

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



1 Número de publicación: 2 636 454

 (51) Int. Cl.:

 C23C 14/48
 (2006.01)

 H01B 1/22
 (2006.01)

 G02B 26/08
 (2006.01)

 G02B 5/18
 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacion	nal: 05.12.2	012 PCT/EP201	2/074492
87) Fecha y número de publicación internacional:	13.06.2013	WO13083624	
96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	05.12.2012	E 12812543 (2)	
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea:	24.05.2017	EP 2788799	

54 Título: Método para la producción de elementos ópticos estirables y deformables, y los elementos obtenidos de este modo

³⁰ Prioridad:	73 Titular/es:
 05.12.2011 US 201161566816 P (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 05.10.2017 	WISE S.R.L. (100.0%) Piazza Eleonora Duse, 2 20122 Milano, IT 72 Inventor/es:
	CORBELLI, GABRIELE; GHISLERI, CRISTIAN; RAVAGNAN, LUCA y MILANI, PAOLO ⁽⁷⁴⁾ Agente/Representante: RUO, Alessandro

ES 2 636 454 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de elementos ópticos estirables y deformables, y los elementos obtenidos de este modo

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere de forma general a un método para la producción de dispositivos ópticos estirables y deformables, en particular, dispositivos ópticos total o parcialmente reflectantes estirables y deformables y, más en particular, a rejillas de difracción reflectante estirables y deformables; la invención se refiere asimismo a dispositivos ópticos estirables y deformables obtenidos de este modo.

Técnica anterior

10

[0002] Los elementos ópticos estirables y deformables se caracterizan por su capacidad para cambiar sus 15 propiedades ópticas cuando se modifica su forma como consecuencia de la deformación por tracción o compresión; estos elementos se caracterizan además por ser muy conformables y, por tanto, se pueden aplicar sobre superficies o deformar en formas complejas y curvaturas. Entre los ejemplos de dichos elementos ópticos se incluyen rejillas de difracción, espejos, filtros, espejos adaptables, dispositivos de obtención de imágenes de campo cercano, escáneres de luz, divisores de haz de banda ancha, reflectores Bragg distribuidos (DBR), microcavidades ópticas o sus 20 combinaciones estirables y deformables.

[0003] Los espejos estirables y deformables se pueden explotar por ejemplo en todos los campos en los que es necesario un cambio de la distancia focal o una modificación del frente de onda incidente arbitrario en formas complejas bien definidas, sin el uso de espejos o lentes adicionales, para la corrección de aberraciones ópticas. Un 25 ejemplo, es la aplicación de elementos ópticos adaptativos (Jen-Liang Wang et al., ETRI Journal, 29, 817, 2007). Los filtros interferométricos elastómeros pueden cambiar el espesor del elastómero para ajustar la longitud de onda que encuentra interferencia destructiva (B. Grzybowski, et al., Sensors and Actuators A, 86, 81, 2000).

[0004] Un tipo de elemento óptico estirable y deformable que reviste un particular interés es el representado por las 30 rejillas de difracción; dada la importancia de esta aplicación, la descripción que se expone a continuación, se referirá principalmente a estos elementos, si bien se pretende que las instrucciones de la presente invención se puedan aplicar a cualquier tipo de elemento óptico entre los que se han mencionado.

[0005] Una rejilla de difracción es un componente óptico que consiste en una superficie trazada con una estructura periódica con de elementos próximos, equidistantes y paralelos con el fin de resolver la luz en espectros. La 35 estructura periódica está hecha normalmente de rendijas, hendiduras, rebordes o líneas reflectantes sobre un sustrato que divide y difracta la luz en varios haces que viajan en diferentes direcciones. La dirección de dichos haces depende de la separación de la rejilla (definido como la distancia entre dos elementos sucesivos) y la longitud de onda de la luz para que la rejilla actúe como un elemento de dispersión. Por todo ello, las rejillas de difracción se 40 suelen utilizar en monocromadores y espectrómetros.

[0006] Se dice que una rejilla de difracción es de tipo transmisión o reflexión según sea transparente o de espejo, es decir, dependiendo de que esté fabricada sobre un sustrato transparente o sobre una película de metal final depositada sobre un sustrato. En las rejillas de transmisión, se fabrica la estructura periódica sobre un sustrato transparente (como por ejemplo vidrio BK-7, cuarzo), la luz incidente atraviesa el dispositivo y se difracta en el lado 45 de la rejilla opuesto al de incidencia. Las rejillas de reflexión se fabrican como las rejillas de transmisión y sobre sustratos de la misma naturaleza: sin embargo, en este caso, se deposita un revestimiento reflectante sobre una de los dos lados de la rejilla. El haz de luz incidente se refleja y se dispersa en el mismo lado que el haz incidente. A su vez, las rejillas reflectantes pueden ser de tipo reflexión total o parcial, dependiendo de si se refleja el 100 % (o 50 prácticamente) de la luz incidente o se difracta una parte de la luz incidente en el lado de la rejilla opuesta al lado de

la luz incidente.

[0007] Las rejillas de reflexión se clasifican además como planas o cóncavas, siendo éstas últimas una superficie curvada trazada con líneas que son la proyección de líneas equidistantes y paralelas en la superficie de un plano 55 imaginario. La ventaja de las rejillas cóncavas con respecto a las rejillas planas es su capacidad para producir líneas espectrales nítidas sin la ayuda de lentes o espejos adicionales.

[0008] Las rejillas de difracción reflectantes revisten un particular interés para el objeto de la invención, tanto planas como curvas, tal como se describe con mayor detalle en la siguiente descripción.

60

[0009] En las rejillas de difracción reflectantes, la superficie con la estructura periódica está revestida con una capa fina de metal seleccionado entre metales como aluminio, plata, oro o platino. Una de las técnicas de revestimiento más extendida es la evaporación de metal. El proceso para depositar la capa de metal sobre la superficie de un elemento óptico, como pueda ser una rejilla de difracción reflectante, también se denomina "metalización" del

65 elemento óptico.

[0010] En los últimos años, han cobrado cada vez un mayor interés las rejillas de difracción ajustables gracias a la propiedad de poder ajustar sus características ópticas. Una rejilla de difracción se puede ajustar variando el espaciamiento de las filas de la estructura periódica de difracción y el cambio del espaciamiento de las filas de termina el cambio de la longitud de onda de la luz que se difracta en un ángulo fijo. Los diferentes componentes

- 5 ópticos de la luz incidente se pueden difractar sobre diferentes ángulos modificando el paso de la rejilla estirable y deformable por deformación mecánica. Con rejillas rígidas, en las que el paso está fijo, es necesario utilizar diferentes rejillas con diferentes pasos para estudiar los diferentes órdenes de radiación difractada. En las rejillas estirables y deformables, se puede cambiar el paso de forma continua aplicando una deformación mecánica.
- 10 **[0011]** El cambio del espaciamiento de la estructura periódica de difracción se puede conseguir utilizando un material deformable como, por ejemplo, un elastómero, para producir el soporte del dispositivo. El cambio de la forma del material deformable en el que se fabrica la rejilla determina la modificación del paso de la estructura periódica de difracción. Esto se puede explotar para modificar las propiedades de dispersión de las rejillas (véase, p.ej., B. A. Grzybowski et al., "Beam redirection and frequency filtering with transparent elastomeric diffractive
- 15 elements", Applied Optics (1999), Vol, 38, No., 14. página 2997; Barlosz A. Grzybowski et al., "Thermally actuated interferometric sensors based on the termal expansión of transparent elastomeric media", Review of Scientific Instruments, Vol, 70, página 2031, Año 1999;Steven Chin Truxal, et al., "Design of a MEMS Tunable Grating for Single Detector Spectroscopy", International Journal of Optomechatronics, vol, 2, página 75, Año 2008; M. Aschwanden et al., "Polymeric, electrically tunable diffraction grating based on artificial muscles", Optics Letters, Vol.
- 31, página 2610, Año 2006). En particular, al estirar la rejilla en la dirección ortogonal con respecto a la dirección de las hendiduras, aumenta la distancia del paso (la distancia entre dos picos de la estructura periódica que compone la rejilla) y, con consecuencia, el ángulo de difracción del haz de luz que sale es más bajo con respecto a la dirección normal del plano de la rejilla, para un orden de difracción dado. Al estirar la rejilla elastómera en la misma dirección que las hendiduras de difracción, es posible difractar la luz incidente en un ángulo más grande, explotando la 25
- 25 diminución de la distancia del paso entre las líneas del sustrato de la rejilla por la relación de Poisson.

30

[0012] El uso de rejillas elastómeras ajustables está indicado en la bibliografía como deseable para muchas aplicaciones que requieren espectrofotómetros miniaturizados, para el ajuste de la longitud de onda de salida en láseres en estado sólido y su acoplamiento con sistemas ópticos de fibra (véase p.ej. S.c. Truxal et al., International Journal of Optomechatronics) o para la fabricación de escáneres de luz (véase p.ej., A. N. Simonov et al., Optics Letters 30, 949, 2005).

[0013] Un parámetro importante para una rejilla útil y fiable es la eficacia de la difracción de la luz, definida como la relación de la potencia de luz monocromática difractada en el orden que se está midiendo en relación con la potencia de la luz incidente. Si la intensidad de la luz incidente es baja, es útil concentrar toda la luz difractada en un orden de difracción dada. Para este fin existen disponibles rejillas de una geometría en particular del perfil de las estructuras periódicas; sin embargo, la eficacia de dichas rejillas en particular se optimiza para un intervalo de longitud de onda limitado. Se puede conseguir una alta eficacia en un amplio intervalo del espectro de luz visible,

- variando la geometría de la estructura periódica de la rejilla, por ejemplo, modificando la relación entre la altura de
 las hendiduras y la distancia del paso. Esto se puede conseguir mediante el uso de rejillas estirables y deformables reflectantes sometidas a deformaciones mecánicas; existen disponible rejillas de transmisión de este tipo, pero la calidad de estos elementos no es satisfactoria, ya que se sabe que introducen aberraciones en el funcionamiento del sistema óptico en el que están presentes.
- 45 [0014] Dada la alta conformabilidad y elasticidad del sustrato sobre el que se fabrican estas rejillas de difracción reflectantes, también se pueden deformar o aplicarse sobre superficies complejas que no son planas (por ejemplo, cilíndricas o esféricas, M. Kolle, et al., Optics Express 18, 4356, 2010) para difractar la luz incidente y modificar el frente de onda arbitrario del haz de luz incidente en un frente de onda bien definido del haz de luz difractada, evitando el uso de espejos y lentes adicionales. Esto es útil, por ejemplo, para modificar el frente de onda (por ejemplo para corregir aberraciones ópticas) y/o para enfocar un haz de luz difractado simplemente con un solo
- 50 ejemplo para corregir aberraciones ópticas) y/o para enfocar un haz de luz difractado simplemente con un solo elemento óptico.

[0015] Las rejillas reflectantes estirables y deformables se pueden producir aplicando diferentes técnicas.

