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) (a), microscopía de transmisión confocal a dos longitudes de onda: 458 (b) y 633 nm (c). En la micrografía SEM (d) se muestra la existencia de nanopartículas en el nanocomposite después de realizar la litografía.

Figura 8. Líneas hechas mediante litografía de haz de electrones en el nanocomposite PVA-metal sobre vidrios recubiertos con ITO (óxido de indio-estaño) conductor (a y b) y vidrio borosilicato sin recubrir (c).

Descripción detallada de la invención

En la presente invención se diseñaron nanocomposites que comprenden un polímero (como por ejemplo PVA) y nanopartículas, embebidas en el mismo, formadas por metales nobles (como por ejemplo Ag y Au). La reducción de las sales de los metales nobles, que constituyeron las nanopartículas, y el entrecruzamiento de las cadenas del polímero se produjeron de forma simultánea mediante la aplicación de calor: energía térmica o radiación (haz litográfico). Los resultados de la presente invención elucidaron la presencia de una concentración de nanopartículas embebidas en el polímero que se puede variar según la concentración molar utilizada de las sales metálicas precursoras.

Inicialmente se formó una mezcla de sales de metales nobles, como por ejemplo sales de Ag (AgNO_3) y/o de Au (HAuCl_4) con un polímero, como por ejemplo PVA, en un medio líquido (disolución, dispersión o emulsión). Posteriormente se recubrió un sustrato aislante (cuarzo o vidrio) recubierto o no por ITO, o semiconductor (silicio, arseniuro de galio, fosfuro de indio), dependiendo de la aplicación final, con la mezcla arriba mencionada, mediante “spin coating”, y se procedió a su irradiación (proceso litográfico) o a su calentamiento, con objeto de lograr la reducción de las sales de metales nobles, y con ello la formación de las nanopartículas, al mismo tiempo que se produjo el entrecruzado de las cadenas de la matriz polimérica (PVA) y, en definitiva, la formación del nanocomposite. En el caso del uso de radiación como fuente energética (por UV, haz de electrones, etc.), el nanocomposite se forma en zonas muy localizadas (del orden de la centena de nanómetros), lo que permitirá la fabricación de nanodispositivos basados en efecto plasmónico.

Durante el proceso de calentamiento mediante aplicación de energía térmica, entre 100 y 200°C, algunos de los grupos OH de las cadenas de PVA fueron oxidados a la correspondiente cetona y las sales de Ag y de Au fueron reducidas a Ag(0) y Au(0), respectivamente, formando las correspondientes nanopartículas.

Uno de los aspectos más importantes de la presente invención es que ésta permite que el proceso de aporte energético pueda llevarse a cabo mediante la aplicación de irradiación (litografía), por ejemplo con haz de electrones. La dosis para la formación de un nanocomposite como el de la invención fue de unos 2 mC/cm² a 30 KV de voltaje. En esta ocasión la reacción de reducción de las sales metálicas ocurrió por la generación y transporte del calor inducido por el procedimiento de irradiación siguiendo un procedimiento de litografía. Después de la formación de las nanopartículas (por el mismo mecanismo de reducción expuesto anteriormente) el área expuesta presentó el entrecruzamiento (y no rotura de las cadenas del polímero) y se pudieron eliminar fácilmente las áreas de PVA conteniendo la sal metálica no expuestas a la irradiación, y solubles, mediante su inmersión en agua destilada.

La reducción química de las sales tuvo lugar en el interior del PVA. Dado que la película de PVA fue calentada por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero ($T_G = 85^\circ\text{C}$), el polímero se mantuvo en su estado elástico y se comportó como un líquido. Como resultado, las sales de Ag y de Au pudieron difundir a gran velocidad a través del polímero y éstas nuclearon y crecieron más fácilmente. Por lo tanto, la temperatura de calentamiento (T_B) tuvo un importante papel en la síntesis de las nanopartículas en el interior de la película de PVA (formación del nanocomposite).

Como resultado, las nanopartículas de Ag y Au fueron sintetizadas y embebidas dentro de la matriz polimérica de PVA, hecho que se confirmó mediante la técnica UV-Visible. La resonancia local del plasmón superficial (LSPR) de las nanopartículas de plata y oro fue observada a una longitud de onda de 420 y 550 nm, respectivamente (Figura 1.a). La foto mostrada en la Figura 1.b también es consistente con estas longitudes de onda para las LSPR: la lámina delgada con tono más claro corresponde a un cierto color amarillento (izquierda: nanocomposite Ag-PVA) y la más oscura a un tono magenta (derecha: nanocomposite Au-PVA).

El proceso de litografía (por haz de electrones) realizado sobre la mezcla de polímero PVA con sales metálicas (de Ag y Au) con objeto de obtener nanoestructuras del nanocomposite polímero-nanopartículas, después de un revelado en agua destilada, se ilustra en la Figura 1.c.

