

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 659**

51 Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)

C01B 32/05 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2007 PCT/FI2007/000060**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2007 WO07101907**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2007 E 07712602 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 1991498**

54 Título: **Procedimiento para la separación de estructuras moleculares de relación de aspecto elevada**

30 Prioridad:

08.03.2006 FI 20060227

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

31.07.2017

73 Titular/es:

**CANATU OY (100.0%)
Konalankuja 5
00390 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**KAUPPINEN, ESKO;
GONZALEZ, DAVID;
NASIBULIN, ALBERT y
BROWN, DAVID**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 627 659 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

Procedimiento para la separación de estructuras moleculares de relación de aspecto elevada

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para desplazar estructuras moleculares de relación de aspecto elevada HARM, y a la utilización del procedimiento.

TÉCNICA ANTERIOR

- 10 Las estructuras moleculares de relación de aspecto elevada (HARM) son bloques de construcción prometedores para dispositivos desde la nanoescala hacia arriba, debido a su pequeño tamaño y a su morfología única, casi unidimensional. Entre los ejemplos de estructuras HARM se incluyen los nanotubos (NT), por ejemplo, los nanotubos de carbono (CNT), los nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno (FFCNT), los NT de nitruro de boro (BNNT), las nanobarras, entre las que se incluyen nanobarras que contienen carbono, fósforo, boro, nitrógeno y silicio, filamentos y otras estructuras moleculares de relación de aspecto elevada tubulares, de tipo barra o de tipo cinta o de otro tipo.

- Ya se han dado a conocer arquitecturas a base de HARM, tales como transistores de efecto de campo, pantallas de emisión de campo, dispositivos de memoria, cables cuánticos y circuitos de puertas lógicas. Sin embargo, para un progreso adicional y una aplicación más amplia, es sumamente deseable el desarrollo de procedimientos para la síntesis, la separación, la recolección, la deposición, el modelado y la incorporación en dispositivos de estructuras HARM, de una forma controlable y económica. En particular, muchas aplicaciones de estructuras HARM requieren que las estructuras HARM, en gran medida de forma individual (es decir, desagregadas) estén en dispersiones gaseosas, líquidas o sólidas, o como un depósito sobre una superficie en forma de capa, película, depósito modelado o estructura tridimensional.

- Sin embargo, un problema es que, debido a las fuertes fuerzas intermoleculares (tales como de tipo van der Waals y coulombicas), muchos tipos de estructuras HARM forman espontáneamente haces durante su síntesis, transporte y/o almacenamiento. Por ejemplo, la producción de CNT mediante descarga de arco de carbono, ablación con láser y/o procesos con CO a presión elevada está asociada con un grado elevado de agregación de tubos.

- Son conocidos en la técnica procedimientos para producir selectivamente estructuras HARM aisladas en dispersiones, capas, películas o estructuras. El documento WO2005/085131 da a conocer un ejemplo en el que se utiliza la ultracentrifugación para separar los haces de nanotubos formados a partir de nanotubos individuales.

- Sin embargo, un problema con los procedimientos de la técnica anterior es que la separación de estructuras HARM aisladas requiere típicamente etapas separadas de síntesis, purificación, funcionalización y/o deposición, que requieren la utilización de surfactantes, polímeros, péptidos u otros compuestos para exfoliar los haces y extraer los componentes individuales. Tales procesos pueden alterar significativamente las propiedades originales de las estructuras HARM, son costosos e ineficaces y consumen tiempo.

- Se han utilizado procedimientos, tales como la deposición química de vapor soportada (CVD), para la síntesis directa de estructuras HARM aisladas sobre superficies. Sin embargo, el requisito de utilizar temperaturas elevadas de crecimiento y/o una reactividad de superficie específica limita inevitablemente la utilización de materiales de sustrato sensibles a la temperatura o reactivos (por ejemplo, polímeros) e inhibe la integración simple de las estructuras HARM, por ejemplo, en dispositivos electrónicos, películas conductoras o compuestos estructurales de nanoescala.

- El objetivo de la presente invención es eliminar los inconvenientes mencionados anteriormente.

- Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento nuevo para separar estructuras HARM. Un objetivo de la presente invención es mejorar la eficiencia de la utilización de los materiales de síntesis y el rendimiento del producto, reducir o eliminar la degradación de las estructuras HARM durante su procesamiento, permitir la separación de las estructuras HARM agregadas e individuales y permitir su deposición sobre una amplia variedad de sustratos que serían altamente beneficiosos para la industria y el comercio.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

- El procedimiento y su utilización se caracterizan por lo que se ha presentado en las reivindicaciones.

- La presente invención se basa en un trabajo de investigación, en el que sorprendentemente se descubrió que las estructuras HARM tienen propiedades útiles particulares.

- El término estructura HARM (estructura molecular de relación de aspecto elevada) pretende incluir, sin que constituya limitación, un nanotubo, un nanotubo de carbono, un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno, un nanotubo de nitruro de boro, una nanobarra, incluidas las nanobarras que contienen carbono, fósforo, boro,

5 nitrógeno y/o silicio, un filamento y/o cualquier otro tubo, estructura tubular, de tipo barra y/o cinta, y/o cualquier otra estructura molecular de relación de aspecto elevada, por ejemplo, en forma individual o agregada. En otras palabras, una o más estructuras HARM puede significar una o más estructuras HARM diferentes y/o similares. Una o más estructuras HARM puede significar una o más estructuras HARM similares, por ejemplo, nanotubos de carbono, por ejemplo, en forma agregada y/o individual.

10 Una propiedad particular de las estructuras HARM es la carga espontánea de los haces de estructuras HARM y la neutralidad eléctrica de las estructuras HARM individuales. Durante el proceso de síntesis, y en ausencia de toda carga adicional, por ejemplo, la mayoría de los CNT agregados tienen una carga eléctrica neta, mientras que la mayoría de los CNT individuales no tienen carga. Un comportamiento similar ocurre en todas las estructuras HARM, ya que son estructuras sustancialmente unidimensionales y tienen una fracción elevada de átomos superficiales disponibles para el contacto directo con las estructuras HARM vecinas, lo que da lugar a la generación de carga. Este fenómeno de carga puede utilizarse, en una realización de la presente invención, para desplazar (por ejemplo, acelerar), separar y/o depositar una o más estructuras HARM, por ejemplo, estructuras HARM individuales y/o agregadas. Aunque no forma parte de la presente invención, se pueden utilizar otras propiedades diferentes de las estructuras HARM para, por ejemplo, separar estructuras HARM individuales y agregadas unas de otras. Por ejemplo, la masa aumentada de las estructuras HARM agregadas con respecto a las individuales puede utilizarse para separarlas a través de su diferente relación de fuerzas inerciales respecto a fuerzas de arrastre. Esta relación está determinada por el número de Stokes (St), definido como $St = (\rho \cdot d \cdot U) / (18 \cdot \mu \cdot L)$, en el que ρ es la densidad efectiva de la estructura HARM individual o agregada, d es el diámetro efectivo de la estructura HARM individual o agregada, U es la velocidad del fluido portador, μ es la viscosidad del fluido portador y L es la dimensión característica del canal o chorro. Las estructuras HARM agregadas presentan números de Stoke más elevados que las individuales.

25 En una realización de la presente invención, el procedimiento se realiza como una etapa posterior a la síntesis y/o la producción de las estructuras HARM. En otras palabras, las estructuras HARM pueden producirse antes de realizar el procedimiento según la presente invención y/o pueden producirse como un proceso continuo con el procedimiento según la presente invención. El procedimiento según la presente invención se puede realizar también en la etapa de producción de estructuras HARM.

30 En una realización de la presente invención, dicha dispersión, por ejemplo una mezcla, puede suspenderse en una fase gaseosa, como un aerosol, suspenderse en un líquido, como un acuasol, suspenderse en un medio granular y/o en polvo, un vidrio y/o un sólido y/o existir en el vacío. Las estructuras HARM se pueden formular como una dispersión en un gas, una dispersión en un líquido y/o una dispersión en un sólido.

35 La dispersión puede introducirse, por ejemplo, dentro de un campo de fuerza eléctrica, en el que las estructuras HARM agregadas cargadas de forma natural se desplazan o se aceleran en el campo eléctrico mientras que las estructuras HARM individuales no se ven sustancialmente afectadas. En otras palabras, dicha fuerza desplaza, por ejemplo selectivamente, las estructuras HARM agregadas y/o individuales unas con respecto a las otras, de manera que así se separan y/o se aíslan las estructuras HARM agregadas e individuales.

40 En una realización, el procedimiento comprende además depositar una o más estructuras HARM en una dispersión y/o matriz gaseosa, líquida y/o sólida y/o sobre una superficie, como una capa, un patrón y/o una estructura. Por ejemplo, se puede depositar una estructura HARM agregada o individual. Por ejemplo, se puede depositar una estructura HARM agregada o individual separada. Por ejemplo, se pueden depositar estructuras HARM agregadas e individuales. Por ejemplo, se puede depositar una dispersión de estructuras HARM individuales y agregadas.

45 Por ejemplo, se pueden depositar estructuras HARM, desplazadas previamente mediante el procedimiento de la presente invención y separadas de este modo, sobre una superficie, si se desea. Por ejemplo, de esta manera es posible retirar dichas estructuras HARM de la dispersión y recogerlas para su utilización posterior. Dichas estructuras HARM pueden también, si se desea, mantenerse como una dispersión y de este modo generar dos dispersiones que comprenden estructuras HARM agregadas e individuales, respectivamente.

50 Según la presente invención, la fuerza eléctrica que mueve una o más estructuras HARM se proporciona por medio de una fuerza electrostática, es decir, un campo eléctrico. La fuerza electrostática puede proporcionarse, por ejemplo, mediante el contacto de un material conductor con un sustrato no conductor o semiconductor para cargar la superficie del sustrato, con lo que una o más estructuras HARM similares y/o diferentes que tienen una carga eléctrica dada se desplazan hacia la región de la superficie que tiene la carga opuesta. El material conductor puede tener forma de sello o máscara modelados. Este sello o máscara modelados puede ser transferido a la superficie del material no conductor o semiconductor mediante carga de contacto. La estructura HARM deseada sólo se desplaza hacia el patrón cargado, en el que se deposita formando de este modo una deposición modelada de estructuras HARM.

