(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 510 515**

(51) Int. CI.:

G02B 5/02 (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01)
G07D 7/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2007 E 07720124 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 2021837**

(54) Título: **Microestructuras con relieve de superficie ópticamente eficaces y método para realizarlas**

(30) Prioridad:

12.05.2006 EP 06113901

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2014

(73) Titular/es:

ROLIC AG (100.0%)
CHAMERSTRASSE 50
6300 ZUG, CH

(72) Inventor/es:

STALDER, MARTIN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Microestructuras con relieve de superficie ópticamente eficaces y método para realizarlas

Campo técnico

La invención se refiere a dispositivos ópticos con una apariencia de color característica, que pueden usarse, por ejemplo, para proteger documentos y artículos frente a la imitación y falsificación.

Más particularmente, la invención se refiere a elementos que tienen al menos un área de superficie con una microestructura con relieve de superficie ópticamente eficaz y a métodos para realizar tales elementos.

Antecedentes de la invención

El uso de dispositivos ópticos para la protección frente a la falsificación, la manipulación ilegal y la protección de productos en general es actualmente una técnica ampliamente establecida.

Debido al aumento del fraude y la falsificación, se requieren constantemente medidas novedosas de lucha contra la falsificación. Durante muchos años, los hologramas han sido la tecnología de seguridad preferida. Entre tanto, esta tecnología tiene más de 30 años y por tanto es ampliamente conocida y está muy extendida. Las láminas holográficas pueden encontrarse incluso en cualquier tienda de regalos de hoy en día. Esta situación representa un riesgo para la seguridad puesto que mucha gente tiene acceso a la tecnología de los hologramas. Con la disponibilidad de impresoras de hologramas digitales, se ha abierto aún más el camino a la facilidad de uso de los sistemas de creación de modelos holográficos. Estas impresoras permiten la producción de muchos tipos diferentes de hologramas y se requiere un conocimiento mínimo de los ajustes holográficos o impresoras láser. Tales equipos permiten la preparación de modelos para la posterior fabricación del modelo metálico y su replicación en películas delgadas en grandes volúmenes.

Por tanto es sumamente deseable ampliar la gama de dispositivos de seguridad mediante características de seguridad novedosas, que sean claramente distinguibles de los dispositivos holográficos. Ejemplos de tales nuevos dispositivos son los dispositivos ópticamente variables (OVD) alternativos. Los OVD son dispositivos que cambian de aspecto a medida que cambia el ángulo de visión o el ángulo de iluminación. Un subgrupo de OVD son los dispositivos que cambian de color. Los OVD que cambian de color cambian de color a medida que cambia el ángulo de visión o iluminación. OVD que cambian de color representativos destacados son las películas colestéricas o de interferencia, que incluyen dispositivos ópticos basados en escamas de tales películas. Ambos muestran un cambio de color pronunciado a medida que el dispositivo se inclina desde un ángulo de visión perpendicular. En estos tipos de dispositivos que cambian de color no se observan colores irisados, un rasgo característico de los dispositivos holográficos convencionales producidos en masa.

Los efectos de cambio de color debidos a la interferencia de la luz en películas ópticas delgadas cuentan con una larga tradición en la historia de los componentes para películas delgadas modernas (por ejemplo J. A. Dobrowolski, “Optical thin-film security devices”, en “Optical Document Security” ed. por R. L. van Renesse, Artechouse Boston 1998). Son posibles muchas composiciones diferentes de sistemas de película delgada en capas. Se obtiene un espectro de reflexión característico por ejemplo con una incidencia normal de la luz. Los espectros de reflexión o transmisión se desplazan hacia el lado de longitudes de onda corta a medida que el ángulo de incidencia aumenta. También son posibles sistemas de películas delgadas de múltiples capas, con frecuencia combinaciones de capas dieléctricas y metálicas, con materiales dieléctricos solamente. En este caso, se requieren películas delgadas de diferente índice de refracción.

Dispositivos de seguridad basados o bien en películas de interferencia delgadas o bien en escamas de tales películas están comercialmente disponibles hoy en día. Pueden encontrarse ejemplos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses US-5084351 y US-6686042 de Flex Products, Inc.

Otros enfoques son los dispositivos de dispersión. El uso de efectos de dispersión isotrópicos y, aún más, anisotrópicos en OVD puede favorecer significativamente el atractivo óptico. Especialmente, la dispersión de luz anisotrópica es un medio útil para generar dispositivos sensibles al ángulo de visión. Las figuras 1.1 y 1.2 ilustran la dispersión de luz isotrópica y anisotrópica, respectivamente.

La reflexión en una superficie estructurada de manera isotrópica, tal como un papel de diario o la mayoría de superficies que se encuentran en artículos domésticos, es tal que no se prefiere ninguna dirección acimutal. Tal como se indica en la figura 1.1, la luz 1 entrante colimada se redirige en la superficie 2 de dispersión en nuevas direcciones 3 salientes con una distribución de luz de salida axialmente simétrica característica y un ángulo 4 de divergencia característico.

Sin embargo, una superficie estructurada de manera anisotrópica refleja la luz de manera pronunciada en determinadas direcciones y suprime la luz en otras direcciones. En la figura 1.2, la luz 1 entrante colimada incide sobre una superficie 5 de dispersión anisotrópica y se redirige en nuevas direcciones 6 salientes con una distribución 7 de luz de salida característica, que depende del ángulo 8, 8' acimutal correspondiente.

Para la representación de información, puede crearse un patrón de píxeles individuales con comportamiento de dispersión anisotrópica y orientación de dirección de anisotropía diferente. De este modo, dispositivos correspondientes pueden comprender una superficie de dispersión anisotrópica con un patrón que representa una imagen tal como un texto o una fotografía o similares. Puesto que la luz, en una dirección dada, se refleja o suprime dependiendo de la orientación de píxel específica, se ve una imagen de píxeles claros y oscuros. Además, estos dispositivos muestran un cambio pronunciado de vista positiva a negativa cuando se inclinan o se rotan. Tales dispositivos con superficie con patrón pueden generarse, por ejemplo, como sigue. En primer lugar, se rasteriza la imagen de interés en escala de grises, es decir, la imagen se divide en zonas claras y oscuras con una determinada resolución de píxeles. Entonces, las zonas oscuras (píxeles) se asignan a zonas de dispersión anisotrópica de una primera dirección de orientación y las zonas claras se asignan a zonas de dispersión anisotrópica con una dirección de orientación diferente, por ejemplo perpendicular a la primera dirección de orientación. Una ilustración de un cuadrado de 2 x 2 píxeles con una disposición de orientación de este tipo se proporciona en la figura 2. Los píxeles 10 y 10' están orientados en una dirección y los píxeles 11 y 11' están orientados transversalmente. Un dispositivo con un patrón de píxeles dispuestos de este modo aparecerá como positivo desde un primer ángulo de visión y cambiará a negativo a medida que el dispositivo se rota, por ejemplo, 90º.

Un método conocido de fabricación de películas de dispersión anisotrópica con anisotropía con patrón se describe en la solicitud de patente internacional WO-01/29148 de Rolic AG y también, por ejemplo, en Ibn-Elhaj et al., "Optical polymer thin films with isotropic and anisotropic nano-corrugated surface topologies", Nature, 2001, vol. 410, págs. 796-799. Para la realización de las estructuras de superficie se hace uso de una denominada tecnología de ondulación monomérica (MC). Se basa en el hecho de que la separación de fases de mezclas o combinaciones especiales aplicadas a un sustrato se induce mediante reticulación, por ejemplo con exposición a radiación ultravioleta. La posterior retirada de componentes no reticulados deja una estructura con una topología de superficie específica. La topología puede hacerse anisotrópica mediante el alineamiento de una capa de alineamiento subyacente y, usando una capa de alineamiento con patrón, es posible crear una topología de superficie de dispersión anisotrópica con patrón.

Tal como se mencionó anteriormente, una característica interesante y deseada para muchos fines, en particular para la aplicación como dispositivo de seguridad, son los colores especiales y los efectos de cambio de color. En la solicitud de patente internacional WO-2006/007742, se muestra con un único ejemplo (Ejemplo 5) que, basándose en la tecnología MC, en principio es posible conseguir profundidades de modulación, lo suficientemente profundas para generar un aspecto de colores pastel. Sin embargo, aunque la profundidad de modulación promedio y la periodicidad promedio de las topologías de superficie MC pueden ajustarse mediante diversos medios, los dos parámetros no pueden hacerse independientes uno de otro. Por tanto, y debido a la forma de modulación de superficie característica inducida por la tecnología MC, la saturación de color de las superficies de dispersión generadas por MC es limitada. No son posibles colores más saturados, que son esenciales para muchas aplicaciones, con dispositivos correspondientes.

En el contexto de los dispositivos ópticos se hace referencia al documento US 2003/0072412 A1. En este documento se da a conocer una estructura de superficie ópticamente activa que comprende un sustrato con una estructura de múltiples capas que comprende surcos que están situados entre partes planas. Se observa que la estructura dada a conocer en el documento US 2003/0072412 A1 en principio es una estructura periódica, porque se observa específicamente que dentro de cada periodo efectivo, designado como d, las partes planas se distribuyen aleatoriamente, sin embargo dentro de cada uno de esos periodos se usa el mismo patrón aleatorio. Así, hay una distribución aleatoria dentro de un periodo que, sin embargo, se repite de manera idéntica en cada periodo. La estructura es por tanto periódica. Se dan a conocer estructuras análogas en el documento DE 10 2004 003 984 A1 así como en el documento US 2005/0094277 A1.

Se dan a conocer estructuras de superficie igualmente periódicas en el documento US 2005/0219353 A1 en el contexto de recubrimientos antirreflectantes. A pesar del hecho de que en el texto se menciona la colocación aleatoria de fragmentos ópticos sobresalientes, no se visualiza una disposición no periódica de esos fragmentos ópticos. Por otro lado, los métodos reales dados a conocer para realizar estructuras de recubrimiento antirreflectante no conducirán, claramente, a estructuras con fragmentos ópticos sobresalientes tal como se proporcionan en las visualizaciones, es decir con una profundidad de modulación constante.

El documento US 2003/0011870 A1 da a conocer un sustrato con una película de reflexión de luz en la que las alturas de una pluralidad de partes convexas o las profundidades de partes cóncavas formadas sobre un material de base se especifican que son sustancialmente iguales. Las formas bidimensionales de la pluralidad de partes convexas o partes cóncavas se especifican que son las formas bidimensionales de círculos y polígonos independientes, o de cualquiera de ellos. Además, la pluralidad de partes convexas o partes cóncavas se disponen

en la dirección del plano de manera aleatoria. El sustrato se forma usando una máscara en la que se forman partes de transmisión de luz o partes sin transmisión de luz en unidades de puntos, cuyo número es menor que el número de regiones de puntos. Los puntos se disponen de manera irregular en cada una de las unidades, y se incluyen una pluralidad de unidades.

El documento JP2005-215642 proporciona una fotomáscara para fabricar un reflector de difusión que tiene una alta luminancia de dispersión y un método para fabricar el reflector de difusión usando la fotomáscara. La fotomáscara tiene una región con patrón en la que se dispone una región con patrón unitaria en una matriz. La región con patrón tiene una parte de transmisión de luz rectangular en una pluralidad de números dispuesta en una matriz, una parte de transmisión de luz diminuta circular en gran número dispuesta de manera regular o aleatoria rodeando cada parte de transmisión de luz, y una parte de apantallamiento de luz que rodea la. Además, una parte de tira que rodea la parte de transmisión de luz no tiene ninguna parte de transmisión de luz diminuta, y la anchura de la parte de tira es de 1 μm a 5 μm.

Sumario de la invención

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar estructuras de superficie, que por sí mismas, es decir sin necesidad de elementos o capas adicionales, muestren al mismo tiempo (a) efectos de dispersión, que son adecuados para visualizar imágenes y también un cambio de imagen positivo-negativo sin colores irisados, y (b) un aspecto de color saturado y diferenciado.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar métodos para realizar tales estructuras de superficie.

La invención se define en la reivindicación 1.

Se proporcionarán algunas definiciones para una comprensión más completa de la explicación anterior y la que sigue de la invención:

Tal como conoce bien el experto en la técnica, una función periódica es una función que repite sus valores después de añadir algún periodo definido a su variable independiente. A diferencia de esto, una función no periódica es una función para la que no puede definirse ningún periodo definido después del cual repita sus valores. La periodicidad puede determinarse mediante diversos métodos, siendo uno de ellos la determinación de funciones de correlación en una o varias dimensiones.

Tal como conoce bien el experto en la técnica, una meseta de una función es una parte de su dominio en el que la función tiene un valor constante. Por tanto, en el contexto de la presente invención, la meseta de relieve superior y la meseta de relieve inferior son regiones en las que la función que define la superficie tiene un valor esencialmente constante en una dirección ortogonal al plano del sustrato (a lo largo de la dirección z). Se observa que para tener realmente tales regiones y no transiciones esencialmente continuas, o casi continuas, por ejemplo sinusoidales, entre la parte superior y la parte inferior dentro de la estructura de superficie hay una característica diferenciadora.

La diferencia en altura entre los niveles de estas dos mesetas es igual o sustancialmente igual por el área de superficie, lo que significa que las variaciones en esta altura de las dos mesetas por el área de superficie en la dirección z es normalmente menor que el 20%, preferiblemente menor que el 10%, incluso más preferiblemente menor que el 5%. La presencia de esas mesetas y el hecho de que la diferencia en altura entre los niveles de esas dos mesetas es igual o sustancialmente igual por el área de superficie también puede cuantificarse usando la función de mérito tal como se proporciona a continuación en más detalle.

El eje anisotrópico es la dirección a lo largo de la cual la superficie tiene menos modulaciones, por lo que habitualmente es la dirección del surco o de las estructuras a modo de surco en la topología de superficie.

