

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 184**

51 Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2017** E 17305823 (1)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019** EP 3422100

54 Título: **Proceso de moldeo por microtransferencia y sustrato modelado obtenible a partir del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ D'AIX MARSEILLE (33.3%)
58 Boulevard Charles Livon
13007 Marseille 7 , FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%) y
UNIVERSITÉ DE TOULON (33.3%)**

72 Inventor/es:

**GROSSO, DAVID y
BOTTEIN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 755 184 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

Proceso de moldeo por microtransferencia y sustrato modelado obtenible a partir del mismo

La presente invención se refiere al campo de los procesos de litografía de nanoimpresión (NIL, por sus siglas en inglés) y, de manera más específica, a un proceso de moldeo por microtransferencia usado para proporcionar una capa modelada de sol-gel sobre un sustrato sin ninguna capa residual.

Antecedentes de la invención

El modelado submicrométrico de películas delgadas es de gran interés para su uso en sistemas microelectromecánicos capaces de detectar, accionar, procesar información, guías de ondas ópticas, dispositivos de ondas acústicas de superficie y memorias holográficas, entre otros. La litografía blanda es una técnica prometedora para este fin, ya que esta permite hacer réplicas de patrones a nanoescala, al tiempo que hacer frente a las demandas prácticas de las aplicaciones industriales con respecto a la alta resolución, el alto rendimiento, el bajo coste, la gran área, y modelar sobre superficies no planas y curvadas.

La litografía blanda usa una estampa elastomérica blanda (es decir, un molde) replicada a partir de un patrón duro, que se usa para conferir un modelo definido a una película delgada sobre un sustrato. La película se puede obtener a partir de un material polimérico o de sol-gel. Se pueden implementar diversas técnicas de modelado para depositar el material de película en el sustrato solo en los casos en los que se desee en el modelo final. Entre estas técnicas, se puede mencionar:

- el gofrado, que se basa en el desplazamiento del material, aplicado como una película sobre un sustrato, con las características sobresalientes del molde que se aplica con fuerza sobre el sustrato. Esta técnica requiere un corrimiento adecuado de la solución del sustrato para permitir que las características elevadas del molde entren en contacto con el sustrato. Normalmente, queda material seco alrededor de los bordes de la estampa, que se ha de retirar. Por tanto, esta técnica no se puede emplear en aplicaciones exigentes y con sustratos frágiles.

- el micromoldeo en capilares (MIMIC, por sus siglas en inglés) y el moldeo por microtransferencia (μ TM, por sus siglas en inglés), que dependen, ambos, del relleno y la duplicación de la topografía tridimensional de la estampa, seguida de la liberación de la estampa elastomérica para transferir el modelo únicamente al sustrato.

En el MIMIC, la superficie modelada de la estampa se coloca sobre el sustrato que tiene una red de canales microcapilares conectados que tienen extremos abiertos a través de los que la solución precursora entra en los canales y los rellena mediante acción capilar. La permeabilidad de la estampa a los gases permite entonces el secado de la solución. A continuación, se libera la estampa, dejando las microestructuras sobre la superficie del sustrato. Además de consumir mucho tiempo, la principal limitación de esta técnica es que el material de sol-gel rara vez rellena toda la red de canales, debido a la contracción del volumen que se produce al secar la solución. Además, no se pueden reproducir todas las características dado que algunas, tales como las cavidades aisladas, por ejemplo, puede que no sean accesibles a la solución mediante la capilaridad. Por tanto, se observan defectos topográficos.

El μ TM supera algunos de los inconvenientes del MIMIC, ya que es más rápido y permite la generación de estructuras tanto aisladas como interconectadas. En el μ TM, se deposita una solución precursora de prepolímero o sol-gel (o "tinta") sobre las áreas rebajadas del lado modelado de la estampa, más comúnmente mediante colada por rotación. Durante la etapa de recubrimiento por rotación, la tinta se seca y se retira de las paredes de los canales rebajados. A fin de evitar el relleno incompleto de los rebajes del molde, a veces se aplica una solución humectante al molde. Sin embargo, en ese caso, el exceso de material se debe retirar de las áreas elevadas de la estampa, ya sea mediante raspado o con una corriente de nitrógeno para evitar la formación de una capa residual. La estampa se pone en contacto después con el sustrato. La energía interfacial más baja del elastómero respecto al sustrato permite que el material modelado permanezca sobre la superficie a medida que se pela la estampa. Cualquier unión restante entre la tinta y la estampa se debe romper durante la etapa de estampado mediante la aplicación de tensión mecánica.

De manera similar a la técnica de MIMIC, en ausencia de las etapas anteriores para evitarlo, una capa delgada residual del material normalmente permanece sobre la parte superior de las áreas modeladas, que conecta las características impresas y que se puede retirar mediante ataque con plasma (C. Fernández-Sánchez, *Chem. Mater.* 2008, 20, 2662-2668). La transferencia de modelo completa al sustrato requiere, por tanto, un control cuidadoso de los parámetros del proceso, incluyendo las propiedades reológicas de la solución en el caso en el que se usan precursores de sol-gel. Dado que esto sigue siendo un desafío, las distorsiones topográficas se producen de manera típica con la técnica de μ TM cuando se aplican a materiales de sol-gel.

