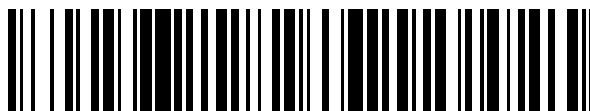


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 336**

51 Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2015** **PCT/AT2015/000156**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016** **WO16090394**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2015** **E 15817053 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019** **EP 3230795**

54 Título: **Laca de estampado y procedimiento de estampado**

30 Prioridad:

10.12.2014 AT 8872014

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
24.02.2020

73 Titular/es:

**JOANNEUM RESEARCH
FORSCHUNGSGESELLSCHAFT MBH (100.0%)
Leonhardstrasse 59
8010 Graz, AT**

72 Inventor/es:

**NEES, DIETER;
AUNER, CHRISTOPH;
STADLOBER, BARBARA;
RUTTLOFF, STEPHAN y
BELEGRATIS, MARIA**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 744 336 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

Laca de estampado y procedimiento de estampado.

5 La presente invención se refiere a una laca de estampado basada en una composición prepolimérica polimerizable UV que contiene por lo menos un monómero de acrilato, y a un procedimiento para el estampado de superficies de sustrato recubiertas con una laca de estampado basada en una composición prepolimérica polimerizable UV que contiene por lo menos un monómero de acrilato.

10 Debido al rápido crecimiento de la nanotecnología en los últimos años, la producción de componentes nanoestructurados en la fabricación industrial es cada vez más importante, produciéndose dichos componentes nanoestructurados generalmente a partir de composiciones prepoliméricas fotopolimerizables. En particular, en el sector de la decoración, la comercialización de productos y el acabado de superficies de diversos materiales, tales como, por ejemplo, láminas, se utilizan estructuras cada vez más finas para lograr determinadas funciones
15 preparadas por nanotecnología, que se producen a partir de composiciones prepoliméricas especiales.

Una aplicación también importante de las láminas micro- y nanoestructuradas de este tipo se encuentra en componentes electrónicos, ópticos, sensoriales y magnéticos, tales como circuitos integrados, pantallas, micro-
20 ópticas y similares, dado que los tamaños estructurales pequeños son el factor determinante para la funcionalidad de estos elementos y, por lo tanto, se están llevando a cabo intensos esfuerzos en el sector de la electrónica impresa a gran escala para fabricar componentes sobre sustratos de lámina. Las técnicas de micro- y nanoestructuración, tales como las tecnologías de impresión, desempeñan un papel importante y siempre requieren láminas o composiciones imprimibles nuevas y mejoradas a partir de las cuales se puedan producir
25 láminas estructuradas de este tipo.

El acabado de las láminas industriales comprende un ámbito muy amplio, que va desde la mejora de las propiedades de superficie mecánicas o decorativas hasta la integración de funcionalidades ópticas, sensoriales y
30 electrónicas en la lámina del material. No obstante, un criterio determinante y simultáneamente un componente limitante para el uso de técnicas de producción de este tipo es el hecho de que los productos a menudo presentan estructuras con dimensiones en el intervalo micrométrico inferior o nanométrico, por una parte debido a la alta densidad de integración de sus componentes individuales, pero también para garantizar la funcionalidad de las estructuras en el orden de magnitud de la longitud de onda utilizada y para aumentar la superficie total. Los procedimientos convencionales de impresión en masa, tales como la impresión en huecogrado, impresión
35 flexográfica, serigrafía, impresión offset y similares, permiten de hecho un rendimiento extremadamente alto de varios 100 m por minuto, pero generalmente no logran proporcionar el área de resolución estructural necesaria. La única técnica actualmente conocida que permite producir estructuras con dimensiones mínimas en el intervalo nanométrico en un procedimiento paralelo es la denominada litografía por nanoimpresión (NIL), que es un procedimiento de estampado altamente preciso y con el cual es posible moldear incluso las estructuras más
40 pequeñas en el sustrato correspondiente.

Por el documento EP 2 286 980 A1, por ejemplo, se conoce un molde constituido por una resina moldeada, así como también un procedimiento para producirlo, con el cual se pueden formar estructuras robustas y
45 simultáneamente finas sobre una superficie. Una composición de resina fotocurable que se puede utilizar para producir el molde contiene un indicador de polimerización así como también un monómero fotopolimerizable correspondiente.

Hasta la fecha, se han utilizado industrialmente procedimientos de litografía por nanoimpresión, sobre todo para la producción de hologramas de estampado. Para este fin, se utilizan procesos similares al procedimiento de litografía
50 por nanoimpresión, representando las estructuras estampadas un relieve superficial, que actúa como rejilla de difracción. Es determinante en procedimientos de este tipo evitar la adherencia de la laca en la herramienta de estampado para poder lograr posteriormente un desmoldeo sin defectos del artículo estampado.

