

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 414**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2011 PCT/EP2011/070861**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012 WO12069555**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2011 E 11791507 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2652170**

54 Título: **Procedimiento para fabricar estructuras metálicas**

30 Prioridad:

**23.11.2010 DE 102010052033**

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

**25.10.2018**

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN  
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)**

**Campus D2 2  
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**DE OLIVEIRA, PETER WILLIAM;  
MOH, KARSTEN, DIPL.-PHYS. y  
ARZT, EDUARD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 687 414 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).

**DESCRIPCION**

Procedimiento para fabricar estructuras metálicas

**5 Campo de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento para fabricar estructuras metálicas, en particular conductores, así como a tales sustratos y su utilización.

**10 Estado de la técnica**

El documento US 5.534.312 describe un método para la fabricación de una estructura metálica a través de la aplicación de un complejo metálico fotosensible sobre un sustrato y su destrucción a través de radiación. Este procedimiento es complicado, puesto que debe manipularse un complejo fotosensible. Además, aparecen normalmente óxidos metálicos, que deben reducirse en otra etapa con hidrógeno a altas temperaturas de al menos por encima de 200°C en los metales.

La publicación US 2004/0026258 A1 describe un procedimiento, en el que se genera en primer lugar una microestructura sobre un sustrato. Estas estructuras sirven como gérmenes para otro proceso de separación electrolítica. También en este procedimiento es necesaria, además del proceso de separación, una etapa de reducción.

El documento US 2005/0023957 A1 describe la fabricación de una nanoestructura unidimensional. A tal fin se aplica un recubrimiento de un compuesto fotocatalítico sobre un sustrato y se ilumina a través de una máscara. De esta manera se forman estados excitados en las zonas iluminadas. Sobre esta imagen latente se separan entonces metales electrolíticamente. En este método es un inconveniente la duración de vida corta de la imagen latente, lo que requiere un tratamiento inmediato siguiente. Además, también en este método es necesaria otra etapa de separación, para obtener estructuras conductoras.

En la publicación US 2006/0144713 A1 se aplica sobre el compuesto fotocatalítico un polímero, para prolongar la duración de vida útil de los estados excitados. Esto complica todavía más este procedimiento. En las publicaciones Noh, C.-, et al., Advances in Resist Technology and Processing XXII, Proceedings of SPIE, 2005, 5753, 879-886, "A novel patterning method of low-resistivity metals" y Noh, C.-, et al., Chemistry Letters, 2005, 34(1), 82-83, "A novel patterning method of low-resistivity metals" se describe que también es posible la utilización de una capa de dióxido de titanio amorfo como capa fotocatalítica. Sin embargo, en el caso de la utilización de nanopartículas cristalinas de dióxido de titanio no se ha podido conseguir una resolución suficiente de las estructuras, probablemente en virtud del tamaño de las partículas, que conduce a una superficie rugosa. En virtud de la actividad fotocatalítica más reducida de dióxido de titanio amorfo sólo se puede separar fotocatalíticamente una cantidad reducida de metal.

En la publicación US 2009/0269510 A1 se describe la fabricación de películas metálicas sobre un recubrimiento de nanopartículas de dióxido de titanio. A tal fin se utilizan partículas esféricas con un diámetro entre 3 nm y 20 nm. Con este procedimiento se puede conseguir una cierta estructuración. Sin embargo, las estructuras no son transparentes y sólo presentan una resolución reducida.

La publicación Jia, Huimin et al., Materials Research Bulletin, 2009, 44, 1312-1316, "Nonaqueous sol-gel synthesis and growth mechanism of single crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods with high photocatalytic activity" muestra la fabricación de nanobarras de dióxido de titanio.

En el documento US 6.911.385 se publica la estructuración de una tinta de nanopartículas sobre un sustrato con la ayuda de una estampa.

Todos los procedimientos necesitan la fabricación de máscaras de estructuras para la iluminación.

Sería ventajoso que fuera posible también a través de la separación fotocatalítica la fabricación de estructuras conductoras transparente, lo que hasta ahora se soluciona la mayoría de las veces a través de recubrimientos-ITO.

**Problema**

El problema de la invención es indicar un procedimiento, que posibilita la fabricación de estructuras metálicas de una manera sencilla, en particular de estructuras conductoras. El procedimiento debe posibilitar también la fabricación de estructuras transparentes.

Este problema se soluciona por medio de las invenciones con las características de las reivindicaciones independientes. Los desarrollos ventajosos de las invenciones se caracterizan en las reivindicaciones dependientes. La redacción de todas las reivindicaciones se realiza de esta manera con referencia al contenido de esta descripción.

El problema se soluciona por medio de un procedimiento para la fabricación de estructuras metálicas, en el que se aplica una composición iniciadora sobre un sustrato, en el que la composición comprende como iniciador una sustancia inorgánica activa fotocatalíticamente en forma de nanobarras con un diámetro inferior a 100 nm y una longitud inferior a 500 nm, bajo la formación de una capa iniciadora. En otra etapa, se aplica sobre el sustrato una composición precursora, que comprende un compuesto precursor para una capa metálica. Sobre el sustrato se aplica un patrón de estructura sobre la capa iniciadora bajo desplazamiento parcial de la composición de precursor. A través del desplazamiento parcial se establece contacto entre el patrón de la estructura y la superficie de la capa iniciadora.

El problema se soluciona también por medio de un procedimiento para la fabricación de estructuras metálicas, en el que se aplica una composición iniciadora sobre un sustrato, de manera que la composición comprende como iniciador una sustancia inorgánica activa fotocatalíticamente, bajo la formación de una capa iniciadora. En otra etapa, sobre un patrón de la superficie se aplica una composición precursora, que comprende una composición precursora para una capa metálica. Sobre el sustrato se aplica la composición precursora junto con el patrón de la estructura sobre la capa iniciadora bajo desplazamiento parcial de la composición precursora. A través del desplazamiento parcial se establece contacto entre el patrón de la estructura y la superficie de la capa iniciadora.

En otra etapa se reduce el compuesto precursor bajo la acción de radiación electromagnética sobre el iniciador en el metal. A través del desplazamiento parcial esto se realiza sólo allí donde el patrón de la estructura no ha desplazado la composición de precursor y, por lo tanto, la composición de precursor. En este caso se forma normalmente una capa metálica. A este respecto, por una capa metálica se entiende en sentido de la invención una capa de un metal. Tales capas pueden ser también conductoras cuando tienen un espesor suficiente. Tales capas conductoras son especialmente preferidas. En este caso, por conductoras no se entiende necesariamente la fabricación de estructuras, que representan por sí una banda de conductores. También la fabricación de puntos de material conductor representa una estructura en principio conductora.

A continuación se describen en detalle etapas individuales del procedimiento. Las etapas no tienen que realizarse necesariamente en la secuencia indicada, y el procedimiento a describir puede presentar también otras etapas no mostradas.

El procedimiento descrito tiene la ventaja de que a través del desplazamiento selectivo de la composición precursora se puede conseguir de manera sencilla una estructuración. Tales patrones de la estructura se pueden fabricar de manera sencilla.

El sustrato, que debe recubrirse con el iniciador fotocatalítico, puede ser cualquier material adecuado para esta finalidad. Ejemplos de materiales adecuados son metales o aleaciones de metal, vidrio, cerámica, incluyendo cerámica de óxido, vitrocerámica o plásticos, como papel y otros materiales que contienen celulosa. Evidentemente, también se pueden utilizar sustratos, que presentan una capa superficial de los materiales mencionados anteriormente. En la capa de la superficie se puede tratar, por ejemplo, de una metalización, un esmalte, una capa de vidrio o capa de cerámica o un laqueado.

Ejemplos de metales o de aleaciones de metales como acero, incluyendo acero noble, cromo, cobre, titanio, estaño, cinc, latón y aluminio. Ejemplos de vidrio son vidrio de cal sódica, vidrio de borosilicato, cristal de plomo y cristal de sílice. Por ejemplo, se puede tratar de cristal plano, cristal hueco como cristal para envases o de cristal de aparatos de laboratorio. En la cerámica se trata, por ejemplo, de cerámica a base de óxidos. En la cerámica se trata, por ejemplo, de cerámica a base de los óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{MgO}$  o de los óxidos mixtos correspondientes. Ejemplos del plástico que, como también el metal, puede estar presente como lámina, son polietileno (PET), por ejemplo HDPE o LDPE, polipropileno, poliisobutileno, poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno, polivinilbutiral, politetrafluoretileno, policlorotrifluoretileno, poliácridatos, polimetacrilatos como polimetilmetacrilato (PMMA), poliamida, polietilentereftalato, policarbonato, celulosa regenerada, nitrato de celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa (TAC), acetabutarato de celulosa o hidrocloreuro de caucho. Una superficie laqueada puede estar formada de capas básicas habituales o lacas. En una forma de realización preferida, los sustratos son láminas, en particular láminas de polietileno tereftalato o láminas de poliamida.

La composición iniciadora contiene como iniciador una sustancia inorgánica activa fotocatalíticamente. En este caso, por sustancia activa fotocatalíticamente se entiende un compuesto, que provoca directamente la reducción de un ion metálico en un complejo metálico en el metal y/o indirectamente a través de la activación oxidativa del complejo metálico o de otra sustancia, sin que se destruya en este caso él mismo. A través de los productos que resultan durante la oxidación se produce una destrucción del complejo metálico y la reducción del ion de metal del complejo. En el metal fotocatalítico se puede tratar de  $\text{ZnO}$  o de  $\text{TiO}_2$ , siendo  $\text{TiO}_2$  preferido. De manera especialmente preferida, el  $\text{TiO}_2$  está presente como Anatás.

El  $\text{TiO}_2$  puede estar presente también como  $\text{TiO}_2$  amorfo. Con preferencia, se trata de barras de  $\text{TiO}_2$ . La composición iniciadora comprende nanobarras. En el sentido de la invención, se entiende por ellas, en general, cuerpos alargados, en oposición a nanopartículas esféricas. Un cuerpo en forma de barra de este tipo se puede describir, por ejemplo, con la ayuda de dos parámetros. Por una parte, el diámetro de la barra y, por otra parte, la

longitud de la barra. Las nanobarras se caracterizan por que presentan un diámetro inferior a 100 nm, con preferencia inferior a 50 nm, con preferencia inferior a 40 nm, de manera especialmente preferida inferior a 30 nm. Su longitud es en este caso inferior a 500 nm, con preferencia inferior a 400 nm, de manera especialmente preferida inferior a 200 nm. Las dimensiones se pueden calcular por medio de TEM. Las nanobarras están en TEM la mayoría de las veces en el lado más largo. Los diámetros determinados representan, por lo tanto, una media de los diámetros de nanobarras de diferente orientación. En la composición pueden aparecer también aglomerados de nanobarras. Las indicaciones se refieren siempre a una nanobarrita.

En una forma de realización preferida, las nanobarras presentan una relación de longitud a diámetro entre 1000:1 y 1,5:1, con preferencia entre 500:1 y 2:1, especialmente preferido entre 100:1 y 5:1.

En una forma de realización preferida, las nanobarras presentan una longitud entre 30 y 100 nm, con una relación de longitud a diámetro de entre 10:1 y 3:1.

Debido a su dilatación longitudinal, las nanobarras poseen una actividad fotocatalítica especialmente alta.

Para la fabricación de las nanobarras se contemplan todos los procedimientos conocidos por el técnico. Éstos son, por ejemplo, procedimientos-Sol-Gel hidrolíticos o no hidrolíticos. Para tales procedimientos se conocen condiciones, en las que se obtienen nanobarras.

Las nanobarras se fabrican con preferencia a través de un proceso-Sol-Gel no hidrolítico. A tal fin se hace reaccionar un compuesto de titanio hidrolizable y/o un compuesto de cinc con un alcohol o un ácido carboxílico, con preferencia en atmósfera de gas protector. La reacción se realiza con preferencia a temperaturas entre 10 °C y 100 °C, con preferencia entre 15 °C y 30 °C. En una forma de realización, la reacción se puede realizar a temperatura ambiente.

En la composición de titanio hidrolizable se trata en particular de un compuesto de la fórmula  $TiCl_4$ , en la que los grupos X hidrolizables, que son diferentes entre sí o con preferencia iguales, son hidrógeno, halógeno (F, Cl, Br o I, en particular Cl y Br), alcoxi (con preferencia C1-6-alcoxi, en particular C1-4-alcoxi, como por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi, butoxi, i-butoxi, sec.-butoxi y tert.-butoxi), ariloxi (con preferencia C6-10-arylaxi, como por ejemplo fenoxi), aciloxi (con preferencia C1-6-aciloxi, como por ejemplo acetoxi o propioniloxi) o alquilcarbonilo (con preferencia C2-7-alquilcarbonilo, como por ejemplo acetilo). Un ejemplo de un halogenuro  $TiCl_4$ . Otros restos X hidrolizables son grupos alcoxi, en particular C1-4-alcoxi. Titanatos concretos son  $Ti(OCH_3)_4$ ,  $Ti(C_2H_5)_4$  y  $Ti(n- \text{o } i-OC_3H_7)_4$ . Se prefiere  $TiCl_4$ .

En el caso de un compuesto de cinc se contempla un compuesto de ácido carboxílico del cinc, por ejemplo  $Zn(OAc)_2$ .

