

(19):



República Argentina
Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Industria, Comercio y de la
Pequeña y Mediana Empresa
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial

(11) No de publicación:

AR 106002 A1

(41) Fecha de publicación:

29.11.2017

(51) Int. Cl.:

**B82B 3/00, 1/00, H01B
1/22**

(12)

Solicitud de Patente Independiente

(22) Fecha de presentación: **13/09/2016**

(71) Solicitante(s):

(21) Número de solicitud: **P160102792**

**CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (CONICET) , AV. RIVADAVIA
1917, (1033) CDAD. AUT. DE BUENOS AIRES, AR
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA (CNEA) ,
AV. DEL LIBERTADOR 8250, (1429) CDAD. AUT. DE
BUENOS AIRES, AR**

(72) Inventor(es):

PASTORIZA, HERNÁN; MARTÍNEZ, EDUARDO DAVID

(54) Título:

**MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA RESINA NANOESTRUCTURADA, RESINA NANOESTRUCTURADA
Y MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS**

(57) Resumen:

Se revela método para la obtención de una resina nano - estructurada que comprende dispersar nanocables de plata de un tamaño promedio entre 40 y 80 nm y diámetros entre 150 nm y 250 nm en una mezcla de PMMA y un solvente. Adicionalmente, también se revela una resina nano - estructurada que comprende PMMA y nanocables de plata (AgNWs) de un tamaño promedio entre 40 y 80 nm y diámetros entre 100 nm y 250 nm y materiales compuestos nano - estructurados que la comprende. Los materiales nanocompuestos de la presente se pueden utilizar para la elaboración de tintas conductoras y para formar películas delgadas con bajas resistencias de película. Adicionalmente, los materiales nanocompuestos de la presente son aptos para su uso en métodos de replicación rápida como la litografía por nanoimpresión. Además, puede ser aplicada en nano y microfabricación a través de la litografía por haz de electrones sobre sustratos aislantes.

En caso de ser Modificatoria indicar el N° de Acta

INPI Exp.: 20160102792



Trámite: 16174523 PATENTES Importe: \$5750.-

Fecha/Hora: 13/09/2016 13:36:16.387

Solicitante: PARTICULAR

PA
NAC

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
ADMINISTRACION NACIONAL DE PATENTES



REPÚBLICA ARGENTINA

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

x

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD



Hoja

de

I. SOLICITANTE (S)

CANTIDAD DE SOLICITANTES

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

C.U.I.T. / C.U.I.L.

/ C.D.I. :

30-54666038-5

Consigñar Nombre y Apellido o Denominación Social (de uno de ellos el resto en ANEXO)

D.N.I.

Personas Físicas:

Estado Civil:

Nupcias

Nombre y apellido del cónyuge:

DNI

Rivadavia 1917

Domicilio Real: Calle: N°: Piso y Dpto.

Localidad:

CABA

C. P. N°

1033

País de Residencia:

AR

Rivadavia 1917

1033

Domicilio Legal - Calle - N° - Localidad - Provincia

Código Postal

Dirección de e-mail:

patentes@conicet.gov.ar

Teléfono:

49517172

II. OBJETO

Título de la
invención

MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA RESINA NANOESTRUCTURADA, RESINA NANOESTRUCTURADA Y MATERIALES
COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS.

Cácter de la Patente /
Modelo de Utilidad

INDEPENDIENTE

Adicional a:

Patente N°

Solicitud N°

Divisional de la
Solicitud N°

PRIORIDAD (LEY 17.011)

PAIS

NUMERO

FECHA

DEPOSITO DE MICROORGANISMOS

FECHA DE DEPOSITO

N° DE ACCESO AL DEPOSITO

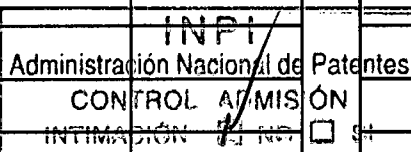
Nombre de la Institución Depositaria

Domicilio de la Institución

País

Datos del Depositante

Origen del Material Biológico y Genético



Continúa en hoja anexa:

III. SOCIEDADES

SOCIEDAD REPRESENTADA POR

Ramiro Nicolás Pedro Picasso

QUIEN

DECLARA BAJO JURAMENTO QUE INVISTE EL CARÁCTER DE

APODERADO

QUE SU

MANDATO SE ENCUENTRA VIGENTE Y LA SOCIEDAD SE HALLA INSCRIPTA EN

Datos de Inscripción en R.P.C. / I.G.J.

Fecha:

Número

Nº Folio

Tomo:

IV. MANDATO

Poder inscripto en el I.N.P.I. bajo el número:

EN ESTE ACTO SE AUTORIZA A: (Apellido y Nombre y Nº de DNI)

BRECKON GILDA DNI 22598196

☐ Para todas aquellas gestiones de mero tramite tales como practicar desgloses, retirar testimonios, certificados, títulos, copias y notificaciones en el expediente.

☒ Contestar vistas, desistir solicitud, realizar peticiones (solamente cuando el Autorizado sea Agente de la Propiedad Industrial)

SE ACOMPAÑA PODER

☒

AGENTE Nº

V. DECLARACION DE DIVULGACION PREVIA

A los efectos de lo indicado en el Art. 5º de la Ley 24.481, manifiesta que el presente invento ha sido divulgado previamente: ☐ NO ☐ SI / NO En caso afirmativo en fecha:

VI. OBSERVACIONES

Se procede al pago de la tasa de examen de fondo que a tal efecto prevee el decreto 260/96, modificado por el decreto 878/06.

La presente solicitud se efectúa en carácter de Gestor de Negocios a favor de la CNEA ,quienes se presentarán a ratificar en legal término.

Se deja constancia que los datos vertidos en el presente formulario revisten el carácter de declaración jurada; cualquier falsedad inserta en el mismo acarreará las consecuencias legales correspondientes.

NOTA: El pago del arancel correspondiente deberá concretarse al momento de la presentación o durante, las dos primeras horas de atención del subsiguiente día hábil. De no ocurrir el pago en dicho plazo, de pleno derecho de tendrá por no efectuada la presentación, la que no producirá efecto alguno.

Lic. RAMIRO PICASSO
COORDINADOR GENERAL
DIRECCIÓN DE INNOVACIÓN TECNOLÓGICA

Firma del / los autorizado / s

Firma del solicitante o su apoderado o representante legal

USO INTERNOLA PRESENTACION CONSTA DE FOJAS**CAMBIO DE DOMICILIO/CORREO ELECTRONICO/TELEFONO:**

FECHA

Domicilio Real- Calle

Nº

Localidad:

C. P. Nº

País de Residencia:

Domicilio Legal - Calle - Nº - Localidad - Provincia

Codigo Postal

Dirección de e-mail:

Teléfono:

CAMBIO DE APODERADO / AUTORIZADO:

FECHA

Nuevo Apoderado o Autorizado:

TRANSFERENCIA O CAMBIO DE RUBRO:

PARA USO
NACIONAL

INPI Exp.: 20160102792



Trámite: 16174523 PATENTES Importe: \$5750.-

Fecha/Hora: 13/09/2016 13:36:16.387

Solicitante: PARTICULAR



REPÚBLICA ARGENTINA

INSTITUTO NACIONAL DE PATENTES INDUSTRIALES
ADMINISTRACION NACIONAL DE PATENTES



ANEXO TITULARES

Hoja de

Título de la
invención

MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA RESINA NANOESTRUCTURADA, RESINA NANOESTRUCTURADA Y MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS

Cáncer de la Patente /
Modelo de Utilidad

INDEPENDIENTE

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

C.U.I.T. / C.U.I.L. /
C.D.I.:

CUIT: 30-54666021-0

Consiguar Nombre y Apellido o Denominación Social

D.N.I.

Personas Físicas:

Estado Civil:

Nupcias

Nombre y apellido del cónyuge:

D.N.I.

Av del Libertador 8250

Domicilio Real- Calle;Nº; Piso y Dpto.

Localidad:

Ciudad De Buenos Aires

C. P. Nº

1429

País de Residencia:

AR

Personas Jurídicas: Datos de
Inscripción en R.P.C. / I.G.J.

Fecha:

Número

Nº Folio

Tomo:

Dirección de e-mail:

Teléfono:

011 4704-1000

Datos del representante legal

Firma del solicitante o su representante legal

Lic. RAMIRO PICASSO
COORDINADOR GENERAL
DIRECCIÓN DE VINCULACIÓN TECNOLÓGICA
CONICET

C.U.I.T. / C.U.I.L. /
C.D.I.:

Consiguar Nombre y Apellido o Denominación Social

D.N.I.

Personas Físicas:

Estado Civil:

Nupcias

Nombre y apellido del cónyuge:

D.N.I.

Domicilio Real- Calle;Nº; Piso y Dpto.

Localidad:

C. P. Nº

País de Residencia:

Personas Jurídicas: Datos de
Inscripción en R.P.C. / I.G.J.

Fecha:

Número

Nº Folio

Tomo:

Dirección de e-mail:

Teléfono:

Datos del representante legal

Firma del solicitante o su representante legal

Memoria Descriptiva
de la
Patente de invención.

Sobre:

“MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA RESINA
NANOESTRUCTURADA, RESINA NANOESTRUCTURADA Y
MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS”

Solicitada por:

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. (CONICET)
Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

Inventores:

Eduardo David Martínez; Hernán Pastoriza

Domicilio:

Rivadavia 1917, (C.P.: 1033), Dirección de Vinculación Tecnológica;

Por el plazo de: **20** años.

MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA RESINA NANOESTRUCTURADA, RESINA NANOESTRUCTURADA Y MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere al campo de los materiales poliméricos nano compuestos conductores de la electricidad, más específicamente, al campo de los materiales nanocompuestos conductores que se basan en una matriz de resina polimérica y un nanomaterial conductor de la electricidad disperso en la misma.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a una resina nano compuesta conductora de la electricidad que comprenden una matriz de resina y nanohilos de plata dispersos en la misma. Mas particularmente, la invención se refiere a una resina nanocompuesta conductora de la electricidad que comprende una matriz de poli(metilmecacrilato) (PMMA) en la cual se dispersan nanohilos de plata y a su método de obtención y materiales compuestos que la comprenden.

Los materiales nanocompuestos de la presente invención se pueden utilizar para la elaboración de tintas conductoras y para formar películas delgadas con bajas resistencias de película. Adicionalmente, los materiales nanocompuestos de la presente invención son aptos para su uso en métodos de replicación rápida como la litografía por nanoimpresión. Además, puede ser aplicada en nano y microfabricación a través de la litografía por haz de electrones sobre sustratos aislantes.

Antecedentes de la invención

Muchos trabajos se han realizado últimamente en relación a capas conductoras transparentes para su uso en electrónica flexible y dispositivos tales como pantallas táctiles y celdas solares flexibles. El material tradicional utilizado como conductor transparente, óxido de indio y estaño (ITO), no califica para estas aplicaciones debido a sus propiedades mecánicas y necesita ser reemplazado.

