



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 296 533**

⑫ Número de solicitud: 200602405

⑬ Int. Cl.:
G02B 6/132 (2006.01)
G01D 5/00 (2006.01)
G01D 11/00 (2006.01)
H01S 5/183 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **22.09.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.04.2008

⑰ Solicitante/s:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
CONICET**

⑱ Inventor/es: **Míguez García, Hernán Ruy;
Soler Illia, Galo Juan de Ávila Arturo y
Fuentes, María Cecilia**

⑳ Agente: **No consta**

② Título: **Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada, material así obtenido y utilización.**

③ Resumen:

Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada, material así obtenido y utilización.

El objeto de la invención es un procedimiento simple y fiable para la producción de multicapas formadas por films delgados mesoporosos de óxidos o materiales híbridos orgánico-inorgánicos, por una combinación de métodos sol-gel autoensamblado de tensioactivos y funcionalización selectiva de las superficies de los poros. Cada una de las capas constituyentes presenta una composición química, espesor e índice de refracción predeterminados; el tamaño, forma y distribución de poros también puede ser controlado, así como la superficie de los poros, lo que les confiere propiedades de sorción específicas frente a un tipo dado de moléculas. Las multicapas presentan propiedades de cristales fotónicos unidimensionales; además, cada capa delgada es accesible a diferentes tipos de moléculas, que pueden cambiar sus propiedades ópticas. Por lo tanto, este producto puede utilizarse en dispositivos ópticos como sensores, o guías de onda.

ES 2 296 533 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada, material así obtenido y utilización.

Sector de la técnica

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de materiales con propiedades ópticas, que pueden utilizarse en dispositivos ópticos como sensores, o guías de onda.

Estado de la técnica

Los materiales con estructura multicapa presentan importantes aplicaciones como elementos ópticos, ya que actúan como filtros interferenciales o reflectores de Bragg, capaces de reflejar o transmitir selectivamente un rango de frecuencias electromagnéticas, generalmente comprendido entre las zonas ultravioleta e infrarroja del espectro, determinado por el grosor e índice de refracción de las capas. Usando una terminología más reciente, estos materiales son cristales fotónicos unidimensionales, ya que presentan una modulación periódica del índice de refracción en una de las tres direcciones espaciales.

Los sistemas multicapas que se comercializan actualmente se fabrican principalmente mediante técnicas que suelen englobarse bajo el nombre de deposición física desde la fase vapor (Physical vapor Deposition). En todas ellas la deposición se realiza en condiciones de vacío y el sólido condensa directamente desde la fase vapor. Los recubrimientos ópticos obtenidos mediante este tipo de técnicas presentan una gran estabilidad frente a variaciones de las condiciones ambiente así como una gran resistencia mecánica. Existen otro gran grupo de métodos de formación de multicapas basado en procesos de tipo sol-gel. Estos métodos han permitido desarrollar recubrimientos multicapa con una gran resistencia a daños causados por radiaciones láseres intensas, presentando umbrales de daño mucho más altos que otros tipos de estructuras. Presentan una estabilidad mecánica pobre y sus propiedades varían con las condiciones ambiente, ambos fenómenos relacionados con la mesoporosidad presente, por lo que no son idóneas como elementos ópticos pasivos. Si pueden encontrar aplicaciones, sin embargo, en otros campos tales como el de sensores. Típicamente los poros de una capa crecida mediante sol-gel son de forma irregular, con una distribución muy ancha de tamaños y con tamaño promedio comprendido entre 2 y 100 nm. Una estructura multicapa con mesoestructura controlada (forma y tamaño) y cuyas propiedades ópticas pudieran controlarse con precisión abriría nuevas posibilidades de aplicación de este tipo de materiales en distintos campos. Por último, se han desarrollado recientemente materiales con mesoporosidad relativamente controlada y que han despertado bastante interés, aunque aún no se han presentado aplicaciones de los mismos. Se trata de estructuras multicapas de silicio poroso obtenidos por disolución electroquímica.

La invención aquí presentada esta más cercanamente emparentada con estos dos últimos grupos de materiales y por ello se describen a continuación con más detalle. Ninguna de estas rutas permite en principio controlar con gran precisión la composición, la superficie específica, la funcionalidad superficial y la porosidad (tamaño, forma y distribución espacial de poros) de films con una gran variedad de composiciones al mismo tiempo, o ser procesada en sustratos de grandes superficies (ej: ventanas).

Materiales en multicapas obtenidos por sol-gel, alternando capas densas de TiO_2 y SiO_2

Las técnicas de fabricación comúnmente utilizadas para sintetizar micro-componentes en estado sólido son aptas para áreas pequeñas, del tamaño de un wafer. Si se necesita depositar láminas delgadas en áreas de mayor tamaño, las técnicas de sol-gel (C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic, New York, 1990), presentan grandes ventajas: es un método simple que permite depositar una amplia variedad de materiales (óxidos, semiconductores, piezoeléctricos, ferroeléctricos, etc.) en forma de films delgados sobre sustratos diversos (polímeros, cerámicos, metales, etc.). La variedad de materiales que pueden depositarse permite diseñar estructuras sol-gel en forma de dispositivos con band-gap fotónico, o cristales fotónicos.

Los reflectores de Bragg en 1D (en inglés, *Bragg Reflectors*, o BRs) son los cristales fotónicos que han alcanzado mayor desarrollo por sol-gel. En estos materiales se obtienen muy altas reflectividades debido al fenómeno de reflexión de Bragg. En general, se producen alternando capas de materiales que posean alto y bajo índice de refracción, formando un apilamiento de multicapas dieléctricas.

Los BRs sintetizados por sol-gel pueden obtenerse por spin-coating [R.M. Almeida, S. Portal, *Photonic band gap structures by sol-gel processing*. Current Opinion in Solid State and Materials Science 7 (2003) 151. R.M. Almeida, A.S. Rodrigues, *Photonic bandgap materials and structures by sol-gel processing*, Journal of Non-Crystalline Solids 326&327 (2003) 405. P. K. Biswas, D. Kundu, and D. Ganguli, *Preparation of wavelength-selective reflectors by sol-gel processing*. J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 1481] o por dip-coating.[Chen K.M., Sparks A.W., Luan H.C., Lim D.R., Wada K., Kimerling L.C., *$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method*. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3805. Zhang Q., Li X., Shen J., Wu G., Wang J., Chen L., *ZrO_2 thin films and $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ optical reflection filters deposited by sol-gel method*. Mater. Lett. 45 (2000) 311.5. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Sol-gel fabrication of thick multilayers applied to Bragg reflectors and microcavities*, Thin Solid Films 416 (2002) 242] La diferencia entre los valores de n de los materiales que se utilicen y el número de capas son los parámetros más importantes de los BRs. Al aumentar la

diferencia entre los n de las capas y al incrementarse el número de capas, es mayor la reflectividad del band gap fotónico (en inglés, *Photonic Band Gap*, o PBG), rango prohibido de longitudes de onda entre el UV y el NIR que son reflejadas por el espejo dieléctrico. En general, se utilizan SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 por la importante diferencia entre sus índices de refracción (1.45-1.52, 2.07-2.55, 2.1-2.2, respectivamente).

El problema con este tipo de síntesis radica en que al aumentar el número de capas, se incrementa el riesgo de que el material desarrolle fisuras que deterioran la integridad estructural de la multicapa. Para solucionar este problema, Almeida *et al.* [R.M. Almeida, A.S. Rodrigues, *Photonic bandgap materials and structures by sol-gel processing*, Journal of Non-Crystalline Solids 326&327 (2003) 405.] y Rabaste *et al.* [Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Sol-gel fabrication of thick multilayers applied to Bragg reflectors and microcavities*, Thin Solid Films 416 (2002) 242] utilizan tratamientos térmicos de densificación muy cortos y a temperaturas elevadas (1000°C por 90s y 900°C por 2s, respectivamente), logrando de esta forma obtener apilamiento de hasta 60 capas con espesores entre 80 y 100 nm, con una reflectividad mayor al 99% (incidencia normal). Los tratamientos térmicos de densificación se realizan después de la síntesis de cada una de las capas, y al utilizarse temperaturas tan altas no puede evitarse la cristalización del TiO_2 de las primeras capas, que se someten a tiempos más prolongados a las altas temperaturas por los tratamientos térmicos reiterados que sufren. El crecimiento de los cristales debe controlarse cuidadosamente ya que deteriora la calidad óptica de la multicapa al introducir dispersión Rayleigh y por la rugosidad que genera en la interfaz con las capas de SiO_2 . Además, las primeras capas sufren un grado de densificación diferente al de las últimas capas, las cuales pasan menos tiempo a altas temperaturas; esta densificación inhomogénea también implica una menor calidad óptica de la multicapa al modificar el espesor óptico. [P. K. Biswas, D. Kundu, and D. Ganguli, *Preparation of wavelength-selective reflectors by sol gel processing*. J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 1481. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Sol-gel fabrication of thick multilayers applied to Bragg reflectors and microcavities*, Thin Solid Films 416 (2002) 242].