Por ejemplo, X. Zhao y col., *Adv. Mater.* 1996, 8, 837 presentan el modelado de microestructuras separadas a partir de materiales de sol-gel empleando el μ TM. Se menciona que los precursores de SiO_2 y ZrO_2 se rellenaron en un molde. A continuación, se aplicó el molde sobre una oblea y se formó el gel mediante su calentamiento sobre una placa caliente. Se concluyó que el " μ TM tiene limitaciones. Las microestructuras fabricadas sobre una superficie plana empleando el μ TM pueden tener una película delgada entre las características poliméricas". Por tanto, los autores sugieren la retirada de esta película mediante ataque iónico reactivo (RIE, por sus siglas en inglés) con oxígeno. Sin

embargo, el RIE es probable que modifique las formas del modelo debido a la baja selectividad y, además, aumenta el coste del proceso general.

5 Esta limitación del μ TM es confirmada por Kang, "*Fabrication of ceramic layer-by-layer infrared wavelength photonic band gap crystals*", Universidad del Estado de Iowa, 2004, 68-75. El autor presenta experimentos para modelar un material de sol-gel mediante μ TM. Se infiltró una estampa de silicona con un precursor de alcóxido de titanio empleando dos técnicas de infiltración diferentes.

10 En la primera variante, la etapa de infiltración se llevó a cabo mediante recubrimiento por rotación en una caja de guantes con atmósfera controlada, a continuación, la muestra se secó en un entorno de baja humedad y, además, se curó por reposo en una cámara de humedad para completar la gelificación del precursor. El molde se retiró mediante cocción y el gel se curó de manera simultánea. El autor menciona que la estampa de silicona tuvo que prensarse con una fuerza de 1,87-3,73 N para transferir el material de relleno sobre el sustrato. Esto muestra que el desmoldeo no fue fácil.

15 En la segunda variante, se aplicó una gota de precursor al molde, a continuación, se aplicó un bloque de PDMS plano a la gota para forzar el precursor de sol-gel en las cavidades del molde y este conjunto se secó, al tiempo que se mantenía la presión sobre el bloque. Después de retirar el bloque, la muestra se coció entonces tal como anteriormente. El autor menciona que esta técnica de infiltración condujo a superficies rugosas y produjo material residual sobre la parte superior de los canales.

Los presentes inventores han confirmado, de hecho, de manera experimental que el método de infiltración de colada por rotación no da como resultado un relleno adecuado de las cavidades del molde.

20 Finalmente, C.R. Martin y col., *Journal of Electroceramics*, 2004, 12, 53-68 presentan el modelado a escala submicrométrica de películas delgadas de cerámica empleando precursores líquidos de sol-gel. Este documento también sugiere que el desmoldeo no es fácil y que se debe aplicar presión al molde. Se concluye que "*para que la técnica sea una alternativa viable, se requiere un estudio adicional sobre las condiciones de prensado con ambos sol-geles (...) para eliminar las principales distorsiones topográficas que produce la técnica*".

25 Por tanto, estos autores confirman, además, las limitaciones de la técnica de μ TM, como se ha indicado anteriormente.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de proporcionar una solución simple que supere los inconvenientes bien conocidos de las técnicas de μ TM aplicadas a los materiales de sol-gel, en concreto, la presencia de una capa residual y las dificultades en el desmoldeo del gel, lo que da como resultado una mala calidad de transferencia.

Compendio

30 Los inventores han demostrado que la necesidad anterior se puede satisfacer mediante la realización de una etapa de impregnación específica de la estampa con la solución de sol-gel y el ajuste de la presión del vapor de disolvente durante el proceso de micromoldeo. Por tanto, resulta posible rellenar de manera precisa y completa las cavidades de la estampa solamente y, por tanto, obtener un modelo con alta resolución.

La presente invención se dirige, por tanto, a un proceso que comprende las siguientes etapas sucesivas:

35 (a) impregnar un molde blando provisto de al menos una cavidad con una capa de sol-gel recubierta sobre un primer sustrato, en condiciones de una presión de disolvente relativa ajustada, de tal manera que la capa se hinche mediante la absorción de vapor entre el 10 y el 60 % en volumen, para rellenar el molde con la acción de fuerzas capilares,

(b) retirar el primer sustrato,

40 (c) si es necesario, equilibrar el gel dentro de las cavidades del molde, a una presión de disolvente relativa entre el 0 y el 95 %, con el fin de permitir que se hinche y, por tanto, se rellene por completo dicha al menos una cavidad,

(d) aplicar el gel hinchado sobre un segundo sustrato a modelar,

(e) someter a tratamiento térmico este conjunto para hacer más rígido el gel,

(f) retirar el molde, y

(g) curar el gel hasta dar una cerámica, formando, por tanto, un sustrato modelado.

45 Esta también se refiere al sustrato modelado obtenible mediante el proceso anterior y al uso de este sustrato modelado para la fabricación de dispositivos para aplicaciones ópticas, fotónicas, eléctricas o biológicas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa las etapas sucesivas del proceso según la presente invención.

La Figura 2 ilustra un proceso continuo según la presente invención.

Descripción detallada

A continuación, se detallará el proceso de la presente invención por referencia a la Figura 1.

El proceso de litografía de nanoimpresión (NIL) según la presente invención es un proceso de NIL blanda que usa una estampa o molde blando.

5 Este molde, de manera típica, se obtiene como una copia negativa de una plantilla de patrón. La plantilla de patrón en sí misma se puede fabricar, en primer lugar, a partir de silicio o cualquier otro material adecuado, tal como vidrio, uno o más óxidos de metal, polímeros, materiales híbridos y materiales compuestos. Esta se puede fabricar mediante litografía de haz de electrones (EBL, por sus siglas en inglés), litografía de haz de iones enfocado (FIB, por sus siglas en inglés) o cualquier otra tecnología de modelado adecuada. A continuación, la superficie del patrón se puede someter a tratamiento para formar una capa antiadhesiva sobre la misma. El material líquido del molde se puede recubrir o colar después por rotación en la plantilla de patrón para duplicar una capa de modelado. El material normalmente se desgasifica en una cámara de vacío de baja presión. Posteriormente, un plano posterior o una capa flexible se puede unir a la capa modelada. A continuación, se realiza, en general, el curado térmico o UV con el fin de reducir la rugosidad y evitar la acumulación de tensión debida a la contracción térmica. El molde replicado se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se retira por pelado con cuidado de la plantilla de patrón.

