

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11 Número de publicación: 2 400 621

21 Número de solicitud: 201030246

51 Int. Cl.:

**B82B 3/00** (2006.01)

(12)

#### SOLICITUD DE PATENTE

Α1

22 Fecha de presentación:

22.02.2010

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

11.04.2013

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA CAMPUS DE ARROSADIA 31006 PAMPLONA (Navarra) ES

(72) Inventor/es:

CORRES SANZ, Jesús M.; MATÍAS MAESTRO, Ignacio R.; ARREGUI SAN MARTÍN, Francisco J.; BARIÁIN AISA, Cándido; DEL VILLAR FERNÁNDEZ, Ignacio; TEJERO PASCUAL, Eduardo y JAUNSARÁS MUNÁRRIZ, Eduardo

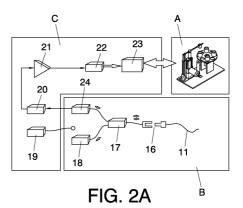
(74) Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario** 

(54) Título: DISPOSITIVO AUTOMÁTICO DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS CON CONTROL DEL ESPESOR EN TIEMPO REAL.

(57) Resumen:

La invención se refiere a un dispositivo de deposición de películas nanoestructuradas sobre piezas mediante el método de autoensamblado electrostático capa a capa automático. Dicho dispositivo comprende un sistema de seguimiento del espesor de la película depositada basado en fibra óptica. El sistema permite estimar el espesor de la película durante el proceso en tiempo real, capa a capa, y así mejorar la uniformidad del espesor de las películas.



## DISPOSITIVO AUTOMÁTICO DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS CON CONTROL DEL ESPESOR EN TIEMPO REAL.

#### **DESCRIPCIÓN**

5

10

15

20

25

#### CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La presente invención está relacionada con las técnicas de fabricación de materiales nanoestructurados, concretamente con el método de autoensamblado electrostático capa a capa (ESA).

#### ESTADO DE LA TÉCNICA

La nanotecnología estudia el control de la composición y estructura de la materia a escala atómica y molecular. El control de la estructura de la materia a nivel molecular permite fabricar materiales que presenten unas determinadas propiedades macroscópicas, las cuales son de utilidad en áreas tales como la medicina, el medioambiente, la electrónica y otros muchos campos.

fabricación de recubrimientos En campo de la el nanoestructurados es conocida la técnica de Autoensamblado Electrostático (o Electrostatic Self-Assembly, ESA). Entre sus principales ventajas se pueden citar el gran control el diseñador sobre la composición nanoestructura de las películas, o la gran versatilidad en cuanto a la creación de nuevos materiales con una gran flexibilidad en cuanto a compuestos químicos, naturaleza y tamaño de los sustratos, pudiendo fabricarse incluso materiales biocompatibles.

5

10

15

20

25

30

El método ESA consiste en la inmersión alternativa diferentes soluciones aniónicas y catiónicas, gracias a las cuales se induce el crecimiento de capas de moléculas de espesor controlado en el rango molecular. Los seguir para fabricar una nanopelícula son los siguientes, tal y como se muestra en la figura 1. En primer lugar, se realiza un ataque ácido al material sobre el que se va a depositar la nanopelícula. Tras ello se realizan una serie lavados con aqua ultrapura con lo que se consique un sustrato cargado negativamente. Seguidamente, se dicho sustrato en una disolución de policatión durante un tiempo (varios minutos), corto periodo de se lava nuevamente con agua ultrapura para retirar las moléculas que no se han adherido, se sumerge en una disolución de polianión y se vuelve a lavar con aqua ultrapura. Este proceso de policatión/polianión se repite n veces para consequir un espesor de n bicapas (una bicapa es un par positivo - negativo).

Actualmente los sistemas utilizados para automatizar proceso de deposición ESA son robots de articulaciones lineales como por ejemplo el presentado en el artículo Review of Scientific Instruments 76, 103904, (2005). sistemas el usuario les programa el número iteraciones a realizar (bicapas), confiando en que si todas las variables físico-químicas se mantienen estables, resultados serán repetibles. Es conocido sin embargo que el método ESA muestra dependencia de los parámetros ambientales (Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials, Gero Decher, Joseph B. Schlenoff, John Wiley and Sons, 2003). El origen de esta dispersión de resultados puede la temperatura, ser el pH, la concentración de las soluciones a lo largo del tiempo, o incluso el modo en que tienen lugar el lavado de

muestras o el tiempo de secado; todas estas variables pueden influir en distinto grado en la velocidad de crecimiento. Esto es especialmente patente en la fabricación de sensores basados en nanorecubrimientos, en los cuales el espesor final de la película está relacionado de forma directa con la sensibilidad del dispositivo.