Multicapas de silicio poroso (pSi) obtenidas por disolución electroquímica, alternando capas de distinta porosidad

La posibilidad de producir apilamientos de capas de silicio poroso (pSi) de diferente porosidad, permite obtener estructuras con un perfil de índices de refracción predeterminado, lo cual resulta en un filtro interferencia) multicapa o BR. El índice de refracción de cada capa se diseña en función de su porosidad, la cual se obtiene por disolución (en inglés, *etching*) electroquímica de wafers de silicio monocristalino en una solución etanólica de ácido fluorhídrico. Además de la porosidad, también pueden controlarse el espesor, y, por lo tanto, las propiedades ópticas, ajustando las condiciones de síntesis como la concentración del ácido, la densidad de corriente y el tiempo de disolución. [a] K. Kordás, A.E. Pap, S. Beke, S. Leppävuori, *Optical properties of porous silicon. Part I: Fabrication and investigation of single layers*. Optical Materials 25 (2004) 251. b) *Part II: Fabrication and investigation of multilayer structures*. Optical Materials 25 (2004) 257].

Los films de pSi son interesantes por su elevada superficie específica (200 m²/cm³), que puede utilizarse para colectar y concentrar especies moleculares, y por los cambios considerables que sufren sus propiedades ópticas y eléctricas cuando interaccionan con gases y fluidos. Una ventaja adicional de los sistemas porosos de silicio es que su superficie puede ser modificada químicamente con elementos de reconocimiento específicos o no específicos. [M. Arroyo-Hernández, R.J. Martín-Palma, J. Pérez-Rigueiro, J.P. García-Ruiz, J.L. García-Fierro, J.M. Martínez-Duart, *Biofunctionalization of surfaces of nanostructured porous silicon*. Materials Science and Engineering C 23 (2003) 697. V.S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P.S. Dancil, M.J. Sailor, M.R. Ghadiri, *A porous silicon-based optical interferometric biosensor*, Science 278 (1997) 840] Las características antes mencionadas hacen que estos materiales sean muy buenos candidatos para sensores químicos [V. Torres-Costa, F. Agulló-Rueda, R.J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart, *Porous silicon optical devices for sensing applications*, Optical Materials 27 (2005) 1084. T. Gao, J. Gao, and M.J. Sailor, *Tuning the Response and Stability of Thin Film Mesoporous Silicon Vapor Sensors by Surface Modification*. Langmuir 18 (25) (2002) 9953. Snow, P.A.; Squire, E.K.; Russell, P.S.J.; Canham, L.T., *Vapor sensing using the optical properties of porous silicon Bragg mirrors*. J. Appl. Phys. 86 (1999) 1781] y bio-químicos. [V.S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P.S. Dancil, M.J. Sailor, M.R. Ghadiri, Science 278 (1997) 840].

En forma de BRs, pueden obtenerse un gran número de capas sin los problemas de integridad estructural que poseen los films multicapa obtenidos por sol-gel, y puede controlarse de manera muy precisa el espesor y la porosidad de cada capa. El problema principal de estos materiales es su estabilidad a largo plazo. La aplicación de los BRs de pSi en aire o medios acuosos genera óxido en la superficie en pocas horas, por lo cual deben modificarse químicamente para aumentar su resistencia a la oxidación.

Explicación de la invención

Constituye un objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada que incluye las siguientes etapas:

a) preparación de la solución precursora de una capa de film delgado, que consta i) de un precursor metálico u organometálico, ii) un ácido inorgánico, iii) un tensioactivo, iv) agua y v) un medio líquido volatilizable.

b) envejecimiento de dicha solución precursora.

ES 2 296 533 A1

c) depósito de dicha solución precursora envejecida en forma de película delgada mesoestructurada (PDME) sobre un sustrato.

5 d) estabilización del PDME depositado y preparación del mismo para soportar el depósito de nuevas capas de PDME

e) repetición de las etapas b y c, y en caso de ser necesario previa preparación y envejecimiento de una solución precursora distinta, hasta lograr el número de capas deseado.

10 f) eliminación de las moléculas del tensioactivo incorporado en la solución precursora y que actúa como molde de mesoporos, generando un film mesoporoso multicapa.

Opcionalmente, el procedimiento puede incluir una etapa de adición de moléculas orgánicas que modifiquen selectivamente la superficie porosa de una o más capas mesoporosas, pudiendo dicha etapa constar a su vez de varias subetapas sucesivas de sorción y lavado.

La solución precursora contiene:

20 i) un precursor inorgánico de tipo cloruro MCl_4 o alcóxido $M(OR)_4$, seleccionándose preferentemente el metal M entre Si, Ti, Zr, Nb, V, Ce ó Hf y los grupos R entre etóxido, propóxido, iso-propóxido ó n-butóxido.

ii) un ácido inorgánico, preferentemente HCl, HNO_3 o $HClO_4$

25 iii) un tensioactivo, preferentemente un tensioactivo no iónico, más preferentemente un copolímero dibloque alquil-poli(óxido de etileno) (i.e., alquil-PEO), o tribloque $(PEO)_n(PPO)_m(PEO)_n$, (PPO es polióxido de propileno)

iv) agua y

30 v) un medio líquido volatilizable que se selecciona preferentemente entre un alcohol de bajo peso molecular tal como metanol, etanol, propanol, i-propanol, n-butanol, un éter, un éter cíclico como el tetrahidrofurano, o una mezcla de los solventes anteriormente citados en cualquier proporción.

35 También puede utilizarse como precursor inorgánico una mezcla del precursor tipo cloruro MCl_4 o alcóxido $M(OR)_4$ con un precursor organometálico $Si(OR)_{4-x}R'_x$, ó bien $Si(OR)_3R'Si(OR)_3$ donde los grupos R se seleccionan preferentemente entre etóxido, propóxido, iso-propóxido ó n-butóxido, y el grupo R' es un residuo orgánico en el cual el primer átomo de C de la cadena está unido al átomo de Si, seleccionándose R' preferentemente entre fenilo, fenilo sustituido, alquil, alquilamino, alquiltiol, alquenil, o residuos polimerizables como alquilonitrilo, alilo, vinilo, acrilatos, metacrilatos o sus derivados.

40 Las proporciones entre los reactivos están comprendidas en los siguientes rangos:

i) precursor inorgánico en proporción comprendida entre 1.0×10^{-3} mol/dm⁻³ y 1.0 mol/dm⁻³ de solución.

45 ii) ácido inorgánico en proporción comprendida entre 1.0×10^{-3} mol/dm⁻³ y 5.0 mol/dm⁻³.

iii) tensioactivo en proporción comprendida entre 1.0 g/dm⁻³ y 50.0 g/dm⁻³.

iv) agua en proporción comprendida entre 1.0×10^{-4} mol/dm⁻³ y 10 mol/dm⁻³.

50 v) medio líquido volatilizable en proporción comprendida entre 5 g y 100 g por cada 0.01 mol de precursor inorgánico.

55 Una vez preparada, la solución precursora se envejece bajo agitación mecánica a temperaturas entre 20° y 60°, durante un periodo de tiempo comprendido entre 20 minutos y 8 días.

60 El sustrato sobre el cual se deposita la solución precursora envejecida en forma de película delgada nanoestructurada es cualquier material químicamente inerte que pueda ser mojado por una solución hidroalcohólica, seleccionándose preferentemente entre láminas de vidrio, cuarzo, obleas de silicio o silicio dopado, vidrios conductores (ITO o FTO), bromuro de potasio, fluoruro de calcio, o polímeros hidrofílicos, incluyendo polímeros conductores. Previamente al depósito de la primera película, el sustrato se lava secuencialmente con agua, etanol y acetona.

65 El depósito de las películas se puede realizar mediante "dip-coating" a temperatura comprendida entre 22°C y 32°C, bajo una atmósfera de humedad controlada, preferentemente entre 20% y 50% de humedad relativa, a velocidades de retirada del sustrato comprendidas entre 0,1 y 5 mm/s, preferentemente entre 0,5 y 2 mm/s, y tiempos de secado comprendidos entre 10 segundos y 30 minutos, dependiendo de la humedad relativa, ó bien mediante "spin-coating" a temperatura comprendida entre 22°C y 32°C, bajo una atmósfera de humedad controlada, preferentemente entre 20% y 50% de humedad relativa, a velocidades de giro comprendidas entre 1 revolución por segundo y 200 revoluciones por segundo durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 segundos y 20 minutos.

ES 2 296 533 A1

La estabilización de la película delgada mesoestructurada consta de los siguientes pasos:

a) mantenimiento de las películas a una humedad relativa (HR) constante de 40% a 70%, preferentemente al 50% durante 2 a 36 horas

b) calentamiento en estufa a 50-90°C durante un período de 2 a 48 horas

c) calentamiento en estufa a 100-150°C durante un período de 2 a 48 horas

d) calentamiento en estufa a 150-200°C durante un período de 2 a 48 horas, preferentemente de 2 a 6 horas.

Repitiendo alternadamente las etapas de depósito y estabilización puede conseguirse el depósito de un número de capas comprendido entre 2 y 20.

Por último, deben eliminarse las moléculas del tensioactivo incorporado en la película multicapa estabilizada, la cual puede llevarse a cabo mediante calentamiento del sistema sustrato-película a 350-500°C durante un período de 2 a 24 horas, aumentándose la temperatura a razón de 0,1 a 10°/minuto hasta la máxima temperatura seleccionada, ó bien mediante extracción en soluciones de un ácido inorgánico, preferentemente HCl, HNO₃ o HClO₄ de concentración entre 10⁻⁴ y 1,0 moles de ácido por litro de solución, en una solución hidroalcohólica de agua/alcohol de bajo peso molecular seleccionado entre metanol, etanol, propanol, i-propanol o butanol, mezclados en cualquier proporción.

