

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 241**

51 Int. Cl.:

**D01F 1/09** (2006.01)

**D01F 6/18** (2006.01)

**D01D 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2008 E 08801617 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 2185749**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento para fabricar nanoestructuras eléctricamente conductoras mediante hilado eléctrico**

30 Prioridad:

**29.08.2007 DE 102007040762**

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

**16.12.2013**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**BAHNMÜLLER, STEFAN;  
GREINER, ANDREAS;  
WENDORFF, JOACHIM H.;  
DERSCH, ROLAND;  
BELARDI, JACOB;  
VON BISTRAM, MAX;  
EIDEN, STEFANIE y  
MEIER, STEPHAN MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 434 241 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo y procedimiento para fabricar nanoestructuras eléctricamente conductoras mediante hilado eléctrico

5 La invención parte de procedimientos conocidos para generar estructuras a partir de un material eléctricamente conductor utilizando procedimientos de impresión. La invención se refiere a un procedimiento con el que se vuelve posible depositar de manera controlada nanofibras con una precisión local elevada sobre cualquier superficie. Esto se hace posible mediante un proceso especialmente adaptado del denominado hilado eléctrico en conexión con un material adecuado para ello a partir del que se producen las estructuras eléctricamente conductoras, al estar compuestas las estructuras por partículas conductoras o al someterse las estructuras a un tratamiento posterior para generar una conductividad.

15 Muchos componentes constructivos (por ejemplo muchas construcciones interiores de automóviles; placas de vidrio) y objetos de necesidad diaria (por ejemplo botellas para bebidas) están compuestos fundamentalmente por materiales eléctricamente aislantes. Esto comprende tanto polímeros conocidos, tal como polivinilcloruro, polipropileno, etc., aunque también cerámica, vidrio y otros materiales minerales. A menudo se desea el efecto aislante del componente constructivo (por ejemplo en caso de carcasas de ordenadores móviles). Sin embargo, con la misma frecuencia existe una necesidad de aplicar sobre componentes constructivos u objetos de este tipo una estructura o superficie eléctricamente conductora para por ejemplo integrar funciones electrónicas directamente en el componente constructivo o el objeto.

25 Requisitos adicionales con respecto a la superficie de objetos de uso y su material son una libertad de diseño lo más elevada posible en cuanto a la conformación, propiedades mecánicas positivas (por ejemplo una resistencia elevada a la percusión), así como determinadas propiedades ópticas (por ejemplo transparencia, brillo, etc.) que en particular se consiguen con los materiales indicados anteriormente a modo de ejemplo con una ponderación diferente.

30 Por tanto existe una necesidad de obtener las propiedades positivas del material y de generar de forma controlada una superficie conductora. En particular resulta técnicamente complicado en este contexto obtener la transparencia y el brillo ópticos. Sólo se pueden conseguir mediante tres modos. O bien se hace de manera controlada que el propio material de sustrato se vuelva conductor sin empeorar a este respecto sus propiedades mecánicas y ópticas, o bien se utiliza un material que es conductor aunque no se pueda percibir de forma visual y óptica por parte de una persona y que se pueda aplicar con facilidad de forma controlada sobre la superficie del sustrato, o bien se utiliza un material conductor que aunque no sea transparente, pero que mediante un proceso adecuado se pueda aplicar de tal modo sobre la superficie que la estructura resultante en general no se pueda percibir por parte de una persona sin la ayuda de medios auxiliares ópticos. De este modo no se influye en las propiedades brillo y transparencia del sustrato.

40 En general se considera no perceptible visualmente cualquier estructura que al aplicarse sobre una superficie bidimensional no supere una longitud característica de 20  $\mu\text{m}$  con respecto a unas de sus dos dimensiones sobre el plano del sustrato. Para evitar de manera segura cualquier influencia de la percepción de la superficie son especialmente deseables estructuras en el intervalo submicrónico (es decir, con un ancho de línea de  $\leq \mu\text{m}$ ).

45 Para aplicar un material en particular conductor sobre superficies existe un gran número de procedimientos. En particular son adecuados para ello procedimientos de impresión convencionales, tales como la serigrafía o la impresión por chorro de tinta. Especialmente para estas técnicas de impresión ya existen formulaciones correspondientes para materiales conductores, denominadas también tintas, que en conexión con los procedimientos hacen que se puedan representar estructuras conductoras sobre la superficie.