En el alcohol o el ácido carboxílico se trata, en general, de alcoholes o ácidos carboxílicos inferiores. Ejemplos de tal compuesto son alcoholes de alquilo, como metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, neopentanol, glicol, 1,3-propandiol o alcoholes bencílicos, como alcohol de bencilo, que pueden estar sustituidos también en el aromato. Ejemplos de ácidos carboxílicos comprenden, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido oxálico. También se pueden emplear mezclas de los disolventes. Se prefiere la utilización de alcohol de bencilo. El compuesto se emplea con preferencia también como disolvente, es decir, en exceso claro.

Para obtener nanobarras cristalinas, puede ser necesario realizar todavía un tratamiento térmico, con preferencia un tratamiento térmico bajo presión autógena. A tal fin, se trata la mezcla de reacción en un recipiente cerrado a una temperatura entre 50 °C y 300 °C, con preferencia entre 50 °C y 100 °C durante 2 horas a 48 horas.

Las nanobarras obtenidas se pueden conseguir a través de centrifugación sencilla y eliminación del disolvente.

Las nanobarras pueden estar también dotadas, por ejemplo para desplazar su absorción a otras zonas espectrales.

A tal fin, durante la fabricación de las nanobarras se puede emplear un compuesto metálico apropiado para la dotación, por ejemplo óxido, un a sal o un compuesto complejo, por ejemplo halogenuros, nitratos, sulfatos, carboxilatos (por ejemplo, acetatos) o acetilacetatos. El compuesto debería ser soluble de manera más conveniente en el disolvente utilizado para la fabricación de las nanobarras. Como metal es adecuado cualquier metal, en particular un metal seleccionado del Grupo 5° a 14° del sistema periódico de los elementos y de los lantanoides o actinoides. Los grupos se indican aquí de acuerdo con el nuevo sistema-TLTPAC, como se reproduce en Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición. El metal puede estar presente en el compuesto en cualquier fase previa de oxidación adecuada.

Ejemplos de metales apropiados para el compuesto metálico son W, Mo, Zn, Cu, Ag, Au, Sn, In, Fe, Co, Ni, Mn, Ru, V, Nb, Ir, Rh, Os, Pd y Pt. Con preferencia, se emplean compuestos metálicos de W(VI), Mo(VI), Zn(II), Cu(II), Au(III), Sn(IV), In(III), Fe(III), Co(II), V(V) y Pt(IV). Se consiguen resultados muy buenos en particular con W(VI),

Mo(VI), Zn(II), Cu(II), Sn(IV), In(III) y Fe(III). Ejemplos concretos para compuestos metálicos son  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , acetato de plata, cloruro de cinc, cloruro de cobre(II), óxido de indio(III) y acetato de estaño(IV).

- 5 La relación de cantidad entre el compuesto metálico y el compuesto de titanio o de cinc depende también del metal empleado y de su fase de oxidación. En general, se emplea, por ejemplo, tales relaciones de cantidad que resulta una relación molar de metal del compuesto metálico y el titanio/cinc del compuesto de titanio o cinc (Me/Ti(Zn)) desde 0,0005:1 hasta 0,2:1, con preferencia desde 0,001:1 hasta 0,1:1 de manera más preferida desde 0,005:1 hasta 0,1:1.
- 10 La dotación de nanopartículas se describe en US 2009/0269510 A1, cuyo contenido forma de esta manera objeto de la descripción. Esencialmente, se añade también allí un compuesto metálico mencionado anteriormente durante la fabricación.
- 15 Las nanobarras obtenidas se pueden modificar también en la superficie, por ejemplo para prestarles una compatibilidad con el material de la matriz utilizado. Además, es posible, por ejemplo a través de la modificación de la superficie con grupos fluorados, un gradiente de concentración de las nanobarras dentro de la capa iniciadora. Las nanobarras se acumulan en la superficie libre de la capa iniciadora después de la aplicación y no dañan el sustrato durante la radiación.
- 20 En la composición iniciadora se trata, en general, de una dispersión de las nanobarras en al menos un disolvente. La porción de las nanobarras es en este caso inferior a 20 % en peso, con preferencia inferior a 10 % en peso, especialmente preferido inferior a 5 % en peso. Una zona más preferida está entre 0,5 % en peso y 3 % en peso. Ejemplos son 1 % en peso, 1,5 % en peso, 2 % en peso y 2,5 % en peso. En este caso, la porción se refiere a la composición iniciadora.
- 25 Como disolventes son adecuados los disolventes conocidos por el técnico para nanopartículas. Se prefieren disolventes, que presentan un punto de ebullición inferior a 150 °C. Ejemplos a este respecto son  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol o butanol. También se pueden emplear mezclas. Ejemplos de tales mezclas son  $\text{H}_2\text{O}$  : alcohol entre 80:20 % en peso y 20:80 % en peso, con preferencia 50:50 % en peso hasta 20:80 % en peso, utilizando como alcohol con preferencia etanol.
- 30 Para la aplicación de la composición se pueden emplear procedimientos habituales, por ejemplo inmersión, rodillos, rascadores, inundación, extensión, inyección, centrifugación o dispersión. La dispersión aplicada se seca, dado el caso, y se trata en caliente, tal vez para el endurecimiento o compactación. El tratamiento térmico utilizado para ello depende, naturalmente, del sustrato. En el caso de sustratos de plástico o de superficies de plástico, que presentan, en general, una capa de bloqueo (ver a continuación) no se pueden utilizar, naturalmente, temperaturas muy altas. Por ejemplo, los sustratos de policarbonatos (PC) son tratados con calor, por ejemplo, aproximadamente a 130°C durante 1 h. En general, el tratamiento térmico se realiza, por ejemplo, a una temperatura desde 100 hasta 200 °C y, si no está presente plástico, hasta 500 °C o más. El tratamiento térmico se realiza, por ejemplo, durante 2 minutos a
- 35 40 2 horas.
- Se pueden obtener capas de diferente espesor. Así, se pueden obtener capas con un espesor entre 5 nm y 200 nm. Con preferencia, las capas están entre 10 nm y 1 mm, con preferencia desde 50 nm hasta 700 nm. Pero el espesor de capa también puede estar entre 20  $\mu\text{m}$  y 70  $\mu\text{m}$ .
- 45 En una etapa siguiente, se aplica una composición de precursor que comprende al menos una composición de precursor para una capa metálica sobre el sustrato. Para la aplicación de la composición de precursor se pueden emplear procedimientos habituales, por ejemplo inmersión, rodillos, rascadores, inundación, extensión, inyección, centrifugación o dispersión. Normalmente la composición de precursor es una solución o suspensión de la al menos una composición de precursor. Este solución puede contener una mezcla de varias composiciones precursoras, También pueden estar contenidas otras sustancias auxiliares, como agentes reductores o adyuvantes de reticulación en la solución.
- 50 En la composición de precursor se trata con preferencia de un complejo metálico. Éste comprende al menos un ion metálico o un átomo metálico y al menos un tipo de ligandos. En el metal se trata, por ejemplo de cobre, plata, oro, níquel, cinc, aluminio, titanio, cromo manganeso, volframio, platino o paladio. En una forma de realización preferida, el compuesto de precursor es un complejo de plata, oro o cobre, de manera especialmente preferida un complejo de plata. La composición de precursor puede comprender también varios tipos de metales o mezclas de completos metálicos.
- 55 60 Como ligando se emplean, en general, se emplean ligandos de quelato. Éstos están en condiciones de formar complejos especialmente estables. En este caso se trata de compuestos, que presentan varios grupos hidroxilo y/o grupos amino. Se prefieren compuestos con un peso molecular inferior a 200 g/mol, de manera especialmente preferida compuestos con al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino. Ejemplos de compuestos posibles son 3-amino-1,2-propandiol, 2-amino-1-butanol, tris(hidroxietyl)-aminometano (TRIS),  $\text{NH}_3$ , nicotinamida o
- 65

ácido 6-aminohexánico. También se pueden emplear mezclas de estos ligandos. En el caso del complejo de plata preferido se prefiere TRIS como ligando.

5 La composición de precursor es con preferencia una solución del compuesto precursor. Como disolventes se contemplan todos los disolventes adecuados. Éstos son, por ejemplo, agua, alcoholes, como metanol, etanol, n-propanol o i-propanol. También se pueden emplear mezclas de los disolventes, con preferencia mezclas de agua y etanol. Como relación de mezcla es adecuada una relación 50:50 % en peso hasta 20:80 % en peso de H<sub>2</sub>O : alcohol, con preferencia etanol.

10 La composición de precursor puede contener adicionalmente todavía otros adyuvantes, como tensidos o agentes reductores de apoyo.

15 La composición de precursor se puede aplicar de manera discrecional sobre el sustrato. En este caso, la composición de precursor se aplica de manera que a través de la actividad fotocatalítica de la capa iniciadora se puede activar directa o indirectamente la reducción del ion metálico en el metal. Normalmente esto se realiza aplicando la composición de precursor directamente sobre la capa iniciadora.

20 Para la aplicación de la composición de precursor se pueden utilizar procedimientos habituales, por ejemplo inmersión, pulverización, rodillos, rascadores, inundación, extensión, inyección, centrifugación o dispersión.

25 Por ejemplo, la aplicación de la composición de precursor se puede realizar sobre un bastidor, que se coloca sobre el sustrato y se aplica la composición de precursor en el espacio formado entonces a través del bastidor. El bastidor puede presentar formas discrecionales. Normalmente es un bastidor rectangular. El bastidor rodea entonces, por ejemplo, una superficie sobre el sustrato de entre 1 cm<sup>2</sup> hasta 625 cm<sup>2</sup> con una longitud lateral entre 1 cm y 25 cm. La altura del bastidor sobre el sustrato determina en este caso el espesor de la composición de precursor aplicada. El bastidor puede tener en este caso entre 25 µm y 5 µm, con preferencia entre 30 µm y 2 µm.

30 En otra etapa, a partir de la capa iniciadora se aplica un patrón de la estructura bajo desplazamiento parcial de la composición de precursor. En el patrón de la estructura se trata de un patrón de forma discrecional, que a través de la entrada en contacto con la superficie de la capa iniciadora en estos lugares desplaza la composición de precursor. En este caso, la composición de precursor sobre la superficie de la capa iniciadora debe ser tan viscosa o líquida que se pueda realizar un desplazamiento.

35 El patrón de la estructura puede ser, por ejemplo, una estampa o un tamiz. El patrón de la estructura puede estar formado de materiales discrecionales. En este caso, hay que observar que una radiación de la capa iniciadora y, por lo tanto, también la reducción de la composición de precursor deben ser posibles también todavía después de la aplicación del patrón de la estructura sobre el sustrato. En el caso de que el patrón de la estructura no sea permeable para la radiación utilizada, puede ser necesario realizar la radiación a través del sustrato. Con preferencia, el patrón de la estructura es permeable para la radiación utilizada, al menos en las cavidades, en las que se imprime la composición de precursor durante la aplicación.

40 Materiales posibles para el patrón de la estructura son conocidos por el técnico a partir del campo de la estampa de microestructura. Se pueden obtener, por ejemplo, también con medios litográficos. Ejemplos son metales, como níquel, semimetales como silicio o fotolacas. También se pueden utilizar siliconas como PDMS (polidimetilsiloxano).

45 Con ventaja, el patrón de la estructura es de un metal, que es permeable para la radiación electromagnética utilizada, con preferencia PDMS.

Puede ser necesario tratar la superficie del patrón de la estructura, por ejemplo a través de tratamiento con silanos fluorados.

50 Puede ser necesario adaptar la configuración del patrón de la estructura al espesor de la capa de la composición de precursor, por ejemplo para preparar espacio suficiente para la composición de precursor desplazada así como el aire introducido. Esto puede estar influenciado también por el espesor del patrón de la estructura, o bien por la profundidad de las cavidades presentes sobre su superficie.

55 El patrón de la estructura con respecto a la superficie contactada por él representa un negativo de la estructura metálica deseada.

También es posible que la composición de precursor sea aplicada primero sobre el patrón de la estructura y ambos se aplican juntos sobre la capa iniciadora.

60 En una etapa siguiente, se reduce el ion metálico del compuesto de precursor a través de la actuación de radiación electromagnética sobre el iniciador en metal. En este caso, se forma una capa metálica. En la radiación electromagnética se trata de radiación de la longitud de onda para la excitación del iniciador. En este caso, la radiación se puede realizar la radiación a través de la utilización de una fuente de radiación superficial, como una lámpara, o a través de láser. Con preferencia se utiliza una longitud de ondas en la zona visible o ultravioleta del

espectro electromagnético, con preferencia radiación con una longitud de onda de < 500 nm, por ejemplo entre 200 nm y 450 nm o entre 210 nm y 410 nm. Se prefiere radiación con una longitud de onda de < 400 nm.

5 Como fuente de luz se puede utilizar cualquier fuente de luz adecuada. Ejemplos de una fuente de luz son lámparas de vapor de mercurio o lámparas de Xenón.

10 La fuente de luz está dispuesta a distancia apropiada del sustrato a iluminar. La distancia puede estar en este caso, por ejemplo, entre 2,5 cm y 50 cm. La intensidad de la radiación puede estar en este caso en una zona espectral de 250 nm hasta 410 nm entre 30 mW/cm<sup>2</sup> y 70 mW/cm<sup>2</sup>.

15 La radiación debería realizarse a ser posible perpendicular a la superficie a iluminar.

La radiación se realiza en el tiempo suficiente para la formación de la capa metálica. La duración depende en este caso del recubrimiento, del tipo del iniciador, del tipo de lámpara, de la zona de longitudes de onda utilizada y de la intensidad de la radiación. En el caso de que deban generarse estructuras conductoras, puede ser necesaria una radiación más larga. Con preferencia, una duración de la radiación está entre 5 segundos y 10 minutos, con preferencia entre 20 segundos y 4 minutos.

