



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019017173-1 A2



(22) Data do Depósito: 17/08/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 02/03/2021

(54) **Título:** MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO COLOIDAL PARA DEPOSIÇÃO DE MONOCAMADA DE CRISTAIS FOTÔNICOS

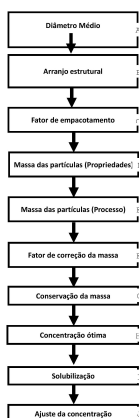
(51) **Int. Cl.:** B05D 1/28; B82Y 20/00; B82Y 40/00.

(52) **CPC:** B05D 1/283; B82Y 20/00; B82Y 40/00.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP.

(72) **Inventor(es):** GIOVANA ROSSO CAGNANI; LEONARDO DIAS CAGNANI; DÉBORA TEREZIA BALOGH.

(57) **Resumo:** MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO COLOIDAL PARA DEPOSIÇÃO DE MONOCAMADA DE CRISTAIS FOTÔNICOS. A presente invenção se insere de modo geral no campo dos métodos de deposição de cristais fotônicos em substratos, mais especificamente, no método de preparação da suspensão a ser utilizada em processo rolo a rolo (roll-to-roll) com auxílio de uma barra (wire-bar), de modo que a suspensão tenha propriedades ótimas para formação de uma monocamada compacta sobre um substrato com arranjo estrutural definido e baixo índice de defeitos, sendo estes defeitos de lacunas e/ou distorções de domínios.



**MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO COLOIDAL PARA DEPOSIÇÃO  
DE MONOCAMADA DE CRISTAIS FOTÔNICOS**

**Campo da invenção**

[1] A presente invenção se insere no campo da nanotecnologia, mais especificamente nos métodos de deposição de cristais fotônicos em substratos, para fabricação direta, contínua, em larga escala e alta velocidade de estruturas altamente ordenadas. Estas estruturas podem ser aplicadas em diversas áreas, principalmente na produção de dispositivos eletrônicos. Estes dispositivos eletrônicos possuem aplicabilidade na indústria alimentícia, clínica médica, meio ambiente, segurança, biossegurança, química e farmacêutica, filtros seletivos para aplicação em células emissoras de luz e células solares, e, além disso, podem ser utilizados em dispositivos para armazenamento de dados.

**Fundamentos da invenção**

[2] Desde o início do século a tecnologia de impressão aplicada à fotônica vem passando por um rápido progresso tecnológico, de modo que existem muitas pesquisas em desenvolvimento que vão desde sistemas óticos de reflexão e espalhamento de luz, até moduladores óticos em escala manométrica.

[3] Os referidos sistemas são produzidos a partir de materiais com estruturas que apresentam mecanismos capazes de controlar a emissão e propagação luminosa em níveis elevados de confinamento e guiamento de luz. Estas estruturas são conhecidas como cristais fotônicos e são essencialmente formadas por microestruturas ou nanoestruturas periódicas

que afetam a propagação de ondas eletromagnéticas tornando seletiva a propagação de determinados comprimentos de onda.

[4] Atualmente, a maneira mais simples e barata de fabricar estas estruturas altamente ordenadas é por meio de sistemas automontados de esferas coloidais monodispersas de materiais dielétricos, denominados usualmente de cristais coloidais (CC) ou cristais fotônicos coloidais (CFC). No entanto, as técnicas utilizadas para síntese e deposição destes materiais exigem controle preciso da morfologia, definida por propriedades como periodicidade e arranjo estrutural, que são influenciadas principalmente pelo tamanho e forma das partículas individuais.

[5] Desse modo, nos processos de fabricação dos cristais coloidais uma diferenciação pode ser feita entre os parâmetros intrínsecos, que controlam as interações partícula-partícula e parâmetros externos, que influenciam o comportamento de montagem e as estruturas dos cristais coloidais resultantes, que podem ser bidimensionais e tridimensionais.

[6] Os parâmetros intrínsecos resultam da natureza da própria partícula, relacionados principalmente ao material, tamanho e modificações de superfície. Esses fatores determinam as interações mútuas entre as partículas e, a interação de partículas com a interface e o ambiente. O equilíbrio dessas interações, que resulta de parâmetros intrínsecos, é responsável pela automontagem clássica de partículas em estruturas com menor energia livre.

[7] Em contrapartida, os parâmetros externos são geridos pela escolha do meio de dispersão (solvente), o substrato sólido (material, forma, modificação da

superfície) que serve de suporte para o conjunto coloidal, de modo que as interações superficiais devem ser bem definidas, pelo fato de que as condições de montagem variam de acordo com o método de deposição dos cristais coloidais.

[8] Devido as condições supracitadas, os métodos atualmente disponíveis para preparação da suspensão e consequente fabricação de cristais coloidais são frequentemente avaliados em termos dos fenômenos ou forças que influenciam a montagem dos cristais, tais como forças gravitacionais ou inerciais, tensão superficial ou forças capilares e campos elétricos ou magnéticos. Alguns dos principais métodos utilizados envolvem alguma forma de confinamento espacial com o intuito de direcionar ainda mais o processo de automontagem, como, por exemplo, o método de Langmuir-Blodgett.

[9] O método de Langmuir-Blodgett se inicia pelo espalhamento dos coloides na interface ar-água e posteriormente pela compressão da área de interface livre até que as partículas individuais entrem em contato. O movimento contínuo de compressão aumenta a pressão da superfície, levando a domínios de partículas densamente compactados, e, subseqüentemente, empurra esses domínios para um contato próximo com o intuito de produzir uma interface completamente coberta com coloides.

[10] A transferência da monocamada de partículas para o substrato pode ser realizada manualmente por imersão do mesmo e retirada sob um ângulo raso, pela redução do nível de água, ou por uma transferência clássica vertical. Esta etapa processual deve ser realizada lentamente para evitar a desestruturação da camada de partículas, mantendo-a como

um filme monocamada compacto. Para obtenção de um cristal coloidal tridimensional, este processo é repetido até que se tenha o número de camadas desejadas.

[11] Outros métodos utilizados compreendem processos de preparo de cristais coloidais, tais como *spin-coating* e evaporação controlada. No método de *spin-coating*, a manipulação de forças inerciais pode conduzir à formação de camadas ordenadas com mínimo tempo de operação, através da deposição da suspensão coloidal sobre um substrato em rotação.

[12] Para isso, é preciso significativa otimização e equilíbrio em termos de concentração do material, tamanho das partículas e velocidade de rotação, pois a qualidade da monocamada pode ser seriamente comprometida pela força de cisalhamento e pela rápida taxa de evaporação do solvente.

[13] Além disso, controlar a evaporação do solvente mantém as partículas coloidais em uma fina camada líquida de mesma altura, fazendo surgir forças capilares de imersão adequadas e, estas, quando combinadas com a força centrípeta, levam a formação de um filme ordenado. Este é um método intermitente de produção de cristais coloidais e embora a operação seja rápida, controlar todos os parâmetros envolvidos dificulta a fabricação em grandes áreas.