Para un procedimiento de nanoimpresión, actualmente se utilizan dos tipos diferentes de herramientas de
55 estampado. En la actualidad, se utilizan herramientas de estampado de este tipo fabricadas de silicio, cuarzo o níquel, siendo la producción de tales herramientas de estampado relativamente complicada. Por lo tanto, se están realizando esfuerzos para reemplazar los troqueles de estampado duros por troqueles de estampado de materiales poliméricos, presentando los materiales poliméricos energías superficiales potencialmente más reducidas que el silicio, el cuarzo o el níquel, lo que reduce la adherencia de laca de la laca de estampado en el proceso de
60 estampado. Sin embargo, a menudo tienen la desventaja de que pueden utilizarse como troqueles de estampado en el intervalo submicrométrico solo de forma muy limitada y que los materiales poliméricos reticulados no se curan lo suficientemente rápido en el procedimiento de estampado y, por lo tanto, su fidelidad de estampado es relativamente baja, por lo que una autorreplicación sin defectos del troquel en un proceso de estampado con las lacas de estampado disponibles actualmente no parece posible. Para un estampado, no solo es necesaria la
65 reacción completa de los dobles enlaces C-C reactivos en el material de troquel polimérico antes del estampado, ya que, si no, estos reaccionan con los dobles enlaces C-C de la laca de estampado utilizada, lo que

inevitablemente conduce a la adhesión del troquel y la laca. Sin embargo, especialmente con estructuras pequeñas, tales como las de un intervalo nanométrico, se debe evitar a toda costa la adhesión del troquel y la laca o cualquier tipo de desprendimiento incompleto de la estructura estampada de la herramienta, ya que de lo contrario no será posible moldear con la fidelidad estructural requerida y no se podrán producir las estructuras deseadas con una fidelidad de forma suficiente como para poder utilizarlas industrialmente. Para este fin, las propiedades superficiales o las energías interfaciales entre un sustrato, el troquel y la laca de estampado son determinantes. Un desmoldeo sin residuos solo parece ser posible si la laca de estampado muestra una tendencia pronunciada a retraerse de la superficie del troquel durante el proceso de nanoimpresión.

La presente invención tiene ahora como objetivo proporcionar una laca de estampado soluble basada en una composición prepolimérica polimerizable UV con la que es posible producir estructuras en el intervalo nanométrico y sin irregularidades. El objetivo de la invención es además proporcionar un procedimiento para el estampado de superficies de sustrato recubiertas con una laca de estampado de este tipo, procedimiento con el que es posible producir estructuras autoimprimibles en el intervalo nanométrico de la laca de estampado que presenten una alta fidelidad de impresión y permitan producir nanoestructuras sin defectos en un proceso continuo de litografía por nanoimpresión.

Para lograr este objetivo, una laca de estampado según la invención se caracteriza esencialmente por que la composición prepolimérica contiene, además de los monómeros de acrilato, por lo menos un tiol seleccionado de entre el grupo que consiste en 3-mercaptopropionatos, mercaptoacetatos, tioglicolatos y alquiltioles, y dado el caso un aditivo antiadherente activador de superficie seleccionado de entre el grupo de tensioactivos no iónicos, tales como polietersiloxanos, etoxilatos de alcoholes grasos, tales como polioxietilen-(9)lauriléter, (met)acrilatos de alquilo monofuncionales, (met)acrilatos de polisiloxano, (met)acrilatos de perfluoroalquilo y (met)acrilatos de perfluoropoliéter, así como un fotoiniciador. Estando contenido en la composición prepolimérica, según la invención, además de los monómeros de acrilato, por lo menos un tiol seleccionado de entre el grupo de 3-mercaptopropionatos, mercaptoacetatos, tioglicolatos y alquiltioles, se sustraen en el caso de carencia de exclusión de O₂ los átomos de hidrógeno de radicales peroxi generados durante la polimerización de los grupos tiol para formar radicales tionilo, radicales tionilo que a su vez se añaden a los dobles enlaces carbono-carbono y comienzan una reacción de poliadición, lo que impide la interrupción de la cadena y la velocidad de reacción aumenta significativamente y, en particular, la polimerización UV continua rápidamente, lo que conduce a un aumento general en la velocidad de polimerización. La adición de tiol provoca una transferencia de cadena reforzada en la polimerización por radicales o permite una reacción de poliadición paralela, por lo que es posible estimular el crecimiento simultáneo de muchos centros de reacción, lo que a su vez conduce a pesos moleculares más reducidos o longitudes de cadena polimérica más reducidas y, por lo tanto, mejora la solubilidad de los polímeros producidos a partir de los mismos.

En particular, la contracción que ocurre inevitablemente durante la polimerización tiene lugar ya en el estado líquido de la composición prepolimérica polimerizable UV por medio del uso del tiol, lo que mejora significativamente la fidelidad de impresión en comparación con materiales convencionales en un proceso de estampado, en particular el proceso de estampado UV, y en particular la contracción que afecta a la fidelidad del estampado en comparación con los polímeros convencionales de estampado UV se reduce significativamente. Utilizando un aditivo antiadherente activador de superficie, la energía de adhesión, es decir, la adherencia entre la laca de estampado y una cuña o un troquel durante un uso posterior se reduce significativamente, lo que posibilita una separación sin residuos o una liberación sin residuos de los dos materiales entre sí.

La laca de estampado según la invención posee una viscosidad particularmente baja, que permite el llenado rápido de cavidades en la herramienta de estampado y permite la impresión de nanoestructuras. La energía superficial y/o las energías interfaciales de la laca de estampado pueden controlarse mediante la adición de aditivos tensioactivos y, por lo tanto, también el comportamiento de humectación de la laca de estampado.

La laca de estampado según la invención permite, a este respecto, una estructuración de desprendimiento directa de las capas depositadas por vapor en una segunda etapa, ya que la laca de estampado puede eliminarse por completo de forma que no quede ninguna capa de laca residual entre las estructuras de laca de sacrificio sobre la lámina de sustrato. Por lo tanto, es innecesaria, cuando se utiliza la laca de estampado, una eliminación de laca residual, por ejemplo, con un grabado con plasma de O₂ prolongado.

Como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, produciendo la laca de estampado de forma que el monómero de acrilato se seleccione de entre el grupo de acrilolmorfolina (ACMO) o acrilato de isobornilo (IBOA), se utiliza como monómero de acrilato un monómero reactivo, móvil, extremadamente pequeño, con el que la velocidad de polimerización total puede incrementarse considerablemente y se puede garantizar un curado particularmente rápido y, por lo tanto, una alta fidelidad de impresión de la laca de estampado.