55 Además, la fuerza para desplazarse, por ejemplo acelerarse, y/o depositarse posteriormente puede ser una fuerza termoforética. Una fuerza termoforética puede proporcionarse, por ejemplo, por medio de una placa o superficie calentada próxima a una placa o superficie enfriada paralelamente, para hacer que la estructura o estructuras HARM

deseadas se desplacen en la dirección de la placa o superficie enfriada. Además, la placa enfriada se puede calentar en regiones predeterminadas para formar un patrón de regiones calientes y frías alternativamente y, de este modo, hacer que la estructura o estructuras HARM deseadas se muevan hacia las regiones frías formando de este modo una deposición modelada de las estructuras HARM. Es posible además colocar un sustrato entre dicha placa o superficie enfriada y la dispersión/mezcla de las estructuras HARM para hacer que la estructura o estructuras HARM deseadas se muevan hacia las regiones frías, formando de este modo una deposición modelada sobre el sustrato.

En una realización de la presente invención, se pueden añadir uno o más reactivos, agentes, materiales de revestimiento, materiales de funcionalización, surfactantes y/o dopantes a la estructura o estructuras HARM, por ejemplo, a una dispersión de estructuras HARM individuales y agregadas, a estructuras HARM agregadas o a estructuras HARM individuales. De este modo es posible, por ejemplo, modificar la estructura HARM antes de la deposición y/o, por ejemplo, formar un material compuesto o funcionalizado, o modificar de otra manera la estructura o estructuras HARM antes de su deposición.

Se pueden depositar estructuras HARM individuales y/o agregadas dispersas separadas sobre una superficie, una película y/o una dispersión sólida, líquida y/o gaseosa y/o material de matriz y/o dentro de los mismos. Las estructuras HARM también pueden ser orientadas, recubiertas, funcionalizadas y/o modificadas de otro modo antes y/o después de que, por ejemplo, se depositen y/o se recojan. Las estructuras HARM agregadas y/o individuales pueden depositarse en un patrón y/o en estructuras en lugares definidos.

Además, pueden utilizarse diversos medios para aumentar la eficacia de la deposición de las estructuras HARM, entre los que se incluyen, sin que constituyan limitación, electroforesis, magnetoforesis, termoforesis, impactación inercial, sedimentación gravitatoria, fotoforesis, enfoque acústico y/u otros medios similares.

Se observa en el presente documento, que ciertas realizaciones descritas en el texto anterior y la descripción detallada que sigue no forman parte del objeto reivindicado, y se proporcionan como antecedentes para una mejor comprensión del procedimiento según la presente invención. Entre estas realizaciones se incluyen procedimientos de deposición modelada, así como deposición y separación mediante fuerzas distintas a la fuerza electrostática.

Las estructuras HARM, por ejemplo, los materiales compuestos de estructuras HARM, pueden formularse como una dispersión en un gas, líquido, sólido, polvo, pasta y/o suspensión coloidal, y/o pueden depositarse sobre una superficie.

El procedimiento se puede utilizar en un proceso continuo o discontinuo para la producción, separación, modificación, deposición y/o procesamiento adicional de una o más estructuras HARM.

El procedimiento según la presente invención se puede utilizar en la preparación de un material funcional.

El procedimiento según la presente invención se puede utilizar en la preparación de una película gruesa o delgada, una línea, un hilo, un patrón, una estructura en capas y/o tridimensional.

El procedimiento según la presente invención se puede utilizar en la preparación de un dispositivo. El dispositivo puede ser, por ejemplo, un electrodo de un condensador, una pila o batería de combustible, una puerta lógica, un actuador electromecánico, un inversor, una sonda o sensor, una fuente de luz o diodo, una fuente de alimentación termoiónica, un transistor de efecto de campo, un disipador de calor o difusor de calor, un material compuesto de matriz metálica o material compuesto de matriz polimérica en un circuito impreso, un transistor, un portador para moléculas de fármaco o emisor de electrones en una pantalla de emisión de campo. El dispositivo puede ser además cualquier otro dispositivo en el cual se pueda utilizar el procedimiento según la presente invención.

Una ventaja del procedimiento según la presente invención es que puede realizarse como un proceso continuo y/o discontinuo. Además, el procedimiento permite la separación in situ de estructuras HARM individuales y haces de estructuras HARM en presencia o ausencia de un medio de soporte.

Una ventaja del procedimiento según la presente invención es que no requiere la utilización de temperaturas elevadas de sustrato o reactividad superficial y no requiere que las estructuras HARM se sinteticen en la misma posición en la que se depositan. De esta manera, el procedimiento permite utilizar una amplia gama de sustratos y/o procedimientos de síntesis previamente no disponibles para la fabricación de materiales, componentes o dispositivos. La ventaja es que la separación puede ser seguida por la dispersión, deposición homogénea y/o modelada de dichas estructuras HARM en una amplia variedad de sustratos sin ninguna limitación de temperatura y/o reactividad. Por ejemplo, dado que la recogida puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, esto permite la deposición de CNT individuales o agregados, por ejemplo, sobre una amplia variedad de sustratos, incluidos los sustratos que no pueden soportar temperaturas de procesamiento elevadas. El procedimiento permite además que las estructuras HARM se sinteticen en una ubicación diferente de donde se separan, depositan, recogen y/o modelan, permitiendo de este modo la utilización de una amplia gama de sustratos, patrones y/o procedimientos de síntesis.

Otra ventaja es que las estructuras HARM pueden depositarse directamente sobre una superficie, como una película o capa, o en una estructura tridimensional, o en una dispersión gaseosa, líquida o sólida. Las estructuras HARM pueden depositarse también directamente en una deposición modelada y/o en capas sobre una superficie o en una estructura modelada tridimensional con múltiples capas, que se puede incorporar en dispositivos a base de HARM.

Además, los procesos de separación y/o deposición pueden combinarse directamente con, por ejemplo, procesos de síntesis de estructuras HARM. Por lo tanto, el procedimiento según la presente invención se puede combinar en un proceso continuo para la producción de dispersiones, películas, patrones y estructuras a base de estructuras HARM. En otras palabras, el procedimiento según la presente invención puede ser parte de un proceso completo, el cual puede comprender varias etapas diferentes, entre las que se incluyen, sin que constituyan limitación, la síntesis de estructuras HARM, la separación de diferentes tipos de estructuras HARM, su deposición y la reutilización de reactivos no utilizados, por ejemplo, en la síntesis de estructuras HARM.

LISTA DE FIGURAS

En la siguiente sección, la presente invención se describe en detalle por medio de ejemplos de realización con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

La figura 1 ilustra un procedimiento para desplazar estructuras HARM y, de este modo, separar las estructuras HARM agregadas de las individuales.

La figura 2a ilustra una realización del presente procedimiento para separar continuamente y depositar selectivamente estructuras HARM agregadas.

La figura 2b ilustra una realización del presente procedimiento para la separación por lotes y la deposición selectiva de estructuras HARM agregadas.

Las figuras 3a, 3b y 3c ilustran otros procedimientos para separar y depositar selectivamente estructuras HARM agregadas de las individuales.

La figura 4 ilustra un procedimiento para depositar estructuras HARM individuales.

La figura 5 ilustra un procedimiento para la deposición modelada de estructuras HARM individuales y agregadas mezcladas, solamente agregadas y/o solamente individuales.

La figura 6 ilustra un procedimiento para la deposición de estructuras HARM individuales y agregadas mezcladas, solamente agregadas y/o solamente individuales mediante termoforesis.

Las figuras 7a y 7b ilustran otras realizaciones de la presente invención para la deposición modelada de estructuras HARM individuales y agregadas mezcladas, solamente agregadas y/o solamente individuales mediante termoforesis.

La figura 8 ilustra un procedimiento continuo para la síntesis y el procesamiento posterior de estructuras HARM.

La figura 9a ilustra la distribución de tamaños de movilidad (medida utilizando DMA sin cargador bipolar de ^{241}Am) de la fracción cargada positivamente de forma natural y negativamente de forma natural de CNT agregados en la fase gaseosa; (b) imagen TEM de los CNT agregados grandes.

La figura 10 ilustra a) la comparación entre las distribuciones de tamaño de movilidad de todos los CNT neutros y partículas de catalizador a diferentes concentraciones de CO y b) la fracción cargada de partículas ($\text{N}^{+/}$) y la concentración de número de partículas representada frente a la concentración de CO.

La figura 11 ilustra a) la comparación entre las distribuciones de tamaño de movilidad de todos los CNT neutros y partículas de catalizador a diferentes potencias de calentamiento de alambre caliente y b) la fracción cargada de partículas ($\text{N}^{+/}$) y la concentración de número de partículas representada frente a la potencia de calentamiento de alambre caliente.

La figura 12 ilustra imágenes TEM de (a) CNT individuales y (b) CNT individuales y agregados.

La figura 13 ilustra imágenes de AFM de CNT individuales depositados sobre (a) un sustrato a base de polímero sensible a la temperatura (SU-8; capa de 10 μm de espesor) y (b) un sustrato de Si_3N_4 (capa de 119 μm de espesor).

La figura 14 ilustra la imagen AFM de CNT individuales depositados sobre una rejilla de membrana de Si_3N_4 .

La figura 15 ilustra la imagen AFM de CNT individuales depositados sobre un sustrato de SiO_2 .

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 La figura 1 ilustra un procedimiento para desplazar y, de este modo, separar estructuras HARM agregadas de las individuales. Una mezcla de estructuras HARM -1- agregadas e individuales se somete colectivamente a una fuerza -2- que actúa selectivamente sobre las estructuras HARM agregadas o individuales, basándose, como mínimo, en una de sus características físicas, por ejemplo, sus propiedades, distinguiéndolas de manera que se desplazan, por ejemplo, se aceleran unas con respecto a las otras, de manera que se separan en el espacio en una pluralidad de
10 estructuras HARM individuales -3- y agregadas -4-.