[14] Na evaporação controlada duas variações do método são possíveis: evaporação vertical e evaporação horizontal. Na deposição vertical o controle da deposição é obtido pela remoção lenta do substrato de uma dispersão coloidal. Neste processo, ocorre a formação de uma linha menisco reta na qual a montagem ocorre e, para obter um crescimento homogêneo da monocamada, o substrato é movido lentamente na direção

oposta à frente de crescimento e um fluxo convectivo de partículas em direção à frente de crescimento induz a cristalização, sendo que a taxa de evaporação e a velocidade de retirada devem ser cuidadosamente escolhidas.

[15] No entanto, muito embora a técnica possibilite a obtenção de estruturas de alta ordem, a cobertura uniforme em grandes áreas pode ser dificultada, já que o controle preciso sobre as condições de evaporação pode ser difícil de ser alcançado. Além disso, este método demanda longos períodos para fabricação dos cristais.

[16] Na variante denominada de deposição horizontal, um menisco em recuo é formado por uma lâmina de vidro montada sobre um estágio de translação. A monocamada de partículas é formada durante o deslocamento horizontal do substrato alvo. No entanto, tal como na outra variante vertical, ainda perduram dificuldades relativas ao gerenciamento dos fatores que atuam na organização e empacotamento das partículas, sendo que os métodos ainda utilizam substratos com áreas reduzidas para a deposição dos cristais coloidais. À medida que a área a ser recoberta aumenta, as dificuldades de garantir uniformidade ao longo do filme também aumentam.

[17] Em suma, todos os métodos supracitados produzem cristais coloidais da ordem de alguns centímetros quadrados, de modo que ainda perduram uma grande dificuldade de produção em larga escala, que justificaria uma aplicação industrial mais robusta da técnica, estando diretamente atrelada à dificuldade de controle dos parâmetros processuais, principalmente relativo à preparação da suspensão em relação aos parâmetros definidos.

[18] Com o intuito de contrapor estas limitações, o processamento rolo a rolo (*Roll-to-Roll*) mostra-se bastante promissor ao permitir que os materiais sejam processados em forma líquida (como tintas e vernizes), em altas velocidades e em grandes áreas. No entanto, para a fabricação de cristais coloidais ainda perduram dificuldades no que tange a ordenação das moléculas para formação das monocamadas.

**Estado da técnica:**

[19] Alguns documentos do estado da técnica descrevem métodos para a deposição de cristais fotônicos, inclusive utilizando processos rolo a rolo (*Roll-to-Roll*) que, entretanto, ainda apresentam deficiências relativas a qualidade da deposição, principalmente em reação aos defeitos estruturais das monocamadas.

[20] Nos estudos relatados por Li e Gilchrist (2016) desenvolveu-se um aparato onde a suspensão com as partículas de sílica é bombeada para uma cuba de Langmuir, sendo esta uma cuba contendo água onde a monocamada de partículas densamente compactadas é formada, e posteriormente, vertidas, com certo grau de ordenação, para uma cuba com 10 cm de largura. Uma vez que as partículas atingem o limite da borda da segunda cuba, começam a ser depositadas sobre o substrato à medida que este é rotacionado.

[21] Entretanto, percebe-se que este é um método complexo e, devido às características intrínsecas de uma cuba de Lagmuir, a alta velocidade de rotação do substrato desestabiliza a organização das partículas, o que provoca defeitos no filme depositado. Além disto, o processo inviabiliza a utilização de uma ampla gama de líquidos onde

a monocamada é formada (líquido das cubas de Langmuir), o que pode restringir o tipo de substrato utilizado.

[22] Em outro estudo, relatado em Parchine et. al. (2016), percebe-se que o sistema de deposição também é composto por uma cuba de Langmuir. Neste caso, a formação do cristal ocorre através do contato das partículas de sílica, que estão na superfície da cuba, com o substrato, parcialmente imerso. Quando este é movimentado arrasta a camada auto-organizada de partículas formando um filme empacotado. Neste caso, o filme resultante da deposição é bastante organizado.

[23] No entanto, esta técnica possui limitações de aplicação, uma vez que o substrato é imerso na cuba que contém água. Ou seja, caso haja necessidade de depositar os cristais coloidais (CCs) sobre estruturas onde exista alguma camada solúvel em água, por exemplo, a utilização deste método seria inviável. Outro fator limitante é a velocidade de execução do processo, que deve ser muito lenta para não desestruturar a monocamada de partículas e conseqüentemente o cristal coloidal formado.

[24] Em suma, estes dois estudos cumprem com o objetivo de produzir filmes em grandes áreas, pois transformam um processo intermitente de fabricação de cristais coloidais em um processo contínuo adaptável ao processamento rolo a rolo, mas, ainda com limitações que dificultam a aplicação industrial, limitações essas, anteriormente citadas.

[25] No documento CN109659375 revela-se um método de produção do revestimento de sílica coloidal e poliestireno (PS) por meio de "bar knife" coating. Nesta técnica, a camada é depositada em uma faca estacionária, na frente da qual um



reservatório com os cristais coloidais está continuamente fornecendo material para formar o menisco entre o substrato e a lâmina. O movimento do substrato garante a deposição da camada ao passar pela faca, de modo que é possível controlar a espessura (mono ou multicamadas) pela distância entre o intervalo a faca e o substrato. Esta técnica permite a deposição de camadas homogêneas em grandes áreas e pode ser realizada em altas velocidades, com campo para aplicação industrial.

[26] No entanto, esta ferramenta de deposição não possui similaridade com a ferramenta de deposição *wire-bar*, uma vez que, para cada uma delas são necessários requisitos de parâmetros das suspensões de partículas e condições de processamento diferentes, produzindo filmes com características diferentes e, além disso, não se apresentou no documento nenhum método atrelado a uma determinação de concentração ótima.

[27] No documento Jeong (2010) é revelado um método que utiliza também uma barra enrolada em um fio (*wire-bar*) para promover texturização em nanoescala de forma altamente ordenada, podendo aumentar consideravelmente o desempenho em diversas aplicações (p. ex. células solares), inclusive para fabricação em larga escala. Essa adaptação do processo convencional Roll-to-Roll possibilitou a deposição de monocamadas ou multicamadas de nanopartículas de sílica em uma variedade de substratos tanto rígidos quanto flexíveis.

[28] No entanto, percebe-se que o estudo apresentado no documento supracitado não foi capaz de formar uma monocamada organizada de partículas utilizando apenas etanol como agente de dispersão, como foi o caso desta invenção. Os

resultados obtidos deixam bem claro isso, inclusive nas micrografias obtidas. Para formar a monocamada de partículas, os autores utilizam um polímero denominado PVP, Polivinilpirrolidona, que não é removido por evaporação. Assim, a monocamada é formada por partículas de sílica e Polivinilpirrolidona (PVP).