Los ejemplos de los materiales que se pueden usar para la fabricación del molde son los elastómeros de silicona (polisiloxanos reticulados), que se pueden obtener mediante el mezclado de un grupo reactivo que soporta polisiloxano (tal como hidruro o vinilo) con un oligómero de silicona reticulante. Tales moldes normalmente se denominan "moldes de PDMS". Otros materiales que se pueden usar para la fabricación del molde blando son los polímeros fluorados, tales como el perfluoropolíéter (PFPE) y sus derivados, incluyendo el HPFPE, que es una resina de copolímero de un perfluoropolíéter (PFPE) y un polímero hiperramificado (HP, por sus siglas en inglés), el PFPE de acriloxi (indicado como α -PFPE) o el PFPE con funcionalidad α - ω -metacriloxi (PFPE-DMA); y el tetrafluoroetileno y sus derivados, incluyendo el ETFE (que es un copolímero de etileno y tetrafluoroetileno) y los copolímeros de 2,2-bis(trifluorometil-4,5-difluoro-1,3-dioxol) y tetrafluoroetileno. Otros materiales adecuados se pueden seleccionar de polivinilpirrolidona (PVP), ácido poliláctico (PLA) y poliéterimida (PEI), por ejemplo. Se prefieren los elastómeros de silicona para su uso en la presente invención.

En el proceso de la presente invención, el molde anterior se impregna con una capa de sol-gel formada a partir de una solución de uno o más precursores de óxido de metal o metaloide.

La expresión "uno o más precursores de óxido de metal" se refiere a cualquier precursor de óxido de metal, precursor de óxido de metaloide o combinación de los mismos, que se usa de manera convencional en los procesos de sol-gel. Los precursores se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en sales inorgánicas, sales orgánicas o alcóxidos de al menos un metal o metaloide o de una combinación de al menos un metal con al menos un metaloide. Los ejemplos de las sales inorgánicas son los haluros (fluoruros, cloruros, bromuros o yoduros, en especial, cloruros), los oxiclорuros y los nitratos. Las sales orgánicas se pueden seleccionar de oxalatos y acetatos, por ejemplo, mientras que los alcóxidos son, de manera típica, de Fórmula $(RO)_nM$ donde M indica el metal o metaloide, n representa el número de ligandos unidos a M, que corresponde a la valencia de M, y R representa una cadena de alquilo lineal o ramificada que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo fenilo; compuestos organometálicos de Fórmula $X_zR^1_zM$ en donde M representa un metal o metaloide, X representa un grupo hidrolizable elegido de un grupo halógeno, acrilato, acetoxi, acilo u OR^1 donde R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo fenilo, R^1 representa un grupo no hidrolizable seleccionado de grupos alquilo lineal o ramificado opcionalmente perfluorado que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo fenilo, e y z son números enteros elegidos de tal manera que $y + z$ sea igual a la valencia de M. Los metales se pueden seleccionar de titanio, hafnio, circonio, aluminio, cobre, hierro, escandio, vanadio, cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobalto, itrio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, tantalio, wolframio, renio, osmio, iridio, platino, oro, ruterfordio, dubnio, seaborgio, bohrio, hassio, copernicio, cerio, erbio, europio, gadolinio, holmio, lantano, lutecio, neodimio, praseodimio, prometio, samario, escandio, terbio, tulio, iterbio, itrio y sus mezclas, mientras que los metaloides adecuados incluyen, por ejemplo, silicio, selenio y telurio. Los ejemplos de los precursores de silicio son tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), tetrapropoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, aliltrimetoxisilano, propiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, 1,4-bis(trietoxisilil)benzeno, viniltrietoxisilano, fenilaminometiltrietoxisilano (PAMS), trietoxisilano, trietoxi(octil)silano, metiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano y metiltriisopropoxisilano, preferiblemente tetraetoxisilano (TEOS); los ejemplos de los precursores de titanio son $TiCl_4$, $Ti(OPr)_4$, $Ti(NO_3)_4$, $Ti(SO_4)_2$ y acetato de titanio. Los precursores de metal o metaloide pueden estar presentes, además, en forma hidratada. Se pueden usar precursores de diferentes metales o metaloides o precursores de una combinación de al menos un metal con al menos un metaloide, a fin de obtener cerámicas en forma de óxidos complejos con una estequiometría definida.

A fin de formar la solución empleada en la presente invención, los precursores se combinan de manera típica con un disolvente seleccionado de agua, alcoholes monohídricos o dihídricos, tales como metanol, etanol, n-propanol, etilenglicol, propilenglicol o una mezcla de los mismos. El agua combinada con uno o más disolventes orgánicos se emplea, en general, en el caso de precursores inorgánicos y precursores organometálicos. En la primera situación, el etanol está presente preferiblemente en la solución con el fin de mejorar la humectación del sustrato, dispersar los

precusores y reducir la cinética de su hidrólisis para evitar la reticulación. La solución puede comprender de manera adicional un catalizador, que se puede seleccionar de catalizadores básicos (tales como NH_3) y catalizadores ácidos, preferiblemente un ácido pequeño y volátil (tal como ácido acético o ácido clorhídrico), menos preferiblemente un ácido no volátil (tal como ácido nítrico). Esta puede comprender, además, uno o más polímeros, destinados, por ejemplo, a formar mesoporos en la película de óxido de metal o metaloide o para mejorar su homogeneidad, tales como copolímeros de bloques anfífilos. La solución también puede comprender tensioactivos, tales como un tensioactivo catiónico, para estabilizar la solución coloidal o "sol" formada después de la hidrólisis y la polimerización de los precusores. Se pueden proporcionar, además, agentes quelantes en la solución, aunque no es necesario según la presente invención. De hecho, se ha demostrado que la movilidad de la película de sol-gel es lo suficientemente alta según el proceso proporcionado en el presente documento, de tal manera que no necesita que se ajuste mediante agentes quelantes.