#### OBJETO DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un sistema automatizado para la deposición de películas de espesor nanométrico. El cometido de la presente invención consiste en automatizar el proceso de deposición de modo que sea posible controlar mejor el espesor de la película. Para ello, la invención propone un sistema de deposición de películas nanoestructuradas sobre piezas mediante el método de autoensamblado electrostático capa a capa adaptado para controlar el número de iteraciones y tiempo que el objeto a recubrir permanece en cada uno de los depósitos aniónico, catiónico y de lavado que incluye:

20

5

10

15

a) un sistema electromecánico (A) con al menos dos articulaciones independientes, una de desplazamiento lineal que desplaza la pieza y otra de rotación que desplaza unos depósitos que contienen las disoluciones y el agua a utilizar en el método de autoensamblado, y al menos un sensor capaz de establecer la posición de la pieza respecto a los depósitos

25

b) un sistema de adquisición de datos, procesamiento y control del sistema electromecánico (C) basado en un microcontrolador

c) un sistema de seguimiento del espesor de la película depositada en tiempo real basado en fibra óptica (B).

El sistema de seguimiento (B) comprende un latiguillo de fibra óptica (11) con un extremo plano colocado en un plano paralelo al de la muestra y una fuente de luz, adaptados para actuar como un interferómetro Fabry-Perot cuando la película se deposita sobre la fibra y la pieza. La fuente de luz es preferentemente un LED o un láser. El diámetro óptimo de la fibra es de 125, 200 o 400 micrómetros.

Gracias a la invención es posible monitorizar en tiempo real la deposición.

#### 15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

10

20

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña la siguiente descripción de un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- describe un método de deposición ESA para la creación de nanopelículas de acuerdo con el estado de la técnica.

25 Figura 2A.- es un esquema del sistema de deposición ESA con espesor controlado de acuerdo con la invención.

Figura 2B.- es un detalle de la fibra óptica usada en el sensor óptico de acuerdo con la invención.

Figura 3.- es un esquema del sistema electromecánico de la invención (vista isométrica)

Figura 4.- es un esquema del sistema robótico de la invención (alzado)

5 Figura 5.- es un esquema del sistema robótico de la invención (planta)

Figura 6.- es un esquema del sistema robótico (vista lateral derecha).

Figura 7.- es un esquema del sistema óptico de control de acuerdo con la invención.

Figura 8.- es una gráfica de la potencia óptica reflejada frente al número de capas de la película nanométrica.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

15 La presente invención consiste en un sistema robótico para realizar deposiciones de películas de espesor nanométrico, particular mediante el método de autoensamblado electrostático (ESA). Mediante un sistema óptico de control del espesor (figura 2A) se monitoriza en tiempo real la 20 evolución del espesor de la nanopelícula. Esto permite ajustar de manera automática el número de iteraciones del método ESA en cada deposición; la finalidad fundamental es mejorar la uniformidad del espesor de las películas construidas. El dispositivo consta de varias partes: 25 sistema mecánico (A), sistema óptico (B) y sistema sistema de control procesa los datos control (C). El obtenidos a la salida del subsistema óptico para seguir la evolución del espesor de la nanopelícula en tiempo real y controla los accionamientos electromecánicos que posicionan

5

10

15

20

las muestras durante la realización del proceso ESA. El sistema óptico para el control en tiempo real del espesor la nanopelícula permite detener el crecimiento de misma de acuerdo a unos parámetros predeterminados. robotizado completo dispositivo consta de una electro-mecánica (A), que se encarga de posicionar muestra a recubrir y realizar los ciclos de lavado propios método ESA. Un microprocesador (22) se encarga muestrear mediante un convertidor analógico-digital (21) en determinados instantes de la deposición la respuesta del sistema óptico, previamente amplificada (20), y procesar los datos obtenidos a fin de seguir la evolución del espesor de la película en tiempo real. Elsistema los microprocesador también controla accionamientos electromecánicos (23) para la realización del proceso ESA, deteniendo el mismo en el momento en que el espesor de la película ha alcanzado el valor establecido por el usuario. La tarjeta electrónica del sistema de control mantiene estable la temperatura del sistema óptico mediante una célula Peltier (19) para evitar derivas.