Los nanocables de plata (AgNWs) son probablemente los materiales más prometedores para lograr este objetivo, debido a la mayor conductividad de la plata entre los metales ($1,6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) y a la gran relación de aspecto de los nanocables alcanzables durante la síntesis. (1) Mediante el uso de AgNWs, es posible formar redes conductoras conteniendo una fracción baja de metal, y por lo tanto, prácticamente transparentes. (2,3).

Por otro lado, los procesos de nano y microfabricación a través de enfoques de

arriba-hacia-abajo comúnmente utilizan resinas basadas en polímeros para litografía óptica y electrónica (EBL). Sin embargo, los polímeros se emplean principalmente como material de sacrificio, mientras que otros (metales, semiconductores y óxidos) se utilizan como componentes estructurales de los dispositivos. Además, ya que el mecanismo de transducción más común de los sistemas microelectromecánicos (MEMS) y sensores es eléctrico, materiales conductores tienen que estar presentes en el dispositivo. Por lo tanto, los procesos tales como la evaporación y la pulverización catódica de metales (sputtering), seguido de procesos de erosión y disolución, se emplean comúnmente, imponiendo pasos adicionales de fabricación y aumentando el costo final de los dispositivos.

Obtener una resina conductora de la electricidad a través de un método sencillo de fabricación en un solo paso permitirá obtener una amplia variedad de dispositivos y componentes tales como resistencias, capacitores y conectores, entre otros.

En este sentido se han realizado hasta ahora algunos intentos, y una variedad de resinas nanocompuestas fotosensibles han sido propuestas para microfabricación. (4,5). Nanopartículas magnéticas, (6, 7) metálicas (8,9) y semiconductoras (10,11) han sido mezcladas con fotoresinas para el desarrollo de nuevos materiales nanocompuestos para microfabricación. Para el caso de fotoresinas conductoras, los aditivos más estudiados hasta el momento son el negro de carbón, (12) nanotubos de carbono, (CNTs) (13-15) y nano partículas de plata (9).

Asimismo, el arte previo revela numerosas referencias relacionadas con estos materiales:

La patente US 7348365 B2 revela una tinta conductora que está basada en la dispersión de nanopartículas (NPs) de plata en matrices poliméricas de polietileno, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliacrilamida, polietilenglicol y PMMA. Las NPs de plata tienen forma esferoide con un diámetro medio menor a 15 nm. El método de síntesis involucra la exposición a radiación gama a fin de reducir los precursores químicos de plata y obtener una nucleación de NPs controlada y homogénea.

Sin embargo, existen varias diferencias con respecto a la presente invención: la forma y el tamaño de las NPs, siendo en la presente invención altamente anisotrópicas (nanohilos); el método de síntesis de las mismas, siendo en la presente invención por síntesis en solución en etilenglicol y el uso de PVP para el control de la anisotropía, y el campo de aplicación de la resina, que en la presente invención puede ser utilizada no solamente como tinta o pasta conductora sino para microfabricación mediante diferentes técnicas.

La patente US 8,499,445 B1 describe un método de fabricación de líneas y patrones conductores mediante el uso de nanocompuestos basados en aditivos nanoparticulados conductores en matrices orgánicas con cargas de entre 25 y 99% en masa. El método exige un curado de los depósitos a temperaturas entre 100 y 200 °C por 2 horas, seguido de un tratamiento con plasma de oxígeno para la remoción de la matriz orgánica y un paso posterior de electrodeposición

de cobre. Las diferencias con la presente invención son claras, comenzando por las características de las NPs usadas como aditivos que según menciona esta patente serían de forma esferoide, y la fracción en masa de NPs es muy superior a la necesaria en la presente invención. El método general para la fabricación de patrones conductores es altamente laborioso pues implica tratamientos térmicos prolongados, tratamiento con plasma de oxígeno, y electrodeposición.

La solicitud de patente US 2004/0089851 A1, revela el uso de materiales poliméricos reforzados con nanofibras de carbono para su uso como nanocompuesto conductor eléctrico. Se reclama el método de síntesis de las nanofibras de carbono y el método de dispersión de los mismos en diferentes polímeros mediante un proceso de disolución, mezclado y evaporación del solvente. Las fibras de carbono tienen largos de entre 50 y 100 micrones y diámetros entre 60 y 200 nm. El compuesto requiere bajas fracciones de carga de las nanofibras debido a la alta anisotropía de las mismas, lográndose una percolación eléctrica con concentraciones menores a 1% en volumen. Se menciona la posibilidad de depositar películas delgadas de estos nanocompuestos. Se destacan las siguientes diferencias con respecto a la presente invención: la composición química de los aditivos, en la presente invención se utilizan nanohilos de plata. Entre los polímeros usados como matrices no se menciona el PMMA. No se hace referencia a la posibilidad de aplicar este producto a microfabricación por técnica alguna.

La Patente US 8865027, revela capas delgadas formadas por nanohilos de plata en una matriz polimérica para su uso como conductor transparente sobre

distintos materiales rígidos o flexibles. La resina contiene isopropanol como solvente, diferentes compuestos de celulosa como modificadores de la viscosidad y una variedad de posibles surfactantes. El producto patentado posee una resistencia de película menor a 1000 Ohm/cuadrado y una transmitancia mayor al 80%. La posibilidad de transferir un patrón está planteada mediante la aplicación de una capa adicional de un polímero fotosensible, sobre la capa conteniendo los AgNWs, y luego aplicando técnicas usuales de fotolitografía. Se destacan como diferencias fundamentales con respecto a la presente invención la formulación de la resina nanocompuesta y la posibilidad del producto de la presente invención, frente al de esta patente, de ser utilizado para litografía electrónica, para técnicas de litografía suave y como tinta conductora.

La solicitud internacional WO2015137421 (A1) revela una formulación de una tinta conductora basada en una dispersión de AgNWs en una resina polimérica de base acrílico-uretano, soluble en agua, con un aditivo utilizado para el control de la viscosidad y con una fracción en masa de AgNWs de entre 0,05% a 2%. La tinta puede ser utilizada para la formación de películas delgadas con alta transparencia y conductividad eléctrica. Las diferencias principales con la presente invención radican en la composición de la resina y en el espectro de aplicaciones a las que apunta, ya que no se menciona en esta patente ninguna técnica de microfabricación.

La solicitud internacional WO2015157272(A1) describe un tipo de electrodo y sensor basado en nanohilos de plata en una matriz de PDMS. No constituye un material para la formación de películas delgadas ni susceptible de ser utilizado en

microfabricación, por lo tanto se diferencia marcadamente de la presente invención.

La solicitud internacional WO2015137421(A1) revela tintas conductoras basadas en nanohilos de plata para su utilización en la formación de películas delgadas conductoras. Se destaca como diferencia fundamental la composición química de la resina, de base acrílica-uretano. No se hace referencia a su aplicación en técnicas de microfabricación.

La patente CN103756256 (A) describe un material nanocompuesto basado en nanohilos de plata recubiertos por un material inorgánico aislante de la electricidad. Los nanohilos modificados son dispersados en una resina epoxi. El material descrito no es conductor de la electricidad, no ha sido diseñado para la formación de películas delgadas ni para microfabricación, además de tener una composición química diferente a la de la presente invención.

La patente KR101319259 (B1) describe una tinta conductora basada en nanohilos de plata para la formación de películas delgadas transparentes y conductoras. Las diferencias fundamentales con la presente invención radican en la composición química del nanocompuesto, que en este caso es de base celulosa, y en la procesabilidad del compuesto que no es apto para técnicas de microfabricación.

La solicitud de patente CN102087886 (A) propone un método para la formación de películas delgadas conductoras basadas en nanohilos de plata. En el método se utiliza un material soporte (sustrato) que podría ser polimetilmetacrilato

(PMMA). Sobre este sustrato se deposita una capa de adhesivo (preferentemente polivinil-alcohol) y sobre ésta se depositan los nanohilos de plata. El producto no constituye una resina nanocompuesta y su utilización es diferente a la de nuestro producto. Tampoco es apto para microfabricación ya que el PMMA, en este caso, es utilizado como sustrato y no como matriz.

La solicitud patente CN102311681 (A) describe un material nanocompuesto y su utilización como tinta conductora. El material es de base epoxi y su curado es sensible a la exposición a luz UV, permitiendo la aplicación de técnicas de fotolitografía para la microfabricación. No se hace mención a la disolución posterior de los nanohilos de plata expuestos luego de la litografía óptica. La principal diferencia con nuestro producto es la composición química (en la presente invención de base PMMA) y el tipo de técnicas de microfabricación en las cuales se puede aplicar el material. Nuestro producto es apto para litografía electrónica y litografía suave y no requiere de la exposición UV para su curado, pudiendo ser aplicada como tinta conductora sin necesidad de tratamientos posteriores. El procedimiento de disolución de los nanohilos de plata es también parte de nuestra propuesta.

La solicitud patente TW201020282 (A) describe un material nanocompuesto basado en nanohilos de plata, una resina polimérica y un agente dispersante capaz de formar uniones con la plata y copolimerizar con la resina. No se exponen cuáles son las posibles resinas a utilizar ni las aplicaciones a las que se destina el nanocompuesto. NO se hace mención a su uso en microfabricación.

La solicitud de patente JP2010287406 (A) propone un material nanocompuesto basado en nanohilos de plata, una resina polimérica y un agente dispersante capaz de funcionalizar los nanohilos y copolimerizar con la resina. En este caso se detallan los posibles polímeros, siendo preferentemente de base uretano-acrilato. Nuestro producto se diferencia en la composición química específica, en la presente invención de base PMMA, y en las características conductoras y de procesabilidad, apto para microfabricación y formación de películas delgadas.

La solicitud de patente US2010276648 (A1) propone un material nanocompuesto basado en nanohilos de plata, una resina polimérica y un agente dispersante capaz de funcionalizar los nanohilos y copolimerizar con la resina. Se presentan detalles respecto a la naturaleza química del agente dispersante el cual podría contener grupos carboxílicos, fosfatos, sulfuros, tioles o sulfatos. La resina polimérica sugerida es de base acrílico-uretano. Nuestro producto se diferencia en la composición química específica, en la presente invención de base PMMA, y en las características conductoras y de procesabilidad, apto para microfabricación y formación de películas delgadas.

La solicitud de patente CN103903817 (A) describe un proceso de fabricación de recubrimientos conductores y transparentes. En este caso los recubrimientos NO consisten en un material nanocompuesto sino en sistemas multicapas formados por un sustrato, una capa de adhesivo, una capa de nanohilos de plata y una capa de grafeno a partir de una suspensión acuosa. El documento NO describe una resina nanocompuesta basada en nanohilos de plata y NO está orientada a su aplicación en microfabricación.