El factor de relleno de relieve de superficie se define como la razón del área total de regiones superiores con respecto al área integrada por todas las regiones superiores y todas las inferiores.

Se cree que la característica (i) es uno de los principales motivos de la ausencia de colores irisados que de lo contrario se producirían, mientras que la característica (ii) proporciona principalmente un aspecto de color saturado.

Para caracterizar adicionalmente el elemento de la presente invención, se presenta una función de autocorrelación unidimensional promediada AC(x) de la microestructura con relieve de superficie en al menos una dirección, que para modulaciones de superficie anisotrópicas es la dirección perpendicular a un eje anisotrópico. La función de autocorrelación define una longitud de correlación, la longitud de autocorrelación, que es la longitud dentro de la cual la envolvente de la función de autocorrelación disminuye hasta el 10% de la AC con x=0. En el contexto de la presente invención, el término no periódico se usa normalmente para la condición de que la longitud de autocorrelación es menor que tres veces una distancia lateral promedio entre transiciones adyacentes de regiones

superiores e inferiores.

Según una realización preferida, la disposición lateral de la transición es no periódica también en una segunda dirección, que es perpendicular a la primera dirección.

Según otra realización preferida, el elemento tiene un patrón de una pluralidad de áreas de superficie con microestructuras con relieve de superficie ópticamente eficaces. El patrón puede representar una imagen tal como un texto o una fotografía o similares, o puede ser parte de una imagen tal como un texto o una fotografía o similares. La imagen también puede comprender áreas sin microestructuras con relieve de superficie ópticamente eficaces. Tales áreas no mostrarán por consiguiente el aspecto de color saturado, que es típico de las áreas que muestran microestructuras con relieve de superficie.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a dispositivos de seguridad que comprenden tales elementos.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para realizar un elemento que tiene al menos un área de superficie con una microestructura con relieve de superficie ópticamente eficaz. En el método, en primer lugar se crea una máscara, que tiene una microestructura de zonas primeras y segundas de diferente transparencia, en el que en una (primera) dirección lateral de la máscara hay (en promedio) al menos una transición de una primera zona a una segunda o viceversa cada 20 micrómetros, y de manera preferible adicionalmente en una segunda dirección lateral de la máscara, que es perpendicular a la primera dirección, hay en promedio al menos una transición de una primera zona a una segunda o viceversa cada 200 micrómetros, y en el que en la (primera) dirección la disposición lateral de las transiciones es no periódica. Entonces, con ayuda de la máscara se genera una microestructura con relieve en la superficie de una resina o capa protectora para producir regiones superiores correspondientes a las primeras zonas de la máscara y regiones inferiores correspondientes a las segundas zonas de la máscara. De ese modo, las regiones superiores se disponen sustancialmente en una meseta de relieve superior y las regiones inferiores se disponen sustancialmente en una meseta de relieve inferior, de manera que la profundidad de modulación del relieve es sustancialmente igual por la totalidad del área de superficie.

Así, el principio del método puede resumirse en que se usa una microestructura de zonas primeras y segundas de diferente transparencia, en el que en una (primera) dirección lateral de la máscara hay (en promedio) al menos una transición de una primera zona a una segunda o viceversa cada 20 micrómetros, y preferiblemente también en una segunda dirección lateral de la máscara, que es perpendicular a la primera dirección, hay en promedio al menos una transición de una primera zona a una segunda o viceversa cada 200 micrómetros, y en el que en la primera dirección la disposición lateral de las transiciones es no periódica, tal como está disponible por ejemplo y es fácilmente accesible por medio de la tecnología MC mencionada anteriormente. Los inconvenientes o limitaciones de esta tecnología MC se evitan usando, en principio, solamente el patrón de topología anisotrópico bidimensional presente en una microestructura de este tipo y usando ese patrón de topología anisotrópico bidimensional como “plantilla” para generar un perfil estructurado de manera mucho más clara y diferenciada en la tercera dimensión, es decir en una dirección perpendicular al plano de la microestructura. Este perfil claro y diferenciado significa que las regiones superiores de una estructura generada en última instancia se disponen sustancialmente en una meseta de relieve superior y las regiones inferiores se disponen sustancialmente en una meseta de relieve inferior.

En un caso extremo, esto significa que el patrón de topología anisotrópico bidimensional, es decir básicamente un corte a través de una microestructura de este tipo disponible por ejemplo mediante la tecnología MC, se proyecta a lo largo de la tercera dimensión de manera que hay una meseta superior con exactamente esta topología bidimensional, y una meseta inferior con un negativo de esta topología bidimensional, y entre ambos hay transiciones verticales. Los casos menos extremos que entran todavía dentro de la presente invención pueden caracterizarse, por ejemplo, por una distribución bimodal específica a lo largo de la tercera dimensión caracterizada por la función de mérito M comentada a continuación.

Según una realización preferida del método, la microestructura de zonas primeras y segundas de diferente transparencia de la máscara se crea con las siguientes etapas. En primer lugar, se deposita una película con una estructura de superficie ondulada topológicamente estructurada sobre una capa de un material de máscara. Entonces, se reduce el grosor de la película hasta que desaparece el material de la película en las zonas más bajas de la superficie ondulada y se dejan al descubierto partes del material de máscara subyacente. Después de esto se retiran las partes de la máscara que se dejan al descubierto.

La invención también se refiere a usos preferidos de elementos según lo expuesto anteriormente. Preferiblemente, tales elementos se usan como elementos de seguridad en un dispositivo de seguridad. Los dispositivos de seguridad pueden aplicarse a o incorporarse en un documento de seguridad. Documentos de seguridad son, por ejemplo, billetes, pasaportes, carnés, títulos de valor, cupones, cheques, tarjetas de crédito, certificados, tiques, etc. Los dispositivos de seguridad también pueden aplicarse como o incorporarse en dispositivos de protección de marca o producto, o en medios de envasado, tales como papel para envolver, cajas de envasado, sobres, etc. Ventajosamente, el dispositivo de seguridad puede adoptar la forma de una tarjeta, banda de seguridad, etiqueta, fibra, hilo, material laminado o parche, etc.

Un aspecto importante de la presente invención es que las microestructuras con relieve de superficie ópticamente eficaces pueden replicarse con técnicas de replicación adecuadas ya que el efecto óptico relevante proviene de la interfaz de modulación de relieve de superficie. Por tanto es posible aplicar técnicas de replicación convencionales para fabricar en masa tales dispositivos a costes adecuados una vez que se ha puesto a disposición un modelo. Hoy en día, dos técnicas de replicación populares y rentables son el estampado UV y el estampado en caliente (véase por ejemplo M. T. Gale: “Replication techniques for diffractive optical elements” en Microelectronic Engineering, Vol. 34, página 321 (1997)).

Según una realización preferida, la microestructura con relieve de superficie ópticamente eficaz está hecha de un único material, sin embargo, para obtener una reflexión de color intensa, las microestructuras con relieve de superficie según la invención normalmente se recubrirán con un material reflectante tal como aluminio, oro, cromo, cobre o similar.

En particular para aplicaciones de seguridad, las microestructuras con relieve de superficie tienen que sellarse para proteger el dispositivo frente a impacto mecánico, contaminación y para impedir la realización no autorizada e ilegal de replicas de tales dispositivos. Películas de protección y pasivación adecuadas son materiales dieléctricos transparentes o materiales con un comportamiento de absorción específico que pueden mejorar adicionalmente el aspecto de color del dispositivo.

Elementos según la invención también pueden contener imágenes de alta resolución, componentes gráficos, microtexto y características similares. El aspecto de color normalmente es sensible al ángulo de visión y podría transformarse en una imagen sin color con un ángulo de visión amplio. Las propiedades de dispersión de los píxeles de imagen pueden ajustarse de manera que tenga lugar una dispersión marcada en direcciones predefinidas. Si se generan y, por consiguiente, se disponen píxeles con este comportamiento, tiene lugar un cambio pronunciado de imagen positiva-negativa al inclinar o rotar el dispositivo.

Además, puede obtenerse una amplia gama de colores, por ejemplo, desde modulación más baja a más profunda de colores amarillo, naranja, rosa, violeta, azul y verde. Para estructuras aún más profundas, pueden aparecer colores de orden superior.

Breve descripción de los dibujos

La invención se ilustra adicionalmente mediante las figuras de dibujo adjuntas. Cabe destacar que las diversas características no están necesariamente dibujadas a escala.

La figura 1.1 es una ilustración de la reflexión de la luz en una superficie estructurada de manera isotrópica.

La figura 1.2 es similar a la figura 1.1, pero ilustra la distribución de luz de salida característica de una reflexión en una superficie de dispersión anisotrópica.

La figura 2 ilustra píxeles con orientación de dirección de anisotropía diferente.

La figura 3 muestra una vista tridimensional (imagen AFM) de una microestructura con relieve de superficie según la invención.

la figura 4.1, la figura 4.2 y la figura 4.3 proporcionan ejemplos esquemáticamente ilustrativos de posibles patrones de relieve de superficie anisotrópicos.

La figura 5.1 muestra una imagen AFM de una microestructura de holograma de superficie de la técnica anterior.

La figura 5.2 muestra la función de autocorrelación bidimensional de la imagen AFM de la figura 5.1.

la figura 5.3 proporciona la función de autocorrelación unidimensional horizontal promediada de la imagen AFM de la figura 5.1 perpendicular al eje de anisotropía.

La figura 6.1 muestra una imagen AFM de una microestructura con relieve de superficie anisotrópica según la invención.

La figura 6.2 muestra la función de autocorrelación bidimensional de la imagen AFM de la figura 6.1.

La figura 6.3 proporciona la función de autocorrelación unidimensional horizontal promediada de la imagen AFM de la figura 6.1 perpendicular al eje de anisotropía.

La figura 7.1 es una imagen AFM de la microestructura mostrada en la figura 3.

La figura 7.2 proporciona un histograma de altura de la microestructura mostrada en la figura 3 y la figura 7.1.

Las figuras 8.1 a 8.5 ilustran la generación de una máscara que es adecuada para el método según la invención para realizar elementos que tienen microestructuras con relieve de superficie.

Las figuras 9.1 a 9.3 ilustran el uso de una máscara según la figura 8.5 para fotolitografía de contacto para realizar un elemento que tiene un área de superficie con una microestructura con relieve de superficie ópticamente eficaz según la invención.

Las figuras 10.1 a 10.4 ilustran un enfoque diferente de fotolitografía para realizar un elemento según la invención.

Las figuras 11.1 y 11.2 ilustran otro enfoque más para realizar un elemento según la invención, usando ataque químico directo a través de una máscara de metal.

Las figuras 12.1 a 12.4 exponen un método para realizar un elemento con dos áreas con diferentes microestructuras con relieve de superficie.

Las figuras 13.1 y 13.2 ilustran ejemplos de microestructuras con relieve de superficie según la invención, que se hacen reflectantes o parcialmente reflectantes.

Las figuras 14.1 y 14.2 muestran los espectros de reflexión no especular y especular de un elemento microestructurado que refleja verde según la invención.

Las figuras 15.1 y 15.2 muestran los espectros de reflexión no especular y especular de otro elemento microestructurado que refleja naranja según la invención.

Descripción detallada de la invención

Un ejemplo de una microestructura 12 con relieve de superficie según la invención se muestra en la figura 3 como vista tridimensional de una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de 12 micrómetros x 12 micrómetros. La microestructura se realizó según un método que se describe más adelante a continuación.

Una modulación de superficie forma transiciones de regiones 13 superiores a regiones 14 inferiores. La anchura de las regiones 13 y 14 superiores e inferiores, es decir de las mesetas, normalmente se sitúa en un intervalo de desde 200 nanómetros hasta aproximadamente 20 micrómetros. Es posible, y para muchas aplicaciones es un requisito previo, que la modulación de superficie sea anisotrópica. Éste es, por ejemplo, también el caso de la microestructura mostrada en la figura 3. La microestructura tiene regiones inferiores a modo de surcos, que se extienden sustancialmente a lo largo del eje Y de manera que la modulación de superficie tiene un eje de anisotropía paralelo al eje Y. Para modulaciones anisotrópicas, las dimensiones laterales de las regiones superiores e inferiores de microestructuras con relieve de superficie según la invención pueden describirse por el hecho de que hay en promedio al menos una transición de una región inferior a una región superior o viceversa cada 20 micrómetros en una primera dirección lateral y en una segunda dirección lateral del área de superficie, que es perpendicular a la primera dirección, hay en promedio al menos una transición de una región superior a una región inferior o viceversa cada 200 micrómetros.

En la figura 3, la primera dirección corresponde a la dirección en ángulo recto con respecto a los surcos y la segunda dirección corresponde a la dirección a lo largo de los surcos. En dicha segunda dirección, las otras direcciones laterales, por ejemplo en paralelo a los surcos, las transiciones pueden estar por tanto mucho más separadas o puede que incluso no haya ninguna transición para surcos que se extienden por la totalidad de la microestructura.

La microestructura con relieve de superficie puede formar una superficie reflectante. La superficie reflectante puede estar hecha, por ejemplo, de una película de metal delgada tal como aluminio, cromo o similar que cubre la microestructura. Alternativamente, la reflexión puede estar provocada por una transición a un material que tiene un índice de refracción diferente. La superficie de la microestructura puede en contacto con el aire, o, por ejemplo, puede estar cubierta con un material dieléctrico. El medio de cobertura también podría tener la capacidad de absorber determinados colores para mejorar el aspecto de color del dispositivo.

En realizaciones preferidas de microestructuras con relieve de superficie según la invención, en una primera dirección lateral del área de superficie, la distancia lateral promedio entre transiciones adyacentes de una región superior a una región inferior o viceversa se sitúa en el intervalo de desde 0,5 micrómetro hasta 10 micrómetros. Ventajosamente, la distancia lateral promedio se sitúa en el intervalo de desde 0,5 micrómetro hasta 5 micrómetros.