- [0016] Para producir rejillas de difracción reflectantes es necesario revestir o embeber en la superficie óptica activa de la rejillas elastómera moldeada una capa reflectante de tipo espejo, como por ejemplo metalizando dicha superficie con un metal reflectante (como por ejemplo Ag, Al, Au...) Entre las muchas técnicas de metalización posibles, una de las más utilizadas es la evaporación de metal. En un ejemplo en particular de evaporación de metal, se coloca un metal en un crisol (con una temperatura de fusión mucho más alta que la del metal que se va a
- 60 evaporar) calentado por efecto Joule haciendo pasar una corriente elevada. Cuando se alcanza la temperatura de fusión del metal, se empiezan a evaporar sus átomos en una cámara de alto vacío y se desplazan en línea recta hacia el sustrato que se mantiene enfrente del crisol, adhiriéndose finalmente a él. Esta técnica permite obtener una capa metálica sobre la superficie del sustrato. La evaporación de metal se utiliza de forma generalizada como tecnología de revestimiento para aplicaciones ópticas, pero no es compatible, tal como saben las personas
- 65 especializadas en la técnica, con un sustrato deformable (y en particular con sustratos estirables) debido a la rigidez de la capa metálica producida. Asimismo, tal como saben las personas especializadas en la técnica, las capas de

metal evaporado presentan una baja adhesión al sustrato elastómero causando la deslaminación y/o fractura de la capa metálica durante la deformación del sustrato elastómero y, durante el proceso de evaporación, se calienta considerablemente el sustrato, lo que conlleva finalmente deformaciones del sustrato polimérico utilizado en el proceso. Otro problema asociado a este enfoque es que la tensión superficial de la capa fina de metal sobre la superficie causa la formación de combaduras y arrugas en el sustrato elastómero que comprometen la calidad óptica del dispositivo (véase, p.ej., J. Genzer, J., Groenewold, Soft, Matter, Vol., 2 pág. 301, Año 2006).

[0017] Tal como saben las personas especializadas en la técnica, éstos son tan solo algunos de los muchos inconvenientes ligados al proceso de evaporación de metal.

10

5

[0018] Un enfoque diferente consisten en producir una estructura de rejilla elastómera replicando la rejilla rígida, cubrirla con un metal líquido (mercurio o galio) y cubrir el dispositivo con una capa de un material elastómero para estampar el metal líquido. El dispositivo es estirable, conformable y no se observa ningún deterioro de la calidad óptica, si bien el peso del metal líquido embebido causa la deformación de la estructura de hendiduras, afectando así

15 negativamente en el comportamiento de dicho dispositivo (véase, p.ej. Wilbur et al., Chem. Mater., 1996, 8, 1380-1385).

[0019] Se topa con inconvenientes similares en la fabricación de otros dispositivos ópticos estirables y deformables, tales como DBR, espejos o filtros interferométricos.

20

60

[0020] Por lo tanto, un objeto de la invención consiste en proporcionar un método que permita superar los inconvenientes de la técnica anterior que se han mencionado.

[0021] Otro objeto de la invención consiste en proporcionar rejillas de difracción estirables y deformables de acuerdo con la reivindicación 11, producidas a través de dicho método.

Sumario de la invención

[0022] Estos objetos se alcanzan de acuerdo con la presente invención con un método para la producción de una rejilla de difracción total o parcialmente reflectante, estirable y deformable de acuerdo con la reivindicación 1. Tal como se utiliza en la descripción y en las reivindicaciones, la expresión "capa de nanomaterial compuesto" se refiere a una capa material compuesto hecha de nanoagregados de metales, aleaciones u óxidos embebidos en el soporte elastómero.

35 Breve descripción de las figuras

[0023] La invención quedará ilustrada con detalle a continuación haciendo referencia a las Figuras, en las que:

- Fig. 1 presenta las fases de preparación del soporte elastómero de una rejilla de acuerdo con una primera
 realización de la invención.
 - Fig. 2 presenta un posible sistema para la producción e implantación de nanoagregados para llevar a cabo el método de la invención.
 - Fig. 3 presenta esquemáticamente y de forma transversal una rejilla estirable y deformable de la invención en diferentes fases de producción;
- 45 Fig. 4 presenta las fases de preparación del soporte elastómero de una rejilla de acuerdo con un ejemplo de realización de la invención.
 - Fig. 5 presenta esquemáticamente un sistema para la evaluación de las propiedades ópticas de rejillas.
 - Fig. 6 presenta un punto de luz difractado por una rejilla de la invención
- Fig. 7 registra un gráfico en el que se demuestra la excelente calidad de las propiedades ópticas de una rejilla de la invención tras el estiramiento.
 - Fig. 8 presenta los puntos de luz difractada por una rejilla elástica de la técnica anterior;
 - Fig. 9 registra un gráfico en el que se demuestra la relativa escasa calidad de las propiedades ópticas de una rejilla de la técnica anterior tras el estiramiento;
- Fig. 10 presenta dos gráficos que representan una medida de la calidad de una rejilla de la invención, en el primer ciclo de elongación (recuadro a) y en el 1000º ciclo de elongación (recuadro b) respectivamente;
 - Fig. 11 presenta los mapas en altura de un soporte elastómero desnudo sobre una rejilla de la invención y sobre una rejilla de la técnica anterior, así como el gráfico del perfil de la superficie de estas muestras tomadas con un microscopio de fuerza atómica (MFA)
 - Fig. 12 presenta histogramas que proporcionan una medida de la calidad de las mismas rejillas medidas en la Fig. 11.
 - Fig. 13 presenta fotografías tomadas con un microscopio óptico de la superficie de una rejilla de la invención y una rejilla de la técnica anterior tras el estiramiento;
 - Fig. 14 presenta una microfotografía de un ejemplo de rejilla;
- Fig. 15 presenta un patrón de difracción de luz de un ejemplo de rejilla con un patrón de cuadrados de puntos de 65 reflexión;

- Fig. 16 representa esquemáticamente las propiedades de difracción de una rejilla de la invención aplicada sobre una superficie que no es plana; y
- Fig. 17 representa esquemáticamente las propiedades ópticas de un sistema que comprende dos elementos ópticos de la invención diferentes.

Descripción detallada de la invención

[0024] Con el método de la invención, es posible producir una gran variedad de elementos ópticos total o parcialmente reflectantes estirables y deformables, tales como rejillas, espejos, filtros interferométricos, moduladores de haces, dispositivos de obtención de imágenes de campo cercano o combinaciones de dichos dispositivos. Dada la importancia que tienen en particular las rejillas de difracción reflectantes estirables y deformables, la descripción que se expone a continuación hace referencia a estos elementos, si bien las instrucciones del presente documento se pueden aplicar a la producción de cualquier tipo de elemento óptico parcial o totalmente reflectante estirable y deformable.

15

20

5

[0025] En particular, el método hace posible producir una rejilla reflectante estirable y deformable que puede soportar el estiramiento de hasta al menos un 25 % y que cambia en consecuencia la distancia del paso en la misma cantidad conservando la capacidad de difracción de la luz incidente. La rejilla reflectante estirable y deformable puede tener una forma compleja arbitraria o se puede aplicar sobre una forma compleja arbitraria, y está fabricada en al menos una de sus porciones con un polímero elastómero.

[0026] Preferentemente, la rejilla reflectante estirable y deformable está hecha con un soporte de polímero elastómero con un espesor que puede oscilar entre unos micrómetros y unos milímetros.

- 25 [0027] Entre los ejemplos ilustrativos de polímeros elastómeros que se pueden utilizar en la presente invención se incluyen, sin limitarse a ellos: polisiloxanos (es decir polímeros de silicona), gomas de silicona, látex, elastómeros termoplásticos, fotorresistentes, poliuretano, poliamida, poliimida, fluoropolímeros, polivinil pirrolidona, polietilen glicol, polióxido de etileno, polialcohol vinílico e hidrogeles; el polímero elastómero preferente es polidimetil siloxano (PDMS).
- 30

[0028] La condición de que la capa de nanomaterial compuesto emerja a la superficie del elemento óptico puede ser necesaria o no, dependiendo de la naturaleza del polímero elastómero seleccionado. Con los polímeros transparentes, por ejemplo PDMS, no es necesaria esta condición: en dichos polímeros, incluso aunque la capa de nanomaterial compuesto quede completamente enterrada bajo la superficie del soporte elastómero, el elemento

- 35 óptico cumple de todas formas la función deseada como elemento parcial o totalmente reflectante, dado el hecho de que la capa de nanomaterial compuesto está muy próxima a dicha superficie (generalmente a una profundidad máxima de 1µm por debajo de la superficie). Por otra parte, cuando el polímero elastómero no es transparente, la capa de nanomaterial compuesto debe emerger necesariamente sobre la superficie del elemento para conseguir la reflectancia deseada.
- 40

60

[0029] Las rejillas reflectantes estirables y deformables se pueden producir de acuerdo con dos realizaciones preferentes de la presente invención. En la primera realización, se proporciona primero un soporte elastómero que tiene una geometría superficial esencialmente igual a la de la rejilla que se va a producir; un soporte de este tipo se denominará en adelante "soporte moldeado"; a continuación, se implantan uniformemente en la superficie con forma

- 45 de rejilla de este soporte moldeado nanoagregados en la capa superficial, a una profundidad de penetración comprendida entre 10 nm y 1 μm. En la segunda realización, la superficie del soporte elastómero en la que se han implantado los nanoagregados no tiene un perfil semejante al de la rejilla final y se obtiene la rejilla por implantación localizada de nanoagregados mediante el uso de máscaras solamente en áreas seleccionadas de dicha superficie.
- 50 **[0030]** De acuerdo con el primer modo de realización de la invención, se produce la estructura periódica de rejilla en al menos un lado del soporte elastómero, por ejemplo mediante el uso de la técnica de moldeado/estampado convencional, tal como conocen las personas especializadas en la técnica, utilizando un molde preformado (denominado molde "maestro")
- 55 **[0031]** Esta primera fase del método de la invención se describe a continuación haciendo referencia a la Figura 1.

[0032] Se proporciona un precursor líquido del polímero elastómero seleccionado (denominado en lo sucesivo de forma abreviada "polímero líquido"). Preferentemente, antes de su uso, se coloca el polímero líquido contenido en el vaso de precipitados, 101, en una cámara de evacuación para expulsar todo el aire del líquido que pudiera suponer la formación de burbujas y, por tanto defectos, en el producto final. Tal como se muestra en la parte superior de la

- figura, a continuación, se vierte el polímero liquido así obtenido, 102, sobre la superficie ranurada de una rejilla rígida, 103, que se mantiene horizontal con respecto a un plano nivelado, 104, para evitar cualquier falta de homogeneidad en el espesor de la rejilla elastómera moldeada, 105. La rejilla rígida puede ser por ejemplo una rejilla de difracción rígida plana clásica; las rejillas rígidas que se pueden utilizar en la invención pueden tener una densidad de hendidura en el intervalo comprendido entre 10 y 20000 líneas/mm. El espesor de la rejilla elastómera
- 65 densidad de hendidura en el intervalo comprendido entre 10 y 20000 líneas/mm. El espesor de la rejilla elastomera moldeada depende de la cantidad de polímero líquido depositada sobre la rejilla rígida 103, que puede variar de

forma arbitraria, si bien debe ser al menos la suficiente para cubrir toda la superficie de la rejilla rígida y para que la rejilla elastómera moldeada obtenida, 105, forme un cuerpo continuo. A continuación, se polimeriza el polímero líquido, es decir, se reticula o se cura, a través de cualquiera de los métodos conocidos entre las personas especializadas en la técnica (dependiendo del polímero seleccionado); si el polímero líquido requiere para su