La solicitud internacional WO2014196354 (A1) describe un material nanocompuesto basado en nanohilos de plata, una resina y un agente surfactante. El producto está orientado a proveer un sistema mecánica y químicamente estable. Entre las posibles resinas a ser utilizadas se mencionan los siguientes tipos: polisacáridos, poliésteres, poliuretanos, acrílicos y epoxi. No se mencionan propiedades de conducción eléctrica, no se hace mención a las capacidades de microfabricación de este material y no se plantea como posibilidad el uso de metacrilatos como matriz. En este sentido el producto no es comparable al nuestro.

La patente CN 104043838 revela un método de fabricación de nanohilos de plata que emplea un precursor de AgNO_3 con etilenglicol y PVP de alto peso molecular (peso molecular de 55.000 a 1.300.000) en presencia de FeCl_3 . Los nanohilos obtenidos poseen longitudes de entre 10 a 100 micrones y junto con polímeros son aptos para la fabricación de electrodos transparentes. Sin embargo, esta referencia no enseña ni revela que tales nanohilos de plata podrían ser útiles para formar matrices nanocompuestas de PMMA aptas para la microfabricación.

Adicionalmente, en el mercado existe un producto que se conoce comercialmente como GCM 3060 y es comercializada por la firma Gersteltec radicada en Suiza. Es una resina polimérica modificada con nanopartículas de plata aplicable para litografía óptica. Sin embargo, notables diferencias deben ser mencionadas: en primer lugar, la base polimérica de esta resina es otra resina comercial denominada SU-8, cuya distribución está protegida por licencia de patente, mientras que en el caso de PMMA, el mismo es comercializado por diversas

compañías químicas y su proceso de síntesis también está disponible. En segundo lugar, esta resina es utilizada solo para litografía óptica y no para litografía electrónica. En tercer lugar, la resina posee una fracción de plata de 6% en volumen, es decir 36% en masa, considerablemente mayor a la de nuestro producto ya que no se aprovechan las características de las partículas altamente anisotrópicas como los AgNWs. Además, la resina mencionada requiere, en algunos casos, de una exposición trasera, es decir desde el sustrato, limitando el tipo de materiales sobre los que puede ser aplicada (deben ser transparentes a la línea i-365 nm de la lámpara UV). Por último, cabe destacar que esta resina, de acuerdo con la información publicada por sus desarrolladores (S. Jiguet, et al. Adv. Func. Mater. 2005) es altamente inhomogénea por cuanto las nanopartículas de plata no quedan distribuidas homogéneamente, ni a través del espesor del film ni sobre el plano del depósito, por lo que es probable que no exista un valor confiable de resistividad eléctrica en la microescala.

La misma compañía ofrece también una resina para fotolitografía denominada GMCNT basada en nanotubos de carbono como aditivos para la percolación eléctrica, sin embargo, según informa el fabricante, solo se produce a pedido y no se encuentran disponibles mayores detalles sobre sus características.

Respecto a la litografía electrónica, de acuerdo con el estado de la técnica citado no se detecta producto similar que ofrezca conductividad eléctrica para microfabricación. Lo más cercano para evitar los efectos de carga que impiden el uso de sustratos aislantes es la aplicación de películas conductoras basadas en PEDOT:PSS depositadas sobre PMMA. Esta estrategia implica dos etapas

adicionales para la fabricación: depósito de una capa extra antes de la exposición y remoción luego de la misma. El depósito final litografiado de PMMA sigue siendo eléctricamente aislante. Sin embargo, todos estos sistemas presentan serias dificultades respecto a su uso en gran escala y su procesamiento.

Por lo tanto, existe la necesidad de nuevas alternativas de materiales nanocompuestos con propiedades mejoradas que resuelvan los problemas del arte previo.

Resumen de la invención

La presente invención provee una resina nanocompuesta con una alta conductividad eléctrica, bajo contenido de aditivos, y con propiedades de procesamiento formidables, y resulta adecuada para aplicaciones específicas como material conductor para su uso en EBL. Además, la resina nanocompuesta AgNWs-PMMA de la presente invención no solo permite su aplicación en la microfabricación de dispositivos electrónicos sino que permite extender el uso de la técnica EBL hacia materiales soporte (sustratos) no conductores, tales como polímeros y vidrio, evitando el efecto de acumulación de carga que limita severamente la litografía electrónica resolviendo un problema fundamental de la técnica.

La presente resina nanocompuesta puede ser aplicada fácilmente en la fabricación de microdispositivos conductores de la electricidad mediante la aplicación de técnicas de litografía suave tales como la litografía por

nanoimpresión (NIL). (16) Esta resina se puede utilizar incluso como una tinta conductora que cura a temperatura ambiente.

Breve descripción de las figuras

Figure 1: (A) Resistencia de película de la resina nanocompuesta AgNWs-PMMA con diferentes fracciones en masa de plata luego del curado a 180 °C. (B) Resistencia de película de AgNWs-PMMA al 4% en peso depositado por goteo y evaporación y por rotación a diferentes velocidades antes y después del curado a 180 °C. (C) Medición local de las curvas I-V mediante nanomanipulación a 4 puntas sobre la película nanocompuesta y (D) sobre un AgNW individual.

Figure 2: Mediciones CT-AFM de la resina AgNWs-PMMA. Paneles izquierdos: topografía en modo deflexión de la punta conductora; paneles derechos: perfiles de corriente de una película nanocompuesta depositada por rotación a 3000 rpm a partir de resinas conteniendo 4% en peso (A, B) y 0.4% en peso (C, D).

Figure 3: Imágenes ópticas de patrones realizados por litografía electrónica antes (A) y después (B) de la disolución química de la plata. (C, D) Imágenes ópticas de campo oscuro luego de la disolución de la plata.

Figure 4: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de estructuras con nanohilos producidos por litografía electrónica. Barras conductoras antes de la disolución de la plata (A) con la red subyacente de AgNWs mostrada en el inserto. (B) Barras conductoras luego de la disolución de la plata. (C) Vista lateral de la resina nanocompuesta AgNWs-PMMA luego del proceso EBL. (D) Puentes formados por AgNWs en una estructura multicapa PMMA-AgNWS/PMMA. (E) Cobertura localizada de un AgNW individual en regiones específicas y (F) liberación de una porción reducida de AgNWs a lo largo de una línea, inserto: AgNWs suspendidos en un agujero circular definido por EBL (barra de escala: 500 nm).

Figure 5: (A) Un resistor eléctrico sobre PET realizado mediante NIL. (B) Fotografía de la medición a 2-puntas de las pistas conductoras. Imágenes ópticas de las pistas conductoras en campo claro (C) y campo oscuro (D). (E) Diseños conductores dibujados a mano con una tinta de AgNWs de 1.5% en peso.

Figura 6 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de AgNWs luego de la extracción (A, B) y microscopía electrónica de transmisión de un nanohilo individual mostrando la capa remanente de PVP (C).

Figura 7 Imágenes de litografía electrónica realizada en la resina AgNWs-PMMA

aplicada sobre sustratos aislantes. Imágenes ópticas en modo campo oscuro tomadas sobre películas de poliimida (PI) antes (A) y después (B) de la disolución química de plata; barra de escala=50mm. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de diseños de litografía electrónica sobre sustratos de silicio cubiertos por Si_3N_4 (C) y sobre vidrio (D) luego de la disolución de la plata.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método para la obtención de una resina nano-estructurada, que comprende dispersar nanocables de plata de un tamaño promedio entre 40 y 80 μm y diámetros entre 150 nm y 250 nm en una mezcla de PMMA (polimetilmetacrilato) y un solvente. Preferentemente, el peso molecular de la resina de PMMA está dentro del rango de 400.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y 950.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Los nanocables son obtenidos, preferentemente, por el método de poliol-PVP por medio del cual se hace reaccionar una solución de polivinil pirrolidona (PVP) con un peso molecular dentro del rango de 10.000 g/mol y 360.000 g/mol y una solución de un agente precursor de plata en un poliol en presencia de una sal metálica como agente regulador de la nucleación y el crecimiento. El precursor de plata es preferentemente una sal de plata, por ejemplo, AgNO_3 mientras que

el poliol es etilenglicol. Dicho método de síntesis de nanocables de plata se lleva a cabo a temperaturas entre 110 °C y 160 °C, mas preferentemente a 130 °C.

Preferentemente, la relación molar entre el precursor de plata (por ejemplo, AgNO_3) y el monómero del PVP es de entre 0,7 y 1,5; mientras que la concentración del precursor de plata puede variar entre 1 mM y 50 mM.

La sal metálica utilizada como un agente regulador del crecimiento y la nucleación de los nanocables de plata se selecciona del grupo formado por NaCl , KCl , FeCl_3 , CuNO_3 , CuCl , CuCl_2 , KBr y NaBr . En una modalidad preferida de realización de la presente invención, dicha sal es FeCl_3 .

Como se indicó anteriormente, la resina nano-estructurada de la presente invención se obtiene mediante la dispersión de los nanocables de plata en una mezcla de PMMA y un solvente. La concentración final de AgNWs en la resina nanocompuesta, puede variar entre 0,1% a 10% en masa preferentemente entre 0,1 % en masa y 4,0 % en masa. Normalmente, la resina PMMA se disuelve en un solvente adecuado para formar una solución, por ejemplo, un solvente adecuado puede ser clorobenceno o anisol o mezclas de los mismos. La proporción en masa de PMMA en el solvente principal de la resina PMMA está entre 2% y 11%.

Adicionalmente, la mezcla de resina PMMA -solvente puede incorporar al menos un co-solvente seleccionado del grupo formado por metil isobutil cetona (MIBK), isopropanol, etanol, dioxolano y propilenglicol monometil éter acetato (PGMEA), que se utiliza como aditivo mejorador de la dispersibilidad.

Preferentemente, la proporción del co-solvente a la resina PMMA en la mezcla es de 1:3,64 de co-solvente:PMMA. Un co-solvente preferido es el solvente isopropanol.

La resina nano estructurada de la presente invención es útil para la preparación de materiales compuestos *nano-estructurados*, tales como una película delgada, preferentemente sobre un sustrato aislante. Dicho sustrato aislante se selecciona entre el silicio, el nitruro de silicio (Si_3N_4), y polímeros tales como PET, poliimida (Kapton®). En una modalidad preferida de la invención el sustrato aislante es un sustrato pre-tratado mediante plasma de oxígeno. Estos materiales compuestos nano estructurados son conductores de la electricidad y por lo tanto, son útiles para la fabricación de dispositivos de electrónica, por ejemplo, un resistor. Adicionalmente, los materiales compuestos nano-estructurados son útiles para la fabricación de tintas conductoras por ejemplo tintas para impresión ink-jet. Preferentemente, la tinta conductora puede incluir entre 0,5 al 2,5 % en peso de AgNWs.

En la presente invención, la resina nanocompuesta contiene cantidades

ponderadas de AgNWs en una mezcla 1:3,64 de isopropanol (IPA) y PMMA-C4 ($M_w = 950.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 4% en peso en clorobenceno, MicroChem). Se prepararon coloides con diferentes fracciones en masa de plata (entre 0,5% y 10%), siendo el caso típico del ejemplo estudiado en mayor detalle, el de una composición de 4% en masa de AgNWs respecto a la masa total de la resina. Los AgNWs en cuestión tienen un tamaño medio de 40 μm de largo y un diámetro entre 150 nm y 250 nm.