50 Mientras que procedimientos de serigrafía en principio no son capaces de generar estructuras con una resolución óptica inferior a 1  $\mu\text{m}$  debido al menor ancho de máquina disponible de las planchas de impresión, por ejemplo procedimientos de impresión por chorro de tinta serían en teoría capaces de ello, ya que en procedimientos de impresión por chorro de tinta las medidas de la estructura resultante sobre el sustrato están directamente correlacionadas con el diámetro de tobera del cabezal de impresión utilizado. Sin embargo, a este respecto por regla general la longitud característica de la medida mínima de la estructura resultante es mayor que el diámetro del cabezal de tobera utilizado. [J. Mater, Sci. 2006, 41, 4153; Adv. Mater, 2006, 18, 2101]. Aun así se podrían fabricar en principio estructuras con un ancho de línea inferior a 1  $\mu\text{m}$  si se pudieran utilizar impresoras con aberturas de tobera claramente inferiores a 1  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, en la práctica esto no se puede realizar, ya que a medida que aumenta la reducción del diámetro de tobera aumentan mucho los requisitos con respecto a las tintas que se puedan utilizar. Si la tinta utilizada contiene partículas, entonces su diámetro medio debería seguir a la reducción de los diámetros de tobera, lo que en principio ya excluye todas las tintas con partículas  $\geq 1 \mu\text{m}$ . Además aumenta el requisito con respecto a las propiedades reológicas de la tinta (por ejemplo la viscosidad, la tensión superficial, etc.) para que ésta se pueda seguir utilizando para el cabezal de impresión. Sin embargo, a menudo estos parámetros no se pueden ajustar independientemente del comportamiento (por ejemplo el esparcimiento y la adhesión) de la tinta sobre el respectivo sustrato, lo que hace que la combinación de la tinta y el procedimiento de impresión sea inútil para generar estructuras conductoras en este intervalo de tamaño.

Un procedimiento con el que se pueden representar de forma alternativa estructuras inferiores a 1  $\mu\text{m}$  sobre superficies de polímero es la denominada estampación en caliente. Mediante el procedimiento ya se han representado estructuras de superficie circulares con un diámetro de aproximadamente 25 nm [Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 3114; Adv. Mater. 2000, 12, 189]. Sin embargo, el inconveniente de la estampación en caliente es la limitación de la forma de estructura a la forma del troquel utilizado en cada caso o del rodillo de estampación. De este modo no es posible un diseño libre del desarrollo de la estructura.

Fibras especialmente delgadas que también se podrían aplicar potencialmente sobre la superficie de un sustrato adecuado se pueden generar mediante un procedimiento que se ha establecido bajo el nombre "hilado eléctrico". De este modo es posible generar fibras con un diámetro de unos pocos nanómetros utilizando un material hilable [Angew. Chem. 2007, 119, 5770 – 5805].

Sin embargo, fibras hiladas eléctricamente sólo se obtienen en forma de esteras de fibras grandes desordenadas. Obtener unas fibras ordenadas es posible hasta ahora sólo mediante el hilado sobre un rodillo rotatorio [Biomacromolecules, 2002, 3, 232]. Se conoce además que fibras conductoras en principio se pueden hilar mediante un "hilado eléctrico". También se conoce un material conductor correspondiente para tal uso aprovechando la conductividad de nanotubos de carbono. [Langmuir, 2004, 20(22), 9852].

En el documento US2001-0045547 se dan a conocer un método y un material con los que se pueden obtener esteras de fibras conductoras.

Se pudo conseguir depositar de forma controlada fibras no conductoras sobre superficies planas al reducir la distancia del cabezal de hilado con respecto al sustrato. [Nano Letters, 2006, 6, 839].

Hasta ahora no se han descrito estructuras eléctricamente conductoras con una disposición controlada sobre una superficie de sustrato que se hayan fabricado mediante hilado eléctrico.

En el documento US2005-0287366 se dan a conocer un método y un material con cuya ayuda se pueden generar fibras conductoras. El método incluye el hilado eléctrico a una distancia de aproximadamente 200 mm, de modo que también se obtienen esteras de fibras desordenadas. El material es un polímero que mediante etapas de procedimiento posteriores adicionales, incluyendo un tratamiento térmico, se vuelve conductor. No se dan a conocer una orientación y aplicación controladas de las fibras obtenidas sobre un sustrato.