Ventajosamente en la segunda dirección lateral, que es perpendicular a la primera dirección lateral, la distancia promedio entre transiciones de una región superior a una región inferior es menor que 100 micrómetros, más ventajosamente menor que 50 micrómetros.

La profundidad de modulación óptica se sitúa preferiblemente en el intervalo de desde 100 nanómetros hasta 1.000 nanómetros, más preferiblemente desde 100 nanómetros hasta 500 nanómetros. En el contexto de la presente invención, la profundidad de modulación óptica es el producto de la profundidad de modulación de relieve mecánico y el índice de refracción del material que rellena la modulación de superficie.

Las microestructuras con relieve de superficie según la invención se caracterizan por modulaciones de superficie muy específicas.

En primer lugar, la disposición lateral de las transiciones de regiones superiores a inferiores y de regiones inferiores a superiores es no periódica. Esto contrasta especialmente con, por ejemplo, redes ópticas y estructuras de superficie holográficas.

En segundo lugar, las regiones superiores se sitúan sustancialmente en la misma meseta de relieve superior y las regiones inferiores se sitúan sustancialmente en la misma meseta de relieve inferior, de manera que la profundidad de modulación del relieve es sustancialmente igual por la totalidad del área de superficie. En la figura 3, las mesetas de relieve superior e inferiores están indicadas en la sección frontal con líneas de puntos 15 y 16.

En el ejemplo mostrado, la profundidad de modulación del relieve (o distancia de meseta a meseta) es de aproximadamente 290 nanómetros. Esta segunda característica, por así decir una modulación “binaria”, contrasta especialmente con las microestructuras previamente conocidas basadas en la tecnología MC según se describió en la introducción anterior.

Un experto en la técnica conoce bien que existe una amplia variedad de superficies naturales y sintéticas con propiedades de dispersión isotrópica y anisotrópica diferentes. Ejemplos familiares de superficies de dispersión isotrópica son los vidrios esmerilados usados, por ejemplo, en sistemas de iluminación. Tales vidrios de dispersión transmiten o reflejan la luz sin favorecer una determinada dirección de dispersión acimutal.

Los dispositivos ópticos, que se basan en estructuras con relieve de superficie anisotrópicas, favorecen la dispersión o la difracción de la luz en direcciones acimutales preferidas. Los difusores unidimensionales pertenecen a esta clase de dispositivos ópticos. Su relieve de superficie z(x,y) no sólo depende de una coordenada transversal, por ejemplo x. El eje de anisotropía del relieve de superficie es por tanto paralelo a la otra coordenada transversal, por ejemplo y. La luz que se propaga en el plano z-x se dispersará en el plano z-x. Otros ejemplos de dispositivos de dispersión óptica anisotrópica se describen en los documentos WO-01/29148 y WO-2006/007742 mencionados anteriormente. Estos dispositivos de dispersión anisotrópica tienen surcos o patrones de superficie que son anisotrópicos y dispersan la luz de manera principalmente perpendicular al eje delgado largo del surco o patrón.

La mayoría de difusores isotrópicos y anisotrópicos están previstos para su uso en sistemas de iluminación y, por tanto, incluyen un alto grado de acromaticidad. Esto contrasta con los dispositivos ópticos según la presente invención, que incluyen un aspecto de color y se basan en la dispersión y la interferencia en dos mesetas de relieve de dispersión de superficie.

Una anisotropía del relieve de superficie permite mejorar el brillo del dispositivo y permite la generación de diseños gráficos vívidos tales como cambios positivo-negativo o elementos gráficos en movimiento dependiendo del ángulo de visión o de iluminación.

Ejemplos de posibles patrones de relieve de superficie anisotrópicos, que son ilustrativos de manera esquemática de microestructuras con relieve según la invención, se muestran en la figura 4.1, la figura 4.2 y la figura 4.3. En cada figura se muestran dos píxeles de relieve de superficie anisotrópicos 20/20’, 21/21’ y 22/22’ respectivamente con su eje de anisotropía rotado 90º uno respecto a otro. El eje de anisotropía es vertical en el píxel izquierdo y horizontal en el píxel derecho. Los patrones anisotrópicos según la figura 4.1 son surcos 23 rectangulares alargados. Los patrones anisotrópicos según la figura 4.2 son elevaciones 24 rectangulares de forma redonda alargadas. Los patrones anisotrópicos según la figura 4.3 son surcos lineales alargados. La luz percibida visualmente se dispersa o se difracta básicamente en los delgados surcos o elevaciones. Otros patrones de relieve de superficie anisotrópicos según la invención pueden tomarse de los ejemplos proporcionados a continuación en el presente documento.

Para describir adicionalmente estructuras de este tipo se define el término relación de aspecto de relieve de superficie (SRAR) para el contexto de esta invención como la razón longitud a anchura promedio de los patrones de relieve de superficie anisotrópicos. La SRAR determina en gran medida el aspecto óptico acimutal de la luz dispersada en la microestructura con relieve de superficie. Para SRAR=1, lo que corresponde a patrones de relieve de superficie que muestran en promedio la misma extensión en al menos dos direcciones laterales, las propiedades

de dispersión para la luz incidente es casi independiente del ángulo de incidencia acimutal de la luz. Por tanto, la intensidad de la luz reflejada desde la superficie de las microestructuras con relieve con SRAR=1 casi no cambia cuando el elemento que contiene la microestructura con relieve de superficie se rota a lo largo de un eje perpendicular a la superficie del elemento.

Para estructuras con relieve anisotrópicas, lo que significa SRAR>1, la intensidad de la luz reflejada depende del ángulo de incidencia acimutal de la luz. Para poder reconocer visualmente esta dependencia del ángulo de incidencia acimutal, la SRAR debería ser mayor que 1,1. Para aumentar el contraste visible de imágenes configuradas por patrones de estructuras con relieve de superficie con diferente eje anisotrópico, son preferibles valores de SRAR superiores a 2. Son incluso más preferibles valores de SRAR superiores a 5.

Para valores de SRAR muy altos, el intervalo de ángulos acimutales en los que se dispersa una cantidad significativa de luz se hace más pequeño, lo que hace más difícil reconocer la luz reflejada desde una imagen formada por patrones de relieve de superficie. Por tanto, un objetivo de esta invención es proporcionar un parámetro que pueda ajustarse para diseñar estructuras con relieve de superficie de manera que el aspecto óptico de la luz reflejada desde su superficie se optimice en términos de contraste y rango de visibilidad de ángulo de acimut. En una realización preferida, la SRAR es por tanto menor que 50, más preferiblemente la SRAR es menor que 20.

Además se ha encontrado que realizaciones preferidas de microestructuras con relieve de superficie según la invención pueden caracterizarse geométricamente por propiedades de profundidad y transversales adecuadamente elegidas del relieve de superficie. Estas propiedades se describirán a continuación. Pueden determinarse a partir de cualquier superficie real, preferiblemente tomando como base imágenes AFM.

Una propiedad es el hecho de que el relieve de superficie está fuertemente descorrelacionado y, por tanto, está caracterizado por una longitud de autocorrelación corta.

Un parámetro útil para caracterizar perfiles de superficie no periódicos o no determinísticos es la función de autocorrelación y una longitud de autocorrelación relacionada. La función de autocorrelación unidimensional o bidimensional de un perfil de superficie puede entenderse como una medida de la predictibilidad del perfil de superficie para dos puntos espacialmente separados por una distancia x en el plano.

La función de autocorrelación AC(x) de una función P(x), tal como el perfil de microestructura con relieve de superficie, se define como

$$AC(x) = \int P(x') \cdot P(x'+x) \cdot dx'$$

Más detalles acerca de la función de autocorrelación y cuestiones de programación correspondientes pueden encontrarse, por ejemplo, en “Numerical recipes in C : the art of scientific computing / William H. Press ; Saul A. Teukolsky ; William T. Vetterling ; Brian P. Flannery. - Cambridge; Nueva York : Cambridge University Press, 1992”. La aplicación de la función de autocorrelación para el reconocimiento de patrones en procesamiento de imágenes se comenta por ejemplo en “Digital image processing / William K. Pratt. – Nueva York : Wiley, 2001”.

Para un perfil de superficie no periódico o no determinístico, la función de autocorrelación disminuye rápidamente a medida que aumenta x. Por otro lado, para un perfil de superficie determinístico encontrado, por ejemplo, en una red, la autocorrelación no disminuye. En el caso de la red, la función de autocorrelación se modula sin embargo con una función periódica. Para una red casi periódica, la envolvente disminuye a medida que aumenta x también.

Con ayuda de la función de autocorrelación unidimensional, puede definirse un único número característico, una longitud de autocorrelación L. Se trata de la longitud para la cual la envolvente de la función de autocorrelación disminuye hasta un determinado valor umbral. Con el presente fin, un valor umbral del 10% de AC(x=0) resultó ser adecuado.

Con el fin de especificar la longitud de autocorrelación L, se define un parámetro adicional, una distancia de surco a surco promedio P. La longitud de autocorrelación de microestructuras según la presente invención debe ser menor que un determinado valor en unidades de P.

Por tanto, realizaciones preferidas de microestructuras con relieve de superficie según la invención se caracterizan porque el relieve de superficie en al menos una dirección, que para modulaciones de superficie anisotrópicas es la dirección perpendicular a un eje anisotrópico, tiene una función de autocorrelación unidimensional promediada AC(x) que tiene una envolvente, que disminuye hasta el 10% de la AC con x=0 dentro de una longitud de autocorrelación, siendo la longitud de autocorrelación menor que tres veces una distancia lateral promedio entre transiciones adyacentes de regiones superiores e inferiores.

Son más preferidas las microestructuras con relieve de superficie, en las que la longitud de autocorrelación es menor que dos veces una distancia lateral promedio entre transiciones adyacentes de regiones superiores e inferiores. Se prefieren incluso más las microestructuras con relieve de superficie, en las que la longitud de autocorrelación es menor que una distancia lateral promedio entre transiciones adyacentes de regiones superiores e inferiores.

En otra realización preferida, la longitud de autocorrelación (L) es mayor que una centésima parte de la distancia lateral promedio entre transiciones adyacentes de regiones superiores e inferiores.

Para microestructuras con relieve de superficie según la invención, que tienen modulaciones de superficie de dispersión anisotrópica, el eje de anisotropía puede hallarse por ejemplo tomando como base una imagen AFM adecuada o una función de autocorrelación derivada. La función de autocorrelación unidimensional ha de evaluarse después a lo largo de líneas perpendiculares al eje de anisotropía y finalmente promediarse, de manera que se obtenga como resultado una función de autocorrelación unidimensional promediada. A partir de esta función de autocorrelación unidimensional promediada, se determina la envolvente y la longitud de autocorrelación L.

La caracterización geométrica descrita anteriormente de microestructuras con relieve de superficie se ilustra adicionalmente mediante los siguientes dos ejemplos. El primer ejemplo es una microestructura con relieve de superficie de un holograma de superficie ampliamente conocido en la técnica anterior; la imagen AFM y las funciones de autocorrelación correspondientes se proporcionan en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3. El segundo ejemplo es una microestructura con relieve de superficie según la invención, para la que la imagen AFM y las funciones de autocorrelación correspondientes se proporcionan en las figuras 6.1, 6.2 y 6.3.

La figura 5.1 muestra una imagen AFM de 15 μm x 15 μm de la microestructura con relieve de superficie de un holograma de superficie. En la figura 5.2 se proporciona la función de autocorrelación bidimensional de la imagen AFM de la figura 5.1. Evidentemente, la red visible perturbada observada en la imagen AFM está correlacionada por la totalidad del área de la imagen y en todas direcciones. Puede determinarse un eje de anisotropía a partir de la imagen AFM o la función de autocorrelación bidimensional.

En la figura 5.3 se muestra la función de autocorrelación unidimensional horizontal promediada, que se evalúa a lo largo de líneas perpendiculares al eje de anisotropía. La función de autocorrelación 30 tiene una envolvente, que se indica mediante una curva 31 sombreada. Se observa que dentro de las siete distancias de surco a surco laterales (picos de la función de autocorrelación) mostradas en la figura, la envolvente no disminuye por debajo del 10% de la función de autocorrelación en la posición 0. Por tanto, la longitud de autocorrelación, definida por la disminución de la envolvente hasta el 10%, es para el holograma de superficie mostrado en la figura 5.1 considerablemente mayor que siete distancias de surco a surco laterales.

Ahora se muestra en la figura 6.1 una imagen AFM de 15 μm x 15 μm de una microestructura con relieve de superficie según la invención y la correspondiente función de autocorrelación bidimensional se proporciona en la figura 6.2. Es interesante observar a partir de la rápida disminución de la función de autocorrelación en el centro de la figura 6.2 que la microestructura según la invención apenas está correlacionada.

A partir de la imagen AFM de la figura 6.1 se observa que las regiones inferiores de la microestructura según la invención tienen forma de surcos, que se extienden en la dirección vertical. Por tanto, el eje de anisotropía es vertical.

En la figura 6.3, la curva 34 representa la función de autocorrelación unidimensional horizontal promediada de la microestructura con relieve de superficie de la figura 6.1, evaluada a lo largo de líneas perpendiculares al eje de anisotropía. A diferencia de la microestructura de la técnica anterior del ejemplo anterior, la función de autocorrelación unidimensional en este caso desciende bruscamente y su envolvente coincide prácticamente con la propia función. Por tanto, la envolvente disminuye rápidamente por debajo del 10% y la longitud de autocorrelación L correspondiente es menor que una distancia de surco a surco lateral.

Otra propiedad de las microestructuras con relieve de superficie según la invención son las dos pronunciadas mesetas de relieve de superficie. La calidad de las mismas puede cuantificarse para realizaciones preferidas mediante una función basada en el histograma de altura (o profundidad) del relieve de superficie.

Idealmente, un elemento según la presente invención sería un sistema de dos niveles de altura puro formado por regiones planas superiores e inferiores separadas por una distancia de meseta a meseta característica. La luz dispersada en un elemento óptico de este tipo generará dos tipos de haces de luz dispersados: uno dispersado en las regiones superiores y el otro dispersado en las regiones inferiores. Los dos haces de luz interferirán entre sí y, por tanto, generarán los efectos de color resultantes.