Con el fin de mantener el grado de polimerización de la composición que forma la laca de estampado lo más baja posible durante el estampado/solidificación UV y maximizar así la solubilidad o la velocidad de disolución, la laca de estampado según la invención se perfecciona de forma de que el tiol esté contenido en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso de la composición prepolimérica. Con dicho perfeccionamiento, es posible mantener lo

más reducida posible la contracción que se produce durante la polimerización y que afecta negativamente a la fidelidad de estampado.

En particular, con el fin de mantener lo más reducida posible, o de eliminar completamente, la adherencia de la laca de estampado durante o después de la polimerización UV de la composición del prepolímero que forma la misma en superficies tales como una superficie de cuña de níquel, la invención se perfecciona de forma que el aditivo antiadherente activador de superficie sea un aditivo que contiene silicona o que contiene flúor seleccionado de entre el grupo de tensioactivos no iónicos, tales como polietersiloxanos, etoxilatos de alcoholes grasos, tales como polioxietilen-(9)lauriléter, (met)acrilatos de polidimetilsiloxano, (met)acrilatos de perfluoro-n-alquilo o (met)acrilatos de perfluoropoliéter, que está contenido en particular en una cantidad del 0,1 al 3% en peso. Los aditivos que contienen silicona o que contienen flúor contribuyen a la reducción de la adhesión y facilitan el desprendimiento de la laca de estampado formada a partir de la composición prepolimérica de la herramienta de estampado, en la que en particular los aditivos perfluorados han demostrado ser particularmente favorables y permiten de forma fiable una pluralidad de impresiones de un patrón.

Seleccionándose, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, el fotoiniciador contenido en la composición prepolimérica de entre el grupo de tioxantonas, cetosulfona, óxidos de (alquil)-benzoilfenilfosfina, 1-hidroxiálquilfenilcetonas o 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, es posible iniciar la polimerización de forma eficaz.

Estando contenido, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, el fotoiniciador en una cantidad del 0,1% en peso al 10% en peso, en particular del 0,5% en peso al 5% en peso, puede controlarse específicamente la velocidad de polimerización de la composición que forma la laca de estampado. En general, se debe tener en cuenta que cuanto mayor sea la concentración del fotoiniciador, mayor será la velocidad de polimerización en las láminas finas utilizadas, de forma que, en particular, se ha encontrado que una cantidad del 0,5% en peso al 5% en peso del fotoiniciador es ventajosa para una polimerización correspondiente al uso según la invención.

Con el fin de producir una laca de estampado que presenta, en particular, una alta velocidad de polimerización y un bajo grado de polimerización, la invención se perfecciona seleccionando el tiol de entre un mono- o ditiol del grupo: octanotiol, 1,8-octanoditiol, decanotiol, 1,10-decanodiol, dodecanotiol, 1,12-dodecanoditiol, mercaptoacetato de 2-etilhexilo, 3-mercaptopropionato de 2-etilhexilo, tioglicolato de 2-etilhexilo, di(3-mercaptopropionato) de glicol, di(mercaptoacetato) de glicol, dimercaptoacetato de glicerilo o di(3-mercaptopropionato) de glicerilo.

Con el fin de garantizar un estampado sin residuos de la laca de estampado, la invención se perfecciona de forma que la composición prepolimérica presente una viscosidad de entre 10 y 100 mPas.

La invención se refiere además a un procedimiento para el estampado de la superficie del sustrato recubierta con una laca de estampado según la invención, siendo evidente en el presente caso que el procedimiento según la invención se puede realizar de diferentes formas sin que se cambie el resultado según la invención. El objetivo de dicho procedimiento es formar o producir superficies o estructuras nanoestructuradas e imprimir estas estructuras una pluralidad de veces utilizando un procedimiento de impresión convencional.

Para lograr este objetivo, el procedimiento según la invención se caracteriza esencialmente por las etapas siguientes:

- a) aplicar una capa de la laca de estampado a un soporte,
- b) estructurar por UV la laca estampada.
- c) dado el caso, aplicar por lo menos una capa adicional que se va a estructurar seleccionada de entre una capa metálica, semiconductora y/o dieléctrica,
- d) desprender la laca de estampado remanente después de la estructuración en la etapa b), opcionalmente con aditivos seleccionados de entre ácidos diluidos que tienen valores de pH en el intervalo de 1 a 6, lejías diluidas con valores de pH en el intervalo de 8 a 13 o agua que contiene tensioactivo o acetato de propilenglicolmonometiléter (PGMEA), N-metil-2-pirrolidona (NMP), metiletilcetona (MEK) o acetona.

Llevando a cabo las dos primeras etapas del procedimiento según la invención, es posible producir una capa de laca nanoestructurada como capa de sacrificio, que se puede metalizar o cubrir con otra capa y, a continuación, desprender las estructuras restantes de la laca de estampado por medio de agua o disolventes orgánicos, tales como PGMEA. Se prefiere en un procedimiento de este tipo que la laca de estampado a base de ACO sea soluble en agua, ácidos o lejías diluidos o disolventes específicos, de forma que el uso de productos químicos tóxicos o altamente corrosivos se pueda evitar a toda costa, y además con un procedimiento de este tipo, se puede formar una nanoestructura sobre una superficie grande.

Para lograr una estructuración exactamente reproducible de la superficie de la laca de estampado o para lograr

una estructuración exacta de las superficies metalizadas de la misma, el procedimiento según la invención se realiza esencialmente de tal forma que la estructuración UV de la laca de estampado se lleve a cabo con un proceso de litografía por nanoimpresión UV.