Como se ha dicho anteriormente T_B tuvo un importante papel en la síntesis de las nanopartículas en el interior de la película de PVA. En la Figura 2 se muestra la influencia de T_B en el espectro de absorción de los nanocomposites formados por Ag-PVA (a) y Au-PVA (b). Se obtuvieron diferentes propiedades ópticas del nanocomposite mediante el uso de diferentes valores de T_B . Para los dos tipos de nanocomposites se obtuvo una LSPR mayor al utilizar una temperatura de calentamiento más alta, debido a la mayor extensión de la reacción de reducción de las sales de Ag y Au. En el caso de Ag-PVA la simetría de la curva LSPR se modificó en función de la temperatura de calentamiento y de la concentración inicial de la sal metálica, tal y como se explica a continuación. En el caso de Au-PVA la curva LSPR mantuvo su simetría, pero su valor máximo se desplazó hacia el rojo, desde 560 nm a 580 nm, cuando se aumentó T_B . Este hecho pudo deberse al acoplamiento entre las nanopartículas embebidas en la matriz de PVA o a la formación de nanopartículas no esféricas, en el caso de nanocomposites formados por nanopartículas de Ag o Au, respectivamente, tal y como se pudo observar mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Figura 3). En el nanocomposite de Ag, a baja T_B , la reacción no fue completa y la concentración de las nanopartículas fue consecuentemente pequeña. En el caso del nanocomposite de Au el aumento de T_B afectó al tamaño medio de las nanopartículas más que a su concentración. Al mismo tiempo, en las nanopartículas más grandes de la distribución la forma triangular dominó sobre la esférica.

Anteriormente fue discutida la influencia de la temperatura de calentamiento para completar la reacción y determinar la concentración y tamaño final de las nanopartículas en el interior de la matriz de PVA. En la presente invención, además, se pudo controlar estas dos importantes propiedades (concentración y tamaño) de las nanopartículas, a través de la variación de la concentración inicial de las sales metálicas para sintonizar convenientemente sus propiedades ópticas, que en definitiva son las responsables de las aplicaciones de los nanocomposites de la invención (Figura 4). Cuando la concentración inicial de sales aumentó, el pico LSPR también lo hizo debido a la formación de películas con mayor concentración de nanopartículas metálicas y, por lo tanto, fueron generados nanocomposites con mayor factor de llenado (f) (relación entre el volumen ocupado por las nanopartículas y el volumen total del nanocomposite). Además, se observó que el espectro de absorbancia LSPR se ensanchó y se desplazó hacia el rojo, mientras que la simetría de la curva de absorbancia LSPR se rompió, hecho que fue especialmente notable en las películas de Ag-PVA. En principio, la razón de este efecto fue debida a la formación de nanopartículas no esféricas o al acoplamiento entre nanopartículas debido a la reducida distancia entre las mismas cuando están embebidas en la matriz de PVA, tal y como fue determinado mediante microscopio electrónico de transmisión (TEM).

A través de imágenes TEM se observaron películas de Au-PVA con diferentes factores de relleno (Figura 5). Pudo observarse que a concentraciones de Au (III) de 0,05 M (Figura 3.a), el nanocomposite resultante mostró películas de PVA con nanopartículas de Au con diferentes formas y tamaños. Además pudo evidenciarse que las nanopartículas de Au embebidas en la matriz de PVA están aisladas unas de otras. Por otro lado, para mayores concentraciones de Au (III), las nanopartículas están más próximas y tiene lugar acoplamiento electromagnético entre ellas, con el consiguiente desplazamiento al rojo y asimetría del espectro LSPR. Además, las nanopartículas parecen ser más grandes.

El descenso de las sales de Au (III) conllevó a la formación de películas con menor concentración de nanopartículas y la probabilidad de acoplamiento de la absorbancia LSPR disminuyó.

Entre las aplicaciones más comunes de los nanocomposites de la invención están los biosensores ópticos, ya que se pueden obtener láminas delgadas, de grosor controlado, y el diseño de dispositivos, dado que los nanocomposites de la invención permiten realizar procesos litográficos. La aproximación más común para trabajar como sensor, es la medida del desplazamiento de la longitud de onda de la LSPR causado por cambios en el entorno local dieléctrico de las nanopartículas, los cuáles vienen inducidos por la adsorción del analito a su alrededor. Para validar el uso del nanocomposite de la invención en potenciales biosensores, se usó el mercaptoetanol ($\text{OHCH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) como analito. Después de sumergir la película de nanocomposite en la solución acuosa del analito a diferentes concentraciones y durante un tiempo fijado, se midió el desplazamiento en la longitud de onda (λ) de máxima absorbancia de la LSPR en nanopartículas de Ag embebidas en PVA, para los dos límites de detección (alto y bajo) de la capa delgada de nanocomposite (120 nm), 10^{-7} y 10^{-3} M (Figura 6). Los experimentos iniciales mostraron que concentraciones iniciales de mercaptoetanol del orden de 10^{-7} M se podrían detectar con un desplazamiento medio en longitud de onda de $\Delta\lambda = 2$ nm, mientras que concentraciones de 10^{-6} y 10^{-3} M exhibieron desplazamientos medios de 4 y 9,5 nm, respectivamente. Concentraciones mayores de analito no produjeron nuevos desplazamientos y 10^{-3} M se consideró como una concentración próxima a la saturación. Simultáneamente al desplazamiento de la longitud de onda, también se observó un descenso del valor del pico de LSPR y un aumento de su anchura de línea, principalmente en el lado de longitud de onda larga. Como resultado, se concluyó que el nanocomposite de la invención puede ser usado como un sensor óptico útil para detectar moléculas químicas y biológicas.