En realidad, sin embargo, los procedimientos de fabricación dan como resultado irregularidades deseadas o no deseadas y por tanto emborronan las regiones superiores e inferiores y la distancia de meseta a meseta. Por tanto,

un histograma de altura por la microestructura con relieve de superficie puede ser un buen instrumento estadístico para caracterizar el relieve de superficie y hacer que las mesetas deseadas sean visibles. El histograma puede derivarse, por ejemplo, a partir de imágenes AFM apropiadas. La operación matemática implicada está incluida en la mayor parte de software matemático o en cualquier software de procesamiento de imágenes moderno.

Puesto que las microestructuras con relieve de superficie según la invención conservan dos pronunciadas mesetas de relieve de superficie aparecerán dos picos pronunciados en el histograma. Esto se ilustra adicionalmente en las figuras 7.1 y 7.2.

La figura 7.1 es una imagen AFM de la microestructura según la invención ya mostrada en la figura 3, y la figura 7.2 proporciona el histograma correspondiente. Los dos picos pronunciados son claramente visibles.

Para cuantificar otra propiedad de las microestructuras con relieve de superficie, se presenta el factor de relleno de relieve de superficie. En el contexto de la presente invención, el factor de relleno de relieve de superficie se define como la razón del área total de las regiones superiores con respecto al área integrada por todas las regiones superiores y todas las inferiores. Para un rendimiento óptico bueno y óptimo, normalmente puede ser ventajoso que las regiones superiores e inferiores tengan aproximadamente la misma área total. En otras palabras, las regiones superiores e inferiores deben equilibrarse mutuamente, lo que significa que el factor de relleno de relieve de superficie debe ser próximo a 0,5. Esto corresponde a un histograma con dos picos del mismo tamaño. Para la microestructura mostrada en la figura 7.1, existe una ligera asimetría en el histograma proporcionado en la figura 7.2; el área total de las regiones inferiores es ligeramente menor que el área total de las regiones superiores.

En general, el factor de relleno de relieve de superficie de microestructuras con relieve de superficie según la invención puede situarse en un intervalo bastante amplio. Preferiblemente, el factor de relleno de relieve de superficie se encuentra entre 0,05 y 0,95, preferiblemente entre 0,2 y 0,8. Más preferiblemente, el factor de relleno de relieve de superficie se sitúa entre 0,3 y 0,7 o entre 0,4 y 0,6.

Además, una función de mérito basada en el histograma de altura puede ser útil para caracterizar las pronunciadas mesetas de relieve de superficie. Una posible función de mérito M es la siguiente:

$$M = \frac{d}{\sqrt{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2}}$$

La función de mérito M usa una relación de anchuras de pico y profundidad de modulación del relieve. El intervalo de desviaciones de las regiones superiores e inferiores alrededor de su meseta debe situarse dentro de una determinada fracción definida de la profundidad de modulación del relieve. $\Delta x1$ y $\Delta x2$ son la anchura de los dos picos del histograma medidos a la altura 1/e de la altura de pico total, siendo e la base del logaritmo natural ($e \approx 2{,}72$), y siendo d la distancia de los dos picos (que corresponde a la distancia de meseta a meseta promedio o a la profundidad de modulación del relieve). $\Delta x1$, $\Delta x2$ y d se indican en la figura 7.2.

Normalmente, para la evaluación de un histograma de altura de este tipo se elige una anchura de muestra en la tercera dimensión, que es al menos 50 veces menor que el valor de d, preferiblemente al menos 100 veces menor que el valor de d.

Realizaciones preferidas de microestructuras con relieve de superficie según la invención tienen una función de mérito M, que es mayor que dos. Más preferiblemente, M es mayor que 3,5.

La microestructura de la figura 7.1 y 7.2 por ejemplo tiene una función de mérito M de aproximadamente 4,0.

La presente invención además se refiere a un método para realizar elementos que tienen microestructuras con relieve de superficie según se describió anteriormente.

Generalmente, el método emplea dos etapas principales. En una primera etapa, se genera una máscara, que tiene una microestructura de zonas primeras y segundas de diferente transparencia, en la que al menos en una dirección lateral de la máscara hay al menos una transición de una primera zona a una segunda o viceversa cada 20 micrómetros, y en la que la disposición lateral de las transiciones es no periódica.

En una segunda etapa, una superficie de una resina o capa protectora se microestructura con relieve con ayuda de la máscara para producir regiones superiores correspondientes a las primeras zonas de la máscara y regiones inferiores correspondientes a las segundas zonas de la máscara, situándose las regiones superiores sustancialmente en una meseta de relieve superior y situándose las regiones inferiores sustancialmente en una meseta de relieve inferior, de manera que la profundidad de modulación del relieve es sustancialmente igual por la

totalidad del área de superficie.

Normalmente, la máscara es una máscara de metal, que puede usarse para un procedimiento de exposición de estructuración, tal como un procedimiento fotolitográfico o de ataque químico.

Habitualmente, un tipo de las zonas primeras y segundas de la máscara es totalmente transparente, por ejemplo un orificio en la máscara, y el otro tipo es no transparente, por ejemplo hecho del material opaco de una máscara de metal. Sin embargo, un experto en la técnica sabrá que dependiendo del procedimiento de exposición específico, también puede usarse una máscara con zonas de diferente transparencia (por ejemplo una máscara de medios tonos o una máscara de escala de grises).

La disposición de las zonas más transparentes y menos transparentes de la máscara será isotrópica para la realización de microestructuras con relieve de superficie isotrópicas, y anisotrópica para la realización de microestructuras con relieve de superficie anisotrópicas.

En un método preferido para producir una máscara para su uso en la primera etapa del método descrito, la microestructura de zonas primeras y segundas de diferente transparencia se genera usando tecnologías ya conocidas para la realización de estructuras de superficie onduladas topológicamente estructuradas.

Una tecnología de este tipo se basa en la separación de fases y la reticulación de una mezcla de materiales reticulables y no reticulables. Una estructura de superficie ondulada topológicamente estructurada puede obtenerse realizando una mezcla de al menos dos materiales de los que al menos uno es reticulable y al menos otro es no reticulable, aplicando la mezcla a un sustrato, reticulando al menos una parte sustancial del material reticulable, y eliminando al menos una parte sustancial del material no reticulable. Para microestructuras que deberán ser anisotrópicas, el material reticulable puede mantenerse en un estado orientado, por ejemplo por medio de una capa de orientación subyacente o una superficie de sustrato de orientación, durante la reticulación.

Más específicamente, una estructura de superficie ondulada topológicamente estructurada útil para producir una máscara adecuada puede realizarse, por ejemplo, de la siguiente manera. En una primera etapa, se recubre una delgada película de fotoalineamiento sobre un sustrato adecuado. Con ayuda de luz UV polarizada con patrón lineal, por ejemplo usando una o más fotomáscaras y una exposición repetida (o una única exposición con fotomáscaras o máscaras de polarización que conducen a una irradiación con patrón en una etapa, o métodos de exploración láser, etc.), se escribe un patrón o imagen latente en esta delgada película de fotoalineamiento. Puede encontrarse una descripción más detallada de esta tecnología de fotoalineamiento por ejemplo en la patente estadounidense US-5389698. El fotopolímero expuesto tiene la capacidad de alinear mezclas liquidocristalinas y prepolímeros liquidocristalinos reticulables. En una segunda etapa, El láser de alineamiento con patrón se recubre con una combinación de materiales liquidocristalinos reticulables y no reticulables. Después se reticula esta combinación liquidocristalina, preferiblemente exponiéndola a irradiación actínica (luz UV). El procedimiento induce una separación de fases y una reticulación del prepolímero liquidocristalino. A continuación, se retira el material no reticulado, por ejemplo usando un disolvente adecuado, de manera que se obtiene como resultado una delgada película ondulada con estructura de superficie anisotrópica. Los principios básicos de fabricación y el comportamiento óptico de delgadas películas microondulada se dan a conocer, por ejemplo, en las solicitudes de patente internacional WO-A-01/29148 y WO-A-2004/027500. Con respecto a la realización de tales delgadas películas onduladas con estructura de superficie anisotrópica, se incluye explícitamente en el presente documento la descripción de los documentos WO-A-01/29148 y WO-A-2004/027500.

Las películas con estructuras de superficie onduladas topológicamente estructuradas generadas por ejemplo mediante el procedimiento descrito pueden usarse para producir la microestructura de máscara de zonas primeras y segundas de diferente transparencia. Con este fin, se deposita una película de este tipo sobre una capa de un material de máscara, por ejemplo cromo. Después se reduce el grosor de la película, por ejemplo mediante ataque químico por plasma, hasta que desaparece el material de la película en las zonas inferiores de la superficie ondulada y se dejan al descubierto partes del material de máscara subyacente. Finalmente, las partes al descubierto de la máscara se eliminan, por ejemplo mediante ataque químico en mojado.

Además del método descrito, pueden usarse otras técnicas para producir una máscara para el método según la invención para realizar elementos que tienen microestructuras con relieve de superficie.

Alternativamente al procedimiento descrito anteriormente para preparar una delgada película microondulada, se conocen también otras técnicas de micro y nanoestructuración con autoensamblaje, que pueden usarse. Entre las mismas se encuentran, por ejemplo, la autoorganización en copolímero o secado (*dewetting).*

Un posible enfoque es usar un grabador de haz de electrones. El diámetro del haz de tales grabadores conduce a áreas de exposición de capa protectora muy estrechas y el posicionamiento puede realizarse incluso sobre una trama nanométrica.

Además, el ataque electrolítico de metal o semiconductores, tales como aluminio o silicio también conduce a superficies micro y nanoestructuradas porosas.

A continuación se describirán algunos ejemplos que ilustran adicionalmente la invención.

En todos los ejemplos se usa una máscara de metal para la máscara que tiene una microestructura de zonas primeras y segundas de diferente transparencia. La generación de tal máscara actúa como máscara fotolitográfica o como máscara de ataque químico en seco.

Ejemplo 1:

Las figuras 8.1 a 8.5 ilustran la generación de una máscara, que tiene una microestructura de zonas primeras y segundas de diferente transparencia que es adecuada para el método según la invención para realizar elementos que tienen microestructuras con relieve de superficie.

Una placa 41 de vidrio o plástico, que está recubierta con una capa 42 de metal, sirve como sustrato. Para la capa de metal se han usado ventajosamente metales de aluminio, cromo y similares con un grosor de recubrimiento de 10 a 50 nanómetros.

Sobre la capa 42 de metal se deposita una película 43 con estructuras de superficie onduladas topológicamente estructuradas (figura 8.2). La película 43 se realiza según el procedimiento descrito anteriormente y dado a conocer en los documentos WO-A-01/29148 y WO-A- 2004/027500. Localmente, la microestructura puede ser isotrópica o anisotrópica. Por medio de alineamiento con patrón, es posible inscribir imágenes, composiciones gráficas, microtexto y similares en la superficie ondulada de la película.

La película 43 se ataca entonces químicamente por plasma de manera que se deja al descubierto parte de la película de metal subyacente (figura 8.3). Este tratamiento puede realizarse usando plasma de oxígeno convencional. Como resultado, el grosor de la película 43 se reduce hasta que la capa 42 de metal queda cubierta sólo en parte por el material de las zonas 43' superiores de la película 43 inicial.

En una etapa siguiente, la capa 42 de metal en parte al descubierto se ataca químicamente en mojado usando una disolución de ataque químico adecuada (figura 8.4). Mediante este procedimiento, se proporcionan a la capa 42 de metal orificios 44 específicamente microestructurados correspondientes a las zonas inferiores de la superficie ondulada de la película 43. Por tanto constituye una máscara, que puede usarse en el método según la invención para realizar elementos que tienen microestructuras con relieve de superficie. Si es necesario, el material 43' residual de la película 43 sobre la capa restante puede eliminarse, por ejemplo mediante plasma de oxígeno (figura 8.5).

Ejemplo 2:

En las figuras 9.1 a 9.3 se ilustra cómo se usa la máscara microestructurada del ejemplo 1 en una etapa siguiente para realizar un elemento que tiene un área de superficie con una microestructura con relieve de superficie ópticamente eficaz según la invención.

Se recubre un sustrato 48 de vidrio o plástico con una capa 49 de un fotoprotector positivo (figura 9.1). Por ejemplo, los fotoprotectores de la serie S1800 de Shipley son muy adecuados. El grosor de la capa 49 protectora aplicada determina el color que finalmente produce la microestructura con relieve de superficie. Grosores de capa protectora típicos se encuentran entre 100 nanómetros y 500 nanómetros, aunque también son posibles capas más gruesas. Dependiendo del tipo de capa protectora, puede ser necesaria una capa de soporte, por ejemplo durante un minuto a 110ºC sobre una placa caliente.

Después, la máscara 42 de metal microestructurada preparada sobre la placa 41 se aplasta contra la capa 49 fotoprotectora y se expone a una fuente 50 de luz ultravioleta (figura 9.2). Para la fuente de luz puede usarse, por ejemplo, el equipo ultravioleta "Bluepoint 2" de Dr. Hönle, Alemania.

El tiempo de exposición se ajusta de tal manera que, después del revelado surge un buen perfil de superficie binario, es decir, un perfil con dos mesetas 51 y 52 de relieve de superficie pronunciadas (figura 9.3).

Se apreciará que, en lugar del foto protector positivo, también podría usarse un fotoprotector negativo en un procedimiento análogo.

Con esta técnica se han obtenido buenas microestructuras con relieve de superficie según la invención y es posible una rápida fabricación porque la máscara de metal puede usarse muchas veces y las etapas de fotolitografía que

incluyen el revelado duran unos pocos minutos. Las microestructuras pueden usarse como elementos ópticos en sí mismos, pero preferiblemente se emplearán como modelo en una técnica de replicación.