Parte experimental

Se sintetizaron AgNWs largos mediante la adaptación de un procedimiento del tipo poliol de un solo paso siguiendo los trabajos de Jiu *et al.* (17) Los AgNWs extractados tienen un tamaño medio de 40 μm de largo y diámetros entre 150 nm y 250 nm como se muestra en la figura 6.

Detalles experimentales Síntesis de AgNWs

En un vaso de precipitados de borosilicato, 0.8 g of polivinilpirrolidona (PVP, $M_w=360000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) fueron disueltos lentamente en 50 ml de etilenglicol anhidro (EtGOH, Sigma-Aldrich); en un segundo vaso de precipitados, 1,0 g de AgNO_3 fue disuelto en 40 ml de EtGOH. Luego de la disolución completa, ambas soluciones fueron mezcladas y 13.6 g de una solución 0,6 mM de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en

EtGOH fue incorporada. Esta preparación fue introducida en un balón de 500 ml, el cual fue luego tapado y sellado, y colocado en un baño pre-calentado a 130 °C por 5 horas sin agitación. Luego del tiempo mencionado de reacción, el balón fue retirado del baño térmico y sumergido en un recipiente conteniendo agua fría para disminuir rápidamente la temperatura y detener las reacciones que producen el crecimiento de los AgNWs.

Enjuague y extracción: Las partículas obtenidas fueron extraídas agregando a la mezcla de síntesis ya enfriada acetona en una proporción volumétrica de 4:1. La mezcla fue luego sometida a centrifugación a 4000 rpm por 5 minutos. El sobrenadante fue removido y los NWs fueron redispersados en isopropanol mediante agitación vortex y un pulso corto de ultrasonido (40 kHz, 160 W). El uso del ultrasonido fue limitado debido a que este daña severamente la integridad de los AgNWs. Estos pasos de lavado fueron repetidos cuatro veces en total. En el paso final, el sobrenadante fue removido y los AgNWs residuales fueron secados mediante un flujo constante de N₂. Los AgNWs extraídos tienen un tamaño medio de 40 µm de largo y un diámetro entre 150 nm y 250 nm (figura 6).

La síntesis de AgNWs se inscribe dentro del llamado método poliol, el cual comprende el uso de AgNO₃ como precursor de plata, PVP como agente estructurante y director del crecimiento anisotrópico y etilenglicol como solvente y agente reductor. Para cada uno de estos reactivos, existen rangos amplios de concentraciones, relaciones molares y características específicas de los mismos que permiten obtener AgNWs con diferentes relaciones de aspecto. Por ejemplo,

el peso molecular del PVP puede variar entre 10.000 g/mol y 360.000 g/mol, la relación molar entre el precursor de plata, por ejemplo AgNO_3 y el monómero del PVP puede variar entre 0,7 y 1,5, la concentración del precursor puede variar entre 1 mM y 50 mM.

Entre los aditivos incorporados para el control de la nucleación y crecimiento, pueden utilizarse múltiples sales metálicas tales como NaCl , KCl , FeCl_3 , CuNO_3 , CuCl , CuCl_2 , KBr y NaBr entre otros. Las concentraciones finales de tales aditivos suelen estar en el rango de 1×10^{-9} a 1×10^{-6} M (molar).

Litografía por haz de electrones:

EBL fue realizada utilizando un equipo SEM Philips XL30 con un filamento de LaB_6 . Un sistema NPGS se utilizó para controlar la exposición al haz de electrones y controlar externamente la plataforma de posicionamiento. Las dosis de exposición fueron variadas entre 200 a $500 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. El revelado fue realizado luego de la exposición usando una mezcla en volumen 1:3 de MIBK:IPA por 70 segundos a temperatura ambiente. La disolución química de los AgNWs expuestos fue realizada en una mezcla de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:1 v:v. por 90 segundos.

Nanomanipulación: Curvas de corriente-tensión (I-V) fueron obtenidas in-situ dentro del microscopio SEM. Las puntas de tungsteno utilizadas fueron preparadas previamente mediante erosión electroquímica en un dispositivo

casero que incluye: alambre de tungsteno como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, Pt como contraelectrodo y un potencióstato TQ-04. Para realizar las agujas, el electrodo de trabajo es fijado en un tornillo micrométrico el cual es posicionado y extraído (durante el proceso de erosión) mediante un motor paso-a-paso. Para evitar el recubrimiento de las puntas con el óxido nativo, estas fueron sucesivamente limpiadas con agua desionizada (ADI), 0.07M de KOH, alcohol isopropílico y ADI otra vez. Dentro de la cámara del SEM, las puntas fueron puestas en contacto de a pares y se aumentó la corriente circulante entre ellas hasta que se alcanzó una resistencia de aproximadamente 10-20 Ω entre las puntas antes de las mediciones. In-situ, dentro de la cámara del SEM XL30 y a temperatura ambiente, cuatro puntas de tungsteno fueron posicionadas mediante un sistema nanomanipulador Zyvex S100 con una resolución de 5 nm.

Las curvas I-V fueron medidas mediante un sistema de caracterización Keithley 4200-SCS.

Microscopia con puntas conductoras (CT-AFM): Las mediciones de topografía y conductividad fueron realizadas a temperatura ambiente en un microscopio AFM Bruker "Dimensión 3100" con un módulo "Extended TUNA" de la firma Bruker Corporation. Se utilizó una punta conductora de diamante dopada con boro ("DESP" probes de Bruker) con una constante de resorte entre 20 - 80 N/m. La cantidad de corriente mínima detectable por el CT-AFM es de 50 fA y el límite máximo de corriente es de 1 μ A, para una tensión de bias en el rango 0.01 a 12 V. Todas las mediciones CT-AFM fueron realizadas a temperatura ambiente y

manteniendo el mismo valor de setpoint de deflexión (la fuerza ejercida sobre la superficie de la muestra de 0,5V). Las mediciones se realizaron en áreas "vírgenes" de las muestras (áreas no escaneadas) a fin de reducir la modificación química de la superficie debido a la polarización en tensión de la punta y para evitar daños en la muestra.

Perfilometría: Los espesores de las películas nanocompuestas fueron obtenidas utilizando un perfilómetro de aguja Alpha-Step, Tencor Instruments inc.

Preparación de resinas nanocompuestas

El ejemplo estudiado: Para la preparación de la resina nanocompuesta, cantidades ponderadas de AgNWs se dispersaron en una mezcla 1:3,64 de isopropanol (IPA) y PMMA-C4 ($M_w = 950.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 4% en peso en clorobenceno, MicroChem). Se prepararon coloides con diferentes fracciones en masa de plata, siendo el caso típico del ejemplo estudiado en mayor detalle, el de una composición de 4% en masa de AgNWs respecto a la masa total de la resina. Para el caso de la tinta conductora, la formulación utilizada fue la misma salvo por la concentración de AgNWs que fue de 1,5% en masa.

Variaciones del ejemplo estudiado: Dependiendo fundamentalmente de la relación de aspecto de los AgNWs, la concentración final de AgNWs en la resina nanocompuesta, necesaria para obtener una resistividad de película menor a $1000 \Omega \cdot \square^{-1}$, puede variar entre 0,1 % en masa y 4,0 % en masa. A fin de

mejorar o facilitar la dispersión de AgNWs en la resina compuesta es posible incorporar co-solventes como aditivos. Entre los posibles se destacan los siguientes: metil isobutil cetona (MIBK), isopropanol, etanol, dioxolano y propilenglicol monometil éter acetato (PGMEA) entre otros. Puede generalizarse el uso de solventes conteniendo los grupos carbonilos ($-C=O$) e hidroxilos ($-OH$), tales como los ejemplos mencionados, como aditivos para la mejora de la dispersabilidad.

Para la caracterización de las propiedades eléctricas a escala macroscópica, se hicieron sustratos pre-litografiados con cuatro electrodos de prueba sobre portaobjetos de vidrio por litografía óptica utilizando una resina de tono positivo (Shipley Microposit S1800), seguido de pulverización catódica de una aleación oro/cobre 70/30. Los electrodos diseñados consistieron en rectángulos equidistantes (4 mm largo, 2 mm de ancho y 1 mm de separación).

La resina AgNWs-PMMA fue utilizada para formar películas delgadas a través de métodos de rotación (spin-coating) y depósito por goteo (drop-casting). En el primer caso estudiado, el recubrimiento por rotación se aplicó a 3000 rpm para resinas nanocompuestas conteniendo diferentes concentraciones de plata (Figura 1 A). La resistencia de película macroscópica (R_s) de las muestras presentan una fuerte reducción para concentraciones de plata superiores a 2% *en peso*., alcanzando un valor de saturación de $(1,6 \pm 0,5) \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ para las concentraciones de plata superiores a 4% en peso. El aumento de la concentración de AgNWs produce una disminución de la resistencia de las muestras debido al número

creciente de caminos de conducción.

Otro conjunto de muestras se preparó a diferentes velocidades finales de 1.000, 2.000, 3.000 y 4.000 rpm usando la resina nanocompuesta con 4% en peso de plata.

Los espesores obtenidos variaron desde 4,0 hasta 2,5 μm para velocidades rotacionales crecientes, aunque la rugosidad de la superficie de las muestras impone un error de 0,5 μm para cada caso. La muestra preparada tras el depósito de una gota de la resina y la evaporación del solvente tenía un espesor de $(20 \pm 3) \mu\text{m}$.

La figura 1B muestra que R_s de las muestras se mantiene constantes para velocidades de rotación intermedias (S_s , rpm) ($1000 < S_s < 3000$). Sin embargo, para mayores velocidades de rotación R_s disminuye, probablemente debido a la dilatación de la red de AgNWs debido a las fuerzas centrífugas ms fuertes durante la rotación. Es interesante observar que R_s de las muestras disminuye después del recocido. En todos los casos, la conductividad eléctrica se estudió antes y después del curado a 180 °C, observándose una reducción en la resistencia de película de 22% a 35% después del tratamiento térmico, posiblemente debido a la contracción de la película y la reducción de la distancia media entre nanohilos, el aumento efectivo de los caminos de conducción eléctrica. Vale la pena mencionar que materiales aislantes como el silicio, el nitruro de silicio (Si_3N_4), y polímeros tales como PET, poliimida (Kapton®),

también se ensayaron como posibles sustratos, obteniendo resultados aceptables y comparables con los mencionados. Esto demuestra que EBL se puede realizar en materiales aislantes sin los efectos de acumulación de carga eléctrica de la superficie. Ejemplos de EBL en estos sustratos aislantes se muestran en la (Figura 7).

Las propiedades eléctricas en la nano y microescala fueron estudiados usando nano manipulación a cuatro puntas (ver Figura 1C).