Si el procedimiento incluye la adición de moléculas orgánicas que modifiquen selectivamente la superficie porosa de una o más capas mesoporosas, ésta se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

a) inmersión, durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 minutos y 240 horas y a temperatura ambiente, de la multicapa con estructura mesoporosa en una solución que contenga al menos una molécula bifuncional R'-G, constituida por un grupo de anclaje G y un grupo funcional R', y un solvente a concentración comprendida entre 10⁻⁵ y 0,1 mol por litro.

b) lavado con el mismo solvente usado para preparar la solución.

El grupo de anclaje G de la molécula bifuncional se selecciona preferentemente entre trialcóxilisil, triclorosilil, fosfato, fosfonato, polifenol, carboxilato, acetilacetato, aldehído, amino y tiol y el solvente se selecciona preferentemente entre agua, alcoholes o éteres de bajo peso molecular.

Constituye igualmente un objeto de la presente invención un material multicapa con estructura mesoporosa ordenada, que presenta en número de capas comprendido entre 2 y 20, las cuales son transparentes en el rango visible e infrarrojo cercano, están libres de grietas y presentan:

a) un espesor comprendido entre 30 y 300 nm

b) un área superficial regulable entre 150 y 800 m²/g

c) una porosidad comprendida entre 10 y 60%

d) un diámetro de poro comprendido entre 2 y 15 nm

La composición de cada capa corresponde a un óxido inorgánico, o a un material híbrido orgánico-inorgánico de tipo M_{1-x}(R-Si)_xO_{2-x/2}, en donde 0 ≤ x ≤ 0.5, ó a un óxido superficialmente modificado de tipo M(R-G)_xO₂, en donde R es un grupo funcional, 0 ≤ x ≤ 0.5 y G es un grupo de anclaje.

Los materiales multicapa con estructura mesoporosa ordenada objeto de la presente invención presentan un pico de reflexión óptica, o la correspondiente caída en transmisión óptica, de algún rango de frecuencias fotónicas del espectro visible o infrarrojo cercano, cuya posición depende del espesor y del índice de refracción de cada una de las capas que constituyen el material y cuyo origen está en el fenómeno de interferencia de los haces de luz reflejados en cada una de las intercaras presentes en la estructura multicapa.

Estos materiales pueden obtenerse mediante el procedimiento objeto de la presente invención y pueden utilizarse como sensores ópticos, en telecomunicaciones y como guías de onda.

Descripción de las figuras

Figura 1 a) Fotografía de una película multicapa (0.6 mm/s, 8 capas alternadas de SiO₂ y TiO₂ mesoporoso, sobre vidrio), que muestra la transmisión y reflexión de la luz. b) Diagrama SAXS de un sistema multicapa en la cual se alternan capas de SiO₂ y TiO₂ cuyos sistemas porosos han sido moldeados con el tensioactivo no fónico F127 (8 capas, 1.8 mm/s, sobre vidrio delgado). c) Micrografía FE-SEM de una película multicapa (0.6 mm/s, 8 capas alternadas de SiO₂ y TiO₂ mesoporoso, sobre Si), d) detalle en el cual puede apreciarse la porosidad de las capas constituyentes del sistema multicapa.

Figura 2 a) Fotografía digital de películas multicapa en las que se depositan sucesivamente 2, 4, 6 y 8 capas alternadas de SiO_2 y TiO_2 mesoporoso, sobre vidrio; velocidad de dip-coating: 0.6 mm/s. b) Espectros UV-visible de multicapas de los sistemas de la figura 2a. c) Espectros de transmisión óptica en el rango UV-Vis mostrando el control de la posición del PBG por medio de la variación del espesor de los films; la denominación STSTSTST implica por ejemplo 8 capas alternadas de SiO_2 y TiO_2 mesoporosos, depositados a la velocidad indicada en el gráfico.

Figura 3 a) Espectros de transmisión óptica en el rango UV-visible de un film ST de 8 capas, depositado a 0.4 mm/s, donde se observa el desplazamiento del PBG después de la exposición del film a vapor de agua. Variación de la posición del PBG (b) y de la transmitancia mínima (c) para este film a lo largo del tiempo de exposición a vapor.

Figura 4 a) Espectros UV-visible de un sistema de 8 capas depositado a 0.6 mm/s, en donde se observa la reversibilidad de la señal una vez el film expuesto a agua y tratado en estufa. b) Posición del PBG en el film del punto a), cuando éste es sometido a diversos tratamientos con diferentes solventes. c) Posición del PBG en el film del punto a), funcionalizado superficialmente con grupos fenilo cuando éste es sometido a diversos tratamientos con diferentes solventes. d) Posición del PBG en el film del punto a), funcionalizado superficialmente con grupos hexadecil, cuando este es sometido a diversos tratamientos con diferentes solventes. e) recopilación de los datos mostrados en b-d, en donde se observa una respuesta selectiva del film frente a diferentes solventes.

Descripción detallada de la invención

Constituye un objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de multicapas mesoporosas, que presentan una banda prohibida regulable en el intervalo de luz visible-infrarrojo cercano, típica de cristales fotónicos. Debido a la porosidad, la posición de la banda puede cambiar según la presencia de determinadas moléculas en la superficie o el interior del poro, ya sea porque el film se ha sumergido en una solución de dicha molécula, o porque dicha molécula está presente en el medio ambiente. El procedimiento de preparación incluye las siguientes etapas:

- a) Preparación de la solución precursora de una capa de film delgado, que consta de un precursor metálico u organometálico, ii) un ácido inorgánico, iii) un tensioactivo, iv) agua y v) un medio líquido volatilizable. La solución debe ser sometida a un tratamiento de envejecimiento en condiciones determinadas de temperatura y tiempo, a fin de optimizar los procesos químicos de hidrólisis y condensación, tal como ha sido reportado en la literatura.
- b) El depósito de un film delgado mesoestructurado (FDME) sobre un sustrato por medio de dip-coating o spin-coating, en condiciones óptimas de temperatura, velocidad y humedad ambiente, para regular su espesor, tipo de mesoestructura y uniformidad composicional.
- c) El post tratamiento del FDME depositado, a fin de consolidar las paredes inorgánicas, optimizar la separación de fases que da lugar a los mesoporos, y preparar al film depositado para soportar el depósito de una nueva capa de FDME.
- d) La repetición del paso c) hasta lograr el número de capas deseado.
- e) La eliminación de las moléculas del tensioactivo utilizado como molde de poros, por calcinación controlada, o bien por extracción, generando un film mesoporoso multicapa (FMMC).
- f) El agregado de moléculas orgánicas que modifiquen selectivamente la superficie porosa de una o más capas mesoporosas del FMMC así obtenido. Esta etapa puede constar a su vez de varias etapas sucesivas de sorción y lavado.

La solución precursora contiene i) un precursor inorgánico de tipo cloruro MCl_4 o alcóxido M(OR)_4 . Preferentemente, el metal M se selecciona entre Si, Ti, Zr, Nb, V, Ce, Hf; Los grupos R se seleccionan preferentemente entre etóxido, propóxido, iso-propóxido, n-butóxido. Alternativamente, puede utilizarse una mezcla del precursor anterior con un precursor organometálico $\text{Si(OR)}_{4-x}\text{R}'_x$, donde los grupos R se seleccionan preferentemente entre etóxido, propóxido, iso-propóxido, n-butóxido, y el grupo R' es un residuo orgánico en el cual el primer átomo de C de la cadena está unido al átomo de Si; R' se elige entre una gran variedad de grupos, preferentemente fenilo, fenilo sustituido, alquil, alquilamino, alquiltiol, alquencil, ..., ii) un ácido inorgánico, de preferencia HCl, HNO_3 o HClO_4 , un tensioactivo, preferentemente un tensioactivo no iónico, de preferencia un copolímero dibloque alquil-poli(óxido de etileno) (i.e., alquil-PEO), o tribloque $(\text{PEO})_n(\text{PPO})_m(\text{PEO})_n$, (PPO es poli(óxido de propileno)), iii) agua y iv) un medio líquido volatilizable se selecciona entre un alcohol de bajo peso molecular metanol, etanol, propanol, i-propanol, n-butanol..., un éter, un éter cíclico como el tetrahidrofuran, o una mezcla de los solventes anteriormente citados en cualquier proporción. La solución debe ser envejecida bajo agitación mecánica a temperaturas entre 20 y 60° durante tiempos entre 20 minutos y 8 días a fin de optimizar los procesos químicos de hidrólisis y condensación. Las proporciones entre los reactivos son similares a las reportadas en la literatura (Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Nature* 1998, 396, 512; E. L. Crepaldi *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 9770).

El sustrato sobre el cual se depositarán las películas puede ser cualquier sustrato químicamente inerte que pueda ser mojado por una solución hidroalcohólica. El sustrato puede seleccionarse entre láminas de vidrio, cuarzo, obleas de silicio o silicio dopado, vidrios conductores (ITO o FTO), bromuro de potasio, fluoruro de calcio, o polímeros hidro-

filicos, incluyendo polímeros conductores. Para la limpieza del sustrato, se utilizan soluciones acuosas, y detergente. Previo a depositar la primera capa, se procede a lavar el sustrato secuencialmente con agua, etanol y acetona.

El depósito de las capas se puede realizar por dip-coating o spin-coating, a temperatura controlada entre 22 y 32°C, bajo una atmósfera de humedad controlada, preferentemente entre 20 y 50% de humedad relativa (HR%). En el caso de dip-coating, se utilizan velocidades de retiro del sustrato entre 0,1 y 5 mm/s, preferentemente entre 0,5 y 2 mm/s, y tiempos de secado entre 10 segundos y 30 minutos, dependiendo de la HR%. En el caso del spin-coating, se utilizan velocidades comprendidas entre 1 revolución por segundo y 200 revoluciones por segundo, durante un período de tiempo comprendido entre 10 segundos y 20 minutos.