El diseño busca mantener las condiciones adecuadas que permitan la formación de películas de espesor nanométrico sobre distintos tipos de superficies, de forma automatizada y mejorando la uniformidad de los lotes de fabricación.

25 La invención emplea de un sistema basado en fibra óptica para el control del espesor durante el propio proceso deposición. Este sistema sirve para estimar la evolución del espesor de la película en tiempo real, capa a capa, y con un bajo coste (tanto de uso como de inversión 30 equipamiento). Al monitorizar en tiempo real el espesor de posible automáticamente película, es detener procedimiento una vez alcanzado el espesor requerido,

aunque la velocidad de crecimiento pueda haberse visto alterada; la ventaja de esta mejora es una mayor uniformidad y control de las propiedades de los elementos fabricados.

5 La parte principal del sistema óptico (B) de control del espesor es un latiquillo de fibra óptica (11), en uno de cuyos extremos se ha realizado un corte a 90°. La luz de una fuente tipo LED (18) se lanza a través de un brazo de un acoplador de fibra óptica monomodo con un coeficiente de 10 acoplamiento del 50% (17). La luz llega hasta el extremo de la fibra óptica, donde una parte se refleja (dependiendo del espesor de la nanopelícula depositada) y retorna por el otro brazo del acoplador (17) que está conectado a un fotodetector (24). El fotodetector genera una 15 eléctrica proporcional a la potencia óptica reflejada por el extremo de la fibra óptica (11).

La parte electro-mecánica consta de una base rotatoria y un brazo con movimiento en el eje vertical (figura 3). Alternativamente se pueden usar otras configuraciones mecánicas, que permitan el desplazamiento de la pieza a depositar a lo largo de los tres ejes del espacio con articulaciones lineales. En este ejemplo particular de ejecución, los depósitos con las disoluciones policatiónicas y polianiónicas (5), así como ultrapura se sitúan sobre la base giratoria (2), mientras que la pieza a recubrir con la nanopelícula (4) se coloca extremo del brazo (8). La base, con movimiento rotacional, es accionada por un motor eléctrico paso a paso; un sensor de proximidad de tipo magnético (6) permite establecer el origen angular de la base, а posicionar de forma absoluta los depósitos colocados sobre la misma. La otra articulación, también accionada por un

20

25

30

5

motor eléctrico de corriente continua (7), facilita la inmersión de la pieza a recubrir en los distintos depósitos. Esta articulación realiza un movimiento lineal en el eje vertical, situando con precisión la pieza a la altura requerida. Un descodificador óptico acoplado al eje del motor DC sirve para controlar la posición y velocidad de la articulación vertical.

En las figuras 4-6 se explican en detalle los aspectos mecánicos de un posible ejemplo de ejecución. En el robot 10 articulado representado esquemáticamente en la vista alzado (figura 4), sobre un zócalo de soporte (1) se asientan articulaciones (10)y (3).Por medio articulación (10) es posible una rotación en el eje-z. Mediante la articulación (03) es posible el desplazamiento 15 a lo largo del eje-z2. Los depósitos (5) que contienen las disoluciones aniónica, catiónica y el agua ultrapura para el lavado se sitúan sobre la base (2) que rota gracias a la articulación (10). El origen se establece gracias al sensor de tipo inductivo (6). La pieza a depositar (4) realiza un 20 movimiento lineal en el eje-z2 mediante la articulación (3). El motor eléctrico (7) acciona el eje de movimiento lineal (9) que a su vez desplaza la barra (8). En la barra (8) se pueden fijar las pinzas que sujetan la pieza (4). El (8) accionado por la articulación (3) 25 alcanzar una velocidad de desplazamiento en el eje-z2 de la pieza (4) que es lo suficientemente alta como para que el proceso de lavado se lleve a cabo de forma eficiente, es decir, retirando las moléculas débilmente unidas a la pieza durante la inmersión en las soluciones aniónica У 30 catiónica.

