

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 778**

51 Int. Cl.:

C01B 32/05	(2007.01)	B01J 35/02	(2006.01)
B01J 21/02	(2006.01)	C09K 5/14	(2006.01)
B01J 23/42	(2006.01)		
B01J 23/44	(2006.01)		
B01J 23/46	(2006.01)		
B01J 23/72	(2006.01)		
B01J 23/745	(2006.01)		
B01J 23/75	(2006.01)		
B01J 23/755	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2013 PCT/US2013/049900**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14011755**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2013 E 13744869 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 2872442**

54 Título: **Matrices alineadas verticalmente de nanotubos de carbono formados sobre sustratos multicapa**

30 Prioridad:
11.07.2012 US 201213546827

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.09.2017

73 Titular/es:
**CARBICE CORPORATION (100.0%)
311 Ferst Dr. NW, Suite L1328
Atlanta, GA 30332, US**

72 Inventor/es:
COLA, BARATUNDE, A.

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 632 778 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

Matrices alineadas verticalmente de nanotubos de carbono formados sobre sustratos multicapa

5 **Referencia cruzada a solicitud relacionada**

Esta solicitud reivindica prioridad a la U.S.S.N. 13/546,827 titulada "*Vertically Aligned Arrays of Carbon Nanotubes Formed on Multilayer Substrates*" presentada el 11 de julio de 2012.

10 **Campo de la invención**

La invención está generalmente en el campo de sustratos para el desarrollo de matrices de nanotubos de carbono (CNT), matrices de CNT alineados, así como métodos de elaboración y uso de las mismas.

15 **Antecedentes de la invención**

Los nanotubos de carbono (CNT) poseen una diversidad de propiedades útiles, incluyendo alta conductividad térmica, resistencia a la tracción y módulo de elasticidad. Los nanotubos de carbono se han investigado para aplicaciones en nanotecnología, electrónica, óptica y otros campos de la ciencia y tecnología de materiales.

20 Los CNT presentan alta conductividad térmica, con nanotubos de carbono multipared (MWCT) que presentan conductividades térmicas de hasta aproximadamente 3.000 W/mK a temperatura ambiente, y nanotubos de carbono monopared (SWNT) que presentan conductividades térmicas de hasta aproximadamente 5.000 hasta 25 aproximadamente 8.000 W/mK a temperatura ambiente. Como resultado, los CNT, especialmente matrices alineadas verticalmente de CNT, han atraído un interés significativo para su uso en materiales de interfaz térmica (TIM). Con el fin de funcionar eficazmente y mantener el rendimiento a lo largo del tiempo, los CNT deben estar bien anclados a una estructura de soporte, uniformemente alineados, preferentemente perpendiculares a la superficie de soporte, y estar presentes a alta densidad sobre la estructura de soporte.

30 Sin embargo, a pesar del enorme potencial de tales materiales, se ha comprobado que es difícil formar matrices de CNT densas y bien alineadas sobre superficies metálicas, y conseguir una buena adhesión entre el metal y los CNT. Normalmente, se desarrollan matrices de nanotubos de carbono alineados a partir de superficies que contienen una película fina (<1 nm de espesor) de catalizador, tal como hierro, soportado sobre una película de óxido metálico, tal como alúmina, con un espesor de entre 10 y 200 nm. En condiciones de desarrollo, el catalizador forma islas o 35 partículas pequeñas (<10 nm) sobre la superficie de la película de óxido a partir de la que se desarrollan los nanotubos. Las partículas de catalizador se acumulan en la superficie, limitando el desarrollo de nanotubos a una dirección perpendicular a la superficie.

40 Desafortunadamente, las matrices de CNT desarrolladas a partir de estas superficies muestran densidad y rendimiento limitados. Este es el resultado de la migración de las partículas de catalizador en la película de óxido durante el transcurso de desarrollo de nanotubos. Véanse, por ejemplo, Amama, P.B. et al. ACS Nano, 4:895-904 (2010) y Kim, S.M. et al. J. Phys. Chem. Lett. 1:918-922 (2010). Además, las matrices de CNT formadas de este modo se adhieren deficientemente a las superficies de metal subyacentes, porque la capa de óxido, incorporada para promover el desarrollo denso y alineado de CNT, no se adhiere bien a la superficie de metal subyacente.

45 El documento US 2004/184981, según se ha comunicado, proporciona un método para la formación de una matriz de nanotubo de carbono usando un sustrato de metal que incluye las siguientes etapas:

50 proporcionar un sustrato de metal, oxidar el sustrato de metal hasta formar una capa oxidada sobre el mismo, depositar una capa de catalizador sobre la capa oxidada, introducir un gas de fuerte de carbono, y así formar una matriz de nanotubo de carbono que se extiende desde el sustrato de metal.