Para permitir una comparación global cualitativa entre una estructura de superficie ondulada topológicamente estructurada según el estado de la técnica, es decir según los documentos WO-A-01/29148 y WO-A-2004/027500, con una estructura producida según el ejemplo 2, se comparan las propiedades ópticas de la película 43 anterior, que corresponde a tal estructura de superficie ondulada topológicamente estructurada según el estado de la técnica, con el resultado final del ejemplo 2 según se resume en la tabla 1.

Tabla 1

Propiedad	Película 43 (según el estado de la técnica)	Ejemplo 2 (según la invención)
Saturación de color	Normalmente sin color; para estructuras adaptadas específicas, es posible un débil color pastel	Color saturado intenso
Ajustabilidad del color	Limitada	Posible de manera fácil y eficaz
Variabilidad del color en diferentes regiones	Apenas posible	Posible
Resolución de imagen	Buena	Buena

Ejemplo 3:

Alternativamente al método descrito en el ejemplo 2, se han probado otros enfoques. Pueden obtenerse buenos resultados recubriendo directamente una capa fotoprotectora sobre la máscara de metal con el grosor de película adecuado.

En la figura 10.1, se muestra de nuevo la máscara 42 de metal microestructurada preparada sobre la placa 41, que está recubierta esta vez con una capa 55 fotoprotectora tal como puede observarse en la figura 10.2. La exposición UV se realiza a través del lado de soporte del sustrato con la máscara de metal microestructurada encima.

En la etapa siguiente, se lleva a cabo el revelado de la capa fotoprotectora, de manera que surge una capa fotoprotectora microestructurada. También en este caso puede usarse un fotoprotector positivo o negativo para el procedimiento de fotolitografía. La figura 10.3 muestra la capa 55 fotoprotectora microestructurada resultante con una capa protectora positiva, y la figura 10.4 con una capa protectora negativa.

Ejemplo 4:

Un método adicional de realización de un elemento que tiene un área de superficie con una microestructura con relieve de superficie ópticamente eficaz según la invención se describe con referencia a las figuras 11.1 y 11.2.

Como sustrato se recubre una placa 59 de vidrio con una capa 60 de un material que puede atacarse químicamente, por ejemplo un prepolímero reticulable. Alternativamente, podría usarse directamente un sustrato polimérico, tal como plexiglás, sin recubrimiento adicional.

Después se genera una máscara 61 de metal microestructurada encima del sustrato según el método descrito en el ejemplo 1 (figura 11.1).

En la etapa siguiente, el dispositivo se ataca químicamente en seco, de manera que iones de plasma atacan químicamente a través de los orificios de la máscara de metal. El oxígeno es un medio de ataque químico por plasma adecuado. La selectividad del ataque químico de polímero y metal es muy alta. Por tanto, el plasma de oxígeno no atacará zonas de metal de grosor incluso nanométrico y pueden generarse micro o nanosurcos. La duración del ataque químico por plasma determina la profundidad de las regiones inferiores y por tanto el aspecto de color final. Si se elige el vidrio como sustrato, el vidrio también puede actuar como material de detención del ataque químico.

Finalmente, la máscara de metal se elimina mediante ataque químico en mojado con una disolución de ataque químico en mojado adecuada.

Ejemplo 5:

Tal como se mencionó anteriormente, los elementos que tienen un área de superficie con una microestructura con relieve de superficie ópticamente eficaz según la invención pueden usarse como modelo para una técnica de replicación. Por ejemplo son adecuados los elementos preparados según los métodos de los ejemplos 1 a 4. Después de la preparación, el elemento puede exponerse brevemente a un baño de ataque químico en mojado con el fin de deshacerse de zonas de metal residuales en la superficie del modelo.

El modelo microestructurado está entonces listo para la generación de una cuña de metal. Esto se hace depositando una delgada capa de metal de partida, por ejemplo de oro, plata o similar, y posterior deposición galvánica de níquel. La cuña de níquel se usa después para realizar réplicas mediante estampado en caliente en materiales poliméricos de película delgada adecuados o mediante moldeo UV en materiales curables por UV adecuados.

Además, la réplica microestructurada puede recubrirse con metal con aluminio o un material similar para producir una buena superficie reflectante. Éste será el caso especialmente si tal replica se aplicara como dispositivo de seguridad.

Finalmente, el dispositivo puede protegerse con una película de pasivación dieléctrica o recubrirse directamente con un adhesivo adecuado para su posterior aplicación sobre un producto. De esta manera, las modulaciones de superficie de la microestructura se rellenan con un material dieléctrico.

Los dispositivos de reflexión basados en los métodos descritos anteriormente muestran básicamente una reflexión monocroma. Dependiendo de la preparación, puede observarse en ocasiones un cambio de color a medida que se inclina la muestra. Pero una característica de estos dispositivos es que no se observan colores irisados y que por tanto son significativamente distintos de los hologramas convencionales.

Ejemplo 6:

Evidentemente, también es posible combinar o mezclar entre sí dos o más áreas con microestructuras con relieve de superficie diferentes en un elemento. Elementos de este tipo más complejo permiten generar, por ejemplo, imágenes multicolor y, debido a su complejidad, también pueden tener un nivel de seguridad mayor.

En las figuras 12.1 a 12.4 se expone un ejemplo de un método para realizar un elemento con dos áreas con microestructuras con relieve de superficie según la invención diferentes.

Sobre un sustrato que comprende una placa 65 de vidrio o plástico y una capa 66 de un material que puede atacarse químicamente, se recubre una película 67 de metal microestructurada según las etapas de procedimiento descritas anteriormente (figura 12.1). De nuevo, podría usarse o bien una placa de vidrio o plástico con un recubrimiento polimérico adecuado o bien una placa polimérica tal como PMMA (plexiglás).

Después se aplica un primer ataque químico por plasma a la superficie del sustrato preparado. La profundidad del ataque químico determina el primer color que aparece finalmente (figura 12.2).

A continuación se recubre la microestructura con relieve de superficie generada hasta ahora con una capa 68 de un fotoprotector positivo y se expone a luz UV en una determinada área 69. Al revelar el fotoprotector, se elimina el material protector expuesto en el área 69 (figura 12.3).

Ahora, la microestructura ya existente en el área 68 puede seguir atacándose químicamente en una segunda etapa de ataque químico (figura 12.4). La etapa de ataque químico adicional aumenta la profundidad y determina el color de la microestructura en el área 68. Como resultado, el elemento está dotado de dos áreas 69 y 70 que tienen microestructuras con relieve de superficie ópticamente eficaces diferentes.

Si se desea, las etapas descritas de cubrir algunas áreas y atacar químicamente las áreas al descubierto restantes pueden repetirse para proporcionar tres y más áreas con microestructuras diferentes.

Las máscaras usadas pueden efectuarse con una resolución muy alta incluyendo tamaños de píxel muy por debajo de los 10 micrómetros. Una elección adecuada del color y la disposición de los píxeles también permite por tanto la generación de imágenes basándose en la mezcla aditiva de colores.

Ejemplo 7:

Las microestructuras con relieve de superficie según la invención también pueden hacerse reflectantes o parcialmente reflectantes. Ejemplos correspondientes se ilustran en las figuras 13.1 y 13.2.

Para una reflexión de color intensa, la microestructura se recubrirá normalmente con una delgada capa 71 de un material reflectante tal como aluminio, oro, cromo, cobre o similar. El grosor de tal película 71 determina el grado de reflexión y transmisión de manera que pueden obtenerse dispositivos muy reflectantes o parcialmente reflectantes.

En lugar de usar una película de metal parcialmente reflectante para la capa 71 también puede usarse un recubrimiento con un índice de refracción alto o bajo. Ejemplos de materiales con un alto índice de refracción son ZnS, ZnSe, ITO o TiO2. También podrían ser adecuados materiales compuestos que incluyen nanopartículas de materiales con un alto índice de refracción.

Alternativamente, también pueden obtenerse dispositivos parcialmente reflectantes recubriendo la microestructura sólo parcialmente con un material muy reflectante, por ejemplo recubriendo en primer lugar la totalidad de la microestructura y después eliminando parcialmente el recubrimiento de nuevo, de manera que sólo queden cubiertas partes de las microestructuras con el material reflectante. Esto se indica en la figura 13.2, en la que la capa 71' de material reflectante está interrumpida en determinadas partes 72.

En las figuras 13.1 y 13.2 también se muestran películas 73 de protección y pasivación, que por ejemplo son materiales dieléctricos transparentes o materiales con un comportamiento de absorción específico con el fin de mejorar adicionalmente el aspecto de color del dispositivo.

Ejemplo 8:

Para demostrar el comportamiento óptico de las microestructuras con relieve de superficie según la invención, en las figuras 14.1 y 14.2 se muestran espectros de reflexión de un elemento de ejemplo. El elemento se realizó según el método del ejemplo 4 (ataque químico a través de la máscara de metal microestructurada) incluyendo un recubrimiento de película delgada final de aproximadamente 20 nanómetros y medido a través de una película de pasivación transparente con un índice de refracción de aproximadamente 1,5.

El comportamiento óptico se caracteriza de la mejor manera por el color de reflexión de dispersión no especular del elemento, que en este caso es verde.

Los diversos elementos de ejemplo producidos se caracterizaron tomando espectros de reflexión a diversos ángulos de iluminación y detección. El fotoespectrómetro usado fue un Perkin Elmer Lambda 900 equipado con una opción Pela 1030 que permite medir los espectros de reflexión con ángulo de muestra ajustable y ángulo de detección ajustable. Se midieron espectros de reflexión típicos para el intervalo de longitudes de onda entre 300 y 800 nanómetros. No se usó ningún equipo de polarización especial para las mediciones descritas. Existe una condición de iluminación y detección excepcional para la reflexión especular comentada, que corresponde al caso de la geometría de reflexión en espejo (ángulo de entrada igual a ángulo de salida o ángulo de detección igual a dos veces el ángulo de muestra).

En la figura 14.1 se proporcionan espectros de reflexión del elemento de ejemplo. El ángulo de iluminación o de muestra SA es de 30º. Este ángulo es la desviación angular desde la superficie del sustrato hasta el plano normal de iluminación según se indica en la parte superior izquierda de la figura. El ángulo de detección DA es el ángulo entre la dirección de iluminación y la dirección de detección según se indica también en la parte superior izquierda.

Los espectros de reflexión muestran el máximo de reflexión fuerte a 525 nanómetros, otro máximo a 350 nanómetros y un mínimo a 400 nanómetros. Estos máximos y mínimos pronunciados son responsables de la correcta saturación de color de la luz reflejada. La reflexión máxima se consigue con un ángulo de detección de 40º, que está a 20º de la reflexión especular. Para ángulos de detección de 30º y 50º, se observa un descenso en la intensidad de la luz reflejada, y los desplazamientos de longitud de onda que acompañan no son muy grandes en este caso.

Esta luz de reflexión especular difiere de la reflexión no especular. La reflexión especular aparece como magenta saturado. Se muestran espectros de reflexión correspondientes en la figura 14.2. En el caso de mediciones especulares, el ángulo de detección DA es dos veces el ángulo de muestra SA. De nuevo se observa una modulación pronunciada en el gráfico, que corresponde prácticamente a los espectros complementarios de la reflexión de dispersión observada en la figura 14.1. Esto puede entenderse al señalar que la parte de dispersión más grande que tiene lugar se proporciona en la medición de la figura 14.1. Si no están presentes canales de dispersión o absorción sensibles al color importantes, los espectros complementarios se dejan para la reflexión especular. El fondo de aproximadamente el 4% corresponde a la reflexión acromática en la capa de pasivación de protección del dispositivo, que es vidrio en el presente caso. Tal como se observa en la figura 14.2, los espectros de color de luz especular son también bastante insensibles a la inclinación del dispositivo.

Ejemplo 9:

Las figuras 15.1 y 15.2 muestran espectros de reflexión de otro ejemplo de un elemento según la invención. El elemento se realizó según el método del ejemplo 4. Su color de dispersión es naranja.

Haciendo referencia a la figura 15.1, el ángulo de iluminación o de muestra SA es de 30º. Los espectros de reflexión muestran el máximo de reflexión fuerte a 583 nanómetros, otro máximo a 380 nanómetros y un mínimo a 453 nanómetros. Estos máximos y mínimos son responsables de la luz reflejada naranja claro. La reflexión máxima se consigue con un ángulo de detección DA de 40º que está a 20º de la reflexión especular. Para un ángulo de detección de 50º, se observa un descenso en la intensidad de la luz reflejada y el desplazamiento de longitud de onda que acompaña es de aproximadamente 30 nanómetros.

La reflexión especular del mismo elemento de ejemplo se muestra en la figura 15.2. De nuevo se observa una modulación pronunciada, que corresponde prácticamente a los espectros complementarios de la reflexión de dispersión observada en la figura 15.1. Sin embargo, el mínimo a 586 nanómetros no es muy pronunciado lo que significa que la saturación de la luz reflejada no es muy alta. El color del dispositivo que se percibe visualmente es un azul insaturado.