La figura 2a ilustra una realización de la presente invención, en la que una mezcla de estructuras HARM -1- agregadas e individuales se suspende, por ejemplo, en un gas portador, en un líquido o se suspende en vacío. Dicha dispersión se hace pasar a través de un campo eléctrico debido a un diferencial de tensión -6-. Dado que las estructuras HARM agregadas están sustancialmente cargadas de forma natural y las estructuras HARM individuales no están sustancialmente cargadas, el campo eléctrico hace que las estructuras HARM -4- agregadas migren en el campo eléctrico (la dirección depende del signo de su carga neta) y se separan de las estructuras HARM -3- individuales, que pasan a través del campo eléctrico en gran medida no afectadas. En otras palabras, las estructuras HARM cargadas de forma natural son aceleradas hacia las paredes de canal -9-, mientras que las estructuras HARM individuales salen del canal.
15
20

De forma similar, la figura 2b ilustra el procedimiento realizado en modo discontinuo, en el que la dispersión de las estructuras HARM -1- agregadas e individuales se coloca en una cámara -13-, en la que se aplica un potencial eléctrico o un voltaje -6- para provocar la separación y la deposición de las estructuras HARM agregadas -4- e individuales -3-. Las estructuras HARM agregadas cargadas de forma natural se aceleran hacia las paredes -9-, mientras que las estructuras HARM individuales permanecen suspendidas.
25

La figura 3 ilustra otro procedimiento, en el que la mezcla de estructuras HARM -1- agregadas y desagregadas se suspende en un líquido o gas y se somete a una fuerza, en este caso una aceleración inercial o gravitacional, provocando de este modo que se separen las estructuras HARM agregadas -4- y las individuales -3-. En este caso, las estructuras HARM agregadas se depositan selectivamente con respecto a las estructuras HARM individuales y se genera una suspensión de estructuras HARM individuales mediante el equilibrio de las fuerzas de inercia y arrastre. En esta realización, la dispersión se introduce en un canal curvado -9- a) o se dirige hacia una superficie -4- b) y las estructuras HARM agregadas que tienen un número de Stokes efectivo más elevado se aceleran hacia la superficie, mientras que las estructuras HARM individuales permanecen suspendidas. Además, se puede hacer que las estructuras HARM agregadas se depositen sobre un sustrato. Alternativamente c), la dispersión de estructuras HARM -1- individuales y agregadas se alimenta a un canal de expansión -7- en la dirección opuesta a la aceleración de la gravedad -8-. La velocidad del líquido o gas de suspensión disminuye en el volumen de expansión. De este modo, las estructuras HARM -3- individuales que tienen un número de Stokes menor que las estructuras HARM -4- agregadas se desplazan más arriba del canal que las estructuras HARM agregadas, haciendo que se separen.
30
35
40

La figura 4 ilustra que, por ejemplo, pueden depositarse estructuras separadas individuales HARM -3- sobre un sustrato separado -9- por precipitación electrostática. En este caso, se aplica una tensión -11- a una aguja -12- para crear una nube de electrones, que carga las estructuras HARM individuales no cargadas previamente. En este dispositivo, las estructuras HARM se cargan mediante carga de campo utilizando una descarga en corona que ioniza el gas y crea una corriente pequeña entre dos placas. A continuación, la utilización de una fuerza, en este caso una velocidad de migración electrostática, hará que se depositen en la placa de recogida conectada a tierra -10- en la que está situado el sustrato -9-. Además, la localización de la deposición puede determinarse por variación local del campo eléctrico, permitiendo de este modo la deposición modelada. Existen diversos medios para la localización del campo eléctrico.
45
50

La figura 5 ilustra una manera de permitir la deposición modelada mediante la utilización de una fuerza electrostática. Un patrón de carga puede localizarse sobre un sustrato semiconductor o no conductor -9-, por ejemplo, haciendo un sello o máscara de material conductor -14- y aplicando la máscara al sustrato de modo que se carguen por contacto las zonas del sustrato que están en contacto con el sello o la máscara -15-. Después de retirar el sello o la máscara, las zonas que han estado en contacto permanecen cargadas y, a continuación, una dispersión de una mezcla de estructuras HARM agregadas e individuales -1-, agregadas -4- o individuales -3- se lleva a la proximidad del sustrato cargado, con lo que el campo eléctrico local hace que las que tienen una carga opuesta se aceleren hacia el patrón predeterminado y se depositen según el patrón del sello o máscara. De este modo, la resolución del patrón de deposición es aproximadamente igual a la del sello o máscara.
55
60

La figura 6 ilustra una realización de la presente invención, en la que se utiliza una fuerza termoforética para depositar estructuras HARM -1-, -3-, -4- sobre un sustrato. Una ventaja notable de depositar partículas utilizando el precipitador termóforo es la posibilidad de utilizar cualquier tipo de sustrato. En este caso, un aerosol de gas portador y estructuras HARM se hace pasar por un espacio comprendido entre una placa calentada -16- y una placa enfriada -17-. Se pueden utilizar diversos medios conocidos en la técnica para calentar y enfriar las placas, pero en
65

la realización preferente, la placa caliente se calienta mediante una corriente eléctrica y la placa fría se enfría de forma conductiva a través de un flujo de agua fría. Las estructuras HARM migran a continuación de la placa caliente a la fría y se depositan sobre el sustrato -9- adjunto.

5 La figura 7a ilustra un modo de depositar estructuras HARM, en el que las estructuras HARM se depositan en un patrón mediante calentamiento y enfriamiento modelado de la placa de recogida. En este caso, se colocan una pluralidad de elementos de calentamiento -18- y de enfriamiento -19- en un lado del sustrato -9- y el aerosol de estructuras HARM -1-, -3-, -4- mezcladas, agregadas y/o individuales se introduce sobre el otro lado del sustrato y entre una placa de calentamiento -16-. Las estructuras HARM se depositan a continuación mediante la fuerza
10 termófora, es decir, por termoforesis, sobre las partes relativamente más frías del sustrato. Se pueden utilizar otros medios para crear los patrones de calentamiento y enfriamiento del sustrato. Por ejemplo, para sustratos de baja conductividad térmica, se puede utilizar radiación (por ejemplo, irradiación con láser). Por ejemplo, un patrón de rayos láser puede dirigirse hacia el sustrato enfriado para calentar regiones particulares. El procedimiento se puede utilizar para depositar estructuras HARM que tienen propiedades diferentes para que se depositen en diferentes
15 posiciones, tal como se ilustra en la figura 7b. En este caso, en el intervalo de tiempo 1 -t1-, el calentamiento y enfriamiento del sustrato está en un patrón dado después del cual se depositan las estructuras HARM de tipo 1. Posteriormente, se cambia el calentamiento y enfriamiento del sustrato y se depositan las estructuras HARM de tipo 2. El proceso se puede repetir para crear patrones complejos de deposición de múltiples propiedades.

20 La figura 8 ilustra la incorporación del procedimiento según la presente invención en un proceso de producción de HARM. En la figura 8, el procedimiento según la presente invención se incorpora a un proceso de producción de HARM de catalizador flotante conocido en la técnica. En este caso, se introducen partículas de catalizador o precursores de partículas de catalizador -20- en un reactor HARM -21- junto con la fuente o fuentes apropiadas -22- y reactivos adicionales -23-, según sea necesario. Un aerosol de estructuras HARM sale del reactor y se separa en un aparato de separación -24-, que funciona según cualquiera de los procedimientos descritos para separar haces
25 -4- y estructuras HARM individuales -3-. Posteriormente, las estructuras HARM individuales pueden cargarse, recubrirse, funcionalizarse o modificarse de otro modo en un reactor de acondicionamiento -25- y después depositarse sobre un sustrato -9- en un reactor de deposición -27- según cualquiera de los procedimientos descritos para desplazar estructuras HARM agregadas y/o individuales. La capa de deposición puede ser homogénea en capas o modelada según los procedimientos descritos en la presente invención. Además, la capa de deposición puede procesarse adicionalmente de cualquier manera adecuada. Además, los precursores y/o reactivos no utilizados pueden ser recuperados en un reactor de recuperación -30- por medios conocidos en la técnica y devueltos al ciclo de producción. El proceso puede repetirse.

35 Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se desplazaron las estructuras HARM agregadas e individuales, en este ejemplo nanotubos de carbono (CNT), y de esta manera, se separaron entre sí y se depositaron por separado según la presente invención descrita.

40 En todos los ejemplos, los CNT se sintetizaron de manera continua aguas arriba de las etapas de separación y deposición para producir un aerosol que contenía una mezcla de CNT agregados e individuales. Se utilizó un generador de alambre caliente (HWG) para la síntesis de CNT tal como se conoce en la técnica. En el procedimiento, se produjeron las partículas de catalizador de Fe por vaporización a partir de un alambre de catalizador calentado resistivamente en un caudal de H₂/Ar (con una relación molar 7/93) (400 cm³/min). Las partículas se formaron y crecieron por procesos de nucleación de vapor, condensación y coagulación de partículas.
45 Posteriormente, las partículas producidas se introdujeron en un reactor tubular cerámico a, aproximadamente, 400°C, se mezclaron con un caudal de monóxido de carbono (CO) de 400 cm³/min y se calentaron para inducir la formación de CNT (de 700°C a 900°C). Se instaló un diluyente de tubo poroso (6 l/min) corriente abajo del reactor para evitar la deposición del producto sobre las paredes. Se introdujeron 12 cm³/min de CO₂ en el reactor como agente de ataque químico. A menos que se indique lo contrario, todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando una potencia de calentamiento para el alambre de 19 W, una concentración de CO del 53% en una mezcla de CO/(Ar-H₂) (relación molar 93-7) y una temperatura máxima del reactor de 700°C. Se midieron las distribuciones de tamaños de movilidad de las partículas del aerosol (es decir, partículas de catalizador, CNT individuales y agregados
50 de CNT dispersados en la fase gaseosa) mediante un sistema de analizador de movilidad diferencial que consiste en un clasificador, un contador de partículas de condensación y un cargador bipolar de ²⁴¹Am opcional. Se utilizaron fuentes de alimentación adecuadas para aplicar tanto polaridad positiva como negativa al electrodo interno, mientras que el electrodo externo se mantuvo conectado a tierra. Se colocó un filtro electrostático (ESF) corriente abajo del reactor y se utilizó para filtrar las partículas de aerosol cargadas (cuando fue necesario). El ESP se compone de dos placas metálicas con unas dimensiones de 15 cm de longitud y 2 cm de altura, separadas entre sí por una distancia de 1 cm. Este dispositivo permitió el filtrado de partículas de aerosol cargadas mediante la conexión de una de las placas a tensión elevada (aproximadamente 4.000 V), mientras que la otra se mantuvo conectada a tierra. Se recogieron partículas de aerosol, incluidas partículas de catalizador y estructuras HARM de CNT, sobre rejillas de cobre revestidas con carbono para su caracterización estructural por TEM.