- 5 reticulación la adición de un agente de curado, como pueda ser un compuesto de radicales libres, éste se podrá añadir en la proporción adecuada al polímero líquido antes de la fase de evacuación; otros métodos conocidos para iniciar la reticulación de un polímero líquido son calentamiento y curado UV. Tras la polimerización, se obtiene una rejilla elastómera moldeada, 105, que tiene un aspecto de tipo goma, que se puede extraer de la rejilla rígida 103; el procedimiento de extracción puede realizarse por ejemplo desprendiendo muy lentamente la rejilla moldeada 105 de
- la rejilla rígida 103, empezando por las esquinas y los rebordes exteriores, 106, de ésta última con la ayuda de unas 10 pinzas, 107; esta fase está representada esquemáticamente en la parte central de la figura. Tal como se muestra en la parte inferior de la figura, la superficie, 108, de la rejilla elastómera moldeada, originalmente en contacto con la rejilla rígida, reproduce exactamente la estructura periódica de ésta.
- [0033] En una segunda fase, de acuerdo con la primera realización de la invención, para producir un elemento 15 óptico de acuerdo con la invención, se produce una capa reflectante sobre el soporte elastómero obtenido en la primera fase. A diferencia de los métodos de revestimiento de la técnica anterior, se obtiene dicha capa reflectante por implante directo en el polímero de "nanoagregados" eléctricamente neutros.
- 20 [0034] El término nanoagregado se refiere a partículas multi-átomos pequeñas compuestas por una serie de átomos que oscilan entre unas unidades y varios miles y que tienen tamaños comprendidos entre unos angstroms y cientos de nanómetros. Los nanoagregados tienen propiedades, como por ejemplo conductividad eléctrica, absorbancia de luz y propiedades magnéticas, dependiendo de su tamaño y su forma y que son radicalmente diferentes de las propiedades de un sólido macroscópico hecho con los mismos materiales.
- 25

[0035] Se entiende por "eléctricamente neutro" que los nanoagregados no tienen por término medio ni exceso ni falta de electrones y por lo tanto tienen un estado de carga igual a cero. Los nanoagregados eléctricamente neutros no interactúan con fuerzas electrostáticas o electrodinámicas, ni por medio de ellas.

30 [0036] Los nanoagregados pueden producirse con diferentes técnicas, utilizando las fuentes habituales de partículas con tamaño nanométrico. Tal como saben los expertos en la técnica, existe un gran número de diferentes tipos de fuentes de nanoagregados. Dichos tipos suelen diferir unos de otros únicamente por los detalles técnicos de construcción o por el proceso aplicado para la vaporización de los materiales utilizados en la fabricación de dichos nanoagregados (por ejemplo, algunas técnicas consisten en un proceso de metalizado por bombardeo, evaporación 35 por láser, evaporación por haz de electrones, etc.).

[0037] Existen dos clases principales de fuentes de nanoagregados: aquellas en las que los nanoagregados se derivan de la fuente después de su síntesis, extendiéndose libremente y en dirección aleatoria, y aquellas en las que los nanoagregados se arrastran desde la fuente a través de un vehículo de gas inerte, para formar un "haz" en el que se mezclan los nanoagregados y el gas.

40

[0038] La expresión "haz de nanoagregados" se refiere a un grupo espacialmente localizado de nanoagregados que tienen aproximadamente la misma velocidad (rapidez y dirección). Normalmente, se produce un haz de nanoagregados mediante una fuente de agregado en la que se forman las partículas a través de procesos físicos y químicos a partir de un precursor gaseoso, líquido o sólido, y se mezcla con un gas (denominado "gas vehículo"), 45 preferentemente inerte, que se utiliza para favorecer la extracción de los nanoagregados desde la fuente. Un haz de nanoagregados se caracteriza por lo general por el material que constituye los nanoagregados, su diámetro medio (también denominado "tamaño de nanoagregados") o distribución de diámetros, su velocidad media (o distribución de velocidades) y la divergencia del haz. Se entiende por "divergencia del haz de nanoagregados" la medida angular

50 del aumento del diámetro del haz al alejarse de la apertura de la fuente de agregado de la que emerge el haz.

[0039] Para el objeto de la presente invención, se utilizan fuentes de agregados de las que se puede extraer un haz de nanoagregados, llamadas "fuentes de haz agregado". En particular, cuando se produce la expansión del gas vehículo con dichos nanoagregados en condiciones supersónicas, entonces el "haz de nanoagregados" se denomina "haz de agregado supersónico". De manera similar, la técnica en la que se utiliza haz de nanoagregados 55 extraído de fuentes de haz de agregado para implantar nanoagregados en un sustrato polimérico se denomina "Implantación de Haz de Agregado", abreviado "CBI" (por sus siglas en inglés) y la técnica en la que se utiliza un "haz de agregado supersónico" se denomina "Implantación de haz de Agregado supersónico" o "SCBI" (por sus siglas en inglés) (véase, p.ej., g.Corbelil et al., "Highly Deformable Nanostructured Elastomeric Electrodes With Improving Conductivity Upon Cyclical Stretching", Advanced Materials, Vol., 23, página 4504, Año 2011). 60

[0040] La técnica para producir el haz de nanoagregados de acuerdo con la invención es SCBI. En la Figura 2 se muestra un aparato de haz de agregado supersónico de forma esquemática; dicho aparato, y su funcionamiento, están descritos con detalle en la solicitud de patente WO 2011/121017 A1, en particular en las secciones comprendidas entre las páginas 12 y 17 de dicha publicación, que se incorpora en el presente documento en su totalidad. Para el objeto de la presente divulgación, se ofrece una breve descripción de un aparato SCBI a

65

continuación, haciendo referencia a la Fig. 2. El aparato SCBI, 200, comprende tres zonas principales, una cavidad 201 que actúa como fuente de haz de agregado, una cámara de expansión 204 y una cámara de depósito 209. En la cavidad 201 está alojado el material precursor de los nanoagregados, que se ilustra en el dibujo con una varilla, 202, aunque podría tener la forma de polvo contenido en un crisol colocado en la cavidad; una válvula 203 controla la

- 5 entrada del gas de proceso, normalmente, un gas noble de alta pureza (o una mezcla de gases nobles de alta pureza) en la cavidad 201. La cavidad está comunicada con la cámara de expansión 204 a través de un orificio y normalmente a través de un colimador 205, compuesto de una serie de niveles interconectados entre sí por lentes aerodinámicas constituidas por discos con un orificio central (normalmente de unos milímetros de diámetro); a su vez, el último nivel del colimador está conectado con la cámara de expansión a través de otra lente aerodinámica. La
- 10 cámara de expansión 204 se mantiene evacuada a través de un sistema de bombeo indicado de forma general en el dibujo como elemento 206, a una presión comprendida normalmente entre 1,0 x 10⁻⁶ Pa y 1,0 x 10⁻³ Pa. La cámara de expansión 204, a su vez, se comunica con la cámara de depósito 209 a través de una abertura, normalmente en forma de cono con una abertura en la punta, conocida en la especialidad como "espumadera", indicada en el dibujo como el elemento 208. Se vacía la cámara de depósito por medio de un segundo sistema de bombeo 210, a una
- 15 presión más alta que la presente en la cámara 204, y normalmente entre 1,0 x 10⁻³ Pa y 1,0 x 10⁻² Pa. En la cámara de depósito 209 hay alojada una sujeción de muestra, 211, en el que se fija el soporte para cubrir 212 con los nanoagregados.
- [0041] Se describe el funcionamiento de esta fuente haciendo referencia al caso en el que el precursor de los nanoagregados es una varilla de metal, y se extrae el material que forma el nanoagregado de él aplicando un campo eléctrico; para las personas especializadas en la técnica será evidente sin embargo que se podrían obtener los mismos resultados con diferentes sistemas, como por ejemplo, por evaporación de un material contenido en un crisol a través de cualquier medio conocido (térmicamente, ablación láser, etc.) en la cavidad 201.
- [0042] El funcionamiento de la cavidad 201 es normalmente cíclico, con una frecuencia de unos Hertzios. Durante cada ciclo, se abre la válvula 203 durante un período comprendido generalmente entre 150 y 350 µs, dando paso al gas seleccionado (p.ej. He, Ne, Ar o sus mezclas) y tras un período de espera comprendido entre 0,35 y 0,85 ms, se aplica un voltaje comprendido entre aproximadamente 500 y 1000 V entre la varilla de metal 202 (que actúa como cátodo) y un ánodo presente en la cavidad; la aplicación el voltaje se mantiene durante un período comprendido
- 30 entre aproximadamente 40 y 120 µs en cada ciclo. En estas condiciones, se genera una mezcla del gas seleccionado y nanoagregados del metal de la varilla que tiene por lo general una presión comprendida entre aproximadamente 0,1 y 0,5 bar. Debido a la diferencia de presión entre la cavidad 201 y la cámara de expansión 204, se acelera la mezcla hacia ésta última, donde se expande formando un "haz divergente" 207 que tiene por lo general una velocidad comprendida entre aproximadamente 10² y 10⁴ m/s. La parte central de este haz pasa a
- 35 través de la abertura de la espumadera 208 y alcanza el soporte elastómero 212 fijado en la sujeción de muestra 211, que está alineado sobre el eje definido por el colimador 205 y la espumadera 208; como consecuencia de la velocidad, los nanoagregados del haz se implantan en la superficie del soporte elastómero 212.

[0043] Normalmente, se pone en contacto la sujeción de muestra con un sistema motorizado control remoto, que es capaz de desplazarlo (y, en consecuencia, el soporte elastómero) en las dos direcciones ortogonales con respecto al eje del haz de agregado, permitiendo el "rasterizado" y por tanto el revestimiento del soporte con nanoagregados sobre un área relativamente amplia, por ejemplo, del orden de 10 x 10 cm² (tal como conocen las personas especializadas en la técnica, por ejemplo, según el documento de Corbelli et al., que se ha mencionado anteriormente).

45

[0044] Durante el depósito de nanoagregado, es posible fijar a la sujeción de muestra, próximo al soporte elastómero, una pequeña pieza de silicona semi-cubierta con una lámina de aluminio, que se expone al mismo haz de nanoagregados dirigido hacia el soporte elastómero, durante el mismo período de exposición; una vez completado el ciclo de depósito, la medida conocida como "espesor equivalente" de la cantidad de nanoagregados

- 50 depositados sobre el sustrato rígido no implantable proporciona una medida de la cantidad de nanoagregados implantados en el soporte elastómero (para más detalles sobre el método, consúltese por ejemplo el artículo Corbelli et al, que se ha mencionado anteriormente).
- [0045] Entre los ejemplos de materiales que se pueden utilizar en la presente invención para los nanoagregados del haz se incluyen, sin limitarse solo a ellos, metales, como por ejemplo Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Ti, Fe, Ni, Cr, Co, Nb, Zr, Al, V, Zn, Mo, W, Pb, Sn, Hf, Ir, sus aleaciones y óxidos. El haz de nanoagregados puede contener partículas hechas del mismo material o de materiales diferentes. El término "metálico" se utiliza en la presente invención se refiere a un material que incluye al menos un metal o una aleación de metal que es conductor.
- 60 **[0046]** Entre los materiales preferentes para su uso en la presente invención se incluyen Au, Pt, Al y Ag. Au es un metal noble, tiene una alta reflectancia y es preferente para todas las aplicaciones que tienen que ver con una radiación IR. Ag y Al son materiales altamente reflectantes y se suelen utilizar como metales de revestimiento para rejillas de difracción reflectantes disponibles en el mercado.
- 65 **[0047]** Preferentemente, los nanoagregados del haz tienen un diámetro medio por debajo de 50 nm y más preferentemente entre 1 nm y 20 nm.