REIVINDICACIONES

1. Elemento que tiene al menos un área de superficie con una microestructura (12) con relieve de superficie ópticamente eficaz, microestructura con relieve de superficie que tiene una modulación de superficie de transiciones de regiones (13) superiores a regiones (14) inferiores y de regiones (14) inferiores a regiones (13) superiores,

caracterizado porque en una primera dirección lateral del área de superficie hay en promedio al menos una transición de una región (13) superior a una región (14) inferior o viceversa cada 20 micrómetros, y en una segunda dirección lateral del área de superficie, que es perpendicular a la primera dirección, hay en promedio al menos una transición de una región superior a una región inferior o viceversa cada 200 micrómetros,

en el que

(i) al menos en la primera dirección lateral, que es la dirección perpendicular a un eje anisotrópico, la disposición lateral de las transiciones es no periódica, lo que significa que la microestructura con relieve de superficie en esta dirección tiene una función de autocorrelación unidimensional promediada AC(x) que tiene una envolvente (31), que disminuye hasta el 10% de la AC con x=0 dentro de una longitud de autocorrelación L, caracterizado porque la longitud de autocorrelación L es menor que tres veces una distancia lateral promedio entre transiciones adyacentes de regiones (13) superiores y (14) inferiores, y

(ii) las regiones (13) superiores se disponen sustancialmente en una meseta (15; 51) de relieve superior y las regiones (14) inferiores se disponen sustancialmente en una meseta (16; 52) de relieve inferior, de manera que la profundidad de modulación del relieve es sustancialmente uniforme por el área de superficie y un histograma de altura por la microestructura con relieve de superficie tiene un primer y un segundo pico pronunciado y la función de mérito $M = \frac{d}{\sqrt{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2}}$ es mayor que dos, en donde Δx_1 es la anchura del primer pico y Δx_2 es la anchura del segundo pico medida a la altura 1/e de la altura de pico total, y d corresponde a la profundidad de modulación del relieve y es la distancia entre los dos picos, y

(iii) la microestructura (12) con relieve de superficie es anisotrópica.

2. Elemento según la reivindicación 1, para el que la función de mérito M es mayor que 3,5.

3. Elemento según la reivindicación 1 ó 2, que tiene una relación de aspecto de relieve de superficie, caracterizado porque la relación de aspecto de relieve de superficie es mayor que 1,1.

4. Elemento según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque la relación de aspecto de relieve de superficie es menor que 50.

5. Elemento según cualquier reivindicación anterior, que tiene un factor de relleno de relieve de superficie, caracterizado porque el factor de relleno de relieve de superficie se sitúa en el intervalo de desde 0,2 hasta 0,8.

6. Elemento según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque una profundidad de modulación óptica, que se define como el producto de la profundidad de modulación del relieve y el índice de refracción del material que rellena la modulación de superficie, se sitúa en el intervalo de desde 100 nanómetros hasta 1000 nanómetros.

7. Elemento según cualquier reivindicación anterior, en el que el elemento tiene un patrón de una pluralidad de áreas de superficie con microestructuras con relieve de superficie ópticamente eficaces.

8. Elemento según la reivindicación 7, caracterizado porque el patrón comprende al menos dos tipos de áreas de superficie con microestructuras con relieve de superficie anisotrópicas que tienen orientación de dirección de anisotropía diferente.

9. Elemento según la reivindicación 7, caracterizado porque el patrón comprende al menos dos tipos de áreas de superficie con microestructuras con relieve de superficie que tienen diferente profundidad de modulación óptica.

10. Elemento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el patrón representa al menos parte de una imagen.

11. Elemento según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque se deposita una capa de metal encima de la microestructura con relieve de superficie.

12. Uso de un elemento que tiene al menos un área de superficie con una microestructura con relieve de superficie ópticamente eficaz según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como elemento de seguridad en un dispositivo de seguridad.

13. Uso según la reivindicación 12, en el que el dispositivo de seguridad se aplica a o se incorpora en un documento de seguridad tal como un billete, pasaporte, carné, título de valor, cupón, cheque, tarjeta de crédito, certificado, tique, y en el que el dispositivo de seguridad puede adoptar la forma de una tarjeta, banda de seguridad, etiqueta, fibra, hilo, material laminado o parche.

14. Uso de un elemento que tiene al menos un área de superficie con una microestructura con relieve de superficie ópticamente eficaz según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para aplicaciones decorativas.

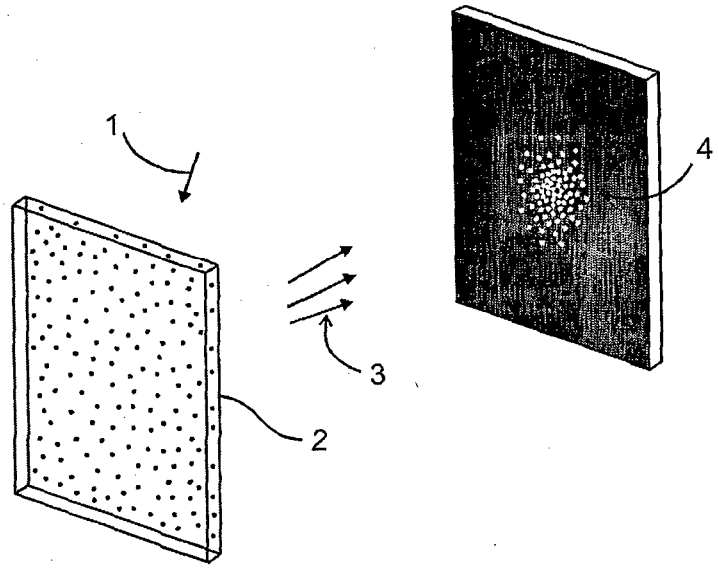


Fig. 1.1

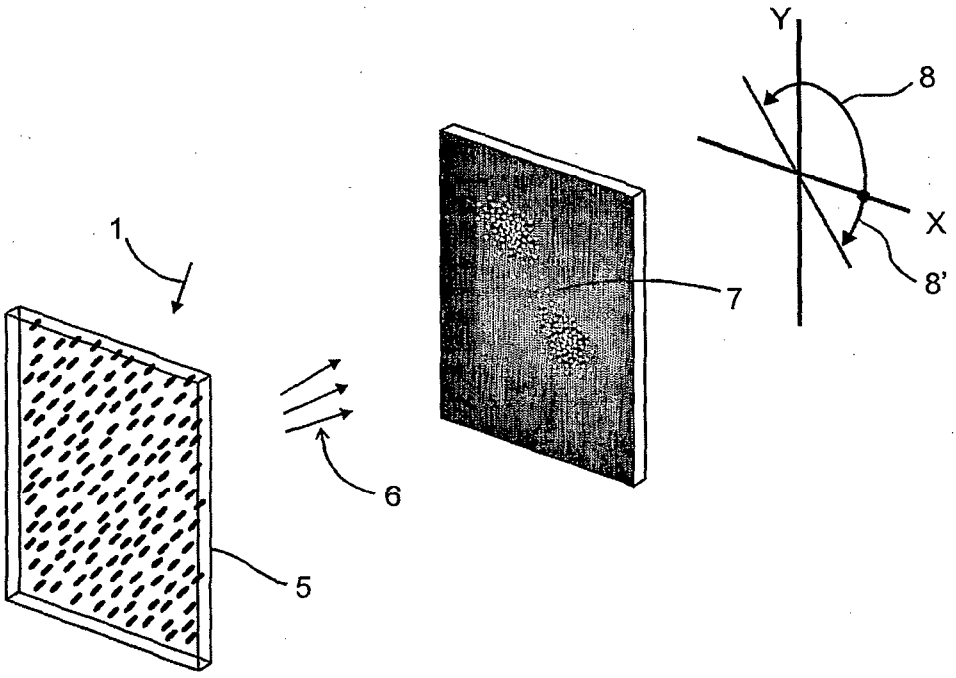


Fig. 1.2

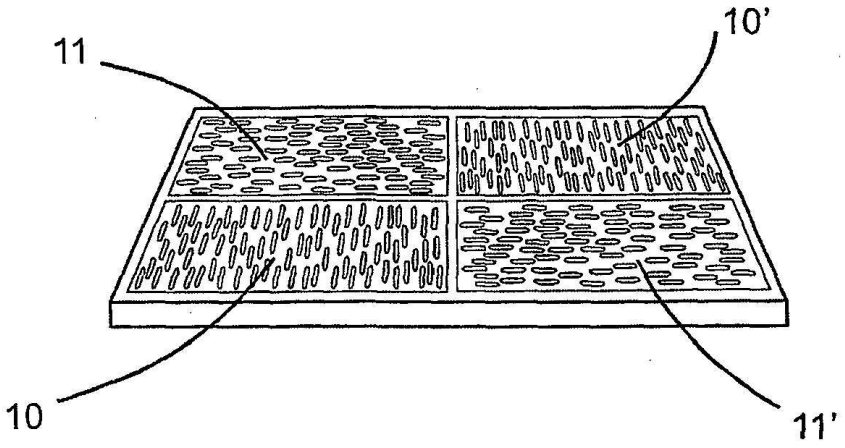


Fig. 2

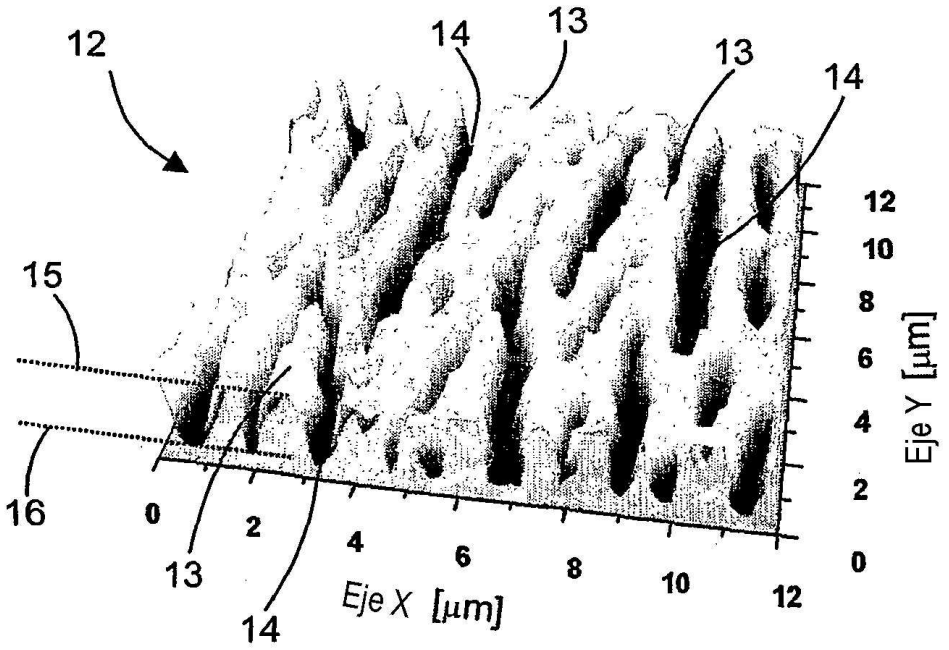


Fig. 3

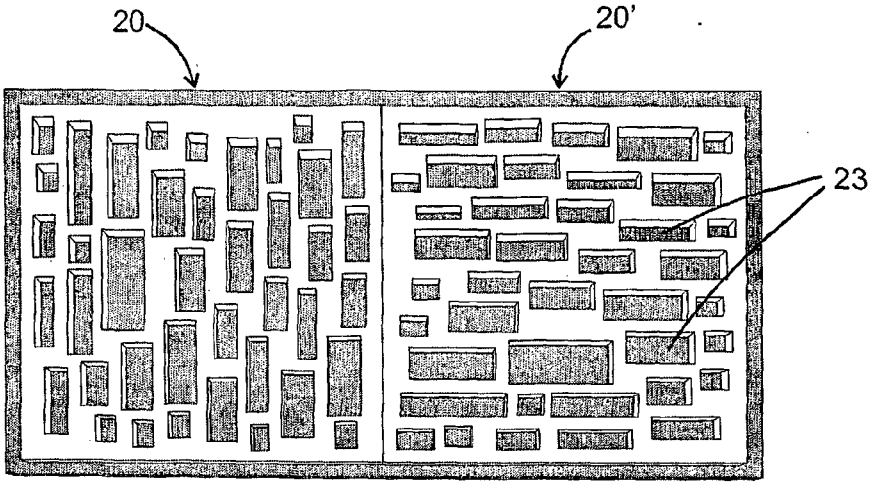


Fig. 4.1

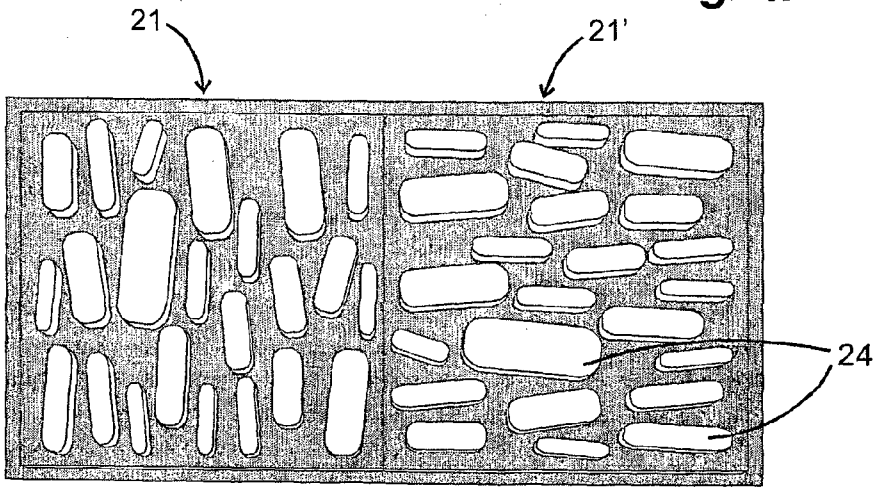


Fig. 4.2

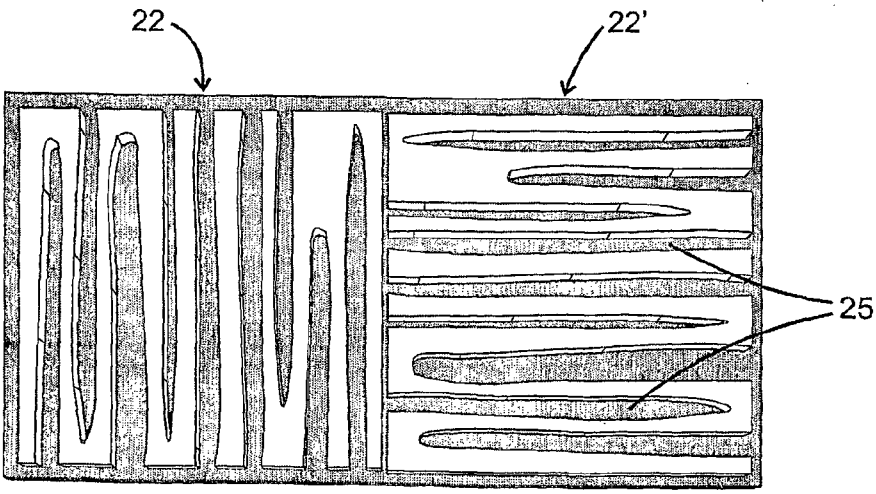


Fig. 4.3

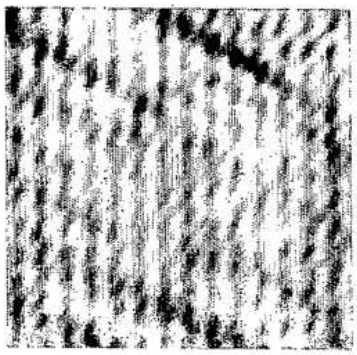


Fig. 5.1 (técnica anterior)