Una de las propiedades más importantes de la invención es que los nanocomposites se pueden obtener durante un proceso de litografía, demostrado aquí utilizando un equipo comercial de litografía por haz de electrones (RAITH 50). Esto es de gran relevancia, dado que las zonas de la mezcla de PVA con sales metálicas (depositada sobre un sustrato mediante "spin coating") no expuestas a radiación de electrones se pueden eliminar a través de un proceso de revelado: aplicación de un agente químico que elimine las zonas del polímero donde la reacción de reducción no se haya iniciado. Las zonas expuestas se transforman en el nanocomposite polímero-metal y permanecen sobre la superficie del sustrato después del proceso de revelado, tal y como se ilustró en la Figura 1(c). Si la reacción de reducción de las sales de los metales nobles no hubiera tenido lugar al 100%, se podría llevar a cabo un calentamiento adicional después del revelado para completar la reacción. Normalmente este calentamiento adicional no es necesario si la dosis de electrones, destinada a producir el entrecruzamiento de las cadenas del polímero, además genera suficiente calor para convertir la sal metálica inicial en nanopartícula. De hecho, en la presente invención se trabajó con una concentración de sal metálica de 0,1 M y se midió (mediante transmisión óptica confocal) una LSPR similar con/sin el procedimiento de post-calentamiento.

La Figura 7 muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM), a) y d) y sus imágenes correspondientes de microscopía confocal, b) y c), de dos nanocomposites de $15 \times 20 \mu\text{m}^2$ conseguidos por litografía de haz de electrones mediante el uso de dos diferentes dosis de irradiación. El rectángulo de la parte izquierda presenta una clara deformación inducida por la acumulación de carga estática relacionada con la dosis de la irradiación más elevada utilizada en este caso ($X_{\min}$). La capa de ITO conductor que recubre el vidrio no fue capaz de reducir dicha acumulación de carga y el entrecruzamiento de las cadenas del polímero se extendió fuera del área de irradiación. Este efecto fue más pronunciado cuando la irradiación con rayos de electrones fue hecha en capas de PVA-sal metálica depositada en vidrio borosilicato. El efecto no fue necesariamente acompañado por una mayor producción de calor (un mayor incremento de la temperatura local del polímero) y, por lo tanto, de un incremento de la concentración de nanopartículas, por ejemplo. De hecho la absorbancia en el rectángulo deformado fue suavemente menor (10% de diferencia, aproximadamente) que la medida en el rectángulo de la derecha (Figura 7, b-c).

Las imágenes tomadas mediante microscopía confocal demostraron absorción LSPR a longitudes de onda asociadas a nanopartículas aisladas de Ag (Figura 7.b), así como absorción a longitudes de onda lejos de ellas (Figura 7.c). En las imágenes 7.b y 7.c se mide una media de la transmitancia de 75 y 87% para 458 y 633 nm, respectivamente. Estos valores surgen de tres factores principales: (i) constante dieléctrica del polímero (típicamente real en estas dos longitudes de onda), (ii) constante dieléctrica de las nanopartículas (típicamente "compleja" y con parte real negativa) y (iii) enlace o acoplamiento electromagnético entre ellas cuando su distancia promedio es cercana o inferior a su diámetro. Este último término no es fácil de valorar, pues precisa de una teoría muy elaborada, aunque podemos estimar si existe o no acoplamiento de la absorbancia medida a longitudes de onda largas. El valor de absorbancia encontrado para 458 nm (0.124) es unas cinco veces menor que el valor medido en películas delgadas de nanocomposites obtenidos por calentamiento (Figuras 2.a y 4.a, curvas tomadas para las películas preparadas calentando a 160°C y con mezclas PVA-sales al 0.1 M). Sin embargo, el valor medido a 633 nm fue 0.06, lo que representa una disminución de un factor respecto al valor obtenido a 458 nm, mientras que la absorbancia era prácticamente nula en las películas delgadas obtenidas por calentamiento (curvas referidas arriba de las Figuras 2.a y 4.a), lo que puede tomarse como una indicación de enlace electromagnético entre las nanopartículas. En imágenes tomadas mediante microscopía confocal de mayor resolución se pudo medir un valor mínimo de transmitancia promedio en torno a 24 y 49% (lo que se puede traducir en valores de absorbancia máxima de 0.62 y 0.31, respectivamente) para 458 y 633 nm, respectivamente. Esto es, en la presente invención se obtuvieron valores de absorbancia más grandes por la mayor influencia de la nanopartículas, lo que prueba su existencia en el nanocomposite obtenido por irradiación (también se pueden ver trazas de nanopartículas en la imagen SEM de la Figura 7.d), pero la conclusión es la misma que se dio más arriba: se debe tener un enlace electromagnético entre las nanopartículas del nanocomposite obtenido por irradiación.

Este enlace electromagnético entre nanopartículas puede ser la base para diseñar varios tipos de dispositivos plasmónicos/fotónicos y circuitos de guiado de luz basados en el nanocomposite de la invención, tanto con PVA como con otros polímeros. La ventaja del uso de estos materiales en guías de luz, por ejemplo, es que basta fabricarlas con anchura nanométrica, esto es, mucho menores que la longitud de onda de la luz que se quiere guiar. En la presente invención se llevaron a cabo diferentes diseños con dosis similares a las usadas en las pruebas mostradas en la Figura 7. La resolución dependió del grosor de la película y el sustrato utilizado (vidrio recubierto de ITO y vidrio borosilicato). La irradiación de líneas con un ancho nominal de 100 nm dio lugar, después del revelado, a líneas muy precisas de unos 130 nm de ancho, además de con un alto factor de anisotropía (perfil abrupto, en lugar de redondeado) tal y como se muestra en la Figura 8 (a). El ancho de línea obtenido tras el proceso de fabricación era similar en otras preparaciones con un ancho nominal de línea inferior (50 nm), pero se obtenía una menor anisotropía, tal y como se muestra en la Figura 8 (b). En ambos casos se usaba un sustrato de vidrio recubierto de ITO conductor. Es interesante destacar la pérdida de resolución (se obtienen anchuras de línea hasta un factor dos mayores) en el caso del uso de sustratos de vidrio no recubiertos, como el mostrado en la Figura 8 (c), cuyo origen está relacionado con la acumulación de carga estática durante la exposición al haz de electrones (litografía).