El sistema de control incrementará el número de bicapas si la velocidad de crecimiento es baja y viceversa. El

5

10

15

20

25

resultado final es una mayor uniformidad de las propiedades de los elementos fabricados, al poder reajustar el número de bicapas en función de la propia evolución del proceso de construcción de forma automática. Además, el proceso de fabricación de la película no se ve interferido por el método de monitorización, ya que el método se basa en una técnica de interferometría de fibra óptica.

La fibra óptica (figura 2b) está formada por una cubierta y un núcleo (14) y tiene unos 125 micrómetros diámetro. Alternativamente se pueden usar fibras de 200 o 400 micrómetros. La fibra (11) se deposita junto a muestra alineada de tal modo que el plano de corte de fibra sea paralelo a la superficie de la muestra. Debido al pequeño tamaño de la fibra, ésta no influye características de la deposición. Con esto se fija una capa de material sensible (12) sobre la punta de la fibra de control que crece de forma simultánea al crecimiento sobre la muestra creando una cavidad interferométrica Fabry-Perot dentro de la escala de la longitud de onda de la luz empleada para la excitación, debido al cambio de índice de refracción. En esta cavidad interferométrica los espejos parciales son los producidos por la diferencia de índices de refracción entre el material depositado, la sílice de la fibra óptica (15) y el medio externo (13). En la interfase entre la fibra y la nanopelícula se forma el primer espejo y en la interfase entre la nanopelícula y el medio externo el segundo espejo.

Como la reflectividad de estos espejos es baja el interferómetro es del tipo "low finesse Fabry-Perot".

El desplazamiento de fase de ida y vuelta en el interferómetro (round-trip phase shift) viene dado por la expresión:  $\phi = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_B \cdot d_B}{\lambda}$ 

donde  $\lambda$  es la longitud de onda en espacio libre, nB es el índice de refracción de la película externa y dB es el espesor de la nanocapa.

Como la principal contribución al fenómeno en este caso concreto es debida a la primera reflexión (la reflectividad es aprox. un 4%), se puede calcular de forma muy aproximada el espesor necesario para que potencia óptica reflejada oscile un periodo completo ( $\phi=2\cdot\pi$ ),  $d_{\scriptscriptstyle B}=\frac{\lambda}{2\cdot n_{\scriptscriptstyle B}}$ 

10

15

Hay que destacar, que es posible el empleo de fuentes de luz de bajo coste para la excitación del sensor. Aunque un LED tiene una baja longitud de coherencia (típicamente menos de 30  $\mu$ m), como la longitud de la cavidad es mucho menor que la longitud de coherencia, es suficiente para monitorizar el fenómeno interferométrico. Al prescindir de la necesidad de un láser se abaratan de forma importante los costes.

En la figura 7 se muestra el montaje de fibra óptica empleado para la detección del espesor. El fotodetector genera una señal eléctrica proporcional a la potencia óptica reflejada por el extremo de la fibra óptica. En el ejemplo de ejecución se ha empleado fibra SMF (Single-Mode Fiber) estándar, una fuente tipo LED a 1310 nm y un acoplador de fibra óptica monomodo con un coeficiente de acoplamiento del 50%, aunque también es factible el empleo de fibras multimodo y LEDs o láseres a otras longitudes de onda, en función de la respuesta espectral de la muestra a

analizar. La temperatura del sistema óptico está controlada, para evitar derivas indeseadas.

Mediante la utilización de una tarjeta basada microprocesador se controla tanto el movimiento del motor de paso paso como el corriente continua. Elmicrocontrolador se comunica con un ordenador personal (mediante USB en un ejemplo de ejecución) a través del cual el usuario programa la deposición.