[29] Outro aspecto crucial é o fato de ser utilizada a mesma concentração para qualquer tamanho de partícula, ou seja, apesar do processo de deposição ser similar, não se comprovou tal como na presente invenção que a concentração da suspensão de partículas é um fator importante para a formação da monocamada, de modo que para cada tamanho existe uma concentração ótima que conduz ao arranjo estrutural específico, visto que o tamanho da célula unitária varia em função do diâmetro da partícula.

#### **Breve descrição da invenção**

[30] A presente invenção se insere de modo geral no campo dos métodos de deposição de cristais fotônicos em substratos, mais especificamente no método de preparação da suspensão a ser utilizada em processo rolo a rolo (*Roll-to-Roll*) com auxílio de um fio enrolado em uma barra (*wire-bar*), de modo que a suspensão tenha propriedades ótimas para formação de uma monocamada compacta sobre um substrato com arranjo estrutural definido e baixo índice de defeitos, sendo estes defeitos de lacunas e/ou distorções de domínios.

#### **Breve descrição dos desenhos**

[31] Na Figura 1 apresenta-se um fluxograma com as etapas do método de preparação da suspensão para deposição de monocamada de cristais fotônicos.

[32] Na Figura 2 apresenta-se o esquema do equipamento

rolo a rolo equipado com um rolo metálico, que possui um fio enrolado (*wire-bar*), que tem a função de promover a formação da monocamada de partículas da suspensão produzida na superfície do substrato, compreendendo: 2A uma bomba de seringa, 2B um rolo metálico com fio enrolado (*wire-bar*), 2C Chapa de aquecimento, 2D Substrato, 2E Rolo tensionador de Borracha.

[33] Na Figura 3 apresenta-se em detalhe o rolo de deposição *wire-bar*, de modo que há um fio enrolado na barra de aço e a cavidade limitada pelo diâmetro do fio e o substrato: 2B um rolo de arame (*wire-bar*), 2D Substrato, 2E Rolo de Borracha.

[34] Na Figura 4 apresentam-se imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma monocamada de partículas de sílica de estrutura hexagonal compacta com diâmetros de 380 nm, produzida diretamente sobre substratos de PET no equipamento rolo a rolo utilizando suspensões de partículas com diferentes concentrações: (3A) 0,12 g/cm<sup>3</sup>, (3B) 0,15 g/cm<sup>3</sup>, (3C) 0,18 g/cm<sup>3</sup> e (3D) 0,21 g/cm<sup>3</sup>.

[35] Na Figura 5 apresentam-se imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma monocamada de partículas de sílica de estrutura hexagonal compacta com diferentes diâmetros de esferas produzidas a partir de suspensões com concentrações específicas depositadas utilizando *wire-bar* no equipamento rolo a rolo, com uma velocidade de rotação do substrato de 50 cm/min e fluxo de injeção da suspensão de 0,05 cm<sup>3</sup>/min: 154 nm e 0,07 g/ml (4A), 230 nm e 0,11 g/ml (4B), 315 nm e 0,15 g/ml (4C), 518 nm e de 0,24 g/ml (4D).

[36] Na Figura 6 apresentam-se imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do cristal coloidal com

monocamada hexagonal compacta de sílica depositado em: substrato ITO/PET (5A) e substrato de aço inoxidável (5B).

[37] Na Figura 7 apresentam-se os defeitos corriqueiros na formação das monocamadas de cristais coloidais: Ilhas (6A) - presença de sujidades no substrato, e Ausência da nanoesfera de sílica e distorções nos domínios ordenados (6B).

#### **Descrição detalhada da invenção**

[38] A referida invenção abrange um método de preparação de uma suspensão coloidal, também denominada de tinta, para ser utilizada em um processo de deposição rolo a rolo (*Roll-to-Roll*) com auxílio de um rolo com fio enrolado (*wire-bar*), de modo a produzir cristais coloidais ou cristais fotônicos coloidais diretamente sobre substratos flexíveis, em alta velocidade e larga escala. Parâmetros tais como fluxo de injeção da suspensão, velocidade de rotação dos substratos são essenciais para a obtenção de monocamadas altamente ordenadas de cristais coloidais, no entanto, os parâmetros relativos a suspensão utilizada, principalmente, a concentração é o ponto crítico para se obter um filme monocamada de cristais com alto grau de organização estrutural e baixa presença de defeitos ao longo do filme impresso.

[39] O referido método compreende essencialmente as seguintes etapas:

A: Determinação do diâmetro médio das partículas do material a ser depositado;

B: Identificação do arranjo estrutural preferencial da partícula a ser depositada;

C: Determinação de área de uma célula unitária da

partícula a ser depositada;

D: Determinação da massa de partículas contidas em uma área específica do filme monocamada em função das propriedades do material;

E: Determinação da massa de partículas contidas em uma área específica em função dos parâmetros de processamento;

F: Determinação do fator de correção da massa, sendo este a razão entre a massa de partículas injetadas no sistema de deposição e a massa de partículas na forma de filme depositado;

G: Execução do princípio de conservação da massa relativo as massas obtidas nas etapas E e F;

H: Determinação da concentração ótima em função das propriedades do material e em função dos parâmetros de processamento do equipamento roll-to-roll;

I: Solubilização do material de acordo com a concentração obtida na etapa H;

J: Ajuste da concentração da suspensão por meio de diluição ou centrifugação seguida de redispersão.

[40] Na etapa A, executa-se a medida do diâmetro médio das partículas utilizadas para preparar a suspensão, preferencialmente por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura, de modo que a partir das imagens adquiridas e por meio de um sistema de análise de imagem e dados, procede-se com um tratamento de imagens que permite calcular o número de partículas e seus diâmetros, obtendo-se um diâmetro médio medido em relação à área da partícula. As partículas são preferencialmente nanopartículas esféricas que tenham características químicas para formação de um cristal coloidal, tais como óxido de titânio, óxido de zinco, prata,

ouro, sendo preferencialmente sílica.

[41] De acordo com o tipo de partícula nanoesférica utilizada e considerando as características do material é possível identificar qual o arranjo estrutural das referidas partículas na etapa B, bem como o tipo de célula unitária característica deste tipo de material. Estes arranjos estruturais podem ser cúbico de corpo centrado (CCC), cúbicos de face centrada (CFC), Hexagonal compacto (HC), tetragonal. No caso da deposição de partículas de sílica o arranjo preferencial é hexagonal compacto.

[42] Na etapa C procede-se com a determinação da área de uma célula unitária de acordo com o arranjo do referido material base da suspensão. No caso das partículas de sílica, estas assumem uma estrutura hexagonal compacta, de modo que a área da célula unitária é uma função do diâmetro da esfera, de acordo com a equação abaixo:

$$A_c = 6 \times \frac{D^2}{4} \times \sqrt{3}$$

em que D é o diâmetro da esfera e  $A_c$  é a área de uma célula unitária.

[43] Na etapa D determina-se a massa de partículas contidas em uma área específica de um filme monocamada. O cálculo dessa massa é diretamente proporcional à densidade das partículas de sílica e ao diâmetro das mesmas, considerando o fator de empacotamento específico do arranjo.