Una vez depositada una capa, se la debe someter a un tratamiento de estabilización a fin de consolidar las paredes inorgánicas mediante la promoción de la condensación, y promover la separación de fases polímero-red inorgánica. El principio de este tratamiento post-síntesis para permitir una adecuada formación del sistema poroso ha sido descrito por ejemplo en Crepaldi *et al.* *New Journal of Chemistry* 2003, 27 (1), 9. El tratamiento descrito aquí se ha diseñado además para optimizar la condensación de cada capa. Este punto es esencial para impedir la disolución de dicha capa durante el depósito de la capa siguiente. El espesor típico de estas capas está en el rango 30-300 nm; la porosidad típica, entre 10 y 60%.

El tratamiento de estabilización post-síntesis consta de varios pasos, a los que se somete una capa recién sintetizada: 1) mantenimiento de la HR constante entre el 40% y el 70%, preferentemente al 50% durante un período comprendido entre 2 y 36 horas, 2) calentamiento en estufa a 50-90°C, durante un período de 2 a 48 horas, 3) calentamiento en estufa a 100-150°C, durante un período de 2 a 48 horas, 4) calentamiento en estufa a 150-200°C, durante un período de 2 a 48 horas, preferentemente de 2 a 6 horas.

Después del tratamiento de estabilización, puede depositarse una nueva capa sobre la anterior, de idéntica composición, o de composición diferente, dependiendo de los centros metálicos presentes en la solución precursora. Las particulares propiedades mecánicas de estas películas mesoporosas permiten preparar películas multicapa de hasta 10 o más capas, dependiendo del espesor de cada una (ver ejemplos). Estas películas multicapa están libres de grietas, son transparentes en el rango visible, y presentan una banda de absorción en el espectro visible a infrarrojo, cuya posición puede ser controlada por medio del control del espesor y del índice de refracción de cada una de las capas que conforman la multicapa. Dicha banda de absorción se va haciendo más intensa y más angosta a medida que aumenta el número de capas alternadas (ver M. Francon, *Optical Interferometry*, Academic Press, 1966).

El tensioactivo presente en los sistemas multicapa se elimina por calentamiento del sistema sustrato-película a 350-500°C durante un período de 2 a 24 horas; para evitar choques térmicos, la temperatura se aumenta a razón de 0,1 a 10°/minuto hasta la temperatura de calcinado seleccionada. Alternativamente, un sistema multicapa estabilizado puede someterse a extracción del tensioactivo en soluciones de un ácido inorgánico, de preferencia HCl, HNO₃ o HClO₄ de concentración entre 10⁻⁴ y 1,0 moles de ácido por litro de solución, en una solución hidroalcohólica de agua/alcohol de bajo peso molecular seleccionado entre metanol, etanol, propanol, i-propanol o butanol, mezclados en cualquier proporción. Esto da como resultado una película multicapa mesoporosa de óxidos inorgánicos, que presenta una absorción intensa en una región seleccionable del espectro visible o infrarrojo cercano. La composición de cada capa puede ser de un óxido inorgánico, o de un material híbrido orgánico-inorgánico de tipo M_{1-x}(R-Si)_xO_{2-x/2}, en donde 0 ≤ x ≤ 0.5. El área superficial de estas multicapas puede regularse entre 150 y 800 m²/g; el diámetro de poro puede regularse entre 2 y 15 nm según el tensioactivo utilizado como molde de poros.

Adicionalmente, pueden incorporarse funciones orgánicas a la superficie de un tipo de capas, por un tratamiento post-síntesis, similar a lo que ha sido descrito en Angelomé y Soler-Illia, *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15, 3903. Para este fin se utilizan moléculas bifuncionales, con un grupo de anclaje seleccionado entre trialcóxilisilil, triclorosilil, fosfato, fosfonato, polifenol, carboxilato, acetilacetato, aldehído, amino, tiol..., y un grupo funcional orgánico unido al grupo de anclaje por medio de un enlace covalente. El grupo de anclaje puede seleccionarse de manera tal que se una por medio de un enlace covalente o mediante un enlace de coordinación a la superficie de uno de los óxidos, o a un grupo unido previamente a la superficie del óxido. Esta molécula bifuncional se disuelve en un solvente adecuado (agua, alcoholes, etc), en una concentración entre 10⁻⁵ y 0.1 mol por litro. Para incluir la molécula en el film, se sumerge una película multicapa en esta solución por un tiempo entre 10 minutos y 4 horas, a temperatura ambiente; seguidamente, se lava con el mismo solvente usado para preparar la solución. Se ha demostrado que este procedimiento permite agregar selectivamente una función orgánica a un tipo de capa (Angelomé *et al.* Adv. Mater, 2006, en prensa).

Los materiales multicapa objeto de la presente invención presentan las siguientes ventajas de los sistemas porosos respecto a sistemas de multicapas densas por sol-gel:

1) La ventaja más notable es que los materiales son porosos, con poros accesibles e interconectados, y una gran área superficial.

2) Para obtener un gran número de capas densas sin fisuras por sol-gel, se necesita un tratamiento de densificación a elevadas temperaturas (900-1000°C durante pocos segundos), para que las tensiones de compresión que se generan en las capas de SiO₂ compensen parcialmente las tensiones de tracción que se producen en las capas de TiO₂. Mediante el procedimiento de la presente invención, se mantiene el material orgánico hasta sintetizar la última capa, lo cual

aumenta la tenacidad de la multicapa y evita la necesidad de calcinar a temperaturas altas cada una de las capas (sólo se tiene una etapa de calcinación, a baja T).

3) Este tratamiento a elevadas temperaturas produce cristalización del TiO_2 , y si el tamaño de los cristales aumenta produce dispersión Rayleigh, que deteriora la calidad óptica de la multicapa. Para solucionar este problema, Almeida y Rabaste proponen tratamientos térmicos muy cortos a elevadas temperaturas, lo cual posibilita la densificación, evita la formación de fisuras por el estado de tensiones que logran y permiten obtener cristales de anatasa muy pequeños (menores a 45 nm). En los materiales objeto de la presente invención, ambos óxidos permanecen amorfos por las bajas temperaturas de tratamiento térmico, evitándose los inconvenientes que genera el crecimiento de los cristales de anatasa.

A continuación, se indican las ventajas de los sistemas porosos por sol-gel respecto a sistemas pSi por etching electroquímico:

1) Las multicapas están formadas por óxidos porosos, que respecto al pSi, son resistentes a la corrosión y a las altas temperaturas.

2) Además, a diferencia de los pSi, los materiales multicapa son porosos pero también están formados por capas de materiales que poseen una química de superficie diferente, y pueden funcionalizarse selectivamente, aumentando las potenciales aplicaciones.

3) Otra ventaja respecto a los p-Si, es que con los surfactantes se puede regular el tamaño y ordenamiento de los poros, además que la estructura es accesible y se encuentra interconectada.

4) Finalmente, al utilizar el método sol-gel, se pueden incluir en el material de forma homogénea iones de tierras raras, moléculas orgánicas, nanocristales semiconductores, etc.

Ejemplo de realización de la invención

Se indican a continuación detalles de las distintas etapas del procedimiento, así como un ejemplo.

Preparación de los sustratos

Como sustratos se emplearon principalmente portaobjetos de vidrio de microscopio óptico, de 25 x 60 mm. Los vidrios fueron lavados con agua y detergente, luego con agua desionizada y finalmente con acetona. Para las mediciones de SAXS, los films se depositaron sobre cubreobjetos de vidrio de 25 x 60 mm, y para las micrografías de FE-SEM se utilizó silicio como sustrato, cortado en rectángulos de 20 x 30 mm. Ambos sustratos se lavaron de forma similar a los portaobjetos.

Preparación de las soluciones

Para preparar el óxido mesoporoso de silicio, bajo agitación se le adicionó al EtOH el tetraetoxisilano (TEOS), luego el agente estructurante (F127) y por último se añadió la mezcla de HCl y agua. La solución, denominada en adelante solución A, se agitó entre cada adición hasta su completa homogeneización y se dejó agitar a temperatura ambiente en un recipiente sellado por 48 hs. Las soluciones así preparadas se mantuvieron en congelador (-5°C) hasta su utilización. Las proporciones utilizadas, en moles, fueron $\text{TEOS:F127:EtOH:H}_2\text{O:HCl}$ 1:0.005:40:18:0.008, según preparación reportada en la bibliografía [Soler-Illia, G.J.A.A.; Crepaldi, E.L.; Grosso, D.; Durand, D.; Sanchez, C., *Chem. Commun.* 2002, 2298].

Como precursor del óxido mesoporoso de titanio se utilizó una solución 9.5% m/m de TiCl_4 en etanol. A esta solución se agregó el surfactante (F127: $\text{H}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{106}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{70}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{106}-\text{OH}$) bajo agitación y la solución resultante se calentó a 35°C durante 10 minutos hasta disolución completa del polímero. Luego, a temperatura ambiente, se adicionó el agua en gotas, y la solución final, denominada solución B, se dejó agitando en un recipiente sellado durante 30 min. Las soluciones así preparadas se mantuvieron en congelador (-5°C) hasta su utilización. Las proporciones utilizadas, en moles, fueron $\text{TiCl}_4\text{:F127:EtOH:H}_2\text{O}$ 1:0.005:40:10, según preparación reportada en la bibliografía [Crepaldi, E.L.; Soler-Illia, G.J.A.A.; Grosso, D.; Ribot, F.; Cagnol, F.; Sanchez, C., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9770].

