

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 464**

51 Int. Cl.:
B01D 71/02 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
B01D 39/16 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03712213 .2**
- 96 Fecha de presentación: **07.01.2003**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1461142**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2004**

54 Título: **Procedimiento para fabricar una hoja que presenta unos poros pasantes y aplicación para la fabricación de filtros micrónicos y submicrónicos**

30 Prioridad:
07.01.2002 FR 0200118

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.10.2012

73 Titular/es:
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (100.0%)
3, RUE MICHEL ANGE
75016 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**LAGARDE, THIERRY;
PELLETIER, JACQUES y
ARNAL, YVES ALBAN-MARIE**

74 Agente/Representante:
CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 389 464 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar una hoja que presenta unos poros pasantes y aplicación para la fabricación de filtros micrónicos y submicrónicos.

5 La presente invención se refiere a la fabricación de hojas y de membranas con poros pasantes para la realización de filtros micrónicos y submicrónicos con poros cilíndricos calibrados, y a las hojas, membranas y filtros así obtenidos:

10 Los campos de aplicación de estos filtros abarcan unas técnicas muy variadas, como la filtración del aire y más generalmente de los gases, la filtración de los efluentes líquidos y en particular la filtración tangencial, la filtración de los polvos para su separación o su calibración.

15 Este tipo de filtro puede encontrar aplicaciones en los campos agroalimentario, en farmacia, en el campo del tratamiento de los desechos gaseosos o líquidos, en el campo de la producción y del suministro de gases puros exentos de polvos, y más generalmente en todos los campos industriales que necesitan unas etapas de separación y de filtración.

20 Otros campos de aplicaciones como la óptica VUV, UV, visible, IR y los rayos X también pueden estar interesados en la realización de redes de poros (o de orificios) en unos materiales dieléctricos, compuestos (cristales fotónicos) o metálicos.

Se realizan actualmente diferentes tipos de filtros mediante técnicas muy diversas.

25 Para la filtración tangencial, los filtros utilizados más habitualmente son unos filtros de alúmina o de zirconia sinterizada sobre un soporte de alúmina o grafito. Se presentan generalmente en forma de tubos con paredes porosas de diámetro del orden del cm y de 10 a 20 cm de largo.

30 Los filtros realizados en materiales sinterizados, aunque se utilizan a gran escala, son relativamente costosos, y adolecen de un cierto número de inconvenientes y de limitaciones. En primer lugar, los poros de materiales sinterizados no son rectilíneos y son, por el contrario, muy tortuosos, y su sección varía a lo largo de su trayecto. Esta geometría de los poros provoca un taponamiento muy rápido de los poros y hace además muy difícil, si no imposible, el destaponamiento de los filtros por flujo inverso. A continuación, los materiales sinterizados presentan generalmente una distribución del diámetro medio de los poros de forma repartida extendida alrededor del valor medio.

35 La existencia de dicha distribución excluye por lo tanto este tipo de filtros para las aplicaciones que necesitan una gran seguridad de separación. Por último, la rugosidad de las superficies intrínsecas de los materiales sinterizados no favorece un buen flujo de los fluidos, en particular en filtración tangencial. Además, parece difícil, incluso imposible, modificar la naturaleza fisicoquímica en los meandros de los poros.

40 Otra técnica muy conocida es la realización de películas porosas delgadas en materiales poliméricos de tipo polisulfonas obtenidos mediante un ataque químico preferencial a lo largo de las trayectorias iónicas obtenidas a través de la película sometiendo a un acelerador a un flujo de iones de energía muy elevada.

45 En lo que se refiere a la técnica que utiliza el ataque químico preferencial a lo largo de las trayectorias iónicas en las polisulfonas sometidas a un bombardeo de iones de energía elevada, los poros tienen unas trayectorias rectilíneas y su diámetro se separa sólo débilmente de su valor medio (que depende de la duración del ataque químico). Sin embargo, la distribución de los poros sobre la superficie es aleatoria, por lo cual dos o varios impactos iónicos próximos pueden generar unos poros de diámetro muy superiores al obtenido a partir de un impacto aislado. Por
50 último, las películas delgadas de polisulfonas son de una fragilidad extrema, lo cual limita enormemente su campo de utilización.