20 En el caso de que se utilice un láser para la radiación, se puede emplear, por ejemplo, un láser de iones de argón (351 nm) con 10 mW, cuyo rayo láser se enfoca y se colima y se conduce con una velocidad de 2 mm/s sobre el sustrato a irradiar.

25 La radiación se puede realizar, a ser posible, desde el lado del patrón de la estructura o a través del sustrato. Se prefiere la radiación a través del patrón de la estructura.

Después de la radiación se retira el patrón de la estructura.

30 En otra forma de realización de la invención, se trata el sustrato después de la radiación y la reducción del compuesto precursor. Así, por ejemplo, se puede retirar la composición de precursor excesiva no reducida a través de aclarado de la superficie, por ejemplo con agua desionizada o con otra sustancia adecuada. El sustrato recubierto se puede secar a continuación, por ejemplo a través de calentamiento en un horno, aire comprimido y/o a través de secado a temperatura ambiente.

35 También se pueden aplicar todavía otras capas, por ejemplo para la protección de la superficie recubierta contra oxidación y agua o contra radiación-UV.

40 En una forma de realización de la invención, durante la aplicación de la composición de precursor y/o durante la reducción se realiza adicionalmente una estructuración. Por ella se entiende en el sentido de la invención una preparación de la generación limitada en el espacio de la estructura metálica. Esto es posible de diferentes maneras. Por una parte, se puede recubrir el sustrato solamente en zonas determinadas con la composición iniciadora. Por lo demás, se puede limitar también, naturalmente, la actuación de la radiación electromagnética a zonas determinadas. Estos procedimientos se pueden aplicar naturalmente también en combinación, Así, por ejemplo, es posible aplicar superficialmente la composición de precursor y entonces iluminarla a través de una máscara. Naturalmente, también es posible aplicar la composición de precursor de forma selectiva y a continuación iluminarla en la superficie.

45 Para la calidad de las estructuras obtenidas, además de la actividad fotocatalítica del iniciador, también es importante la calidad, por ejemplo la capacidad de humidificación o la rugosidad de la capa iniciadora con respecto a la composición de precursor. Precisamente las composiciones iniciadoras según la invención se caracterizan por que es ellas es posible una aplicación selectiva de la composición de precursor y/o una reducción muy selectiva de la composición de precursor.

50 En una forma de realización preferida de la invención, la estructuración comprende estructuras con una dilatación lateral mínima inferior a 500 µm. Esto significa que las estructuras fabricadas sobre el sustrato presentan una anchura mínima de 500 µm, se refiere una dilatación inferior a 100 µm, 50 µm, 20 µm, especialmente preferido 10 µm Incluso son posibles estructuras inferiores a 5 µm o 1 µm.

55 Para la resolución selectiva de las estructuras metálicas, es decir, la configuración de la capa de metal, es importante la estructura de la capa fotocatalítica formada. Además de la utilización de las nanobarras es posible conseguir la resolución selectiva a través de un tratamiento previo del sustrato. Tal tratamiento previo puede significar también la aplicación de otra capa.

60 En un desarrollo preferido de la invención, el tratamiento previo comprende un tratamiento de plasma, tratamiento de corona, tratamiento de llama y/o la aplicación y endurecimiento de un recubrimiento orgánico-inorgánico. Se contempla un tratamiento de plasma, tratamiento de corona y/o tratamiento de llama en particular en sustratos de láminas, especialmente en láminas de plástico. En este caso, se ha encontrado que tal tratamiento mejora la calidad de la capa fotocatalítica obtenida.

5 Vías posibles para la obtención de plasma en condiciones de vacío se han descrito con frecuencia en la literatura. La energía eléctrica se puede conectar a través de medios inductivos o capacitivos. Puede ser corriente continua o corriente alterna; la frecuencia de la corriente alterna puede ser desde algunos kHz hasta la zona de MHz. También es posible una alimentación de energía en la zona de microondas (GHz).

Como gases de plasma primarios se pueden emplear He, argón, xenón, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, vapor y aire, y también mezclas de estos compuestos. Se prefiere un plasma de oxígeno.

10 Normalmente se acidulan previamente los sustratos. Esto se puede realizar a través de simple lavado con un disolvente. Los sustratos son secado, dado el caso, a continuación y entonces son tratados durante 5 minutos con plasma. La duración del tratamiento puede depender de la sensibilidad del sustrato. Normalmente, está entre 1 y 4 minutos.

15 Otra posibilidad para mejorar la calidad de la capa fotocatalítica es el tratamiento previo con llama de la superficie. Tal tratamiento es conocido por el técnico. Los parámetros a seleccionar son predeterminados por el sustrato determinado a tratar. Por ejemplo, se adaptan las temperaturas de la llama, la intensidad de la llama, los tiempos de residencia, la distancia entre sustrato y horno, la presencia del gas combustible, la presión del aire, la humedad, al sustrato en cuestión. Como gases de llama se pueden utilizar, por ejemplo, metano, propano, butano o una mezcla  
20 de 70 % de butano y 30 % de propano. También este tratamiento tiene lugar con preferencia en láminas, especialmente preferido en láminas de plástico.

En otra forma de realización de la invención, la composición iniciadora contiene un compuesto con al menos 2 grupos polares. Con preferencia, éstos son compuestos orgánicos. Por grupos polares se entienden grupos, que  
25 contienen O, N o S. Se prefieren compuestos, que contiene al menos 2 grupos OH, NH<sub>2</sub>, NH o SH. Tales compuestos pueden conducir a una mejora de la capa iniciadora obtenida. Ejemplos de tales compuestos son oligómeros de compuestos, como 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,2-etilendiamina, 1,3-propandiamina, 1,4-butandiamina, que están enlazados, respectivamente, a través de un oxígeno, nitrógeno o átomo de azufre. En este caso, los oligómeros están constituidos por 2 a 4 de los compuestos mencionados anteriormente. Ejemplos son  
30 monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol.

El compuesto se emplea con preferencia en porciones inferiores a 10 % en peso con respecto a la masa de la suspensión en nanobarras, con preferencia inferior a 5 % en peso, especialmente preferido entre 1 y 4 % en peso.

35 En una forma de realización preferida, la composición iniciadora comprende un material inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente formador de matriz. En este caso, se puede tratar en particular de soles inorgánicos o de materiales híbridos inorgánicos modificados orgánicamente o de nanocompuestos. Ejemplos de ello son óxidos dado el caso modificados orgánicamente, hidrolizados y (poli)condensados de al menos un elemento M formador de vidrio o de cerámica, en particular un elemento M de los grupos 3 a 5 y/o 12 a 15 del sistema periódico de los elementos,  
40 con preferencia de Si, Al, B, Ge, Pb, Sn, Ti, Zr, V y Zn, en particular los de Si y Al, más preferido Si o mezclas de ellos. También pueden estar presentes proporcionalmente elementos de los grupos 1 y 2 del sistema periódico (por ejemplo, Na, K, Ca y Mg) y de los grupos 5 a 10 del sistema periódico (por ejemplo, Mn, Cr, Fe y Ni) o lantanoides en el óxido, hidrosilato o (poli)condensado. Un material híbrido inorgánico modificado con preferencia orgánicamente son poliorganosiloxanos. De manera especialmente preferida se emplean a tal fin hidroxilatos de elementos  
45 formadores de vidrio o cerámica, en particular de silicio.

El material inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente formador de matriz se añade con preferencia en tal cantidad que la relación entre la sustancia activa fotocatalíticamente y el material formador de la matriz con respecto al % en peso de toda la composición está entre 300:1 y 1:300, con preferencia entre aproximadamente 30:1 y 1:30,  
50 especialmente preferido entre 1:20 y 1:2.

En el caso de nanopartículas de titanio fabricadas liotérmicamente se añade el material inorgánico modificado orgánicamente formador de la matriz con preferencia en una cantidad tal que la relación molar del titanio del compuesto de titanio con respecto al elemento M formador de vidrio o cerámica es 100:0,01 a 0,01:100, con  
55 preferencia 300:1 a 1:300. Se obtienen resultados muy buenos con una relación molar Ti/M de aproximadamente 10:3 a 1:30.

A través de esta adición se consigue una mejora de la adhesión. Si se utiliza un material inorgánico modificado orgánicamente formador de la matriz, todos o sólo una parte de los elementos M obtenidos formadores de vidrio o cerámica pueden presentar uno o varios grupos orgánicos como grupos no hidrolizables.  
60

Los materiales inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente formador de la matriz se pueden fabricar según procedimientos conocidos, por ejemplo a través de pirolisis de llama, procedimientos de llama, procedimientos de condensación de fases de gas, técnicas de coloides, procedimientos de precipitación, procedimientos Sol-Gel, procesos controlados de nucleación y crecimiento, procedimientos MOCVD y procedimientos de (micro)emulsión.  
65



Con preferencia, los soles inorgánicos y en particular los materiales híbridos modificados orgánicamente se obtienen según el procedimiento Sol-Gel. En el procedimiento Sol-Gel, que se puede utilizar también para la fabricación especial de partículas, se hidrolizan compuestos hidrolizables habitualmente con agua, dado el caso bajo catálisis ácida o básica y dado el caso se condensan al menos parcialmente. Las reacciones de hidrólisis y/o de condensación conducen a la formación de compuestos o condensados con grupos hidroxilo, grupos oxo y/o puentes oxo, que sirven como fases previas. Se pueden utilizar cantidades estequiométricas de agua, pero también cantidades menores o mayores. El sol que se forma se puede ajustar a través de parámetros apropiados, por ejemplo grado de condensación, disolvente o valor-pH, a la viscosidad deseada para la composición de recubrimiento. Otros detalles del procedimiento-Sol-Gel se describen, por ejemplo, en C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990).

De acuerdo con el procedimiento Sol-Gel se obtienen los óxidos, hidrolisatos o (poli)condensados a través de hidrólisis y/o condensación de compuestos hidrolizables de los elementos formadores de vidrio o cerámica mencionados anteriormente, que llevan, dado el caso, para la producción del material híbrido inorgánico modificado orgánicamente adicionalmente sustituyentes orgánicos no hidrolizables.

Se forman soles inorgánicos en este caso según el procedimiento Sol-Gel en particular a partir de compuestos hidrolizables de la fórmula general  $MX_n$ , en la que M es el elemento formador de vidrio o cerámica definido anteriormente, X es como se define en la fórmula (I) siguiente, pudiendo estar sustituidos dos grupos X por un grupo oxo, y n corresponde a la valencia del elemento y es la mayoría de las veces 3 ó 4. Con preferencia, se trata de compuestos de Si hidrolizables, en particular de la fórmula (I) siguiente.

Ejemplos de compuestos hidrolizables de elementos M utilizables, que son diferentes de Si son  $Al(OCH_3)_3$ ,  $Al(OC_2H_5)_3$ ,  $Al(O-n-C_3H_7)_3$ ,  $Al(O-i-C_3H_7)_3$ ,  $Al(O-n-C_4H_9)_3$ ,  $Al(O-sec.-C_4H_9)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlCl(OH)_2$ ,  $Al(OC_2H_4OC_4H_9)_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ ,  $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Ti(OC_4H_9)_4$ ,  $Ti(2-ethylhexoxi)_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(O-n-C_3H_7)_4$ ,  $Zr(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $Zr(2-ethylhexoxi)_4$ , así como compuestos-Zr, que presentan restos complejantes, como por ejemplo restos de  $\beta$ -dicetona y restos de (met)acrilato, metilato de sodio, acetato potásico, ácido bórico,  $BCl_3$ ,  $B(OCH_3)_3$ ,  $B(OC_2H_5)_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $Sn(OCH_3)_4$ ,  $Sn(OC_2H_5)_4$ ,  $VOCl_3$  y  $VO(OCH_3)_3$ .

Las explicaciones siguientes con preferencia sobre silicio se aplican también según el sentido para los otros componentes. De manera especialmente preferida, se obtiene el Sol o el material híbrido inorgánico modificado orgánicamente a partir de uno o más silanos hidrolizables y condensables, presentando, dado el caso, al menos un silano un resto orgánico hidrolizable. De manera especialmente preferida, se utilizan uno o varios silanos con las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II)



en la que los restos X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo.



en la que R es igual o diferente y representa un resto no hidrolizable, que presenta, dado el caso, un grupo funcional, X tiene el significado anterior y a tiene el valor 1, 2 ó 3, con preferencia 1 ó 2.

En las fórmulas anteriores, los grupos X hidrolizables son, por ejemplo hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), álcoxi (con preferencia  $C_{1-6}$ -álcoxi, como por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (con preferencia  $C_{1-10}$ -ariloxi, como por ejemplo fenoxi), aciloxi (con preferencia  $C_{1-6}$ -aciloxi, como por ejemplo acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (con preferencia  $C_{2-7}$ -alquilcarbonilo, como por ejemplo acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino con preferencia con 1 a 12, en particular 1 a 6 átomos de carbono en el o bien los grupos alquilo.

El resto R no hidrolizable es por ejemplo alquilo (con preferencia  $C_{1-6}$ -alquilo, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo y t-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo), alquenilo (con preferencia  $C_{2-6}$ -alquenilo, como por ejemplo Vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y butenilo), alquinilo (con preferencia  $C_{2-6}$ -alquinilo, como por ejemplo acetilenilo y propargilo) y arilo (con preferencia  $C_{6-10}$ -arilo, como por ejemplo fenilo y naftilo).

Los restos R y X mencionados pueden presentar, dado el caso, uno o varios sustituyentes habituales, como por ejemplo halógeno, grupos éter, de ácido fosfórico, de ácido sulfónico, ciano, amid-mercaptop, tioéter o álcoxi, como grupos funcionales.