Los nanocomposites de la presente invención presentaron una combinación de propiedades: mecánicas, dieléctricas y litográficas del polímero y propiedades de absorción de las nanopartículas, que los hacen materiales útiles para el diseño de nuevos dispositivos nano-plasmónicos de guiado de luz (guías de ondas de un tamaño mucho menor al de la longitud de onda a transmitir), divisores de haz, interferómetros, etc., para futuras generaciones de chips electrónicos/optoelectrónicos/fotónicos de alta integración (para el futuro campo de la computación cuántica), así como para sensores ultrasensibles (basados en el efecto Raman aumentado en superficie o en el desplazamiento de la LSPR).

REIVINDICACIONES

1. Método de obtención de un nanocomposite que comprende:

- a) Formación de una mezcla de sales de metales nobles y un polímero, en un medio líquido.
- b) Recubrimiento de un sustrato con la mezcla del paso (a) en forma de película.
- c) Calentamiento de la película formada en el paso (b) mediante una fuente de calor o mediante litografía, por irradiación localizada de electrones o de cualquier otra fuente de radiación; dando lugar simultáneamente y en un único paso a la formación de las nanopartículas en el interior del polímero y al entrecruzamiento de las cadenas del mismo.

2. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, opcionalmente, además comprende un proceso de revelado y de post-calentamiento del nanocomposite.

3. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el tamaño y concentración de las nanopartículas comprendidas en el nanocomposite son controlados en función de la concentración inicial de las sales de los metales nobles y/o de la dosis de irradiación y/o de la temperatura de post-calentamiento y/o del sustrato utilizado para el depósito de las mezclas.

4. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el aumento de la temperatura de calentamiento y/o de la concentración inicial de las sales de metales nobles es directamente proporcional al aumento de la absorbancia LSPR de las nanopartículas comprendidas en el nanocomposite.

5. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la sal metálica dispuesta en el medio líquido se selecciona entre: sal de plata, sal de oro, sal de platino, sal de cobre o mezclas de dichas sales.

6. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el metal noble se selecciona entre: plata, oro, platino, cobre o aleaciones de dichos metales.

7. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el polímero se selecciona del grupo comprendido por: PVA, Polivinilpirrolidona, Poli(2-hidroxietil metacrilato), Poli(2-hidroxietil metacrilato), Poli(2-hidroxipropil metacrilato), Poli 4-vinilfenol, Polifenol, Poli(alilamina), Poli(etilenimina), Quitosan, Celulosa o cualquier otro polímero que comprenda cualquiera de los monómeros de los polímeros anteriormente citados.

8. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato recubierto con la mezcla de metales nobles y el polímero es aislante.

9. Método, según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el sustrato aislante es de cuarzo o de vidrio.

10. Método, según la reivindicaciones 8 ó 9, **caracterizado** porque el aislante está recubierto por una película conductora de ITO.

11. Método, según las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque el sustrato recubierto con la mezcla de metales nobles y el polímero es semiconductor.

12. Método, según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el sustrato semiconductor se selecciona entre: Si, Ge, GaAs o InP.

13. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el medio líquido es una disolución, una emulsión o una dispersión.

14. Nanocomposite **caracterizado** por comprender nanopartículas de metales nobles con valencia 0 embebidas en un polímero.

15. Nanocomposite, según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el metal noble se selecciona entre: plata, oro, platino, cobre o aleaciones de dichos metales.

16. Nanocomposite, según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el polímero se selecciona entre el grupo comprendido por: PVA, Polivinilpirrolidona, Poli(2-hidroxietil metacrilato), Poli(2-hidroxietil metacrilato), Poli(2-hidroxipropil metacrilato), Poli 4-vinilfenol, Polifenol, Poli(alilamina), Poli(etilenimina), Quitosan, Celulosa o cualquier otro polímero que comprenda cualquiera de los monómeros de los polímeros anteriormente citados.

17. Nanocomposite, según cualquiera de las reivindicaciones 14-16, **caracterizado** por comprender nanopartículas de Ag embebidas en el polímero PVA y poseer un máximo de absorbancia LSPR a una longitud de onda en el rango 400-450 nm.

ES 2 325 468 A1

18. Nanocomposite, según cualquiera de las reivindicaciones 14-16, **caracterizado** por comprender nanopartículas de Au embebidas en el polímero PVA y poseer un máximo de absorbancia LSPR a una longitud de onda en el rango 530-580 nm.

5 19. Uso del nanocomposite de las reivindicaciones 14-18 como sensor para la detección de moléculas químicas y/o biológicas.

10 20. Uso del nanocomposite de las reivindicaciones 14-18 en dispositivos plasmónicos, o fotónicos, o circuitos de guiado de luz.