El documento EP 2251302, según se ha comunicado, proporciona un método de fabricación de matrices de dispositivo de CNT. Se ha comunicado que en el método de fabricación de matrices de dispositivo de CNT, los 55 patrones de catalizador pueden formarse usando un proceso de fotolitografía. Los CNT pueden desarrollarse a partir de los patrones de catalizador, y los electrodos pueden formarse sobre los CNT desarrollados.

60 El documento US 2004/105807, según se ha comunicado, proporciona un método para la fabricación de nanotubos de carbono. Se ha comunicado que el método incluye las siguientes etapas: (a) proporcionar un sustrato, (b) depositar un material de catalizador sobre el sustrato, (c) exponer el material de catalizador a un gas que contiene carbono durante un período predeterminado de tiempo en una temperatura predeterminada de tal manera que una matriz de nanotubo de carbono que tiene una longitud predeterminada se desarrolla a partir del sustrato en una dirección sustancialmente perpendicular al sustrato, (d) retirar los nanotubos de carbono del sustrato, y (e) dispersar los nanotubos de carbono a través de ultrasonificación en un dispersante, siendo el dispersante etanol o 1-2 65 dicloroetano.

El documento WO 2013/007645, según se ha comunicado, se refiere a un sistema de capas, que comprende una capa de nanotubos de carbono orientados paralelamente entre sí y una capa superficial que tiene propiedades metálicas conectadas directamente a la misma, capa superficial a partir de la cual los nanotubos de carbono se han desarrollado en desarrollo de las puntas. Con el fin de proporcionar matrices de CNT mejoradas para su uso como materiales de interfaz térmica (TIM), las matrices de CNT con densidad de nanotubo más alta y adhesión de nanotubo mejorada son necesarias.

Por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar superficies para el desarrollo de matrices de alta densidad de nanotubos de carbono, y métodos de uso de las mismas.

Un objetivo adicional de la invención es proporcionar matrices de CNT alineados verticalmente que se adhieran bien a una superficie, tal como una superficie metálica.

También es un objetivo de la invención proporcionar matrices de matrices alineadas verticalmente de CNT para su uso como materiales de interfaz térmica (TIM).

Sumario de la invención

El primer aspecto de la presente invención proporciona un sustrato multicapa para el desarrollo y/o soporte de una pluralidad de CNT que comprende un soporte inerte; una capa de adhesión presente sobre una o más superficies del soporte inerte; una capa de interfaz presente sobre la capa de adhesión; y una capa catalítica; en el que la capa de interfaz está situada entre la capa de adhesión y la capa catalítica; y en el que la capa de adhesión y la capa catalítica tienen la misma composición química. Los sustratos multicapa promueven el desarrollo de matrices de CNT alineadas verticalmente densas y proporcionan excelente adhesión entre los CNT y las superficies de metal.

Los sustratos multicapa contienen tres o más capas depositadas sobre un soporte inerte, tal como una superficie de metal. Generalmente, el sustrato multicapa contiene una o más capas de adhesión, una o más capas de interfaz, y una o más capas catalíticas, depositadas sobre la superficie de un soporte inerte. Generalmente, el soporte está formado al menos en parte de un metal, tal como aluminio, platino, oro, níquel, hierro, estaño, plomo, plata, titanio, indio, cobre, o combinaciones de los mismos. En determinados casos, el soporte es una lámina metálica, tal como una lámina de aluminio o de cobre. El soporte también puede ser una superficie de un dispositivo, tal como un disipador térmico o difusor térmico convencionales usados en aplicaciones de intercambio térmico.

La capa de adhesión está formada de un material que mejora la adhesión de la capa de interfaz al soporte. En determinadas realizaciones, la capa de adhesión es una película fina de hierro. Generalmente, la capa de adhesión debe ser lo suficientemente espesa para mantener una película continua a las temperaturas elevadas usadas para formar CNT. La capa de adhesión también proporciona generalmente resistencia a la formación de óxido y carburo durante la síntesis de CNT a temperaturas elevadas.

La capa de interfaz está formada preferentemente de un metal que se oxida en condiciones de síntesis de nanotubos o durante la exposición al aire o después de la síntesis de nanotubos para formar un óxido de metal adecuado. Los ejemplos de materiales adecuados incluyen, pero sin limitación, aluminio. Como alternativa, la capa de interfaz puede estar formada de un óxido de metal, tal como óxido de aluminio u óxido de silicio. Generalmente, la capa de interfaz es lo suficientemente fina para permitir que la capa catalítica y la capa de adhesión se difundan a través de ella. En algunas realizaciones en las que la capa catalítica y la capa de adhesión tienen la misma composición, esto reduce la migración del catalizador a la capa de interfaz, mejorando la vida útil del catalizador durante el desarrollo de nanotubos.