El resto R puede contener un grupo funcional, a través del cual es posible la reticulación. Ejemplos concretos de los grupos funcionales del resto R son grupos epoxi, hidroxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino, carboxilo, alilo, vinilo, acrílico, acriloxi, metacrilo, metacriloxi, ciano, aldehído y alquilcarbonilo. Estos grupos pueden estar ligados con preferencia a través de grupos puentes de alquilenilo, alquenilenilo o arilenilo, que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o de azufre o grupos-NH-, al átomo se silicio. Los grupos puentes mencionados se derivan, por ejemplo, de los restos alquilo, alquenilo o arilo mencionados anteriormente. Los grupos puentes de los restos R contienen con preferencia de 1 a 18, en particular de 1 a 8 átomos de carbono.

Silanos hidrolizables especialmente preferidos de la fórmula general (I) son tetraalcoxisilanos, como tetrametoxisilano y en particular tetraetoxisilano (TEOS). Los soles inorgánicos obtenidos a través de catálisis ácida, por ejemplo hidrolisatos-TEOS, son especialmente preferidos. Órganosilanos especialmente preferidos de la fórmula general (II) son epoxisilanos como 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), metacriloxipropiltrimetoxisilano y acriloxipropiltrimetoxisilano, pudiendo emplearse con ventaja GPTS-hidrolisatos.

Si se produce un material híbrido inorgánico modificado orgánicamente, se pueden emplear exclusivamente silanos de la fórmula (II) o una mezcla de silanos de las fórmulas (I) y (II). En los soles inorgánicos a base de silicio se emplean exclusivamente silanos de la fórmula (I), añadiendo dado el caso proporcionalmente compuestos hidrolizables de la fórmula  $MX_n$  anterior.

Especialmente preferidos son materiales híbridos inorgánicos modificados orgánicamente, que se producen a partir de soles a base de titanio. También se pueden emplear todavía silanos de la fórmula (I) y/o (II).

Si el sol inorgánico está constituido de partículas de óxido discretas dispersas en el disolvente, pueden mejorar la dureza de la capa. En estas partículas se trata, en particular, de partículas inorgánicas nanoescalares. El tamaño de las partículas (volumen calculado por rayos-X) está, por ejemplo, en el intervalo inferior a 200 nm, en particular inferior a 100 nm, con preferencia inferior a 50 nm, por ejemplo de 1 a 20 nm.

Según la invención, se pueden emplear, por ejemplo, soles inorgánicos de  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SnO_2$  y  $Al_2O_3$  (en todas las modificaciones, en particular como Böhmit  $AlO(OH)$ ), con preferencia soles de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $GeO_2$  así como mezclas de los mismos como partículas nanoescalares. Tales soles se pueden adquirir, en parte, también en el comercio, por ejemplo soles de sílice, como Levasile © der Bayer AG.

Como material inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente formador de matriz se puede emplear también una combinación de tales partículas nanoescalares con soles inorgánicos presentes como hidrolisatos o (poli)condensados o materiales híbridos modificados orgánicamente, lo que se designa aquí con nanocompuestos.

Dado el caso, también pueden estar contenidos monómeros orgánicos, oligómeros o polímeros de todo tipo como materiales orgánicos formadores de matriz, que sirven como flexibilizadores, pudiendo tratarse de aglutinantes orgánicos habituales. Éstos se pueden utilizar para mejorar la capacidad de recubrimiento.

En general se desprenden fotocatalíticamente después de la terminación de la capa. Los oligómeros y polímeros pueden presentar grupos funcionales, sobre los que es posible la reticulación. Esta posibilidad de reticulación es posible también, dado el caso, en los materiales inorgánicos modificados orgánicamente formadores de matriz explicados anteriormente. También son posibles mezclas de materiales inorgánicos, inorgánicos modificados orgánicamente y/u orgánicos formadores de matriz.

Ejemplos de materiales orgánicos formadores de matriz utilizables son polímeros y/u oligómeros, que presentan grupos polares como hidroxilo, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, carboxilo o caboxilato. Ejemplos típicos son polivinilalcohol, polivinilpirrolidona, poliacrilamida, polivinilpiridina, polialilamina, ácido poliacrílico, polivinilacetato, ácido polimetilmetacrílico, almidón, foma arábiga, otros alcoholes polímeros como por ejemplo copolímeros de polietileno-alcohol de polivinilo, polietilenglicol, polipropilenglicol y poli(4-vinilfenol) o bien monómeros u oligómeros derivados de ellos.

Como ya se ha mencionado, en sustratos, que están constituidos de un material sensible o presentan una capa superficial (por ejemplo, un laqueado o un esmalte) de un material sensible de este tipo, no es posible o sólo mal una aplicación directa. Se puede disponer una capa de bloqueo entre el sustrato (dado el caso con recubrimiento superficial) y la capa fotocatalítica. A tal fin se puede emplear una capa inorgánica de un material inorgánico formador de matriz. Para ello se pueden emplear los soles inorgánicos descritos anteriormente.

También es posible producir una capa fotocatalítica con capa de bloqueo "integrada", configurando un gradiente de concentración de nanobarras activas fotocatalíticamente en la capa fotocatalítica. Esto se puede realizar a través de una modificación de la superficie de la sustancia activa fotocatalíticamente con grupos hidrófobos, en particular grupos orgánicos fluorados o grupos alquilo orgánicos. El técnico conoce procedimientos para la modificación de la superficie.

El material formador de matriz puede contener también adicionalmente dióxido de titanio, por ejemplo como  $TiO_2$  amorfo, nanopartículas de  $TiO_2$ , o nanobarras de  $TiO_2$ . Estos componentes pueden estar presentes con una porción entre 10 % en peso y 80 % en peso con respecto a la composición del material formador de matriz en la producción de la composición iniciadora, con preferencia entre 25 % en peso y 65 % en peso.

Los compuestos mencionados anteriormente como componentes formadores de matriz se pueden utilizar también para el tratamiento previo del sustrato en la aplicación y endurecimiento del recubrimiento orgánico-inorgánico. En

este caso se pueden emplear tanto soles como también se puede aplicar una solución del compuesto metálico hidrolizable.

5 Con preferencia se aplica una solución de un silano de la fórmula II. Especialmente preferidos son silanos de la fórmula II, en la que T contiene un grupo funcional, a través del cual es posible una reticulación. Ejemplos concretos de los grupos funcionales del resto R son grupos épxi, hidroxí, amino, monoalquilamino, dialquilamino, carboxi, alilo, vinilo, acrílo, acríloxi, metacrilo, metacríloxi, ciano, aldehído y alquilcarbonilo. Estos grupos están ligados con preferencia a través de grupos puentes alqueno, alquenoileno o arileno, que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o de azufre o grupos-NH-, en el átomo de silicio. Los grupos puentes mencionados se derivan, por ejemplo de los restos alquilo, alquenoileno o arilo mencionados anteriormente. Los grupos puentes de los restos R contienen con preferencia de 1 a 18, en particular de 1 a 8 átomos de carbono.

10 Son especialmente preferidos como órganosilanos epoxisilanos como 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), metacríloxiopropiltrimetoxisilano (MPTS) y acríloxiopropiltrimetoxisilano.

15 La capa se seca después de la aplicación y se reticula según su grupo funcional. Esto puede requerir la adición de iniciadores de la reticulación.

20 De acuerdo con el procedimiento se pueden aplicar también todavía otras capas, por ejemplo para proteger la superficie recubierta del sustrato contra radiación-UV.

25 Una ventaja especial del procedimiento de acuerdo con la invención reside en que las composiciones empleadas se pueden aplicar fácilmente sobre los sustratos. En este caso, la capa iniciadora con la sustancia activa fotocatalíticamente posibilita la producción de estructuras especialmente finas sólo en pocas etapas. Con esta finalidad se emplean todos los procedimientos de impresión conocidos, como la impresión con chorro de tinta, el huecogrado, impresión con tamiz, impresión Offset impresión en relieve o flexografía. A menudo se emplean para la impresión de las funcionalidades eléctricas también impresiones combinadas de los procedimientos de impresión mencionados anteriormente. Puede ser necesario adaptar las placas, rodillos o estampas de impresión empleadas a las propiedades de las composiciones, por ejemplo a través de la adaptación de su energía superficial.

30 En las estructuras aplicadas a través de estructuración no existe propiamente ninguna limitación. Se pueden aplicar estructuras conectadas, como bandas de conductores. Además, es posible aplicar también estructuras de puntos. En virtud de la buena resolución es posible con el procedimiento aplicar puntos conductores no visibles a simple vista sobre una lámina. Esto tiene mucha importancia en la fabricación de superficies para pantallas táctiles.

35 La estructuración a través de la aplicación del patrón de la estructura se puede integrar incluso en procedimientos de impresión habituales, de modo que el patrón de la estructura sustituye al patrón de impresión.

40 La invención se refiere, además, a un sustrato recubierto obtenido según el procedimiento de la invención. Tal sustrato se caracteriza por una capa iniciadora que comprende nanobarras activas fotocatalíticamente. Esta capa presenta un espesor entre 50  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ . Con preferencia, los espesores de capa están entre 100 nm y 1 mm, con preferencia 50 nm a 700 nm. Pero el espesor de capa puede estar también entre 20 y 80  $\mu\text{m}$ . La capa puede comprender también un material de la matriz, como ya se ha descrito para el procedimiento. Con preferencia, es un material de matriz inorgánico modificado orgánicamente.

45 De esta capa se aplica una capa metálica, al menos en una zona de la superficie de la capa iniciadora. Esta capa tiene sólo hasta 200 nm de espesor. Con preferencia, los espesores de capa están entre 20 y 100 nm, con preferencia de 50 a 100 nm. Como metal se emplean en este caso en particular cobre, plata, oro, níquel, cinc, aluminio, titanio, cromo, manganeso, volframio, platino o paladio, con preferencia plata u oro.

50 Según la invención, la capa metálica presenta sobre la capa iniciadora una estructuración con elementos de estructura con una dilatación inferior a 50  $\mu\text{m}$ , con preferencia inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

55 En un desarrollo ventajoso de la invención, el sustrato recubierto presenta estructuras metálicas, que son al menos parcialmente transparente. Esto se puede conseguir a través de la aplicación de estructuras con una resolución inferior a 20  $\mu\text{m}$  sobre un sustrato transparente, con preferencia inferior a 10  $\mu\text{m}$ . También pueden ser estructuras con una resolución inferior a 5  $\mu\text{m}$  o incluso 1  $\mu\text{m}$ . En este caso resolución significa que la estructura presenta estructuras con una dilatación mínima por debajo de la resolución mencionada. Se puede tratar en este caso de zonas metalizadas o no metalizadas.

60 Los sustratos recubiertos, que se obtienen con el procedimiento según la invención, se pueden emplear para muchas aplicaciones. Por una parte, el procedimiento es adecuado para la aplicación de capas metálicas reflectantes sobre superficies. Éstas se pueden utilizar, por ejemplo, como capas reflectantes en aplicaciones holográficas

65

- Una ventaja especial de la invención reside en la producción de estructuras conductoras. Éstas son adecuadas como bandas de conductores en aplicaciones electrónicas, en pantallas táctiles, colectores solares, pantallas, como antena-RFID o en transistores. Son adecuadas, por lo tanto, como sustitución de productos, que se fabrican hasta ahora a base de ITO (óxido de indio y estaño), como por ejemplo en recubrimientos-TCO (TCO: transparent conductive oxide - óxido conductor transparente).
- 5
- Pero las estructuras se pueden emplear también en la zona de transistores.
- Otros detalles y características se deducen a partir de la descripción siguiente de ejemplos de realización preferidos en combinación con las reivindicaciones dependientes. En este caso, las características respectivas se pueden realizar por sí solas o combinadas entre sí. Las posibilidades de solucionar el cometido no están limitadas a los ejemplos de realización. Comprenden, por ejemplo siempre todos los valores intermedios - no mencionados - y todos los intervalos parciales concebibles.
- 10
- La figura 1 muestra una toma-TEM de nanobarras de  $\text{TiO}_2$ .
- La figura 2 muestra una imagen de difracción electrónica de las nanobarras.
- La figura 3A muestra una representación esquemática de una forma de realización del procedimiento según la invención (30: patrón de estructura; 32: composición de precursor; 34: capa iniciadora; 36: sustrato; 38 luz-UV).
- 20
- La figura 3B muestra una reproducción del patrón estampado utilizado de PDMS fabricado en el proceso de formación de un maestro de níquel obtenido en el mercado.
- La figura 3C muestra una toma foto microscópica de una estructura superficial de la estampa-PDMS representada en la figura 3B.
- 25
- La figura 4 muestra una toma foto microscópica de una estructura metálica fabricada (toma por reflexión). Las regiones claras representan separaciones de plata.
- 30
- La figura 5 muestra una toma foto microscópica de una estructura metálica fabricada (toma al trasluz). Las regiones oscuras representan las separaciones de plata.
- La figura 6 muestra una foto de una estructura de ensayo para la demostración de un patrón de interferencia durante la penetración de la radiación de una estructura metálica fabricada con un láser.
- 35
- La figura 7 muestra una toma foto microscópica (toma al trasluz) de la separación metálica lineal fabricada utilizando nanobarras de  $\text{TiO}_2$ . Las zonas oscuras muestran separaciones de plata. La escala corresponde a  $10\ \mu\text{m}$ .
- 40
- La figura 8 muestra una toma foto microscópica (toma al trasluz) de la separación metálica estructurada fabricada utilizando nanobarras de  $\text{TiO}_2$ . Las zonas oscuras muestran separaciones de plata. La escala corresponde a  $10\ \mu\text{m}$ .
- La figura 1 muestra una toma-TEM (microscopio electrónico de transmisión) de nanobarras según la invención de  $\text{TiO}_2$ . Su dilatación longitudinal se reconoce claramente.
- 45
- La figura 2 muestra un difractograma de nanobarras de  $\text{TiO}_2$ . Los reflejos documentan la estructura cristalina de las nanobarras.
- La figura 3A muestra una representación esquemática de una forma de realización del procedimiento según la invención. Un sustrato (36) se recubre con una capa iniciadora activa fotocatalíticamente. De esta manera se aplica una capa de la composición de precursor (32). Sobre un sustrato recubierto de esta manera se aplica un patrón de estructura 30, de manera que el patrón de estructura (30) se pone al menos parcialmente en contacto con la capa iniciadora (34). De esta manera se produce un desplazamiento de la composición de precursor en estos lugares. La composición de precursor (32) se desplaza en las cavidades del patrón de estructura (30), que no están en contacto con la capa iniciadora (34). Entonces se ilumina con luz-UV (38) a través del patrón de estructura. En este caso se produce la reducción de la composición de precursor y la separación de una capa metálica en los lugares, en los que no se desplazó la composición de precursor.
- 50
- La figura 3B muestra un patrón de estampa de PDMS utilizado en los ejemplos, fabricado sobre un proceso de formación de un patrón de níquel. La fabricación de tal estampa pertenece a los conocimientos del técnico.
- 55
- La figura 3C muestra una toma foto microscópica de una estructura de superficie de la estampa mostrada en la figura 3B. La estampa presenta elevaciones cilíndricas en un retículo hexagonal regular. Las estructuras metálicas fabricadas con este patrón de estructura muestran, por lo tanto, una disposición regular de zonas redondas circulares no recubiertas.
- 60
- 65