Esta solución se aplica a un primer sustrato mediante cualquier medio adecuado, por ejemplo, mediante recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización o recubrimiento por rotación, de manera más específica mediante recubrimiento por inmersión, para formar una capa que tenga un espesor de 5 nm a varios micrómetros, preferiblemente de 20 a 200 nm. El sustrato sobre el que se deposita la capa de sol-gel se puede seleccionar de sustratos de vidrio, metal o poliméricos, por ejemplo. Los ejemplos de los polímeros que se pueden usar como sustrato incluyen poliimida, policarbonato y poliéster (tal como metacrilato de polimetilo). El espesor de la película se puede ajustar mediante el control de las condiciones de deposición (velocidad de extracción de recubrimiento por inmersión; velocidad de revolución de recubrimiento por rotación) y la viscosidad y concentración de la solución.

El recubrimiento del primer sustrato se puede realizar en condiciones necesarias para obtener un espesor de capa uniforme, de manera típica de menos del 10 % de variación de espesor. Esto se puede lograr mediante la aplicación de la presión de vapor relativa adecuada durante la deposición. En las soluciones de sol-gel a base de TiO_2 , por ejemplo, se puede usar una presión de disolvente relativa baja, preferiblemente una presión de agua relativa baja, por ejemplo, de entre el 0 y el 70 %, preferiblemente de entre el 0 y el 40 %. La presión de vapor relativa de disolvente (agua) se obtiene mediante el flujo de una mezcla de aire seco y aire saturado con el vapor de disolvente seleccionado con la ayuda de controladores de flujo de masa. Un flujo compuesto del 50 % de aire seco y el 50 % de aire que está saturado en vapor de disolvente produce una presión de vapor de disolvente relativa del 50 %. El aire saturado se obtiene de manera típica mediante el burbujeo de aire seco en la fase líquida del vapor de disolvente. La presión de vapor relativa de disolvente obtenida se mide después mediante medios adecuados, por ejemplo, mediante un sensor.

Los ejemplos de los disolventes que se pueden usar para este fin se seleccionan del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetona, THF, tolueno y sus mezclas, preferiblemente el disolvente es agua.

Se forma un gel a partir de los precusores de óxido de metal o metaloide para obtener una película de gel recubierta sobre el primer sustrato. Dicho gel se forma mediante la hidrólisis y polimerización de dichos precusores. La hidrólisis puede comenzar de manera espontánea en el caso en el que la solución de sol-gel comprende agua o cuando los precusores de metal o metaloide están en forma de hidratos. La polimerización se puede retardar en el caso en el que la solución comprende un catalizador ácido. En cualquier caso, la película o capa formada sobre el sustrato en esta fase del proceso se debe dejar lo suficientemente flexible como para poder rellenar los rebajes del molde con el que se pone en contacto en la siguiente etapa del proceso. La flexibilidad (fluidez) de la capa de gel se controla mediante el ajuste de la presión de vapor relativa en el disolvente (por ejemplo, agua) en la cámara. La capa de gel flexible tiende a equilibrarse con la composición de la atmósfera y absorberá de manera natural las especies volátiles. Se demostró que en TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 , la fluidez ideal para el procesamiento de NIL blanda se obtiene al ajustar la humedad relativa de tal manera que la capa se hinche en su volumen en un factor del 30 % más o menos del 10 % al absorber agua en este caso particular. El tipo de vapor se puede variar fácilmente para producir resultados similares. Se espera que este grado óptimo de hinchamiento también se aplique a otros sistemas de sol-gel y la presión de vapor relativa aplicada depende del tipo de sol-gel y, más precisamente, de su higroscopicidad cuando se encuentra en estado no rígido.

El proceso de la presente invención está caracterizado por que comprende una etapa de impregnar el molde blando descrito anteriormente con esta capa de sol-gel depositada sobre el primer sustrato, en lugar de depositar la capa de sol-gel mediante recubrimiento por rotación como en los procesos convencionales de moldeo por microtransferencia. La impregnación se puede realizar mediante el simple contacto de la capa de sol-gel depositada sobre el sustrato con el molde, de tal manera que las cavidades abiertas del molde estén orientadas hacia la capa de sol-gel, durante un tiempo entre unos segundos y 10 minutos, preferiblemente entre 30 segundos y 2 minutos. El contacto normalmente se realiza sin aplicar presión al molde o al sustrato. El molde, de manera típica, se ha desgasificado unos minutos antes de la etapa de impregnación y, por tanto, su porosidad está lo suficientemente vacía como para actuar como una "esponja" que bombea el disolvente contenido en la película de sol-gel, mientras que el sol-gel resistente se aspira dentro de las protuberancias del molde. Por tanto, no existe la necesidad de aplicar alta presión al molde durante la impregnación. De manera específica, según una realización preferida de la presente invención, la presión aplicada al molde durante la etapa de impregnación descrita anteriormente es la del peso del molde solamente (es decir, de manera típica menos de 10 g/cm^2).