5

10

15

20

25

30

Por otro lado, el microcontrolador se encarga de capturar señal eléctrica proporcionada por el fotodetector, previamente amplificada. El mismo programa que controla los accionamientos, determina los instantes en que se debe muestrear la señal proveniente del sensor óptico. medición se realiza preferentemente en el estado del proceso ESA correspondiente a una posición fuera de las disoluciones o de los tanques de lavado y transcurrido el tiempo suficiente para el secado de la muestra ya que de esta manera el resultado es más exacto, aunque también es posible la medición durante la inmersión en una de las disoluciones o en agua de lavado. La señal procedente del sensor óptico tiene una evolución típicamente senoidal con el espesor, como se muestra en el resultado experimental de la figura 8. El número de oscilaciones de esta onda es directamente proporcional al espesor de la película depositada sobre la muestra, ya que el espesor correspondiente a cada oscilación es  $d_B = \frac{\lambda}{2 \cdot n_B}$ , y tanto la longitud de onda de excitación como el índice de refracción

del material permanecen constantes. En la figura 8 se puede observar como la velocidad de crecimiento respecto al número de bicapas no es constante a lo largo de una misma deposición: la separación entre dos picos sucesivos son

5

10

15

12.5 bicapas inicialmente, mientras que conforme avanza la deposición se van reduciendo a 11 y 10 bicapas, lo que significa que la velocidad de crecimiento va aumentando. Una rutina se encarga de procesar los datos obtenidos por el sistema de adquisición (mediante convertidores analógicos digitales) para conocer el punto de la curva de construcción en el que se encuentra la película.

Para ello, el sistema detecta los máximos y mínimos relativos de la curva de construcción. El número de bicapas entre el último par de máximo y mínimo consecutivos se toma como estimación de la velocidad de crecimiento. Con esa información se puede decidir el instante en que debe detener la deposición, en función del número de oscilaciones detectadas. Si el número de semiperiodos de oscilación no es entero y la velocidad de crecimiento actual es diferente de la programada, se recalculan las bicapas necesarias para finalizar la deposición mediante interpolación.

También es posible estimar no sólo el espesor de la película, sino también su índice de refracción a la longitud de onda de la excitación mediante el ajuste a la curva dada por la ecuación  $\phi = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_B \cdot d_B}{\lambda}$  de manera iterativa y minimizando el error cuadrático medio; sin embargo, para alcanzar el propósito buscado de obtener una producción uniforme, es suficiente con conseguir una repetición en el patrón seguido a lo largo del proceso de construcción, lo que reduce el costo computacional y permite el empleo de microprocesadores de menor potencia de cálculo.

5

10

15

#### REIVINDICACIONES

- 1. Dispositivo de deposición de películas nanoestructuradas sobre piezas mediante el método de autoensamblado electrostático capa a capa automático que comprende:
  - a) un sistema electromecánico (A) con al menos dos articulaciones independientes, una de desplazamiento lineal que desplaza la pieza y otra de rotación que desplaza unos depósitos que contienen las disoluciones y el agua a utilizar en el método de autoensamblado, y al menos un sensor capaz de establecer la posición de la pieza respecto a los depósitos
  - b) un sistema de adquisición de datos, procesamiento y control del sistema electromecánico (C) basado en un microcontrolador

caracterizado porque además comprende un sistema de seguimiento del espesor de la película depositada en tiempo real basado en fibra óptica (B).

- 2. Dispositivo de deposición de películas nanométricas según la reivindicación 1 caracterizado porque el sistema de seguimiento (B) comprende un latiguillo de fibra óptica (11) con un extremo plano colocado en un plano paralelo al de la muestra y una fuente de luz, adaptados para actuar como un interferómetro Fabry-Perot cuando la película se deposita sobre la fibra y la pieza.
  - 3. Dispositivo según la reivindicación 2 caracterizado porque la fuente de luz es un LED.

- 4.-Dispositivo según la reivindicación 2 caracterizado porque la fuente de luz es un láser.
- 5.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones
- 2-3 caracterizado porque el diámetro de la fibra es de
- 5 125, 200 o 400 micrómetros de diámetro.

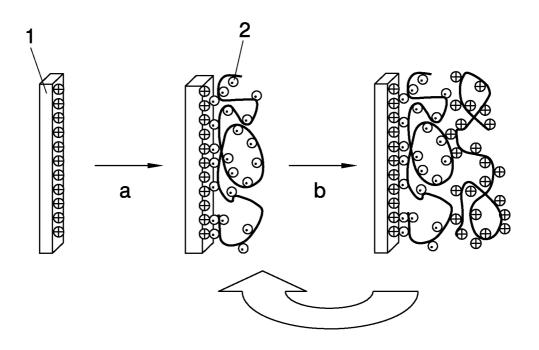
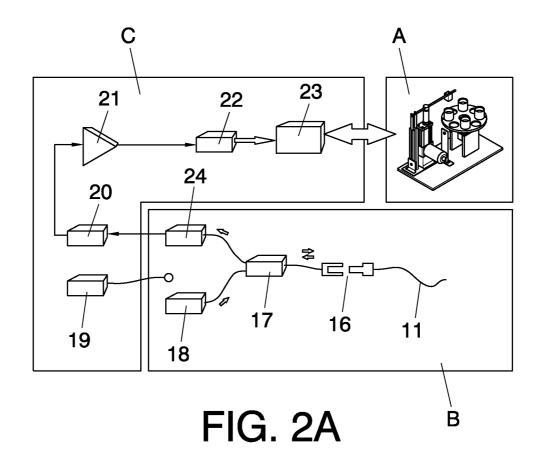