[0048] La velocidad media (o distribución de velocidades) de los nanoagregados puede variar dentro de un amplio intervalo; los valores típicos de velocidad de implantación de los nanoagregados están comprendidos entre aproximadamente 100 m/s y aproximadamente 10000 n/s, habitualmente entre 500 m/s y 2000 m/s.

5 **[0049]** Normalmente, la divergencia de un haz producido por una fuente de nanoagregados está comprendida entre 0º y aproximadamente 90º. Para los objetivos de la presente invención, el haz tiene preferentemente una divergencia comprendida entre 0º y aproximadamente 10º, más preferentemente por debajo de aproximadamente 2º.

[0050] Al utilizar un haz de nanoagregados producido a través de una de las técnicas que se han mencionado y, en particular, con un aparato de haz de agregado supersónico, tal como se representa en la Figura 2, es posible implantar nanoagregados del material deseado en una capa superficial de la rejilla elastómera moldeada, 105, producida tal como se ha descrito. De esta forma, se crea la capa de nanomaterial compuesto en esta capa superficial del soporte elastómero.

- 15 **[0051]** Las fases de producción de la capa nanomaterial compuesto se describen en la Figura 3. En la Figura 3 se presenta la rejilla elastómera moldeada 105 y el haz de nanoagregados, 300, que se implanta en ella, para formar la capa nanomaterial compuesto 301.
- [0052] La expresión "implantación de nanoagregados" se utiliza en la descripción que sigue para referirse a un proceso en el que los nanoagregados neutros que tienen velocidad en dirección a la rejilla elastómera moldeada, 105, chocan con la superficie enfrentada a la fuente de los nanoagregados y que gracias a sus propiedades físicas (como puedan ser su energía cinética e inercia) penetran en ella. Durante el proceso de penetración, se desaceleran los nanoagregados y se detienen a una distancia de la superficie expuesta (por debajo de la superficie) de la rejilla elastómera moldeada que es lo que se llama "profundidad de penetración". El valor máximo de la profundidad de penetración obtenido durante el proceso de implantación de nanoagregados es lo que se llama "espesor" de la capa de nanomaterial compuesto (indicado con PP en la Figura). El resultado de este proceso es la rejilla 302.
- [0053] Normalmente, el espesor de la capa de nanomaterial compuesto está comprendida entre 5 nm y 10 µm, preferentemente, entre 10 nm y 1 µm. El espesor de la capa de nanomaterial compuesto se puede seleccionar dependiendo del material de la rejilla elastómera moldeada 105 y del material de los nanoagregados en el haz 300, seleccionando la temperatura de la rejilla elastómera moldeada durante el proceso de implantación (lo que se llama "temperatura de implantación), la velocidad de los nanoagregados inmediatamente antes de su impacto sobre la superficie de la rejilla elastómera moldeada (lo que se llama "velocidad de implantación") y el tamaño o distribución de los tamaños de los nanoagregados.
- 35
 - **[0054]** La temperatura de implantación típica para los polímeros utilizados en la presente invención oscila entre aproximadamente -10 ° y aproximadamente 150 °C, preferentemente entre 20 °C y 90 °C. La velocidad de implantación típica de los nanoagregados está comprendida entre aproximadamente 100 m/s y aproximadamente 10000 m/s, preferentemente entre 500 m/s y 2000 ms. Las condiciones preferentes para llevar a cabo la invención son una temperatura de implantación de aproximadamente 25 °C y una velocidad de implantación de
- 40 son una temperatura de implantación de aproximadamente 25 °C y una velocidad de implantación de aproximadamente 1000 m/s.
- [0055] Independientemente del espesor de la capa de nanomaterial compuesto 301, la densidad de los nanoagregados implantados en la rejilla polimérica moldeada 105 se puede seleccionar variando la cantidad de nanoagregados implantados. Se entiende por "densidad de los nanoagregados" el número de nanoagregados del haz, 300, que chocan sobre la rejilla polimérica moldeada por unidad de área, dividido por el espesor de la capa de nanomaterial compuestos resultante 301. Ha de subrayarse que la densidad definida de los nanoagregados puede ser mayor que el número de nanoagregados presentes en la capa de nanomaterial compuesto dividido por su volumen. De hecho, durante la implantación y después de ella, los nanoagregados del haz pueden sufrir procesos
- 50 de agregación en la matriz de polímero que se traducen en un menor número de nanoagregados embebidos en el polímero teniendo un tamaño más grande en comparación con el tamaño de los nanoagregados originales. La densidad de los nanoagregados del nanomaterial compuestos es normalmente de aproximadamente 10⁻⁷ agregado/nm³ a aproximadamente 10⁻¹ agregado/nm³. Para los objetivos de la presente invención, la densidad de los nanoagregados es preferentemente de 10⁻⁵ agregados/nm³ a aproximadamente 10⁻¹ agregados/nm³.
- 55

60

65

[0056] Una vez producida la capa de nanomaterial compuesto, 301, puede curarse a una temperatura comprendida entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 120 °C durante un período de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 48 horas. El curado de la capa de nanomaterial compuesto acelera los procesos de agregación de los nanoagregados implantados en el polímero y promueve la reorganización (es decir, la posterior polimerización de la matriz polimérica en la que están embebidos los nanoagregados. Como resultado, la capa de nanomaterial compuesto curado tiene una estructura y unas propiedades físicas que no evolucionan con el tiempo.

[0057] La capa de nanomaterial compuesto, 301, puede ser aislante o conductora. Tal como se utiliza en la presente descripción, se entiende por "aislante" que la capa de nanomaterial compuesto no permite el paso de una corriente eléctrica medible cuando se aplica un potencial eléctrico entre dos puntos de la misma. Se entiende por "conductora" que la capa de nanomaterial compuesto permite el paso de una corriente eléctrica medible (I) que es proporcional a

8

la potencia eléctrica "V" aplicada a la capa. La relación V/I medida sobre una capa conductora es la resistencia eléctrica "R" (o resistencia) de la capa de nanomaterial compuesto.

[0058] Cuando se implantan nanoagregados metálicos, se obtiene una capa de nanomaterial compuesto aislante para densidades de nanoagregados inferiores al valor crítico (lo que se llama "densidad de nanoagregados critica"). El valor de la densidad crítica de los nanoagregados depende del tamaño o la distribución de tamaño de los nanoagregados implantados y el polímero utilizado para la rejilla elastómera moldeada. Cuando se excede dicha densidad crítica de los nanoagregados la capa de nanomaterial compuesto es conductora. Los valores típicos para la densidad crítica de los nanoagregados para los materiales utilizados en la presente invención oscilan entre aproximadamente 3 x 10⁻⁴ agregado/nm³ y aproximadamente 1 x 10⁻³ agregados/nm³.

[0059] En un ejemplo de realización del proceso, se produce una rejilla sobre una superficie del soporte elastómero que no tiene un perfil en correspondencia con el del elemento óptico final.

- 15 [0060] En este ejemplo de realización, se produce directamente la rejilla durante la fase de implantación de los nanoagregados, dirigiendo selectivamente los nanoagregados únicamente a las áreas prestablecidas del soporte elastómero; esto se puede realizar utilizando máscaras fotolitográficas o de estarcido, una técnica muy conocida entre las personas especializadas en la técnica de los depósitos, gracias a la extrema colimación del haz que se puede alcanzar ajustando apropiadamente la construcción geométrica del aparato de la Fig. 2 Esta técnica permite producir una estructura periódica reflectante con elementos micrométricos o sub-micrométricos, dependiendo del
- tamaño de las aperturas de la máscara.

[0061] A continuación, se describe un ejemplo de realización haciendo referencia a la Fig. 4. En particular, la parte de la izquierda del dibujo representa esquemáticamente una primera implementación de este ejemplo de realización, al tiempo que la parte de la derecha del dibujo representa esquemáticamente una segunda implementación de dicha realización.

[0062] En ambas implementaciones, el proceso arranca con la producción de una capa elastómera, preferentemente, hecha de PDMS tal como se ha mencionado antes; dicha capa puede producirse partiendo de un polímero líquido (preferentemente, PDMS líquido) siguiendo el mismo procedimiento que se ha descrito haciendo referencia a la Fig. 1. A continuación, se vierte el polímero líquido, 401, sobre un sustrato plano, 402, por ejemplo un portaobjetos de vidrio. Se obtiene una capa del polímero líquido, 403, normalmente con un espesor comprendido entre unos micrómetros y hasta unos milímetros, que tras la polimerización (reticulación o curado) produce un soporte elastómero 405.

35

[0063] En la primera implementación, se aplica una máscara de estarcido (404) sobre el soporte elastómero a una distancia que puede variar entre unos micrómetros y aproximadamente 1 milímetro. La máscara de estarcido puede ser por ejemplo una rejilla TEM. A continuación, se monta el conjunto formado por el soporte elastómero y la máscara sobre la sujeción de muestra de un aparato SCBI, como el descrito en referencia a la Fig. 2 y se somete a

- 40 depósito de nanoagregados de acuerdo con el procedimiento antes descrito; el flujo de los nanoagregados hacia la máscara y el soporte se representa esquemáticamente mediante flechas 406. El resultado del proceso es la rejilla 407 formada con "islas" reflectantes producidas sobre la superficie del soporte 405 a través del depósito localizado de nanoagregados en las áreas que corresponden a las aberturas de la máscara. La rejilla 407 es de tipo reflectante parcial, es decir, aquella en la que parte de la luz incidente se refleja y parte se transmite a través de la rejilla.
 - **[0064]** En la segunda implementación (parte derecha de la Fig. 4), primero se somete el soporte 405 al depósito de una capa de metalización uniforme producida por un flujo no enmascarado de nanoagregados representados por flechas 408; el resultado es el producto intermedio 409 hecho de del soporte 405 cuya superficie superior está completamente cubierta con una capa reflectante continua 410. A continuación, se somete el producto 409 a un
- 50 segundo ciclo de depósito de nanoagregados, utilizando esta vez una máscara 411; el flujo de nanoagregados, indicado por flechas 412, produce protrusiones en las áreas correspondientes a las aberturas de la máscara 411. El resultado es la rejilla 413 que al estar formada por superficies de diferentes alturas en el mismo material reflectante, es del tipo reflectante total.
- 55 [0065] La ventaja de esta técnica con respecto a la que parte de una película elastómera moldeada es la posibilidad de crear estructuras periódicas complejas (y por tanto obtener patrones de difracción complejos) de rejillas de SCBI estirables y deformables parcial o altamente reflectantes utilizando máscaras de litografía o de estarcido apropiadas disponibles en el mercado.
- 60 [0066] La calidad de las rejillas estirables y deformables reflectantes producidas de acuerdo con cualquiera de las realizaciones de la invención se pueden comprobar dirigiendo un haz de láser sobre la rejilla perpendicular a la superficie media de la misma y midiendo el ángulo (conocido como "ángulo de difracción") entre la dirección del primer orden de difracción y la dirección normal para la rejilla (es decir, la dirección del haz de láser incidente). Tal como se conoce dentro de la especialidad, en una rejilla de difracción plana que funcione apropiadamente, el ángulo
- 65 de difracción medido en la configuración antes indicada está directamente relacionado con la distancia del paso de la rejilla de acuerdo con la siguiente ecuación:

$d = m\lambda/sin \Theta$ (Ec. 1)

en la que "d" es la distancia del paso, "m" es el orden de difracción para que el que se ha medido el ángulo de difracción, " λ " es la longitud de onda láser y " Θ " es el ángulo de difracción.