Los presentes inventores han demostrado que la solución de sol-gel (xerogel) no pudo rellenar las cavidades del molde de manera homogénea cuando se aplica mediante recubrimiento por rotación o cualquier otro medio directo. Esto se

debió a que una impregnación directa del molde mediante una solución diluida de sol-gel, seguida de su evaporación, condujo a la acumulación local del material de una manera no homogénea e incontrolada.

5 De manera importante, para lograr el relleno completo de las cavidades, esta etapa de impregnación se realiza en condiciones, en concreto, a una presión de disolvente relativa controlada, para rellenar el molde con la acción de fuerzas capilares. La cantidad de material de sol-gel aplicado al molde se puede ajustar fácilmente mediante la variación del espesor de la capa de sol-gel depositada sobre el primer sustrato en la primera etapa. Por tanto, resulta posible aplicar la misma cantidad de xerogel a cada cavidad.

10 La presión de disolvente relativa se ajusta durante la etapa de impregnación, de tal manera que la capa se hinche mediante la absorción de vapor entre el 10 y el 60 % en volumen, de manera ideal entre el 15 % y el 45 % en volumen, para rellenar de manera óptima el molde con la acción de fuerzas capilares. Los ejemplos de los disolventes que se pueden usar para este fin se seleccionan del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetona, THF, tolueno y sus mezclas, preferiblemente el disolvente es agua.

15 En la siguiente etapa del proceso según la presente invención, el molde relleno se retira del sustrato. A continuación, se deja secar el xerogel durante un tiempo entre 5 segundos y 10 minutos y preferiblemente entre 10 segundos y 2 minutos. Durante ese tiempo, debido a la inestabilidad del xerogel, el material que queda fuera de las cavidades se desprende de la superficie y rellena las cavidades circundantes. A continuación, el xerogel se contrae dentro de las cavidades donde permanece estabilizado mediante las fuerzas capilares. Por tanto, se logra un relleno selectivo de las cavidades y se puede obtener un modelo final sin ninguna capa residual.

20 Cabe señalar que las etapas sucesivas de impregnación del molde, seguida de la retirada del molde y el secado del gel se pueden repetir varias veces, dependiendo de la profundidad de las cavidades a rellenar y/o si los modelos deben estar elaborados de capas apiladas de diferentes óxidos de metal.

25 Si es necesario, el gel dentro de las cavidades del molde se equilibra después a una presión de disolvente relativa con el fin de permitir que el gel se hinche lo suficiente como para sobresalir de las cavidades. La presión de disolvente relativa se debe adaptar para cada caso particular y puede variar del 0 al 95 % de la presión de disolvente relativa, por ejemplo, del 70 al 95 % de la presión de disolvente en los casos en los que el disolvente sea agua, con el fin de obtener el grado óptimo de hinchamiento. Esta es una etapa clave del proceso de la presente invención, dado que no solo permite que el gel rellene por completo las cavidades del molde, sino que también garantiza un desmoldeo adecuado del gel más adelante; incluso si el gel, antes de la contracción mencionada anteriormente, no relleno por completo la cavidad. Si las cavidades ya están rellenas antes de dicho equilibrio, el hinchamiento del gel del disolvente podría no ser necesario.

30 En la siguiente etapa del proceso, el gel hinchado se aplica sobre un segundo sustrato a modelar, normalmente mediante el simple contacto de la superficie estructurada del molde con el segundo sustrato. Este sustrato se puede seleccionar de los enumerados anteriormente, que se usaron en la primera etapa del proceso. Sin embargo, el primer y el segundo sustrato no necesitan ser iguales. El contacto se realiza sin aplicar ninguna presión al segundo sustrato o al molde.

35 Este conjunto se somete a tratamiento térmico después para polimerizar y condensar, además, el o los precursores de óxido de metal contenidos en el xerogel y mejorar la adhesión entre el xerogel y el segundo sustrato, favoreciendo, por tanto, una transferencia adecuada del modelo en la siguiente etapa, sin ninguna grieta. La duración y la temperatura de este tratamiento térmico se pueden ajustar a cualquier intervalo adecuado para la obtención de una película gelificada que presente una adherencia de preferencia al segundo sustrato, en comparación con el molde, y una rigidez suficiente para evitar el colapso del modelo después del desmoldeo. Dependiendo de los constituyentes de la solución de sol-gel, el tratamiento se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura de 25 a 200 °C durante, de manera típica, entre 1 y 20 minutos, preferiblemente a una temperatura de entre 50 y 150 °C, más preferiblemente de entre 60 y 120 °C.

40 El molde se retira después para obtener un sustrato recubierto con un gel modelado que puede haber comenzado a solidificarse y este gel se densifica, además, mediante curado para obtener un material de óxido de metal o metaloide modelado sobre dicho segundo sustrato. Esta etapa de curado (o recocido) da como resultado una retirada completa del disolvente presente en la solución coloidal, del disolvente absorbido por la película y de los subproductos orgánicos generados por los precursores y del o de los polímeros que pueden estar presentes en la solución de sol-gel. La duración y la temperatura de este tratamiento de curado se pueden ajustar a cualquier intervalo adecuado, dependiendo de los constituyentes de la solución coloidal, para obtener unas dimensiones constantes del modelo y, por ejemplo, de 200 a 800 °C, normalmente de 300 a 500 °C. Por tanto, se obtiene un sustrato modelado sin ninguna capa residual entre las estructuras de óxido de metal.

45 Por tanto, el sustrato modelado obtenido se puede usar en diversas aplicaciones y, en particular, para la fabricación de dispositivos para aplicaciones ópticas, fotónicas, eléctricas o biológicas. Entre tales aplicaciones, se pueden mencionar, por ejemplo, las celdas solares para dispositivos fotovoltaicos; los cristales fotónicos para fibras de cristal fotónico, las guías de ondas ópticas, los sensores de emisión láser u ópticos; las membranas; los resonadores; las

microestructuras para el modelado de proteínas; los recubrimientos antirreflectantes para dispositivos ópticos; o la fotocatalisis.