Otra técnica menos conocida consiste en realizar unos orificios en una placa de silicio mediante grabado con plasma del silicio a través de una máscara, y después en adelgazar la placa hasta que los orificios desemboquen para
55 formar una red de poros.

En el caso de filtros grabados en plaquetas de silicio, las técnicas clásicas de litografía y de grabado anisótropo por plasma (véase por ejemplo "Anisotropic etching of polymers en S02/02 plasmas" de Michel Pons, Jacques Pelletier, Olivier Joubert (J. Appl. Phys. 75(9) 1 de mayo de 1994)) permiten obtener una red de poros calibrados de gran
60 densidad areolaria. Desafortunadamente, esta técnica adolece de varios inconvenientes y limitaciones, a saber, i) la necesidad de adelgazar la plaqueta (típicamente de 500 μm a una fracción de μm) con el fin de evitar unas pérdidas de carga demasiado importantes del flujo que atraviesa el filtro; ii) la limitación del procedimiento a las dimensiones máximas de las plaquetas existentes; iii) el coste exorbitante del material de partida (monocristal de gran espesor, incompatible con el de los filtros utilizados en la filtración industrial); iv) la fragilidad de los filtros realizados a partir de un material rompible (golpes, tensiones); v) la imposibilidad de conformar los filtros obtenidos (tubos, precintos); vi) la resistencia desigual a la corrosión (ataque por las disoluciones tan básicas y ciertos ácidos).

Se conoce asimismo, según el documento WO 01/41905, un procedimiento de fabricación de un filtro que comprende una membrana y un soporte, pero cuyos poros presentan un factor de forma que no excede de 3 y que no se puede aplicar por lo tanto a la realización de filtros con factor de forma elevado.

Un objetivo de la invención es la realización de membranas filtrantes delgadas que comprenden unas redes de poros cilíndricos calibrados de gran densidad areolaria.

Según la presente invención, se realiza un procedimiento para fabricar una hoja que presenta unos poros pasantes que tienen un factor de forma superior a 5, estando el factor de forma definido como la relación entre la profundidad de los poros y su diámetro, estando este procedimiento caracterizado porque comprende las operaciones siguientes:

- A) preparación de una hoja, de de 5 μm de grosor hasta algunas decenas de micrómetros, apta para ser grabada mediante una operación de litografía;
- B) realización de una máscara sobre una cara de la hoja y después depósito sobre esta máscara de una capa de resina fotosensible o depósito sobre una cara de la hoja de una capa de resina fotosensible que es al mismo tiempo resina y máscara; presentando la máscara una selectividad S de grabado por lo menos igual a 5, siendo la selectividad S definida como la relación entre la velocidad de grabado VF del material de la hoja y la velocidad de grabado VM de la máscara,
- C) realización de poros pasantes en la capa de resina mediante fotolitografía, según la configuración de poros a realizar, y eventualmente grabado pasante de la máscara a través de los poros de la capa de resina, si la máscara es distinta a la resina,
- D) grabado anisótropo pasante de la hoja, a partir de los poros de la máscara, para realizar en la hoja unos poros que tienen un factor de forma superior a 5.

En unos modos de realización preferidos, el procedimiento comprende también una o varias de las operaciones siguientes:

- el procedimiento comprende un troquelado de la hoja en membranas individuales;
- se utiliza una hoja en material metálico;
- la realización de poros en la capa de resina se obtiene mediante transferencia por interferencias de una imagen de la configuración de poros;
- la resina fotosensible constituye también la máscara;
- una por lo menos de las operaciones de grabado se realiza en un plasma.

Si la rugosidad de la hoja es demasiado importante para la operación de litografía, su superficie debe sufrir unos tratamientos previos de pulido químico o electroquímico.

Para la realización de un filtro, la hoja o la membrana troquelada en la hoja se utiliza en plano o arrollada en tubo, y fijada a un soporte, de manera conocida en sí.

Algunas de estas operaciones se pueden reunir en una sola etapa o pueden comprender varias etapas, por ejemplo la realización de capas sucesivas.

La hoja de partida, preferentemente de material metálico, se puede presentar en forma de una hoja de grandes dimensiones o de un rollo. Como variante, la hoja es de material polimérico o compuesto, o está recubierta por una película metálica.