La capa catalítica es normalmente una capa fina formada de un metal de transición que puede catalizar la formación de nanotubos de carbono a través de deposición de vapor química. Los ejemplos de materiales adecuados que pueden usarse para formar la capa catalítica incluyen, pero sin limitación, hierro, níquel, cobalto, rodio, paladio, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la capa catalítica está formada de hierro. La capa catalítica es de espesor adecuado para formar nanopartículas o agregados catalíticos en las condiciones de hibridación usadas durante la formación de nanotubos.

Un segundo aspecto de la presente invención es proporcionar una matriz de nanotubos de carbono formados en el primer aspecto de la presente invención, en el que la capa de interfaz está formada de una pluralidad de nanopartículas o agregados de óxido de metal; la capa catalítica está formada de una pluralidad de nanopartículas o agregados catalíticos depositados sobre las nanopartículas o agregados de óxido de metal; y una pluralidad de nanotubos de carbono alineados verticalmente se une a las nanopartículas o agregados catalíticos.

También se proporcionan matrices de CNT que contienen una pluralidad de CNT alineados verticalmente sobre un material. Los CNT están bien anclados al material, y están presentes en una densidad alta.

En algunas realizaciones, la matriz de CNT se forma mediante hibridación vertical de una pluralidad de CNT sobre el sustrato multicapa. Esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante transferencia de una matriz de CNT a los

extremos distales de CNT desarrollados sobre el sustrato multicapa. En algunas realizaciones, las matrices de CNT altas se transfieren a los extremos distales de CNT muy cortos sobre el sustrato multicapa. Esta técnica mejora la resistencia a la unión mediante el aumento del área superficial para la unión.

5 En otras realizaciones, el sustrato multicapa sirve como superficie catalítica para el desarrollo de una matriz de CNT. En estos casos, el proceso de desarrollo de CNT usando deposición de vapor química altera la morfología del sustrato multicapa. Específicamente, tras el calentamiento, la capa de interfaz se convierte en un óxido de metal, y forma una capa o capa parcial de nanopartículas o agregados de óxido de metal depositados sobre la capa de adhesión. La capa catalítica forma similarmente una serie de nanopartículas o agregados depositados sobre las nanopartículas o agregados de óxido de metal. Durante el desarrollo de CNT, los CNT se forman de las nanopartículas o agregados catalíticos. Las matrices de CNT resultantes contienen CNT anclados a un soporte inerte a través de una capa de adhesión, nanopartículas o agregados de óxido de metal, y/o nanopartículas o agregados catalíticos.

10 15 Las nanopartículas o agregados de óxido de metal contienen normalmente un óxido de metal formado del metal o metales usados para formar la capa de interfaz. Por ejemplo, en las realizaciones en las que la capa de interfaz está formada de aluminio, las nanopartículas o agregados de óxido de metal están formados de óxido de aluminio. Las nanopartículas o agregados pueden estar compuestos del metal usado para formar la capa catalítica.

20 Generalmente, los nanotubos están presentes a una densidad suficiente de tal manera que los nanotubos se autoportan y adoptan una orientación sustancialmente perpendicular a la superficie del sustrato multicapa. Preferentemente, los nanotubos están espaciados a distancias óptimas entre sí y son de altura uniforme para minimizar las pérdidas de transferencia térmica, maximizando de este modo su difusividad térmica colectiva.

25 Los CNT muestran una fuerte adhesión al sustrato multicapa. En determinadas realizaciones, la matriz de CNT se mantiene sustancialmente intacta después de sumergirse en un disolvente, tal como etanol, y sonicarse durante un período de al menos cinco minutos.

30 En una realización, el sustrato multicapa es de tres capas. En algunas realizaciones, el sustrato de tres capas está formado de una capa de adhesión (por ejemplo, hierro) de aproximadamente 30 nm en espesor, una capa de interfaz (por ejemplo, aluminio o alúmina) de aproximadamente 10 nm en espesor, y una capa catalítica (por ejemplo, hierro) de aproximadamente 3 nm en espesor depositadas sobre una superficie metálica. En esta realización, la capa de adhesión de hierro se adhiere tanto a la superficie de metal como a la capa de interfaz de Al (nanopartículas o agregados de alúmina después del desarrollo) o Al_2O_3 . La capa catalítica de hierro forma nanopartículas o agregados de hierro a partir de los que se desarrollan los CNT. Estas nanopartículas o agregados de hierro también se unen a la alúmina más adelante.

35 40 En otra realización, el sustrato multicapa es de cinco capas. En algunas realizaciones, el sustrato de cinco capas está formado de una primera capa de adhesión (por ejemplo, hierro) de aproximadamente 10 nm en espesor, una primera capa de interfaz (por ejemplo, aluminio o alúmina) de aproximadamente 100 nm en espesor, una segunda capa de adhesión (por ejemplo, hierro) de aproximadamente 30 nm en espesor, y una segunda capa de interfaz (por ejemplo, aluminio o alúmina) de aproximadamente 10 nm en espesor, y una capa catalítica (por ejemplo, hierro) de aproximadamente 3 nm en espesor depositadas sobre una superficie metálica.