FIG. 1



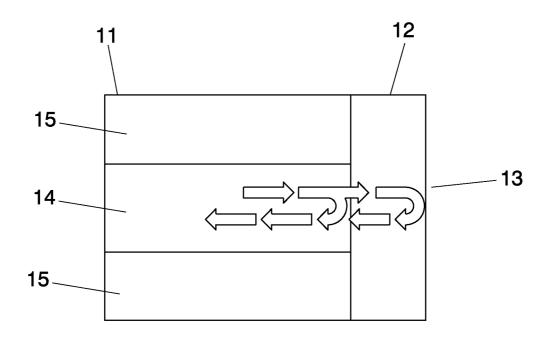
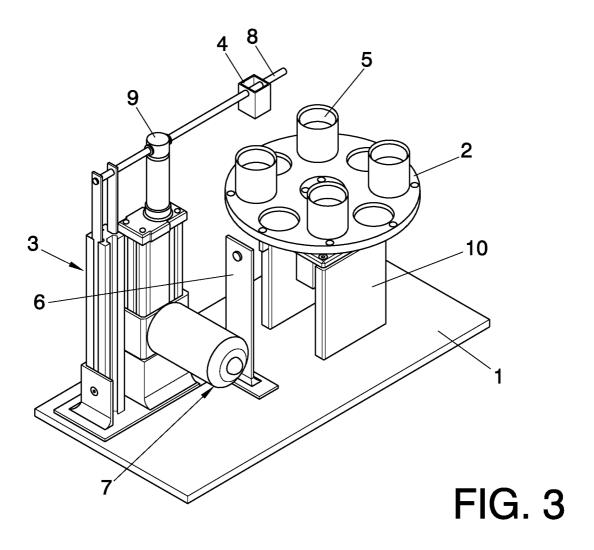


FIG. 2B



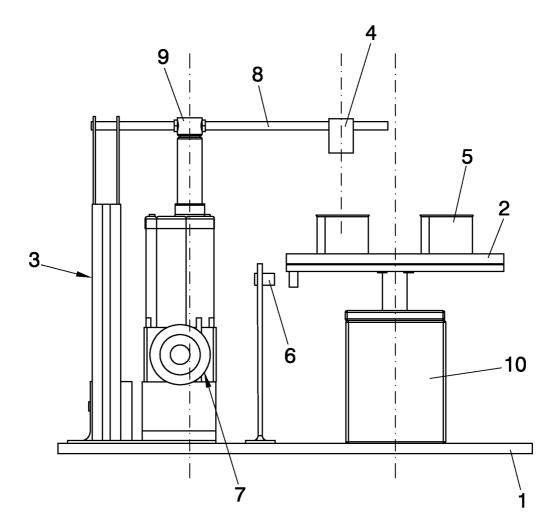
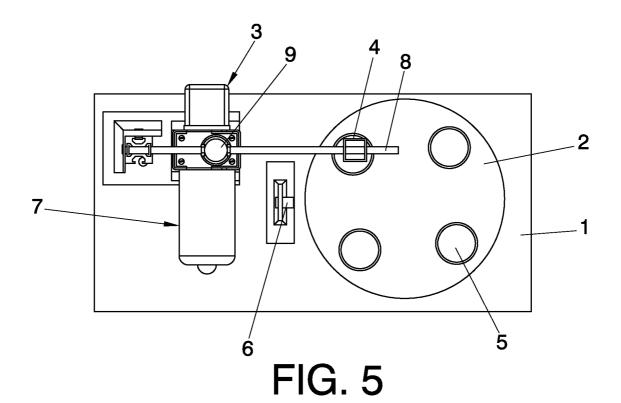