Preparación de films por dip-coating

Los films se sintetizaron por dip coating. El equipo para la fabricación de los films (*dip coater*) está formado por un marco metálico con un cabezal móvil ascendente-descendente. El cabezal es dirigido por un tornillo, el cual es movilizado por un motor eléctrico de corriente continua. La velocidad del motor es regulada por medio de una fuente de tensión variable. El equipo se ubica dentro de una cámara de acrílico, que permite modificar la humedad relativa en la que se realiza el film y elimina las corrientes de aire.

Luego de la limpieza, el sustrato se fijó al cabezal móvil y debajo se colocó un vaso de precipitados con la solución precursora. Para obtener un film, el sustrato se sumergió en la solución y se elevó con una velocidad controlada. Se

dejó evaporar el solvente durante unos minutos dentro de la cámara, se limpió una de las caras del sustrato con etanol (en el caso de utilizarse para mediciones ópticas) y luego el sistema film/sustrato se sometió a los post-tratamientos de estabilización y calcinación. La temperatura de los soles durante el proceso de dip-coating fue 25°C para la solución A y 35°C para la solución B. Para ambas soluciones se utilizó dentro de la cámara una humedad relativa del 50%. La velocidad de dip-coating, que regula principalmente el espesor del film, se varió entre 0.4 y 1.8 mm/s.

El post-tratamiento consta de la estabilización y posterior calcinación de los films. La estabilización se realizó en tres etapas. Primero, se colocaron los films en una cámara de humedad fija en 50% (controlada por una solución acuosa saturada de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Luego, los films se situaron en una estufa a 60°C y finalmente en una estufa a 130°C. Cada una de estas etapas se extiende entre 1 y 2 días. Los films estabilizados se calcinaron por 2 hs a 200°C en un horno tubular ORL, con controlador DHACEL DH 100 y atmósfera de aire. De esta forma se obtiene la primera capa.

Los films multicapa se realizaron de la siguiente forma: se depositó la primera capa (utilizando la solución A), la cual se estabilizó y calcinó por 2 hs a 200°C, y luego, sobre ella, se depositó la segunda capa (utilizando la solución B), la cual sufrió el mismo tratamiento. Este tratamiento es necesario para evitar la disolución de la primera capa al depositar la segunda capa. La tercera capa se formó a partir del sol A, y así siguiendo. El polímero no se elimina de la multicapa hasta la calcinación final.

Una vez obtenida la multicapa híbrida con el número de capas deseado (entre 2 y 10), ésta se calcinó en el horno tubular. La calcinación final consistió en una rampa de calentamiento de 1°C/min desde 25°C hasta la temperatura de calcinación, 350°C. Las multicapas se mantuvieron a esa temperatura por 2 hs, y se dejaron enfriar dentro del horno hasta temperatura ambiente. Luego de la calcinación del material, se obtiene una multicapa mesoporosa formada por capas amorfas alternadas de SiO_2 y TiO_2 , con estructura ordenada de mesoporos ($\text{Im}3\text{m}$), y espesores variables entre 30 y 300 nm.

Funcionalización de los films

Pueden agregarse funciones orgánicas que brinden características deseadas (hidrofobicidad, adsorción de metales pesados o de complejos fotolábiles, etc.) a cada una de las capas de óxido mesoporoso. Este proceso denominado en adelante funcionalización selectiva puede realizarse mediante dos procesos: prefuncionalización y post funcionalización.

Los procesos generales de prefuncionalización de films delgados mesoporosos están descriptos en la literatura (ver Soler-Illia e Innocenzi, Chem. Eur. J. 2006, 12, 4478, y referencias allí citadas). Consisten en general en hacer reaccionar un precursor metálico MX_n , como los descriptos arriba, con un precursor funcional organometálico $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}\text{R}'_x$. De esta manera, es posible crear un esqueleto híbrido orgánico-inorgánico $\text{M}(\text{SiR}')_x\text{O}_{2-x/2}$ mediante procesos de hidrólisis-condensación adecuadamente controlados. A este fin, deben controlarse las reactividades de ambos precursores, que dependen de su naturaleza química, la concentración en solución, el pH del medio, el tiempo y temperatura de envejecimiento de las soluciones, etc. En este método, las funciones orgánicas pueden estar localizadas en la superficie de los poros, en el interior de las paredes, o en ambos sitios.

El anclaje de moléculas en la superficie de los poros hace posible la derivatización por post funcionalización de los films. En este caso, las funciones se agregan a la superficie de los poros. La modificación se lleva a cabo por medio de la adsorción de moléculas bifuncionales, con un grupo de anclaje que se una a la superficie de los poros por complejación del metal (por ejemplo, del $\text{Ti}(\text{IV})$), y el grupo funcional deseado. En los ejemplos, se han utilizado grupos orgánicos fácilmente detectables por técnicas espectroscópicas, para poder seguir la adsorción de dicha molécula en el tiempo [P. C. Angelomé, G.J.A.A. Soler-Illia, J. Mater. Chem. 2005, 15, 3903].

La post funcionalización se realizó mediante la inmersión de films multicapa calcinados, sintetizados sobre sustratos de vidrio portaobjeto, en una solución 0.01 M de dihexadecilfosfato (en adelante, DHDP) en THF o en una solución de ácido fenilfosfónico (en adelante, PPA), durante tiempos variables entre 4 y 24 horas.

Los films con funciones y sin ellas fueron sumergidos en distintos solventes (agua, THF y tolueno) durante tiempos variables entre 1 y 10 minutos, para evaluar el desplazamiento del PBG utilizando un espectrofotómetro UV-Visible con arreglo de diodos.

Caracterización de los films

Los films multicapa mesoestructurados depositados sobre cubreobjetos se caracterizaron estructuralmente por SAXS en dos dimensiones en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, SP, Brazil) ($\lambda = 1.608 \text{ \AA}$; distancia muestra- detector de 650 mm). Se observaron e identificaron los arreglos de puntos característicos de estructuras cúbicas $\text{Im}3\text{m}$, hexagonales bidimensionales $\text{p}6\text{m}$, rectangulares centradas $\text{c}2\text{m}$, hexagonales tridimensionales $\text{p}6_3/\text{mmc}$, cúbicas $\text{Ia}3\text{d}$ o $\text{Pm}3\text{n}$.

Se utilizó un microscopio FE-SEM Zeiss Leo 982 Gemini para observar la sección transversal de las multicapas, depositadas sobre silicio, sin metalizar. En las micrografías se observa la uniformidad de las capas que forman la

ES 2 296 533 A1

multicapa, y se puede observar en detalle la porosidad de cada capa. Las mediciones de espesor de las capas se obtuvieron a partir de estas micrografías

Las propiedades ópticas se estudiaron con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 en transmisión, entre 200 y 1100 nm. Los films, sintetizados sobre vidrio en una sola de las caras, se colocaron directamente en el contenedor de la muestra y los espectros se obtuvieron con incidencia normal al sustrato.

Las fotografías digitales se obtuvieron con una cámara digital Kodak.

Ejemplo

Cuando el procedimiento de preparación se lleva a cabo de acuerdo a las siguientes condiciones específicas:

- a) Preparación de una solución de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ en una mezcla etanol/agua acidificada a pH 2, agitada durante 48 horas, utilizando un tensioactivo noiónico de tipo Pluronic F127 $(\text{EO})_{106}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{106}$, donde $\text{EO} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ y $\text{PO} = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ en proporciones molares $\text{Si}:\text{H}_2\text{O}:\text{etanol}:\text{HCl}:\text{F127}$ 1:2-10:15-50:0.01- $0.1:3-7 \times 10^{-3}$ (solución A) y de una solución de TiCl_4 , en una mezcla etanol/agua, utilizando un tensioactivo noiónico F127, en proporciones molares $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O}:\text{etanol}:\text{F127}$ 1:4-20:15-50:3-7 $\times 10^{-3}$ (solución B).
- b) Depósito sobre un sustrato de un film delgado por dip-coating de la Solución B, a una velocidad de extracción del sustrato de 0.6 mm/s, a una HR de 40 a 50%. Estabilización del film mesoestructurado de TiO_2 resultante mediante exposición a 50% HR controlada por 24 horas, seguido de sucesivos tratamientos térmicos durante 24 horas a 60° y 130°C, finalmente un tratamiento térmico a 200°C durante 2 horas.
- c) Depósito sobre un sustrato de un film delgado por dip-coating de la Solución A, a una velocidad de extracción del sustrato de 0.6 mm/s, a una HR de 40 a 50%. Estabilización del film mesoestructurado de SiO_2 resultante mediante exposición a 50% HR controlada por 24 horas, seguido de sucesivos tratamientos térmicos durante 24 horas a 60° y 130°C, finalmente un tratamiento térmico a 200°C durante 2 horas.
- d) Repetición de los pasos b) y c) durante al menos tres veces.
- e) Calcinación del film multicapa resultante durante 2 horas a 350°C, con una rampa calentamiento de 1°C/min.