5 Mediante la aplicación, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, de la capa adicional que se va a estructurar a partir de metales tales como níquel, aluminio, cromo o titanio, semiconductores orgánicos conjugados tales como pentaceno, C60, tiofenos, DNTT; P3HT, ftalocianinas, semiconductores orgánicos unidos por puentes de H, tales como índigo y derivados de índigo, así como quinacridona y antraquinona, semiconductores inorgánicos tales como ZnO, SnO, InGaZnO o dieléctricos seleccionados de entre polinorborneno, ormocer, celulosa, PVCi, BCB, PMMA, goma laca, poliimida, Cyttop, PVDF, PVDF-TrFE, poliestirenos, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, SiON, Si₃N₄ y combinaciones de los mismos, se puede lograr, con dichas capas, un desprendimiento sin defectos.

10 Se pueden lograr resultados particularmente buenos llevando a cabo el procedimiento de tal forma que la capa adicional de metal, semiconductor y/o dieléctrico que se va a estructurar se aplique con un espesor de capa de entre 5 nm y 500 nm, debiendo ser el espesor de la capa que se va a estructurar inferior a 1/3 de las estructuradas.

15 La eliminación de la capa de laca remanente, que normalmente es necesaria después de los procesos de estampado NIL, mediante una etapa de grabado, se vuelve obsoleta debido a la falta de residuos del proceso de estampado UV descrito.

20 Llevando a cabo, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, el desprendimiento de la laca de estampado remanente después de la estructuración por inmersión en un baño de disolvente o por pulverización, eventualmente con medios auxiliares mecánicos adicionales, tales como cepillos o ultrasonidos, se logra proporcionar un procedimiento que se lleva a cabo de una forma sencilla y respetuosa con el medio ambiente, con el que cualquier resto de la laca de estampado puede eliminarse sin residuos. Con un procedimiento de este tipo y el uso de la laca de estampado mencionada anteriormente, es posible evitar el grabado con plasma de oxígeno (procedimiento RIE).

25 La invención se explicará con más detalle con referencia a los ejemplos representados en los dibujos y los ejemplos de realización. En estos se muestra:

Figura 1: una representación esquemática de un estampado sin residuos mediante la deshumectación de la laca de estampado UV,

35 Figura 2: una representación electrónica de barrido de un estampado UV-NIL sin residuos de una lámina de PET, y

Figura 3: una representación esquemática del principio de desprendimiento basado en una laca de estampado capaz de desprenderse según la invención como capa de sacrificio, y

40 Figura 4: cuatro micrografías electrónicas de barrido de estructuras de línea o rejilla, que se produjeron con una laca de estampado según la presente invención.

45 En la figura 1 se muestra que un sustrato 1 está recubierto con un barniz de protección UV a base de acrilato 2, que también contiene sustancias activadoras de superficie. Al acercarse un troquel de estampado 3, debido a las propiedades de humectación del barniz de protección 2, el coeficiente de escisión, es decir, la energía interfacial entre el sustrato 1 y la matriz 3 menos la energía interfacial entre el sustrato 1 y el barniz de protección 2 y entre el barniz de protección 2 y el troquel 3 es negativa, lo que hace que el barniz de protección 2 se retraiga entre la superficie del troquel y el sustrato 1, tal como se representa en la figura 1b, que muestra la laca de estampado UV después de retirar el troquel de estampado 3, en la que la laca de estampado 2 presenta un hueco 4 correspondiente al troquel 3.

50 Por medio de un estampado UV-NIL de este tipo sin residuos, la etapa de grabado con plasma de oxígeno (RIE) generalmente requerida para el proceso de litografía por nanoimpresión para eliminar las capas de laca residual no es necesaria en el sustrato 1, tal como se representa en la figura 2. La figura 2 muestra claramente que no queda ningún residuo de la laca de estampado 2 en la lámina de sustrato 1, que está recubierta con la laca de estampado 2, en la que el troquel de estampado 3 ha provocado la deshumectación del barniz de protección UV sobre el sustrato.

60 En la figura 3 se representa esquemáticamente la secuencia de etapas de procedimiento de un proceso de desprendimiento.

65 En la figura 3a se aplica sobre un sustrato 1 una capa de sacrificio, por ejemplo una laca fotosensible 2. En la figura 3b se puede observar que la capa de sacrificio 2 se ha estructurado y, de hecho, en el presente caso con un ángulo de pared lateral negativo.

En la figura 3c, toda la superficie del sustrato expuesta 1 y de la capa de sacrificio remanente 2 está cubierta con un material objetivo, por ejemplo aluminio 5.

La figura 3d muestra esquemáticamente la disolución de la capa de sacrificio o del barniz de protección 2 en un proceso químico en húmedo, en el caso presente en agua. La capa de sacrificio 2 se disuelve en agua 6 y todas las zonas del sustrato 1 en las que permanece una capa de sacrificio 2 en las etapas anteriores se liberan de la capa de sacrificio 2 y, junto con la capa de sacrificio 2, se desprende o se elimina el material objetivo 5 que se encuentra sobre la capa de sacrificio 2, por lo que el sustrato 1 con el material objetivo aislado 5 permanece. Después de secar el sustrato 1, el material objetivo estructurado 5 está listo ya para su uso posterior en el sustrato 1, tal como se muestra en la figura 3e.