65

Ejemplo 1 Movimiento y separación de estructuras HARM de CNT agregadas e individuales mediante precipitación electrostática aprovechando la carga natural de estructuras HARM agregadas

La distribución de tamaños de movilidad de las partículas de aerosol cargadas de forma natural (es decir, obtenidas sin cargador bipolar externo antes del DMA) se ilustra en la figura 9. La figura muestra la dependencia de la frecuencia medida en el diámetro de movilidad equivalente D , calculado asumiendo una forma esférica y una sola carga, y la movilidad eléctrica inversa $1/Z$. Tal como puede observarse, se obtuvo una amplia distribución de movilidad con un diámetro promedio de movilidad de, aproximadamente, 45 nm, independientemente de la polaridad de la tendencia y se atribuyó a la presencia de CNT. La observación por TEM de la muestra producida a 700°C y recogida directamente en la rejilla TEM a partir de la fase gaseosa mostró que los nanotubos eran de pared única y claramente agregados en haces (figura 9b). Dado que el DMA puede clasificar sólo partículas de aerosol cargadas, estos resultados indican que los nanotubos procedentes del reactor estaban de forma natural cargados eléctricamente. Además, este fenómeno se observó independientemente de la polaridad aplicada a la DMA. Según las mediciones de concentración, los CNT estaban cargados positivamente y negativamente de manera aproximadamente igual con fracciones de $N^+ = 47\%$ y $N^- = 53\%$, respectivamente (tabla 1).

Investigaciones anteriores sobre la formación de nanopartículas de metal mediante un HWG indicaron que las partículas poseen cargas eléctricas después de su formación. Con el fin de estudiar la posibilidad de que las partículas de catalizador de Fe pudieran también cargarse en el presente sistema y, en consecuencia, ser el origen de la carga de los nanotubos, el CO fue sustituido por N_2 (impidiendo de este modo la formación de CNT). Nuestras investigaciones llevadas a cabo a temperaturas de 25°C a 900°C mostraron que casi todas las partículas de Fe (hasta el 99%) eran eléctricamente neutras (tabla 2), lo que sugiere que las partículas de catalizador no están directamente involucradas en la carga observada de los nanotubos.

Para medir las distribuciones de tamaño de movilidad de las partículas de aerosol neutras, se filtró el aerosol cargado aplicando una diferencia de potencial entre electrodos en el ESF. Las partículas de aerosol neutras extraídas se cargaron artificialmente utilizando el cargador bipolar externo (^{241}Am) antes de la medición de la distribución de movilidad por DMA. Se observó un pico con un diámetro equivalente medio de 5 nm y se asignó a partículas de catalizador de Fe que permanecían inactivas frente al crecimiento de CNT. Por lo tanto, estos resultados indican que todos los nanotubos se depositaron en el ESF y, por tanto, se cargaron eléctricamente. Se obtuvieron resultados similares a 800°C y 900°C (tabla 1).

Tabla 1. Fracción cargada ($N^{+/-}$) de CNT, sintetizados utilizando el 53% de CO y una potencia de calentamiento de 19 W, a diferentes temperaturas del reactor. (N^+) y (N^-) indican la distribución de polaridad de los CNT cargados.

Temperatura (°C)	$N^{+/-}$ (%)	N^+ (%)	N^- (%)
700	99	47	53
800	99	48	52
900	97	41	59

Tabla 2. Fracción cargada ($N_p^{+/-}$) de partículas de catalizador de Fe producidas mediante el procedimiento HWG en atmósfera de N_2 , a diferentes temperaturas del reactor. (N_p^+) y (N_p^-) indican la distribución de polaridad de las partículas de catalizador cargadas.

Temperatura (°C)	$N_p^{+/-}$ (%)	N_p^+ (%)	N_p^- (%)
25	1	99	1
700	1	4	96
800	4	27	73
900	2	28	72

Es conocido que las reacciones superficiales de gas pueden inducir excitaciones electrónicas en superficies metálicas. Cuando se producen reacciones altamente exotérmicas, estas excitaciones pueden conducir a la expulsión de iones y electrones de la superficie. Como consecuencia, se puede especular que la reacción exotérmica de desproporción de CO necesaria para el crecimiento de CNT podría tener un papel en su carga eléctrica. Para estudiarlo, se realizaron experimentos variando la concentración de CO. Con el fin de estimar cuantitativamente la fracción de CNT cargados ($N^{+/-}$), las distribuciones de tamaño de movilidad se midieron con el cargador bipolar de ^{241}Am anterior al clasificador. La figura 10a muestra la comparación entre las distribuciones del tamaño de la movilidad de todos los CNT (ESF desconectado) y los CNT neutros (ESF conectado) a concentraciones de CO del 27%, el 34% y el 53%. Como era de esperar, la concentración de CNT aumentó con la concentración de fuente de carbono (CO) introducida en el reactor. A la concentración del 27%, la distribución de tamaños de movilidad de todos los CNT y la fracción neutra parecían idénticos, indicando que casi todos los CNT eran eléctricamente neutros. Sin embargo, la fracción de CNT neutros disminuyó gradualmente a medida que aumentaba la concentración de CO. Así, al 53% de CO, casi todos los CNT estaban cargados. La figura 10b ilustra

de forma concisa el efecto de la concentración de CO sobre la fracción total de nanotubos cargados ($N^{+/}$) y la concentración del producto.

5 De forma similar, se midieron también las distribuciones de movilidad variando la potencia de calentamiento aplicada al alambre de 16 W a 19 W cuando la concentración de CO se mantuvo constante en el 53%. Aumentar la potencia aumenta la concentración de CNT, debido a una mayor concentración de partículas de catalizador de Fe producidas. En consecuencia, aumenta la agregación de los nanotubos. Tal como puede observarse en la figura 11, la fracción de los CNT cargados aumentó con la potencia aplicada al alambre calentado.

10 Los resultados muestran que una mayor concentración de CNT conduce a una carga más efectiva. Este hecho se relaciona con la agregación de los CNT, ya que la probabilidad de agregación aumenta con su concentración en la fase gaseosa. En consecuencia, puede ocurrir la carga natural de los CNT en el proceso de formación de haces. Esta hipótesis se sustentó mediante la observación por TEM de la muestra que contenía CNT cargados, en la que sólo se encontraron CNT agregados (figura 9b).

15 Con el fin de recoger la fracción neutra de CNT, se utilizó el ESF para filtrar los CNT cargados. Los CNT se sintetizaron utilizando una potencia de calentamiento de 16,5 W para mantener una baja concentración de CNT y, con ello, minimizar su agregación. En estas condiciones experimentales se estimó que la fracción de CNT cargados era de aproximadamente el 12%. Los CNT se recogieron directamente de la fase gaseosa sobre un sustrato de película de carbono agujereada de TEM utilizando un precipitador electrostático punto a placa. Las observaciones por TEM de los CNT neutros mostraron la presencia de sólo CNT individuales (figura 12a). La recogida del producto completo (es decir, sin filtrar los CNT cargados) reveló la presencia tanto de CNT agregados e individuales (figura 20 12b). Esto indica que los CNT individuales eran neutros, mientras que los haces se cargaron.

25 El efecto de carga puede ser explicado por la energía de van der Waals liberada durante la agregación de los CNT. Con el fin de minimizar la energía libre total, los CNT forman haces consistentes en tubos individuales situados paralelos entre sí. Esto da como resultado una liberación de energía relativamente elevada: por ejemplo, la agregación de dos CNT de sillón (10, 10) conduce a una disminución total de energía de hasta 95 eV/100 nm. El agregado puede cargarse debido a la emisión de electrones e iones a través de la disipación de la energía de van der Waals liberada. La proporción elevada de área de contacto respecto al área superficial y la proporción elevada de área superficial a volumen de CNT probablemente permite una carga significativa que no sería detectable en estructuras grandes y/o de relación de aspecto baja.

35 Dado que el proceso de carga debido a la agregación está directamente relacionado con la relación elevada entre el área de contacto y el volumen de estas estructuras, aproximadamente unidimensionales, los hallazgos son aplicables a cualquier estructura molecular de relación de aspecto elevada (estructuras HARM), tal como se ha mencionado anteriormente.

40 **Ejemplo 2** Separación de CNT agregados e individuales en la fase gaseosa y deposición separada mediante precipitación electrostática sobre sustratos a base de polímero y sustratos de Si_3N_4 .

Se desplazaron los CNT agregados e individuales y, de este modo, se separaron con el procedimiento según la presente invención. A continuación, se depositaron por separado los CNT separados sobre un sustrato a base de polímero (SU-8, capa de 10 μm de espesor), con una temperatura de degradación de $\sim 300^\circ C$, y un sustrato de Si_3N_4 (capa de 119 μm de espesor). La deposición se llevó a cabo utilizando un precipitador electrostático (figura 4). Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) ilustradas en la figura 13a-b muestran la presencia de CNT individuales, que se habían cargado antes de la deposición, con diámetros que varían de 0,7 a 1,1 nm determinados a partir de las mediciones de altura, lo cual es coherente con lo que se ha determinado mediante microscopía TEM. Además, se muestran en la figura 14 las imágenes de AFM de CNT individuales recolectados sobre sustratos de Si_3N_4 (espesor de 100 nm).

50 **Ejemplo 3** Separación de CNT agregados e individuales en la fase gaseosa y deposición separada mediante termóforos sobre un sustrato de SiO_2 .

55 Se desplazaron los CNT agregados e individuales y, de este modo, se separaron con el procedimiento según la presente invención. A continuación, se depositaron por separado los CNT separados sobre un sustrato a base de polímero (SU-8, capa de 10 μm de espesor), con una temperatura de degradación de $\sim 300^\circ C$ y un sustrato de SiO_2 . La deposición se llevó a cabo utilizando un precipitador termóforo (figura 6). Una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) ilustrada en la figura 15 muestra la presencia de CNT individuales.

