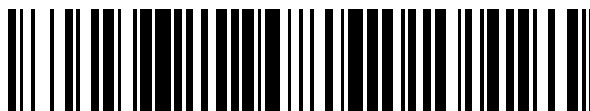


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 049**

51 Int. Cl.:
B29C 59/02 (2006.01)
B29B 13/02 (2006.01)
B29B 13/08 (2006.01)
H01L 21/311 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09305801 .4**
96 Fecha de presentación: **31.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2174772**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54 Título: **Estructuración superficial de capas delgadas por proyección localizada de líquido no miscible**

30 Prioridad:
10.10.2008 FR 0856890

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2012

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**Serbutoviez, Christophe;
Latour, Antoine y
Sonier, Flore**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 383 049 T3

DESCRIPCIÓN

Estructuración superficial de capas delgadas por proyección localizada de líquido no miscible

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a la estructuración, es decir, a la realización de topologías, en la superficie de capas delgadas líquidas o gelificadas, de acuerdo con la reivindicación 1. Consiste en proyectar, con ayuda de cabezales de microproyección, gotas de un material no miscible con el material no miscible con el material constitutivo de la capa delgada.

Mediante la utilización de cabezales de microproyección, es posible modificar, según deseo, el número, posición, reparto y forma de la topología obtenida de este modo. Estas topologías permiten especialmente desmultiplicar la superficie en contacto entre dos materiales o modificar localmente propiedades ópticas de una capa delgada.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

La estructuración de materiales polímeros se puede hacer con ayuda de los métodos clásicos de la microelectrónica, es decir, mediante etapas de fotolitografía. No obstante, estos métodos son costosos y su compatibilidad con los materiales orgánicos, tal como especialmente materiales polímeros, es limitada.

Por otra parte, la técnica llamada del "*Hot Embossing*" (Embutición en Caliente) permite crear una topología superficial sobre un material. No obstante, esta técnica solo puede ser puesta en práctica sobre materiales resistentes, simultáneamente, a la temperatura y a la presión, que son intrínsecas de este procedimiento.

Se debe observar que, para estos dos métodos, cualquier cambio de motivo gráfico requiere un cambio de molde o de mascarilla. Por lo tanto, no es posible modificar los motivos gráficos de manera fácil y con coste reducido.

La publicación de Kawase y otros, (Adv, Mater, 13(21), 1601-05, 2001) describe igualmente un método que es aplicable en la electrónica orgánica. Consiste en disolver un polímero con ayuda de un disolvente de dicho polímero. Este disolvente es proyectado mediante un cabezal o tobera de chorro de tinta, y disuelve de manera efectiva el polímero. No obstante, aparece alrededor de los motivos gráficos un nuevo depósito de material que es perjudicial para la calidad de las topologías fabricadas de este modo.

Finalmente, un último medio que se ha dado a conocer es el que se describe en la publicación de Sirringhaus y otros (Science 290(5499), 2123-26, 2000). El sustrato es recubierto de zonas hidrófilas o hidrófobas, obtenidas a partir de capas delgadas. Según la naturaleza de la tinta, ésta se localiza preferentemente, en las zonas hidrófilas o hidrófobas. Este método recurre, por lo tanto, al depósito de la capa delgada de material hidrófilo ó hidrófobo sobre el sustrato, seguido de un "*patterning*" (modelado) realizado por técnicas de fotolitografía. El coste de este procedimiento es elevado y la estructuración de la capa se hace forzosamente sobre todo su espesor.

El documento US2003/029831 describe un procedimiento para la realización de topologías en la superficie de una capa orgánica que se presenta en forma líquida o gelificada, y que comprende una etapa de proyección localizada, por lo menos, de un material líquido.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Existe, por lo tanto, una necesidad evidente de desarrollar métodos fáciles y poco costosos que permitan crear, de forma controlada, motivos gráficos en la superficie de capas delgadas de naturaleza muy diversa.

Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento de realización de topologías en la superficie de una capa delgada orgánica que se presenta en forma líquida o gelificada, comprendiendo una etapa de proyección localizada de un material líquido no miscible con el material que constituye la capa delgada.