El objetivo de la invención es por tanto desarrollar, utilizando la técnica de hilado eléctrico, un proceso con el que se puedan generar de forma controlada sobre una superficie estructuras conductoras que no sean perceptibles directamente de forma visual por el ojo humano.

El objetivo se soluciona mediante el uso de un dispositivo para fabricar estructuras lineales conductoras con un ancho de línea de como máximo 5  $\mu\text{m}$  sobre un sustrato en particular no conductor eléctricamente, que es el objeto de la invención, que presenta al menos un soporte de sustrato, un capilar de hilado que está conectado con un depósito para un líquido de hilado y con una alimentación de tensión eléctrica, una unidad de movimiento regulable para mover el capilar de hilado y/o el soporte de sustrato entre sí, un dispositivo de medición óptica, en particular una cámara, para seguir la operación de hilado en la salida del capilar de hilado, y una unidad de cálculo para regular la distancia del capilar de hilado con respecto al soporte de sustrato en función de la operación de hilado.

Preferiblemente el capilar de hilado presenta un ancho de abertura de como máximo 1 mm.

Especialmente preferible es un dispositivo en el que el capilar de hilado presente una abertura circular con un diámetro interior de desde 0,01 hasta 1 mm, preferiblemente de desde 0,01 hasta 0,5 mm, de manera especialmente preferible de desde 0,01 hasta 0,1 mm.

En una realización preferida del dispositivo novedoso la alimentación de tensión proporciona una tensión de salida de hasta 10 kV, preferiblemente de desde 0,1 hasta 10 kV, de manera especialmente preferible de desde 1 hasta 10 kV, de manera muy especialmente preferible de desde 2 hasta 6 kV.

En una configuración preferida adicional la unidad de movimiento regulable sirve para mover el soporte de sustrato.

Preferiblemente también un dispositivo se caracteriza por que el capilar de hilado se puede ajustar de modo que tenga una distancia con respecto a la superficie de sustrato de desde 0,1 hasta 10 mm, preferiblemente de desde 1 hasta 5 mm, de manera especialmente preferible de desde 2 hasta 4 mm.

En una variante especialmente preferida del dispositivo el depósito para el líquido de hilado está dotado de un dispositivo de transporte que transporta el líquido de hilado al interior del capilar de hilado. Para ello sirve por ejemplo una jeringa de émbolo que está dotada de un husillo de motor como accionamiento de émbolo.

El objeto de la invención es también un procedimiento para fabricar mediante hilado eléctrico estructuras lineales conductoras con un ancho de línea de como máximo 5  $\mu\text{m}$  sobre un sustrato en particular no conductor eléctricamente, caracterizado por que se hila sobre la superficie de sustrato un líquido de hilado basándose en un material eléctricamente conductor o un compuesto precursor para un material eléctricamente conductor a partir de un capilar de hilado con un ancho de abertura de como máximo 1 mm aplicando una tensión eléctrica de al menos 100 kV entre el sustrato o el soporte de sustrato y el capilar de hilado o el soporte de capilar de hilado con una distancia de como máximo 10 mm entre la salida del capilar de hilado y la superficie del sustrato, y por que la superficie de sustrato se mueve con respecto a la salida del capilar de hilado, controlándose el movimiento relativo en función del flujo de hilado, por que se elimina el disolvente del líquido de hilado y dado el caso se trata posteriormente el compuesto precursor para formar un material eléctricamente conductor.

Sustratos adecuados son materiales sin conductividad eléctrica o con mala conductividad eléctrica tales como plásticos, vidrio o cerámica, o sustancias semiconductoras tal como silicio, germanio, arseniuro de galio y sulfuro de cinc. En un procedimiento preferido se ajusta la distancia entre la salida del capilar de hilado y la superficie de sustrato a desde 0,1 hasta 10 mm, preferiblemente de desde 1 hasta 5 mm, de manera especialmente preferible de desde 2 hasta 4 mm.

La viscosidad del líquido de hilado asciende preferiblemente a como máximo 15 Pa·s, de en particular preferiblemente a desde 0,5 hasta 15 Pa s., de manera especialmente preferible de desde 1 hasta 10 Pa·s, de manera muy especialmente preferible de desde 1 hasta 5 Pa·s.

El líquido de hilado está compuesto preferiblemente al menos por un disolvente, en particular al menos por uno elegido de la serie de: agua, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohol, acetona, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfoxida y metacresol, un aditivo polimérico, preferiblemente óxido de polietileno, poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona, carboximetilcelulosa o poliamida y un material conductor.

Especialmente preferible es un procedimiento en el que el líquido de hilado como material conductor contiene al menos uno de la serie de: polímero conductor, un polvo metálico, un polvo de óxido metálico, nanotubos de carbono, grafito y hollín.

De manera especialmente preferible el polímero conductor está elegido de la serie de: polipirrol, polianilina, politiofeno, polifenilvinileno, poliparafenileno, polietilendioxitiofeno, polifluoreno, poliacetileno, de manera especialmente preferible politetilendioxitiofeno/poli(ácido estirenosulfónico).

En caso de que el líquido de hilado presente como material conductor preferiblemente al menos un polvo metálico de los metales plata, oro y cobre, preferiblemente plata, se utiliza como disolvente agua que contiene un medio de dispersión y dado el caso además C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohol, estando presente el polvo metálico de forma dispersa y presentando un diámetro de partícula de como máximo 150 nm.

Preferiblemente el medio auxiliar de dispersión comprende al menos un medio elegido a partir del grupo de: alcoxilatos, alquiloamidas, ésteres, óxidos de amina, alquilpoliglucósidos, alquilfenoles, arilalquilfenoles, homopolímeros solubles en agua, copolímeros estáticos solubles en agua, copolímeros en bloque solubles en agua, polímeros de injerto solubles en agua, en particular polivinilalcoholes, copolímeros a partir de polivinilalcoholes y polivinilacetatos, polivinilpirrolidonas, celulosa, almidón, gelatina, derivados de gelatina, polímeros de aminoácido, polilisina, poli(ácido aspártico), poliacrilatos, sulfonatos de polietileno, sulfonatos de poliestireno, polimetacrilatos, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído, sulfonatos de naftalina, sulfonatos de lignina, copolimerizados de monómeros acrílicos, polietileniminas, polivinilaminas, polialilaminas, poli(2-vinilpiridinas), copoliéteres en bloque, copoliéteres en bloque con bloques de poliestireno y/o poli(dialildimetilamoniocloruro).

Un líquido de hilado especialmente preferible está caracterizado por que las partículas de plata a) presentan un diámetro de partícula eficaz de desde 10 hasta 150 nm, preferiblemente de desde 40 hasta 80 nm, determinado con la espectroscopia de correlación láser.

Las partículas de plata están contenidas preferiblemente en la formulación con una parte de desde un 1 hasta un 35 % en peso, de manera especialmente preferible de desde un 15 hasta un 25 % en peso.

El contenido de medio de dispersión en el líquido de hilado asciende preferiblemente a desde un 0,02 hasta un 5 % en peso, de manera especialmente preferible a desde un 0,04 hasta un 2 % en peso.

La determinación de tamaño mediante espectroscopia de correlación láser se conoce por la literatura y se describe por ejemplo en T. Allen, *Particle Size Measurements*, tomo 1., Kluwer Academic Publishers, 1999.

En otra variante del procedimiento novedoso se utiliza un líquido de hilado que presenta un compuesto precursor para un material eléctricamente conductor, que está elegido de la serie de: poliacrilonitrilo, polipirrol, polianilina, polietilendioxitiofeno y que contiene adicionalmente una sal metálica, en particular una sal de hierro(III), de manera

especialmente preferible nitrato de hierro(III). Como disolvente entran en consideración a este respecto por ejemplo acetona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfoxida, metacresol y agua.

5 El procedimiento se realiza de manera muy especialmente preferible de modo que para hilar el líquido de hilado se usa el dispositivo nuevo anteriormente descrito o una de sus variantes preferidas.

Mediante el dispositivo se generan las estructuras conductoras finas deseadas mediante hilado eléctrico. Según la solución de hilado utilizada es necesario que las estructuras se traten posteriormente para conseguir o aumentar la conductividad deseada.

10 En la abertura del capilar se forma una gota al aplicar la tensión entre el capilar o el soporte de capilar y el soporte de sustrato de la que sale el filamento.

15 Además, el alojamiento para el capilar y el sustrato está diseñado de modo que es posible una colocación relativa de la abertura del capilar con respecto a la superficie de sustrato. En una forma de realización especial el capilar se puede colocar por encima del sustrato mediante motores de ajuste, en otra variante es posible colocar el sustrato por debajo del capilar mediante motores de ajuste durante el hilado. En particular se pueden mover el sustrato y el capilar. Preferiblemente se mueve el sustrato por debajo del capilar.

20 Para generar las estructuras conductoras deseadas a partir del líquido de hilado se debería garantizar que el proceso de hilado se estabiliza de modo que la estructura resultante sobre la superficie no presenta interrupciones. Preferiblemente esto se consigue mediante una regulación de la distancia del capilar con respecto a la superficie de sustrato al interrumpir la continuación de la línea a través de un bucle de regulación en función de una imagen de cámara, cuando evidentemente se interrumpe el filamento. De manera especialmente preferible se consigue la estabilización de la operación de modo que un ordenador analiza la imagen de la cámara e interrumpe el avance relativo del capilar con respecto al sustrato cuando el análisis da como resultado una interrupción, un cambio del ancho de línea o una burbuja en la fibra continua.

30 La cámara se puede colocar de cualquier manera, por ejemplo en caso de sustratos transparentes por debajo del sustrato o cerca de la abertura del capilar.

35 La tensión que se va a aplicar mínimamente en el procedimiento varía de forma lineal con la distancia ajustada y depende también del tipo de líquido de hilado. Preferiblemente se debería utilizar para el hilado para depositar de forma estructurada las fibras una tensión operativa de desde 0,1 hasta 10 kV, tal como se describió anteriormente.

Se consiguieren unos resultados especialmente buenos cuando la distancia entre la cabeza del capilar y la superficie de sustrato ascendió a desde 0,1 hasta 10 mm.

40 Además se encontró que para realizar el procedimiento el material a hilar debería presentar una viscosidad en particular de como máximo 15 Pa·s para generar de manera segura estructuras conductoras con el material de hilado.

Tras las etapas descritas anteriormente el material especificado se encuentra de manera deseada sobre el sustrato y se puede tratar posteriormente si es necesario para aumentar la conductividad.

45 Este tratamiento posterior comprende por ejemplo la introducción de energía en las estructuras generadas. En el caso de polímeros conductores (en particular polietilendioxitiofeno) partículas de polímero presentes en suspensión en el disolvente por ejemplo se fusionan entre sí mediante calentamiento de la suspensión sobre el sustrato, mientras que el disolvente se evapora al menos en parte. Preferiblemente se realiza la etapa de tratamiento posterior al menos a la temperatura de fusión del polímero conductor, de manera especialmente preferible a una temperatura superior a su temperatura de fusión. De este modo se producen circuitos impresos continuos. También es preferible un tratamiento posterior de las estructuras/fibras sobre el sustrato mediante irradiación de microondas.

50 En el caso de un material de hilado que contiene nanotubos de carbono se evapora el disolvente entre las partículas presentes de forma dispersa mediante el tratamiento posterior de las líneas generadas para obtener vías continuas con capacidad de percolación a partir de nanotubos de carbono. La etapa de tratamiento se realiza a este respecto en el intervalo de la temperatura de evaporación del disolvente contenido en el material o por encima del mismo, preferiblemente por encima de la temperatura de evaporación del disolvente. Al alcanzar el límite de percolación se producen los circuitos impresos deseados.

60 Como alternativa se pueden generar estructuras conductoras también por que se deposita un material precursor para un material eléctricamente conductor, por ejemplo poliacrilonitrilo (PAN), sobre el sustrato y se templea bajo medios gaseosos alternantes para generar carbono como sustancia conductora, tal como se explica a continuación.

65 En este caso se fabrica una solución a partir de un polímero (por ejemplo PAN o carboximetilcelulosa) y una sal metálica (por ejemplo una sal de hierro(III), tal como nitrato de hierro) en un disolvente adecuado para ambos

componentes (por ejemplo DMF). El polímero se debería poder convertir en un material conductor estable a temperaturas de este tipo. Polímeros especialmente preferibles son aquéllos que se pueden convertir en carbono mediante un tratamiento a alta temperatura. En particular son preferibles polímeros grafitizables (por ejemplo poliacrilonitrilo a desde 700 hasta 1000 °C). En el caso de las sales metálicas son preferibles aquéllas cuya temperatura de desintegración o temperatura de descomposición con atmósfera reductora se sitúe por debajo de la temperatura de descomposición del respectivo polímero (por ejemplo hierro(III) nitrato nonahidrato a desde 150 °C hasta 350 °C). Tras la conversión de las sales metálicas en partículas metálicas, preferiblemente mediante una desintegración puramente térmica o medios de reducción gaseosos, de manera especialmente preferible mediante hidrógeno, se convierte el polímero en carbono con la presencia de las partículas metálicas. Finalmente se deposita dado el caso además en la fase gaseosa carbono sobre las estructuras, preferiblemente mediante una deposición química de vapor a partir de hidrocarburos. Para ello se conducen a altas temperaturas precursores volátiles de carbono sobre las estructuras. Preferiblemente se deben utilizar en este caso alifatos de cadena corta, de manera especialmente preferible por ejemplo metano, etano, propano, butano, pentano, o hexano, en particular preferiblemente los alifatos n-pentano y n-hexano líquidos a temperatura ambiente. A este respecto se deben elegir las temperaturas de modo que las partículas metálicas favorecen el crecimiento de filamentos de carbono tubulares y de una capa de grafito adicional a lo largo de la fibra. En el caso de partículas de hierro este intervalo de temperatura se sitúa por ejemplo entre 700 y 1000 °C, preferiblemente entre 800 y 850 °C. La duración de la deposición química de vapor en el caso anterior se sitúa a entre 5 minutos y 60 minutos, preferiblemente a entre 10 y 30 minutos.

Si según un modo de proceder preferido se utilizan las suspensiones anteriormente descritas de nanopartículas de metal noble en disolventes como líquido de hilado para generar estructuras conductoras, entonces se puede realizar el tratamiento posterior al calentar todo el componente constructivo o de forma controlada los circuitos impresos hasta una temperatura a la que las partículas metálicas se sinterizan entre sí y el disolvente se evapora al menos en parte. A este respecto son ventajosos unos diámetros de partícula lo menores posibles, ya que en caso de partículas a nanoescala la temperatura de sinterización es proporcional al tamaño de partícula, de modo que en caso de partículas más pequeñas es necesaria una temperatura de sinterización menor. A este respecto el punto de ebullición del disolvente se sitúa lo más cerca posible de la temperatura de sinterización de las partículas y es lo más pequeño posible para proteger el sustrato de forma térmica. Preferiblemente el disolvente del líquido de hilado se sinteriza a una temperatura < 250 °C, de manera especialmente preferible a una temperatura < 200 °C, en particular especialmente a una temperatura < 100 °C. Todas las temperaturas indicadas en este caso se refieren a temperaturas de ebullición a una presión de 1013 hPa. La etapa de sinterización se realiza en el caso de las temperaturas indicadas hasta que se haya producido un circuito impreso continuo. Esto es preferiblemente un período de tiempo de desde un minuto hasta 24 horas, de manera especialmente preferible de desde cinco minutos hasta 8 horas, en particular preferiblemente de desde dos hasta 8 horas.

El procedimiento nuevo se aplica en particular para fabricar sustratos que en su superficie presentan estructuras conductoras que con respecto a una dimensión tienen una medida no superior a 1 µm, preferiblemente de desde 1 µm hasta 50 nm, de manera especialmente preferible de desde 500 nm hasta 50 nm, siendo el material conductor preferiblemente una suspensión de partículas conductoras, tal como se describieron anteriormente, y siendo el sustrato preferiblemente transparente, por ejemplo de vidrio, cerámica, un material semiconductor o un polímero transparente, tal como se describió anteriormente.

La invención se explica a continuación en más detalle a modo de ejemplo utilizando la figura 1. La figura 1 muestra un esquema del dispositivo de hilado según la invención.

## **Ejemplos**

### **Ejemplo 1**

(Nanoestructuras conductoras con nanotubos de carbono):

Para hilar la solución de hilado se utilizó el siguiente aparato (véase la figura 1):

El soporte 1 para el sustrato 9, un disco de silicio y el soporte metálico 13 del capilar de hilado 2 que está dotado de un depósito de líquido 3 para la solución de hilado 4 están conectados con una alimentación de tensión eléctrica 5. La alimentación de tensión 5 proporciona una tensión continua eléctrica de hasta 10 kV. El capilar de hilado 2 es un capilar de vidrio con un diámetro interior de 100 µm. El motor de ajuste regulable 6 sirve para mover el capilar de hilado 2 y el motor de ajuste 6' sirve para mover el soporte de sustrato 1 entre sí para ajustar la distancia entre los mismos. La cámara 7 está orientada hacia la salida del capilar de hilado 2 para seguir la operación de hilado y está conectada con un ordenador 8 con un software de procesamiento de imágenes para evaluar los datos de imagen de la cámara. El avance del motor 6' del soporte de sustrato 1 se regula por el ordenador 8 en función de la salida de la solución de hilado 4 del capilar de hilado 2.

Se fabricó una solución de hilado 4 de un 10 % en peso de poliacrilonitrilo (PAN: peso molecular medio de 210.000 g/mol) y un 5 % en peso de hierro(III) nitrato nonahidrato en dimetilformamida. La viscosidad de la solución

5 resultante ascendió a aproximadamente 4,1 Pa·s. El proceso de hilado se inició con una distancia de 0,6 mm entre la abertura del capilar y la superficie del sustrato 9 con una tensión de 1,9 kV entre el capilar de hilado 2 y el sustrato 9. Tras ajustar un desarrollo de fibra estable se reguló la tensión a 0,47 kV y se aumentó la distancia a 2,2 mm. Con este ajuste se hiló la solución de hilado 4 sobre la superficie del sustrato 9 y se movió el sustrato lateralmente para generar líneas.

10 El sustrato 9 con las fibras PAN obtenidas se calentó a continuación dentro de 90 minutos desde 20 hasta 200 °C, después se trató durante 60 minutos a 200 °C. A continuación el aire del horno de secado en el que se encontró la muestra 9 se sustituyó por argón y dentro de 30 minutos se aumentó la temperatura hasta 250 °C. A continuación se sustituyó argón por hidrógeno. Bajo esta atmósfera de hidrógeno se mantuvo la temperatura a su vez durante 60 minutos a 250 °C. A continuación se cambió de nuevo a argón como gas para el horno de secado y la muestra 9 se calentó durante dos horas hasta una temperatura de 800 °C. Finalmente se añadió al argón una dosificación de hexano durante siete minutos y finalmente la muestra 9 bajo el argón se volvió a enfriar hasta la temperatura ambiente. El proceso de enfriamiento no se reguló a este respecto, sino que se esperó a que el interior del horno  
15 volviera a alcanzar una temperatura de 20 °C.

20 Se produjo una línea conductora que se basa fundamentalmente en carbono. Al entrar en contacto con dos puntos de la línea a una distancia de 190 µm se midió una resistencia de 1,3 kohmio. La línea tenía un ancho de línea de aproximadamente 130 nm.

## REVINDICACIONES

1. Dispositivo para fabricar estructuras lineales conductoras con un ancho de línea de como máximo 5  $\mu\text{m}$  sobre un sustrato (9) en particular no conductor eléctricamente,
- 5 que presenta al menos un soporte de sustrato (1), un capilar de hilado (2) que está conectado con un depósito (3) para un líquido de hilado (4) y con una alimentación de tensión eléctrica (5), una unidad de movimiento regulable (6, 6')
- 10 para mover el capilar de hilado (2) y/o el soporte de sustrato (1) entre sí, un dispositivo de medición óptica (7), en particular una cámara, para seguir la operación de hilado en la salida del capilar de hilado (2), y una unidad de cálculo (8) para regular la distancia del capilar de hilado (2) con respecto al soporte de sustrato (1) en función de la operación de hilado.
2. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el capilar de hilado (2) presenta un ancho de abertura de como máximo 1 mm.
- 15 3. Dispositivo según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el capilar de hilado (2) presenta una abertura circular con un diámetro interior de desde 0,01 hasta 1 mm, preferiblemente de desde 0,25 hasta 0,75 mm, de manera especialmente preferible de desde 0,5 hasta 0,3 mm.
- 20 4. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la alimentación de tensión (5) proporciona una tensión de salida de hasta 10 kV, preferiblemente de desde 0,1 hasta 10 kV, de manera especialmente preferible de desde 1 hasta 10 kV, de manera muy especialmente preferible de desde 2 hasta 6 kV.
- 25 5. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la unidad de movimiento regulable (6') sirve para mover el soporte de sustrato (1).
6. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el capilar de hilado (2) se puede ajustar de modo que presenta una distancia con respecto a la superficie de sustrato de desde 0,1 hasta 10 mm, preferiblemente de desde 1 hasta 5 mm, de manera especialmente preferible de desde 2 hasta 4 mm.
- 30 7. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el depósito (3) está dotado de un dispositivo de transporte (12) que transporta el líquido de hilado (4) al interior del capilar de hilado (2).
8. Procedimiento para fabricar mediante hilado eléctrico estructuras lineales conductoras con un ancho de línea de como máximo 5  $\mu\text{m}$  sobre un sustrato (9) en particular no conductor eléctricamente, **caracterizado por que** se hila sobre la superficie de sustrato (10) un líquido de hilado (4) basándose en un material eléctricamente conductor o un compuesto precursor para un material eléctricamente conductor a partir de un capilar de hilado (2) con un ancho de
- 35 abertura de como máximo 1 mm aplicando una tensión eléctrica de al menos 100 V entre el sustrato (9) o el soporte de sustrato (1) y el capilar de hilado (2) o el soporte de capilar de hilado (13) con una distancia de como máximo 10 mm entre la salida (11) del capilar de hilado (2) y la superficie del sustrato (9), y moviéndose la superficie de sustrato (10) con respecto a la salida (11) del capilar de hilado (2), controlándose el movimiento relativo en función del flujo de hilado, por que se elimina el disolvente del líquido de hilado (4) y dado el caso se trata posteriormente el compuesto precursor para formar un material eléctricamente conductor.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** la distancia entre la salida (11) del capilar de hilado (2) y la superficie de sustrato (10) se ajusta de modo que asciende a desde 0,1 hasta 10 mm, preferiblemente a desde 1 hasta 5 mm, de manera especialmente preferible a desde 2 hasta 4 mm.
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 8 u 9, **caracterizado por que** la viscosidad del líquido de hilado (4) asciende como máximo a 15 Pa·s, preferiblemente a desde 0,5 hasta 15 Pa·s, de manera especialmente preferible a desde 1 hasta 10 Pa·s, de manera muy especialmente preferible a desde 1 hasta 5 Pa·s.
- 50 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** el líquido de hilado (4) está compuesto al menos por un disolvente, en particular elegido de la serie de: agua, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohol, acetona, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfoxida y metacresol, un aditivo polimérico, preferiblemente óxido de polietileno, poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona, carboximetilcelulosa o poliamida y un material conductor.
- 55 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el líquido de hilado (4) como material conductor contiene al menos uno de la serie de: polímero conductor, un polvo metálico, un polvo de óxido metálico, nanotubos de carbono, grafito y hollín.
- 60 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el polímero conductor se elige de la serie de: polipirrol, polianilina, politiofeno, polifenilvinileno, poliparafenileno, polietilendioxitiofeno, polifluoreno, poliacetileno, preferiblemente polietilendioxitiofeno/poli(ácido estirenosulfónico).
- 65



14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** el líquido de hilado (4) como material conductor presenta al menos un polvo metálico a partir de los metales plata, oro y cobre, preferiblemente plata y como disolvente agua que contiene un medio de dispersión y dado el caso C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> alcohol, estando presente el polvo metálico de forma dispersa y presentando un diámetro de partícula de como máximo 150 nm.
- 5
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** el líquido de hilado (4) presenta un compuesto precursor para un material eléctricamente conductor que está elegido de la serie de: poliacrilonitrilo, polipirrol, polianilina, polietilendioxitiofeno y adicionalmente sal metálica, en particular una sal de hierro(III).
- 10
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 15, **caracterizado por que** para hilar el líquido de hilado (4) se utiliza un dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 7.