En este conjunto de experimentos, la conductividad local de la resina fue analizada posicionando en línea cuatro puntas de prueba de tungsteno en posiciones cercanas sobre una película depositada por rotación a 3000 rpm y curada a 180 °C a partir de una resina de PMMA modificada conteniendo 4% en peso de AgNWs. La inyección de corriente fue controlada mediante las puntas exteriores (numeradas 1 y 4) mientras que la caída de tensión fue medida entre las puntas localizadas en la región del medio (puntas 2 y 3). Se observó un contacto óhmico a saber, una relación lineal entre la corriente y la tensión. La distancia entre las puntas de medición de la tensión fue modificada a fin de estudiar la influencia de este parámetro sobre la resistencia de película. La resistividad (ρ) y la resistencia de película (R_s) fueron calculados utilizando un modelo de 4 puntas con contactos puntuales basado en la siguiente ecuación⁽¹⁸⁾

:

$$\rho = R_s t = 2\pi \frac{V}{I} \left[s_1^{-1} - (s_1 + s_2)^{-1} - (s_2 + s_3)^{-1} + s_3^{-1} \right]^{-1} \quad (1)$$

donde t es el espesor del film, $S1$, $S2$ y $S3$ son las distancias de separación entre las puntas 1 y 2, 2 y 3 (medición de tensión) y 3 y 4 respectivamente. Se observó que el contacto suave entre las puntas y la superficie de la resina era insuficiente para obtener un contacto óhmico por lo que las puntas tenían que ser clavadas, ejerciendo presión sobre la película. Solo entonces pudo obtenerse un contacto eléctrico suficientemente bueno.

Adicionalmente, la resistividad de un nanohilo individual fue determinada utilizando nanomanipulación posicionando 4 puntas de medicina sobre un AgNW aislado. Se utilizó como sustrato silicio cubierto por una capa delgada de SiO_2 nativo. Se adquirieron las siguientes curvas I-V:

- i) sobre el sustrato utilizado confirmando la aislación eléctrica del mismo,
- ii) sobre un AgNW individual de (290 ± 20) nm de diámetro y (30.2 ± 0.4) μm de largo (Figura 1D). En este caso, el valor de resistencia eléctrica fue extraído de la pendiente de la curva I-V lineal obteniendo $R = (7.72 \pm 0.05) \Omega$, correspondiente a un nanohilo de resistividad $\rho = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$, en excelente acuerdo con la resistividad macroscópica de la plata.

Para entender mejor la percolación de la red de AgNWs, microscopía de fuerza atómica con punta conductora (CT-AFM) fue utilizada para la caracterización de la topografía y del perfil de corriente. Un electrodo de oro/cobre fue depositado primeramente mediante pulverización catódica sobre sustratos de vidrio, luego de lo cual se depositaron por rotación a 3000 rpm películas de la resina nanocompuesta a partir de la resina PMMA modificado conteniendo dos concentraciones diferentes de AgNWs: 4% en peso and 0.4% en peso. Se aplicó

una diferencia de tensión de 1 V entre la punta del CT-AFM y el electrodo de forma tal de poder medir el perfil de corriente en la dirección vertical, *i.e.* perpendicular al sustrato. Puesto que la conductividad de la plata es suficientemente alta para saturar la detección de corriente del equipo CT-AFM (corr. máxima 1 μA) el perfil de corriente es básicamente un mapa ON-OFF de la conductividad de la película en el área escaneada (Figura 2B,D).

Interesantemente, cuando se comparan la deflexión del cantiléver y el perfil de corriente para la muestra con 4% en peso de AgNWs (Figura 2A,B) resulta evidente que la mayoría de los nanohilos que se observan en el perfil de deflexión coinciden con la saturación en el perfil de corriente, mostrando que están conectados con el electrodo inferior. Sin embargo, existe una fracción minoritaria de AgNWs que se observan en el perfil topográfico pero que no aparecen como puntos de alta conductividad en el perfil de corriente. Para la muestra conteniendo una fracción de AgNWs 10 veces menor (0,4% en peso), esta observación es más evidente y la mayoría de los AgNWs visibles en el perfil topográfico no presentan percolación eléctrica con el sustrato tal como se muestra en la Figura 2C, D. Por lo tanto, la percolación no está garantizada para todos los nanohilos y la formación de una red interconectada depender, como habrá de esperarse, de la concentración de AgNWs en la resina nano compuesta. Por supuesto, los AgNWs que aparecen en el perfil de corriente son aquellos que están localizados cerca de la superficie expuesta de la película, e incluso emergiendo de ella, pero en cualquier caso solo representan una fracción de la cantidad total de nanohilos presentes bajo la superficie. Además, una capa

aislante de polímero entre los nanohilos sub-superficiales y la punta conductora podrá evitar el contacto eléctrico y sin embargo producir la deflexión observada. Se recuerda aquí que la película posee un espesor estimado de c. a. 3 μm mientras que los AgNWs poseen un diámetro medio de 200 nm. Por lo tanto, para mostrar conducción eléctrica, o bien los AgNWs necesitan estar inclinados y tocando tanto el sustrato como la superficie, o bien, la percolación se forma involucrando varios AgNWs en contacto eléctrico.

A fin de determinar si la resina conductora AgNWs-PMMA es apta para su uso en microfabricación, se realizaron patrones diseñados sobre las películas nanocompuestas mediante dos técnicas diferentes: EBL y NIL. En el primer caso, películas de la resina conteniendo 4% en peso de plata fueron depositados por rotación a 3000 rpm y recocidas a 180 °C por dos minutos antes de la exposición al haz de electrones. Este procedimiento fue idéntico al protocolo estándar utilizado para hacer EBL sobre resinas PMMA, con una dosis de exposición de $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y un tiempo de revelado de 70 segundos en una mezcla en volumen 1:3 de metil isobutil cetona: IPA. Es interesante notar que las regiones expuestas al haz de electrones, luego del revelado, dejan liberada la red subyacente de AgNWs (Figura 3A, y Figura 4A). Esto provee un método simple y directo para obtener nanohilos suspendidos formando puentes y cantilevers. Por otro lado, si tales estructuras no son deseadas y solo los patrones vacíos son el objetivo, los AgNWs expuestos en tales regiones pueden ser químicamente removidos utilizando una solución concentrada de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ en una mezcla volumétrica 1:1 durante 90 segundos (Figura 3B, C y D). Se encontró que el tiempo de

disolución era un factor importante debido a que la disolución de los AgNWs puede progresar hacia adentro de las zonas cubiertas por PMMA, mediante una disolución lateral de los AgNWs. Una vista de la sección transversal de la película producida se muestra en la Figura 4C donde AgNWs se observan a través del espesor entero.

Ejemplos adicionales de las capacidades de la resina nanocompuesta para EBL se muestran en la Figura 4, donde EBL fue utilizada para revelar la red subyacente de AgNWs (Figura 4A), para producir barras de diferentes anchos (Figura 4B), obtener AgNWs suspendidos formando puentes y redes flotantes de AgNWs (Figura 4D), y cubrir o descubrir regiones específicas de un nanohilo individual (Figura 4B y F inserto).

Para el caso de NIL, se realizó en primer lugar una muestra matriz conteniendo el diseño de un resistor con pistas de 100 μm . Para ello, se utilizó la resina de tono negativo SU-8 2010 (Microchem corp.) depositada sobre un sustrato de vidrio y sometida al proceso estándar de fotolitografía usando una máscara con el diseño deseado. Una réplica de la estructura, para ser utilizada como sello en el proceso de litografía suave, fue realizada en polidimetil siloxano (PDMS, Sylgard 184, Dow Corning) siguiendo los métodos estándares.⁽¹⁹⁾ Un volumen pequeño de la resina nanocompuesta fue depositada sobre diferentes sustratos, luego de lo cual se aplicó el sello y se lo presionó firmemente hasta que la resina se seca completamente. Finalmente, el sello fue removido cuidadosamente. Se obtuvo de esta manera una réplica invertida del sello la cual fue curada a 180 °C

durante 2 minutos. Imágenes ópticas del dispositivo obtenido se muestran en la Figura 5 A,C y D. La conductividad eléctrica del resistor fue medida a dos puntas en una estación de prueba (Figura 5B). Se observó que al utilizar resinas nanocompuestas conteniendo una cantidad mayor al 1.5% en peso de AgNWs, una red con percolación eléctrica de AgNWs presionados quedaba formada sobre la superficie en las regiones no deseadas, por lo tanto, deban utilizarse fracciones menores de AgNWs. Vale la pena mencionar que la adhesión de la resina nanocompuesta sobre diferentes materiales es un factor a tener en cuenta. Los mejores desempeños en cuanto a la adhesión se obtuvieron sobre películas de PET, proveyendo un método simple de lograr diseños conductores sobre sustratos flexibles y transparentes en un solo paso. En el caso del vidrio, se observó que la adhesión mejor al exponer previamente los sustratos a un tratamiento de limpieza por plasma de oxígeno por dos minutos antes de realizar el depósito de la resina. Mejoras similares en la adhesión se observaron, luego del tratamiento con plasma, para el caso de películas de poliimida.

Finalmente, la resina nanocompuesta fue evaluada como tinta conductora.. Para la preparación de la tinta nanocompuesta, cantidades ponderadas de AgNWs se dispersaron en una mezcla 1:3,64 de isopropanol (IPA) y PMMA-C4 ($M_w = 950.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 4% en peso en clorobenceno, MicroChem) hasta alcanzar una concentración de AgNWs del 1,5% en masa respecto a la masa total de la mezcla.

Utilizando esta tinta, un camino conductor fue dibujado a mano sobre un papel

de filtrado y secado a temperatura ambiente, lo que tomó aproximadamente dos minutos. La conductividad eléctrica fue demostrada contactando dos LEDs azules y aplicando una tensión de 5V entre los extremos de las pistas (Figura 5E). Trabajos recientes han reportado la importancia de las tintas conductoras basadas en AgNWs y sugerido la incorporación de aditivos para favorecer su uso en técnicas de impresión ink-jet. (20-22)

En resumen, los presentes inventores han desarrollado una resina nanocompuesta multifuncional basada en Ag-NWs dispersos en una solución de PMMA de alto peso molecular. La presente invención aporta evidencia sobre el uso de este material compuesto en microfabricación aplicando diferentes técnicas. Estas incluyen EBL como un método de alta resolución aceptable para dispositivos de dimensiones reducidas, pero también NIL, el cual provee de una forma económica para el escalado de procesos de fabricación.

Las ventajas de esta resina nanocompuesta se extienden aún más, dado que su uso en EBL provee un método simple para solucionar los problemas de acumulación de carga cuando se aplica esta técnica sobre sustratos aislantes. Adicionalmente, tanto EBL como NIL pueden ser ahora aplicados sobre sustratos flexibles, formando diseños conductores para la próxima generación de tecnologías de electrónica flexible. Por último, la formulación simple propuesta para esta resina compuesta permite su uso como tinta conductora, similar a las utilizadas comúnmente en talleres de electrónica, laboratorios e industrias, pero conteniendo una cantidad marcadamente menor de plata (1.5% en peso)

comparado con las opciones comerciales de pinturas y pastas de plata (30% en peso).