La figura 4 muestra una toma foto microscópica de una estructura metálica fabricada con el procedimiento según la invención. Se puede reconocer claramente la zona delimitada nítida de la separación de las estructuras metálicas. La nitidez de la estructura metálica muestra también que con el procedimiento son posibles todavía estructura claramente más finas que las estructuras mostradas con la estructuración inferior a 10  $\mu\text{m}$

La figura 5 muestra una toma foto microscópica de una estructura metálica fabricada con el procedimiento según la invención. En este caso, se ha utilizado en oposición de la figura 4 un patrón de estructura, que presentaba motas circulares, que se muestran como círculos no metalizados sobre la figura. Con tales patrones de estructura se puede conseguir una alta resolución.

La figura 6 muestra una estructura de ensayo, en la que se muestra la interferencia de una estructura metálica transparente según la invención. En este caso, se ilumina con un láser a través del sustrato estructurado según la invención. A través de la estructura uniforme sobre la superficie se producen fenómenos de interferencia, que son visibles sobre la superficie colocada a una distancia determinada. Los anillos concéntricos se pueden reconocer claramente. En este caso, el punto de luz del láser sobre la superficie es debilitado por un filtro colocado allí para hacer visibles los anillos para la foto. Esta estructura de ensayo muestra, por una parte, la transparencia de los recubrimientos obtenidos y también la alta fidelidad de la imagen en la utilización de patrones de estructuras regulares. Sólo se produce interferencia con una fidelidad muy alta de la imagen.

La figura 7 muestra una toma foto microscópica de una estructura metálica lineal, que ha sido producida utilizando una estampa correspondiente.

La figura 8 muestra una estructura metálica con un patrón circular similar a la figura 5.

Se pueden realizar numerosas modificaciones y desarrollos de los ejemplos de realización descritos

#### Ejemplos

##### (1) Sustratos utilizados

Como sustratos se emplearon diferentes láminas y vidrios. Como láminas se utilizaron láminas de polietileno tereftalato o láminas de poliimida, sustratos de policarbonato y de PMMA y como vidrio se utilizó vidrio sódico cálcico o vidrio de borosilicato. El tamaño de los sustratos varió entre 5 cm x 5 cm y 20 cm x 10 cm. El espesor de los sustratos varió entre 0,075 mm y 5 mm.

##### (2) Fabricación de las nanobarras

La especificación se toma de: Jia, Huimin et al., Materials Research Bulletin, 2009, 44, 1312-1316, "Nonaqueous sol-gel synthesis and growth mechanism of single crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods with high photocatalytic activity".

Se colocaron 240 mL de alcohol bencílico en un matraz de 500 ml con agitador de barra. A continuación se introdujo "todo" (alcohol bencílico, jeringa, tetracloruro de titanio) en una bolsa plástica bajo argón, se abrió el matraz de alcohol bencílico y se aclaró con agitación fuerte la bolsa 2 veces con argón (= se llenó con argón y se vació parcialmente y se llenó de nuevo). Por medio de la jeringa de 20 ml y cánula larga se tomaron 12 ml de TiCl<sub>4</sub>, se retiró la cánula de la jeringa y se añadió por goteo al alcohol bencílico con fuerte agitación.

Con cada gota de TiCl<sub>4</sub> añadida sonó un ruido de timbre o crepitante y se observó un desarrollo fuerte de humo. En este caso, la solución se coloreó rojo intenso y se calentó. Después de la adición completa, se coloreó la solución intensiva naranja-amarilla y se formaron aglomerados rojos. La composición se agitó todavía durante ~ 1 h bajo atmósfera de Ar con la tapa abierta y entonces se extrajo la bolsa plástica. La solución estaba coloreada ahora amarilla intensa con varios aglomerados pequeños y más gruesos blancos/claros.

Después de la extracción se agitó la composición abierta entonces todavía durante ~ 1 h hasta que se distribuyó sin los grupos más gruesos en dos recipientes de Teflon (~ 130 g cada uno) y se trató en autoclave (digestión a presión: en bloque A; tiempo 2 x 23 h 59 min; temp.: 80 °C).

El sobrenadante en ambos recipientes de Teflon se extrajo por medio de pipeta, se precipitó un precipitado blanco de gel y se llenó en tubitos de centrifugas y se centrifugó (15 min; con 2000 RCF; a RT; potencia de frenado: 0). El centrifugado se decantó y se añadió cloroformo a los restos. Las composiciones se dejaron en reposo durante la noche.

Los tubitos de centrifugas se colocaron por parejas con cloroformo, se agitaron de forma ordenada hasta que no se podían ver ya aglomerados mayores y se centrifugaron (15 min; 3000 RCF; RT; potencia de frenado: 0). El centrifugado se decantó de nuevo y se añadió de nuevo cloroformo a los restos. A continuación se procesó como se ha descrito anteriormente (sin reposo durante la noche). En total se lavaron las partículas 3 veces con cloroformo.

Después del último decantado se dejaron reposar los tubitos de centrífuga abiertos durante la noche con extracción y a la mañana siguiente se trasvasaron las nanobarras a un cristal de borde perfilado.

5 (3) Fabricación de la solución de complejo de plata

Se disolvieron 0,1284 g (1,06 mmol) TRIS (Tris(hidroximetil)aminometano) en 0,5 g (27,75 mmol) de H<sub>2</sub>O desionizada y 0,5 g (10,85 mmol) de EtOH. Además, se disolvieron 0,0845 g (0,5 mmol) AgNO<sub>3</sub> en 0,5 g (27,75 mmol) de H<sub>2</sub>O desionizada y 0,5 g (10,85 mmol) de EtOH. La solución de AgNO<sub>3</sub> se añadió bajo agitación a la primera solución. La solución formada del complejo metálico era incolora y clara. La solución se puede fabricar también en agua desionizada pura.

15 (4) Síntesis liotermal de partículas de TiO<sub>2</sub> (Iyo-TiO<sub>2</sub>)

Se gotearon 48,53 Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub> a 52,73 g 1-PrOH (n-Propanol). A esta solución se goteó lentamente una solución de ácido clorhídrico (37 %, 3,34 g) y 10,00 g 1-PrOH. A esta solución se goteó entonces una mezcla de 4,02 g H<sub>2</sub>O y 20,00 g 1-PrOH. La solución obtenida está colorada eventualmente amarilla clara y se llenó en un recipiente de disgregación a presión (aproximadamente 130 g). En este recipiente se trató la solución durante 2,5 h a 210 °C.

20 La composición se decantó y las partículas obtenidas se transfirieron a un matraz y el disolvente se eliminó a 40 °C en el evaporador de rotación a presión negativa.

Las partículas obtenidas se suspendieron en agua para utilización posterior.

25 (5) Aplicación general

Las etapas siguientes se realizaron para cada muestra. Los sustratos se prelimpiaron con etanol, propanol y paños sin pelusas. Las diferentes suspensiones se aplicaron o bien por inundación o con rascador. Las capas de TiO<sub>2</sub> obtenidas se secaron en un horno a temperaturas entre 100° C y 150 °C, en particular a 120 °C o 140 °C durante 5 a 30 minutos. A continuación se lavaron los sustratos con agua desionizada para eliminar restos y se secaron con aire comprimido.

35 A continuación se aplicó la solución del complejo de plata. Sobre la superficie se aplicó el patrón de la estructura, la mayoría de las veces una estampa de PDMS, y se irradió con radiación-UV. A continuación se eliminó el complejo de plata sobrante a través de lavado con agua desionizada y se secaron los sustratos recubiertos con aire comprimido. Como fuente de luz se empleó una lámpara de xenón-mercurio (LOT-Oriel solar simulator, 1000 W, enfocado sobre una superficie de 10 cm x 10 cm). La intensidad de la lámpara se midió con el aparato de medición digital "UV-Integrator" (BELTRON) y era 55 mW/cm<sup>2</sup> en la zona espectral desde 250 hasta 410 nm.

40 (6) Suspensiones de nanobarras de TiO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O/EtOH

En primer lugar se suspendieron las nanobarras de TiO<sub>2</sub> en agua desionizada. A continuación se añadió una cantidad correspondiente de etanol. En todas las suspensiones la relación de H<sub>2</sub>O y EtOH en las suspensiones era H<sub>2</sub>O:EtOH → 20:80 en % en peso o 10:90 en % en peso. Para la fabricación de las capas de TiO<sub>2</sub> se fabricaron las siguientes suspensiones:

45 - 1,5 % en peso de nanobarras de TiO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O/EtOH

(7) Aplicación de la capa de TiO<sub>2</sub> sobre una capa de SiO<sub>2</sub> porosa

50 La suspensión de nanobarras de TiO<sub>2</sub> se aplicó a través de inundación sobre una capa de SiO<sub>2</sub> porosa sobre vidrio. A tal fin se utilizó sol de SiO<sub>2</sub>.

(8) Fabricación de un patrón de estructura

55 Fabricación de una estampa como colada de un maestro de níquel

A continuación se describe la fabricación de una estampa de PDMS (caucho de silicona) como colada de un maestro de níquel.

60 1. Descripción del maestro de níquel y del molde de fundición

En el maestro de níquel se trata de una lámina de níquel fabricada galvánicamente de la dimensión 100 mm x 100 mm sobre la que se aplicó una microestructura (cavidades cilíndricas dispuestas regularmente con un diámetro de 5 μm, una altura de 10 μm y una distancia de 5 μm). Esta lámina de níquel se encoló sobre el fondo de un molde de fundición fabricado por medio de aluminio o material similar o se colocó o se colocó por medio de lámina adhesiva

ferromagnética. En este caso, hay que observar que el maestro de níquel debe aplicarse absolutamente plano, puesto que cualquier irregularidad se encuentra en la estampa posterior.

5 Además, el molde de fundición se llevó a una posición lo más horizontal posible, para que la estampa presente posteriormente un espesor uniforme.

## 2. Mezcla del caucho de silicona y colada de moldeo

10 Se combinaron los dos componentes del PDMS (por ejemplo, Silgard 184 de Dow Corning) en relación correspondiente (por ejemplo, 10:1) y mezcla ambos componentes por medio de agitación. La cantidad a aplicar se ajusta al espesor deseado de la estampa (espesor típico de la estampa: 2 a 4 mm). El recipiente de mezcla debería comprender 3 veces el volumen de la mezcla para impedir un rebose en el siguiente proceso de desgasificación.

15 Para la eliminación de las burbujas de aire mezcladas durante la agitación, se lleva la mezcla a un armario de secado en vacío (a temperatura ambiente) y se evacua hasta que se han eliminado todas las burbujas de aire.

20 La mezcla de PDMS desgasificada se vierte en el molde de fundición y se deja endurecer la mezcla. En la mayoría de los casos es conveniente acelerar el endurecimiento de través de la atemperación del molde de fundición. Típicamente un calentamiento del molde de fundición a 70°C durante una hora conduce a un endurecimiento completo del PDMS.

## 3. Proceso de desmoldeo

25 El desmoldeo de la estampa-PDMS se realiza cortando con un escalpelo u otra cuchilla afilada el PDMS desde la pared vertical del molde de fundición sobre toda la periferia y entonces se eleva con una herramienta plana y roma (por ejemplo, espátula plana) desde el borde y entonces se desprende con cuidado desde el maestro de níquel.

Las irregularidades en el borde se pueden recortar ahora con una cuchilla afilada (por ejemplo, cuchilla de alfombra).

30 El motivo para la utilización de PDMS como material de la estampa es la transparencia de este material para luz-UV, que se utiliza para la metalización realizada fotoquímicamente. En este sentido, también es apropiado cualquier otro material como material de la estampa, que cumple los requerimientos de la transparencia-UV y facilidad de desmoldeo según el punto 3 del ejemplo mencionado anteriormente de la fabricación de la estampa como colada de un maestro de níquel.