[0067] Al comparar la distancia del paso de la rejilla obtenida del ángulo de difracción medido (calculado mediante la ecuación 1) con la misma cantidad medida según las caracterizaciones morfológicas de la rejilla, es posible por tanto comprobar si la rejilla funciona correctamente como rejilla de difracción plana comprobando de este modo su funcionamiento óptico apropiado.

10

5

[0068] La medida del ángulo de difracción se puede realizar utilizando un aparato como el que se describe a continuación haciendo referencia a la Fig. 5. Se monta la rejilla que se va a examinar sobre una sujeción de muestra, cuya posición se pueda controlar en las tres coordenadas espaciales; más adelante se describe el sistema en el que se monta la sujeción de muestra. Se emite un haz de láser de luz monocromática 501 con una fuente de láser 502 y

- 15 se refleja hacia la rejilla 503 por medio de una instalación óptica apropiada (tal como se conoce en la especialidad) compuesta de una serie de espejos, 504,504'. Se monta la rejilla 503 sobre un bastidor hecho a medida 505, capaz de aplicar una tensión controlada a la rejilla en la dirección ortogonal con respecto a las hendiduras de la rejilla. El extendedor comprende un motor de pasos graduado controlado por ordenador 506 que acciona una fase de traductor óptico 507. Se fija la rejilla en sus dos lados opuestos (en la dirección ortogonal de las hendiduras) por
- 20 medio de dos sujeciones 508 y 508', en uno de los lados para la fase de traductor óptico 507 y el otro lado con la base fija. Las dos sujeciones evitan cualquier deslizamiento de la rejilla desde la fase de traducción óptica y desde la base fija durante el estiramiento, permitiendo así controlar de forma precisa el porcentaje de estiramiento aplicado a la rejilla; el porcentaje de estiramiento (% de estiramiento") se define como la relación (expresado en porcentaje) entre el aumento de la longitud del cuerpo elástico como consecuencia de la tensión aplicada y la longitud original
- 25 del mismo cuerpo en la dirección de la tensión aplicada. Se monta todo el extendedor 505 en la instalación óptica por medio de dos placas de montaje verticales 509 y 509' que a su vez están montadas sobre dos traductores ópticos diferentes 510 y 510' para el alineamiento vertical preciso de la rejilla con el haz de láser incidente 511. Los espejos de la instalación óptica, 504 y 504' están alineados para dirigir el haz de láser incidente 511 de forma ortogonal sobre la rejilla. Gracias a esta disposición óptica, la rejilla difracta el haz de láser incidente en dos haces
- 30 de luz 512 y 512' que tienen el mismo ángulo de difracción, pero opuesto, con respecto a la dirección del haz de láser incidente (es decir, con respecto a lo normal de la superficie de la rejilla). El ángulo de difracción se puede calcular (aplicando la ecuación 1) midiendo la distancia de los dos puntos 513 y 513' producidos por los dos haces difractados 512 y 512' cuando interceptan una pantalla graduada blanca 514, pero enfrente, paralela y a una distancia bien definida desde la rejilla.

35

[0069] Tal como se ha escrito antes, el aparato también comprende un extendedor 505, que hace posible evaluar las propiedades ópticas de la rejilla al aplicar una tensión controlada en dirección ortogonal con respecto a las hendiduras de la rejilla. Cabe destacar que si se mantienen las propiedades elásticas de la rejilla de PDMS moldeada desnuda tras el proceso de metalización (es decir, se puede estirar realmente la "rejilla de SCBI estirable

- 40 y deformable) y la tensión aplicada es tal que la deformación Poisson es insignificante, entonces % de estiramiento aplicado en la rejilla debería ser igual al porcentaje de variación de la distancia del paso (es decir, el porcentaje de variación de la distancia entre hendiduras sucesivas de la rejilla, obtenido como la relación entre la cantidad de cambio de distancia entre hendiduras sucesivas como consecuencia de la tensión aplicada a lo largo de la distancia entre las hendiduras sucesivas cuando no se aplica tensión).
- 45

[0070] Si la rejilla mantiene su funcionalidad óptica apropiada también durante el estiramiento, entonces el "% de estiramiento" deberá ser igual al "porcentaje de variación de la distancia del paso" determinada aplicando la ecuación 1, según la medida del ángulo de difracción a cualquier tensión aplicada: por tanto las dos cantidades deberán estar correlacionadas linealmente con el coeficiente angular igual a 1. En los sistemas reales, este

- 50 coeficiente angular (también denominado a continuación "coeficiente de expansión óptica" es apenas igual a 1; la proximidad del coeficiente angular medido es por tanto una indicación de la calidad del sistema óptico durante el estiramiento; las rejillas estirables que tienen un coeficiente angular de 0,8 son menos eficientes (desde el punto de vista óptico y mecánico) que las rejillas estirables que tienen un coeficiente angular 0,99.
- 55 **[0071]** Antes de su uso, para evaluar las rejillas estirables, se puede comprobar el funcionamiento apropiado del aparato que se muestra en la Fig. 5 midiendo la rejilla rígida plana de geometría conocida y bien definida, utilizando la rejilla rígida como pieza maestra para el proceso de moldeo de la rejilla elastómera.

[0072] Otra indicación de la calidad óptica de la rejilla, que se puede obtener con la instalación de la Fig. 5 es la medida del ángulo sólido Ω que subyace bajo el punto difractado, definido por la ecuación 2:

$\boldsymbol{\Omega} = \boldsymbol{A} / \boldsymbol{R}^2 \qquad (Ec. 2)$

en la que A es el área del punto difractado y R es la distancia del punto desde la rejilla. Un valor bajo de Ω implica un 65 punto nítido y por tanto una buena calidad óptica de la rejilla.

[0073] Gracias a la naturaleza elástica del soporte y la posibilidad de fabricar dispositivos sobre soportes con un espesor bajo (por debajo de unos micrómetros), las rejillas reflectantes estirables y deformables de la invención son altamente conformables y se pueden adaptar a formas complejas, o se pueden aplicar sobre superficies con formas complejas; por ejemplo, las rejillas reflectantes elastómeras de la invención se pueden unir a la parte interior de una superficie cilíndrica cóncava; esto no agota todas las posibles formas que puede adoptar el dispositivo de la

- presente invención ni las formas sobre las que se puede aplicar.
- [0074] Otros elementos ópticos producidos de acuerdo con la invención se pueden utilizar para modificar el frente de onda de la luz incidente; por ejemplo, dicha modificación se puede obtener con un "espejo estirable deformable" producido por SCBI, aplicado a una superficie plana adecuada o una superficie deformada con la forma adecuada (por ejemplo, un soporte cóncavo o convexo esférico) a través de varios métodos conocidos entre las personas especializadas en la técnica para modificar el frente de onda del haz de luz incidente tanto en la dirección horizontal como la vertical y para enfocar o desenfocar respectivamente el haz de luz que sale (o el haz de luz difractada que sale si se utiliza una rejilla).
- 15

5

[0075] Se pueden combinar diferentes elementos ópticos producidos de acuerdo con la invención obteniendo sistemas ópticos complejos.

- [0076] Finalmente, se puede aplicar a los espejos o rejillas de la invención un sistema accionador, conocido entre las personas especializadas en la técnica, para cambiar de forma continua la forma de estos dispositivos de acuerdo con una forma de frente de onda en particular del haz de luz incidente. Esta última configuración se puede utilizar, por ejemplo, en óptica adaptativa.
- [0077] La ventaja de utilizar elementos ópticos estirables y deformables para enfocar/desenfocar, difractar o modificar el frente de onda de un haz de luz incidente está claro. Al utilizar elementos estirables y deformables idénticos aplicados sobre diferentes superficies con diferentes formas o deformados de diferentes maneras es posible modificar arbitrariamente los haces de luz incidente sin fabricar diferentes elementos ópticos. Por otra parte, la fabricación de soportes de formas complejas con una simetría cilíndrica (o estérica) es mucho más fácil y barata que fabricar espejos con formas complejas análogas o, peor aún, rejillas. El uso de elementos ópticos total o parcialmente reflectantes estirables y deformables, por último, evita el uso de elementos ópticos de transmisión
- 30 parcialmente reflectantes estirables y deformables, por último, evita el uso de elementos ópticos de transmisión clásicos (tales como por ejemplo lentes o rejillas de transmisión) que pueden absorber y/o refractar la luz, modificando por tanto negativamente el frente de onda y el espectro del haz de luz incidente.
 - [0078] La invención quedará mejor ilustrada con los siguientes ejemplos

Ejemplo 1

35

[0079] En este ejemplo se refiere a la producción de una rejilla elastómera moldeada.

- 40 [0080] Siguiendo el método ilustrado en referencia a la figura 1, se prepara un polímero PDMS líquido todavía no reticulado mezclando una dosis de aproximadamente 30 gramos de base de polímero de Sylgard 184 (Dow Corning Corporation) con el agente de curado apropiado en una relación 10:1. Se coloca la mezcla en una cámara evacuada por medio de una bomba de vacío de tipo membrana, y se mantiene a una presión de aproximadamente 13 Pa durante 30 minutos, para expulsar cualquier burbuja de aire. Este proceso lleva a la formación de "PDMS líquido". A
- 45 continuación, se vierte el "PDMS líquido" así obtenido sobre la superficie ranurada de una rejilla rígida que tiene una densidad de ranura de 1200 líneas/mm. La diferencia de altura entre las partes superiores (cresta) de las líneas de la rejilla rígida y las partes inferiores (valles) es de 50 nm. La rejilla rígida tiene un tamaño de 3 x 3 cm. El espesor del PDMS líquido con respecto a la rejilla rígida es de aproximadamente 1 mm.
- 50 **[0081]** A continuación, se deja polimerizar el "PDMS líquido" manteniendo el conjunto formado con la rejilla rígida en reposo, a temperatura ambiente, en un entorno limpio y sin polvo, durante 48 horas. Tras la polimerización, el PDMS tiene un aspecto de tipo goma transparente y se extrae de la rejilla rígida. La cara de la rejilla de PDMS moldeada en contacto con la rejilla rígida reproduce la estructura periódica de ésta última.
- 55 **[0082]** Se toma un mapa de altura de la rejilla de PDMS moldeada desnuda obtenida de este modo con un microscopio de fuerza atómica (MFA); la imagen resultante se muestra en el recuadro A de la Fig. 11. Se obtiene una exploración en una sola línea de MFA de la misma superficie junto con una línea ortogonal de las hendiduras de la rejilla PDMS moldeada desnuda; en el recuadro D de la Fig. 11 se muestra el gráfico resultante.

60 Ejemplo 2

[0083] Este ejemplo se refiere a la metalización de la rejilla de PDMS moldeada desnuda obtenida en el Ejemplo 1 de acuerdo con la primera realización de la invención.