21. Uso del nanocomposite de las reivindicaciones 14-18 en chips electrónicos y/o fotónicos y/u opto-electrónicos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

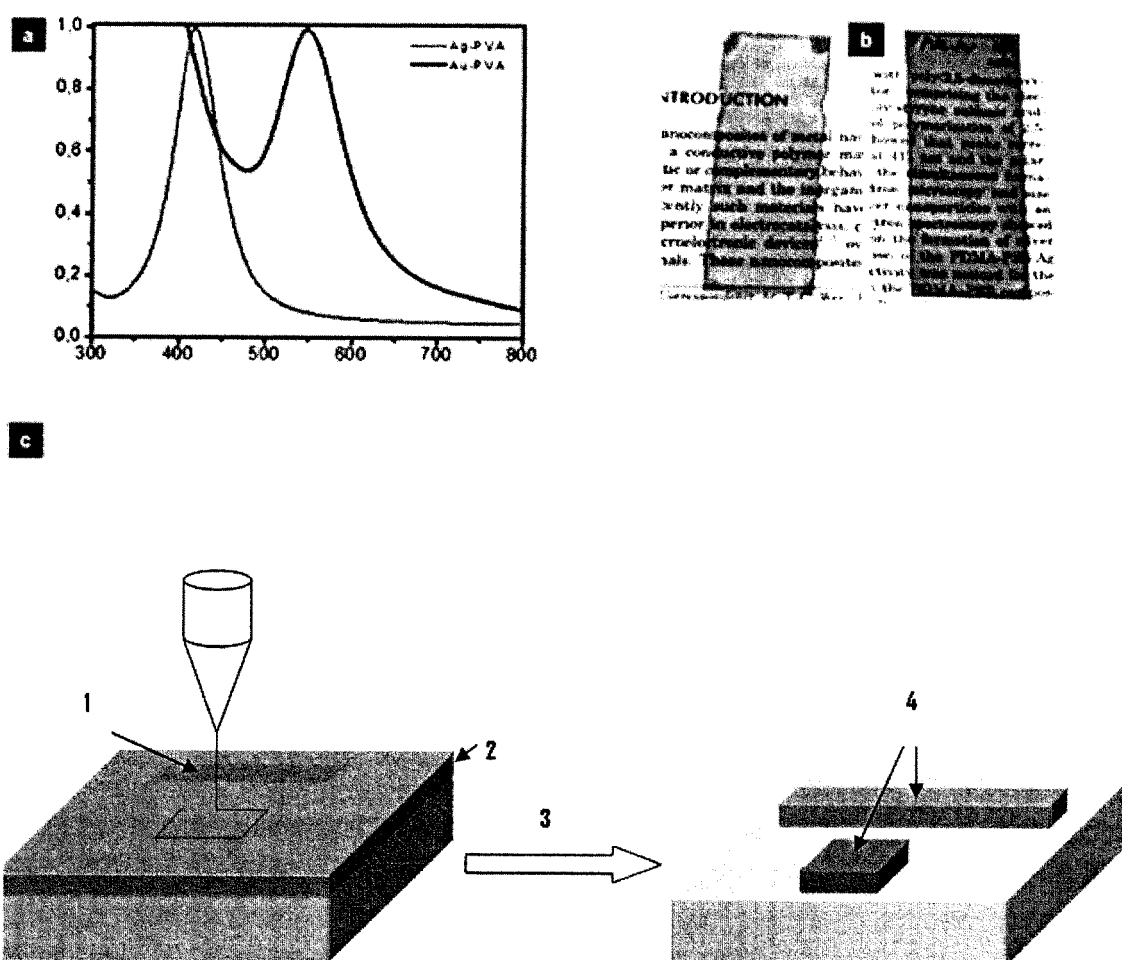


FIG. 2

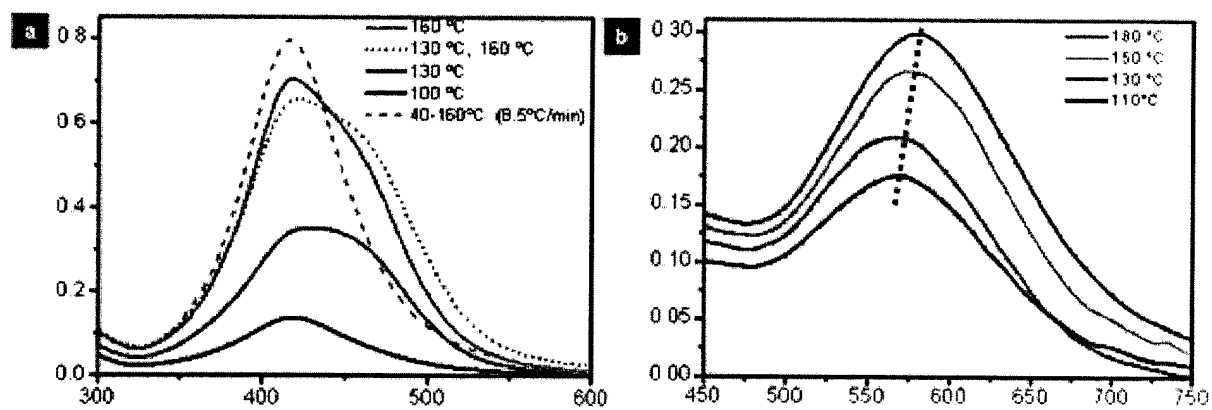


FIG. 3

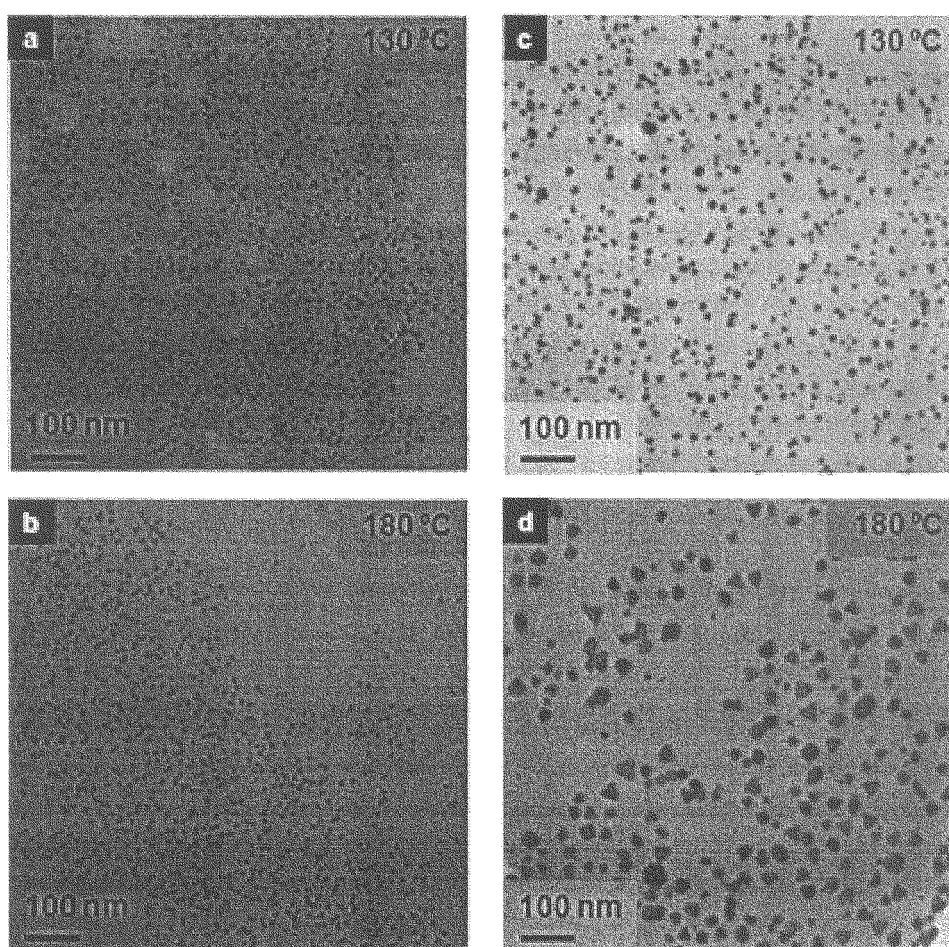


FIG. 4

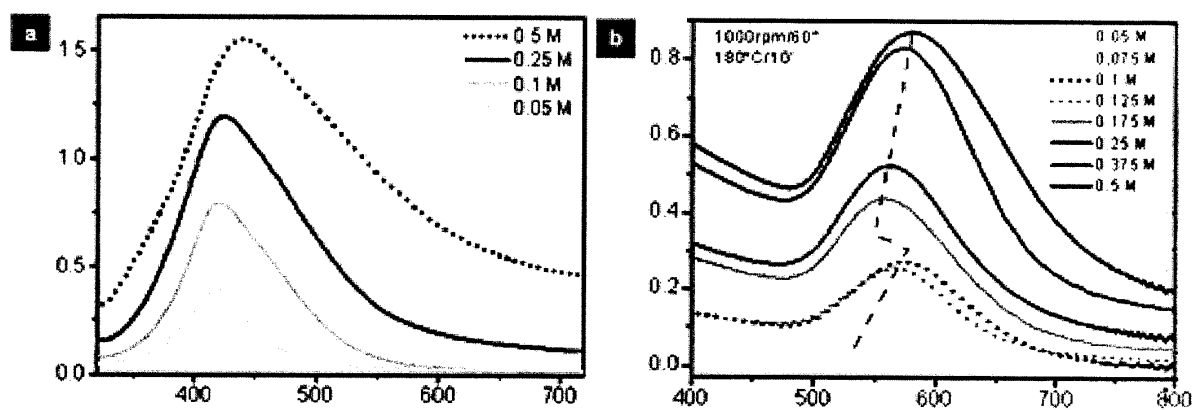


FIG. 5