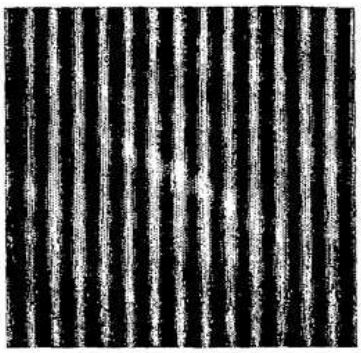


Fig. 5.2 (técnica anterior)

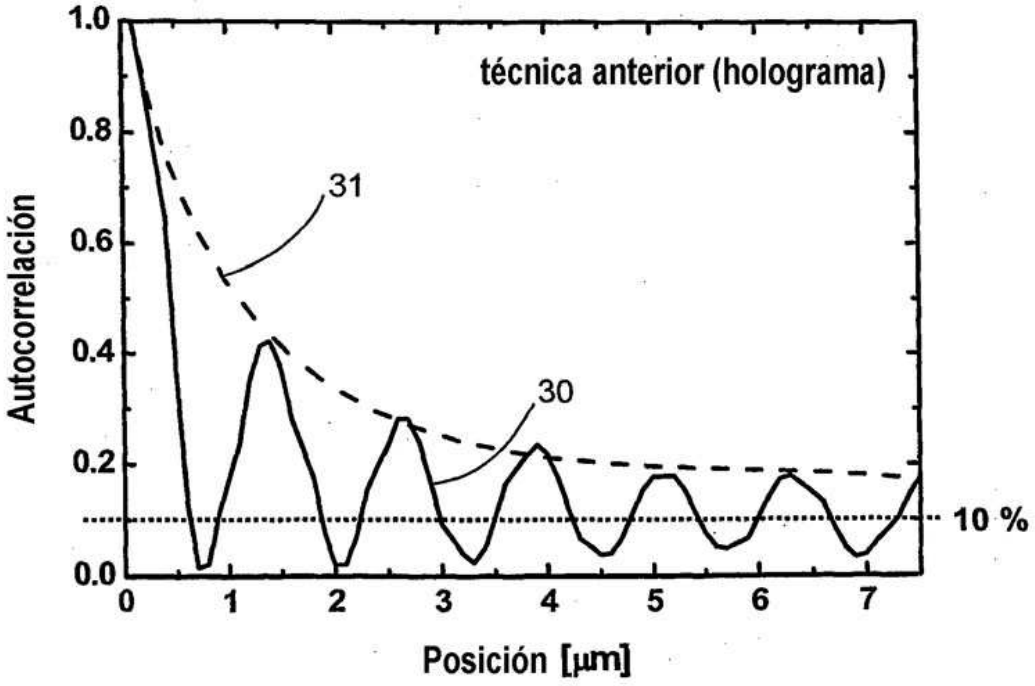


Fig. 5.3 (técnica anterior)

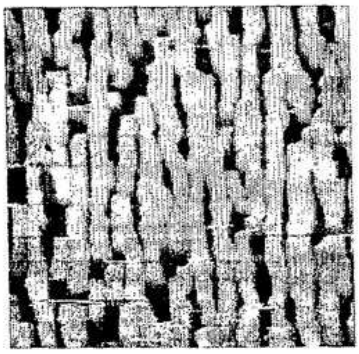


Fig. 6.1

Fig. 6.2

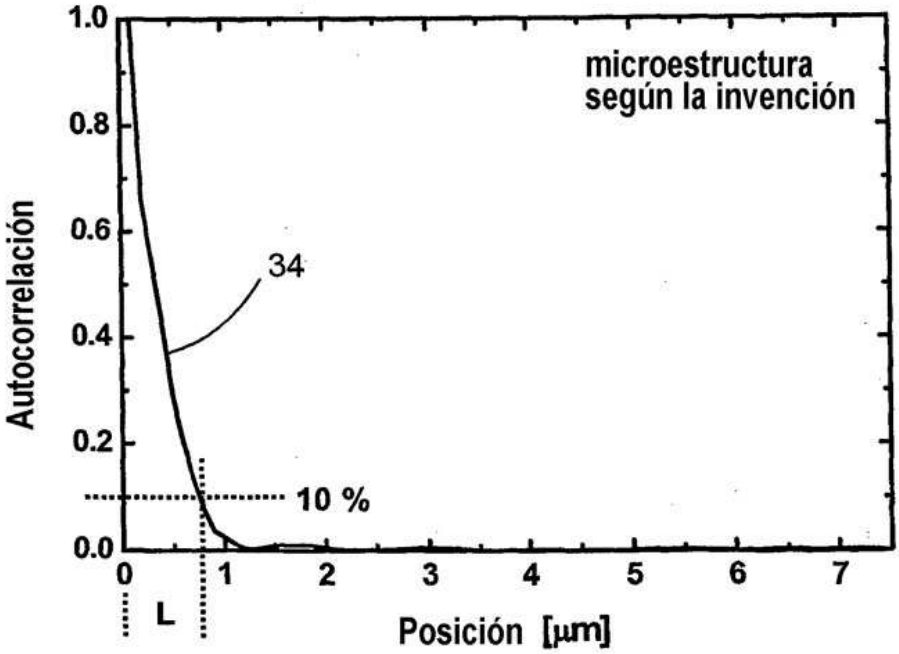


Fig. 6.3

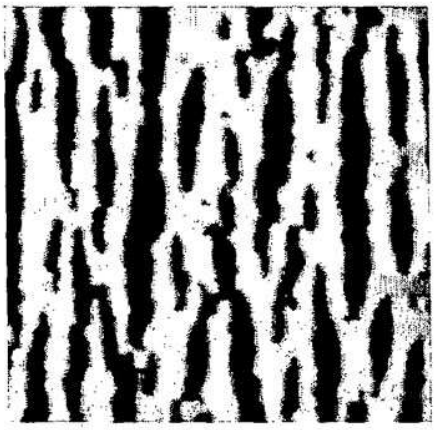


Fig. 7.1

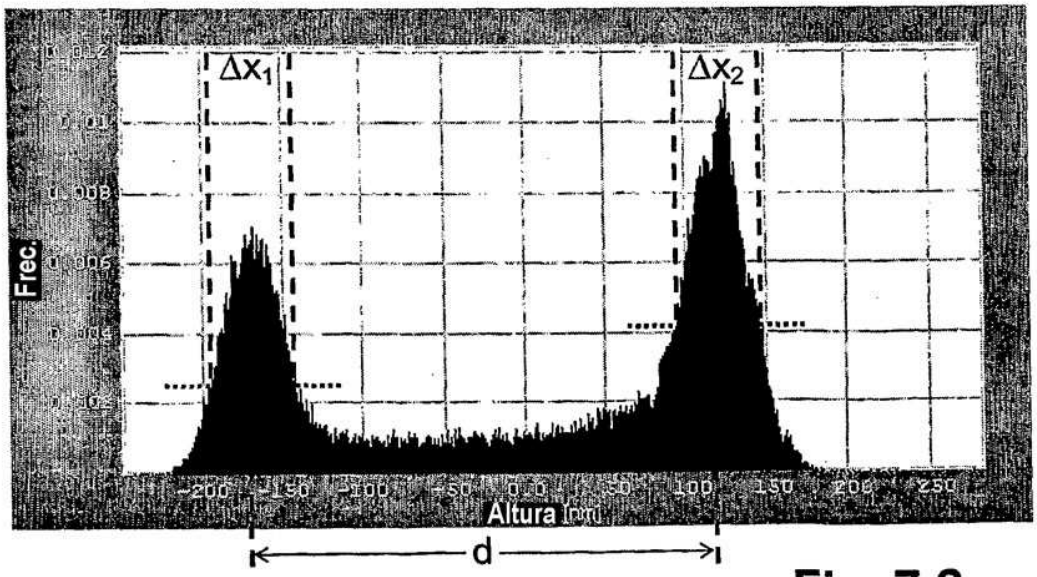


Fig. 7.2

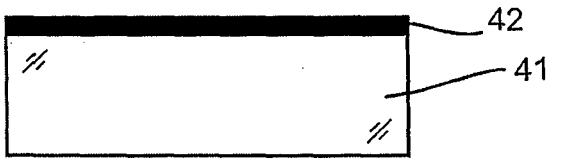


Fig. 8.1

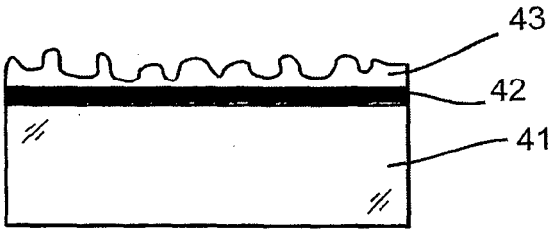


Fig. 8.2

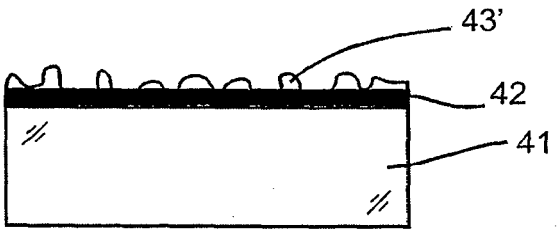


Fig. 8.3

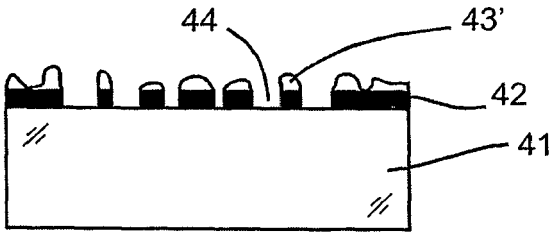


Fig. 8.4

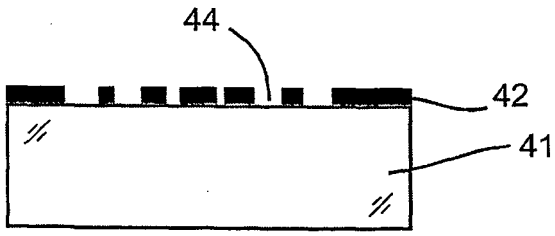


Fig. 8.5

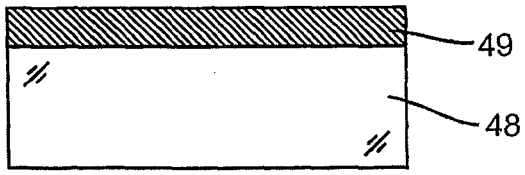


Fig. 9.1

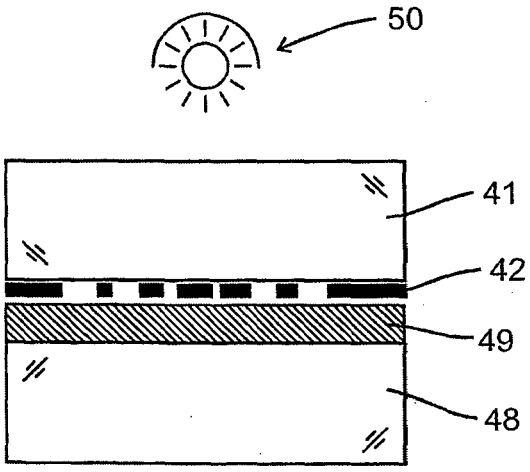


Fig. 9.2

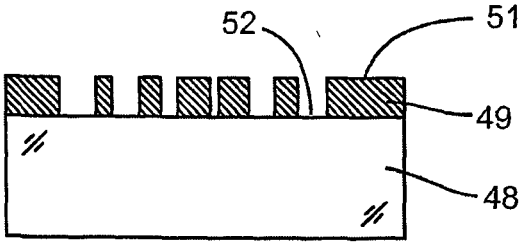


Fig. 9.3

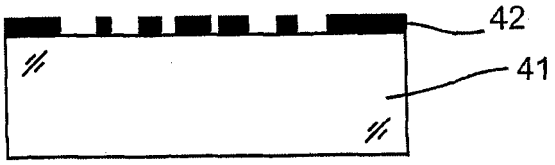
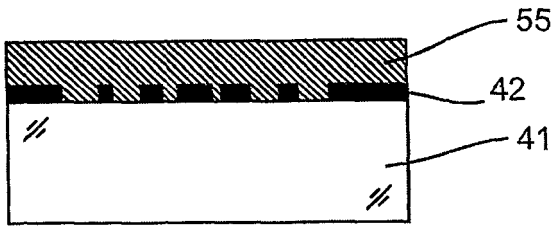