65 **[0084]** La metalización de la rejilla de PDMS moldeada obtenida en el ejemplo 1 se lleva a cabo a través de la técnica SCBI. La instalación del experimento se realiza tal como se ha descrito en referencia a la figura 2. En este

sistema, la cavidad (201) de la fuente tiene un volumen de aproximadamente 2,5 cm³; dentro de la cavidad, y en dirección ortogonal, está presente una varilla de plata de 99,99 % de pureza con un diámetro de 2 mm, que gira a 4 rpm; se inyecta Ar de 99,9999 % de pureza en la cavidad con una válvula solenoide (203) a una presión de entrada igual a 40 bar. El ánodo de la fuente está constituido de un disco de cobre perforado con un diámetro de 2 cm con

- 5 un orificio de 1 mm en el centro. La boquilla entre la cavidad y la cámara de expansión (204) es un orificio de 2 mm, y corriente abajo desde ella existe un colimador con lentes aerodinámicas, compuestas de cuatro fases en secuencia cada una de las cuales a su vez está compuesta de un cilindro metálico hueco con un diámetro interior de 10 mm y una altura de 28 mm; las fases están interconectadas entre sí por lentes aerodinámicas constituidas por discos de acero con un diámetro equivalente al de los cilindros huecos y con un orificio central de 2 mm de diámetro;
- 10 la última fase está a su vez conectada con la cámara de expansión a través de otra lente aerodinámica con un orificio con un diámetro de 1 mm.

[0085] Un sistema de bombeo (206) compuesto de una bomba "Roots" y una bomba turbomolecular, lleva la presión a la cámara de expansión a aproximadamente 9.3×10^{-5} Pa.

15

[0086] A continuación, se inicia el procedimiento para la producción e implantación de los nanoagregados eléctricamente neutros, operando en un régimen de pulsos con una frecuencia de 5 Hz. En cada ciclo, se abre la válvula del solenoide durante 300 µs y después de un período de espera de 0,43 ms desde la apertura de la válvula, se aplica un voltaje de 850 V entre el ánodo y el cátodo de la fuente (la varilla de plata) durante un período de 80 µs.

- 20 Se genera una mezcla de argón y nanoagregados de plata que tiene una presión de aproximadamente 0,27 bar. Debido a la diferencia de presión entre la cavidad de la fuente y la cámara de expansión, se acelera la mezcla hacia ésta última produciendo un haz de nanoagregados de plata con una velocidad media de aproximadamente 1000 m/s.
- [0087] La cámara de expansión se comunica con una cámara de depósito (209) a través de una espumadera con un orificio de 3 mm en el vértice. La cámara de depósito está conectada con un segundo sistema de bombeo (210), similar al anterior, que mantiene una presión media de aproximadamente 6,7 x 10⁻³ Pa dentro de la cámara de depósito durante el funcionamiento de la fuente.
- 30 [0088] En la cámara de depósito, en dirección ortogonal con respecto al eje del haz y vuelto hacia el haz de nanoagregado, hay una sujeción de muestra de 10 cm x 10 cm sobre la que se coloca la rejilla de PDMS moldeada producida en el Ejemplo 1, antes de la evacuación de la cámara de depósito. Se conecta la sujeción de muestra con el sistema con motor control remoto, que tiene la capacidad para desplazar dicha sujeción de muestra (y en consecuencia la rejilla de PDMS moldeada) en las dos direcciones ortogonales con respecto al eje del haz de agregado que permite llevar a cabo el "rasterizado" a lo largo de un área de 8 cm x 8 cm, exponiendo el haz de
- nanoagregados a la región completa de la sujeción de muestra, donde se coloca la rejilla de PDMS moldeada.

[0089] Antes de la exposición y durante ella, la rejilla de PDMS moldeada se mantiene a temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC). El período de exposición es de 90 minutos.

40

45

50

[0090] Se coloca un sustrato de silicio de 5 mm x 5 mm de dimensión, semi-enmascarado con una hoja de aluminio, sobre la sujeción de muestra próxima a la rejilla de PDMS moldeada y es interceptado por el mismo haz de nanopartículas (desplazando la sujeción de muestra) que la rejilla de PDMS moldeada; se mide un espesor equivalente de 89 ± 2 nm de nanoagregados de plata. La cantidad de nanoagregados de plata implantada en el soporte de PDMS en este ejemplo da lugar a una superficie completamente reflectante.

[0091] Se somete la rejilla metalizada obtenida de este modo a las mismas caracterizaciones morfológicas que la rejilla de PDMS base obtenida en el Ejemplo 1, concretamente, dos medidas MFA; en la Fig. 11, en los recuadros B y E, respectivamente, se representan el mapa de altura y el perfil de la superficie obtenidos con la exploración de una sola línea de la medición de MFA de esta muestra.

Ejemplo 3 (comparativo)

[0092] Este ejemplo se refiere a la metalización de una rejilla de PDMS moldeada desnuda de acuerdo con el método de la técnica anterior.

[0093] Se produce una segunda rejilla de PDMS moldeada desnuda siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1. Se metaliza dicho soporte por evaporación. Se coloca la rejilla de PDMS moldeada desnuda sobre una sujeción de muestra junto con un pequeño sustrato de silicio (5 mm x 5 mm) semi-enmascarado con una hoja de aluminio para

- 60 la medida del espesor equivalente y se coloca en la cámara de vacío del aparato de evaporación en frente de un crisol de molibdeno rellenado con 2 gramos de aglomerado de plata. A continuación, se evacúa la cámara de vacío con una bomba de difusión hasta una presión de 4 x 10⁻³ Pa. Se calienta el crisol mediante un efecto Joule con una corriente directa de aproximadamente 70 A y se deposita la plata evaporada sobre la rejilla de PDMS moldeada desnuda y la lámina de silicio durante aproximadamente 10 minutos. Al medir el escalón de altura entre el silicio no
- 65 depositado y la parte depositada, se obtiene un espesor equivalente de 60 nm.

[0094] La rejilla metalizada obtenida de esta forma es totalmente reflectante y se somete a las mismas caracterizaciones morfológicas que la rejilla de PDMS base obtenida en el Ejemplo 1, concretamente, dos medidas MFA; en la Fig. 11, en los recuadros C y F, respectivamente, se muestran el mapa de altura y el perfil de la superficie obtenidos en la exploración de una sola línea que resultó con la medida del MFA.

Ejemplo 4

[0095] Este ejemplo se refiere a la producción de una rejilla parcialmente reflectante de acuerdo con una primera variante del ejemplo de realización de la invención.

10

5

[0096] Se produce un soporte de PDMS plano vertiendo "PDMS líquido" (producido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1) sobre un portaobjetos de vidrio de 1 cm x 1 cm de dimensión; después de la polimerización, la plancha de PDMS obtenida tiene un aspecto de tipo goma transparente y se puede extraer del soporte plano, tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

15

[0097] Se coloca el soporte de PDMS obtenido de esta forma sobre la sujeción de muestra del aparato de SCBI descrito en referencia a la Fig. 2. Se interpone una máscara de estarcido entre el haz y el soporte de PDMS, a una distancia de 0,5 mm desde éste último. La máscara es una rejilla TEM (rejilla G2786N de Agar Scientific) con aberturas cuadradas que tienen 8,5 µm de lado y están separadas a una distancia de 3 µm. A continuación, se comienza el depósito del nanoagregado siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, con la

20 única diferencia de que, en este caso, se utiliza una varilla de oro con un diámetro de 3mm, y que el depósito dura 60 minutos; se mide un espesor equivalente de aproximadamente 50 nm.

[0098] Se observa la muestra obtenida de esta forma con un microscopio óptico de reflexión; en la Fig. 14 se 25 reproduce la microfotografía tomada con el microscopio. La visibilidad del patrón cuadrado con el microscopio óptico de reflexión es una confirmación de la buena reflexión de la luz de iluminación a través de los cuadrados de oro implantados. En cambio PDMS sin implantar desnudo parece negro debido a su transparencia y la falta de reflexión de la luz de iluminación. Tal como se puede observar claramente, gracias a la alta colimación del haz de los nanoagregados en SCBI, las aberturas de la máscara se replican perfectamente sobre la película de PDMS con una 30 resolución submicrométrica.

[0099] La rejilla SCBI estirable deformable obtenida a través de este procedimiento es semi-reflectante debido a las regiones de PDMS desnudas no implantadas entre PDMS con patrón oro.

35 Ejemplo 5

[0100] Este ejemplo se refiere a la caracterización óptica de una rejilla de la invención.

[0101] Se estudian las propiedades ópticas de la muestra producida en el ejemplo 2 utilizando la instalación 40 experimental descrita en referencia a la Fig. 5.

[0102] Antes de utilizar esta instalación experimental para evaluar las muestras producidas en los ejemplos, se comprueba su funcionamiento apropiado midiendo, como referencia, las propiedades ópticas de la reiilla rígida plana utilizada como pieza maestra en el Ejemplo 1; esta rejilla tiene una periodicidad de ranura conocida según los datos del productor de 1200 líneas /mm, que corresponde a una distancia del paso de 833 nm. El ángulo de difracción 45 medido en esta muestra de referencia según la instalación de la Fig. 5 tiene como resultado 832 ± 3 nm, totalmente compatible con el valor nominal; esto demuestra que a través de la instalación óptica adoptada, es posible determinar de forma correcta y precisa la distancia del paso de la rejilla de difracción plana.

- 50 [0103] Con la instalación experimental descrita en referencia con la Fig. 5, se estudió el comportamiento óptico de la rejilla producida en el Ejemplo 2. La figura 6 muestra uno de los puntos de difracción (61) obtenidos utilizando dicha rejilla en una pantalla graduada situada a una distancia de 40 cm desde la rejilla (tanto las líneas negras paralelas horizontales (62) como las verticales (62') de la retícula de la pantalla tienen una separación de 2 cm), tal como se puede observar, el punto es estrecho y está bien definido, con el resultado de una medición precisa y fiable de su
- 55 posición y por tanto del ángulo de difracción. Se monta la rejilla en una instalación óptica de manera que sus ranuras queden alineadas en la dirección vertical; en consecuencia, los puntos de difracción (61) están en los dos lados opuestos de la dirección horizontal con respecto al haz de luz incidente, según lo esperado.
- [0104] Por medio del extendedor 505, se tensa la rejilla objeto de la prueba en la dirección perpendicular a las 60 ranuras, al mismo tiempo que se mantiene constante la dirección del haz de láser incidente 511. Se detecta el desplazamiento de los puntos 61 y se mide de manera constante a lo largo de la prueba. La Figura 7 es un gráfico en el que se registra el "porcentaje de la variación de la distancia del paso (obtenida midiendo el ángulo de difracción y aplicando la ecuación 1) en función del "% de estiramiento" aplicado. Tal como se muestra en el gráfico, los datos experimentales muestran claramente una tendencia lineal. Al realizar un ajuste lineal de los datos, se obtiene un 65 coeficiente de expansión óptica igual a 1,003 (con un coeficiente de regresión lineal $r^2 = 0,998$).

[0105] Cabe destacar que la capacidad de la rejilla reflectante de la invención para dispersar la luz es evidente ya a simple vista; cuando se ilumina con la luz visible, se dispersan los componentes espectrales de la misma manera que una rejilla rígida normal.

5 **[0106]** Este ejemplo demuestra claramente el buen comportamiento óptico que se puede conseguir con una rejilla obtenida de acuerdo con el método de la presente invención, y la posibilidad de cambiar de forma sencilla su funcionalidad óptica variando la tensión aplicada. Cabe destacar que dicha rejilla se puede estirar hasta un 25% manteniendo su funcionalidad óptica.