En la figura 4 se representan imágenes de materiales objetivo estructurados 5, que son micrografías electrónicas de barrido en las que se utilizó aluminio como material objetivo estructurado. El ancho de línea obtenido es de 400 nm. En las fotografías del microscopio electrónico de barrido se puede observar que se pueden lograr estructuras nítidas de los patrones de línea con la laca de estampado según la invención o el procedimiento de estampado y que no quedan residuos de la capa de barniz de protección sobre la superficie de las estructuras.

Ejemplo 1

Producción de una laca de estampado según la invención

Se aplica el 84 % de acrilolmorfolina (ACMO), el 10% de tioglicolato de 2-etilhexilo, el 5% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona como fotoiniciador y el 1% de tensioactivo de polisiloxano a una lámina de PET de 50 µm de espesor por medio de impresión en huecogrado, siendo el volumen de absorción del rodillo de impresión por huecogrado de 1,6 ml/m², que corresponde aproximadamente a un espesor de capa húmeda de 0,8 µm y se realiza el estampado con una herramienta de estampado de níquel con estructuras de estampado sobresalientes con un ancho de estructura de 5 µm y una altura de estructura de 1 µm a una velocidad de trayectoria de 10 m/min. La presión neumática en el contrarrodillo es de 4 bares. La polimerización UV se llevó a cabo mediante irradiación con una lámpara de presión media de Hg con 100 W/cm.

Ejemplo 2

Producción de una laca de estampado según la invención

Se aplica el 84 % IOBA, el 10% de di(3-mercaptopropionato) de 2-glicol, el 5% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona como fotoiniciador y el 1% de acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctilo a una lámina de PET de 50 µm de espesor mediante impresión por huecogrado, siendo el volumen de absorción del rodillo de huecogrado de 1,6 ml/m², que corresponde aproximadamente a un espesor de capa húmeda de 0,8 µm y se realiza el estampado con una herramienta de estampado de níquel con estructuras de estampado sobresalientes con un ancho de estructura de 5 µm y una altura de estructura de 1 µm a una velocidad de trayectoria de 10 m/min. La presión neumática en el contrarrodillo es de 4 bares. La polimerización UV se llevó a cabo mediante irradiación con una lámpara de presión media Hg con 100 W/cm.

Ejemplo 3

Producción de una laca de estampado según la invención

Se aplica el 84% de acrilolmorfolina (ACMO), el 10% de dodecanotiol, el 5% de fosfinato de etil(2,4-trimetilbenzoil)fenilo como fotoiniciador y el 1% de acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctilo a una lámina de PET de 50 µm de espesor mediante impresión por huecogrado, siendo el volumen de absorción del rodillo de huecogrado de 1,6 ml/m², que corresponde aproximadamente a un espesor de capa húmeda de 0,8 µm y se realiza el estampado con una herramienta de estampado de níquel con estructuras de estampado sobresalientes con un ancho de estructura de 5 µm y una altura de estructura de 1 µm a una velocidad de trayectoria de 10 m/min. La presión neumática en el contrarrodillo es de 4,2 bares. La polimerización UV se llevó a cabo mediante irradiación con una lámpara de presión media de Hg con 100 W/cm.

Ejemplo 4

Producción de una laca de estampado según la invención

Se aplica el 84% de IBOA, el 10% de glicolato de 2-etilhexilo, el 5% de fosfinato de etil(2,4-trimetilbenzoil)fenilo como fotoiniciador y el 1% de tensioactivo de silixano a una lámina de PET de 50 µm de espesor mediante impresión por huecogrado, siendo el volumen de absorción del rodillo de huecogrado de 1,6 ml/m², que corresponde aproximadamente a un espesor de capa húmeda de 0,8 µm y se realiza el estampado con una herramienta de estampado de níquel con estructuras de estampado sobresalientes con un ancho de estructura de 5 µm y una altura de estructura de 1 µm a una velocidad de trayectoria de 10 m/min. La presión neumática en el

contrarrodillo es de 3,8 bares. La polimerización UV se llevó a cabo mediante irradiación con una lámpara de presión media de Hg con 100 W/cm.

Ejemplo 5

Las estructuras preparadas según el ejemplo 1 se metalizan por deposición de vapor de níquel de 30 nm y, después de la metalización, las estructuras de laca de estampado se desprenden mediante introducción de la lámina metalizada en un baño de agua y calentamiento a temperaturas de 40 °C y por medio de la utilización de medidas adicionales tales como ultrasonido, pulverización, cepillado, etc. En un tratamiento de este tipo, la laca de estampado que es soluble en agua se disuelve, y simultáneamente con la laca de estampado, la capa de metal que se encuentra sobre la laca de estampado se desprende, mientras que las regiones de la capa de metal que se encuentran directamente sobre las zonas de la lámina expuestas en la etapa de estampado anterior permanecen en la lámina. Por lo tanto, después del proceso de desprendimiento, solo permanece una estructura metálica negativa de la estructura de laca estampada.

Ejemplo 6

Las estructuras preparadas según el ejemplo 3 se metalizan por deposición de vapor de aluminio de 30 nm y después de la metalización, las estructuras en exceso de la laca de estampado se desprenden mediante la utilización de ultrasonidos en un baño de agua. En un tratamiento de este tipo, la laca de estampado soluble en agua se disuelve, y simultáneamente con la laca de estampado, la capa de metal que se encuentra sobre la laca de estampado se desprende, de forma que después del proceso de desprendimiento solo permanece un perfil negativo del perfil estampado, que consiste exclusivamente en una estructura metálica.