El procedimiento, según la invención, se basa en el principio físico de la separación de fases, también llamada "desmezclado" ("démixtion"). La incompatibilidad de mezcla entre un material líquido proyectado, llamado a continuación fase II y el material que constituye la capa delgada, llamado a continuación fase I, se traduce en la no miscibilidad del líquido en este material. En razón de las fuerzas físicas asociadas a la separación de fases, esta segunda fase II repele el material constitutivo de la fase I. De este modo, la capa delgada constituida por el material de la fase I se deforma. Se debe observar que el material de la fase II no es un disolvente del material de la fase I.

La presente invención se basa en la estructuración superficial de capas delgadas. Esto implica que la deformación que hace hueca la capa delgada no la atraviesa. En otras palabras y en una forma de realización preferente, según

la cual la capa delgada reposa sobre un sustrato, la capa delgada posee siempre la misma superficie de contacto con el sustrato al final del procedimiento, según la invención.

Tal como se ha indicado, la capa delgada a la que se hace referencia es de naturaleza orgánica. En la práctica, el material de la fase I, es decir, constitutivo de la capa delgada, se encuentra en forma líquida o ventajosamente gelificada. De manera más precisa, este material se presenta en una de las formas siguientes: monómeros en solución, polímeros en solución, monómeros líquidos o gel de polímeros.

Una capa delgada del tipo al que se refiere la invención, presenta ventajosamente un espesor superior o igual a 20 micras. Este espesor corresponde a la medida sobre la capa en su estado líquido o gelificado, es decir, en el momento de la proyección del material no miscible. Este espesor puede disminuir a continuación, en especial por secado o polimerización.

Tal como se ha mencionado anteriormente, las topologías creadas con ayuda del procedimiento, según la invención, se localizan en la superficie de la capa. De forma más precisa, su profundidad no supera el 50% del espesor de la capa y, de manera preferente, es inferior al 20%.

En el caso en el que el material I que constituye la capa delgada adopte forma líquida, presenta ventajosamente una viscosidad comprendida entre 200 y 5000 cps. Estos valores de viscosidad son determinados por la técnica Brookfield, bien conocida por el técnico en la materia (T ambiente, P = 1 atmósfera). Una etapa previa de recorrido puede ser necesaria para conseguir estos valores.

De manera alternativa y para evitar la coalescencia del material proyectado, puede ser deseable gelificar el material constitutivo de la capa delgada antes de proceder a la proyección del material no miscible. Esta gelificación es efectuada ventajosamente por foto o termopolimerización. A estos efectos, se puede añadir al material un iniciador de polimerización.

Con referencia al material utilizado para crear las topologías en la superficie de la capa delgada, este presenta la propiedad esencial de ser no miscible con el material de la capa delgada. En otros términos, presenta incompatibilidad de mezcla con el material que constituye la capa delgada.

En la medida en la que la proyección localizada de este material se hace ventajosamente con ayuda de un cabezal de microproyección, incluso más ventajosamente un cabezal de impresión por chorros de tinta, este es, de modo preferente, un líquido proyectado desde el cabezal en forma de gotas. De este modo, la proyección del material no miscible en la superficie de la capa delgada, ventajosamente en forma de gotas, comporta la formación de alvéolos.

Además, y cuando este líquido es menos denso que el material constitutivo de la capa delgada, se ha observado que las topologías son realizadas, únicamente en la superficie. Esto constituye, por lo tanto, una forma de realización preferente en la medida en la que esta estructuración es deseada. No obstante, es posible repetir la proyección en el mismo lugar para "formar huecos" en el motivo gráfico.

Desplazando la capa y/o el dispositivo de proyección, es posible crear topologías de este tipo en diferentes lugares de la capa delgada.

La estructura y la frecuencia de los alvéolos creados en la superficie de la capa delgada pueden ser, por lo tanto, escogidas y controladas. De este modo, en especial en función de la etapa de proyección de las gotas y de la viscosidad del material constitutivo de la fase I o de su relación de reticulación, es posible juxtaponer las zonas de deformación y realizar topologías variadas.

El líquido no miscible de la fase II, presente en los alvéolos después de la proyección, tiene dos desarrollos posibles que dependen, en especial de su valor de tensión de vapor en condiciones ambiente (temperatura y presión ordinarias):

Si posee un fuerte valor de tensión de vapor (en general superior o igual a 1 mm de columna de mercurio a Patm y Tambiente), se puede evaporar especialmente en el curso de una etapa de recocado. Simultáneamente, disolventes eventualmente presentes en el material constitutivo de la capa delgada son igualmente evaporados, o éste sufre una polimerización.