## 35 (9) Fabricación de microestructuras de plata

40 Los sustratos (por ejemplo, vidrio, PMMA, PET, PVC, PS, ...) se recubrieron con nanobarras de TiO<sub>2</sub>. Se obtuvo un recubrimiento transparente. A continuación se humedeció la superficie recubierta con la solución con el complejo de plata. Sobre el sustrato se imprimió una estampa de PDMS (polidimetildisiloxano). En este caso, las elevaciones de la estampa y los lugares, que entran en contacto con la capa fotocatalítica, desplazan allí la solución con el complejo de plata. El sustrato fue irradiado a continuación a través de la estampa transparente durante 20 segundos a 2 minutos con luz-UV (por ejemplo, LOT-Oriel solar simulator, 1000 W Hg(Xe)-fuente de luz, enfocado sobre una superficie de 10x10 cm<sup>2</sup>). Se retiró la estampa y se eliminó el complejo de placa por medio de lavado. A continuación se secaron los sustratos. Se puede realizar también un tratamiento térmico posterior, por ejemplo a temperaturas entre 50 °C y 200 °C. Dado el caso, se aplicó o se laminó otra capa de protección. Con este proceso se obtuvieron estructuras con una resolución de hasta 1 µm.

50 Para las estructuras metálicas mostradas en las figuras se aplicó una capa de nanobarras de TiO<sub>2</sub> como suspensión sin sistema aglutinante en un espesor de aproximadamente 60 nm y se aplicó una suspensión del complejo de plata. Después de la aplicación de una estampa-PDMS formada de manera correspondiente, se iluminó durante 20 s a 60 s. La estampa presentaba una profundidad de la estructura de < 10 µm, lo que corresponde entonces aproximadamente al espesor de la capa de la solución del complejo de plata durante la iluminación.

55 El procedimiento posibilita generar de manera sencilla estructuras metálicas con sólo dos composiciones de recubrimiento.

## (10) Fabricación de estructuras metálicas con estampa-PDMS

60 1. Un sustrato recubierto con iniciador según (5) se colocó debajo de la unidad de iluminación y se humedeció (recubrió) con la suspensión de la composición de precursor como se describe en el ejemplo (5).

65 2. Una estampa de PDMS, fabricada como se describe en (8), se llevó ahora sobre un lado en el ángulo de 45° sobre el sustrato humedecido y se depositó lentamente hasta que descansó totalmente plana sobre el sustrato. Esto sirve para evitar inclusiones posibles de aire, que pueden repercutir de manera desfavorable sobre el valor (calidad) de la metalización estructurada.

3. La estampa se carga ahora superficialmente de tal manera que la trayectoria de los rayos permanece libre a través de la misma para la iluminación posterior de la capa iniciadora. Esto se realiza colocando una hoja de cristal de cuarzo transparente-UV, que es en sus dimensiones mayor que la estampa, superficialmente sobre la misma.

5 Luego se coloca un bastidor de material discrecional, que deja libre la trayectoria de los rayos a través de la estampa de PDMS y únicamente sirve para cargar la lámina de cristal de cuarzo y, por lo tanto, la estampa. El objetivo del procedimiento es desplazar totalmente la suspensión de la composición de precursor debajo de las zonas elevadas de la estampa estructurada entre ella y el sustrato recubierto con capa iniciadora. La presión mínima necesaria para ello depende del tipo y tamaño de la estructura de la estampa y se determina empíricamente para cada estampa empleada. La presión máxima que debe ejercerse sin que repercuta negativamente sobre la calidad del resultado de la metalización se determina primero también empíricamente. Ésta depende, además del tipo y tamaño de la estructura, también a través de la capacidad de deformación del material de la estampa, de la relación dimensional de las estructuras. Un perjuicio negativo del resultado de la metalización en el sentido de la solicitud es la reducción de la resolución o modificación de la forma de las estructuras metálicas a través de deformación plástica de la estampa o también un espesor resultante más reducido de la capa metalizada a través del desplazamiento de la suspensión de la composición de precursor desde las zonas no elevadas (equivalente a espacios intermedios) de la estampa.

4. La capa iniciadora se irradia ahora a través de la capa de cristal de cuarzo transparente-UV, la estampa transparente-UV y la suspensión transparente-UV de la composición de precursor, como se describe en (5).

5. Después de una duración suficiente de la radiación se interrumpe la trayectoria de los rayos en la fuente de luz por medio de una corredera y al mismo tiempo o posteriormente se retira el marco de peso, la lámina de cristal de cuarzo y la estampa desde el sustrato y éste se lava como se describe en 9) y se seca y, dado el caso, se trata térmicamente después, como se describe en (9).

6. Alternativamente al Punto 1 del ejemplo, se puede aplicar la estampa también en primer lugar como en el Punto 2 del ejemplo sobre el sustrato, pero no humedecido, y se carga, como se describe en el Punto 3. A continuación, se aplica en el borde de la estampa en muchos lugares discrecionales la suspensión de la composición de precursor sobre el sustrato hasta que los espacios intermedios entre estampa y sustrato están totalmente llenos con la misma suspensión en virtud de las fuerzas capilares. A tal fin, puede ser necesario o ventajoso bascular el sustrato junto con la estampa, cristal de cuarzo y el bastidor.

A continuación se procede según los Puntos 4 y 5 de este ejemplo.

#### Signos de referencia

30 Patrón de estructura  
 32 Composición del precursor  
 40 34 Capa iniciadora  
 36 Sustrato  
 38 Luz-UV

#### Literatura citada

45 US 5,534,312

US 2004/0026258 A1

50 US 2005/0023957 A1

US 2006/0144713 A1

55 Noh, C.-, et al., Advances in Resist Technology and Processing XXII, Proceedings of SPIE, 2005, 5753, 879-886, "A novel patterning method of low-resistivity metals".

Noh, C.-, et al., Chemistry Letters, 2005, 34(1), 82-83, "A novel patterning method of low-resistivity metals". US 2009/0269510 A1 Jia, Huimin et al., Materials Research Bulletin, 2009, 44, 1312-1316, "Nonaqueous sol-gel synthesis and growth mechanism of single crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods with high photocatalytic activity".

60



**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la fabricación de estructuras metálicas, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) aplicar una composición iniciadora sobre el sustrato, de manera que la composición comprende como iniciador una sustancia inorgánica activa fotocatalíticamente en forma de nanobarras con un diámetro inferior a 100 nm y una longitud inferior a 500 nm, bajo la formación de una capa iniciadora;
- (b) aplicar una composición de precursor, que comprende una composición de precursor para la capa metálica sobre el sustrato;
- 10 (c) aplicar un patrón de estructura sobre la capa iniciadora bajo desplazamiento parcial de la composición de precursor;
- (d) reducir la composición de precursor en el metal a través de la actuación de radiación electromagnética sobre el iniciador;
- (e) retirar el patrón de estructura después de la radiación.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la sustancia inorgánica activa fotocatalíticamente es TiO<sub>2</sub> o ZnO.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la sustancia activa fotocatalíticamente es TiO<sub>2</sub>.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el patrón de estructura contiene estructuras con una dilatación lateral mínima inferior a 50 µm.

25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición de precursor es un complejo de plata, oro o cobre.

30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes de la aplicación de la composición iniciadora se pretrata la superficie del sustrato, en el que el tratamiento previo comprende un tratamiento de plasma, tratamiento de corona, tratamiento de llama y/o la aplicación y dureza de un recubrimiento orgánico-inorgánico.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición de iniciador comprende un componente formador de matriz.

35 8.- Procedimiento para la fabricación de estructuras metálicas, que comprende las siguientes etapas: (a) aplicar una composición iniciadora sobre el sustrato, de manera que la composición comprende como iniciador una sustancia inorgánica activa fotocatalíticamente en forma de nanobarras con un diámetro inferior a 100 nm y una longitud inferior a 500 nm, bajo la formación de una capa iniciadora; (b) aplicar una composición de precursor, que comprende una composición de precursor para la capa metálica sobre un patrón de estructura; (c) aplicar una

40 composición de precursor junto con el patrón de estructura sobre la capa iniciadora bajo desplazamiento parcial de la composición de precursor; (d) reducir la composición de precursor en el metal a través de la actuación de radiación electromagnética sobre el iniciador; (e) retirar el patrón de estructura después de la radiación.

45 9.- Sustrato recubierto, caracterizado por que presenta una capa iniciadora y al menos en una zona de la superficie de la capa iniciadora una capa metálica dispuesta encima, en el que la capa iniciadora comprende nanobarras fotocatalíticas con un diámetro inferior a 100 nm y una longitud inferior a 500 nm, presentando la capa iniciadora un espesor entre 50 nm y 200 nm y la capa metálica un espesor de capa de hasta 200 nm, y presentando la capa metálica sobre la capa iniciadora una estructuración con elementos estructurales con una dilatación inferior a 50 µm.

50 10.- Sustrato recubierto según la reivindicación 9, caracterizado por que el sustrato recubierto y las estructuras metálicas aparecen al menos parcialmente transparentes.

55 11.- Utilización de un sustrato según la reivindicación 9 ó 10 como banda de conductores en aplicaciones electrónicas, en pantallas táctiles, en colectores solares, en pantallas, como antena-RFID o en transistores.