Se obtiene entonces un film delgado mesoporoso multicapa (FMMC), en el cual cada una de las capas de TiO_2 tiene un índice de refracción entre 1,640 y 1,670, un espesor de 113 ± 4 nm, una porosidad del 38 al 41% en volumen, un tamaño de poros elipsoidales de 10 x 4 nm, que forman un arreglo de poros derivado de una estructura cúbica Im3m. Por su parte, cada una de las capas de SiO_2 tiene un índice de refracción entre 1,220 y 1,290, un espesor de 40 ± 4 nm, una porosidad del 36 al 45% en volumen, un tamaño de poros elipsoidales de 10 x 5 nm, que forman un arreglo de poros derivado de una estructura cúbica Im3m. Un FMMC de 8 capas presenta una absorción centrada en 563 nm, $T=0,30$ (figura). Al ser expuesto este FMMC a vapor de agua (HR 100%), la banda se desplaza y se centra en 585 nm, $T=0,37$. Al ser expuesto el FMMC a una atmósfera seca (130°C, 30 minutos), el pico vuelve a su posición original.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada **caracterizado** porque incluye las siguientes etapas:

a) preparación de la solución precursora de una capa de film delgado, que consta i) de un precursor metálico u organometálico, ii) un ácido inorgánico, iii) un tensioactivo, iv) agua y v) un medio líquido volatilizable,

b) envejecimiento de dicha solución precursora,

c) depósito de dicha solución precursora envejecida en forma de película delgada mesoestructurada (PDME) sobre un sustrato,

d) estabilización del PDME depositado y preparación del mismo para soportar el depósito de nuevas capas de PDME,

e) repetición de las etapas b y c, y en caso de ser necesario previa preparación y envejecimiento de una solución precursora distinta, hasta lograr el número de capas deseado, y

f) eliminación de las moléculas del tensioactivo incorporado en la solución precursora y que actúa como molde de mesoporos, generando un film mesoporoso multicapa.

2. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según la reivindicación 1 **caracterizado** porque se incluye una etapa de adición de moléculas orgánicas que modifiquen selectivamente la superficie porosa de una o más capas mesoporosas, pudiendo dicha etapa constar a su vez de varias subetapas sucesivas de sorción y lavado.

3. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la solución precursora contiene:

i) un precursor inorgánico de tipo cloruro MCl_4 o alcóxido $M(OR)_4$, seleccionándose preferentemente el metal M entre Si, Ti, Zr, Sn, Nb, V, Ce ó Hf y los grupos R entre etóxido, propóxido, iso-propóxido ó n-butóxido.

ii) un ácido inorgánico, preferentemente HCl, HNO_3 o $HClO_4$

iii) un tensioactivo, preferentemente un tensioactivo no iónico, más preferentemente un copolímero dibloque alquil-poli(óxido de etileno) (i.e., alquil-PEO), o tribloque $(PEO)_n(PPO)_m(PEO)_n$, (PPO es polióxido de propileno)

iv) agua, y

v) un medio líquido volatilizable que se selecciona preferentemente entre un alcohol de bajo peso molecular tal como metanol, etanol, propanol, i-propanol, n-butanol, un éter, un éter cíclico como el tetrahidrofurano, o una mezcla de los solventes anteriormente citados en cualquier proporción.

4. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicación 3, **caracterizado** porque se utiliza como precursor inorgánico una mezcla del precursor tipo cloruro MCl_4 o alcóxido $M(OR)_4$ con un precursor organometálico $Si(OR)_{4-x}R'_x$, ó bien $Si(OR)_3R'Si(OR)_3$ donde los grupos R se seleccionan preferentemente entre etóxido, propóxido, iso-propóxido ó n-butóxido, y el grupo R' es un residuo orgánico en el cual el primer átomo de C de la cadena está unido al átomo de Si, seleccionándose R' preferentemente entre fenilo, fenilo sustituido, alquil, alquilamino, alquiltiol, alquenil, o residuos polimerizables como alquilonitrilo, alilo, vinilo, acrilatos, metacrilatos o sus derivados.

5. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 3 y 4, **caracterizado** porque las proporciones entre los reactivos están comprendidas en los siguientes rangos:

i) precursor inorgánico en proporción comprendida entre 1.0×10^{-3} mol/dm⁻³ y 1.0 mol/dm⁻³ de solución.

ii) ácido inorgánico en proporción comprendida entre 1.0×10^{-3} mol/dm⁻³ y 5.0 mol/dm⁻³.

iii) tensioactivo en proporción comprendida entre 1.0 g/dm⁻³ y 50.0 g/dm⁻³.

iv) agua en proporción comprendida entre 1.0×10^{-4} mol/dm⁻³ y 10 mol/dm⁻³, y

v) medio líquido volatilizable en proporción comprendida entre 5 g y 100 g por cada 0.01 mol de precursor inorgánico.

6. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 1 a la 5, **caracterizado** porque la solución precursora se envejece bajo agitación mecánica a temperaturas entre 20°C y 60°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 20 minutos y 8 días.

7. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 1 a la 6, **caracterizado** porque el sustrato sobre el cual se deposita la solución precursora envejecida en forma de película delgada nanoestructurada es cualquier material químicamente inerte que pueda ser mojado por una solución hidroalcohólica, seleccionándose preferentemente entre láminas de vidrio, cuarzo, obleas de silicio o silicio dopado, vidrios conductores (ITO o FTO), bromuro de potasio, fluoruro de calcio, o polímeros hidrofílicos, incluyendo polímeros conductores.

8. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según la reivindicación 7, **caracterizado** porque previo al depósito de la primera película, se lava el sustrato secuencialmente con agua, etanol y acetona.

9. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 1 a la 8, **caracterizado** porque el depósito de las películas se realiza mediante "dip-coating" a temperatura comprendida entre 22°C y 32°C, bajo una atmósfera de humedad controlada, preferentemente entre 20% y 50% de humedad relativa, a velocidades de retirada del sustrato comprendidas entre 0,1 y 5 mm/s, preferentemente entre 0,5 y 2 mm/s, y tiempos de secado comprendidos entre 10 segundos y 30 minutos, dependiendo de la humedad relativa.

10. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 1 a la 8, **caracterizado** porque el depósito de las películas se realiza mediante "spin-coating" a temperatura comprendida entre 22°C y 32°C, bajo una atmósfera de humedad controlada, preferentemente entre 20% y 50% de humedad relativa, a velocidades de giro comprendidas entre 1 revolución por segundo y 200 revoluciones por segundo durante un período de tiempo comprendido entre 10 segundos y 20 minutos.

11. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 1 a la 10, **caracterizado** porque la estabilización de la película delgada mesoestructurada consta de los siguientes pasos:

a) mantenimiento de las películas a una humedad relativa (HR) constante de 40 a 70%, preferentemente al 50% durante un periodo de 2 a 36 horas,

b) calentamiento en estufa a 50°C -90°C durante un período de 2 a 48 horas,

c) calentamiento en estufa a 100°C -150°C durante un período de 2 a 48 horas, y

d) calentamiento en estufa a 150°C -200°C durante un período de 2 a 48 horas, preferentemente de 2 a 6 horas.

12. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 1 a la 11, **caracterizado** porque se repiten alternadamente las etapas de depósito y estabilización hasta conseguirse el depósito de una número de capas comprendido entre 2 y 20.

13. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 1 a la 12, **caracterizado** porque la eliminación de las moléculas del tensioactivo incorporado en la película multicapa estabilizada se lleva a cabo mediante calentamiento del sistema sustrato-película a 350-500°C durante un período de 2 a 24 horas, aumentándose la temperatura a razón de 0,1 a 10°/minuto hasta la máxima temperatura seleccionada.

14. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 1 a la 12, **caracterizado** porque la eliminación de las moléculas del tensioactivo incorporado en la película multicapa estabilizada se lleva a cabo mediante extracción en soluciones de un ácido inorgánico, preferentemente HCl, HNO₃ o HClO₄ de concentración entre 10⁻⁴ y 1,0 moles de ácido por litro de solución, en una solución hidroalcohólica de agua/alcohol de bajo peso molecular seleccionado entre metanol, etanol, propanol, i-propanol o butanol, mezclados en cualquier proporción.

15. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 2 a la 14, **caracterizado** porque la adición de moléculas orgánicas que modifiquen selectivamente la superficie porosa de una o más capas mesoporosas se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

a) inmersión, durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 minutos y 240 horas y a temperatura ambiente, de la multicapa con estructura mesoporosa en una solución que contenga al menos una molécula bifuncional R'-G, constituida por un grupo de anclaje G y un grupo funcional R', y un solvente a concentración comprendida entre 10⁻⁵ y 0,1 mol por litro, y.

b) lavado con el mismo solvente usado para preparar la solución.

16. Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el grupo de anclaje G de la molécula bifuncional se selecciona preferentemente entre trialcxi-

silil, triclorosilil, fosfato, fosfonato, polifenol, carboxilato, acetilacetato, aldehído, amino y tiol y porque el solvente se selecciona preferentemente entre agua, alcoholes o éteres de bajo peso molecular.

17. Material multicapa con estructura mesoporosa ordenada **caracterizado** porque las capas, que en número comprendido entre 2 y 20, constituyen el material son transparentes en el rango visible e infrarrojo cercano, están libres de grietas y presentan:

- a) un espesor comprendido entre 30 y 300 nm,
- b) un área superficial regulable entre 150 y 800 m²/g,
- c) una porosidad comprendida entre 10 y 60%, y
- d) un diámetro de poro comprendido entre 2 y 15 nm.

18. Material multicapa con estructura mesoporosa ordenada según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la composición de cada capa corresponde a un óxido inorgánico, o a un material híbrido orgánico-inorgánico de tipo $M_{1-x}(R-Si)_xO_{2-x/2}$, en donde $0 \leq x \leq 0.5$.