5 El molde se puede usar de nuevo después para imprimir otros sustratos. Si es necesario, el molde se puede liberar en primer lugar de cualquier xerogel que quede sobre su superficie mediante su contacto con un sustrato estructurado adecuado.

El proceso anterior se puede automatizar para imprimir grandes áreas de sustrato y aplicar diversos modelos, con diferentes morfologías y/o composiciones, uno al lado del otro sobre varias superficies diferentes (tales como superficies curvadas, hidrófobas o porosas).

10 Como se muestra en la Figura 2, el proceso de la presente invención se puede realizar, opcionalmente, de manera continua por medio de un dispositivo de rodillo a rodillo, en donde la solución de sol-gel se transfiere a un primer rodillo que se pone en contacto con un segundo rodillo empleado como estampa (tal como una estampa de PDMS) con cavidades. Los rebajes rellenos del segundo rodillo se ponen en contacto después con un sustrato (tal como un sustrato de plástico).

Ejemplos

15 La presente invención se entenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos que se proporcionan solo con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención, que se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1: Moldeo por microtransferencia de rejillas de difracción a partir de un sol-gel de TiO_2

Se fabricó un patrón mediante litografía de haz de iones enfocado sobre una oblea de silicio.

20 A continuación, se preparó un negativo de este patrón mediante moldeo a partir de un material de elastómero de silicona (PDMS, por sus siglas en inglés), de tal manera que el patrón se confiriera a las rejillas de difracción del molde, es decir, cavidades en forma de líneas que tenían un ancho que tenían un ancho de $5 \pm 0,2 \mu\text{m}$, una longitud de 5 mm y una profundidad de $1.200 \pm 100 \text{ nm}$, distantes a $2 \pm 0,2 \mu\text{m}$. A fin de preparar el molde, el patrón se sumergió en primer lugar en una solución etanoica de 0,05 M de $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ durante 30 min, a continuación, se extrajo de la solución y se enjuagó de manera abundante con etanol. Los precursores de PDMS (90 % en peso de RTV141A, 10 % de RTV141B de Rhodorsil®) se mezclaron y, a continuación, se vertieron sobre el patrón. Después de desgasificarse, El PDMS se recoció a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos y, a continuación, se desmoldeó. El molde de PDMS se desgasificó justo antes de la etapa de replicación.

30 Una solución de sol-gel que consistía en $\text{TiCl}_4:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{Pluronic}^\circledast \text{ F127}$ en una relación molar de $1:40:7:2 \cdot 10^{-4}$ se usó para obtener un recubrimiento sobre un portaobjetos de vidrio desgrasado (VWR®) mediante recubrimiento por inmersión en una cámara controlada ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{HR} = 20 \%$), en condiciones que permitían obtener un espesor de película de $100 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Poco después del recubrimiento por inmersión, el portaobjetos de vidrio se colocó en una cámara con una atmósfera controlada ($\text{HR} = 70 \%$). La presión de vapor relativa de gas (en este caso, la humedad relativa) se controló y mantuvo con precisión durante 1 min para permitir el equilibrio de la capa de xerogel, a continuación, se aplicó el molde sobre la película sin presión adicional y se mantuvo durante 1 min en humedad controlada (HR del 70 %) para rellenar las cavidades del molde. El molde relleno se retiró después del sustrato de vidrio y se colocó en una atmósfera controlada diferente (HR del 85 %) durante 1 minuto. Finalmente, el molde se colocó sobre un portaobjetos de vidrio desgrasado (VWR®) sin ninguna presión adicional. Este conjunto se calentó hasta $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min en un horno de secado. Después de enfriarse, se retiró el molde del portaobjetos de vidrio, dejando el material de sol-gel sobre este último. El portaobjetos de vidrio impreso se sometió a tratamiento térmico después a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min, con el fin de cristalizar TiO_2 en su forma anatasa.

35 Las estructuras transferidas al portaobjetos de vidrio se analizaron con un microscopio electrónico. No se observó ninguna capa residual. Además, las estructuras se transfirieron por completo y tenían un aspecto homogéneo sobre varios cientos de micrómetros.

45 Con el fin de confirmar que no estaba presente ninguna capa residual, el proceso anterior se repitió sobre un sustrato de silicio con una solución de sol-gel similar que contenía una relación molar del 30 % de CaCl_2 (en comparación con el TiCl_4). Por tanto, se obtuvo un modelo de CaTiO_3 . A continuación, se realizó el ataque iónico reactivo (RIE) y las estructuras se analizaron mediante microscopía de fuerza atómica. El CaTiO_3 es muy resistente al RIE y, por tanto, actúa como fotorresistente. Dado que el ataque se realizaba a la velocidad conocida del silicio entre las estructuras modeladas, al tiempo que las estructuras resistían el ataque, este experimento confirma que no se produjo ninguna capa residual mediante el proceso anterior.

50 Ejemplo 2: Moldeo por microtransferencia de estructuras cuadradas a partir de un sol-gel de TiO_2 sobre un sustrato de vidrio

Se fabricó un patrón mediante litografía de haz de iones enfocado sobre una oblea de silicio.