60 La presente invención no está limitada meramente a los ejemplos de realización mencionados anteriormente, sino que son posibles muchas modificaciones dentro del alcance de la idea inventiva definida en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para separar estructuras moleculares de elevada relación de aspecto (HARM) agregadas, de estructuras HARM individuales, comprendiendo el procedimiento proporcionar una dispersión que comprende estructuras HARM agregadas cargadas espontáneamente y estructuras HARM individuales sustancialmente neutras eléctricamente, **caracterizado por que** el procedimiento comprende además la aplicación de una fuerza electrostática sobre la dispersión que comprende las estructuras HARM agregadas cargadas espontáneamente y las
- 10 estructuras HARM individuales sustancialmente neutras eléctricamente, en el que la fuerza electrostática separa las estructuras HARM agregadas cargadas espontáneamente de las estructuras HARM individuales sustancialmente neutras eléctricamente.
- 15 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el procedimiento comprende además depositar una o más estructuras HARM en una dispersión y/o matriz gaseosa, líquida y/o sólida, y/o sobre una superficie tal como una capa, un patrón y/o una estructura.
- 20 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, **caracterizado por que** se deposita una estructura HARM agregada o individual.
- 25 4. Procedimiento, según la reivindicación 2, **caracterizado por que** se depositan estructuras HARM individuales y agregadas.
5. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, **caracterizado por que** la estructura HARM comprende un nanotubo, un nanotubo de carbono, un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno, un nanotubo de nitruro de boro, una nanobarra, incluidas nanobarras que contienen carbono, fósforo, boro, nitrógeno y/o silicio, un filamento y/o cualquier otro tubo, estructura tubular, de tipo barra y/o cinta, y/o cualquier otra estructura molecular de elevada relación de aspecto en forma individual o agrupada.
- 30 6. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, **caracterizado por que** el procedimiento comprende adicionalmente añadir uno o más reactivos, agentes, materiales de revestimiento, materiales de funcionalización, surfactantes y/o dopantes a una o más estructuras HARM.