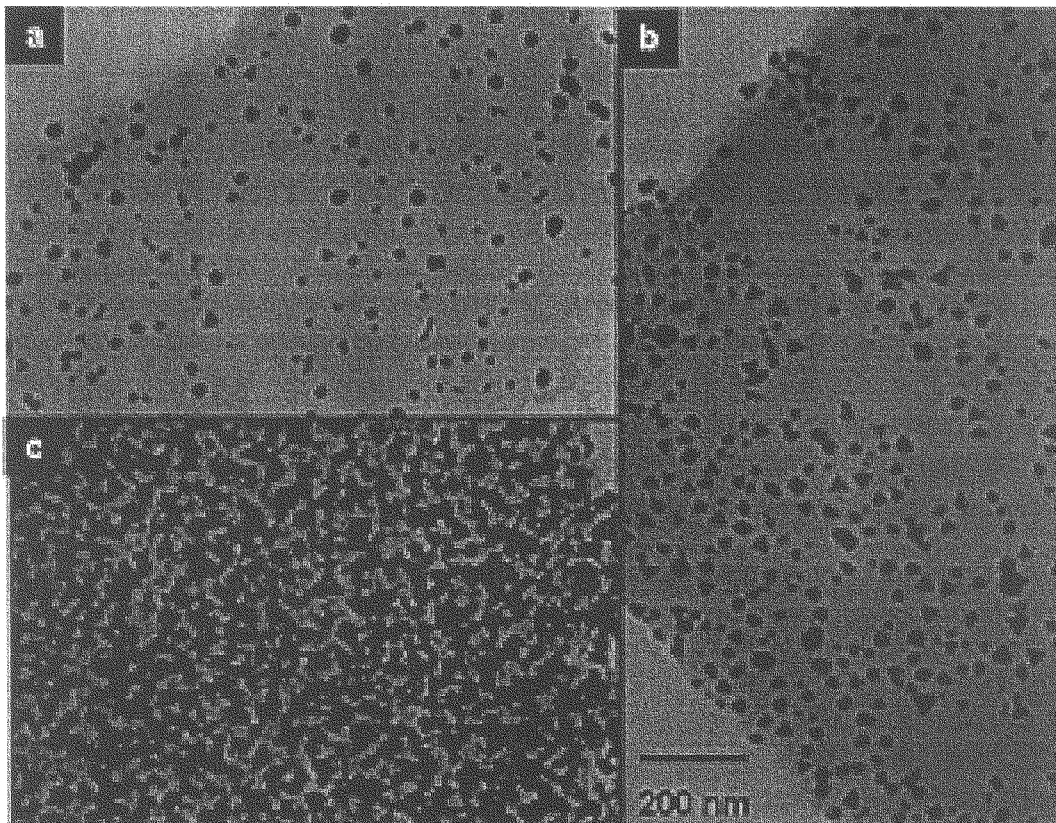


FIG. 6

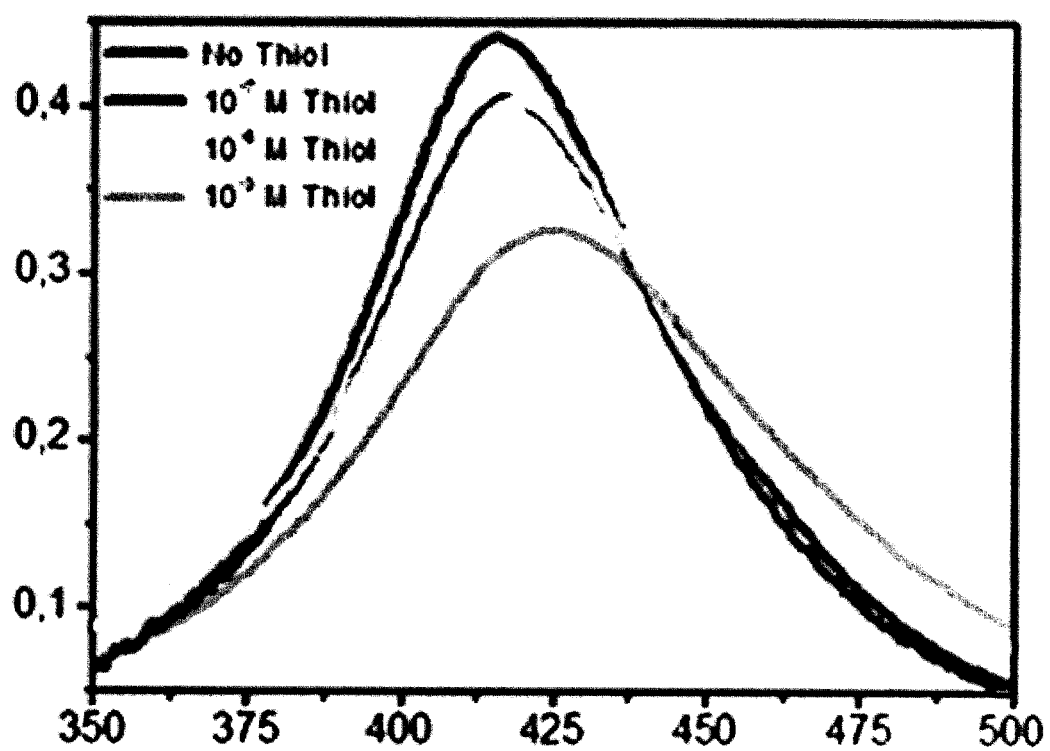


FIG. 7

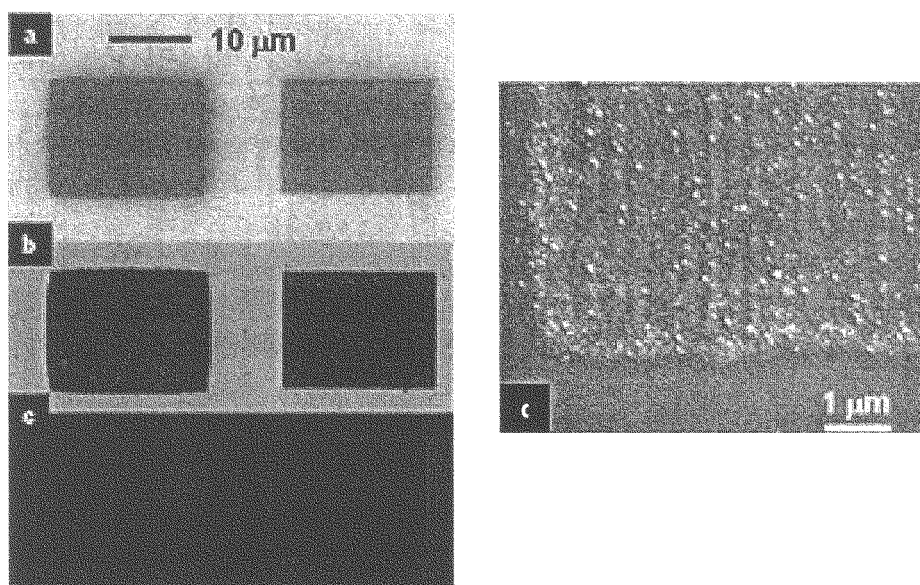
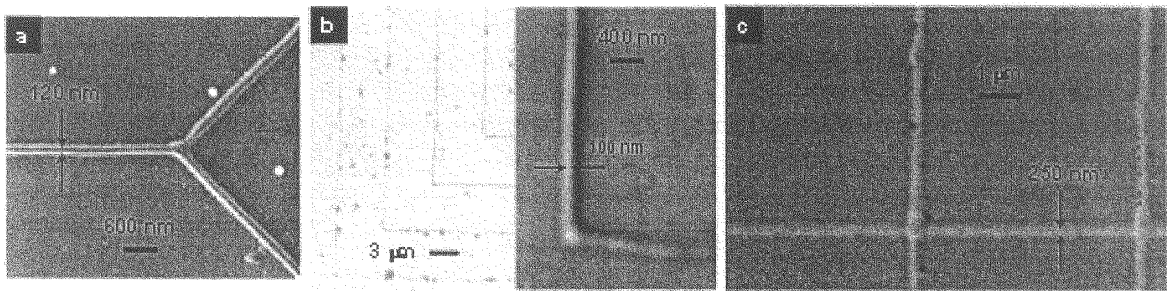