10 Ejemplo 6 (comparativo)

[0107] Este ejemplo se refiere a la caracterización óptica de una rejilla de la técnica anterior.

- [0108] Se mide la rejilla producida en el Ejemplo 3 siguiendo el mismo procedimiento del Ejemplo 5. En la figura 8 se muestra la configuración puntual obtenida tras el estiramiento de esta rejilla. Como en el Ejemplo 5, también en este caso hay dos puntos de difracción, 81 y 81', situados lateralmente a los dos lados del haz de luz incidente 82 y visible en el espejo (83), pero los puntos son mucho más grandes y están mucho menos definidos que los que se obtienen con la rejilla de la invención. Tal como se sabe, esto se puede deber a la formación de un gran número de grietas paralelas a la estructura periódica. Por otra parte, más allá de los dos puntos laterales, también hay dos
- 20 puntos verticales (84) situados a los lados opuestos del haz de luz incidente (82) (solamente es visible uno de estos dos puntos verticales en la figura 8). Tal como saben las personas especializadas en este campo, la dispersión vertical de estos puntos indica la presencia de una estructura periódica horizontal adicional en la superficie de la rejilla, perpendicular a las hendiduras moldeadas del dispositivo, probablemente como consecuencia de la formación de grietas también en la dirección horizontal (es decir, paralelas a la dirección de estiramiento) que tienen cierta
- distancia periódica. La presencia de muchas grietas perpendiculares puede provocar aberraciones en la luz difractada, con la aparición de haces de difracción secundarios y que alteran negativamente la funcionalidad de la rejilla reflectante de esta forma.
- **[0109]** Tal como se muestra en la Figura 9, a partir del análisis cuantitativo del ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos siguiendo el mismo procedimiento que se ha explicado en el Ejemplo 5, se obtiene un coeficiente de expansión óptica de 0,984 (con un coeficiente de regresión lineal de $r^2 = 0,98$). Estos resultados confirman el comportamiento óptico más deficiente de esta rejilla en comparación con los obtenidos con la rejilla producida a través del método de la presente invención.

35 Ejemplo 7

[0110] En este ejemplo, se realiza otra comparación de las propiedades ópticas de una rejilla producida de acuerdo con la invención y una rejilla producida de acuerdo con la técnica anterior.

40 [0111] Durante las pruebas realizadas en los Ejemplos 5 y 6, se mide el valor del ángulo sólido Ω (en esteradianes) que subyace bajo los puntos difractados en función del porcentaje de estiramiento en el primer ciclo de estiramiento de la rejilla de la invención (Ejemplo 5) y de la rejilla de la técnica anterior (Ejemplo 6); los resultados se registran en el gráfico del recuadro a de la Fig. 10; tal como se puede observar claramente en el gráfico, la rejilla producida de acuerdo con la técnica anterior (evaporación) presenta valores del ángulo sólido superiores, y por lo tanto puntos difractados más amplios, lo que atestigua el mayor deterioro de la capa reflectante de esta rejilla en comparación con la rejilla producida por SCBI.

[0112] Se lleva la misma comparación tras 1000 ciclos de estirado de las dos rejillas. Los valores del ángulo sólido Ω medidos durante el 1000º ciclo de elongación frente al % de estiramiento queda registrado en el recuadro b de la 50 Figura. 10. Tal como se puede observar, la rejilla de la invención mantiene una clara ventaja con respecto a la rejilla de la técnica anterior. Esto significa que la rejilla de la invención es más fiable que la de la técnica anterior en aplicaciones ópticas en las que se requieren líneas espectrales nítidas o que tienen que ver con un fenómeno de formación de imagen.

55 Ejemplo 8

[0113] Este ejemplo se refiere a la caracterización óptica de una rejilla de la invención.

[0114] Se somete a ensayo el patrón de difracción generado por la rejilla producida en el Ejemplo 4 (con puntos cuadrados, Fig. 14) con un haz de luz monocromática (láser He-Ne, longitud de onda 632,8 nm). En relación con la figura 15, el haz de luz incidente 151 impacta en la rejilla 152 y se difracta en dos direcciones ortogonales, tal como se prevé con una rejilla cuadrada. El patrón de difracción (153) es claramente visible en la pantalla y son visibles al menos 4 órdenes de difracción en la dirección horizontal y al menos 2 órdenes de difracción son visibles en la dirección vertical.

65

Ejemplo 9

[0115] Este ejemplo muestra las propiedades ópticas de una rejilla de la invención cuando se aplica sobre una superficie que no es plana, en comparación con las rejillas de la técnica anterior.

5

[0116] En relación con la Figura 16, se aplica una rejilla de la invención, 161, producida tal como se ha descrito en el Ejemplo 2, sobre una superficie interior no reflectante de un soporte cilíndrico cóncavo, 162; se aplica la rejilla a dicha superficie con la cara del envés del soporte elastómero (el opuesto a la cara metalizada) en contacto con la superficie cilíndrica; en esta configuración, la luz incidente no pasa a través del soporte elastómero, impidiendo así la

- 10 absorción y/ refracción. El haz de luz incidente, 163, es astigmático en dirección vertical, con una sección del haz de luz incidente tal como se muestra en 164. La rejilla 161 difracta el haz de luz incidente en los órdenes permitidos por el paso de la rejilla tal como saben las personas especializadas en la técnica. En el dibujo, se representan esquemáticamente los haces de luz que sale de los órdenes 0º (165) y 1º (166). Considerando el 1er orden de difracción, la forma cilíndrica de la rejilla 161 mantiene el haz de luz difractada (166) sin cambios en la dirección
- 15 horizontal, pero se enfoca en la dirección vertical, tal como queda representado por la sección del haz de luz difractada que se muestra en 167.

[0117] Para verificar la calidad de la rejilla curvada como espejo cilíndrico, se mide la distancia focal (168) entre la rejilla iluminada con la luz monocromática y el punto focal del 1er orden de difracción y se compara con el valor teórico obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$f = R\cos^2\beta / (\cos\alpha + \cos\beta)$

[0118] En la que f es la distancia focal, R es el radio de la curvatura del soporte cilíndrico, α y β son respectivamente el ángulo incidente y de difracción con respecto a la dirección normal de la rejilla.

[0119] Los resultados confirman la coherencia entre los valores experimental y teórico con un margen de error de 10%.

- 30 **[0120]** Se realizan las mismas medidas con una rejilla de la técnica anterior (producida por evaporación) aplicada a la misma superficie cilíndrica y según lo previsto, la conciliación entre la distancia focal experimental y teórica es mucho peor (error muy por encima de 10% y medidas no repetibles). Esta discrepancia en el caso de la rejilla de la técnica anterior se debe al agrietamiento de la capa de metal rígida que no es conformable con la superficie curvada sobre la que se aplica la rejilla y al desajuste entre la elasticidad de dicha capa de metal y el soporte elastómero.
- 35

40

45

20

[0121] Estos resultados cuantitativos confirman la mejor calidad óptica de la rejilla reflectante producida por SCBI de acuerdo con la invención en comparación con la rejilla de la técnica anterior tras la deformación, así como la capacidad de una rejilla curvada de la invención de concentrar la luz, evitando así el uso de sistemas ópticos más complejos hechos por ejemplo de una rejilla de transmisión (a través de la cual pasa el haz de luz incidente, experimentado absorción y refracción) como elemento de dispersión y un espejo cilíndrico como elemento de

focalización.

[0122] La forma cilíndrica que es capaz de adoptar la rejilla de la invención permite la reflectancia y añadir o eliminar el astigmatismo de los haces de luz difractada.

Ejemplo 10

[0123] Este ejemplo demuestra la capacidad de una combinación de elementos ópticos estirables y deformables producidos de acuerdo con la invención de dispersar, enfocar y modificar un frente de onda de un haz de luz incidente arbitrario.

[0124] En este ejemplo, se entiende por "espejo SCBI estirable y deformable" un soporte PDMS plano sobre una superficie plana en la que hay presente una capa de espesor homogéneo producida por medio de SCBI con metales reflectantes (por ejemplo plata, platino, oro o aluminio) para hacer reflectante la superficie.

55

[0125] En relación con la Figura 17, se considera un sistema que comprende una "rejilla SCBI" curvada (171) y un "espejo SCBI estirable y deformable" (172). El objetivo de dicho sistema es difractar un haz de luz incidente (173) con modulaciones de frente de onda arbitrarias tanto en la dirección vertical (174) como la horizontal (175) para focalizar y corregir las aberraciones configurando apropiadamente el frente de onda del haz de luz emergente (176)

- 60 tanto en la dirección vertical (177) como en la dirección horizontal (178). En el presente documento, los términos "vertical" y "horizontal" son relativos a la orientación de elementos y haces en la Figura 17. Para las propiedades de enfoque, se aplica la rejilla 171 sobre un soporte sustancialmente cilíndrico cóncavo (179) con un eje de rotación horizontal para enfocar el haz de luz incidente en la dirección vertical al mismo tiempo que se aplica el "espejo SCBI estirable y deformable" sobre un soporte cilíndrico sustancialmente cóncavo con un eje de rotación vertical (180) con
- 65 el fin de enfocar el haz de luz difractada (181) que proviene de la rejilla en la dirección horizontal. Para difractar el haz de luz incidente (173) en el plano vertical, se aplica la rejilla sobre el soporte 179, por ejemplo, con las

hendiduras en la dirección horizontal, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo anterior. Por último, se modifica el frente de onda del haz de luz incidente con la forma más compleja y mejor determinada de los dos soportes cilíndricos (179, 180) en dirección perpendicular a la curvatura cilíndrica modificando el frente de onda en las direcciones horizontal y vertical, respectivamente. Las personas especializadas en la técnica pueden fabricar dichos soportes (179, 180) fácilmente, por ejemplo, con un torno cónico o, de forma más sencilla con una máquina CNC.

Exposición de las caracterizaciones morfológicas y ópticas

10 **[0126]** Se realizan las caracterizaciones morfológicas antes y después del estiramiento y la caracterización del comportamiento óptico durante el estirado en las muestras producidas en los Ejemplos antes indicados, estudiando en particular la modificación de la distancia del paso y la forma del punto de luz difractada durante el estiramiento.

[0127] Dadas las pequeñas dimensiones de las hendiduras de estas rejillas, se estudió la morfología por medio de un microscopio de fuerza atómica (MFA). En la tabla 11 se muestran las caracterizaciones resultantes. En particular, los recuadros (A), (B) y (C) de la Figura 11 presentan la comparación entre las rejillas PDMS moldeadas desnudas, una rejilla SCBI deformable y estirable producida de acuerdo con la invención (primera realización) y de acuerdo con la técnica anterior (metalización por evaporación).