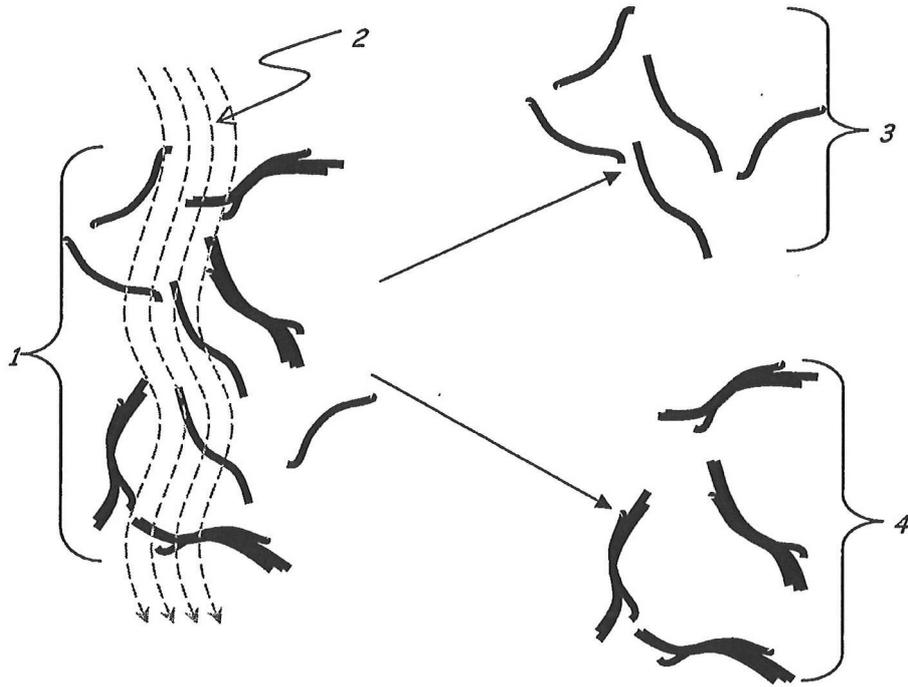


Figura 1

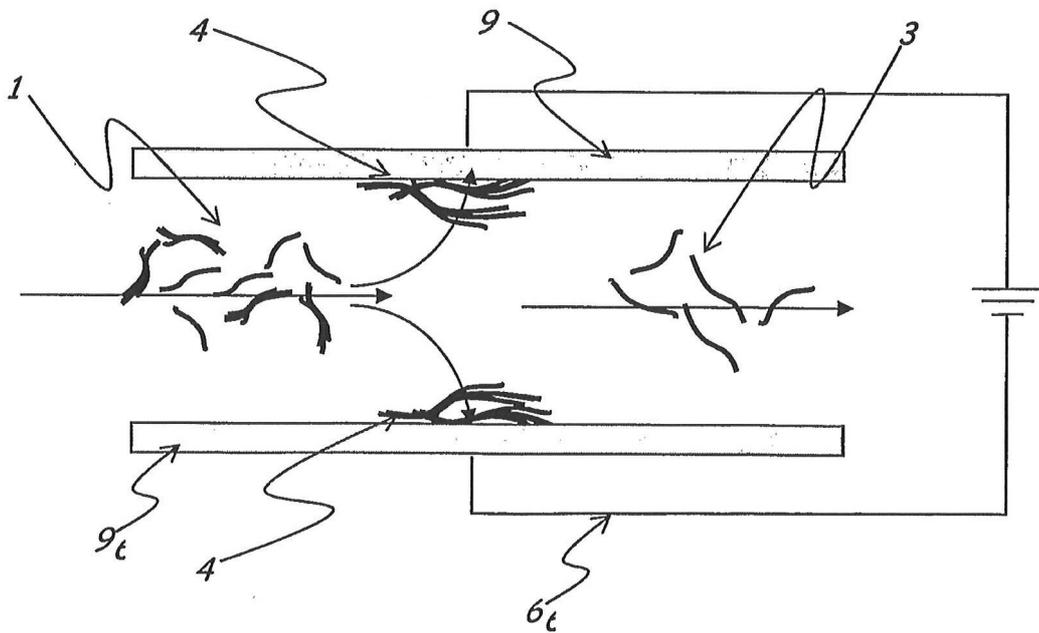


Figura 2a

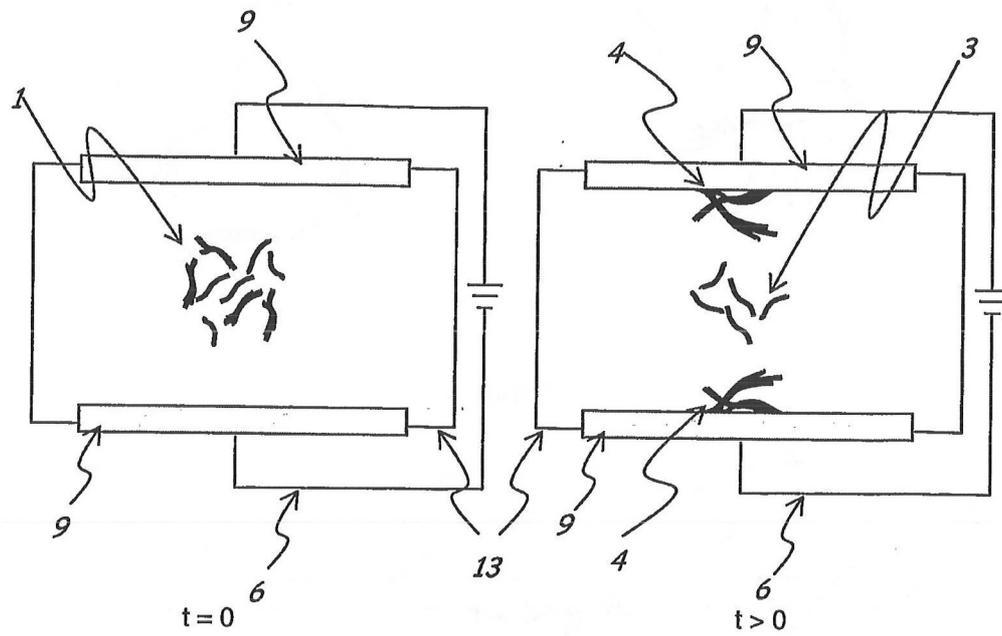


Figura 2b

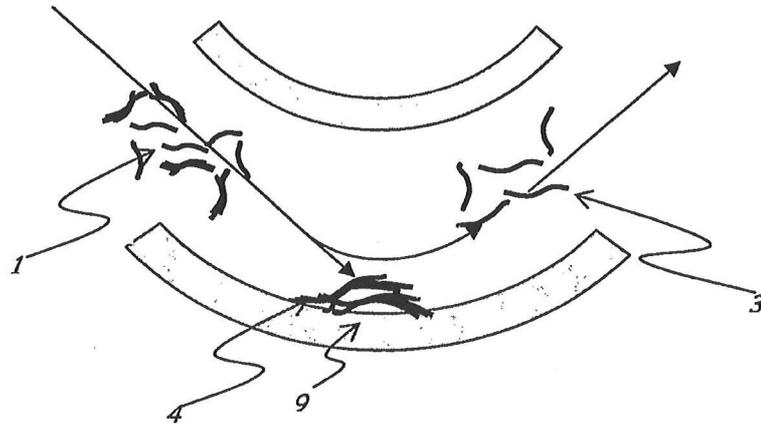


Figura 3a

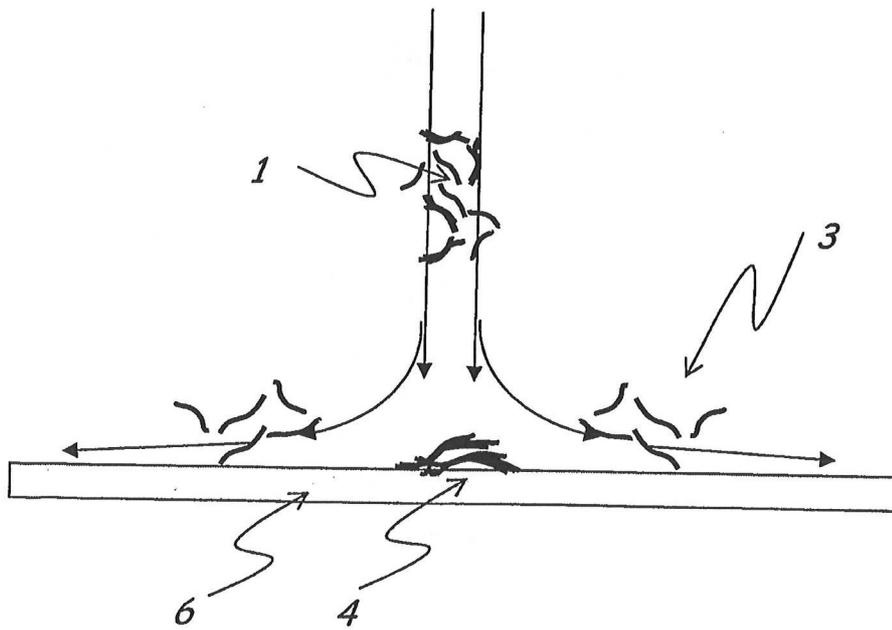


Figura 3b

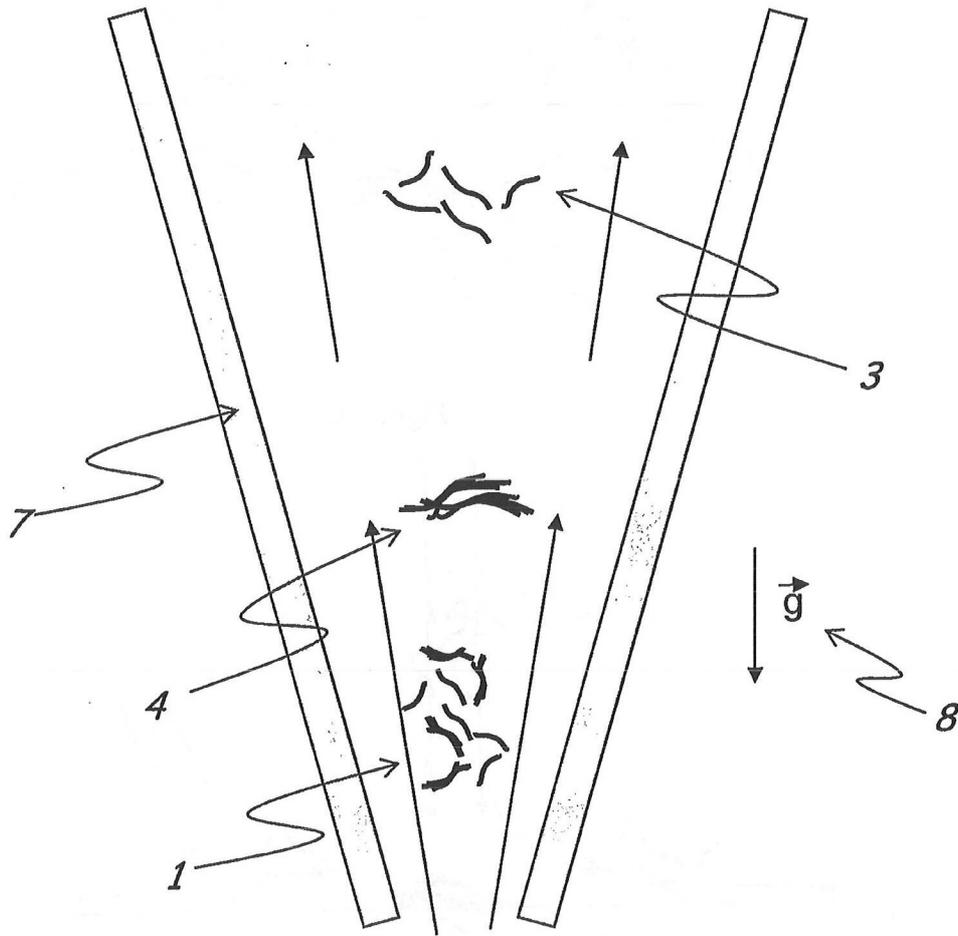


Figura 3c

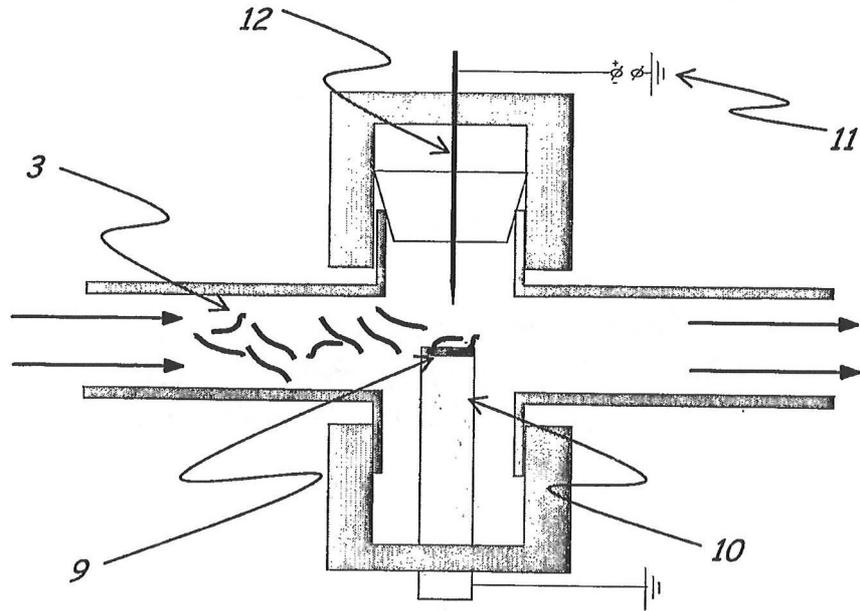


Figura 4

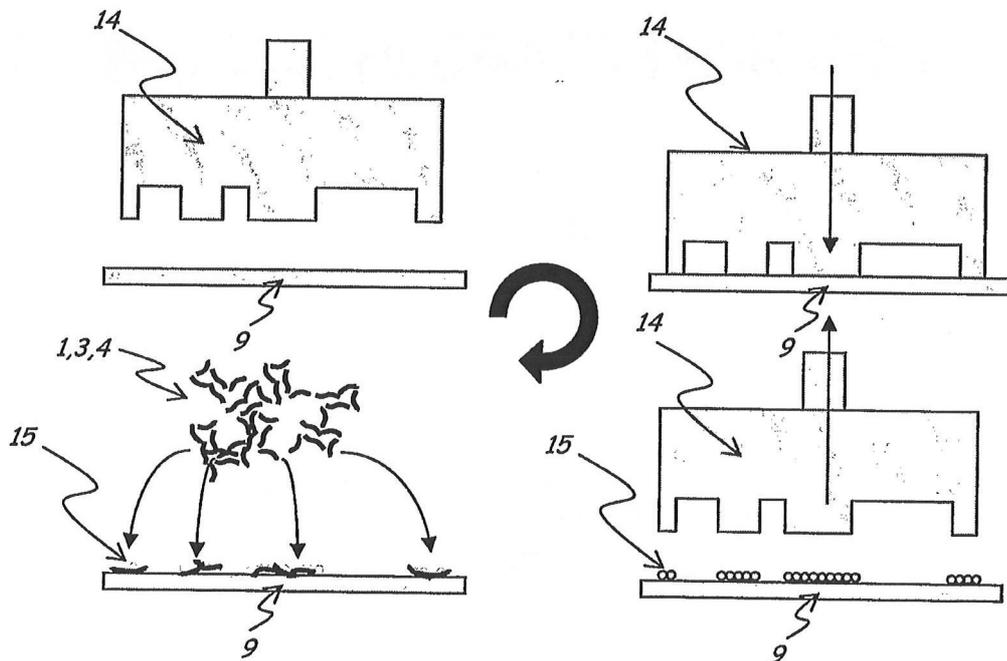