De manera alternativa, y especialmente si posee un reducido valor de tensión de vapor (en general, inferior o igual a 1 mm de columna de mercurio a Patm y Tambiente) y si es polimerizable, el material no miscible puede ser sometido a una polimerización, ventajosamente una fotopolimerización o una termopolimerización en presencia de un iniciador apropiado. Si el material constitutivo de la fase I es igualmente termo o fotopolimerizable, puede sufrir una polimerización simultánea. Esto da como resultado entonces, una estructura que asocia íntimamente dos materiales. De este modo, mediante un procedimiento simple, es posible crear relieves y asegurar su llenado parcial o total con ayuda del material de interés.

Estas estructuras permiten un aumento de la superficie de contacto entre capas. Se puede aprovechar, por ejemplo, para la realización de una pila de combustible y, de este modo, estructurar una capa de polímero electrolítico, tal como el Nafion® (marca registrada de Dupont de Nemours). Esta topología permite desmultiplicar la superficie de contacto entre el electrolito polímero y una capa catalítica a base de carbono platinado. Resulta de ello un aumento de la potencia eléctrica de la pila de combustible.

Además, cuando los índices ópticos reales o imaginarios de los materiales constitutivos de las fases I y II son diferentes, es posible modificar las características físicas de la luz transmitida o reflejada por este dispositivo.

EJEMPLO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

La manera en la que la invención puede ser realizada y las ventajas que resultan de ello, se apreciarán mejor de los siguientes ejemplos de realización, que tienen carácter indicativo y no limitativo, con ayuda de las figuras adjuntas.

La figura 1 representa esquemáticamente una vista en sección (A) y superior (B) de una capa delgada que presenta, en su superficie, alvéolos que son el resultado del procedimiento, según la invención.

La figura 2 representa una vista superior (A) y en perspectiva (B) de una estructuración superficial de una capa delgada que se presenta en forma de salientes idénticos, separados de manera regular.

La figura 3 representa una vista en sección de una pila de combustible que integra un sustrato en el que se han depositado sucesivamente un ánodo, una capa de polímero electrolito estructurado según la invención y, un cátodo.

La figura 4 representa esquemáticamente una vista esquemática en sección de una estructura obtenida con ayuda de un procedimiento, según la invención, en el caso en el que los materiales I y II son polimerizables.

Ejemplo 1

Se ha realizado un experimento con una solución que comprende los monómeros y el iniciador siguientes, cuyos porcentajes en masa se han indicado:

- 2,2,3,3,4,4,4 - Acrilato de heptafluorobutilo (monómero): 95%;
- 1,1,2,2,3,3 diacrilato de hexofluoro 1,3 butanodiol (monómero): 4%;
- Irgacure 651® (CIBA) (iniciador radical): 1%

Estos constituyen el material de la fase I (1).

La densidad de esta mezcla es de 1,6, con respecto a la mezcla de monómeros y del iniciador siguiente, constituyendo el material de la fase II (2), cuyo porcentaje en masa se ha indicado.

- Hetilhexil acrilato (monómero): 90%;
- Nonilacrilato (monómero): 5%;
- Hetilenglicol dimetacrilato (monómero): 4%;
- Irgacure 651® (CIBA) (iniciador radical): 1%.

El material constitutivo de la fase I (1) es depositado por un recubrimiento sobre un sustrato flexible de tipo polietileno naftalato (Teonex® Q65 Dupont Teijin film) (3). La capa (1) es gelificada por radiación con luz ultravioleta de 365 nanómetros durante 5 segundos con una energía de 7 mW/cm². El espesor de la capa es de 400 micras.

El sustrato (3) es llevado a continuación a la máquina de chorros de tinta Altadrop (ALTATECH). La impresora está dotada de un cabezal Microfab de 60 micras. Se proyectan para cada localización 20 gotas del material constitutivo de la fase II (2). Después de la fotopolimerización bajo luz UV de 365 nanómetros durante 200 segundos con una energía de 7 mW/cm², se observa una estructura que presenta una yuxtaposición de dominios de polímeros procedentes del material de la fase II (2) en una matriz de polímeros del material de la fase I (1), según la figura 4.