FIG. 4



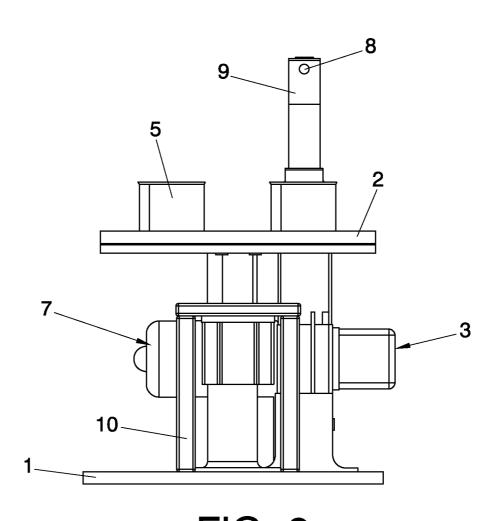


FIG. 6

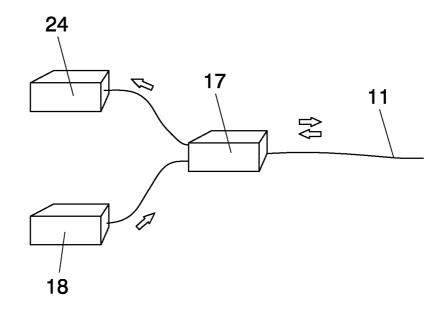


FIG. 7

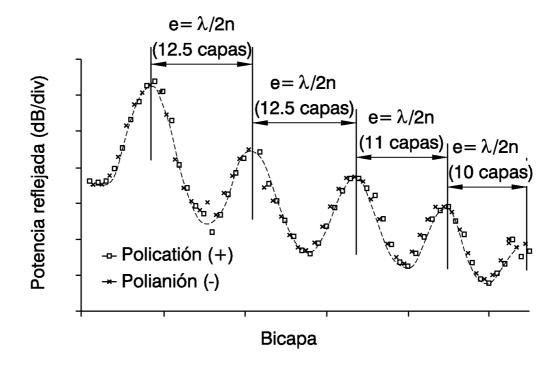


FIG. 8



(21) N.º solicitud: 201030246

22 Fecha de presentación de la solicitud: 22.02.2010

32 Fecha de prioridad:

#### INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.:	<b>B82B3/00</b> (2006.01)		

#### **DOCUMENTOS RELEVANTES**

Categoría	<b>6</b> 6	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A		ping system for layer-by-layer assembly of multifunctional thin ents, 05.10.2005, USA, vol. 76, no 10,	1-5
Α		l and smooth polycrystalline CVD Diamond film deposition on tembly seeding process", Diamond and related materials, of 10, páginas 1218-1222	1-5
Α		7376091, SPILLMAN et al. "Modelling the electro-static self- is using cellular automata", resumen, Proceedings of the SPIE,	1-5
Α	US 6447887 B (VIRGINIA TECH IN todo el documento.	NTELL PROP) 10.09.2002,	1-5
Α	Base de datos EPODOC/EPO, CN1739492 A (UNIV ZHEJIANG), resumen.		1-5
Α	MAEHARA Y. et al. "Building of mu wet process", Thin Solid Films, 22.	1-5	
Α	the formation of hybrid multilayer	PY et al. "Ordered polyelectrolyte "multilayers". Effect of molecular parameters on of hybrid multilayers based on poly(diallylammonium) salts and exfoliated clay, laterials, 23.09.2003, USA, vol. 15, no 19, páginas 3625-3631.	
Α	electrochemical properties and ap	ANQIN J et al. "Self-assembled films of Prussian Blue and analogues: optical and ectrochemical properties and application as ion-sieving membranes", Chemistry of Materials, iero 2003, USA, vol. 15, no 1, páginas 245-254.	
Α		etrolyte multilayer membranes for desalination of aqueous salt rse osmosis conditions", Applied Surface Science, 03.06.2005, s 437-443.	1-5
X: d Y: d r	egoría de los documentos citados le particular relevancia le particular relevancia combinado con ot nisma categoría efleja el estado de la técnica	O: referido a divulgación no escrita ro/s de la P: publicado entre la fecha de prioridad y la de pr de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después d de presentación de la solicitud	
	presente informe ha sido realizado para todas las reivindicaciones	para las reivindicaciones nº:	
Fecha	de realización del informe 20.03.2013	<b>Examinador</b> A. Cárdenas Villar	Página 1/4

# INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA Nº de solicitud: 201030246 Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) B82B Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) INVENES, EPODOC, WPI, NPL, INSPEC, BIOSIS, MEDLINE

**OPINIÓN ESCRITA** 

Nº de solicitud: 201030246

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.03.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones 1 - 5

Reivindicaciones NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) Reivindicaciones 1 - 5

Reivindicaciones NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

#### Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

Nº de solicitud: 201030246

#### 1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WOO-SIK JANG et al. "Robotic dipping system for layer-by-layer assembly of multifunctional thin films", Review of scientific instruments, 05.10.2005, USA, vol. 76, no 10, páginas 103904-1–103904-4.	
D02	J.H. KIM et. "Thickness controlled and smooth polycrystalline CVD Diamond film deposition on SiO2 with electrostatic self assembly seeding process", Diamond and related materials, 01.10.2009, Amsterdam, vol. 18, no 10, páginas 1218-1222.	
D03	Base de datos INSPEC/IEE, AN 7376091, SPILLMAN et al. "Modelling the electro-static self-assembly (ESA) fabrication process using cellular automata", resumen, Proceedings of the SPIE, 2001.	
D04	US 6447887 B (VIRGINIA TECH INTELL PROP)	10.09.2002
D05	Base de datos EPODOC/EPO, CN1739492 A (UNIV ZHEJIANG), resumen.	
D06	MAEHARA Y. et al. "Building of multilayer structures of organic-inorganic hybrid ultra thin films by wet process", Thin Solid Films, 22.08.2003, vol. 438-439, páginas 65-69.	
D07	VUILLAUME PY et al. "Ordered polyelectrolyte "multilayers". Effect of molecular parameters on the formation of hybrid multilayers based on poly(diallylammonium) salts and exfoliated clay, Chemistry of Materials, 23.09.2003, USA, vol. 15, no 19, páginas 3625-3631.	
D08	WANQIN J et al. "Self-assembled films of Prussian Blue and analogues: optical and electrochemical properties and application as ion-sieving membranes", Chemistry of Materials, enero 2003, USA, vol. 15, no 1, páginas 245-254.	
D09	TOUTIANOUSH A et al. "Polyelectrolyte multilayer membranes for desalination of aqueous salt solutions and seawater under reverse osmosis conditions", Applied Surface Science, 03.06.2005, Amsterdam, vol. 246, no 4, páginas 437-443.	

### 2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud de patente en estudio tiene una reivindicación independiente, la nº 1, que se refiere a un dispositivo automático para la deposición de películas nanoestructuradas sobre piezas, mediante el método de autoensamblado electrostático (ESA en inglés) capa a capa, que consta de un sistema electromecánico, dotado de sensor y con una articulación de desplazamiento lineal y otra de desplazamiento rotacional, y de un sistema de procesamiento y control con un sistema específico, basado en fibra óptica, de seguimiento del espesor de la película depositada. El efecto técnico es controlar mejor el espesor de la película y, más específicamente, controlar mejor el número de iteraciones y tiempo que el objeto a recubrir permanece en cada uno de los depósitos aniónico, catiónico y de lavado que se incluyen en el proceso. Las reivindicaciones dependientes 2 – 5 se refieren a las características técnicas del sistema de seguimiento del espesor mencionado anteriormente.

En los documentos citados del estado de la técnica existen descripciones del uso de sistemas para el procesamiento automatizado de la deposición de materiales mediante el método ESA (ver, por ejemplo, D01, D06 – D07) y procedimientos que centran su atención en el control del espesor de la película depositada siguiendo dicho método (ver, por ejemplo, D02) así como distintos ejemplos de la aplicación del método ESA en la deposición de materiales en diferentes sectores tecnológicos, pero no se ha encontrado un dispositivo con los componentes y las características técnicas como el reivindicado en la solicitud en estudio que aporte la misma solución técnica y, por consiguiente, se ha considerado que las reivindicaciones presentan novedad y actividad inventiva según lo especificado en los artículos 6 y 8 de la Ley de Patentes.