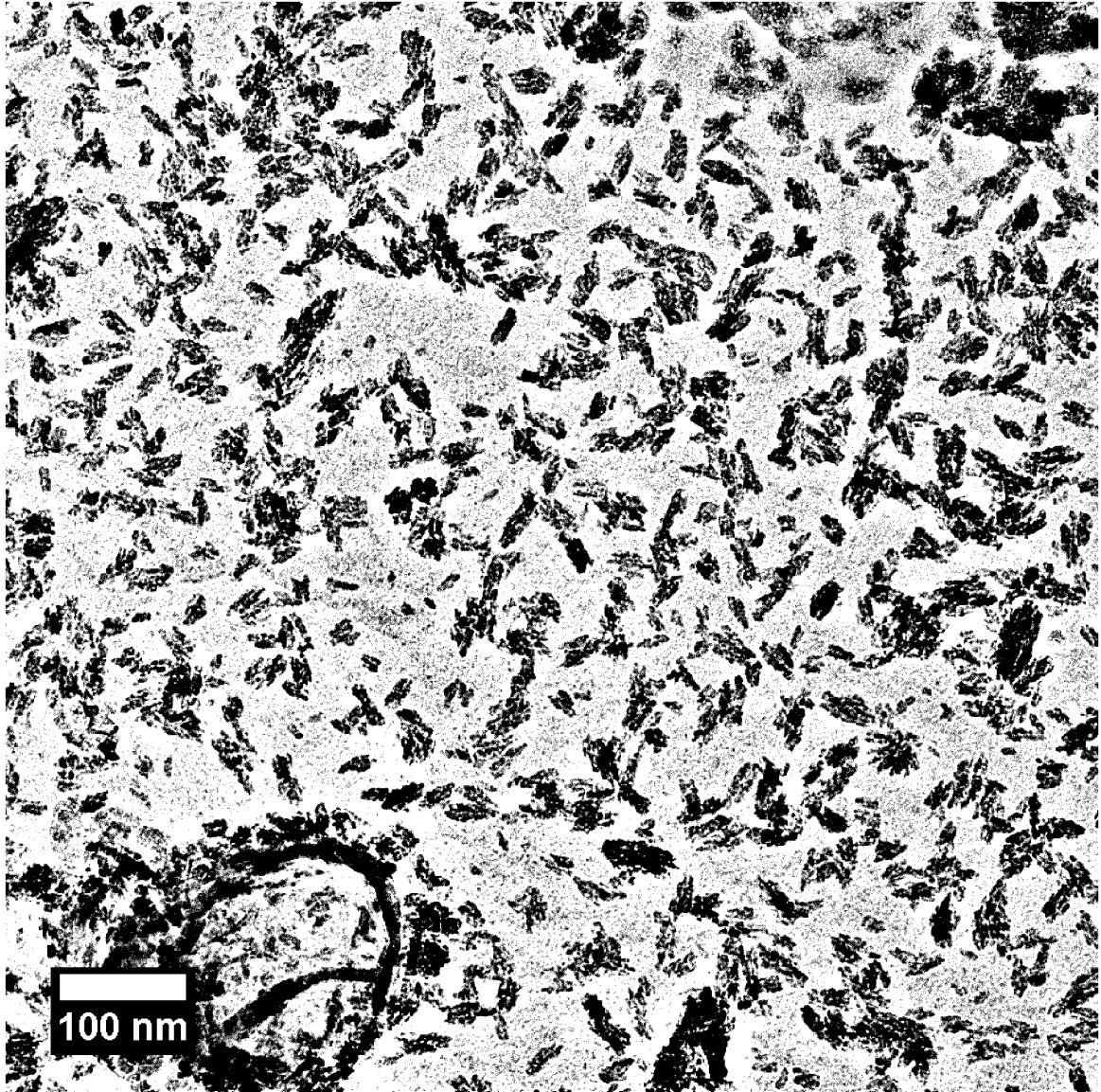


Fig. 1

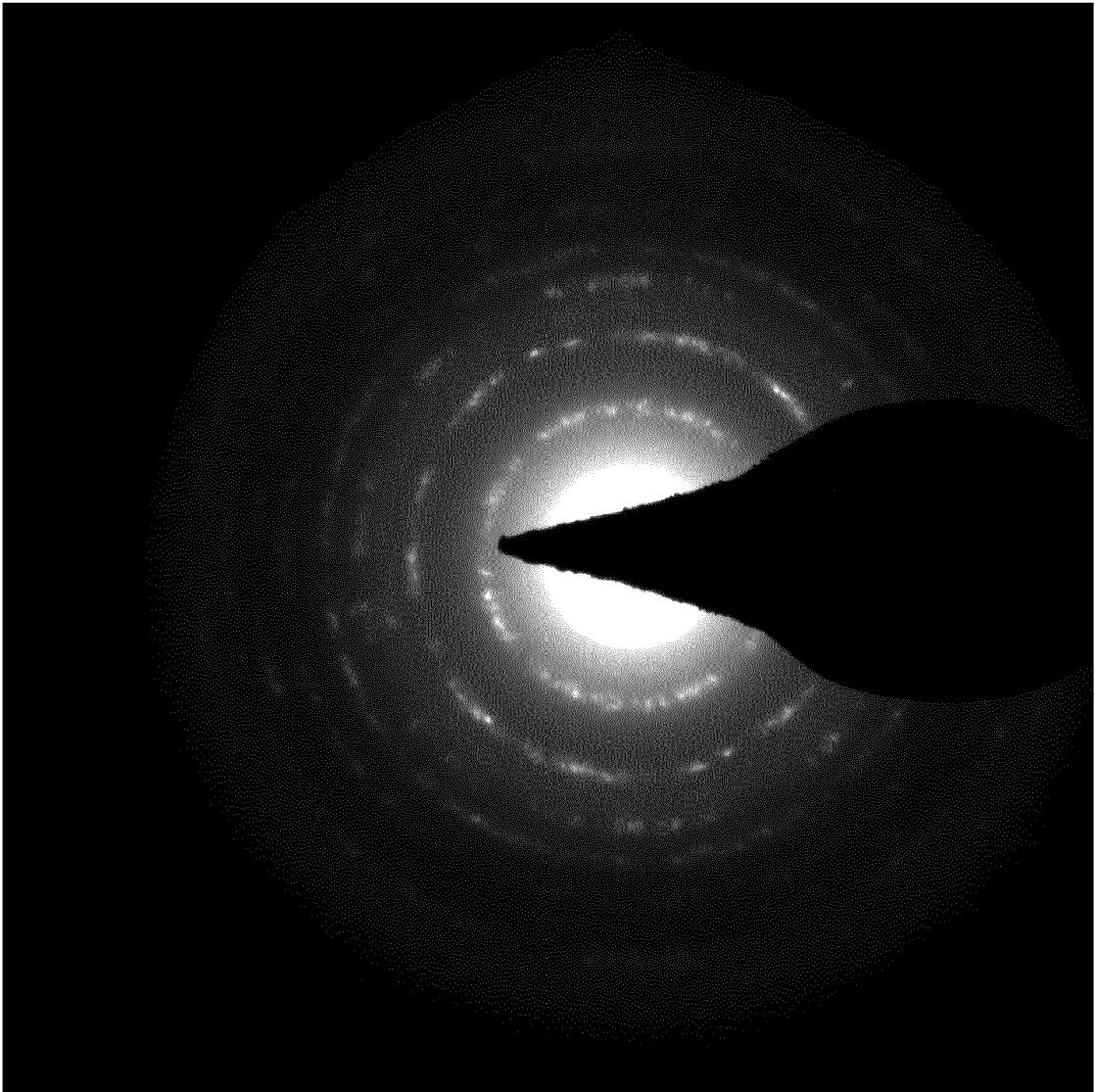


Fig. 2

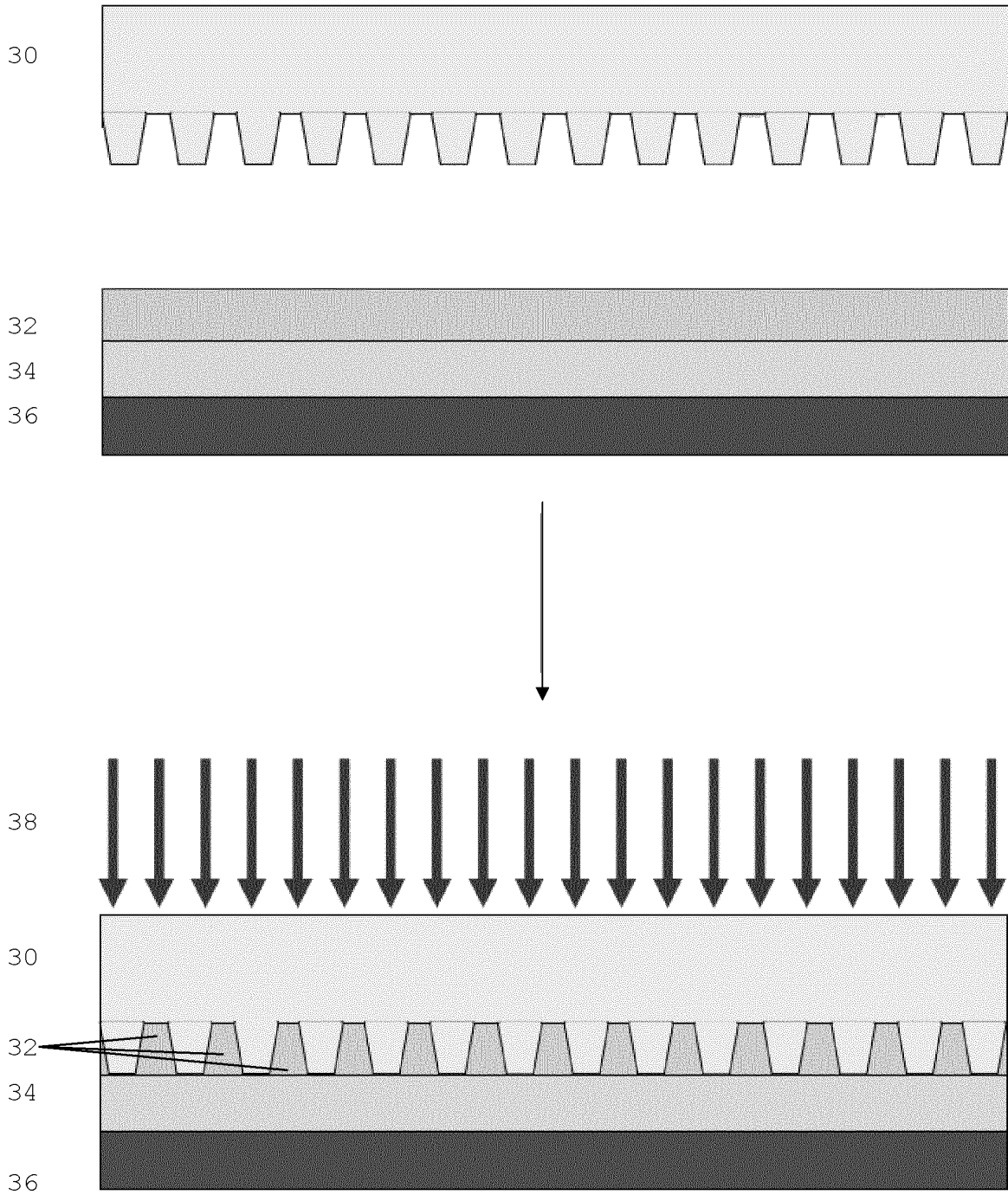


Fig. 3A

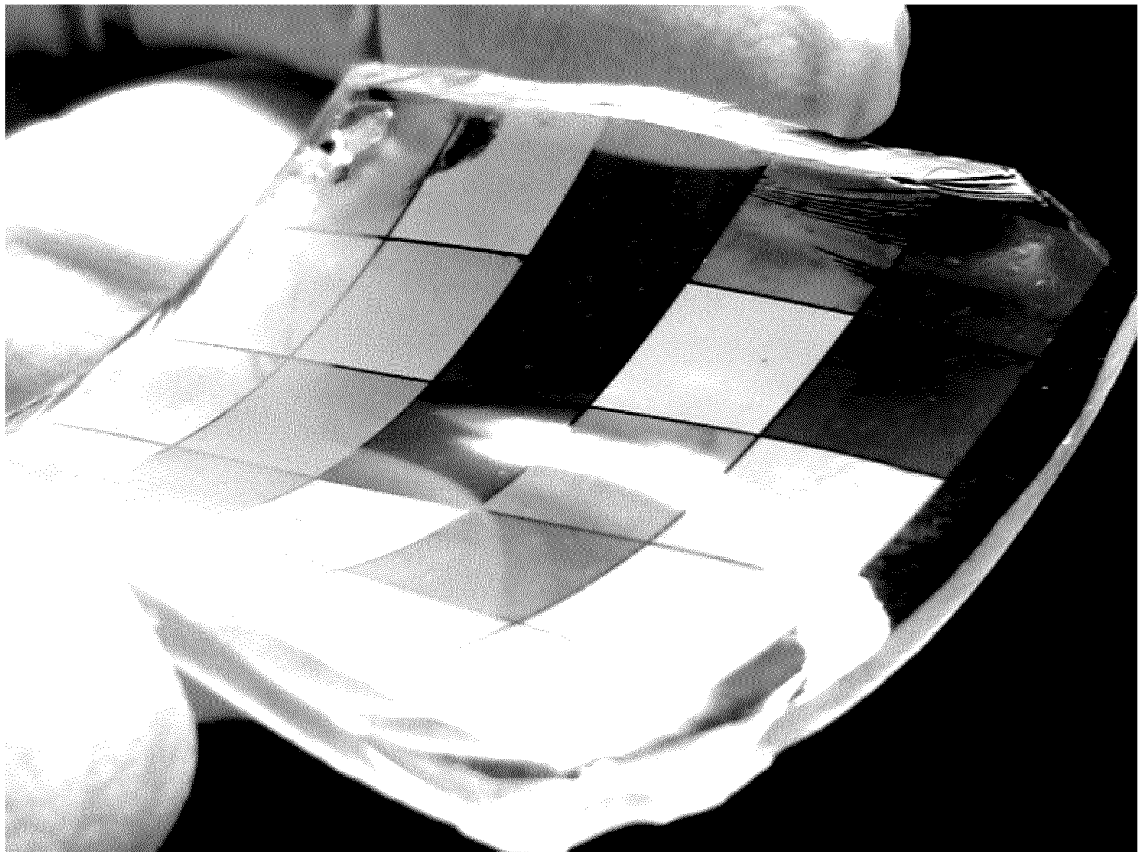


Fig. 3B

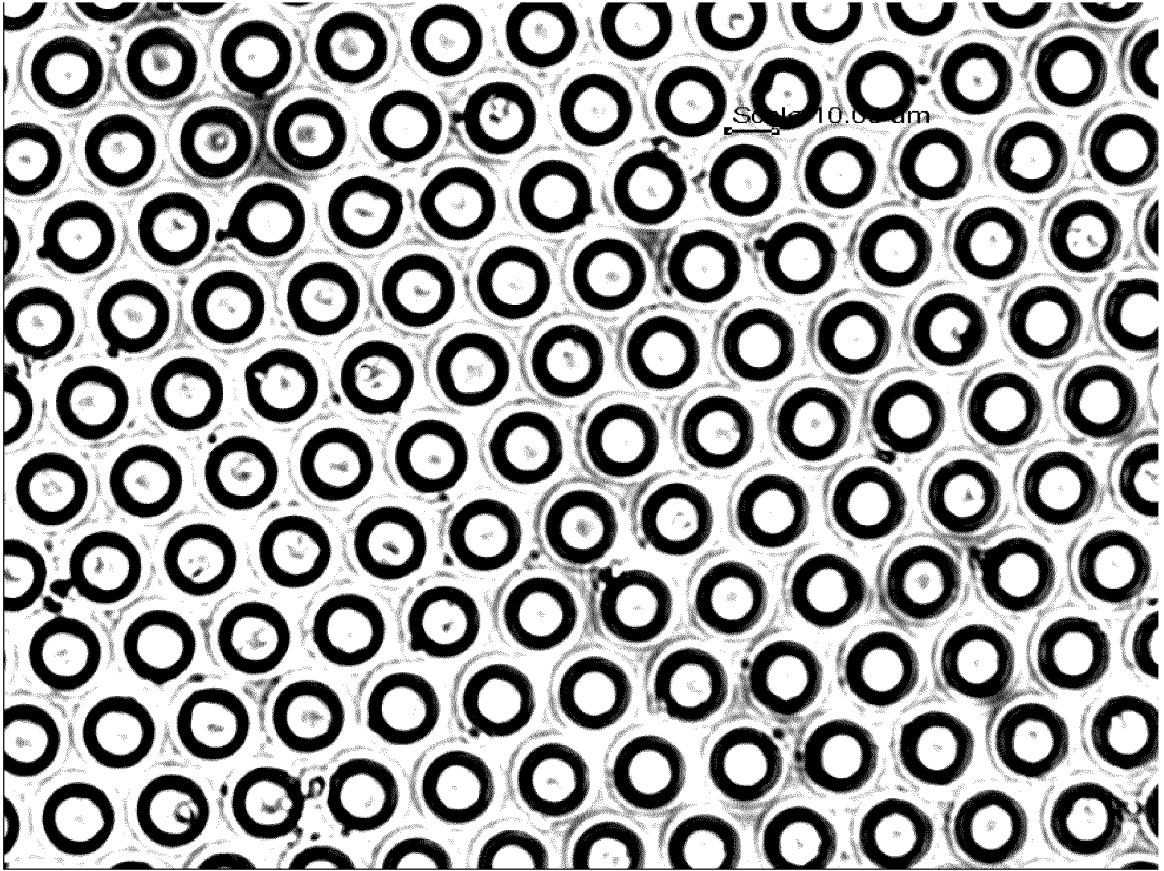


Fig. 3C