45 Como resultado, existen interfaces bien unidas en ambos lados de los materiales de interfaz de óxido. De las interfaces de metal/óxido de metal, se sabe que la interfaz de hierro-alúmina es una de las más fuertes en términos de unión e interacción química. Además, los metales (*por ejemplo*, la capa de adhesión de hierro y la superficie de metal) tienden a unirse bien entre sí debido al fuerte acoplamiento electrónico. Como consecuencia, los CNT están fuertemente anclados a la superficie de metal.

50 Además, la difusión subsuperficial de hierro de la capa catalítica durante el desarrollo de nanotubos se reduce porque el mismo metal está en ambos lados del soporte de óxido, que equilibra los gradientes de concentración que normalmente conducen la difusión. Por lo tanto, el catalizador no se agota durante el desarrollo, mejorando la velocidad de desarrollo, y el rendimiento de los nanotubos en la matriz.

55 Las matrices de CNT descritas en el presente documento pueden usarse como materiales de interfaz térmica. Las matrices de CNT pueden formarse y/o depositarse, tal como se requiera para una aplicación particular.

60 Por ejemplo, en una realización, el soporte inerte para la matriz de CNT es una pieza de lámina de metal, tal como lámina de aluminio. En estos casos, los CNT se anclan a una superficie de la lámina de metal a través de una capa de adhesión, nanopartículas o agregados de óxido de metal, y nanopartículas o agregados catalíticos. En algunos casos, solo una superficie (*es decir*, un lado) de la lámina de metal contiene una matriz de CNT alineados anclados a la superficie. En otros casos, ambas superficies (*es decir*, lados) de la lámina de metal contienen una matriz de CNT alineados anclados a la superficie. Si se desea, pueden aplicarse uno o más polímeros a la matriz de CNT. La matriz de CNT también puede decorarse con uno o más tipos de nanopartículas de metal. Los polímeros y las nanopartículas de metal pueden aplicarse juntos a la matriz de CNT. También puede usarse la inmersión de las

matrices en líquido y después la evaporación del líquido de tal manera que las fuerzas capilares durante el secado cambian la morfología local y/o global de los CNT para modificar las matrices de CNT. En otras realizaciones, se puede añadir un material fluido o de cambio de fase a las matrices de CNT para rellenar el espacio entre los CNT. Estos materiales pueden colocarse o fijarse entre una fuente térmica y un disipador térmico o difusor térmico, tal como entre un conjunto de circuito integrado y un intercambiador térmico con aletas, para mejorar la transferencia de calor desde la fuente térmica hasta el disipador térmico o difusor térmico.

En otras realizaciones, el soporte inerte para la matriz de CNT es una superficie de un disipador térmico o difusor térmico de metal convencional. En estos casos, los CNT se anclan a una superficie del disipador térmico o difusor térmico a través de una capa de adhesión, nanopartículas o agregados de óxido de metal, y nanopartículas o agregados catalíticos. Después, este disipador térmico o difusor térmico funcionalizado puede acoplarse o adherirse a una fuente térmica, tal como un conjunto de circuito integrado.

Las matrices de CNT descritas en el presente documento pueden usarse como materiales de interfaz térmica en ordenadores personales, ordenadores de servidor, módulos de memoria, chips gráficos, dispositivos de radar y de radio frecuencia (RF), sistema de ensayo de quemado de dispositivos, unidades de disco, pantallas, incluyendo pantallas (LED) de diodos emisores de luz, sistemas de iluminación, unidades de control automotriz, electrónica de potencia, baterías, equipo de comunicaciones, tales como teléfonos móviles, generadores termoeléctricos, y equipo de imagen, incluyendo las IRM.

Un tercer aspecto de la presente invención proporciona un método de mejorar la transferencia de calor desde una fuente térmica hasta un disipador térmico, que comprende la colocación y la fijación de la matriz de nanotubos de carbono según el segundo aspecto de la invención entre la fuente térmica y el disipador térmico.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un método de formación de una matriz de nanotubos de carbono alineados verticalmente que comprende (a) hibridar un sustrato multicapa que comprende un soporte inerte, una capa de adhesión presente sobre una o más superficies del soporte inerte, una capa de interfaz presente sobre la capa de adhesión, y una capa catalítica, en el que la capa de interfaz está presente entre la capa de adhesión y la capa catalítica, y en el que la capa de adhesión y la capa catalítica tienen la misma composición química; y (b) calentar el sustrato multicapa hasta una temperatura de desarrollo de entre 550 °C y 660 °C; y (c) introducir un gas de fuente de carbono.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una sección transversal de un sustrato multicapa para la formación y/o soporte de matrices de nanotubos de carbono. La Figura 2 es una sección transversal de una matriz de nanotubos de carbono formados mediante deposición de vapor química sobre un sustrato multicapa. Para claridad, solo se ilustran un único nanotubo, nanopartícula o agregado catalítico y nanopartícula o agregado de óxido de metal.