[44] No âmbito das partículas de sílica, cada célula unitária do arranjo hexagonal possui três esferas e isso implica em um fator de empacotamento igual a  $\pi/2\sqrt{3}$ . Desse modo, considerando-se o volume de cada esfera podemos calcular a massa de partículas contidas em  $1\text{cm}^2$  do filme

monocamada, de acordo com a equação:

$$M_{Est} = \frac{4D\rho_{silica}}{6}$$

em que  $M_{Est}$  é a massa estimada em gramas (g) de sílica contida em 1 cm<sup>2</sup>,  $D$  é o diâmetro da esfera e  $\rho_{silica}$  é a densidade da partícula de sílica em g/cm<sup>3</sup>.

[45] Com os parâmetros de processamento rolo a rolo é possível mensurar a massa das partículas contidas em uma área específica do filme impresso, na etapa E. Neste caso, a massa de partículas contidas em 1 cm<sup>2</sup> do filme é função do fluxo de injeção da suspensão, da concentração das partículas da suspensão em g/cm<sup>3</sup>,  $v$  é a velocidade de rotação do substrato em cm/min,  $w$  é a largura do filme depositado e  $\beta$  é o fator de correção de massa, conforme equação:

$$M_p = \frac{f.c}{v.w} \beta$$

[46] O fator de correção foi adicionado devido à identificação de perda de massa de partículas sobre o rolo com fio enrolado (*wire-bar*), em virtude da geometria do mesmo. Dessa maneira, para compensar esta perda, uma vez que partículas aderidas ao rolo deixam de compor o filme e conseqüentemente modificam o arranjo estrutural, fez-se necessário a determinação do mesmo.

[47] A determinação do fator de correção, na etapa F, se configura como uma razão entre a massa de partículas injetadas no sistema de deposição e a massa de partículas na forma de filme depositado. A massa de partículas injetadas é calculada de acordo com a concentração da suspensão, enquanto que a massa de partículas depositada no filme é calculada por meio da contagem de números de partículas por

área a partir de uma amostragem de imagens obtidas por MEV, de modo a identificar a perda de massa por aderência no rolo.

[48] A partir dessa razão entre as massas, para o caso de preparação de suspensão de sílica, obteve-se o valor de  $\beta$  de  $\approx 0,74$ .

[49] Na etapa G, é necessário aplicar o princípio de conservação das massas, de modo que as massas relativas às propriedades do material e relativas aos parâmetros de processamento são equivalentes.

[50] A equivalência dessas massas permite inferir um valor ótimo de concentração, na etapa H, sendo esta em função tanto dos parâmetros do processo rolo a rolo, quanto dos parâmetros do material utilizado. A definição dessa concentração ótima é etapa essencial para a preparação da solução, de modo que pequenas variações no valor dessa concentração acarretam em perdas de qualidade do filme depositado, ou não promovem a formação de monocamadas altamente organizadas e em grandes áreas.

[51] A concentração supracitada pode ser definida, no caso da deposição de sílica, por meio da seguinte equação:

$$C = \frac{4D\rho_{sílica}}{6} \left[ \frac{wv}{f} \right] \beta^{-1}$$

[52] A etapa I compreende a solubilização do material de acordo com a concentração obtida em solvente adequado, tais como água, clorofórmio, ciclohexona, isopropanol, butanol, sendo preferencialmente etanol.

[53] A etapa J refere-se ao ajuste da concentração da suspensão por meio de diluição ou centrifugação seguida de redispersão. Esse ajuste é realizado em função da massa de sólidos, no qual mede-se uma alíquota da suspensão, evapora-



se o solvente e mede-se a massa de sólidos restante. Se a concentração medida for maior que a concentração ideal, realiza-se a diluição com o solvente nas proporções adequadas e se a concentração medida for menor que a concentração ideal, a suspensão deve ser centrifugada e redispersa novamente na proporção correta de solvente.

Exemplo: Aplicação da suspensão no processo rolo a rolo (Roll-to-Roll)

[54] O equipamento utilizado para a fabricação dos cristais coloidais inclui sistemas de injeção, deposição e rolos tensionadores de borracha. Esta configuração do equipamento de deposição rolo a rolo permite a produção de filmes em substratos de até 1 m de comprimento. A velocidade de rotação do substrato é ajustada por um controle digital em uma faixa de velocidades de 1 a 200 cm/min. O sistema de injeção que compreende uma bomba de seringa permite uma taxa de fluxo de 0,75 µl/h a 1257 ml/h.

[55] O sistema de deposição consiste de um rolo de aço enrolado firmemente por um fio de aço de 1 mm de diâmetro. A partir da velocidade estabelecida pela rotação dos rolos de borracha, sobre os quais o substrato é tensionado quando a suspensão é injetada, forma-se uma série de faixas espaçadas de acordo com a distância dada pelo diâmetro do fio. Portanto, a quantidade de suspensão que produzirá o filme líquido de partículas é limitada pela área da seção transversal entre o fio e o substrato. Imediatamente após atravessar as cavidades do rolo, dadas pelo diâmetro do fio, a tensão superficial une as faixas formando uma película líquida contínua no substrato. A automontagem das nanoesferas ocorre durante a secagem deste filme líquido.

[56] Os tipos de substratos testados foram principalmente Politereftalato de etileno (PET), PET revestido com um filme de óxido de índio-estanho (ITO), e aço inoxidável. Os materiais são escolhidos de acordo com sua energia superficial para fabricação direta dos cristais coloidais, de modo que, para garantir um bom molhamento do substrato é necessário ter níveis compatíveis de tensão superficial da suspensão e da energia superficial do substrato, sendo que, preferencialmente o substrato deve ter energia superficial sutilmente maior do que a tensão superficial da suspensão.

[57] A energia superficial crítica representa a tensão superficial máxima que um líquido pode ter para molhar completamente a superfície do substrato, isto é, a tensão superficial do líquido deve ser inferior à energia superficial crítica. Deste modo, desde que atenda a esta condição, qualquer substrato pode ser utilizado para a deposição dos cristais coloidais no equipamento rolo a rolo pela técnica de deposição com o rolo metálico com um fio enrolado (wire-bar).

[58] Os valores calculados de energia superficial crítica e de energia livre de superfície foram coincidentes em todos os casos, PET/ITO ( $27 \text{ mNm}^{-1}$ ) e aço inoxidável ( $29 \text{ mNm}^{-1}$ ) são similares e ligeiramente inferiores ao PET ( $36 \text{ mNm}^{-1}$ ). A tensão superficial da suspensão medida foi menor ( $\approx 17 \text{ mNm}^{-1}$ ), portanto todos os substratos foram bem molhados pela suspensão de sílica.