Es importante notar el potencial de este material nanocompuesto debido a que la síntesis de los AgNWs podría ser optimizada, incluyendo agentes de control del crecimiento, tales como KBr, a fin de reducir el diámetro y aumentar la relación de aspecto de los nanohilos. (23) Esto permitirá producir un material nanocompuesto con el mismo desempeño eléctrico pero con menor densidad óptica, por lo tanto, permitiendo formar dispositivos conductores y transparentes con menor concentración de plata. Además, utilizar EBL sobre los nanocompuestos AgNWs-PMMA abre nuevas oportunidades para anclar y explotar AgNWs individuales, construir estructuras multicapas para formar arreglos suspendidos de AgNWs y exponer partes específicas de los nanohilos al ambiente para su funcionalización o para el depósito selectivo de otros materiales. En la ruta hacia la electrónica transparente, flexible y compleja, este material aporta nuevas oportunidades.

Referencias

- [1] S. M. Bergin, Y.-H. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li, B. J. Wiley, *Nanoscale* 2012, 4, 1996.
- [2] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, J.-P. Simonato, *Nanotechnology* 2013,

24, 452001.

[3] D. Anh Dinh, K. Nam Hui, K. San Hui, J. Singh, P. Kumar, W. Zhou, Reviews in Advanced Sciences and Engineering 2013, 2, 324–345.

[4] H. Chiamori, J. Brown, E. Adhiprakasha, E. Hantsoo, J. Straalsund, N. Melosh, B. Pruitt, Microelectronics Journal 2008, 39, 228–236.

[5] T. Hanemann, D. V. Szabó, Materials 2010, 3, 3468–3517.

[6] M. Suter, O. Ergeneman, J. Zürcher, S. Schmid, A. Camenzind, B. J. Nelson, C. Hierold, Journal of Micromechanics and Microengineering 2011, 21, 025023.

[7] N. Damean, B. a. Parviz, J. N. Lee, T. Odom, G. M. Whitesides, Journal of Micromechanics and Microengineering 2005, 15, 29–34.

[8] S. Jiguet, A. Bertsch, H. Hofmann, P. Renaud, Advanced Engineering Materials 2004, 6, 719–724.

[9] S. Jiguet, A. Bertsch, H. Hofmann, P. Renaud, Advanced Functional Materials 2005, 15, 1511–1516.

[10] C. Ingrosso, V. Fakhouri, M. Striccoli, A. Agostiano, A. Voigt, G. Gruetzner, M. L. Curri, J. Brugger, Advanced Functional Materials 2007, 17, 2009–2017.

[11] M. Kandpal, C. Sharan, P. Poddar, K. Prashanthi, P. R. Apte, V. Ramgopal Rao, Applied Physics Letters 2012, 101, 104102.

[12] M. Vinchurkar, A. Joshi, S. Pandey, V. R. Rao, Journal of Microelectromechanical Systems 2015, 24, 1111–1116.

- [13] K. Hong, C. Yang, S. H. Kim, J. Jang, S. Nam, C. E. Park, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2009, 1, 2332–2337.
- [14] L. Jiang, S. Spearing, M. Monclus, N. Jennett, *Composites Science and Technology* 2011, 71, 1301–1308.
- [15] C. Grimaldi, M. Mionic, R. Gaal, L. Forro, A. Magrez, *Applied Physics Letters* 2013, 102, 223114.
- [16] L. J. Guo, *Advanced Materials* 2007, 19, 495–513.
- [17] J. Jiu, T. Araki, J. Wang, M. Nogi, T. Sugahara, S. Nagao, H. Koga, K. Suganuma, E. Nakazawa, M. Hara, H. Uchida, K. Shinozaki, *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2, 6326.
- [18] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley-IEEE Press, Hoboken, New Jersey, USA, 3rd ed., 2006, pp. 6–7.
- [19] D. Qin, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Nature Protocols* 2010, 5, 491–502.
- [20] J.-T. Wu, S. Lien-Chung Hsu, M.-H. Tsai, Y.-F. Liu, W.-S. Hwang, *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 15599.
- [21] S.-P. Chen, J. R. Durán Retamal, D.-H. Lien, J.-H. He, Y.-C. Liao, *RSC Adv.* 2015, 5, 70707–70712.
- [22] K. G. Nair, D. Jayaseelan, P. Biji, *RSC Adv.* 2015, 5, 76092–76100.
- [23] K. Zhang, Y. Du, S. Chen, *Organic Electronics* 2015, 26, 380–385.

REIVINDICACIONES

1-Un método para la obtención de una resina nano-estructurada, caracterizada porque comprende dispersar nanocables de plata de un tamaño promedio entre 40 y 80 μm y diámetros entre 150 nm y 250 nm en una mezcla de PMMA y un solvente.

2-El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el peso molecular de la resina de PMMA está dentro del rango de 400.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y 950.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3-El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dichos nanocables de plata se obtienen por el método de polirol-PVP.

4-El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dichos nanocables de plata se obtienen haciendo reaccionar una solución de PVP y un polirol con una solución de un agente precursor de plata en un polirol en presencia de una sal metálica como agente regulador del crecimiento y la nucleación.

5-El método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el precursor de plata es AgNO_3 .

6-El método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque polirol es etilenglicol.

7-El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el método de PVP polirol se lleva a cabo a temperaturas entre 110 $^{\circ}\text{C}$ y 160 $^{\circ}\text{C}$,

preferentemente 130 °C.

8-El método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el peso molecular del PVP está dentro del rango de 10.000 g/mol y 360.000 g/mol.

9-El método de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la relación molar entre AgNO_3 y el monómero del PVP es de entre 0,7 y 1,5.

10-El método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la concentración del precursor puede variar entre 1 mM y 50 mM.

11-El método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado la sal metálica se selecciona del grupo formado por NaCl, KCl, FeCl_3 , CuNO_3 , CuCl, CuCl_2 , KBr y NaBr.

12-El método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado la sal metálica es FeCl_3 .

13-El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado la concentración final de AgNWs en la resina nanocompuesta, puede variar entre 0,1 % en masa y 10,0 % en masa.

14-El método de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado la concentración final de AgNWs en la resina nanocompuesta, puede variar entre 0,1 % en masa y 4,0 % en masa.

15-El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el solvente de la resina de PMMA se selecciona entre clorobenceno y anisol.

16-El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción en masa de PMMA en el solvente principal de la resina PMMA está entre 2% y 11%.

17-El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado además se incorpora al menos un co-solvente seleccionado entre metil isobutil cetona (MIBK), isopropanol, etanol, dioxolano y propilenglicol monometil éter acetato (PGMEA) como aditivo mejorador de la dispersibilidad.

18-El método de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la proporción del cosolvente, preferentemente, isopropanol (IPA) y de la resina PMMA en la mezcla es de 1:3,64 de cosolvente (IPA):PMMA.

19-Una resina nano-estructurada obtenible por el método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada porque comprende PMMA y nanocables de plata (AgNWs) de un tamaño promedio entre 40 y 80 μm y diámetros entre 100 nm y 250 nm.

20-Una resina nano-estructurada de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizada porque comprende la concentración de nanocables de plata (AgNWs) está dentro del rango de al menos el 0,1% en masa.

21-Una resina nano-estructurada de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizada porque comprende una fracción de 4% en masa de nanocables de plata (AgNWs).

22-Una material compuesto nano-estructurado, caracterizado porque comprende

la resina nano-estructurada de acuerdo con las reivindicaciones 19 a 21.

23-Una material compuesto nano-estructurado de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque es una película delgada.

24-Una material compuesto nano-estructurado de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque es una película delgada sobre un sustrato aislante.

25-Una material compuesto nano-estructurado de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque dicho sustrato aislante se selecciona entre el silicio, el nitruro de silicio (Si_3N_4), y polímeros tales como PET, poliimida (Kapton®).

26-Una material compuesto nano-estructurado de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque dicho sustrato aislante es un sustrato pre-tratado mediante a un tratamiento de limpieza por plasma de oxígeno.

27-Una material compuesto nano-estructurado de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque es un resistor.

28-Una material compuesto nano-estructurado de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque es una tinta conductora.

29-Una material compuesto nano-estructurado de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado porque dicha tinta conductora es una tinta para impresión ink-jet.

30-Una material compuesto nano-estructurado de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado porque dicha tinta conductora posee entre el 0,5 al 1.5 % en peso de AgNWs.