La Figura 3 es un diagrama que muestra la impresión por transferencia de nanotubos de carbono largos sobre una matriz de nanotubos de carbono cortos.

La Figura 4 es un esquema que muestra el cambio en la morfología cuando se sumerge una matriz de CNT en un líquido. La imagen de SEM muestra la agregación de CNT en islas discretas debido a la acción capilar de la evaporación de disolvente. La Figura 5 es un esquema que muestra las matrices de CNT en materiales fluidos o de cambio de fase.

La Figura 6 es un diagrama que muestra los extremos distales de las matrices de CNT en ambos lados de la lámina de aluminio recubierta con P3HT. La muestra recubierta de polímero se adhiere a plata recubierta de oro y superficies de cuarzo.

La Figura 7 es una gráfica que muestra la tensión (V) medida como una función de corriente (Amperios) a 180 °C para CNT sobre cobre, CNT sobre aluminio, y Grafoil®.

Descripción detallada de la invención

I. Definiciones

La expresión «material de interfaz térmica» (TIM), tal como se usa en el presente documento, se refiere a un material o combinación de materiales que proporcionan alta conductividad térmica y cumplimiento mecánico entre una fuente térmica y un disipador o difusor térmico para conducir eficazmente el calor lejos de una fuente térmica.

La expresión «matriz de nanotubo de carbono» o «matriz de CNT», tal como se usa en el presente documento, se refiere a una pluralidad de nanotubos de carbono que están alineados verticalmente sobre una superficie de un material. Se dice que los nanotubos de carbono están «alineados verticalmente» cuando son sustancialmente perpendiculares a la superficie sobre la que se soportan o unen. Se dice que los nanotubos son sustancialmente perpendiculares cuando se orientan en promedio dentro de 30, 25, 20, 15, 10 o 5 grados de la superficie normal.

II. Sustratos multicapa

Los sustratos multicapa para la formación de matrices de nanotubos de carbono promueven el desarrollo de matrices de CNT alineadas verticalmente densas y proporcionan excelente adhesión entre los CNT y las superficies de metal. Los sustratos multicapa también promueven altas velocidades de desarrollo de CNT sobre superficies de metal. Los sustratos multicapa contienen tres o más películas finas metálicas depositadas sobre la superficie de un soporte inerte, preferentemente mecánico.

Un sustrato multicapa (**100**) a modo de ejemplo se muestra en la Figura 1. El sustrato multicapa contiene tres capas (una capa de adhesión, **104**; una capa de interfaz, **106**; y una capa catalítica, **108**) depositadas sobre la superficie de un soporte inerte (**102**).

A. Soportes

Una diversidad de materiales puede servir como soporte para sustratos multicapa. Generalmente, el soporte es inerte, lo que significa que el soporte no participa químicamente en la formación de nanotubos sobre el sustrato multicapa.

Generalmente, el soporte está formado al menos en parte de un metal, tal como aluminio, cobalto, cromo, cinc, tantalio, platino, oro, níquel, hierro, estaño, plomo, plata, titanio, indio, cobre, o combinaciones de los mismos y/o uno o más óxidos de metal, tales como óxidos de los metales desglosados anteriormente. Otros materiales incluyen cerámica y silicio o compuestos de silicio, tales como dióxido de silicio.

En algunos casos, el soporte es una hoja fácilmente deformable y/o flexible de material sólido. En determinadas realizaciones, el soporte es una lámina metálica, tal como lámina de aluminio o lámina de cobre.

El soporte también puede ser una superficie de un dispositivo, tal como un disipador térmico o difusor térmico convencionales usados en aplicaciones de intercambio térmico. Tales disipadores térmicos pueden estar formados de una diversidad de materiales que incluyen cobre, aluminio, pseudoaleación de cobre-tungsteno, AlSiC (carburo de silicio en una matriz de aluminio), Dymalloy (diamante en una matriz de aleación de cobre-plata), y E-Material (óxido de berilio en una matriz de berilio).

En algunas realizaciones, la superficie del soporte puede someterse a tratamiento para aumentar la adhesión con la capa de adhesión. Tal tratamiento puede incluir el uso de limpieza de superficie basada en productos químicos o asistida por plasma. Otro tratamiento puede incluir la deposición de un recubrimiento de metal u óxido de metal o partículas en el soporte.

Los sustratos multicapa pueden formarse sobre una o más superficies de un soporte adecuado. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el soporte es una lámina metálica. En estos casos, los sustratos multicapa pueden formarse en uno o ambos lados de la lámina metálica, tal como se requiera para una aplicación particular.