19. Material multicapa con estructura mesoporosa ordenada según la reivindicación 17, **caracterizado** porque dicho material presenta un pico de reflexión óptica, o la correspondiente caída en transmisión óptica, de algún rango de frecuencias fotónicas del espectro visible o infrarrojo cercano, cuya posición depende del espesor y del índice de refracción de cada una de las capas que constituyen el material y cuyo origen está en el fenómeno de interferencia de los haces de luz reflejados en cada una de las intercaras presentes en la estructura multicapa.

20. Material multicapa con estructura mesoporosa ordenada según las reivindicaciones 17 a la 19 obtenido mediante un procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 14.

21. Material multicapa con estructura mesoporosa ordenada según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la composición de cada capa corresponde a un óxido superficialmente modificado de tipo $M(R-G)_xO_2$, en donde R es un grupo funcional, $0 \leq x \leq 0.5$ y G es un grupo de anclaje.

22. Material multicapa con estructura mesoporosa ordenada según la reivindicación 21, obtenido mediante un procedimiento según las reivindicaciones 15 y 16.

23. Utilización de materiales multicapa con estructura mesoporosa ordenada, según las reivindicaciones 17 a la 22, en dispositivos de tipo sensor óptico, como parte de una célula solar, como parte de una lámina fotocatalítica, como elemento óptico en telecomunicaciones y como guía de onda.