LIO. RAMIRO PICASSO
COORDINADOR GENERAL
DIRECCIÓN DE INNOVACIÓN TECNOLÓGICA
CONICET

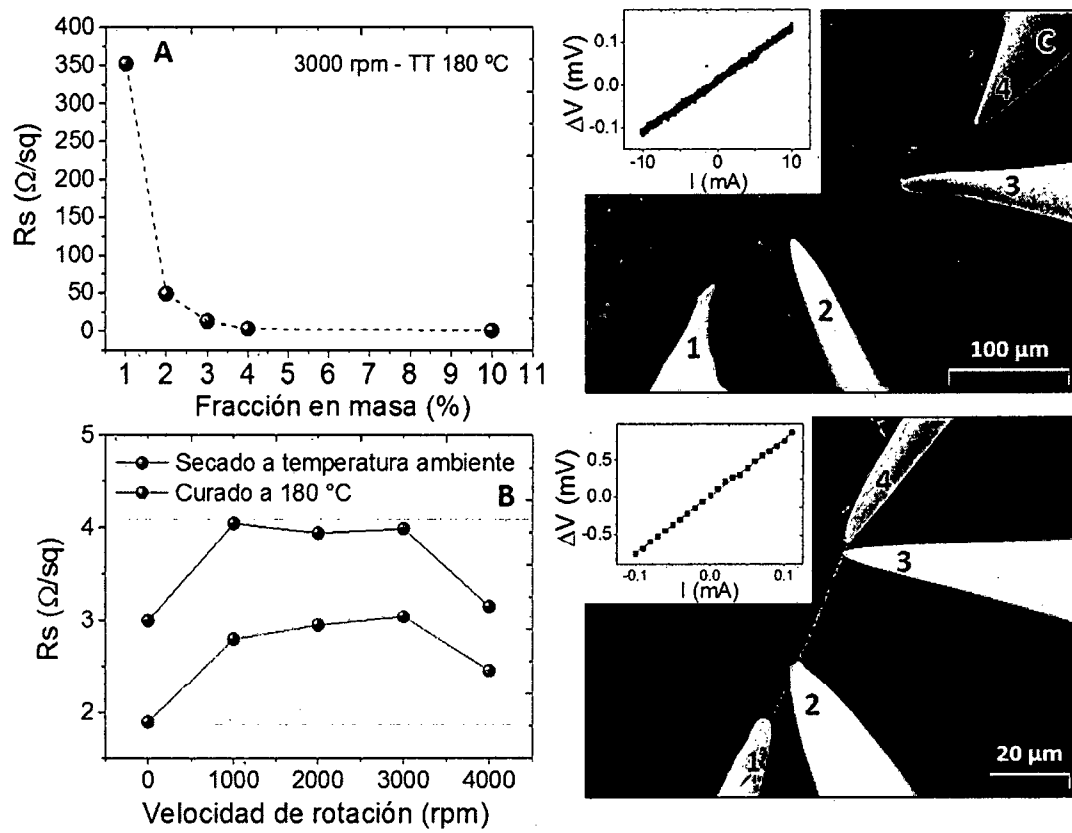


Figura 1

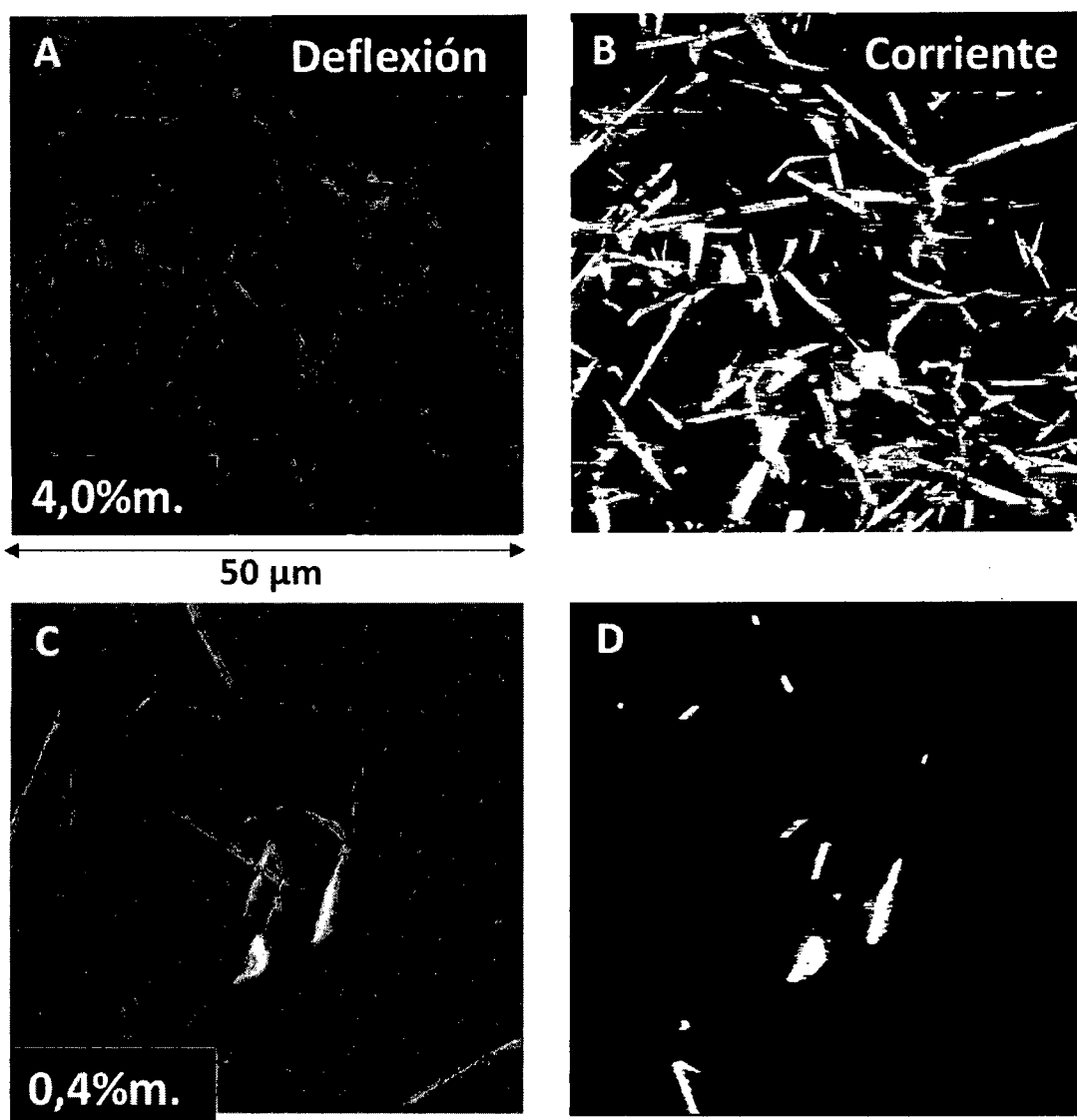


Figura 2

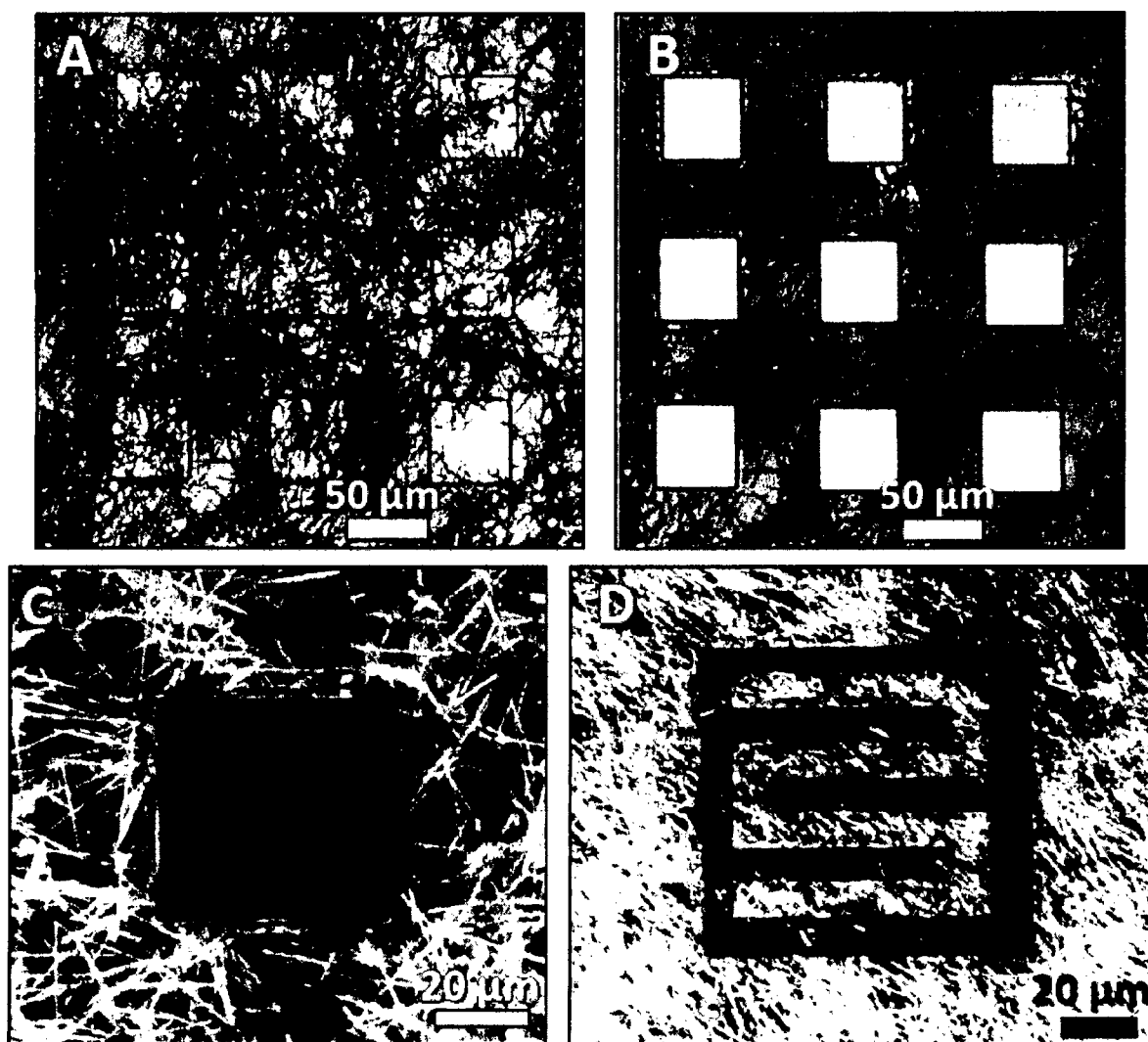


Figura 3

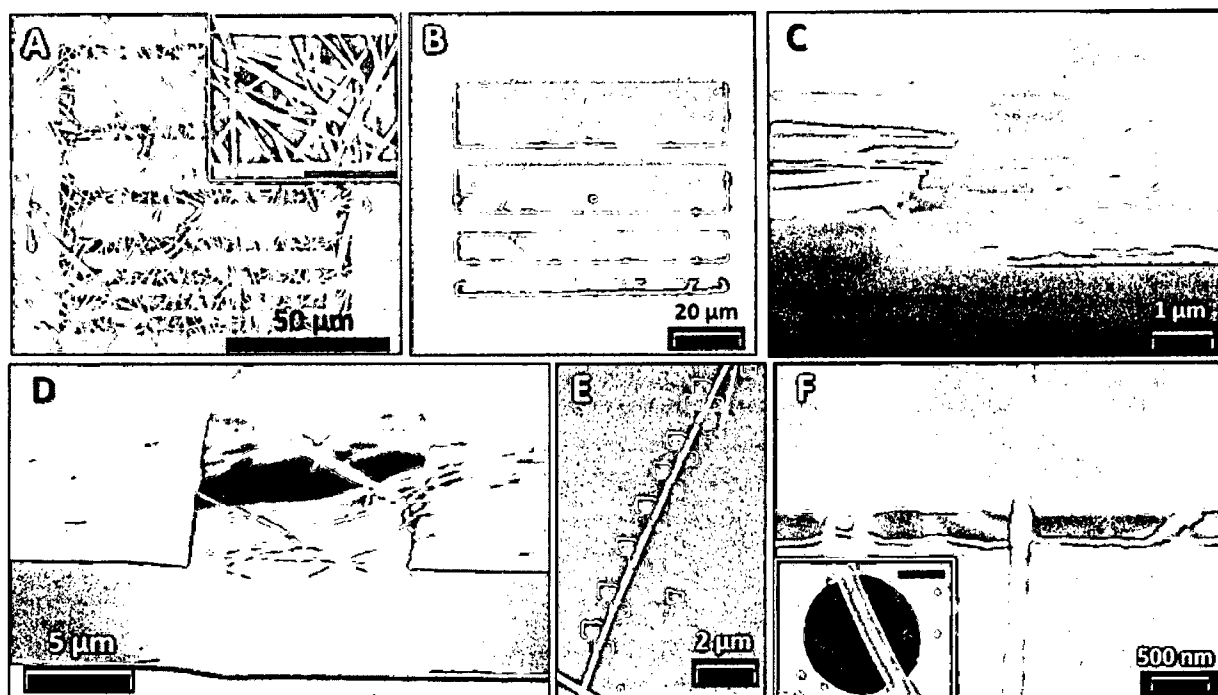


Figura 4

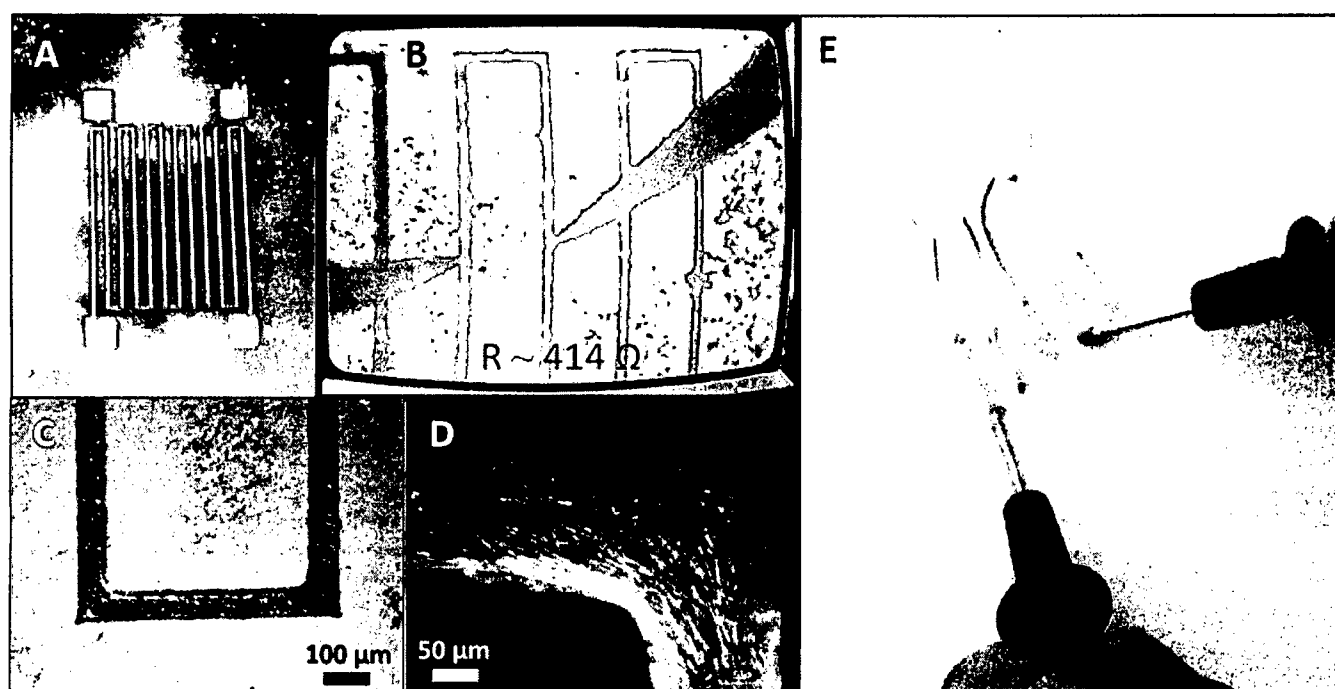


Figura 5

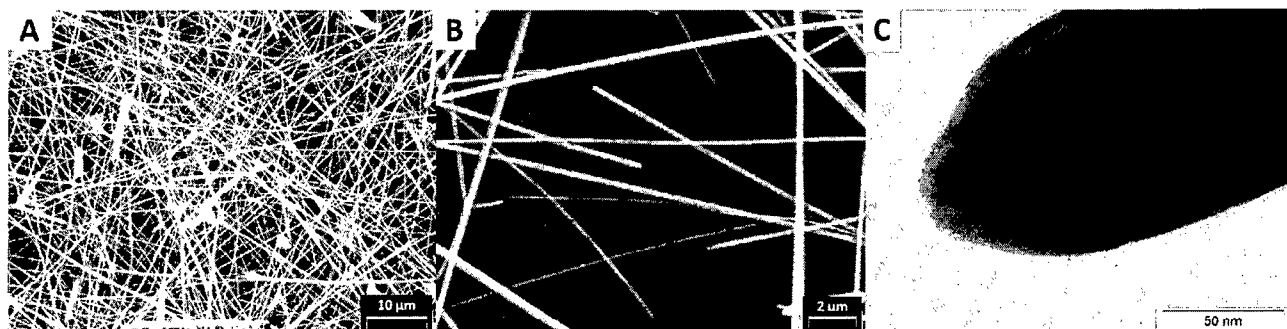


Figura 6

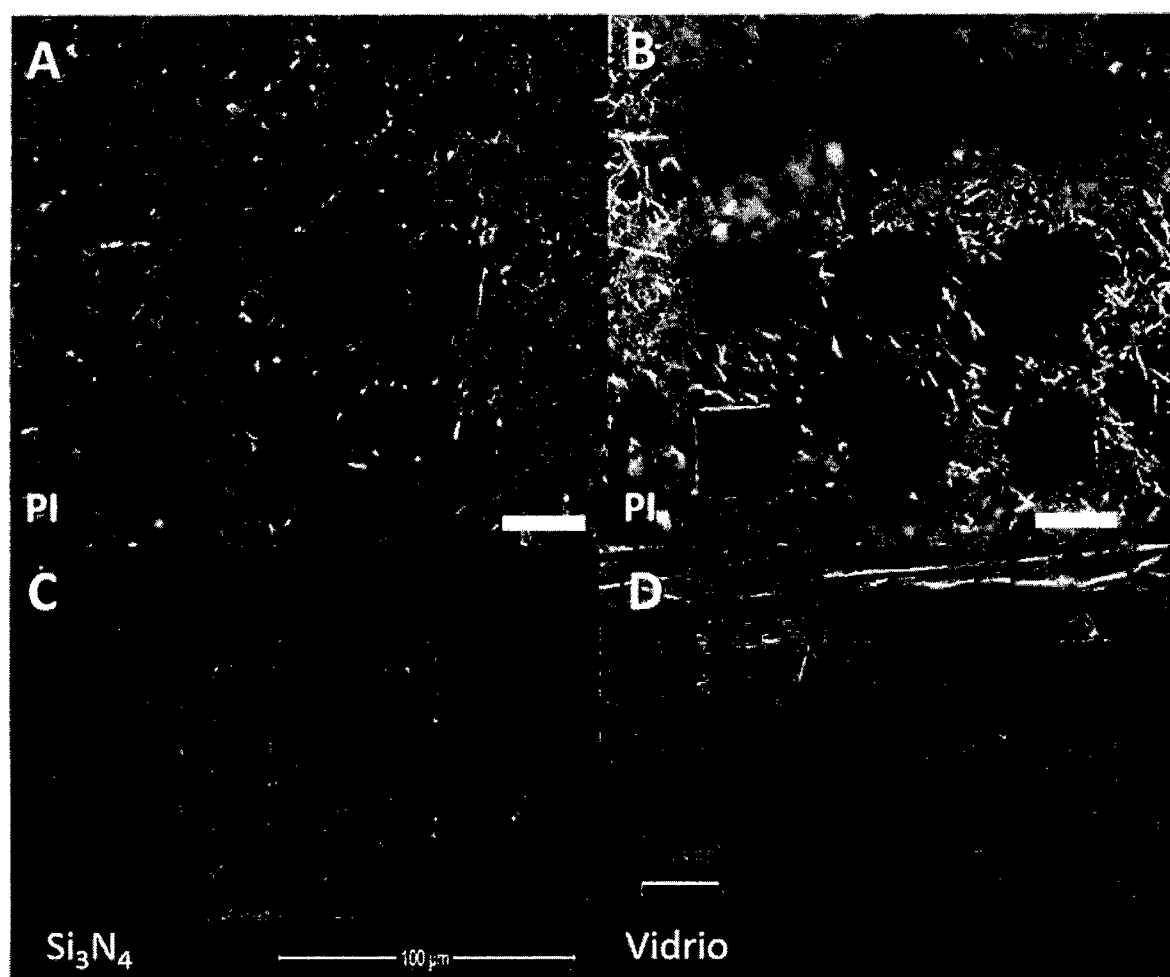


Figura 7

RESUMEN

La presente invención revela un método para la obtención de una resina nano-estructurada que comprende dispersar nanocables de plata de un tamaño promedio entre 40 y 80 μm y diámetros entre 150 nm y 250 nm en una mezcla de PMMA y un solvente. Adicionalmente, también se revela una resina nano-estructurada que comprende PMMA y nanocables de plata (AgNWs) de un tamaño promedio entre 40 y 80 μm y diámetros entre 100 nm y 250 nm y materiales compuestos nano-estructurados que la comprende. Los materiales nanocompuestos de la presente invención se pueden utilizar para la elaboración de tintas conductoras y para formar películas delgadas con bajas resistencias de película. Adicionalmente, los materiales nanocompuestos de la presente invención son aptos para su uso en métodos de replicación rápida como la litografía por nanoimpresión. Además, puede ser aplicada en nano y microfabricación a través de la litografía por haz de electrones sobre sustratos aislantes.



Lic. RAMIRO PICASSO
COORDINADOR GENERAL
DIRECCIÓN DE VINCULACIÓN TECNOLÓGICA
CONICET

INPI Exp.: 20160102792

PARA USO EX
DE L

Trámite: 16174523 PATENTES Importe: \$5750.-

Fecha/Hora: 13/09/2016 13:36:16.387

Solicitante: PARTICULAR



REPUBLICA ARGENTINA