El soporte, y condiciones en las que se forman los CNT, deben seleccionarse de tal manera que el soporte resista la reacción con el catalizador, gases de proceso, y/o gases residuales a través de reacciones, tales como oxidación, silicidación, aleación, y/o formación de carburos. Por ejemplo, C, O, H, y N son los elementos que componen la mayor parte del proceso de CVD de CNT y los gases de contaminación. En determinadas condiciones, el soporte puede reaccionar para formar óxidos, carburos, y otros subproductos que reducen significativamente el desarrollo de CNT que, a su vez, conduce a una pérdida de conducción eléctrica en el soporte. Las condiciones de reacción, tales como la temperatura, pueden seleccionarse con el fin de minimizar las reacciones adversas del soporte.

50 B. Capas de adhesión

Las capas de adhesión están formadas de un material que mejora la adhesión de la capa de interfaz al soporte.

En realizaciones preferidas, la capa de adhesión es de la misma composición química que la capa catalítica. En estos casos, se puede diseñar la capa de adhesión, en combinación con la capa de interfaz, para reducir la migración de la capa catalítica a la capa de interfaz durante la síntesis de nanopartículas.

En algunas realizaciones, la capa de adhesión es hierro o una aleación de hierro. En otras realizaciones, la capa de adhesión es níquel o una aleación de níquel. La capa de adhesión también puede ser cualquier metal de transición, o aleación de ese metal, que también puede servir como catalizador de CNT.

En las realizaciones en las que se emplea el sustrato multicapa como un sustrato para el desarrollo de nanotubos de carbono, la capa de adhesión debe ser lo suficientemente espesa para mantenerse como una película continua a la temperatura elevada utilizada para formar CNT. En determinados casos, la capa de adhesión puede tener un espesor de entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 150 nm, más preferentemente entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 100 nm, más preferentemente entre aproximadamente 10 nm y

aproximadamente 75 nm, lo más preferentemente entre aproximadamente 15 nm y aproximadamente 50 nm. En determinadas realizaciones, la capa de adhesión tiene un espesor de aproximadamente 30 nm.

5 La capa de adhesión debe proporcionar buena resistencia a la formación de óxido y carburo durante la síntesis de CNT a temperaturas elevadas. En determinados casos, la energía de formación de óxido para la capa de adhesión puede ser mayor que -4,5 eV, más preferentemente mayor que -3,5 eV, lo más preferentemente mayor que -2,75 eV. En determinados casos, la energía de formación de carburo para la capa de adhesión puede ser mayor que -2,5 eV, más preferentemente mayor que -1,5 eV, lo más preferentemente mayor que -0,5 eV.

10 C. Capas de interfaz

En determinadas realizaciones, la capa de interfaz está formada de un metal que se oxida en condiciones de síntesis de nanotubos o durante la exposición al aire o después de la síntesis de nanotubos para formar un óxido de metal adecuado. Los ejemplos de materiales adecuados incluyen aluminio, titanio, oro, cobre, plata, y tantalio.

15 Como alternativa, la capa de interfaz puede estar formada de un óxido de metal, tal como óxido de aluminio, óxido de silicio, o dióxido de titanio.

20 En realizaciones preferidas, la capa de interfaz es lo suficientemente fina para permitir que la capa catalítica y la capa de adhesión se difundan a través de su espesor. En las realizaciones en las que la capa catalítica y la capa de adhesión tienen la misma composición, esto reduce la migración del catalizador a la capa de interfaz, mejorando la vida útil del catalizador durante el desarrollo de nanotubos.

25 En determinadas realizaciones, la capa de interfaz tiene un espesor de entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 50 nm, más preferentemente entre aproximadamente 7 nm y aproximadamente 30 nm, lo más preferentemente entre aproximadamente 7 nm y aproximadamente 15 nm. En determinadas realizaciones, la capa de interfaz tiene un espesor de aproximadamente 10 nm.

30 D. Capa catalítica

La capa catalítica es normalmente una capa fina formada de un metal de transición que puede catalizar la formación de nanotubos de carbono a través de deposición de vapor química. Preferentemente, la capa catalítica está formada de un material que es resistente a la oxidación y/o formación de carburo en las condiciones de deposición de vapor química usadas para formar matrices de CNT.

35 Los ejemplos de materiales adecuados que pueden usarse para formar la capa catalítica incluyen, pero sin limitación, hierro, níquel, cobalto, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, y combinaciones de los mismos. En realizaciones particulares, la capa catalítica contiene solo materiales que catalizan la formación de CNT, tal como uno o más metales de transición, incluyendo aquellos desglosados anteriormente. En otras realizaciones, los materiales de capa catalítica que catalizan la formación de CNT no contienen uno o más materiales no catalíticos. En realizaciones preferidas, la capa catalítica está formada de hierro.

45 La capa catalítica es de un espesor adecuado para agregarse en pequeñas partículas catalíticas en condiciones de hibridación. La capa catalítica normalmente tiene un espesor de menos de aproximadamente 10 nm. En realizaciones preferidas, la capa catalítica tiene un espesor de entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 1 nm, más preferentemente entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 1 nm, más preferentemente entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 5 nm. En determinadas realizaciones, la capa catalítica tiene un espesor de aproximadamente 3 nm.