Ejemplo 2

Se ha realizado un experimento con una solución de fluoropolímero Cytop® al 9% (asahi Glass).

La densidad de este producto (1) es de 1,9 con relación al cristal líquido nemático 4'-Pentil-4-bifenilcarbonitrilo (2).

El material Cytop® es depositado por un recubrimiento sobre un sustrato flexible (3) de tipo polietileno naftalato (Teonex® Q65 Dupont Teijin film). El espesor del depósito antes del recocido es de 300 micras. La muestra es recocida durante 20 segundos a 40°C. La viscosidad de la solución de Cytop® es entonces de 400 centipoises.

La capa (1) obtenida de este modo, es llevada bajo una impresora de chorros de tinta dimatix DMP 2818. Se proyectan para cada localización 20 gotas de cristal líquido de 4'-Pentil-4-bifenilcarbonitrilo (2). El conjunto obtenido de este modo es recocido a 100°C durante 120 segundos. Se observa una estructura que presenta una yuxtaposición de dominios de cristal líquido (2), independientes unos de otros, en una matriz de fluoropolímero (1), según el esquema de la figura 4.

Ejemplo 3

Se ha realizado un experimento con una solución de polímero Cytop® al 9 % (Asahi Glass).

La densidad de este producto (1) es de 1,8 con respecto a una mezcla (2) de los monómeros y del iniciador siguiente, cuyo porcentaje en masa se ha indicado:

- Hetilhexil acrilato (monómero): 85%;
- Nonilacrilato (monómero): 10%;
- Hetilenglicol dimetacrilato (monómero): 4%;
- Irgacure 651® (CIBA) (iniciador radical): 1%.

La solución de Cytop® es depositada por un recubrimiento sobre un sustrato flexible (3) del tipo de polietileno naftalato (Teonex® Q65 Dupont Teijin film). El espesor del depósito antes del recocido es de 300 micras. La muestra es recocida durante 20 segundos a 40°C. La viscosidad de la solución de Cytop® es entonces de 400 centipoises.

La capa (1) obtenida de este modo es llevada bajo una impresora de chorros de tinta dimatix DMP 2818. La impresora está dotada de un cabezal de 10 picolitros, comercializada por Dimatix. Se proyectan 20 gotas de la mezcla anteriormente descrita (2) por cada localización. El conjunto obtenido de este modo es recocido a 100°C durante 120 segundos, y después es fotopolimerizado bajo luz UV de 365 nanómetros durante 200 segundos con una energía de 7 mW/cm². La estructura obtenida es la mostrada en la figura 4.

Ejemplo 4

Se ha realizado un experimento sobre una dispersión de Nafion 2010® (Dupont).

La densidad de la dispersión (1) es de 1,2 con respecto al tolueno (2).

Esta dispersión es depositada por un recubrimiento sobre una oblea de silicio (3). El espesor del depósito antes del recocido es de 400 micras. El sustrato es recocido durante 30 segundos a 50°C. La viscosidad de la dispersión de Nafion® después del recocido es de 500 centipoises.

El sustrato (3, 1) es llevado bajo una impresora de chorros de tinta dimatix DMP 2818. Se proyectan 15 gotas de tolueno (2) por localización, según un paso en X y en Y igual a 500 micras. Después del recocido de la capa a 85°C durante 1 hora, se observa una estructuración de la capa de Nafion® en forma de salientes, tales como los indicados en las figuras 1 y 2.