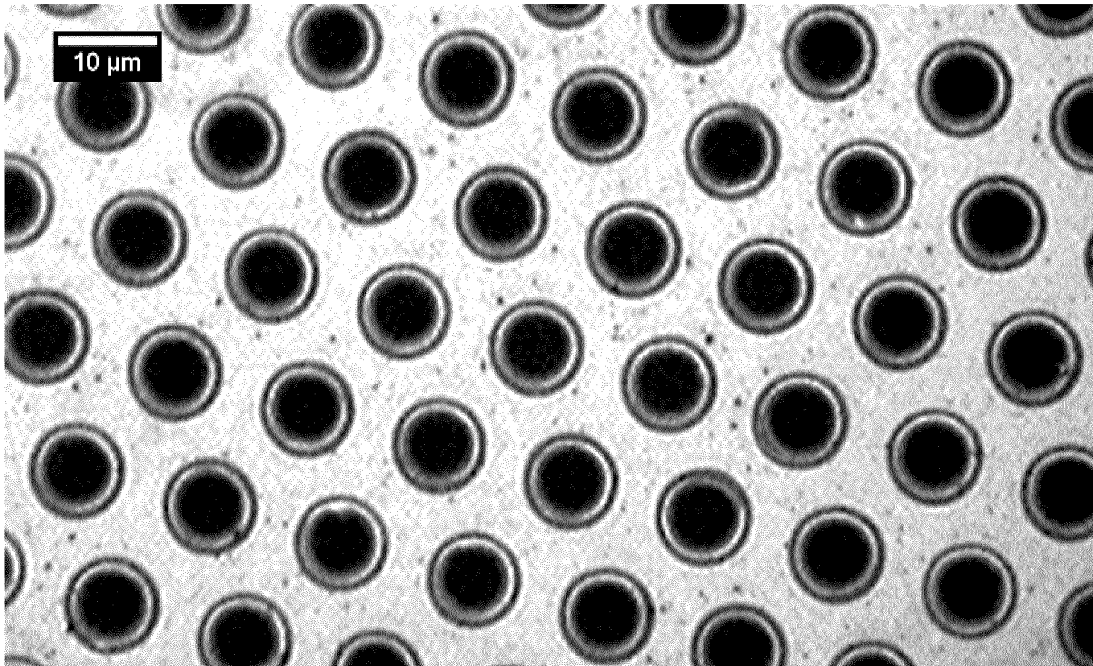


Fig. 4

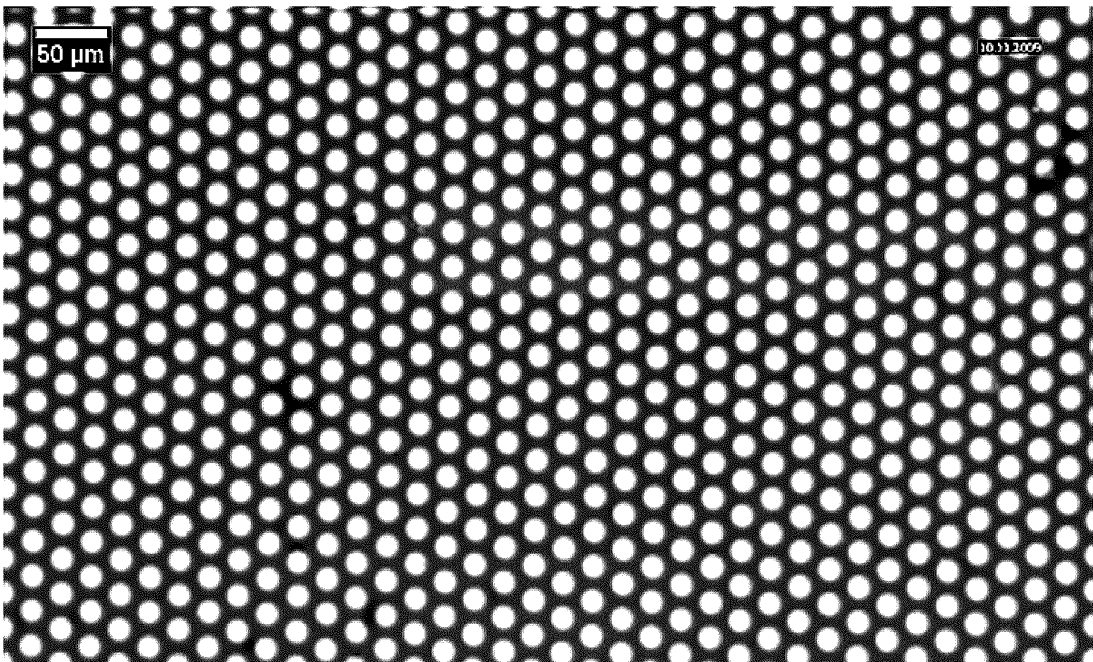


Fig. 5

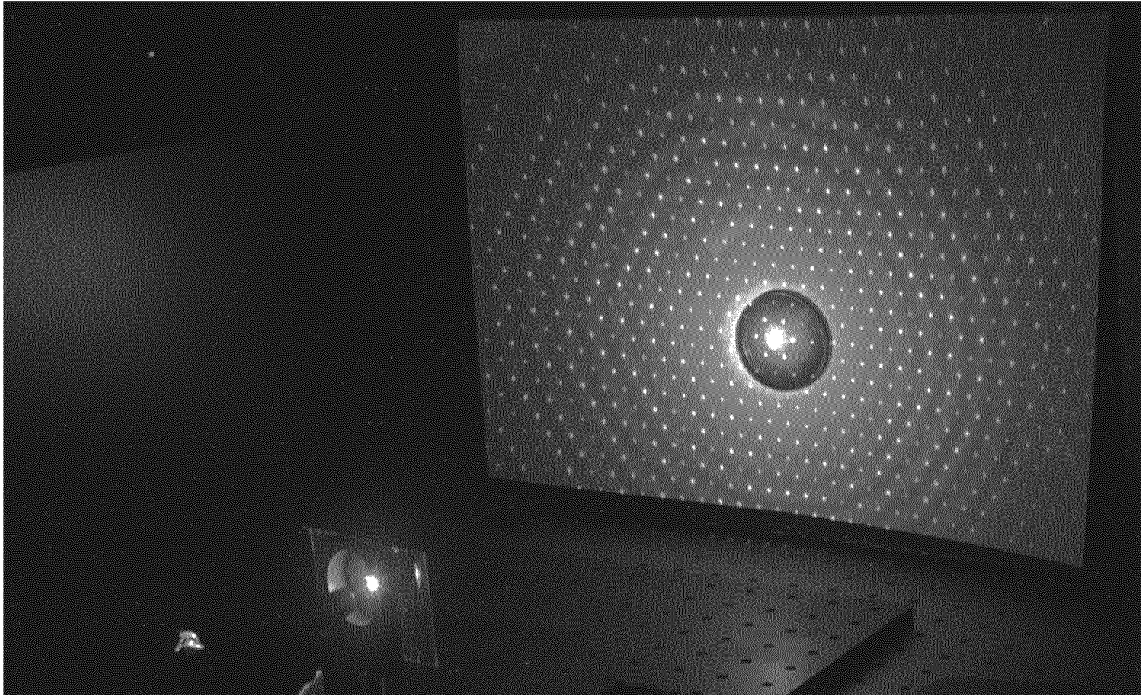


Fig. 6



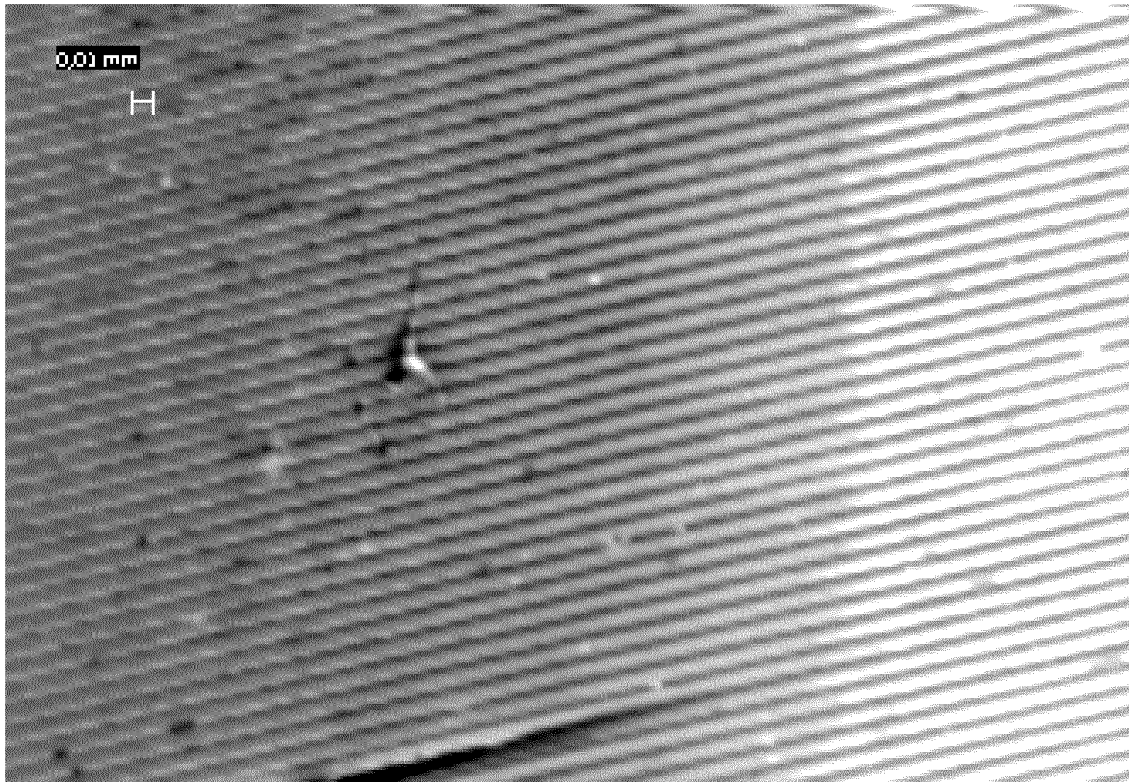


Fig. 7

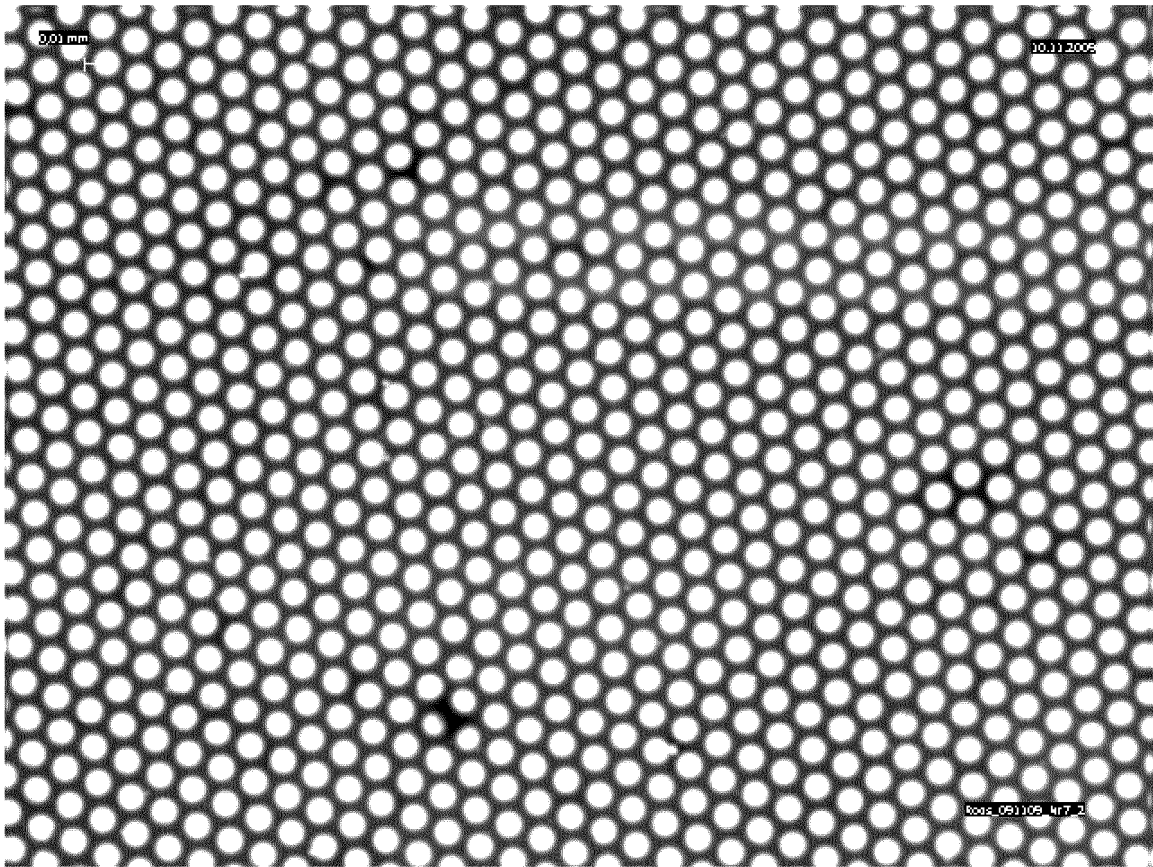


Fig. 8