Figura 5

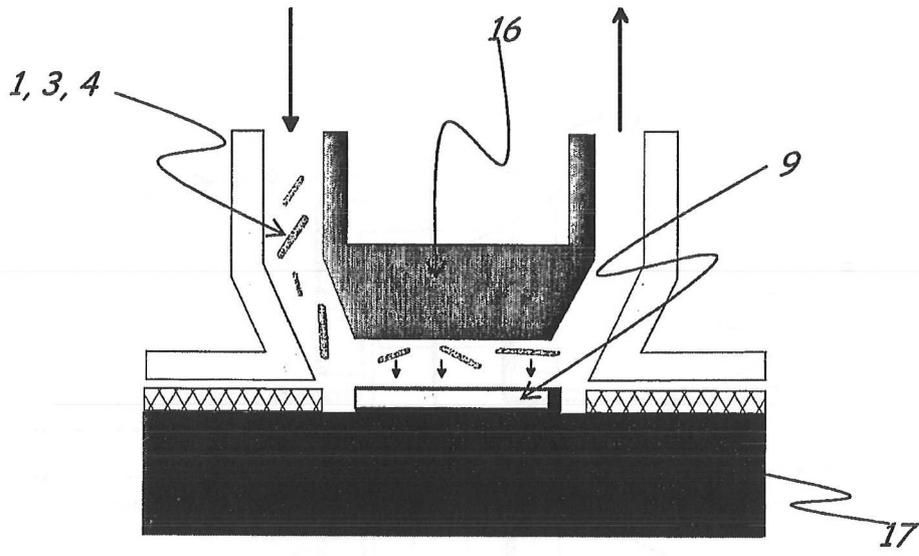


Figura 6

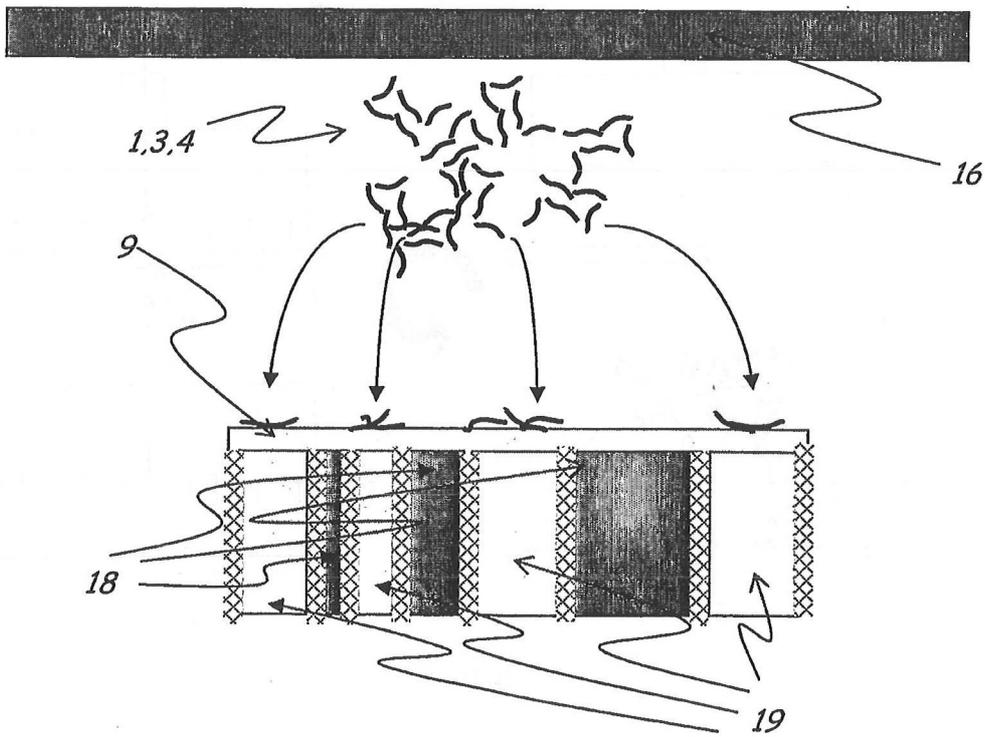


Figura 7a

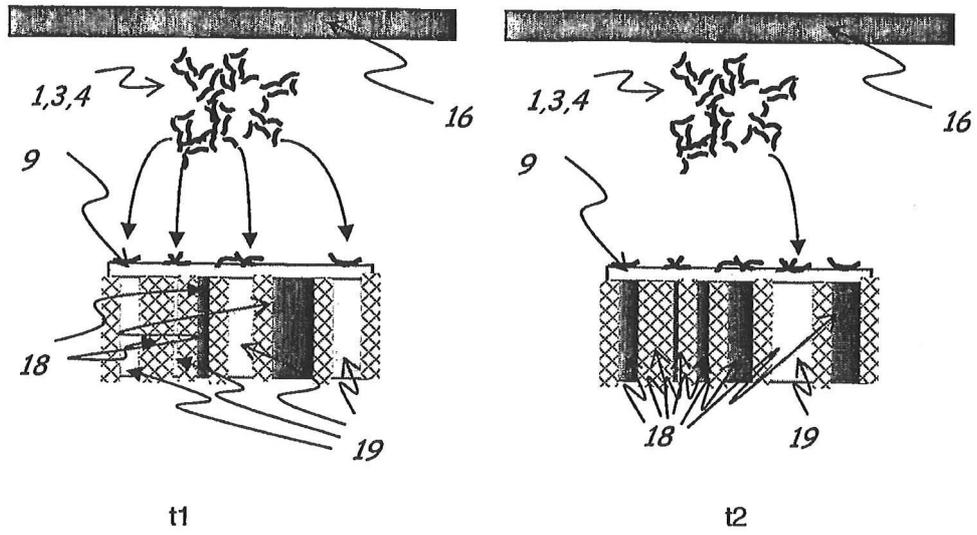


Figura 7b

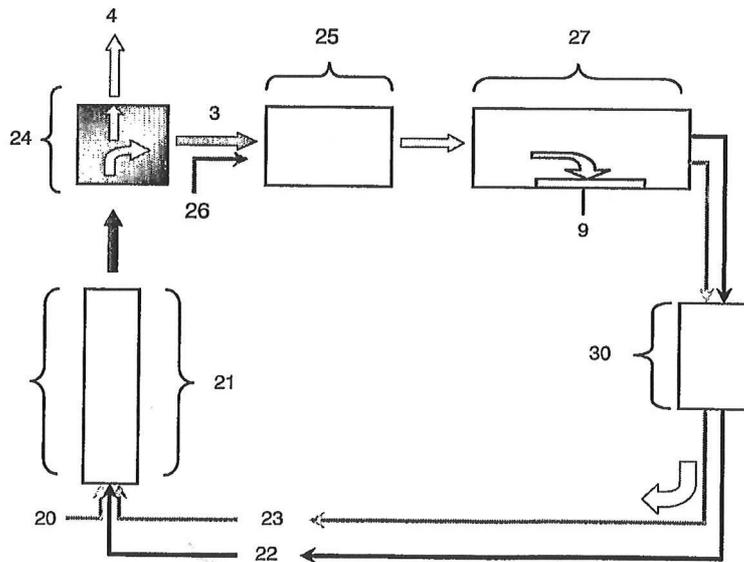


Figura 8

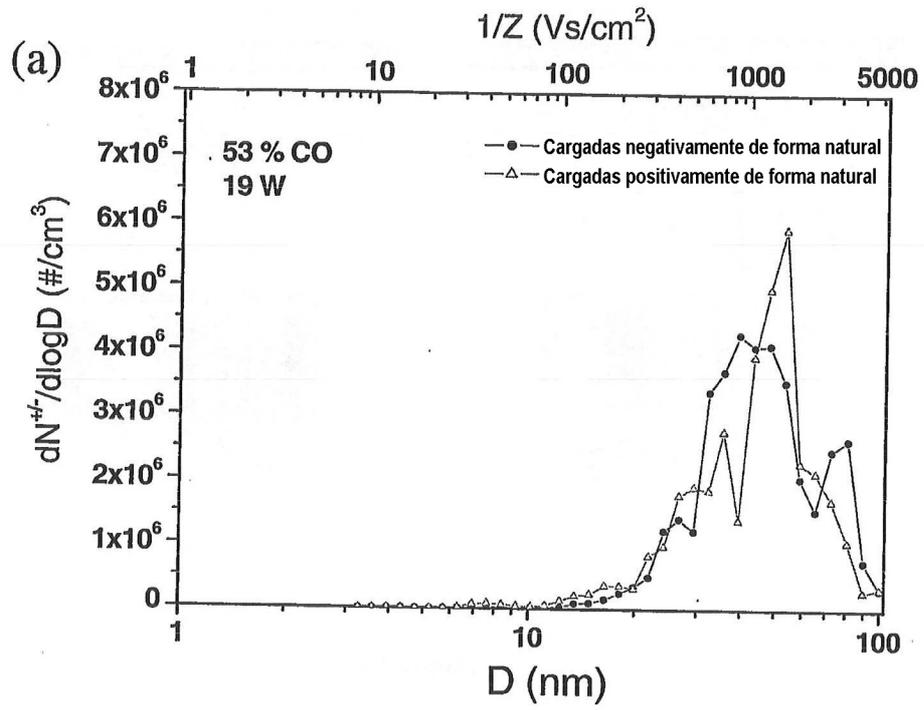


Figura 9a

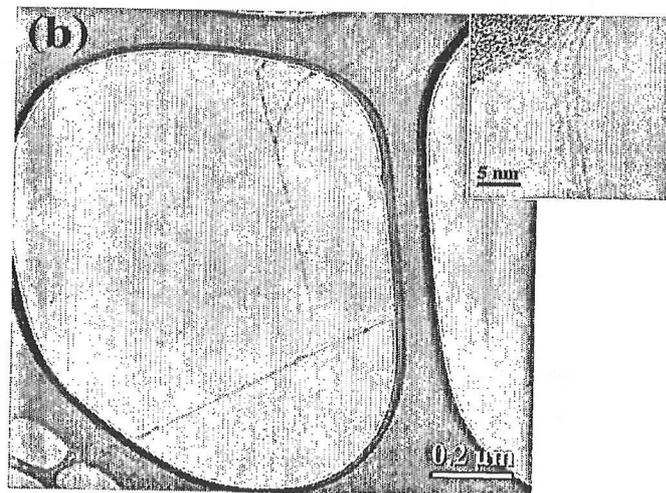


Figura 9b

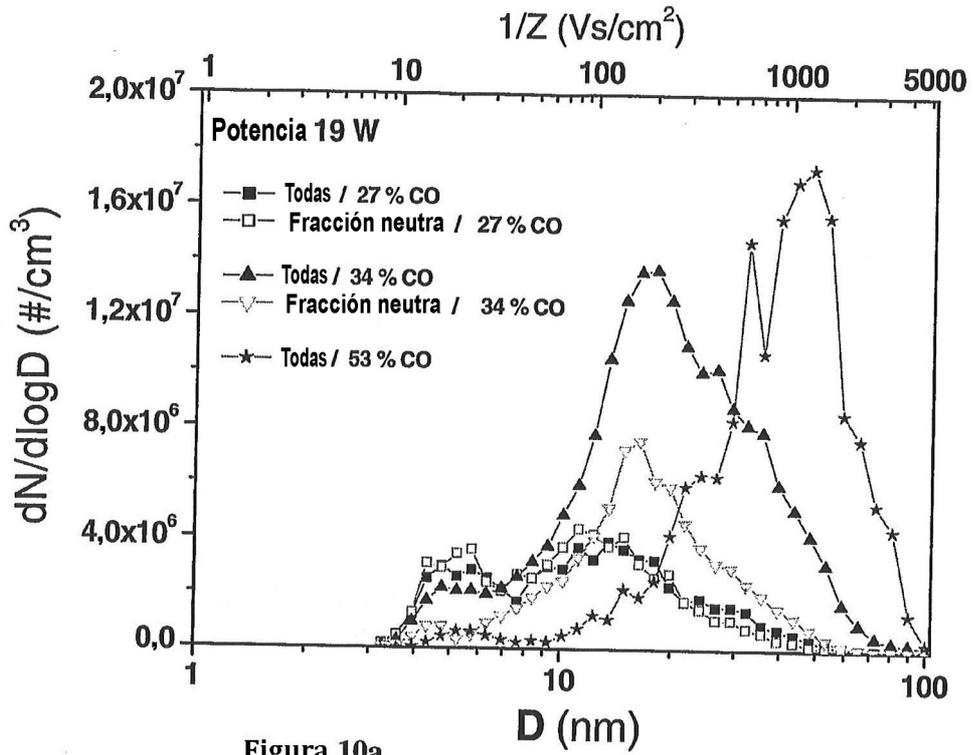


Figura 10a

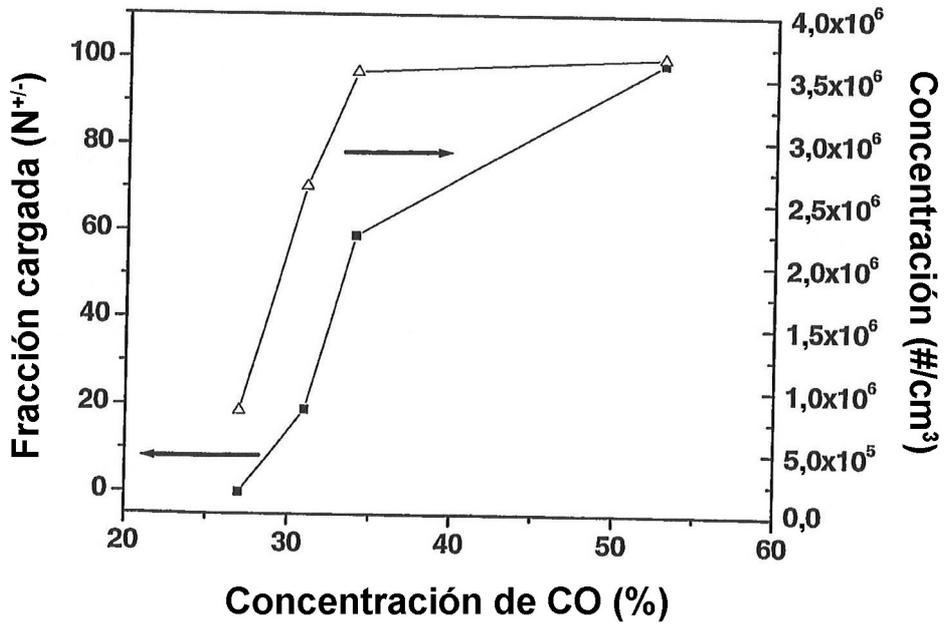