[59] Inicialmente, foram realizados testes de deposição com partículas de sílica de 380 nm de diâmetro. Para isso, os parâmetros de processamento da máquina foram previamente

fixados em  $0,05 \text{ cm}^3/\text{min}$ , fluxo de injeção da suspensão, e  $50 \text{ cm}/\text{min}$ , velocidade de rotação do substrato. Já, as concentrações das suspensões de nanoesferas testadas foram de  $0,12$ ,  $0,15$ ,  $0,18$  e  $0,21 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Desta forma, os cristais coloidais foram formados pela deposição direta das suspensões de sílica com diferentes concentrações.

[60] Neste caso, a suspensão coloidal foi bombeada imediatamente antes do contato entre o substrato e o rolo com um fio enrolado (*wire-bar*), formando um menisco entre os dois, que com o movimento do substrato, leva ao desenvolvimento de um filme monocamada de sílica, quando utilizada a concentração adequada.

[61] Conforme Figura 4, verifica-se que na concentração de  $0,12 \text{ g}/\text{cm}^3$  (3A) existem regiões ordenadas dispostas em pequenos núcleos afastados entre si. À medida que a concentração aumenta, esses núcleos ordenados aumentam de tamanho e se aproximam uns dos outros, como na concentração da suspensão de sílica igual a  $0,15 \text{ g}/\text{cm}^3$  (3B). O crescimento dos núcleos cristalinos acontecerá até que todos os espaços vazios dentro da zona limite do filme sejam preenchidos. Esta condição, que neste método chamamos de condição ótima dada pela concentração ótima, foi encontrada para o filme produzido pela suspensão com concentração de  $0,18 \text{ g}/\text{cm}^3$  (3C). Se aumentarmos ainda mais a concentração da solução, uma vez que todos os espaços vazios para aquela determinada área já foram preenchidos, as partículas começam a se agrupar em mais de uma camada, como na concentração de  $0,21 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

[62] Valida-se, portanto, que além das forças de capilaridade, a concentração da suspensão tem grande influência sobre a qualidade do cristal coloidal fabricado

pelo equipamento rolo a rolo utilizando a ferramenta de deposição rolo metálico com um fio enrolado (*wire-bar*).

[63] Nas avaliações das concentrações mantiveram-se os parâmetros de fluxo de injeção e velocidade de rotação do substrato como constantes. Por este motivo, e com o intuito de verificar a influência destes parâmetros sobre a formação dos cristais coloidais, foram realizados experimentos variando-se a velocidade de rotação do substrato e fluxo de injeção da suspensão. Assim, utilizando as partículas de sílica com diâmetro de 518 nm e mantendo constante a concentração da tinta (0,24g/ml) e o fluxo em 0,05 cm<sup>3</sup>/min, investigamos os efeitos da variação da velocidade de rotação do substrato na formação da monocamada de cristais coloidais. As velocidades de rotação avaliadas foram de 40, 60, 70 e 80 cm/min.

[64] Nesse intervalo, não se observou mudanças na qualidade do cristal coloidal formado, todos os filmes mantiveram o arranjo hexagonal compacto. No entanto, para os valores de 70 cm/min e 80 cm/min, a largura da faixa impressa foi reduzida em aproximadamente 40% em comparação com os 2 cm estabelecidos anteriormente.

[65] Posteriormente, manteve-se constante a velocidade de rotação do substrato, em 50 cm/min, e ajustou-se o fluxo de injeção da suspensão em 0,03, 0,07 e 0,09 cm<sup>3</sup>/min. Ao utilizar o fluxo de injeção de 0,03 cm<sup>3</sup>/min, verificou-se uma descontinuidade no filme impresso que ocorreu provavelmente devido à escassez de tinta no menisco que se forma entre o rolo metálico com fio enrolado (*wire-bar*) e o substrato. Quando aumentamos a taxa de fluxo para 0,07 e 0,09 cm<sup>3</sup>/min, a tinta transborda para além do menisco e a

amostra torna-se multicamada e desordenada.

[66] Demonstra-se, portanto, que há dependência entre a velocidade de rotação do substrato, a largura da faixa revestida e o fluxo de injeção da suspensão. Aumentando a velocidade, a largura da tira revestida diminui e aumentando o fluxo de injeção, ocorre a partir do menisco, o derramamento da suspensão, sujando o substrato antes da formação das tiras de revestimento característica da deposição por wire-bar. Se a largura revestida não tivesse sido limitada, a largura revestida provavelmente aumentaria. Isso indica que a relação (largura da faixa x velocidade de rotação) / fluxo de injeção deve permanecer constante para a formação de um filme monocamada hexagonal compacto.

[67] Desse modo, define-se como faixas ótimas para as suspensões contendo partículas sílica a concentração entre 0,04 g/ml - 1 g/ml, que são bombeadas até o rolo de arame (*wire-bar*), com auxílio de uma bomba de seringa com fluxo de injeção entre 0,4 ml/min - 21 ml/min. À medida que o rolo é rotacionado, com velocidade entre 40 cm/min - 200 cm/min, o filme nanoestruturado é formado e seco em temperatura ambiente. Dependendo da pressão de vapor e condição de evaporação (Ponto de ebulição) do solvente utilizado, podem-se utilizar temperaturas de secagem entre 30 °C - 250 °C.

#### Validação da concentração ótima

[68] Com o intuito de confirmar a validade da equação determinante para ao cálculo da concentração ótima da suspensão coloidal foram realizadas deposições com suspensões contendo partículas de sílica de diferentes diâmetros, mantendo-se os parâmetros de processamento em 0,05 cm<sup>3</sup>/min de fluxo e 50 cm/min de velocidade de substrato.

Os diâmetros de partículas de sílica testados em relação a concentração ótima da suspensão estão dispostos na tabela:

<b>Diâmetro da partícula de sílica (nm)</b>	<b>Concentração ótima da suspensão (g/ml)</b>
154	0,07
230	0,11
315	0,15
518	0,24

[69] Pela Figura 5 é possível verificar as imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura das amostras de diferentes diâmetros processados em sua concentração ótima de acordo com o método de preparação da suspensão, escopo principal desta invenção.

[70] Todos os referidos filmes, produzidos a partir de suspensões de partículas com concentração ótima, apresentaram um arranjo contínuo hexagonal compacto para todos os diâmetros testados. Quando os filmes são produzidos a partir de suspensões com concentrações abaixo da concentração ótima, exibem estrutura com regiões de partículas compactadas dispostas em pequenos núcleos separados entre si.

[71] Para concentrações acima da concentração ótima, o filme impresso apresenta a formação de mais do que uma camada de partículas e as mesmas ficam dispostas desordenadamente. Os resultados obtidos confirmam as premissas iniciais sobre a importância da concentração na obtenção de um cristal coloidal, ou seja, a quantidade de partículas injetadas no sistema define a formação ou não da estrutura hexagonal compacta.

[72] Comprovou-se que para concentrações subestimadas

em relação a concentração ótima, ocorre a formação de pequenos núcleos ordenados, mas não gera revestimento organizado em grandes áreas. Para concentrações superestimadas, o filme é predominantemente composto por regiões de dupla camada, porque o número de partículas fornecidas excede a quantidade necessária para preencher a região e tem um arranjo com um menor grau de ordenação.