Ejemplo 7

Las estructuras así preparadas se metalizan por deposición de vapor de cromo de 30 nm, y después de la metalización, las estructuras en exceso de la laca de estampado se desprenden introduciendo la estructura metalizada en un baño de agua y calentando a temperaturas de 60 °C mediante pulverización y presión mediante la utilización de ultrasonidos y mediante la utilización de medidas adicionales, tales como vibración, cepillado, etc. En un tratamiento de este tipo, la laca de estampado que es soluble en agua se disuelve, y simultáneamente con la laca de estampado, la capa de metal que se encuentra sobre la laca de estampado se desprende, de forma que después del proceso de desprendimiento solo permanece un perfil negativo del perfil estampado, que consiste exclusivamente en una estructura metálica.

Ejemplo 8

Las estructuras preparadas según el ejemplo 2 se metalizan por deposición de vapor de aluminio de 30 nm y, después de la metalización, se desprenden las estructuras en exceso de la laca de estampado introduciendo la estructura metalizada en acetato de propilenglicolmonometiléter (PGMEA) y calentando a temperaturas de 50 °C mediante la utilización de medidas adicionales, tales como vibración, cepillado, etc. En un tratamiento de este tipo, la laca de estampado que es soluble en disolvente se disuelve, y simultáneamente con la laca de estampado, la capa de metal que se encuentra sobre la laca de estampado se desprende, de forma que después del proceso de desprendimiento solo permanece un perfil negativo del perfil estampado, que consiste exclusivamente en una estructura metálica.

Ejemplo 9

Las estructuras preparadas según el ejemplo 4 se recubren por deposición de vapor de P3HT de 30 nm y, después del recubrimiento, se desprenden las estructuras en exceso de la laca de estampado introduciendo la estructura recubierta en un baño de agua y calentando a temperaturas de 50 °C o mediante pulverización con agua y presión. En un tratamiento de este tipo, la laca de estampado se disuelve, y simultáneamente con la laca de estampado, la capa de semiconductor que se encuentra sobre la laca de estampado se desprende, de forma que después del proceso de desprendimiento solo permanece un perfil negativo del perfil estampado, que consiste exclusivamente en una estructura de semiconductor orgánico.

Ejemplo 10

Las estructuras preparadas según el ejemplo 4 se recubren por deposición de vapor de ZnO de 30 nm y después del recubrimiento, las estructuras en exceso de la laca de estampado se desprenden introduciendo la estructura recubierta en acetato de polietilenglicolmetiléter (PGMEA) y calentando a temperaturas de 50 °C o pulverizando el disolvente y presión. En un tratamiento de este tipo, la laca de estampado se disuelve, y simultáneamente con la laca de estampado, la capa de semiconductor que se encuentra sobre la laca de estampado se desprende, de forma que después del proceso de desprendimiento solo permanece un perfil negativo del perfil estampado, que consiste exclusivamente en una estructura de semiconductor inorgánico.

REIVINDICACIONES

1. Laca de estampado basada en una composición prepolimérica polimerizable UV que contiene por lo menos un monómero de acrilato, caracterizada por que la composición prepolimérica contiene, además del monómero de acrilato, por lo menos un tiol seleccionado de entre el grupo: 3-mercaptopropionatos, mercaptoacetatos, tioglicolatos y alquiltioles, así como un aditivo antiadherente activador de superficie seleccionado de entre el grupo de tensioactivos no iónicos, tales como polietersiloxanos, etoxilatos de alcoholes grasos, tales como polioxietilen-(9)-lauriléteres, (met)acrilatos de alquilo monofuncionales, (met)acrilatos de polisiloxano, (met)acrilatos de perfluoroalquilo y (met)acrilatos de perfluoropoliéter, así como un fotoiniciador.
2. Laca de estampado según la reivindicación 1, caracterizada por que el monómero de acrilato se selecciona de entre acrilolmorfolina (ACMO) o acrilato de isobornilo (IBOA).
3. Laca de estampado según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que contiene el tiol en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso de la composición prepolimérica.
4. Laca de estampado según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizada por que el aditivo antiadherente activador de superficie es un aditivo que contiene silicona o flúor seleccionado de entre el grupo de tensioactivos no iónicos, tales como polietersiloxanos, etoxilatos de alcoholes grasos, tales como polioxietilen-(9)-lauriléteres, (met)acrilatos de polidimetilsiloxano monofuncionales, (met)acrilatos de perfluoroalquilo o (met)acrilatos de perfluoropoliéter.
5. Laca de estampado según la reivindicación 4, caracterizada por que contiene el aditivo antiadherente activador de superficie en una cantidad de entre 0,1% en peso y el 3% en peso.
6. Laca de estampado según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el fotoiniciador se selecciona de entre el grupo de tioantonas, cetosulfonas, óxidos de (alquil)benzoilfenilfosfina, 1-hidroxiálquifenilcetonas o 2,2-dimetoxi-1,2- difeniletan-1-ona.
7. Laca de estampado según la reivindicación 6, caracterizada por que contiene el fotoiniciador en una cantidad de entre el 0,1 y el 10% en peso, particularmente entre el 0,5 y el 5% en peso.
8. Laca de estampado según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el tiol se selecciona de entre un mono- o ditiol del grupo: octanotiol, 1,8-octanoditiol, decanotiol, 1,10-decanoditiol, dodecanotiol, 1,12-dodecanoditiol, mercaptoacetato de 2-etilhexilo, 3-mercaptopropionato de 2-etilhexilo, tioglicolato de 2-etilhexilo, di-(3-mercaptopropionato) de glicol, di(mercaptoacetato) de glicol, dimercaptoacetato de glicerilo o di-(3-mercaptopropionato) de glicerilo.
9. Laca de estampado según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la composición prepolimérica presenta una viscosidad de entre 10 y 100 mPas.
10. Procedimiento para estampar superficies de sustrato recubiertas con una laca de estampado según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por las etapas siguientes:
 - a) aplicar una capa de laca de estampado sobre un soporte,
 - b) estructurar por UV la laca de estampado,
 - c) dado el caso, aplicar por lo menos una capa adicional que se va a estructurar seleccionada de entre una capa de metal, semiconductor y/o dieléctrico,
 - d) eliminar la laca de estampado remanente después de la estructuración con, dado el caso, aditivos seleccionados de entre ácidos diluidos con valores del pH en el intervalo de 1 a 6, lejías diluidas con valores de pH en el intervalo de 8 a 13 o agua que contiene tensioactivos o acetato de propilenglicolmonometiléter (PGMEA), N-metil-2-pirrolidona (NMP), metiletilcetona (MEK) o acetona.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la estructuración UV de la laca de estampado se realiza con un procedimiento de litografía por nanoimpresión UV.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que la capa adicional de metal, semiconductor y/o dieléctrico que se va a estructurar se aplica con un espesor de capa de entre 5 nm y 500 nm.
13. Procedimiento según la reivindicación 10, 11 o 12, caracterizado por que la capa adicional que se va a estructurar se selecciona de entre metales, tales como níquel, aluminio, cromo o titanio, semiconductores orgánicos conjugados, tales como pentaceno, C60, tiofeno, DNTT; P3HT, ftalocianina, semiconductores orgánicos unidos por puentes de H, tales como índigo y derivados de índigo, así como quinacridona y antraquinona, semiconductores inorgánicos tales como ZnO, SnO, InGaZnO o dieléctricos seleccionados de entre polinorborno, ormocer,