50 E. Métodos de elaboración

Los sustratos multicapa pueden formarse usando una diversidad de técnicas bien desarrolladas para la deposición de películas finas metálicas. Los ejemplos no limitantes de tales técnicas incluyen evaporación, deposición por pulverización, y deposición de vapor química. En algunas realizaciones, las multicapas se forman mediante deposición por pulverización y/o deposición de vapor química, que puede ser más fácil a mayor escala.

55 La evaporación puede usarse para depositar películas finas de una diversidad de metales. El material de fuente a depositar (*por ejemplo*, un metal) se evapora en vacío. El vacío permite que las partículas de vapor circulen directamente al objeto diana (soporte), en el que se condensan de nuevo en un estado sólido, formando una película fina sobre el objeto diana. Los métodos de formación de películas finas usando evaporación son bien conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, S. A. Campbell, Science and Engineering of Microelectronic Fabrication, 2ª edición, Oxford University Press, Nueva York (2001). La evaporación normalmente requiere un vacío alto; sin embargo, es aplicable a una diversidad de metales, y puede depositar metales a velocidades de hasta 50 nm/s. Si se desea, se pueden usar máscaras para modelar las películas finas metálicas sobre el objeto diana.

65 Las películas finas metálicas y de óxido de metal también pueden formarse mediante deposición de vapor química

(CVD). Los precursores de gas que contienen el material de fuente a depositar mediante CVD (*por ejemplo*, un metal u óxido metálico) se introducen en la cámara cerrada. La cámara puede estar a presión atmosférica o a diversos grados de vacío. Las paredes de la cámara pueden estar calientes o una etapa calentada puede usarse con paredes de cámara frías para aumentar la velocidad de deposición sobre el objeto diana (soporte). Los métodos de formación de películas finas usando CVD son bien conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, S. A. Campbell, *Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, 2ª edición, Oxford University Press, Nueva York (2001). La deposición CVD de metales, tales como hierro, aluminio y titanio, se ha demostrado, por lo que tiene la deposición CVD de óxidos tales como óxido de aluminio y óxido de silicio. Las velocidades de deposición CVD pueden ser tan bajas como 1 nm/ciclo.

En una realización, la evaporación por haz de electrones se usa para formar la estructura multicapa sobre el soporte. Cada capa se deposita a una presión menor que aproximadamente $1,33 \times 10^{-7}$ kPa (0,001 mTorr). La capa de adhesión se deposita a una velocidad de evaporación de 0,3 nm/s. Las capas de interfaz y catalítica se depositan a una velocidad de evaporación de 0,1 nm/s.

III. Matrices de CNT

Las matrices de CNT contienen una pluralidad de nanotubos de carbono que están alineados verticalmente sobre la superficie de un material. En algunas realizaciones, los CNT están alineados verticalmente sobre el sustrato multicapa descrito anteriormente.

En otras realizaciones, las matrices de CNT se desarrollan sobre los sustratos multicapa descritos anteriormente mediante deposición de vapor química. En estos casos, el proceso de desarrollo de CNT altera la morfología del sustrato multicapa. Específicamente, tras el calentamiento o la exposición al aire después del desarrollo, la capa de interfaz se convierte en un óxido de metal, y forma una capa de nanopartículas o agregados de óxido de metal depositados sobre la capa de adhesión. La capa catalítica forma similarmente una serie de nanopartículas o agregados depositados sobre las nanopartículas o agregados de óxido de metal. Durante el desarrollo de CNT, los CNT se forman de las nanopartículas o agregados catalíticos.

Las nanopartículas o agregados de óxido de metal normalmente contienen óxido de metal formado de un metal usado para formar la capa de interfaz. Por ejemplo, en las realizaciones en las que la capa de interfaz está formada de aluminio, las nanopartículas o agregados de óxido de metal están formados de óxido de aluminio. En las realizaciones en las que la capa de interfaz está formada de un óxido de metal, las nanopartículas o agregados de óxido de metal pueden estar compuestos del óxido de metal usado para formar la capa de interfaz principal. Las nanopartículas o agregados de óxido de metal pueden contener adicionalmente uno o más metales que se difunden en las nanopartículas o agregados de óxido de metal de la capa catalítica, la capa de adhesión, o combinaciones de las mismas. Las nanopartículas o agregados pueden estar compuestos del metal usado para formar la capa catalítica.

La estructura de una matriz de CNT desarrollada sobre los sustratos multicapa descritos anteriormente (200) se muestra en la Figura 2. Estas matrices de CNT contienen los CNT (210) anclados a un soporte inerte, preferentemente una superficie de metal, (202) a través de una capa de adhesión (204), nanopartículas o agregados de óxido de metal (206), y nanopartículas o agregados catalíticos (208).