[73] Pela figura 6A pode-se verificar a formação de ilhas, que se configuram como pequenas regiões, nas quais mais de uma camada de partículas são depositadas, e estas podem ocorrer tanto por aglomeração das nanoesferas antes da deposição, como pela presença de um corpo estranho sobre o substrato.

[74] A presença de pequenas distorções e rotações dos domínios são observadas em todas as amostras e geralmente são causadas pela presença de esferas menores ou maiores que o diâmetro médio. Este tipo de defeito pode originar um cristal coloidal "policristalino". Quando menor a dispersão, há maior facilidade para atingir domínios monocristalinos maiores.

[75] Pela Figura 6B pode-se verificar a presença de lacunas que se configuram basicamente como a ausência de uma nanoesfera na célula unitária de um arranjo.

[76] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

### REIVINDICAÇÕES

1) MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO COLOIDAL PARA DEPOSIÇÃO DE MONOCAMADA DE CRISTAIS FOTÔNICOS, em que a deposição é realizada por meio de um processamento rolo a rolo, preferencialmente com uma ferramenta de deposição que consiste de um rolo com um fio enrolado **caracterizado por** compreender as etapas de:

A - Determinação do diâmetro médio das partículas;

B - Identificação do arranjo estrutural preferencial das partículas;

C - Determinação da área de uma célula unitária característica do arranjo estrutural preferencial;

D - Determinação da massa de partículas contidas em uma área específica do filme monocamada em função das propriedades do material;

E - Determinação da massa de partículas contidas em uma área específica em função dos parâmetros de processamento;

F - Determinação do fator de correção da massa;

G - Execução do princípio de conservação da massa relativo as massas obtidas nas etapas E e F;

H - Determinação da concentração ótima em função das propriedades do material e em função dos parâmetros de processamento do equipamento rolo a rolo;

I - Solubilização do material de acordo com a concentração obtida na etapa H;

J - Ajuste da concentração da suspensão por meio de diluição ou centrifugação seguida de redispersão.

2) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** na etapa (A) o diâmetro médio ser determinado pela média do diâmetro individual de cada partícula de uma amostra,



identificadas preferencialmente por análise de imagem e dados do Microscópio Eletrônico de Varredura.

3) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de as partículas serem de óxido de titânio, óxido de zinco, prata, ouro ou sílica.

4) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de as partículas serem preferencialmente de sílica.

5) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a área de uma célula unitária, determinada na etapa (C) é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro médio das partículas.

6) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a massa determinada na etapa (D) é diretamente proporcional a densidade das partículas de sílica e ao diâmetro das mesmas, de acordo com o fator de empacotamento específico do arranjo.

7) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a massa determinada na etapa (E) é diretamente proporcional ao fluxo de injeção da suspensão, e a concentração das partículas da suspensão, e inversamente proporcional à velocidade de rotação do substrato e à largura do filme depositado, sendo multiplicada por um fator de correção da massa.

8) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que na etapa (F) o fator de correção da massa é a razão entre a massa de partículas injetadas no sistema de deposição e a massa de partículas na forma de filme depositado.

9) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que na etapa (H) a concentração ótima é

diretamente proporcional à velocidade de rotação do substrato, à largura do filme depositado, ao diâmetro médio da partícula, a densidade das partículas de sílica; e inversamente proporcional ao fluxo de injeção e ao fator de correção da massa.

10) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que na etapa (I) a solubilização pode ser realizada em etanol, água, clorofórmio, ciclohexanona, isopropanol, butanol, sendo realizada preferencialmente em etanol.

11) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que na etapa (H) a concentração ótima deve estar preferencialmente entre 0,04 g/ml - 1 g/ml, para suspensões de sílica.

12) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que na etapa (H) a velocidade de rotação deve estar compreendida preferencialmente entre 40 cm/min e 200 cm/min, para suspensões de sílica.

13) MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que na etapa (H) o fluxo de injeção deve estar compreendido preferencialmente entre 0,4 ml/min - 21 ml/min, para suspensões de sílica.