celulosa, PVCi, BCB, PMMA, goma laca, poliimida, Cytop, PVDF, PVDF-TrFE, poliestirenos, Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , SiON, Si_3N_4 , así como combinaciones de los mismos.

- 5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que el desprendimiento de la laca de estampado remanente después de la estructuración se lleva a cabo mediante inmersión en un baño de disolvente o mediante pulverización, dado el caso con medios auxiliares mecánicos adicionales, tales como cepillos o ultrasonidos.

Fig. 1

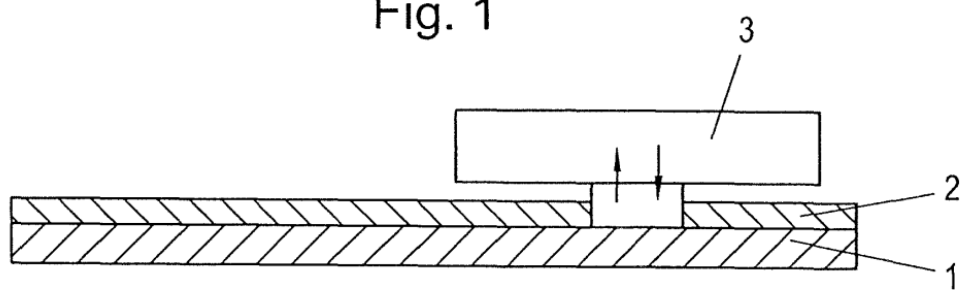


Fig. 1a

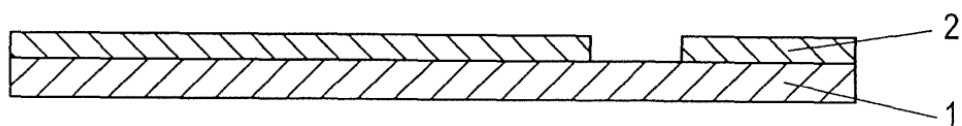


Fig. 1b

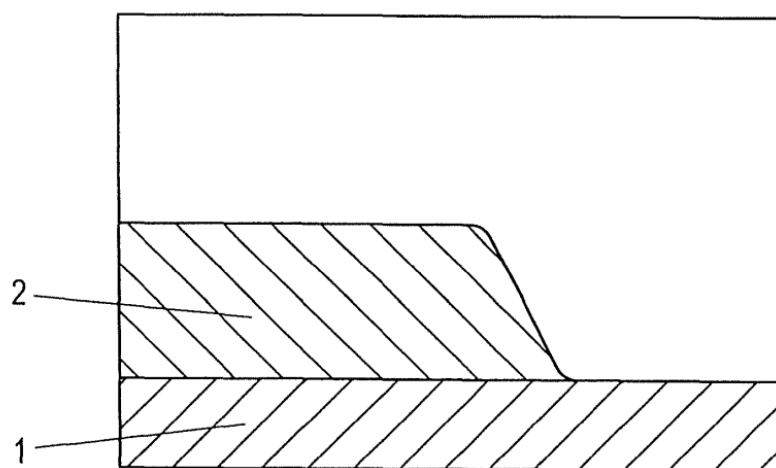


Fig. 2

Fig. 3

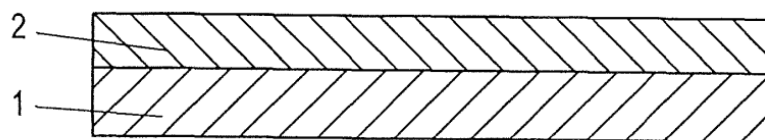


Fig. 3a

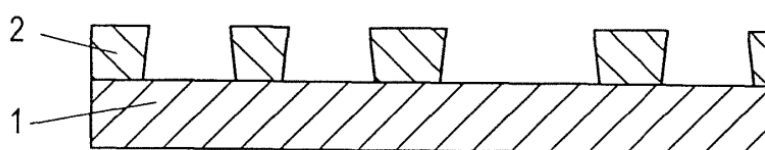


Fig. 3b

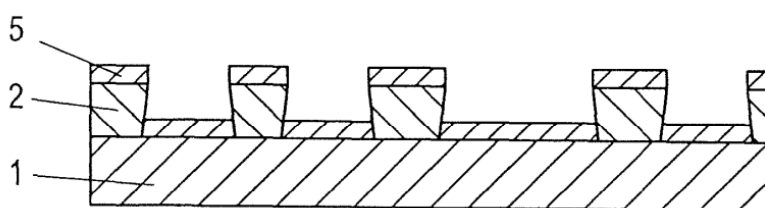


Fig. 3c

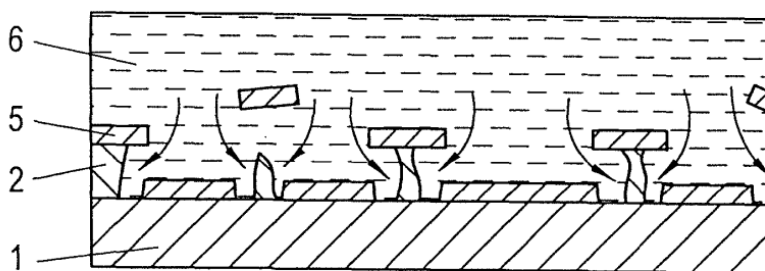


Fig. 3d

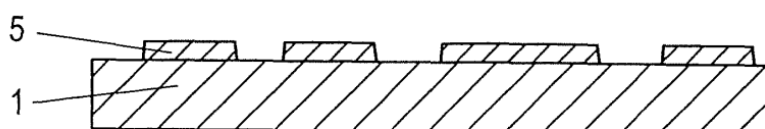


Fig. 3e

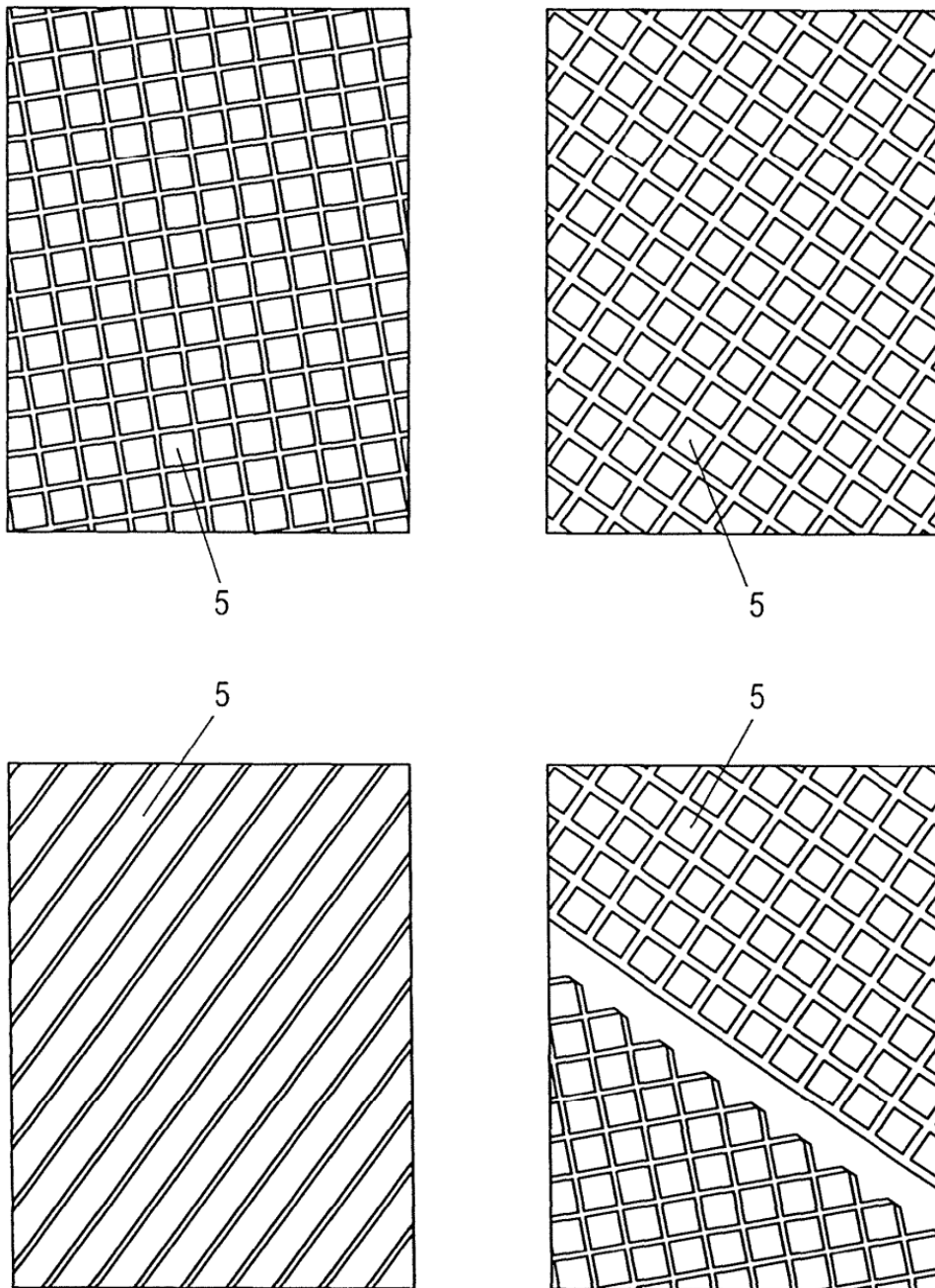


Fig. 4