Figura 10b

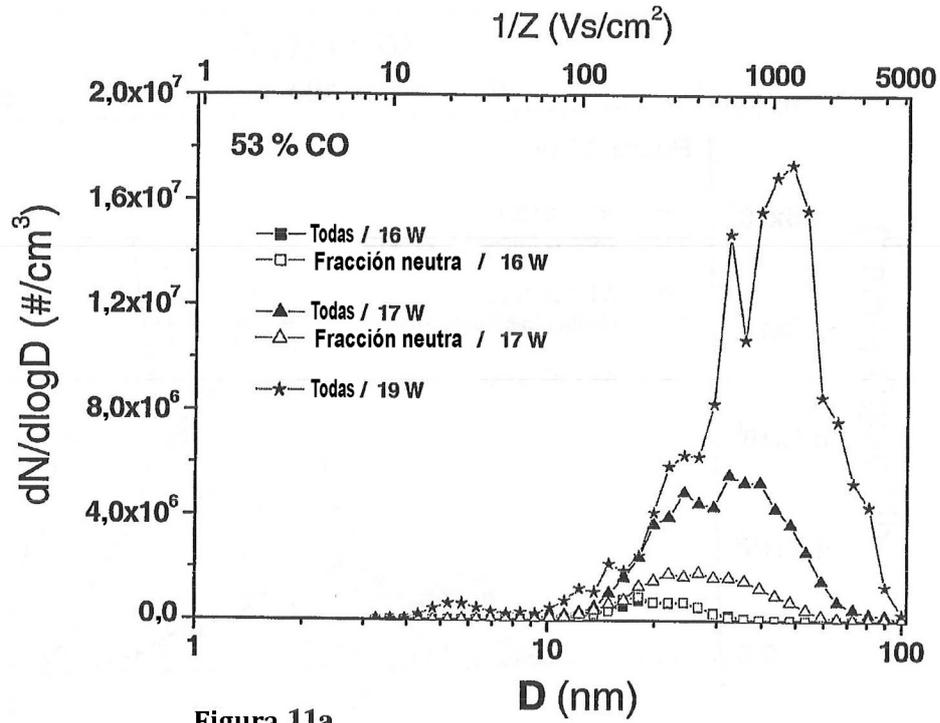


Figura 11a

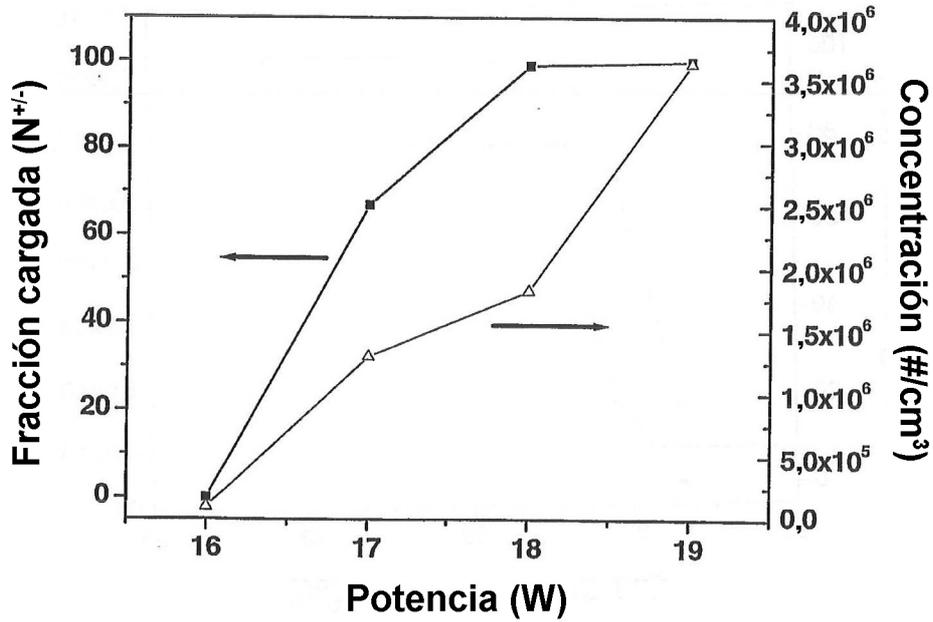


Figura 11b

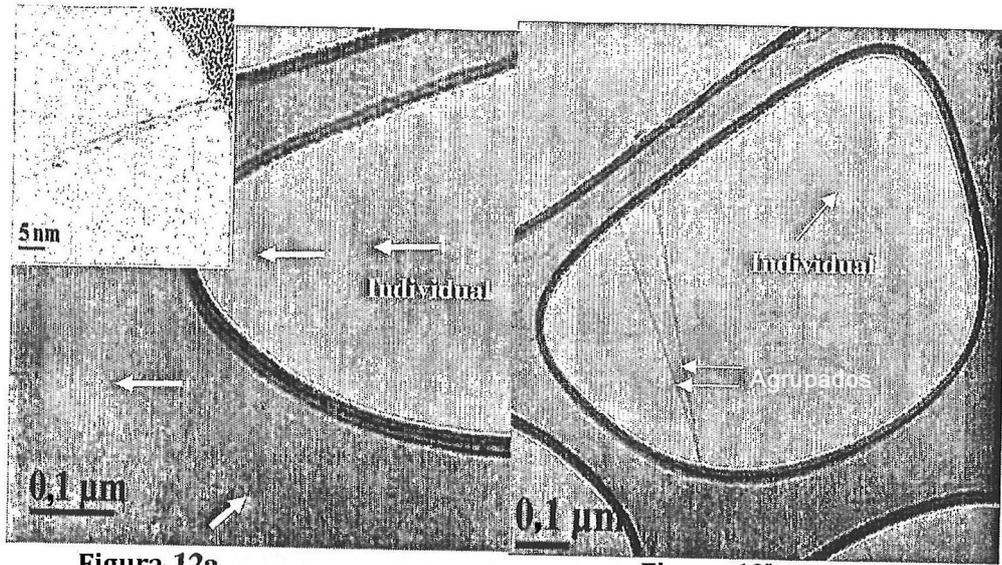


Figura 12a

Figura 12b

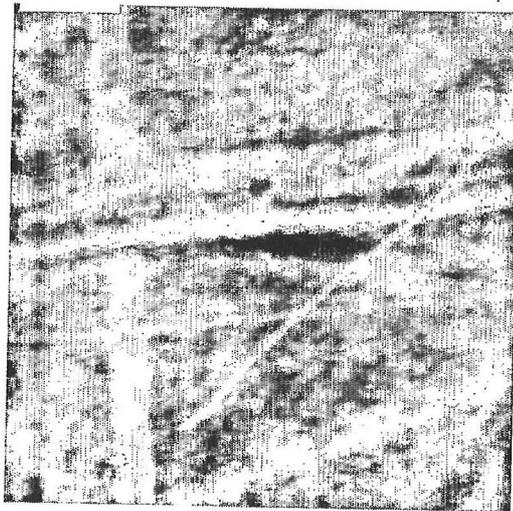


Figura 13a

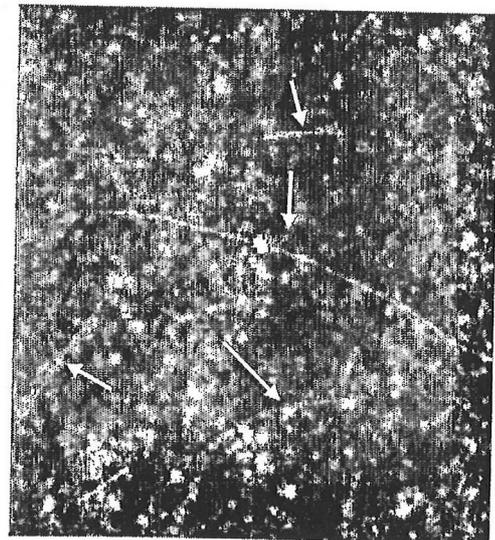


Figura 13b

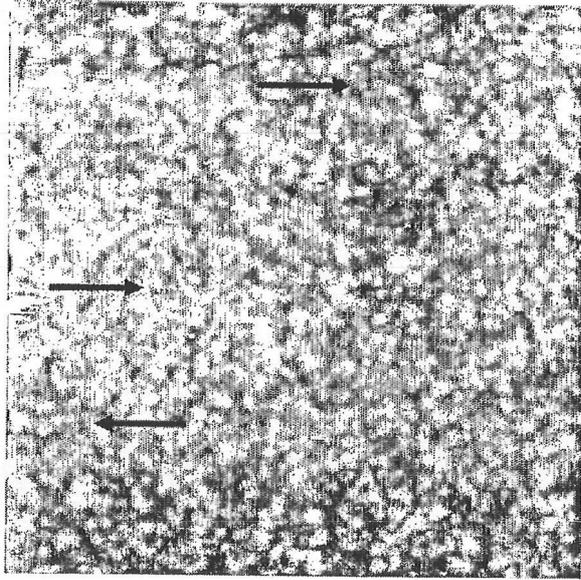


Figura 14

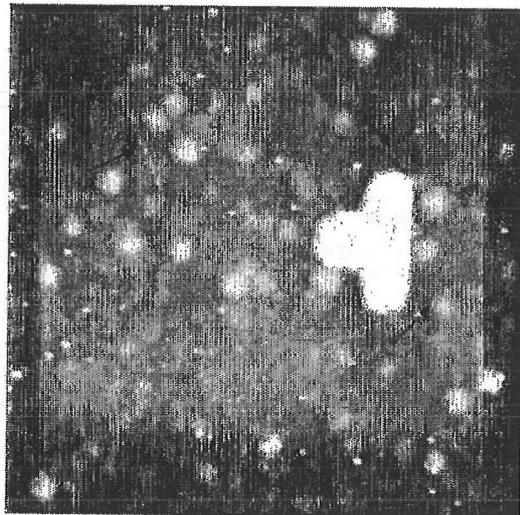


Figura 15