La máscara está realizada mediante cualquier medio conocido en sí.

El carbono se puede utilizar ventajosamente como máscara de pulverización ya que presenta generalmente un rendimiento de pulverización mucho más bajo que el de los metales.

La realización de la imagen se obtiene mediante depósito de una capa de resina (fotosensible, electrosensible, sensible a los rayos X, etc.) e insolación de la resina mediante un flujo de energía (UV, fotones, electrones, rayos X, etc.) la resina puede eventualmente ser al mismo tiempo resina y máscara (caso de las resinas sililadas en plasma de oxígeno).

Para la realización de los grabados profundos con factor de forma muy elevado en un plasma, es posible utilizar:

5 1) o bien unos gases de grabado capaces de formar, mediante reacciones químicas inducidas por el bombardeo iónico, unos productos de reacción volátiles con el metal o los elementos que constituyen la hoja metálica o la película. Una condición necesaria es la existencia de compuestos volátiles estables con los elementos que constituyen la película;

2) o bien unos gases poco o nada reactivos (gases raros puros o en mezcla) que permiten pulverizar la película por bombardeo iónico con fuerte energía.

10 En el primer caso, para obtener un grabado plasma perfectamente anisótropo, se puede utilizar:

a) el grabado criogénico que permite ralentizar las cinéticas de grabado químico espontáneo hasta hacerlas casi nulas;

15 b) el grabado con pasivación lateral de las paredes con la ayuda de un depósito protector cuya cinética de grabado químico espontáneo es inferior a la velocidad de crecimiento del depósito protector;

20 c) el grabado con bloqueo de las cinéticas de reacción espontánea por absorción competitiva sobre las paredes de un elemento reactivo que inhibe las reacciones espontáneas;

d) el grabado con bloqueo de las cinéticas de reacción espontánea por los efectos estéricos (caso del grabado con los halógenos de los que rayo de los átomos varía de manera significativa).

25 La máscara se retira después de la operación de grabado, si es necesario.

Las membranas están realizadas preferentemente en unas hojas o películas continuas (polímeros, flejes metálicos) cuya anchura es del orden del metro y que suministrarán cada una varias membranas. La fabricación se realiza preferentemente en plano, en línea, mediante desfilado secuencial de la hoja, por analogía con los procedimientos de fabricación colectivos utilizados en microelectrónica. En cada secuencia, la hoja avanza un dentado, de un puesto al puesto siguiente, correspondiendo cada puesto a una operación o a una sub-operación del procedimiento de fabricación.

35 Para la realización de un filtro tubular, la membrana perforada se arrolla en cilindro y después se suelda borde con borde. Preferentemente, las zonas destinadas a la soldadura están exentas de poros, lo cual necesita su protección durante la operación de litografía o de grabado.

Para la realización de un filtro plano, la membrana está eventualmente sellada sobre un soporte.

40 Además de un coste de fabricación muy bajo que resulta de un procedimiento de fabricación en línea que permite unas cadencias elevadas, la realización de filtros realizados según la invención a partir de membranas delgadas presentan numerosas ventajas, a saber:

a) número de etapas de fabricación reducido (por ejemplo, no es necesario ningún adelgazamiento),

45 b) posibilidad de realizar unos filtros de cualquier forma y dimensión,

c) buena resistencia mecánica de los filtros mecánicos, principalmente,

50 d) buena resistencia a la temperatura para los filtros realizados en unas películas de metal refractario,

e) buena resistencia a la corrosión en función de la composición del filtro,

f) gran seguridad de separación debida a la perfecta calibración de los poros,

55 g) la superficie de los filtros presenta una baja rugosidad,

h) el hecho de que los filtros presenten unos poros cilíndricos pasantes permite un desatascado muy eficaz por flujo inverso,

60 i) la ausencia de meandros a lo largo de los poros permite prever un tratamiento eficaz de su superficie mediante un procedimiento fisicoquímico,

j) la gran densidad areolaria de los poros permite filtrar unos flujos importantes de materia (líquidos, gases, polvos).