El procedimiento, según la invención, puede ser aplicado para la realización de una pila de combustible, en particular, para la estructuración de la capa del polímero electrolítico (1), por ejemplo, constituida por Nafion® (marca registrada de Dupont de Nemours). Esta topología, que se ha mostrado en la figura 3, permite desmultiplicar la superficie de contacto entre el electrolito polímero y una capa catalítica a base de carbono platinado (6). Resulta de ello, un aumento de la potencia eléctrica de la pila de combustible.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la realización de topologías (4) en la superficie de una capa delgada orgánica (1) que se presenta de forma líquida o gelificada reposando sobre un sustrato (3), comprendiendo una etapa de proyección localizada, por lo menos, de un material líquido (2) no miscible con el material que constituye la capa delgada (1).
5
2. Procedimiento para la realización de topologías en la superficie de una capa delgada orgánica, según la reivindicación (1), caracterizada porque el material que constituye la capa delgada (1) se presenta ventajosamente de la forma siguiente: monómeros en solución, polímeros en solución, monómeros líquidos, o gel de polímeros.
10
3. Procedimiento para la realización de topologías en la superficie de una capa delgada orgánica, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa delgada (1) presenta un espesor superior o igual a 20 micras en su estado líquido o gelificado.
4. Procedimiento para la realización de topologías en la superficie de una capa delgada orgánica, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material que constituye la capa delgada se encuentra en forma líquida con una viscosidad comprendida entre 200 y 5000 cps.
15
5. Procedimiento para la realización de topologías en la superficie de una capa delgada orgánica, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material constitutivo de la capa delgada se encuentra en forma líquida y sufre una gelificación, ventajosamente por fotopolimerización o termopolimerización antes de la etapa de proyección.
20
6. Procedimiento para la realización de topologías en la superficie de una capa delgada orgánica, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material líquido no miscible (2) es menos denso que el material que constituye la capa delgada (1).
25
7. Procedimiento para la realización de topologías en la superficie de una capa delgada orgánica, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proyección localizada es realizada con ayuda de un cabezal de microproyección, ventajosamente un cabezal de impresión por chorros de tinta.
30
8. Procedimiento para la realización de topologías en la superficie de una capa delgada orgánica, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la etapa de proyección, el material que constituye la capa delgada (1) y/o el material líquido no miscible (2) son sometidos a una etapa de evaporación.
35
9. Procedimiento para la realización de topologías en la superficie de una capa delgada orgánica, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la etapa de proyección, el material que constituye la capa delgada (1) y/o el material no miscible (2) son sometidos a una etapa de polimerización.