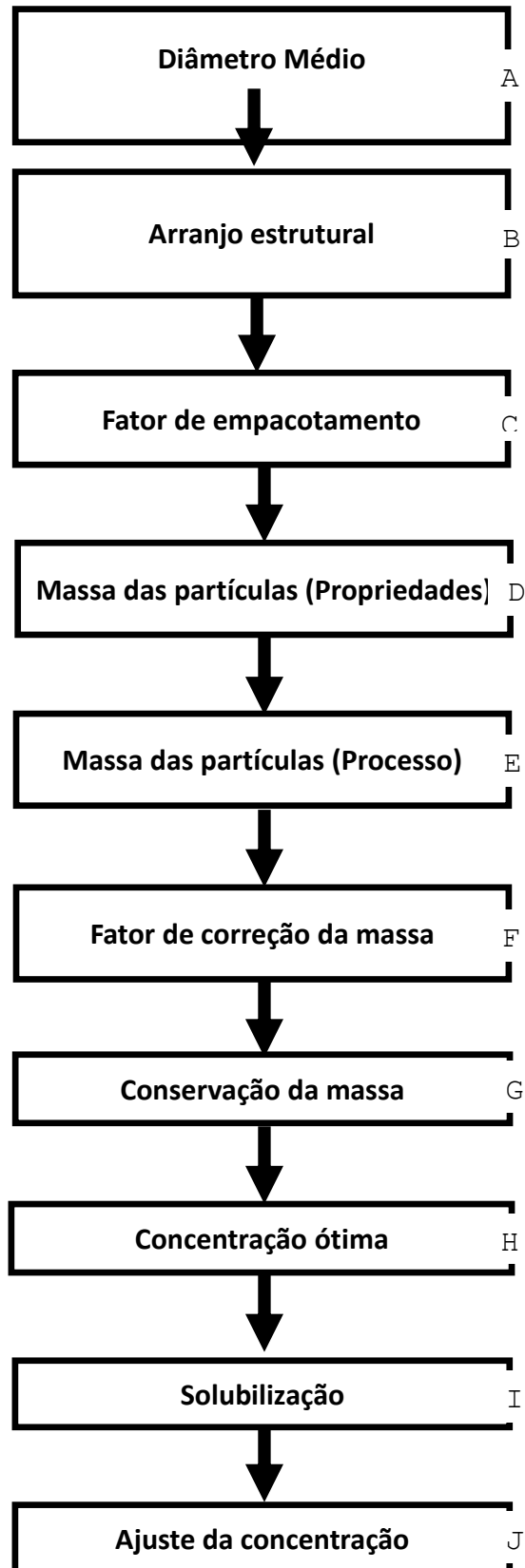


Figura 1

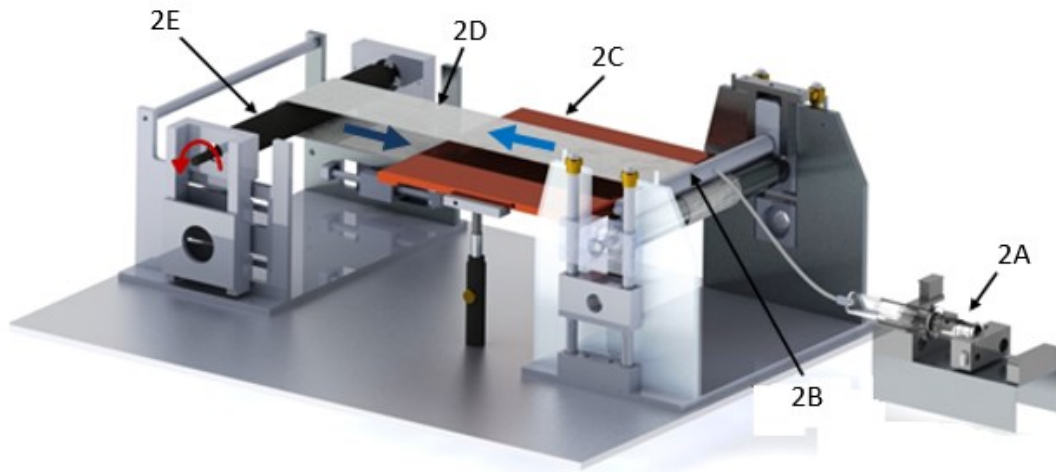


Figura 2

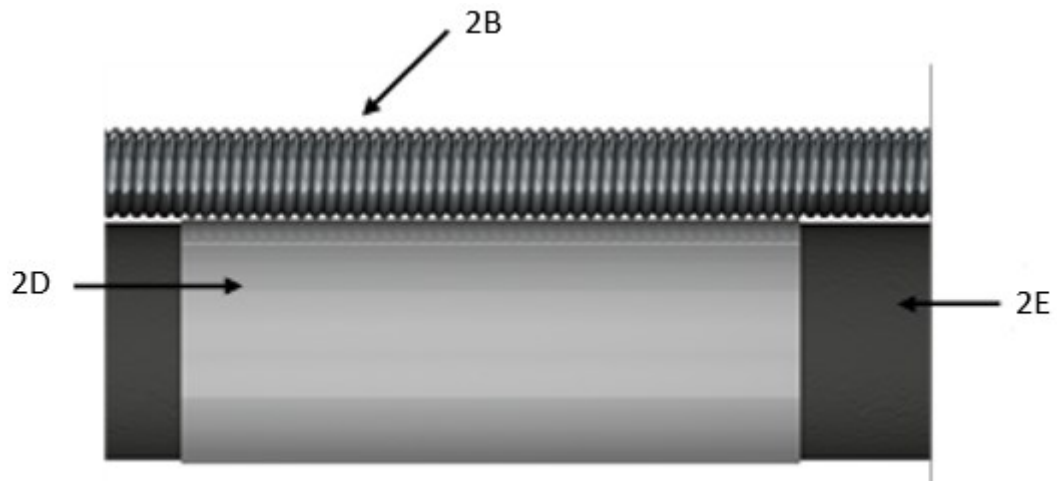


Figura 3

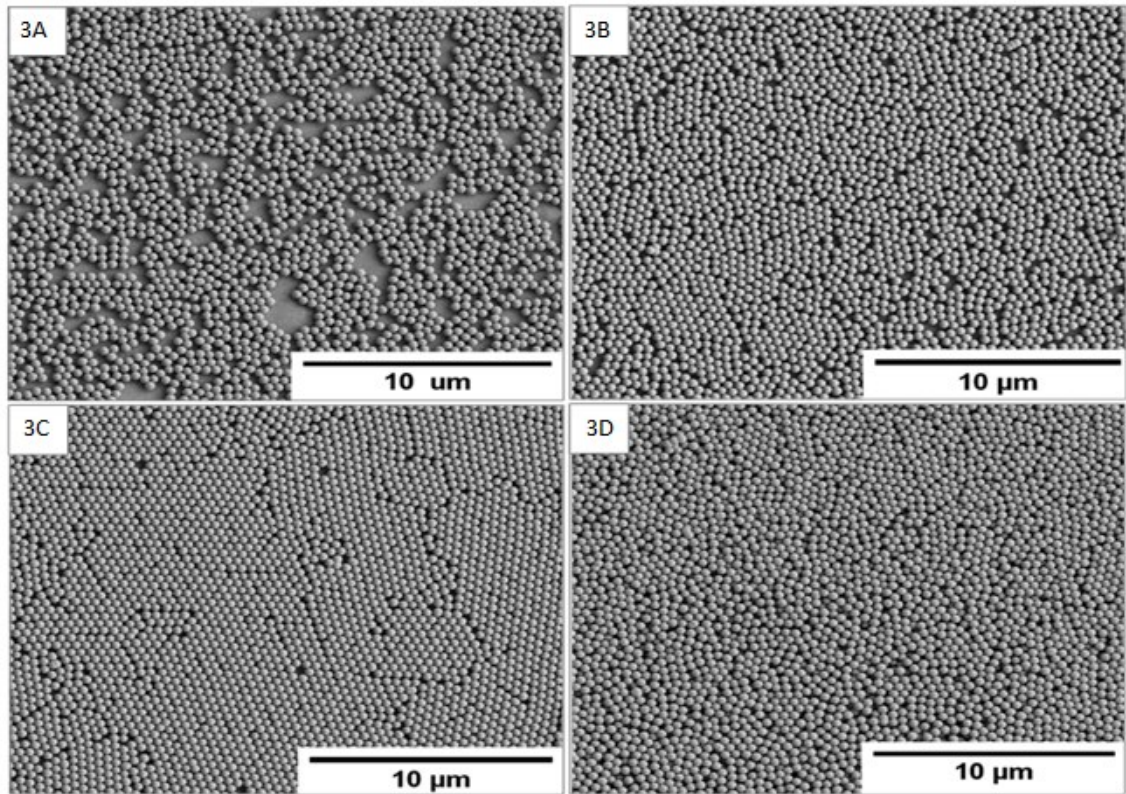


Figura 4

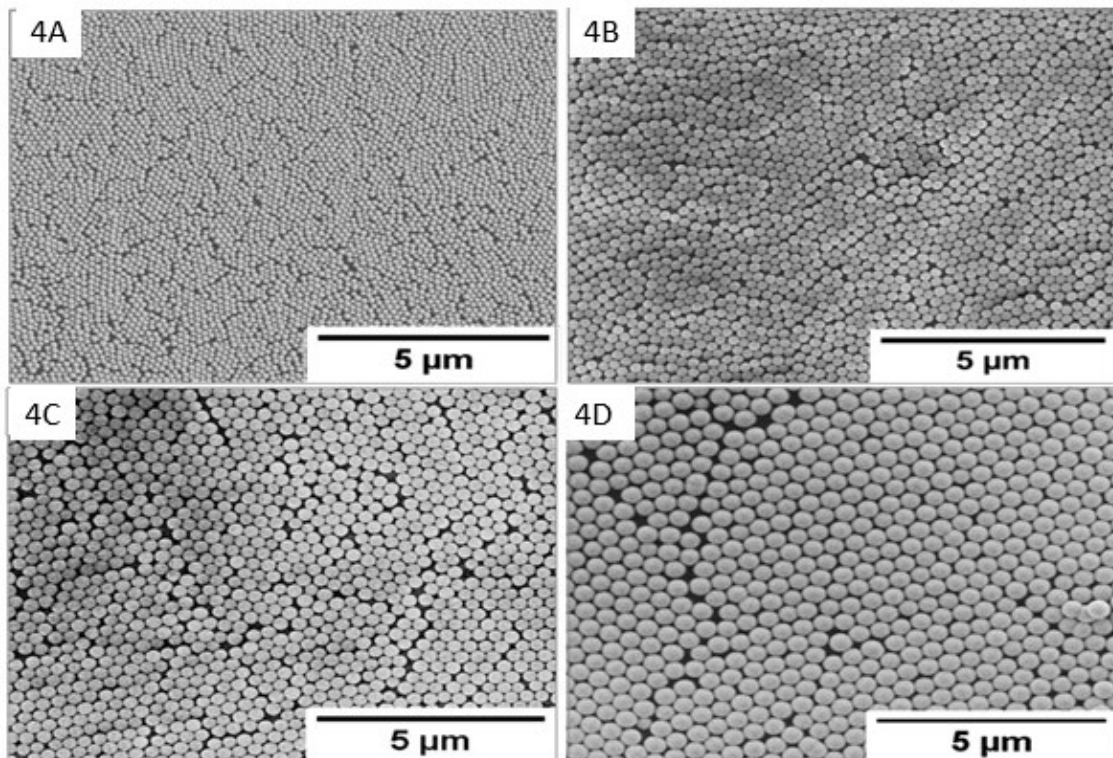


Figura 5



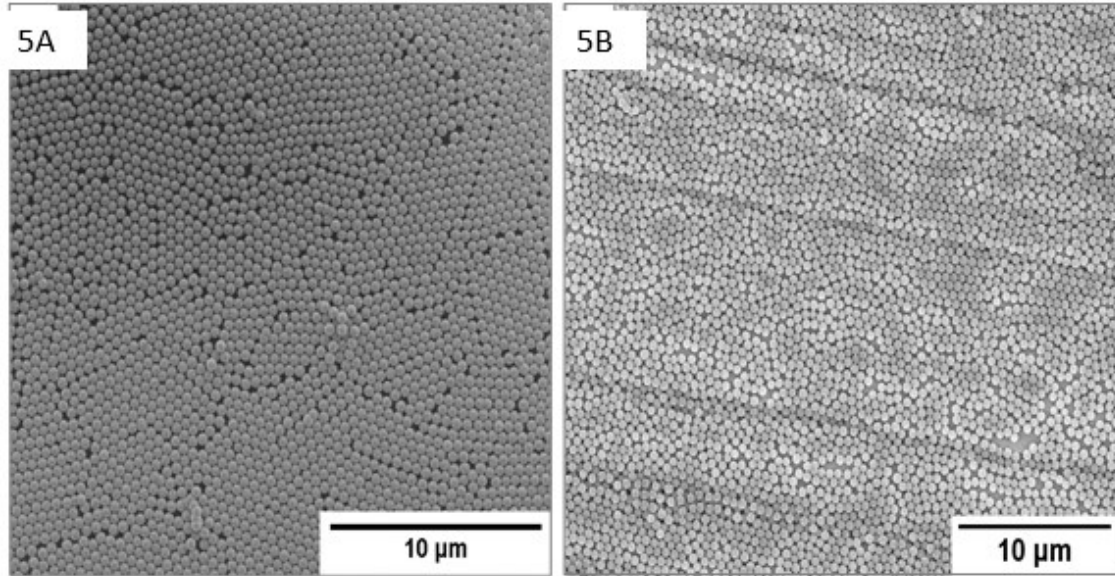


Figura 6

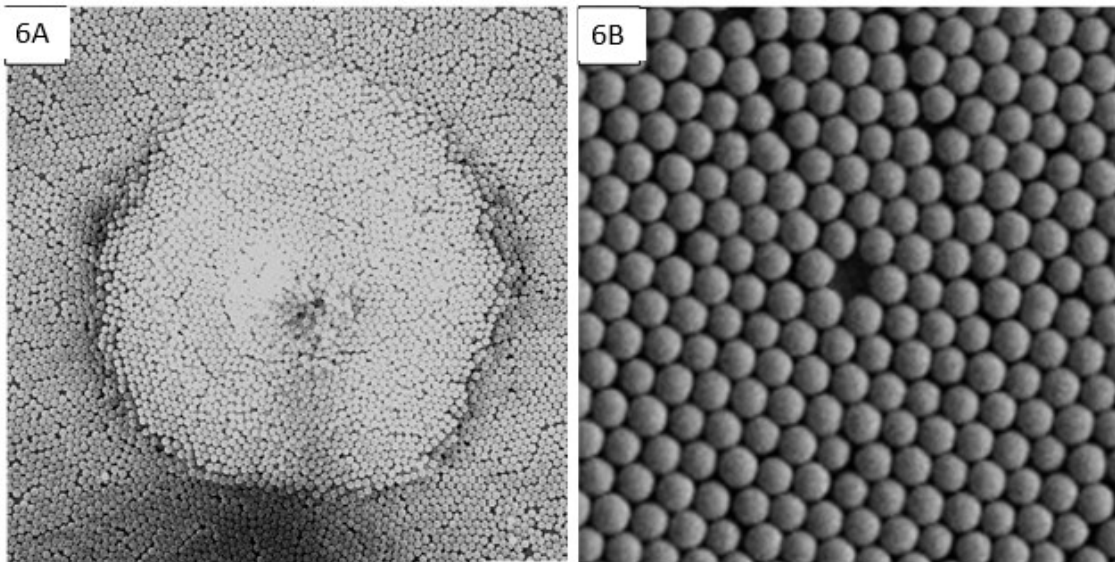


Figura 7

## RESUMO

**MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO COLOIDAL PARA DEPOSIÇÃO  
DE MONOCAMADA DE CRISTAIS FOTÔNICOS**

A presente invenção se insere de modo geral no campo dos métodos de deposição de cristais fotônicos em substratos, mais especificamente, no método de preparação da suspensão a ser utilizada em processo rolo a rolo (*roll-to-roll*) com auxílio de uma barra (*wire-bar*), de modo que a suspensão tenha propriedades ótimas para formação de uma monocamada compacta sobre um substrato com arranjo estrutural definido e baixo índice de defeitos, sendo estes defeitos de lacunas e/ou distorções de domínios.