65 La invención permite realizar unos filtros a gran densidad areolaria de poros micrónicos y submicrónicos calibrados.

5 Las dimensiones de los tubos pueden ser idénticas a las de los tubos actuales. El grosor de las paredes puede variar de 5 μm hasta algunas decenas de micrómetros en función del diámetro de los poros. En efecto, si el diámetro de los poros es bajo, es preferible reducir correlativamente la longitud de los poros (y por lo tanto el grosor de la membrana) si no se desea reducir de manera demasiado importante la conductancia de los poros. Sin embargo, la reducción del grosor de la película aumenta también su fragilidad, lo cual puede necesitar la utilización de soportes o de refuerzos mecánicos (rejillas, etc.).

10 Para las aplicaciones en la microfiltración, es preciso disponer de una gama extensa de diámetros de poros, desde una décima de micrómetro o menos hasta algunas decenas de micrómetros. Si el diámetro de los poros es igual a la distancia entre poros, la densidad de poros está fijada por el diámetro de los poros: 10^8 poros/ cm^2 para un diámetro de poros de 0,5 μm , 10^6 poros/ cm^2 para un diámetro de poros de 5 μm , 10^4 poros/ cm^2 para un diámetro de poros de 50 μm , etc.

15 En los dibujos adjuntos se ha representado:

- en la figura 1, un esquema en sección vertical y en vista por encima de una hoja que comprende una red de poros realizada según la invención;
- 20 - en la figura 2, un esquema de las etapas sucesivas de un ejemplo de realización del procedimiento de fabricación de la invención.

25 En la figura 1, la parte superior de la figura es una sección vertical de una parte de una hoja que comprende una red de poros y la parte inferior de la figura es una vista por encima parcial de la hoja.

A título de ejemplo, la hoja es una hoja metálica, por ejemplo una hoja de molibdeno de 10 micrómetros de grosor, los poros forman una red cuadrada, tienen un diámetro de 0,5 micrómetros, una profundidad de 10 micrómetros (es decir un factor de forma de 20) y están separados por 0,5 micrómetros, es decir una densidad areolaria de 10^8 poros/ cm^2 .

30 Se ha fabricado la red realizando las etapas siguientes (figura 2):

- (1) depósito sobre la hoja F de una máscara M constituida por una capa de aluminio de 1 micrómetro de grosor;
- 35 (2) depósito sobre la máscara de una capa R de una resina fotosensible de un grosor de 1,2 micrómetros;
- (3) transferencia por interferencias de la imagen de la red de poros en la resina R y desarrollo de la resina mediante una técnica de microelectrónica;
- 40 (4) grabado de la máscara a través de los poros de la capa de resina por un gas que contiene cloro, bromo o yodo;
- (5) retirada de la resina residual (facultativa);
- 45 (6) grabado anisótropo de la película F por un gas a base de flúor a través de los poros de la máscara;
- (7) retirada de la máscara (facultativa).

50 Cada operación se realiza mientras que la hoja está detenida en un puesto de una sucesión de puestos a través de los cuales la hoja se desplaza por sacudidas.

Eventualmente, se realizan varias operaciones sucesivamente en un mismo puesto.

55 La hoja se corta a continuación en función de las dimensiones de los filtros para proporcionar una o varias membranas, y las membranas se fijan a unos soportes que permiten la utilización de las membranas como filtros.

La invención no está limitada a este ejemplo de realización, dado únicamente a título ilustrativo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para fabricar una hoja que presenta unos poros pasantes que tienen un factor de forma superior a 5, siendo el factor de forma definido como la relación entre la profundidad de los poros y su diámetro, estando este procedimiento caracterizado porque comprende las operaciones siguientes:
- 10 A) preparación de una hoja, de un grosor de 5 μm hasta algunas decenas de micrómetros, apta para ser grabada mediante una operación litográfica;
- 15 B) realización de una máscara sobre una cara de la hoja y después depósito sobre esta máscara de una capa de resina fotosensible o depósito sobre una cara de la hoja de una capa de resina fotosensible que actúa al mismo tiempo como resina y máscara; presentando la máscara una selectividad S de grabado por lo menos igual a 5, siendo la selectividad S definida como la relación entre la velocidad de grabado VF del material de la hoja y la velocidad de grabado VM de la máscara,
- 20 C) realización de poros pasantes en la capa de resina mediante fotolitografía, según la configuración de poros a realizar y eventualmente grabado pasante de la máscara a través de los poros de la capa de resina, si la máscara es distinta a la resina,
- D) grabado anisótropo pasante de la hoja, a partir de los poros de la máscara, para realizar en la hoja unos poros que tienen un factor de forma superior a 5.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 y que comprende un troquelado de la hoja en membranas individuales.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que se utiliza una hoja de material metálico.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la realización de los poros en la capa de resina se obtiene mediante transferencia por interferencias de una imagen de la configuración de poros.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una por lo menos de las operaciones de grabado se realiza en un plasma.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las operaciones se realizan sucesivamente durante un desfilado secuencial de la hoja.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende una operación de arrollado en cilindro de la hoja o de una membrana troquelada en la hoja y soldadura de sus bordes.