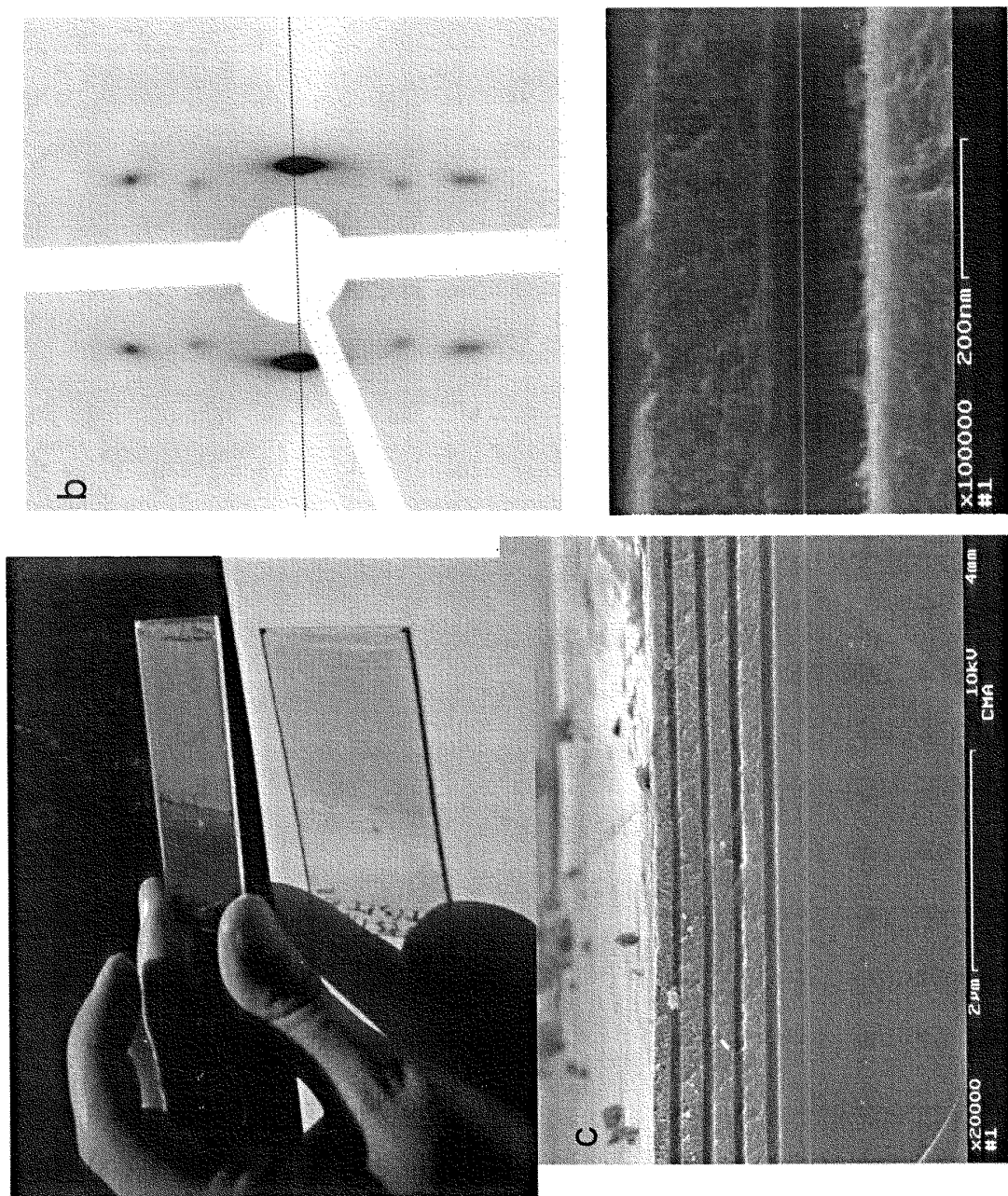


Figure 1

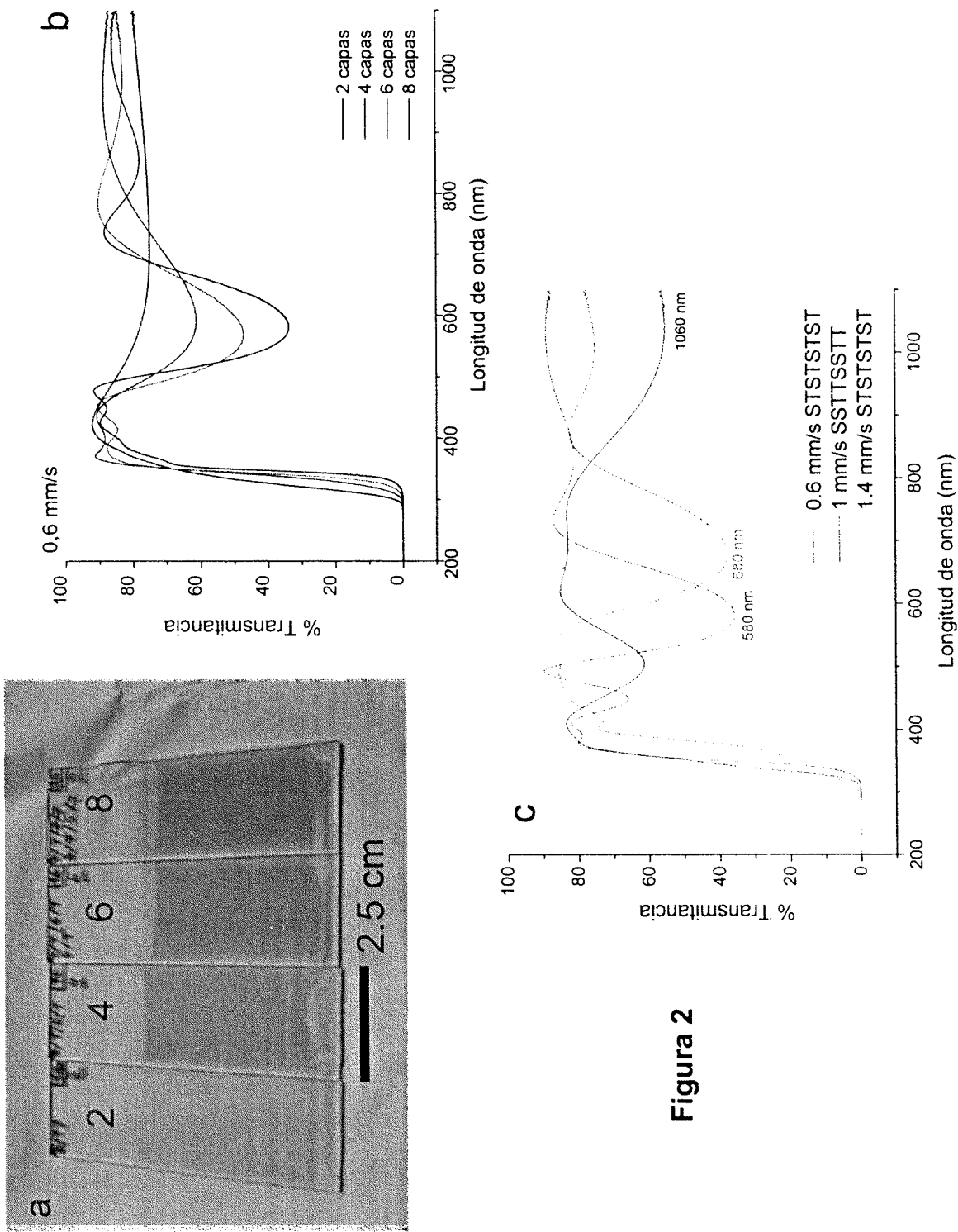


Figura 2

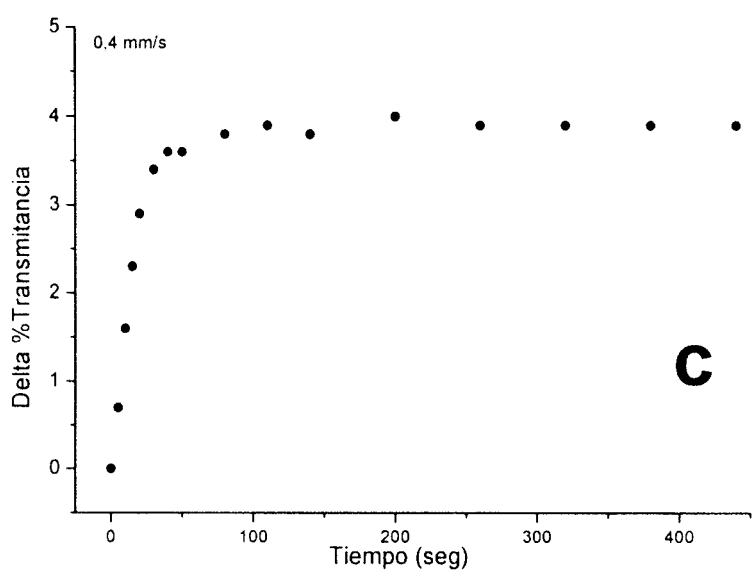
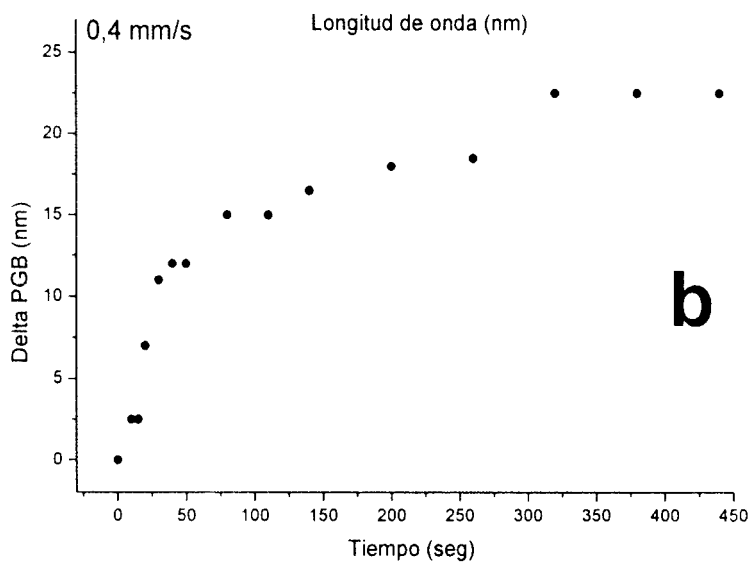
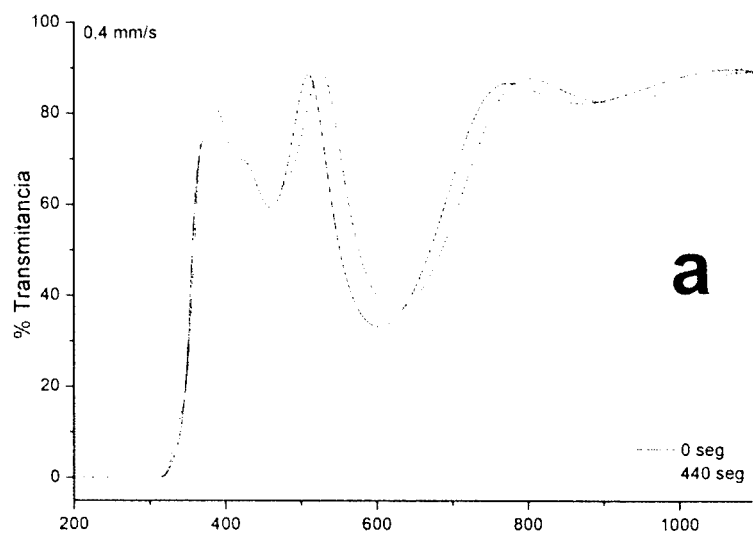
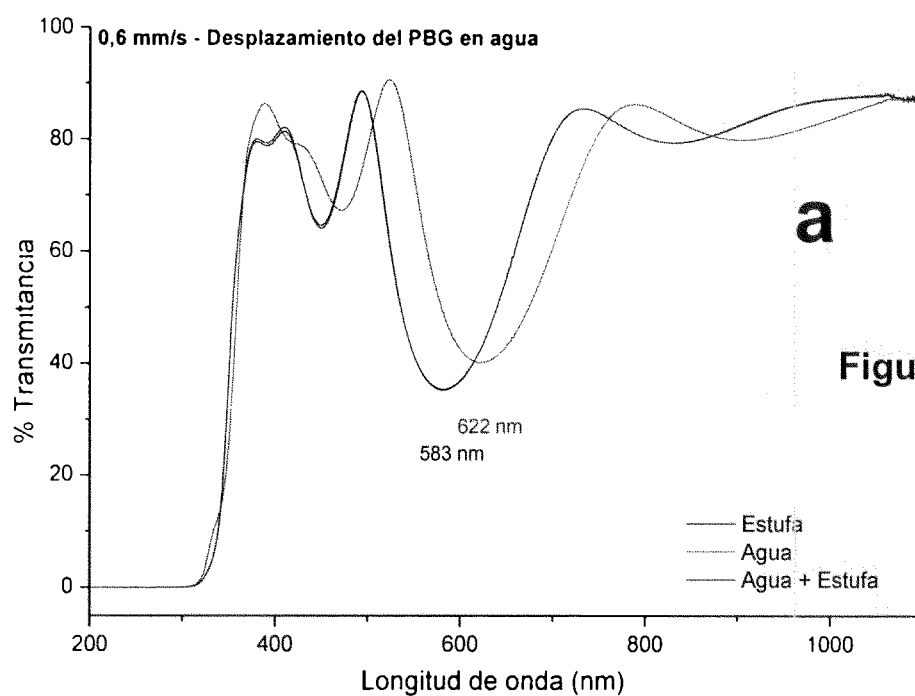
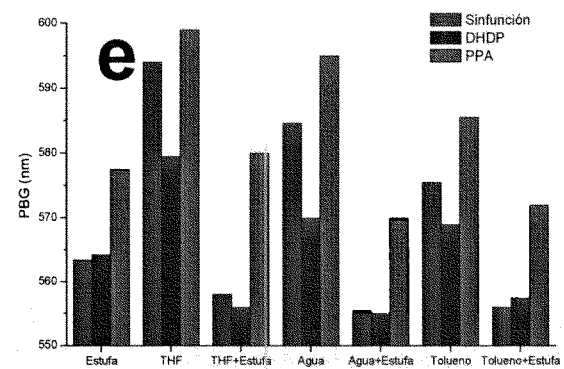
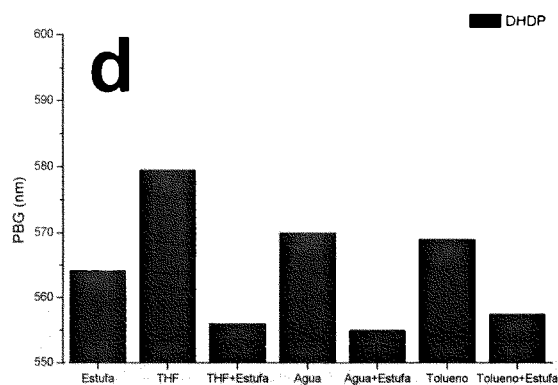
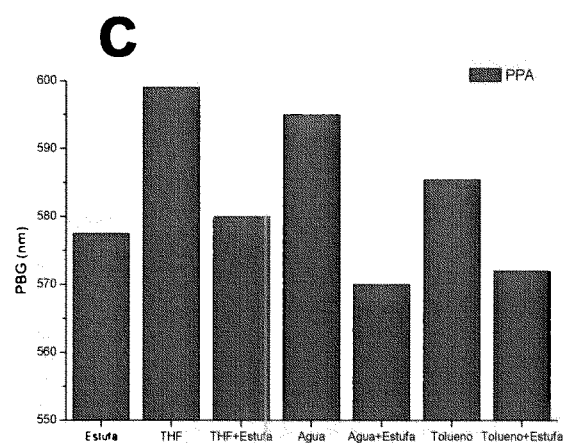
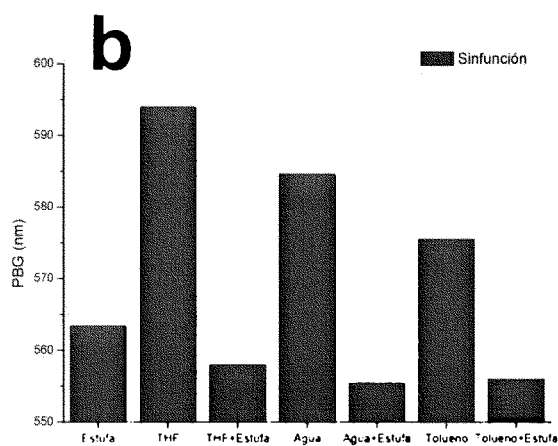


Figura 3



a

Figura 4





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 296 533

⑫ Nº de solicitud: 200602405

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 22.09.2006

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MALFATTI, L. et al. "Mesostuctured self-assembled titania films for photovoltaic applications" Microporous and Mesoporous Materials 21.01.2006 Vol. 88, páginas 304-311; apartados 1-2.	1-24
X	ANGELOME, P.C. et al. "Organically Modified Transition-Metal Oxide Mesoporous Thin Films and Xerogels" Chem. Mater. 25.01.2005 Vol. 17, páginas 322-331; todo el documento.	1-24
X	CERNIGOJ, U. et al. "Photocatalytically active TiO ₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing" Thin Solid Films 20.01.2006 Vol. 495, páginas 327-332; todo el documento.	1-24

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

14.03.2008

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

G02B 6/132 (2006.01)

G01D 5/00 (2006.01)

G01D 11/00 (2006.01)

H01S 5/183 (2006.01)