- 20 [0128] El primer recuadro A representa un mapa de altura de MFA de la rejilla PDMS moldeada desnuda; la estructura periódica de la superficie moldeada es evidente. Esto se puede observar claramente además en el gráfico del perfil de una sola línea de exploración, tal como se muestra en el recuadro D, que resalta el perfil casi sinusoidal de la estructura periódica. A partir del análisis del mapa MFA (recuadro A), se determina una distancia de paso de 850 ± 28 nm que es totalmente compatible con la distancia del paso de 833 nm (densidad de hendiduras de 1200 líneas/mm) de la rejilla rígida plana utilizada como pieza maestra para el proceso de moldeado. Asimismo, tal como
- 25 líneas/mm) de la rejilla rígida plana utilizada como pieza maestra para el proceso de moldeado. Asimismo, tal como se puede observar claramente a partir del perfil de exploración de una sola línea, adquirido en dirección ortogonal con respecto a las hendiduras de la rejilla, presentado en el recuadro D, la altura pico-a-valle del perfil para la rejilla PDMS desnuda es 55,0 ± 1,4 nm.
- 30 **[0129]** Se realizan las mismas medidas sobre la rejilla de la invención producida en el Ejemplo 2. En el recuadro B de la Fig. 11 se muestra el mapa de altura de MFA de la muestra obtenida en el Ejemplo 2. El mapa obtenido es muy similar al obtenido con la rejilla PDMS moldeada desnuda (A). La calidad de reproducción del perfil del soporte obtenido con esta metalización también es evidente en el gráfico, recuadro E de la Fig. 11, de un perfil de exploración de una sola línea tomado en dirección ortogonal con respecto a las ranuras de la rejilla; de hecho, el
- 35 perfil de exploración de línea (E), muy similar al relativo a la rejilla PDMS moldeada desnuda (D) presenta una distancia del paso de 860 ± 33 nm, que es completamente compatible con la distancia del paso tanto de la rejilla rígida utilizada como pieza maestra para la rejilla PDMS moldeada como para la propia rejilla PDMS moldeada desnuda; esta muestra presenta una altura pico-a-valle de 46,2 ± 0,1 nm.
- 40 [0130] Por último, se realizan las mismas medidas sobre la rejilla obtenida en el Ejemplo 3, de acuerdo con el método de evaporación de la técnica anterior. El mapa de altura MFA de esta muestra, recuadro C de la Fig. 11, es bastante diferente de los relativos a los dos casos anteriores (recuadros A y B). Sigue estando presente una estructura periódica, pero se observan muchas grietas, tanto paralelas como perpendiculares a la estructura periódica de la rejilla. El perfil de exploración de una sola línea MFA, recuadro F de la Fig. 11 confirma las diferencias morfológicas relevantes en comparación con los perfiles de exploración de línea D y E, que muestran que el perfil de la rejilla PDMS moldeada desnuda de partida no se mantiene tras el revestimiento a través de un proceso de evaporación térmico. Estos resultados se confirman también con un análisis cuantitativo: la distancia del para la rejilla perfil de al Figura el Ejemplo 2 ejemplo 2 ejemplo 2.
- paso para la rejilla obtenida en el Ejemplo 3 sigue siendo similar (854 ± 31 nm) a la de la rejilla PDMS moldeada desnuda, pero la altura pico-a-valle media es mucho más alta (81 ± 7 nm) que en el caso de la rejilla PDMS 50 moldeada desnuda.

[0131] La regularidad de la estructura periódica de estas rejillas también se puede estudiar, tal como se sabe en la técnica, a través del histograma de altura de sus perfiles. En la figura 12, se presentan los histogramas de altura relativos a la rejilla de PDMS moldeada desnuda (AA) y la rejilla obtenida en el Ejemplo 2 de acuerdo con la invención (BB), así como la rejilla obtenida en el Ejemplo 3 de acuerdo con la técnica anterior (CC).

55

60

5

[0132] Tal como se prevé, el histograma de altura en relación con la rejilla PDMS moldeada desnuda (AA) presenta dos picos estrechos y separados bien definidos que indican una estructura periódica perfectamente definida. En el histograma de altura en relación con la rejilla de la invención (BB), siguen estando presentes dos picos estrechos y separados que tienen solamente un ancho ligeramente más grande en el caso de la rejilla PDMS moldeada desnuda (AA). Finalmente, en el histograma de altura relativo a la rejilla de la técnica anterior (CC), los dos picos presentan un notable ensanchamiento (es decir, un fuerte aumento de sus anchos), haciéndose apenas distinguible. Esto demuestra una gran irregularidad de la estructura periódica de la rejilla obtenida metalizando una superficie elastómera por evaporación que, tal como saben las personas especializadas en la técnica, determina un

65 comportamiento óptico deficiente.

[0133] Se evalúan las muestras producidas en los Ejemplos 2 y 3 además inspeccionándolas con un microscopio óptico.

- [0134] La figura 13 presenta las imágenes ópticas obtenidas de la superficie de la rejilla del Ejemplo 2 (izquierda) y la superficie de la rejilla del Ejemplo 3 (derecha) tras el estiramiento de ambos dispositivos. Tal como se muestra en la imagen de la izquierda de la Figura 13, la rejilla de la invención 131, presenta pocas grietas (132, 132') sobre la capa superficial que no afectan significativamente al comportamiento óptico del dispositivo. En cambio, se observan grietas más grandes y evidentes (133, 133', 133') en la superficie de la rejilla obtenida por evaporación (134) que afectan más al comportamiento óptico de este dispositivo (en particular, por ejemplo, reduciendo la nitidez de los
- 10 puntos difractados). Aparte de estas grietas verticales, paralelas a la dirección de las hendiduras de la rejilla, es posible observar también muchas grietas horizontales (135, 136), causadas por el estiramiento de la capa evaporada de metal rígida y ortogonal con respecto a la dirección de las hendiduras de la rejilla. La dirección y regularidad de estas grietas horizontales es responsable de los puntos de difracción alineados verticalmente (84) observados en el patrón de difracción que se presenta en la Fig. 8, obtenido con la rejilla producida por evaporación.
- 15 Estos resultados demuestran cómo el comportamiento de baja calidad (formación de grietas, deslaminación y mala reproducibilidad del patrón de moldeado,...) de la capa metálica formada por medio de la metalización convencional (como por ejemplo evaporación) sobre el soporte elastómero moldeado conduce también a una escasa funcionalidad óptica de la rejilla.
- 20 [0135] Las medidas ópticas expuestas por tanto confirman el mejor comportamiento óptico de una rejilla total o parcialmente reflectante elastómera moldeada (preferentemente producida sobre PDMS) metalizada a través de SCBI en comparación con la obtenida con una técnica de metalización convencional (p.ej. evaporación). Se minimizan los defectos y el ensanchamiento de los puntos de difracción y se evita la formación de grietas horizontales en la superficie reflectante de la rejilla elastómera (preferentemente, a base de PDMS) utilizando SCBI como técnica de metalización.
 - **[0136]** Gracias al proceso de implantación del Haz de Agregación Supersónica, los elementos ópticos total o parcialmente reflectantes estirables y deformables (en particular, rejillas) obtenidos en la invención no presentan deterioro del polímero que compone la rejilla de PDMS moldeada, ya que el proceso en conjunto, en esta realización preferente de la presente invención, se realiza a temperatura ambiente. Asimismo gracias al proceso de invención de la presente invención de compone de com
- 30 preferente de la presente invención, se realiza a temperatura ambiente. Asimismo gracias al proceso de "rasterizado" es posible implantar la cara activa óptica (es decir, la cara moldeada) del soporte elastómero con nanoagregados metálicos de una forma muy homogénea.
- [0137] A partir de los resultados presentados, es evidente que el uso de los nanoagregados en un régimen supersónico permite reproducir sin alteración del perfil del soporte elastómero desnudo ya sea plano o moldeado. Es algo único gracias al uso de SCBI y no se puede conseguir utilizando por ejemplo la metalización de átomos u otras especies producidas y manipuladas en un régimen efusivo. La ventaja de la unicidad del uso de SCBI en la producción de capas reflectantes de dispositivos ópticos estirables y deformables (como por ejemplo una rejilla de difracción reflectante estirable y deformable) es por tanto evidente. La fidelidad enormemente alta con que se
- 40 mantiene el perfil superficial, al pasar de un soporte elastómero desnudo al dispositivo metalizado unido a la combinación de reflectancia y capacidad de estiramiento y deformación (y posiblemente la conductividad) de la capa de nanomaterial compuesto, es algo único de esta técnica y no podía preverse de antemano, ni siquiera a partir del contenido de la solicitud de patente anterior WO 2011/121017 A1.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de una rejilla de difracción estirable y deformable, total o parcialmente reflectante (302) que comprende la implantación uniforme en al menos una superficie de un soporte elastómero (105), a través de la

5 técnica de "Implantación de Haz de Agregado" de nanoagregados neutros de un material seleccionado entre uno o más metales, sus aleaciones, sus óxidos o mezclas de los mismos, obteniendo así en dicha superficie de dicho soporte una capa de nanomaterial compuesto (301), que emerge posiblemente a la superficie de dicha rejilla de difracción, **caracterizado por que** dicha superficie tiene un perfil moldeado que corresponde al perfil de la rejilla de difracción que se va a producir.

10

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las fases de:

- crear un haz de nanoagregados neutros de dicho material, en el que dichos nanoagregados tienen una velocidad media comprendida entre 100 y 10000 m/s y un tamaño inferior a 50 nm;

15 - dirigir dicho haz sobre dicha superficie del soporte elastómero.

3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha técnica es una "Implantación de Haz de Agregado Supersónico".

20 **4.** El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho metal es Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Ti, Fe, Ni, Cr, Co, Nb, Zr, Al, V, Zn, Mo, W, Pb, Sn, Hf e Ir.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho material elastómero se selecciona entre polisiloxanos, gomas de silicona, látex, elastómeros termoplásticos, fotorresistentes, poliuretano, poliamida, polimida, fluoropolímeros, polivinil pirrolidona, polietilen glicol, polióxido de etileno, polialcohol vinílico o hidrogeles.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho material elastómero es polidimetilsiloxano, es decir PDMS.

30

25

7. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos nanoagregados tienen un tamaño comprendido entre 1 y 20 nm.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante la implantación de
 35 los nanoagregados, el soporte elastómero se mantiene a una temperatura comprendida entre -10 ºC y 150 ºC.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha temperatura es la temperatura ambiente.

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que tras la implantación de los nanoagregados en el soporte elastómero, se cura la capa de nanomaterial compuesto así obtenida a una temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 120 °C durante un período de aproximadamente 0,3 horas a aproximadamente 48 horas.

11. Una rejilla de difracción estirable y deformable total o parcialmente reflectante (302) obtenida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. Una rejilla de difracción estirable y deformable, total o parcialmente reflectante de acuerdo con la reivindicación 11, en la que la capa de nanomaterial compuesto formada en la superficie del soporte elastómero es tanto total o parcialmente reflectante como eléctricamente conductora.

50

13. Un rejilla de difracción estirable y deformable total, o parcialmente reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en la que la capa de material nanocompuesto formada en la superficie del soporte elastómero tiene un espesor comprendido entre 5 nm y 20 µm.

14. Una rejilla de difracción estirable y deformable, total o parcialmente reflectante de acuerdo con la reivindicación 13, en la que dicha capa de nanomaterial compuesto tiene un espesor comprendido entre 10 nm y 1 μm.

15. Un sistema óptico que comprende al menos una rejilla de difracción estirable o deformable, total o parcialmente reflectante de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14.

60

16. Uso de un sistema óptico de acuerdo con la reivindicación 15, para dispersar, focalizar y modificar el frente de onda de un haz de luz incidente arbitrario.



ES 2 636 454 T3







Fig. 4



ES 2 636 454 T3



Fig. 6



% de estiramiento

ES 2 636 454 T3



ES 2 636 454 T3



% de estiramiento de la rejilla

Fig. 10



Fig. 11









Fig. 14

ES 2 636 454 T3