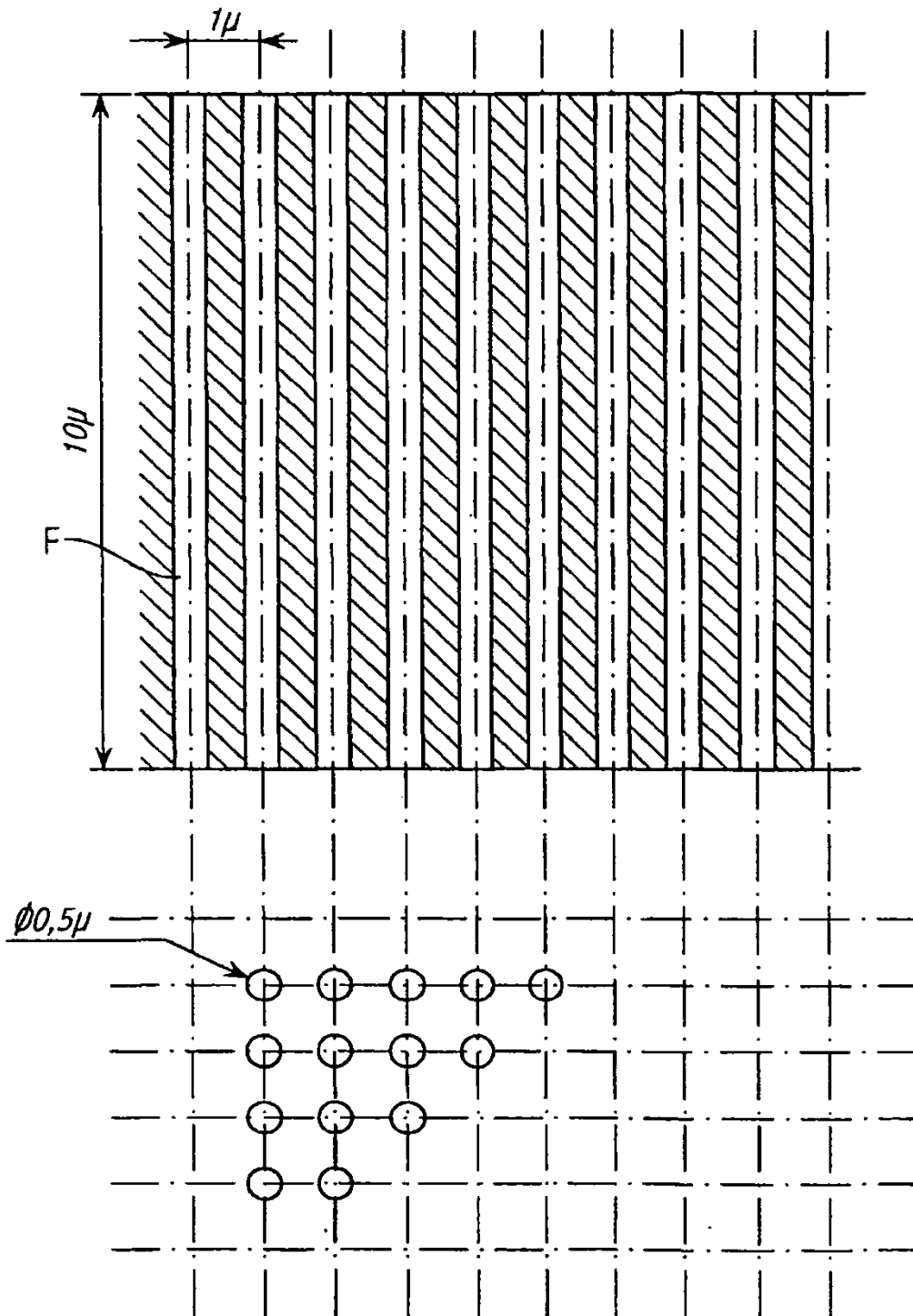


FIG.1