Fig. 10.1



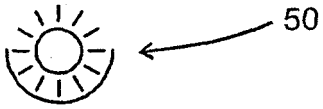


Fig. 10.2

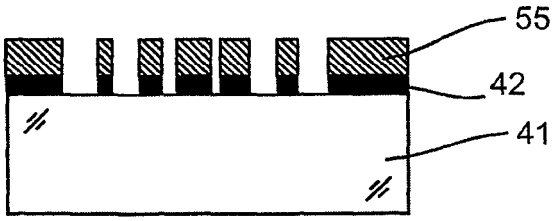


Fig. 10.3

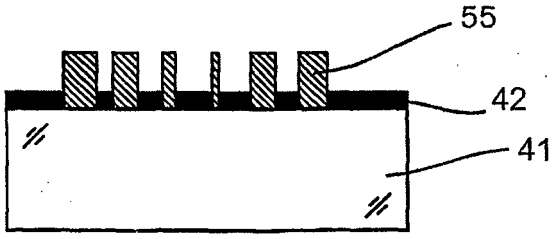


Fig. 10.4

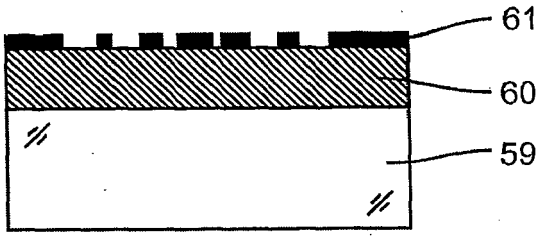


Fig. 11.1

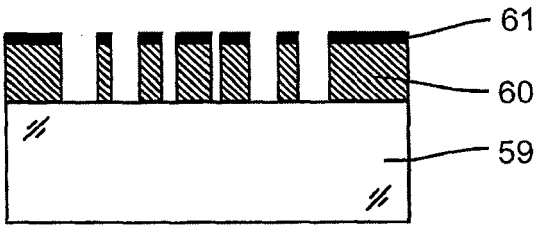


Fig. 11.2

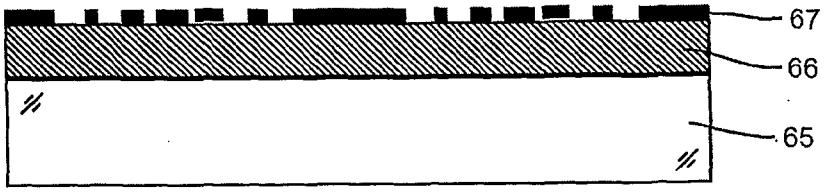


Fig. 12.1

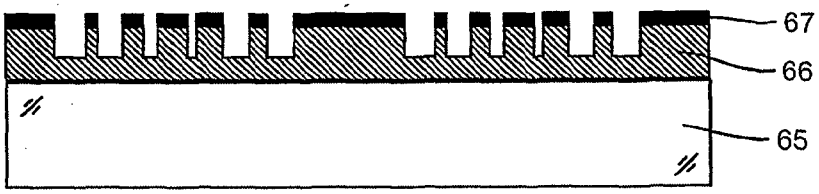


Fig. 12.2

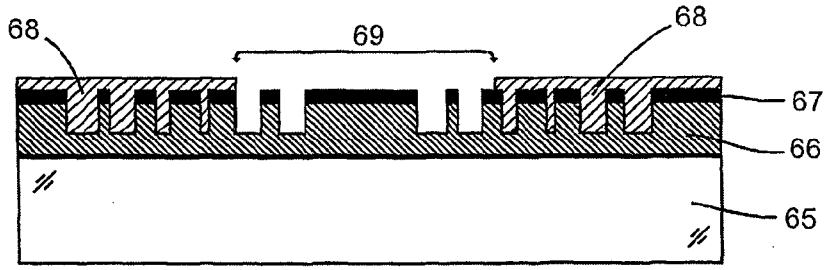


Fig. 12.3

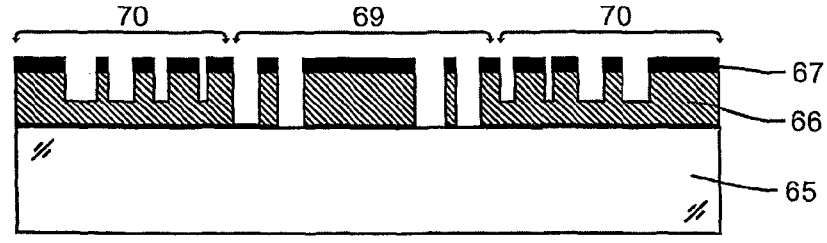


Fig. 12.4

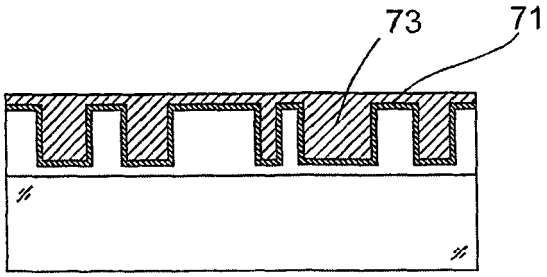


Fig. 13.1

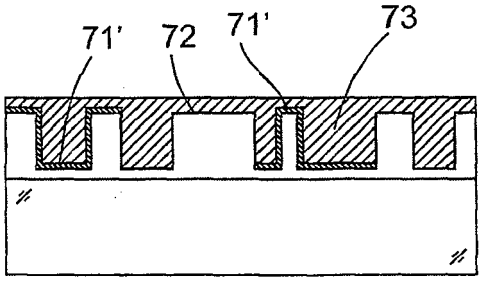


Fig. 13.2

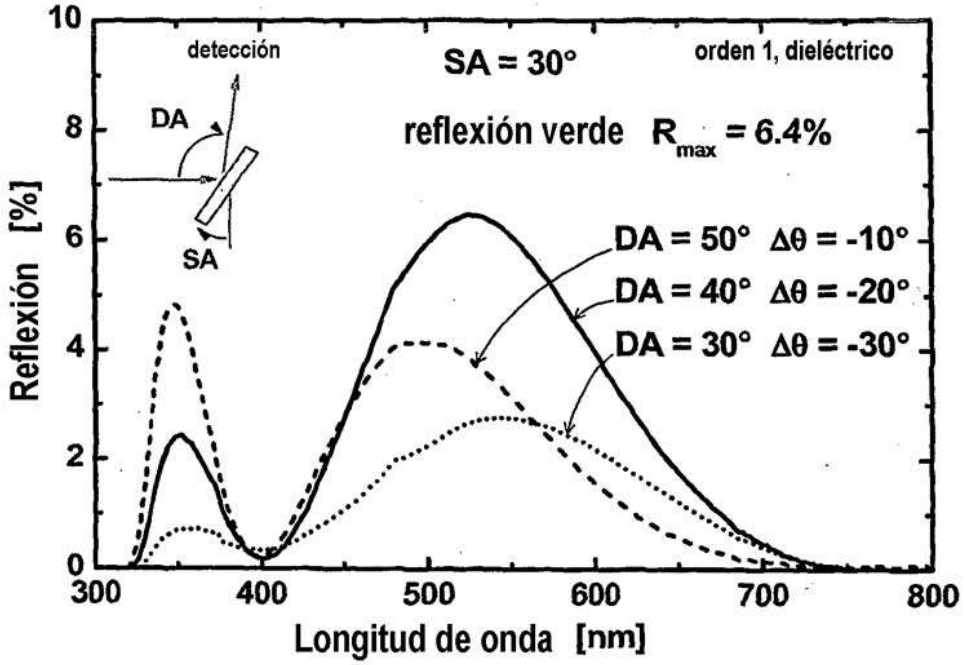


Fig. 14.1

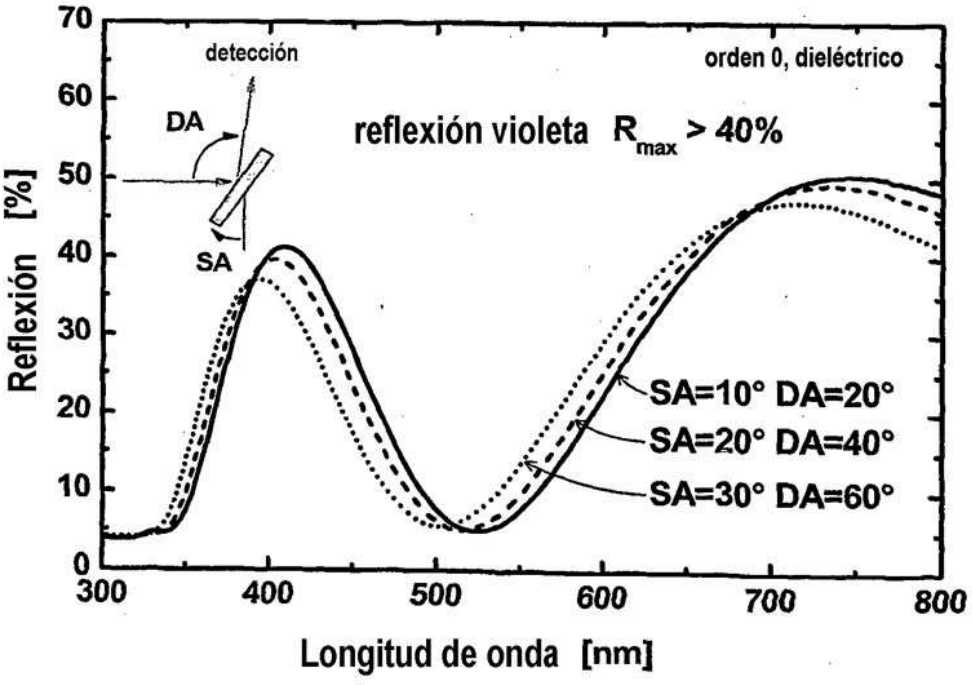


Fig. 14.2

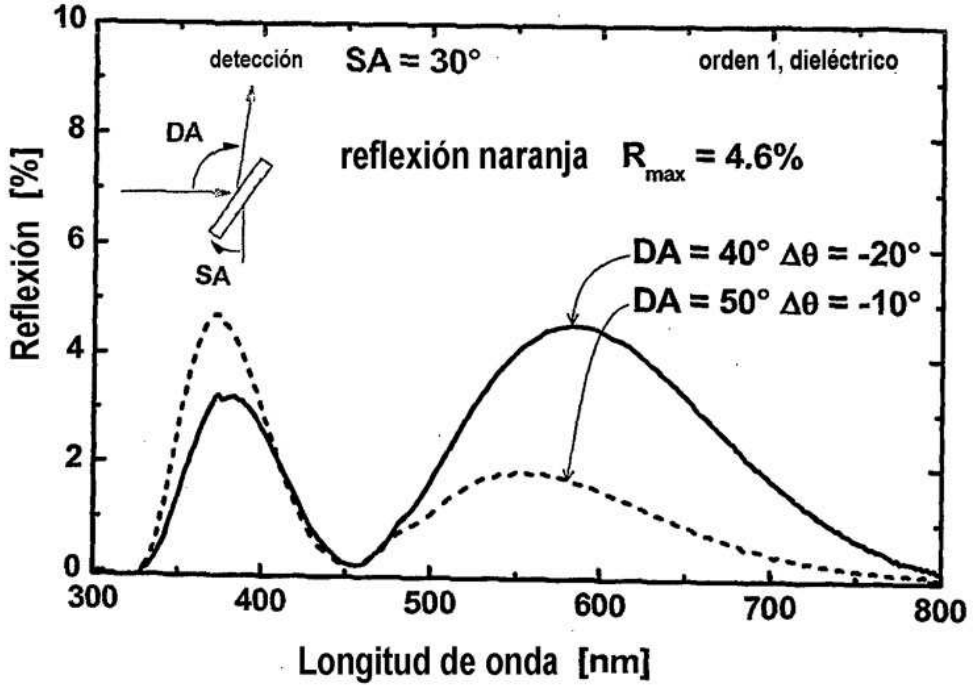


Fig. 15.1

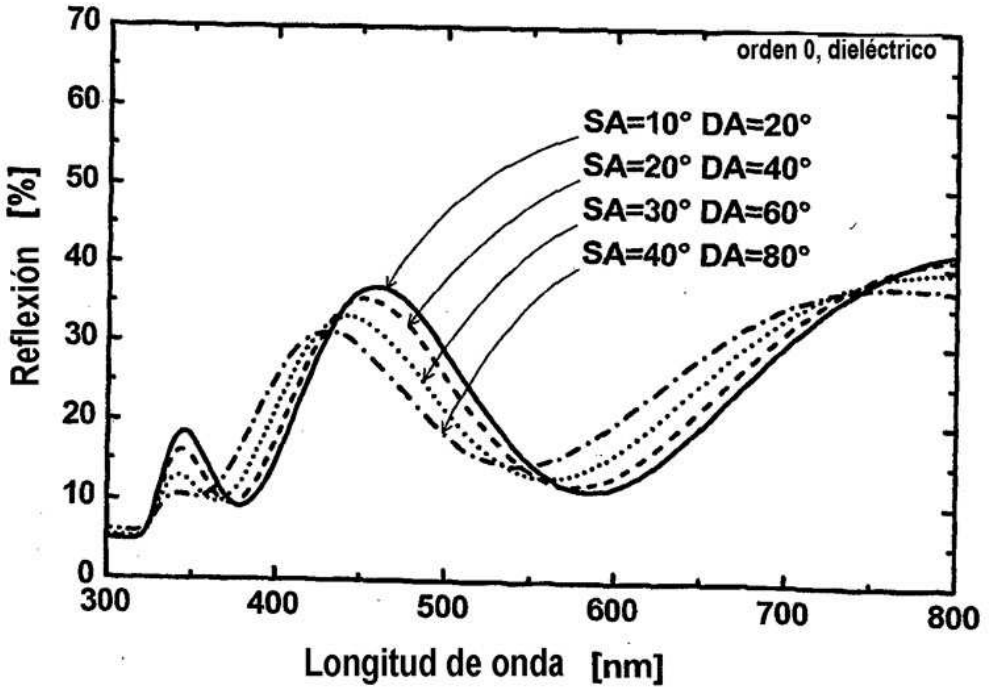


Fig. 15.2