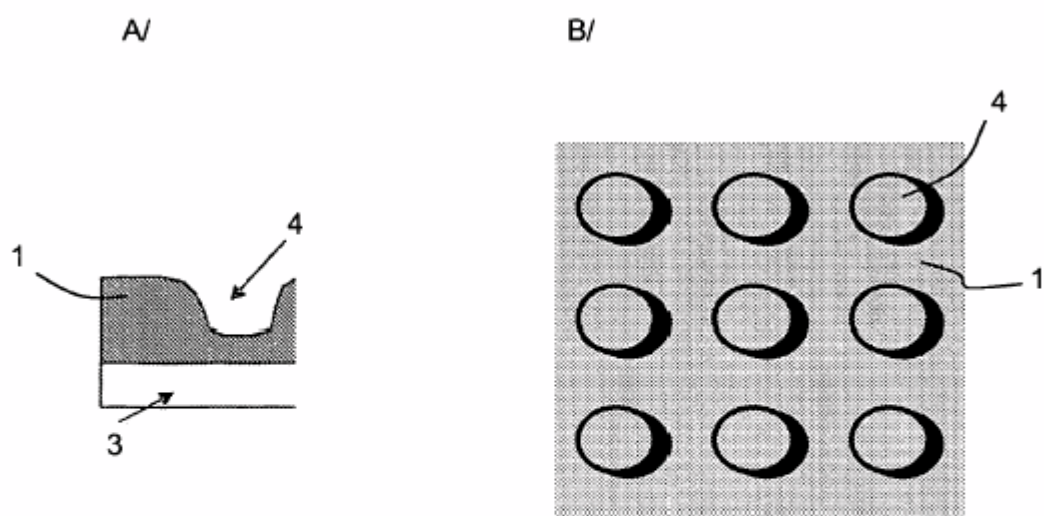


Figura 1

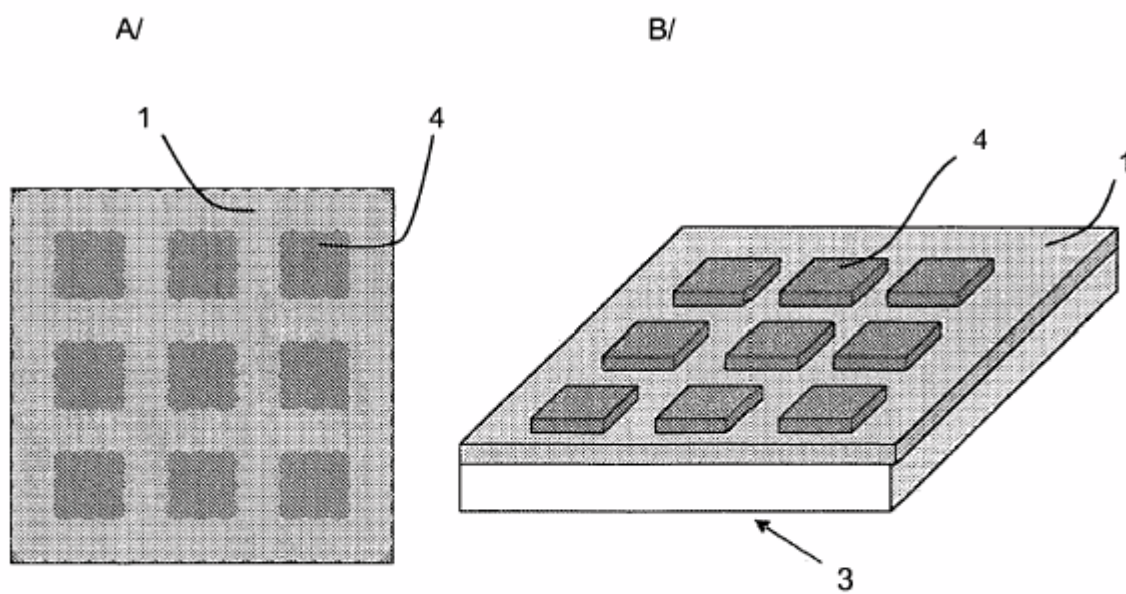


Figura 2

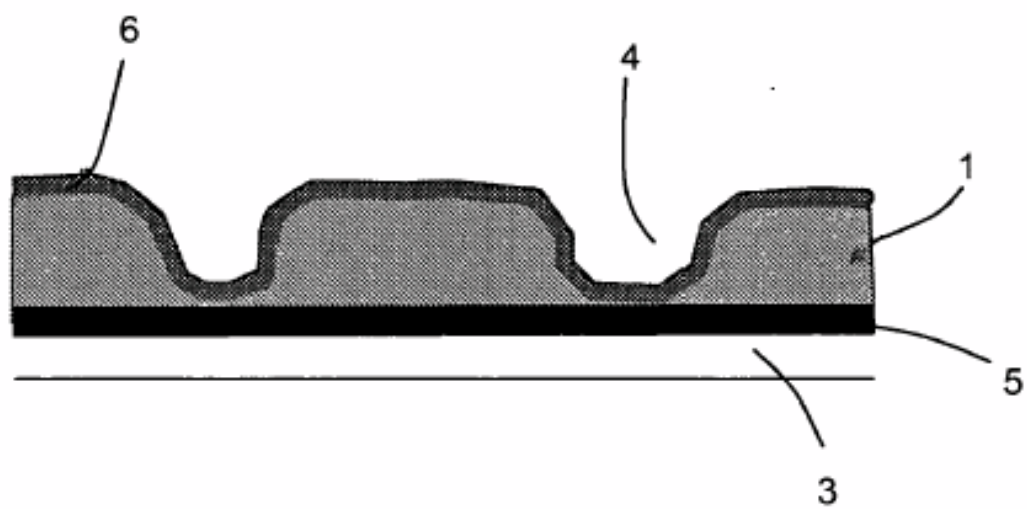


Figura 3

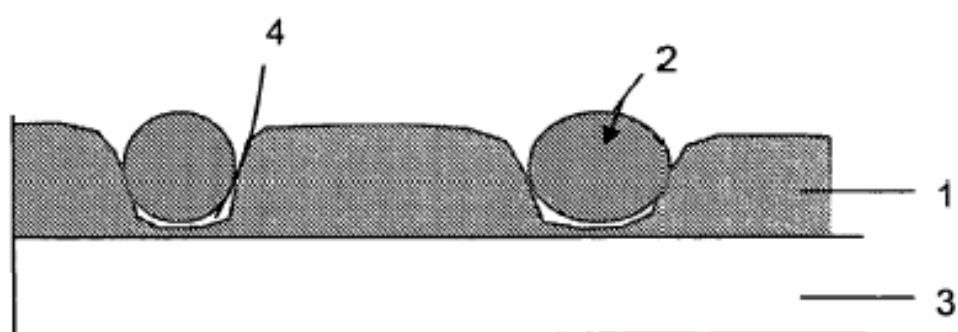


Figura 4