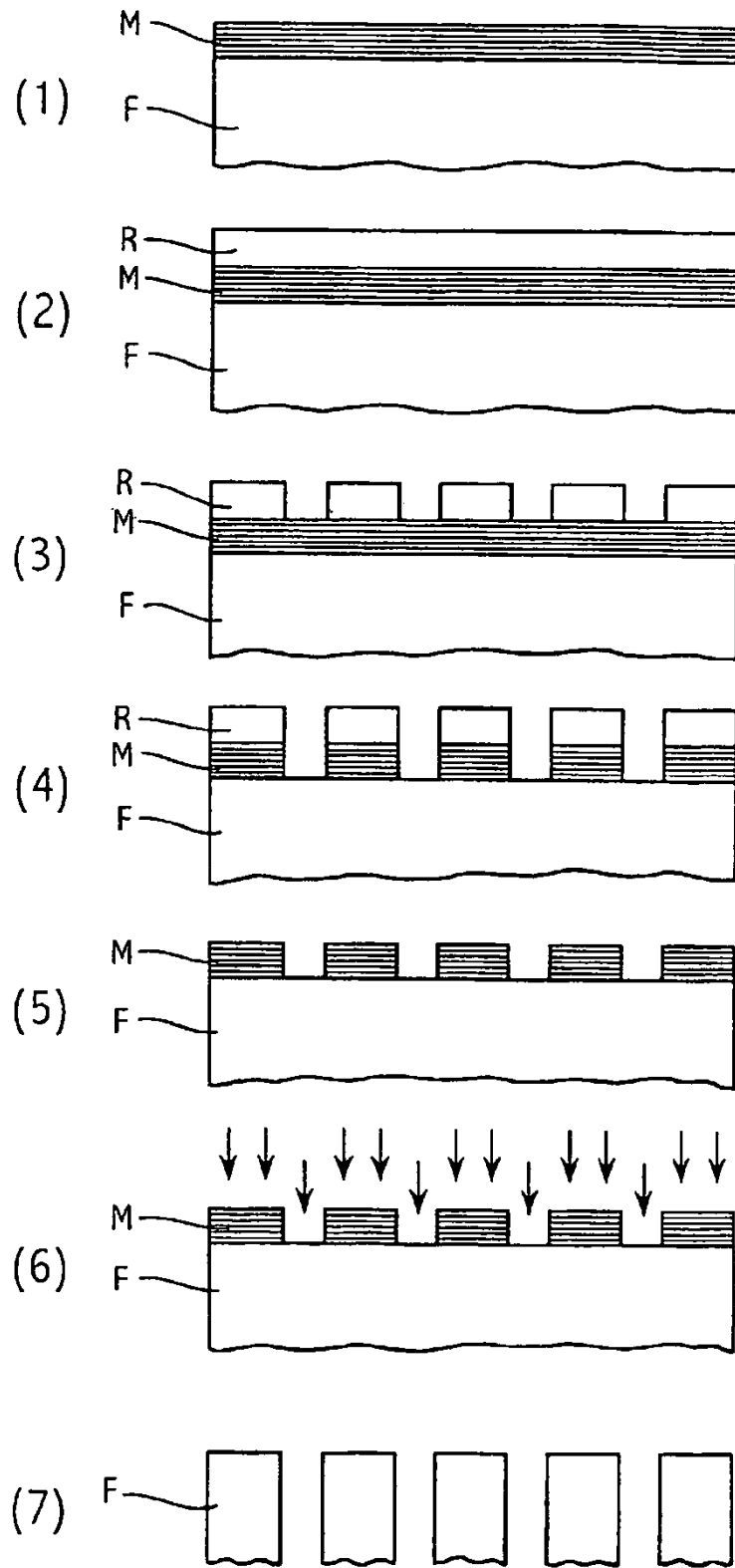


FIG.2