FIG. 8





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 325 468

⑫ Nº de solicitud: 200800715

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 03.03.2008

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **G03F 7/00** (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ZHI LI et al. "A simple method for selective immobilization of silver nanoparticles" Applied Surface Science 15.01.2005 Vol. 250, páginas 109-116; apartados 1, 2.1, 2.2 y 3.3.	1-9,14-17, 19-21
X	B. KARTHIKEYAN "Spectroscopic Studies on Ag-polyvinyl alcohol nanocomposite films" Physica B 2005 Vol.364, páginas 328-332; apartados 2-3.	1,3-5,7-9, 14-17, 19-21
X	MAHAPATRA, S.K. et al. "Synthesis of gold and silver nanoparticles by electron irradiation at 5-15 keV energy" Nanotechnology 28.02.2007 Vol. 18, páginas 135602; apartados 1, 2.2, 2.3, 2.4 y 3.	14-17, 19-21
A	K. MALLICK et al. "Self-assembly of silver nanoparticles: Formation of a thin silver film in a polymer matrix" Materials Science and Engineering C 27.07.2005 Vol. 26, páginas 87-91; apartado 2.3.	1-21

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

19.05.2009

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

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

G03F, B82B

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

INVENES, EPODOC,WPI,XPESP,NPL,ISI-WEB,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.05.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	10-13,18	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	10-13,18	SÍ
	Reivindicaciones	1-9,14-17,19-21	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Applied Surface Science Vol.250, páginas 109-116	15-01-2005
D02	Physica B Vol.364, páginas 328-332	2005
D03	Nanotechnology Vol.18, páginas 135602	28-02-2007

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

El objeto de la presente invención es un método de obtención de nanocomposite a partir de una mezcla de sales de metales nobles y un polímero. Así como el nanocomposite resultante y su uso en componentes electrónicos, detectores ópticos y sensores químicos y biológicos.

El documento D01 describe un método de obtención de un nanocomposite a partir de una sal de plata y un polímero de polivinilpirrolidona. El método descrito comprende la mezcla de dichos reactivos en un medio líquido, el recubrimiento de un sustrato aislante de cuarzo con la mezcla anterior, el calentamiento de la película formada mediante litografía UV y finalmente una etapa de revelado y post-calentamiento del nanocomposite resultante. Se comprueba que el tamaño de las nanopartículas es función de la dosis de irradiación (apartados 1 y 2.2) y que el nanocomposite obtenido se caracteriza por poseer un máximo de absorbancia LSPR a una longitud de onda de 422nm (apartado 3.3). Resultando de este modo apto para su uso en componentes electrónicos, detectores ópticos y sensores químicos y biológicos (apartado 3.3.). En el documento D02 se estudian las propiedades espectroscópicas de un nanocomposite de plata-PVA en forma de película. Dicho composite se obtiene mediante la mezcla de una sal de plata y PVA, el recubrimiento de un sustrato aislante de cuarzo con la mezcla anterior y el calentamiento de la película formada mediante la aplicación de energía térmica. Se comprueba que el tiempo de calentamiento es directamente proporcional al aumento de la absorbancia. El nanocomposite resultante se caracteriza por poseer un máximo de absorbancia LSPR a una longitud de onda de 420nm, lo que favorece su uso en componentes electrónicos, detectores ópticos y sensores químicos y biológicos (apartados 2,3.1).

El documento D03 se refiere a la síntesis de nanopartículas de oro y plata mediante irradiación electrónica. Las nanopartículas resultantes están embebidas en un polímero de PVA y presentan un máximo de absorbancia LSPR a una longitud de onda de 442 nm para la plata y 511 nm para el oro. Esto les convierte en materiales útiles para componentes electrónicos, detectores ópticos y sensores químicos y biológicos (apartados 1, 2.2, 2.4). Por tanto, se considera que las características técnicas de las reivindicaciones 1-9, 14-17 y 19-21 son conocidas de los documentos D01-D03. En consecuencia, el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva a la vista del estado de la técnica (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)

El objeto de la reivindicaciones 10-13 y 18 difiere principalmente de los documentos citados en que ninguno de ellos divulga un método de obtención de un nanocomposite soportado sobre un sustrato aislante recubierto de ITO o un sustrato semiconductor (Si, Ge, GaAs o InP), así como tampoco se describen nanocomposites de oro que presenten un máximo de absorbancia LSPR a una longitud de onda en el rango 530nm-580nm. Además en los documentos citados no hay sugerencias que dirijan al uso de dichos sustratos ni sería obvio la consecución de nanocomposites de oro que presenten un máximo de absorbancia en el rango reivindicado. Así por tanto, se considera que el objeto técnico de las reivindicaciones 10-13 y 18 es nuevo, implica actividad inventiva y tiene aplicación industrial (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)