5 A continuación, se preparó un negativo de este patrón mediante moldeo a partir de un material de elastómero de silicona (PDMS, por sus siglas en inglés), de tal manera que el patrón se confiriera sobre las cavidades nanoestructuradas cuadradas del molde que tenían una dimensión de lado de 1,5, 2 y 2,5 μm y una profundidad de 800 y 1.500 nm, respectivamente, sobre un área de 20 x 20 μm . A fin de preparar el molde, el patrón se sumergió en primer lugar en una solución etanoica de 0,05 M de $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ durante 30 min, a continuación, se extrajo de la solución y se enjuagó de manera abundante con etanol. Los precursores de PDMS (90 % en peso de RTV141A, 10 % de RTV141B de Rhodorsil®) se mezclaron y, a continuación, se vertieron sobre el patrón. Después de desgasificarse, El PDMS se recoció a 70 °C durante 30 minutos y, a continuación, se desmoldeó. El molde de PDMS se desgasificó justo antes de la etapa de replicación.

10 Una solución de sol-gel que consistía en $\text{TiCl}_4:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{Pluronic® F127}$ en una relación molar de 1:40:7:2.10⁻⁴ se usó para obtener un recubrimiento sobre un portaobjetos de vidrio desgrasado (VWR®) mediante recubrimiento por inmersión en una cámara controlada ($T = 22\text{ °C}$, $\text{HR} = 20\%$), en condiciones que permitían obtener un espesor de película de 40 nm \pm 10 nm. Poco después del recubrimiento por inmersión, el portaobjetos de vidrio se colocó en una cámara con una atmósfera controlada ($\text{HR} = 70\%$). La presión de vapor relativa de gas (en este caso, la humedad relativa) se controló y mantuvo con precisión durante 1 min para permitir el equilibrio de la capa de xerogel, a continuación, se aplicó el molde sobre la película sin presión adicional y se mantuvo durante 1 min en humedad controlada (HR del 70 %) para rellenar las cavidades del molde. El molde relleno se retiró después del sustrato de vidrio y se colocó en una atmósfera controlada diferente (HR del 85 %) durante 1 minuto. Finalmente, el molde se colocó sobre un portaobjetos de vidrio desgrasado (VWR®) sin ninguna presión adicional. Este conjunto se calentó hasta 70 °C durante 5 min en un horno de secado. Después de enfriarse, se retiró el molde del portaobjetos de vidrio, dejando el material de sol-gel sobre este último. El portaobjetos de vidrio impreso se sometió a tratamiento térmico después a 400 °C durante 10 min, con el fin de cristalizar TiO_2 en su forma anatasa.

15 Las estructuras transferidas al portaobjetos de vidrio se analizaron con un microscopio electrónico. No se observó ninguna capa residual. Además, el modelo del patrón se replicó con precisión con una relación de aspecto de las estructuras replicadas similar a la que se obtiene mediante los procesos de NIL blanda.

25 Ejemplo 3: Moldeo por microtransferencia de estructuras cuadradas a partir de un sol-gel de TiO_2 sobre acero inoxidable

30 El experimento descrito en el Ejemplo 2 se reprodujo usando acero inoxidable como sustrato en lugar de vidrio. El modelo se pudo imprimir sobre este sustrato, aunque la formación de una capa de sol-gel sobre acero inoxidable normalmente es imposible debido a la acidez de la solución de sol-gel que da como resultado una oxidación del sustrato. Se supone que esto se puede lograr porque el material de sol-gel ya está parcialmente condensado cuando esta capa se transfiere al sustrato y la mayor parte del ácido clorhídrico presente en la solución de sol-gel, por tanto, se ha evaporado, según el proceso de la presente invención. Por lo tanto, cualquier tipo de sustrato se puede imprimir con éxito con la presente invención.

35 Ejemplo 4: Moldeo por microtransferencia de estructuras cuadradas a partir de un sol-gel de TiO_2 sobre un sustrato grande

40 El proceso, como se describe en el Ejemplo 1, se realizó con el mismo molde sobre un sustrato más grande. Los modelos se repitieron varias veces mediante el contacto del mismo molde con el sustrato sin ningún tratamiento intermedio del molde. Se demostró que resultaba posible formar estructuras una al lado de la otra y, por tanto, imprimir un sustrato grande usando un único molde de dimensiones reducidas.

Además, cada etapa de impresión puede requerir menos de 2 min, si se optimiza. Mediante el uso de un molde de 1 cm^2 , resultaría posible transferir 100 cm^2 en 3,5 h. El molde se podría usar posteriormente como patrón. Cuando se realiza este proceso con varias estampas de diferentes estructuras y varias fuentes de precursores de sol-gel, varias estructuras de diferentes composiciones y morfologías se podrían apilar y/o colocar una al lado de la otra.