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
ADMINISTRACION NACIONAL DE PATENTES

HOJA TECNICA

(10) PUBLICACION N°: AR (12) ☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD(21) SOLICITUD N° (51) INT. CL: (22) FECHA DE SOLICITUD

(71) SOLICITANTE (S):

(30) DATOS DE PRIORIDAD

CONICET/CNEA

(41) FECHA DE
PUBLICACION BOLETIN N°

(72) INVENTOR (ES):

(61) ADICIONAL A:

Eduardo David Martínez; Hernán Pastoriza

(62) DIVISIONAL DE: (74) AGENTE N°: (83) DEPOSITO DE
MICROORGANISMOS

(54) TITULO DE LA INVENCION

MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA RESINA NANOESTRUCTURADA, RESINA
NANOESTRUCTURADA Y MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS

(57) RESUMEN:

La presente invención revela un método para la obtención de una resina nano-estructurada que comprende dispersar nanocables de plata de un tamaño promedio entre 40 y 80 μm y diámetros entre 150 nm y 250 nm en una mezcla de PMMA y un solvente. Adicionalmente, también se revela una resina nano-estructurada que comprende PMMA y nanocables de plata (AgNWs) de un tamaño promedio entre 40 y 80 μm y diámetros entre 100 nm y 250 nm y materiales compuestos nano-estructurados que la comprende. Los materiales nanocompuestos de la presente invención se pueden utilizar para la elaboración de tintas conductoras y para formar películas delgadas con bajas resistencias de película. Adicionalmente, los materiales nanocompuestos de la presente invención son aptos para su uso en métodos de replicación rápida como la litografía por nanoimpresión. Además, puede ser aplicada en nano y microfabricación a través de la litografía por haz de electrones sobre sustratos aislantes.

FIGURA MAS REPRESENTATIVA N°: