

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 210**

51 Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2009 PCT/US2009/060571**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2010 WO10045273**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2009 E 09821145 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2346780**

54 Título: **Método de pulverización de pequeñas gotas controlada por presión (PCDS) para formar partículas de materiales compuestos a partir de masas fundidas**

30 Prioridad:

17.10.2008 US 253608

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

24.02.2017

73 Titular/es:

**SUNLIGHT PHOTONICS INC. (100.0%)
600 Corporate Court
South Plainfield, NJ 07080, US**

72 Inventor/es:

**BRUCE, ALLAN JAMES;
FROLOV, SERGEY y
CYRUS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 603 210 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

Método de Pulverización de Pequeñas Gotas Controlada por Presión (PCDS) para formar partículas de materiales compuestos a partir de masas fundidas

5

Remisión a solicitudes relacionadas

Esta solicitud se refiere la solicitud de patente de Estados Unidos N.º de serie 12/185.369 de cesión común pendiente junto con la presente, titulada "*A Reacted Particle Deposition (RPD) Method for Forming a Compound Semi-Conductor Thin-film*", solicitada el 4 de agosto de 2008.

10

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de formación de partículas, que incluye nanopartículas, de materiales compuestos con composición controlada.

15

Antecedentes de la invención

La formación y propiedades de nanopartículas son áreas de investigación científica intensa, teniendo una amplia variedad de potenciales aplicaciones en los campos biomédicos, ópticos, electrónicos y materia estructural. Las partículas, con dimensiones entre 1-100 nanómetros (nm) habitualmente se identifican como nanopartículas. Las propiedades de las nanopartículas se encuadran en el intervalo entre las de materiales de masa entera y estructuras atómicas o moleculares. Mientras un material de masa entera habitualmente presenta propiedades físicas constantes independientemente de su tamaño, las propiedades de materiales pueden cambiar a medida que el tamaño de un cuerpo de material se acerca a la nanoescala. Ejemplos de tal comportamiento dependiente del tamaño incluyen confinamiento cuántico en partículas semiconductoras, resonancia plasmónica de superficie en algunas partículas de metal y superparamagnetismo en materiales magnéticos. En los últimos años, las propiedades ajustables de nanopartículas se han explotado cada vez más en muchos campos para idear soluciones y productos mejorados.

20

25

30

Una característica de las nanopartículas es que tienen una relación área de superficie a volumen muy alta. Esto también puede proporcionar una fuerza impulsora para la difusión, especialmente a temperaturas elevadas. Por lo tanto, la sinterización puede tener lugar a temperaturas más bajas, en escalas de tiempo más cortas que para partículas más grandes. La relación gran área de superficie a volumen puede también reducir la incipiente temperatura de fusión del material en forma de nanopartículas.

35

Las nanopartículas puede usarse como componentes discretos, normalmente en un medio de dispersión, o como precursores para formar cuerpos más grandes que incluyen películas finas. En el último caso, las nanopartículas podrían dispersarse en una portadora y a continuación recubrirse en un sustrato como una tinta. Este recubrimiento puede secarse, hacerse reaccionar y, o densificarse para formar una película deseada. Las ventajas observadas de las nanopartículas incluyendo la difusión mejorada y menores temperaturas de fusión y sinterización pueden usarse ventajosamente en la fabricación de tales cuerpos ideados que incluyen películas.

40

Se han demostrado una variedad de métodos para formar nanopartículas que incluyen; métodos de desgaste de macro materiales, pirolisis de llama, pulverización de plasma, agregación de gas y precipitación.

45

En el desgaste, partículas a macro escala se muelen en un molino de bolas u otro aparato de reducción del tamaño. Las partículas resultantes son, a continuación, clasificadas para separar las nanopartículas. En ocasiones la molienda con bolas se considera un proceso "sucio" debido a una contaminación potencial de los componentes y procesos de la molienda mediante bolas. Sin embargo, con la introducción de componentes resistentes al desgaste, por ejemplo hechos de carburo de tungsteno, y mejor control de procesos tales impurezas pueden reducirse a niveles aceptables para muchas aplicaciones. Los métodos de desgaste comúnmente producen nanopartículas con una amplia distribución de tamaños. Típico de un enfoque de arriba abajo, el tamaño medio de partícula disminuye con un mayor tiempo de procesamiento. Para objetivos de manufactura dados, que incluyen coste o productividad, el tiempo de procesamiento requerido para lograr nanopartículas muy pequeñas puede convertirse en restrictivo.

50

55

En la pirolisis de llama, un precursor de líquido, gas, solución o mixto habitualmente se fuerza a través de un orificio a alta presión y se quema en una llama de gas combustible. El producto resultante se clasifica para recuperar nanopartículas de los gases subproductos. La pirolisis de llama produce a menudo agregados en vez de nanopartículas individuales.

60

En la pulverización de plasma las nanopartículas se forman mediante la inyección de materiales de materia prima en el chorro de un soplete de plasma donde pueden evaporarse y a continuación inactivarse a la salida del plasma. Las temperaturas de plasma pueden acercarse a los 9.726,85 °C (10.000 °K) y puede procesarse una amplia gama de materias primas incluyendo polvos. El tiempo de contacto del material en el plasma habitualmente es muy corto, así que es importante que las dimensiones iniciales de la materia prima sean lo suficientemente pequeñas para

65

garantizar una completa evaporación. Durante el procesamiento, el plasma no contacta con los electrodos, evitando por lo tanto una posible fuente de contaminación y permitiendo el uso de una amplia gama de atmósferas inertes, reductoras u oxidantes. Los métodos de plasma RF se han usado para hacer nanopartículas de cerámica tales como óxidos, carburos y nitruros de Ti y Si.

La agregación de gas se ha usado para hacer nanopartículas de elementos de punto de fusión bajos y en particular metales. Habitualmente, los metales se funden y vaporizan en una cámara de vacío y el vapor se introduce en una corriente de gas inerte donde se superenfía y condensa para formar nanopartículas. Estas nanopartículas se arrastran en la corriente de gas y pueden ser recogidas y depositadas directamente de la misma.

Los métodos de precipitación que incluyen métodos sol-gel también se usan y están documentados ampliamente. Las composiciones direccionables están restringidas a la disponibilidad de materiales precursores adecuados.

Una limitación común de los métodos de pirolisis de llama, pulverización de plasma y agregación de gas para la formación de nanopartículas es la dificultad de lograr control composicional que impide la posibilidad de procesar adecuadamente nanopartículas compuestas que se comprenden de múltiples elementos que presentan tendencias significativamente diferentes de vaporización, o separación, durante el procesamiento. Esto también limita su utilidad para aplicaciones donde es altamente beneficioso o esencial lograr un control composicional preciso de las nanopartículas.

En resumen, el campo de la formación y aplicación de nanopartículas está todavía en una fase evolutiva. Un factor limitante es la dificultad en la formación de nanopartículas de materiales que presentan una pérdida preferida de constituyentes durante el procesamiento. Son altamente deseables nuevos métodos que puedan proporcionar un control composicional mejorado.

En el contexto de pulverización de pequeñas gotas, patentes de Estados Unidos, solicitudes de patentes y otras publicaciones que describen el diseño y aplicación de boquillas para la pulverización y/o generación de partículas, incluyendo la pulverización de pequeñas gotas de metal fundido (patente de Estados Unidos N.º 4.181.256 expedida a Kasagi), pulverización de pequeñas gotas de solución (solicitud de patente de Estados Unidos N.º 20060210640 expedida a Kerkhof y solicitud de patente de Estados Unidos N.º 20080041532 emitida a Chou et al), vaporización de mezcla de vapor (solicitud de patente de Estados Unidos N.º 20080226270 expedida a Wendt et al.) e inyección de combustible (Roecker, R., "Spray Technology", Brochure D03, South West Research Institute, 1998), proporcionan alguna información de antecedentes sobre boquillas y pulverización.

En el contexto de nanopartículas compuestas que serán direccionables por el método descrito en este documento y sus aplicaciones, en la solicitud de patente de Estados Unidos N.º de serie 12/185.369 de cesión común pendiente junto con la presente, titulada "A Reacted Particle Deposition (RPD) Method for Forming a Compound Semiconductor Thin-film", solicitada el 4 de agosto de 2008, se describe un método para emplear nanopartículas de materiales semiconductores compuestos completamente reactados. Ninguna de las referencias o técnicas citadas anteriormente proporciona un método adecuado para generar tales nanopartículas de semiconductor compuestas.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de formación de partículas composicionalmente homogéneas. El método incluye formar una masa fundida homogénea a partir de una pluralidad de materiales constituyentes bajo una primera presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes. Las pequeñas gotas se generan a partir de la masa fundida homogénea. Las pequeñas gotas se enfrían bajo una segunda presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes al menos hasta que las partículas homogéneas formadas a partir de las mismas se han estabilizado.

De acuerdo con un aspecto de la invención, las partículas homogéneas pueden comprender nanopartículas.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, la masa fundida homogénea puede formarse por encima de su temperatura líquida.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la primera presión puede surgir de un gas inerte.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la segunda presión puede surgir de un gas inerte.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la segunda presión puede surgir de un gas reactivo.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la generación de pequeñas gotas además puede comprender la mezcla de la masa fundida homogénea con una corriente de gas inerte a alta presión mientras se mantiene la masa fundida homogénea a una temperatura elevada al menos hasta que se forman las pequeñas gotas.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la generación de pequeñas gotas puede realizarse usando una boquilla de pulverización.

5 De acuerdo con un aspecto de la invención, las etapas de formación, generación y enfriamiento pueden realizarse en un recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas y vehículo de generación de partículas, respectivamente.

10 De acuerdo con un aspecto de la invención, la temperatura puede controlarse y supervisarse en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas o el vehículo de generación de partículas.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la temperatura puede controlarse y supervisarse en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas y el vehículo de generación de partículas.

15 De acuerdo con un aspecto de la invención, la presión puede controlarse y supervisarse en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas o el vehículo de generación de partículas.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la presión puede controlarse y supervisarse en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas y el vehículo de generación de partículas.

20 De acuerdo con un aspecto de la invención, la composición de gas puede controlarse y supervisarse en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas o el vehículo de generación de partículas.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la composición de gas puede controlarse y supervisarse en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas y el vehículo de generación de partículas.

25 De acuerdo con un aspecto de la invención, la masa fundida homogénea puede formarse a partir de un cuerpo sólido que se funde en un vehículo de generación de pequeñas gotas que genera las pequeñas gotas.

30 De acuerdo con un aspecto de la invención, la masa fundida homogénea puede succionarse desde el recipiente de fusión al vehículo de generación de pequeñas gotas.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la masa fundida homogénea puede transportarse desde el recipiente de fusión al vehículo de generación de pequeñas gotas mediante un suministro gravitacional que se extiende desde el recipiente de fusión.

35 De acuerdo con un aspecto de la invención, la masa fundida homogénea puede transportarse desde el recipiente de fusión al vehículo de generación de pequeñas gotas mediante un suministro presurizado que se extiende desde el recipiente de fusión.

40 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para formar capas composicionalmente homogéneas. El método incluye formar una masa fundida homogénea a partir de una pluralidad de materiales constituyentes bajo una primera presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes. Las pequeñas gotas se generan a partir de la masa fundida homogénea. Las pequeñas gotas se aplican a un sustrato bajo una segunda presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes de modo que se forma una capa homogénea.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, las pequeñas gotas se pueden aplicar al sustrato de modo que se forma una pluralidad de capas homogéneas.

50 De acuerdo con otro aspecto de la invención, la pluralidad de capas homogéneas puede formar una estructura preformada.

Breve descripción de los dibujos

55 La Figura 1 es un diagrama esquemático simplificado que ilustra los componentes de un aparato para realizar un método de Pulverización de Pequeñas Gotas Controlada por Presión (PCDS).

La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo de un método PCDS.

60 La Figura 3 representa un ejemplo de un aparato para implementar un método PCDS.

Descripción detallada

65 En la siguiente descripción detallada, se exponen numerosos detalles específicos para proporcionar una comprensión completa de realizaciones ilustrativas u otros ejemplos descritos en este documento. Sin embargo, se entenderá que estas realizaciones y ejemplos pueden implementarse sin los detalles específicos. En otros casos, no

se han descrito en detalle métodos, procedimientos, componentes y circuitos bien conocidos, con el fin de no complicar la siguiente descripción. Además, las realizaciones divulgadas son para fines ilustrativos únicamente y otras realizaciones pueden emplearse en lugar de, o en combinación con, las realizaciones divulgadas.

5 Como se describe a continuación, se proporciona una denominada técnica de Pulverización de Pequeñas Gotas Controlada por Presión (PCDS) para la fabricación de partículas, incluyendo pero sin limitación nanopartículas. Las partículas se forman a partir de materiales compuestos y tienen una composición controlada. Entre otras cosas, el método puede superar las limitaciones en control composicional que se encuentran en métodos comúnmente
10 practicados para la formación de partículas tales como pirolisis de llama, pulverización de plasma y agregación de gas. Además, la técnica PCDS puede permitir la formación de nuevas composiciones de partículas, incluyendo nanopartículas, y nuevas aplicaciones que se derivan de la misma. Aunque la técnica también es aplicable a partículas más grandes, el enfoque de esta discusión será sobre nanopartículas.

15 La Figura 1 es un diagrama esquemático simplificado que ilustra un recipiente de fusión 10, vehículo de generación de pequeñas gotas 20 y un vehículo de generación de partículas 30 en los que pueden realizarse las técnicas de la presente invención. Mientras estos componentes se ilustran como elementos físicamente distintos para propósitos de ilustración, expertos en la materia reconocerán que las funciones realizadas por cada componente pueden combinarse o dividirse en cualquier número de elementos físicos.

20 Un lote del material compuesto deseado o sub-compuestos constituyentes, elementos y otros precursores adecuados se mezcla y funde en el recipiente de fusión 10 para formar una masa fundida homogénea a una temperatura por encima de su temperatura líquida. La masa fundida se mantiene en una atmósfera de un gas inerte u otro vapor, que está a una presión suficiente para suprimir una pérdida significativa por vaporización de los sub-compuestos u otros sub-productos del compuesto, después de que se logre el equilibrio entre la masa fundida y el vapor. Además, es deseable que la temperatura de fusión sea suficiente para que la masa fundida logre una viscosidad lo
25 suficientemente baja de modo que pueda transportarse a través de un tubo de succión u otro vehículo de entrega apropiado. Es también deseable que el material del que se forma el recipiente de fusión 10 tenga una baja reactividad con la masa fundida durante el procesamiento para minimizar la posibilidad de contaminación. El recipiente de fusión 10 y/o los materiales en el mismo pueden calentarse mediante cualquier número de técnicas
30 convencionales incluyendo calentamiento por resistencia o calentamiento por inducción. Además, el propio recipiente de fusión 10 puede actuar como el envase presurizado o puede contenerse dentro de un recipiente exterior que está presurizado.

35 El vehículo de generación de pequeñas gotas 20 genera pequeñas gotas, tan pequeñas como de tamaño nano, a partir de la masa fundida en el recipiente de fusión 10. En algunas realizaciones el vehículo de generación de pequeñas gotas 20 puede comprender una boquilla de pulverización en la que se generan pequeñas gotas mezclando una corriente de la masa fundida con una corriente a alta presión del gas inerte u otra portadora adecuada. Tales boquillas pueden ser similares en forma a las usadas en otras aplicaciones de pulverización, siempre que se formen de materiales que sean capaces de resistir temperaturas elevadas. La temperatura del
40 vehículo de entrega de pequeñas gotas 20 durante el procesamiento debería ser lo suficientemente alta para permitir la entrega de la masa fundida hasta el punto de formación de la pequeña gota sin enfriamiento perjudicial. Los materiales usados para la construcción del vehículo de entrega deberían resistir las condiciones de procesamiento incluyendo las temperaturas empleadas y tener preferentemente una baja reactividad con la masa fundida durante el procesamiento para reducir la posibilidad de contaminación.

45 Las pequeñas gotas formadas por el vehículo de generación de pequeñas gotas 20 se enfrían y solidifican en el vehículo de generación de partículas sin pérdida significativa de constituyentes. Este enfoque es bastante diferente de la generación de partículas a partir de una solución o un medio disperso en la que la pérdida de un fluido disolvente o dispersante de las pequeñas gotas (es decir, un proceso de "secado") es una parte esencial del proceso de formación de partículas. La presión atmosférica que rodea a las pequeñas gotas en el vehículo de generación de
50 pequeñas gotas 20 debería ser suficiente para suprimir la pérdida de material mediante la volatilización de los sub-compuestos u otros constituyentes, al menos hasta el punto donde la composición de las pequeñas gotas se estabiliza mediante enfriamiento. Habitualmente, consistente con una condición de fluido, esta presión será inferior que la presión de entrada de un aparato de entrega de pequeñas gotas u otro dispositivo de aportación que
55 transfiere las pequeñas gotas del vehículo de generación de pequeñas gotas 20 al vehículo de generación de partículas 30. La temperatura, o gradiente de temperatura, dentro del vehículo de generación de partículas 30 debería ser suficiente para asegurar que el material permanece fundido a través de la fase crítica de formación de pequeñas gotas y acceso al vehículo de generación de partículas 30.

60 La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo del método PCDS descrito anteriormente. El método incluye el diseño composicional y selección de los materiales constituyentes (etapa 310) y la mezcla y fusión de los materiales constituyentes en un recipiente adecuado (etapa 320). La masa fundida resultante se entrega a un vehículo de generación de pequeñas gotas (etapa 330). Las partículas a continuación se generan en condiciones ambientales adecuadas que proporcionan control composicional (etapa 340). A continuación se recogen las
65 partículas y, opcionalmente, se clasifican de acuerdo con el tamaño (etapa 350).

La Figura 3 representa un ejemplo de un aparato para implementar un método PCDS, que se ilustra esquemáticamente en la Figura 1. Una masa fundida homogénea 110 se contiene en un recipiente 120 que se calienta mediante un calentador externo 130. Un aparato de entrega, que en este caso comprende un tubo de succión 140 e incluye una corriente de gas de aspiración (150) introducido a través de otro tubo de suministro 160, se usa para entregar la masa fundida a través de una boquilla 170. La masa fundida y corriente de gas se combinan y fuerzan a través de la boquilla 170, que puede calentarse mediante un calentador externo 180. Se produce una corriente de pequeñas gotas y se dirige dentro de una cámara de generación de partículas presurizada 190. Una corriente de partículas 200 que se produce cuando las pequeñas gotas se enfrían puede arrastrarse en una corriente de gas 220 suministrada a través de un colector circundante 210, que se calienta mediante un calentador externo 230.

Como se ha mencionado anteriormente, la boquilla 170 puede ser similar en forma a las usadas en otras aplicaciones de pulverización, siempre que se formen de materiales que sean capaces de resistir temperaturas elevadas. Además, el tamaño y configuración de la boquilla puede ajustarse para producir pequeñas gotas del tamaño apropiado, facilitando el flujo de la masa fundida a través del vehículo y la mezcla de la masa fundida en una relación apropiada con el gas de dispersión. Además los índices del flujo de gas de dispersión pueden ajustarse para facilitar la formación y transporte de pequeñas gotas de un tamaño dado desde la boquilla. Tales modificaciones entran dentro de la competencia de los expertos en la materia.

Opcionalmente, los componentes anteriormente identificados del aparato mostrado en la Figura 3 pueden integrarse en una unidad monolítica o usarse como partes discretas interconectadas pero operadas de forma separada.

Opcionalmente, una corriente de gas portadora separada puede entregarse a través, o alrededor de, la boquilla 170 para arrastrar las pequeñas gotas y las partículas resultantes. Esta corriente debería ser de la temperatura y presión adecuadas de modo que la generación y procesamiento de la corriente de pequeñas gotas no se ve afectado de forma perjudicial.

Opcionalmente, la composición de la atmósfera en el vehículo de generación de partículas 30 puede ser inerte o reactiva. La última opción puede permitir reacciones en la superficie de las pequeñas gotas, que pueden introducir o mejorar las características deseadas en las partículas resultantes. Por ejemplo, un gas o gases reactivos adecuados pueden facilitar la formación de una capa superficial mejorada óptica o eléctricamente, reactividad química mejorada, comportamiento anti aglomeración o estabilidad ambiental mejorada.

El método PCDS como se ha descrito anteriormente difiere significativamente de las técnicas de pulverización de pequeñas gotas empleadas en las anteriormente mencionadas referencias a Kasagi, Kerkhof, Chou et al., Wendt et al. y Roeker. Por ejemplo, ninguna de estas referencias intenta controlar activamente, a través del control de la presión atmosférica, la composición de las pequeñas gotas y las partículas resultantes, que es un elemento importante del método PCDS. Además, estas referencias no intentan controlar la composición de las partículas cuando se forman a partir de masas fundidas que son propensas a cambios composicionales debidos a la vaporización selectiva de los materiales constituyentes. Un ejemplo de tales materiales es un semiconductor compuesto II-VI. En Kasagi, únicamente se emplean materiales de un solo compuesto, que por supuesto no presentan cambios composicionales.

Los métodos de pulverización de pequeñas gotas de solución descritos tanto en Kerkhof como en Chou et al. difieren de diversas maneras adicionales del método PCDS descrito anteriormente. En estas referencias, las materias primas son soluciones de materiales disueltos en un disolvente. Las pequeñas gotas que se forman se someten a un proceso de secado, con lo que el disolvente se evapora y los materiales disueltos forman residuos de sal o agregados similares. Además, estas sales no necesitan ser composicionalmente homogéneas o compuestos completamente reactivos. Por el contrario, estas materias primas empleadas en el método PCDS son masas fundidas homogéneas que generalmente se han reactivado por encima de su temperatura líquida. Estas materias primas son por lo tanto adecuadas para formar un material compuesto químicamente reactivado homogéneo tras enfriamiento. Dependiendo del régimen de enfriamiento, las partículas resultantes podrían también tener una naturaleza amorfa, policristalina o cristalina.

En Roeker, la pulverización de pequeñas gotas de combustibles resulta en una dispersión de pequeñas gotas combustibles que se pirolizan en la fase de vapor y no conducen a la formación de nanopartículas. Cualquier presurización que surja durante la inyección de combustible es un artefacto del deseo de formar mezclas de gas combustibles, en vez de un deseo de suprimir una pérdida de materiales de las pequeñas gotas.

Los métodos de pulverización de pequeñas gotas citados anteriormente tampoco dirigen la aplicación de tales métodos a las temperaturas altas apropiadas para muchos materiales compuestos, ni a la formación de pequeñas gotas hasta el tamaño de nanopartículas. Además, cuando se emplea la pulverización de solución para formar partículas, las pequeñas gotas iniciales, que también contienen un disolvente que se retira más tarde mediante secado, pueden ser sustancialmente más grandes que las partículas finales. No existe un mecanismo de reducción de tamaño análogo para pequeñas gotas de masa fundida cuando se emplea el método PCDS.

En algunas realizaciones de la invención, en lugar de formar partículas tales como nanopartículas, la técnica PCDS puede usarse para formar capas composicionalmente homogéneas en un sustrato. En este caso, después de que las pequeñas gotas se generan se aplican a un sustrato mientras están bajo una presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes de modo que se forma una capa homogénea en el sustrato tras enfriamiento. En algunas implementaciones esta técnica puede usarse para construir una estructura (por ejemplo, una preforma de fibra) de una manera de capa por capa.

Ejemplos

Con el propósito de ilustración, el método PCDS como se describe en este documento se puede aplicar a materiales semiconductores compuestos, que son útiles para la fabricación de dispositivos electro-ópticos. Esto no debería considerarse como una limitación en el alcance de la invención sino que se usa simplemente para ilustrar un grupo de materiales que son propensos a la pérdida selectiva de constituyentes durante el procesamiento y que se beneficiarían del control composicional proporcionado por el método PCDS. Un subgrupo de materiales dentro de este dominio con semiconductores compuestos de Cu-In-Se (CIS) y aleaciones relacionadas, que son de interés para su uso como absorbentes en células solares fotovoltaicas (PV). Métodos no al vacío de formación de película de CIS han sido indicados por muchos autores incluyendo Eberspacher et al. (Eberspacher, C., Frederic, C., Pauls, K. y Serra J., Thin Solid Films 387, 18, 2001) y son un área de gran interés comercial. Debido a los temas de control composicional en el procesamiento de nanopartículas, las nanopartículas usadas en estos enfoques se comprenden habitualmente únicamente de metales constituyentes y requieren un procesamiento adicional para formar el semiconductor compuesto.

Los materiales y partículas semiconductoras compuestas completamente reactivas del tipo formado mediante el método PCDS descrito en este documento pueden usarse para una variedad de propósitos. Como se ha mencionado anteriormente, tales partículas y materiales pueden emplearse ventajosamente en el método para formar películas finas semiconductoras compuestas descritas en la solicitud de patente de Estados Unidos N.º de serie 12/185.369 pendiente junto con la presente.

A CONTINUACIÓN SE PROPORCIONAN MÉTODOS ADICIONALES:

1. Un método de formación de partículas composicionalmente homogéneas, que comprende:

- (i) formar una masa fundida homogénea a partir de una pluralidad de materiales constituyentes bajo una primera presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes;
- (ii) generar pequeñas gotas a partir de la masa fundida homogénea; y
- (iii) enfriar pequeñas gotas bajo una segunda presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes al menos hasta que las partículas homogéneas formadas a partir de las mismas se han estabilizado.

2. El método del párrafo 1 en el que las partículas homogéneas comprenden nanopartículas.

3. El método del párrafo 1 en el que la masa fundida homogénea se forma por encima de su temperatura líquida.

4. El método del párrafo 1 en el que la primera presión surge de un gas inerte.

5. El método del párrafo 1 en el que la segunda presión surge de un gas inerte.

6. El método del párrafo 1 en el que la segunda presión surge de un gas reactivo.

7. El método del párrafo 1 en el que la generación de pequeñas gotas además comprende la mezcla de la masa fundida homogénea con una corriente de gas inerte a alta presión mientras se mantiene la masa fundida homogénea a una temperatura elevada al menos hasta que se forman las pequeñas gotas.

8. El método del párrafo 1 en el que la generación de pequeñas gotas se realiza usando una boquilla de pulverización.

9. El método del párrafo 1 donde las etapas (i), (ii) y (iii) se realizan en un recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas y vehículo de generación de partículas, respectivamente.

10. El método del párrafo 9 que comprende además controlar y supervisar la temperatura en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas o el vehículo de generación de partículas.

11. El método del párrafo 9 que comprende además controlar y supervisar la temperatura en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas y el vehículo de generación de partículas.

12. El método del párrafo 9 que comprende además controlar y supervisar la presión en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas o el vehículo de generación de partículas.
- 5 13. El método del párrafo 9 que comprende además controlar y supervisar la presión en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas y el vehículo de generación de partículas.
14. El método del párrafo 9 que comprende además controlar y supervisar la composición de gas en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas o el vehículo de generación de partículas.
- 10 15. El método del párrafo 9 que comprende además controlar y supervisar la composición de gas en el recipiente de fusión, vehículo de generación de pequeñas gotas y el vehículo de generación de partículas.
16. El método del párrafo 1 en el que la masa fundida homogénea se forma a partir de un cuerpo sólido que se funde en un vehículo de generación de pequeñas gotas que genera las pequeñas gotas.
- 15 17. El método del párrafo 9 que comprende además succionar la masa fundida homogénea desde el recipiente de fusión al vehículo de generación de pequeñas gotas.
18. El método del párrafo 9 que comprende además transportar la masa fundida homogénea desde el recipiente de fusión al vehículo de generación de pequeñas gotas mediante un suministro gravitacional que se extiende desde el recipiente de fusión.
- 20 19. El método del párrafo 9 que comprende además transportar la masa fundida homogénea desde el recipiente de fusión al vehículo de generación de pequeñas gotas mediante un suministro presurizado que se extiende desde el recipiente de fusión.
- 25 20. Un método de formación de capas composicionalmente homogéneas, que comprende:
- 30 formar una masa fundida homogénea a partir de una pluralidad de materiales constituyentes bajo una primera presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes;
generar pequeñas gotas a partir de la masa fundida homogénea; y
aplicar las pequeñas gotas a un sustrato bajo una segunda presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes de modo que se forma una capa homogénea tras enfriamiento.
- 35 21. El método del párrafo 20 que comprende además aplicar las pequeñas gotas al sustrato bajo la segunda presión de modo que se forma una pluralidad de capas homogéneas.
22. El método del párrafo 21 en el que la pluralidad de capas homogéneas forma una estructura de preforma.
- 40

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de partículas composicionalmente homogéneas, que comprende:
- 5 (i) formar una masa fundida homogénea (110) a partir de una pluralidad de materiales constituyentes bajo una primera presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes;
- (ii) generar pequeñas gotas a partir de la masa fundida homogénea (110); y
- 10 (iii) enfriar pequeñas gotas bajo una segunda presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes al menos hasta que las partículas homogéneas formadas a partir de las mismas se hayan estabilizado.
2. El método de la reivindicación 1 en el que las partículas homogéneas comprenden nanopartículas.
3. El método de la reivindicación 1 en el que la masa fundida homogénea (110) se forma por encima de su temperatura líquida y/o a partir de un cuerpo sólido que se funde en un vehículo de generación de pequeñas gotas (20) que genera las pequeñas gotas.
- 15 4. El método de la reivindicación 1 en el que la primera presión y/o la segunda presión surge de un gas inerte.
- 20 5. El método de la reivindicación 1 en el que la segunda presión surge de un gas reactivo.
6. El método de la reivindicación 1 en el que la generación de pequeñas gotas además comprende la mezcla de la masa fundida homogénea (110) con una corriente de gas inerte a alta presión mientras se mantiene la masa fundida homogénea (110) a una temperatura elevada al menos hasta que se forman las pequeñas gotas.
- 25 7. El método de la reivindicación 1 en el que la generación de pequeñas gotas se realiza usando una boquilla de pulverización (170).
8. El método de la reivindicación 1 donde las etapas (i), (ii) y (iii) se realizan en un recipiente de fusión (10), vehículo de generación de pequeñas gotas (20) y vehículo de generación de partículas (30), respectivamente.
- 30 9. El método de la reivindicación 8 que comprende además controlar y supervisar la temperatura en el recipiente de fusión (10), vehículo de generación de pequeñas gotas (20) y/o el vehículo de generación de partículas (30).
- 35 10. El método de la reivindicación 8 que comprende además controlar y supervisar la presión en el recipiente de fusión (10), vehículo de generación de pequeñas gotas (20) y/o el vehículo de generación de partículas (30).
- 40 11. El método de la reivindicación 8 que comprende además controlar y supervisar la composición de gas en el recipiente de fusión (10), vehículo de generación de pequeñas gotas (20) y/o el vehículo de generación de partículas (30).
12. El método de la reivindicación 8 que comprende además succionar la masa fundida homogénea (110) desde el recipiente de fusión (10) al vehículo de generación de pequeñas gotas (20).
- 45 13. El método de la reivindicación 8 que comprende además transportar la masa fundida homogénea (110) desde el recipiente de fusión (10) al vehículo de generación de pequeñas gotas (20) mediante un suministro gravitacional que se extiende desde el recipiente de fusión (10) o mediante un suministro presurizado que se extiende desde el recipiente de fusión (10).
- 50 14. Un método de formación de capas composicionalmente homogéneas, que comprende:
- formar una masa fundida homogénea (110) a partir de una pluralidad de materiales constituyentes bajo una primera presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes;
- 55 generar pequeñas gotas a partir de la masa fundida homogénea (110); y
- aplicar las pequeñas gotas a un sustrato bajo una segunda presión suficiente para evitar la vaporización sustancial de los materiales constituyentes de modo que se forma una capa homogénea tras enfriamiento.
15. El método de la reivindicación 14 que comprende además aplicar las pequeñas gotas al sustrato bajo la segunda presión de modo que se forma una pluralidad de capas homogéneas, en particular en el que la pluralidad de capas homogéneas forma una estructura de preforma.
- 60

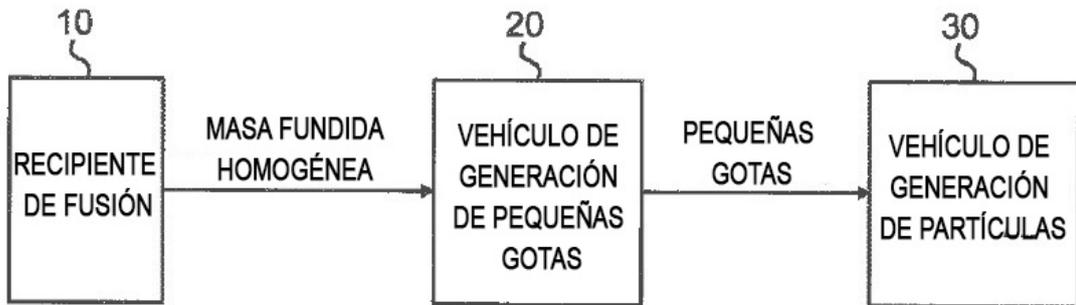


FIG. 1

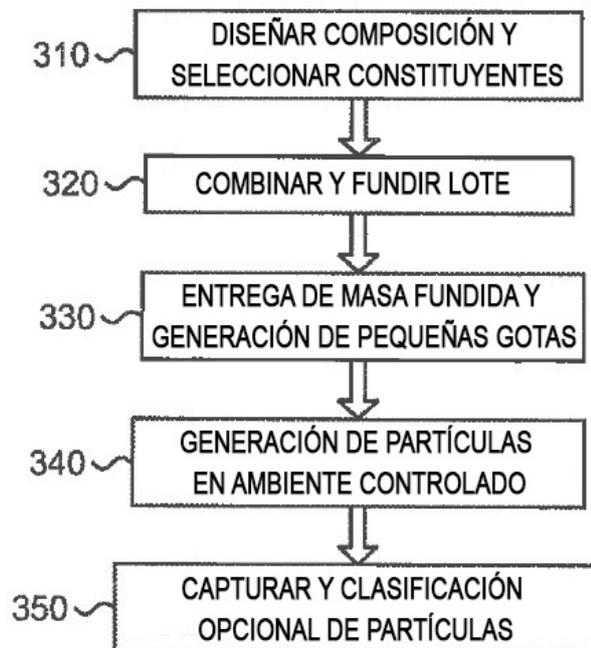


FIG. 2

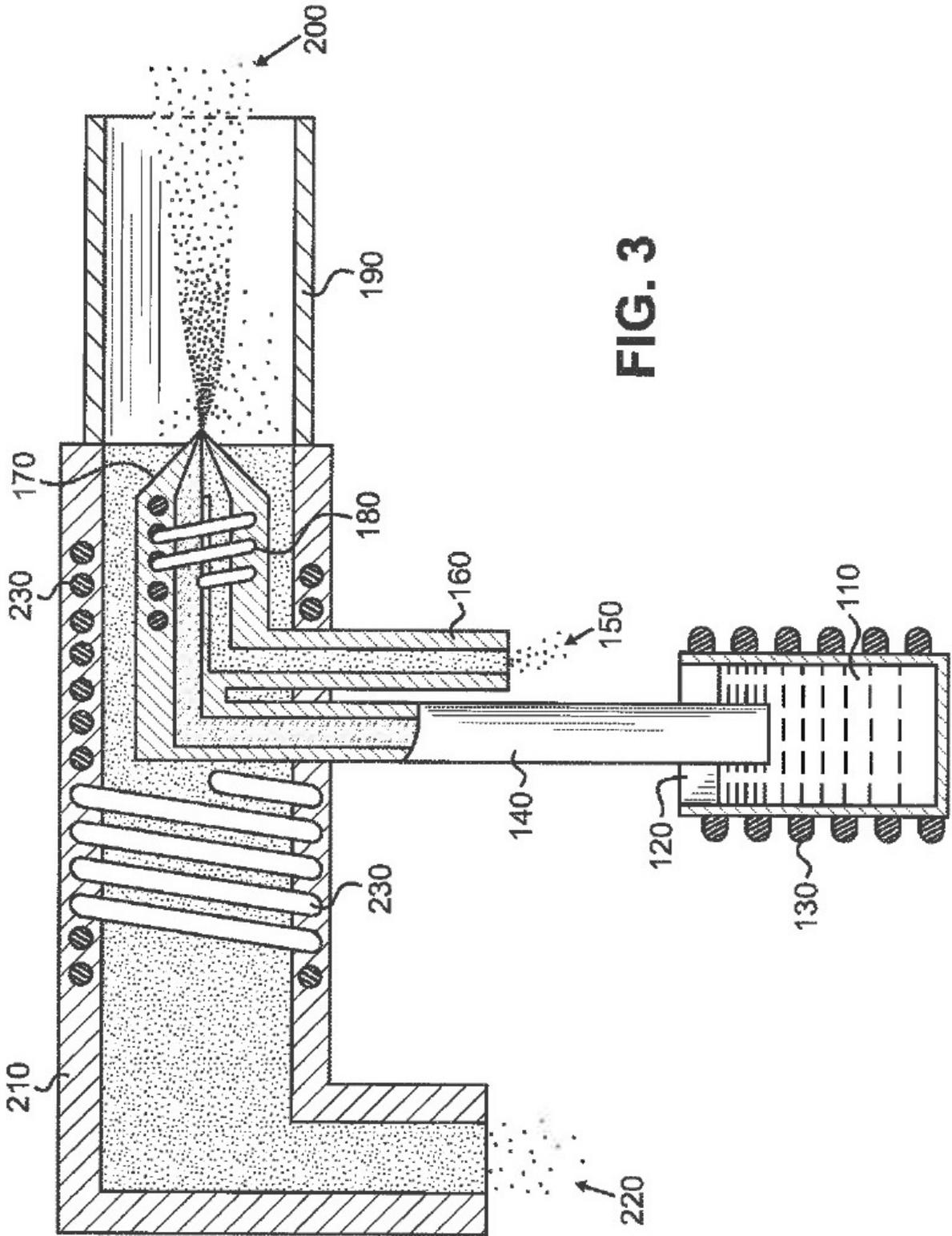


FIG. 3