REIVINDICACIONES

1. Proceso que comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - 5 (a) impregnar un molde blando provisto de al menos una cavidad con una capa de sol-gel recubierta sobre un primer sustrato, en condiciones de una presión de disolvente relativa ajustada de tal manera que la capa se hinche mediante la absorción de vapor entre el 10 y el 60 % en volumen, para rellenar el molde con la acción de fuerzas capilares,
 - (b) retirar el primer sustrato,
 - (c) si es necesario, equilibrar el gel dentro de las cavidades del molde, a una presión de disolvente relativa de entre el 0 y el 95 %, con el fin de permitir que se hinche y, por tanto, se rellene por completo dicha al menos una cavidad,
 - (d) aplicar el gel hinchado sobre un segundo sustrato a modelar,
 - 10 (e) someter a tratamiento térmico este conjunto para hacer más rígido el gel,
 - (f) retirar el molde, y
 - (g) curar el gel hasta dar una cerámica, formando, por tanto, un sustrato modelado.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado por que el sol-gel se recubre sobre el primer sustrato en condiciones de presión de disolvente relativa de entre el 0 y el 70 %, preferiblemente entre el 0 y el 40 %, preferiblemente mediante recubrimiento por inmersión.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetona, THF, tolueno y sus mezclas, preferiblemente el disolvente es agua.
- 20 4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el molde se fabrica a partir de materiales seleccionados de elastómeros de silicona, polímeros fluorados, polivinilpirrolidona (PVP), ácido poliláctico (PLA) y poliéterimida (PEI), preferiblemente a partir de elastómeros de silicona.
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el tratamiento térmico en la etapa (e) se realiza a una temperatura de desde 25 hasta 200 °C, preferiblemente desde 50 hasta 150 °C.
- 25 6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la presión de disolvente relativa en la etapa (a) se ajusta de tal manera que la capa se hinche mediante absorción de vapor entre el 15 y el 45 % en volumen.
- 30 7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la capa de sol-gel se forma a partir de una solución de uno o más precursores de óxido de metal o metaloide seleccionados del grupo que consiste en sales inorgánicas, sales orgánicas o alcóxidos de al menos un metal o metaloide o de una combinación de al menos un metal con al menos un metaloide, en combinación con un disolvente seleccionado de agua, alcoholes monohídricos o dihídricos, tales como metanol, etanol, n-propanol, etilenglicol, propilenglicol o una mezcla de los mismos.
8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la etapa (g) de curado se realiza a una temperatura de desde 200 hasta 800 °C, preferiblemente desde 300 hasta 500 °C.
- 35 9. Un sustrato modelado obtenible mediante el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Uso del sustrato modelado según la reivindicación 9 para la fabricación de dispositivos para aplicaciones ópticas, fotónicas, eléctricas o biológicas, tales como celdas solares para dispositivos fotovoltaicos; cristales fotónicos para fibras de cristal fotónico, guías de ondas ópticas, sensores de emisión láser u ópticos; membranas; resonadores; microestructuras para el modelado de proteínas; recubrimientos antirreflectantes para dispositivos ópticos; o fotocatalisis.

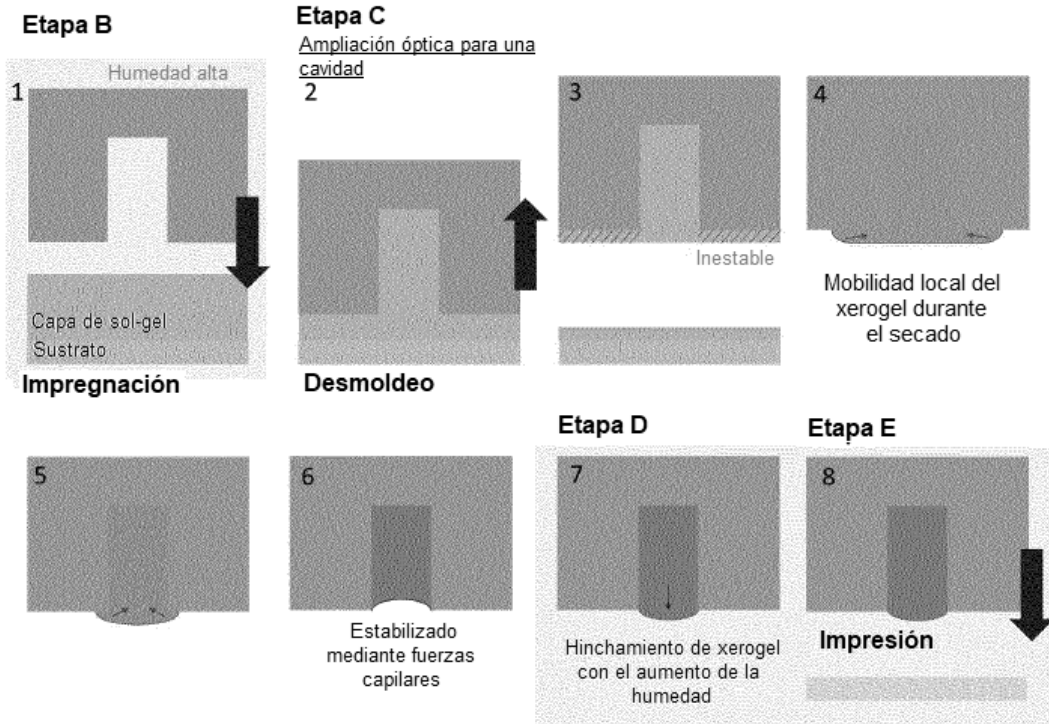


FIGURA 1

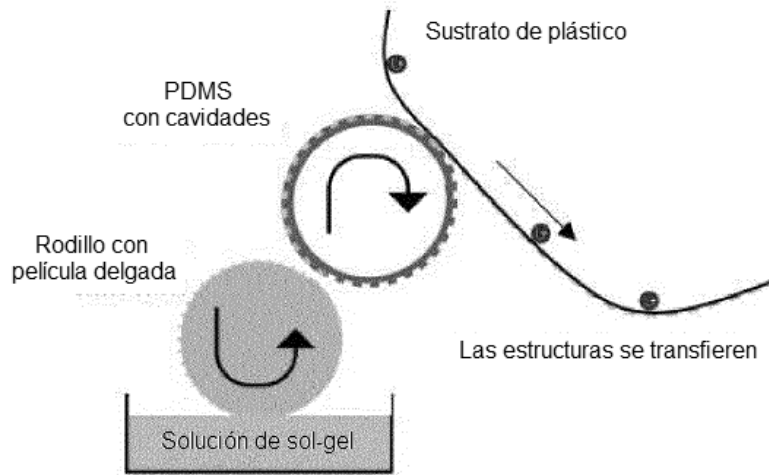


FIGURA 2