Generalmente, los nanotubos están presentes a una densidad suficiente de tal manera que los nanotubos se autosoplan y adoptan una orientación sustancialmente perpendicular a la superficie del sustrato multicapa. En algunas realizaciones, los nanotubos se orientan, en promedio, dentro de 30, 25, 20, 15, 10, o 5 grados de la superficie normal de una línea trazada perpendicularmente a la superficie del soporte. Preferentemente, los nanotubos están espaciados a distancias óptimas entre sí y son de altura uniforme para minimizar las pérdidas de transferencia térmica, maximizando de este modo su difusividad térmica colectiva.

En algunas realizaciones, la densidad de nanotubo en la superficie de sustrato varía de aproximadamente 1×10^7 a 1×10^{11} nanotubos por mm^2 , más preferentemente de aproximadamente 1×10^8 a 1×10^{10} nanotubos por mm^2 , lo más preferentemente de aproximadamente 1×10^9 a 1×10^{10} nanotubos por mm^2 .

Los CNT muestran una fuerte adhesión al sustrato multicapa. En determinadas realizaciones, la matriz de CNT se mantiene sustancialmente intacta después de sumergirse en un disolvente, tal como etanol, y sonicarse durante un período de al menos cinco minutos. La expresión «sustancialmente intacto», tal como se usa en el presente documento, significa que más del 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 %, o 99,9 % de los CNT se mantuvo en la superficie después de la sonicación, y hubo menos del 1 % de cambio en la resistencia térmica de la interfaz de soporte multicapa de CNT después de la sonicación. En algunas realizaciones, la resistencia térmica de la interfaz de soporte de CNT varía de 1 a 0,1 $\text{mm}^2\text{K/W}$, más preferentemente de 0,5 a 0,1 $\text{mm}^2\text{K/W}$, lo más preferentemente de 0,25 a 0,1 $\text{mm}^2\text{K/W}$.

La adhesión de las matrices de CNT al sustrato también puede medirse usando un ensayo de cizallamiento por troquel estándar de la industria. En este ensayo, los extremos libres de los CNT se fijan a otro sustrato, que es empujado con una fuerza controlada paralela al sustrato hasta que los CNT se desgarran de su interfaz con el

soporte multicapa. En algunas realizaciones, la resistencia al cizallamiento por troquel de la interfaz de soporte multicapa de CNT varía de 0,2 a 3 MPa, más preferentemente de 0,5 a 3 MPa, lo más preferentemente de 1 a 3 MPa.

5 En determinadas realizaciones, se aplican uno o más polímeros a la matriz de CNT. Uno o más polímeros pueden adsorberse a los extremos distales de los CNT para unir los extremos distales de los CNT a una superficie, reducir la resistencia térmica entre la matriz de CNT y una superficie, o combinaciones de los mismos. Los polímeros pueden aplicarse a las matrices de CNT usando una diversidad de métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los polímeros pueden disolverse en un disolvente adecuado, y pulverizarse o recubrirse por rotación sobre el extremo
10 distal de los CNT. En la Figura 3 se muestra una representación.

Los ejemplos de polímeros adecuados incluyen polímeros conjugados y aromáticos, tales como poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poliestireno, y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de polímeros adecuados que no son ni conjugados ni aromáticos incluyen alcohol polivinílico (PVA), poli(metil metacrilato) (PMMA), polidimetilsiloxano (PDMS), y mezclas
15 de los mismos.

En determinadas realizaciones, se aplican una o más nanopartículas de metal a la matriz de CNT. Una o más nanopartículas de metal pueden adsorberse a los extremos distales de los CNT para unir los extremos distales de los CNT a una superficie, reducir la resistencia térmica entre la matriz de CNT y una superficie, o combinaciones de
20 los mismos. Las nanopartículas de metal pueden aplicarse a las matrices de CNT usando una diversidad de métodos conocidos en la técnica. Las nanopartículas de metal adecuadas incluyen, pero sin limitación, paladio, oro, plata, titanio, hierro, níquel, cobre, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, una solución de tiolato de metal tal como hexadecanotiolato de paladio puede pulverizarse o recubrirse por rotación sobre los extremos distales de los CNT, y las sustancias orgánicas pueden prehornearse para dejar nanopartículas de paladio. En otro ejemplo, puede
25 usarse la deposición por haz de electrones o por pulverización para recubrir nanopartículas de metal o conjuntos de partículas de «tipo película» conectadas sobre los extremos distales de los CNT.

En determinadas realizaciones, se aplican uno o más polímeros junto con una o más nanopartículas de metal a la matriz de CNT. Tanto las nanopartículas de metal como los polímeros pueden adsorberse a los extremos distales de los CNT para unir los extremos distales de los CNT a una superficie, reducir la resistencia térmica entre la matriz de
30 CNT y una superficie, o combinaciones de los mismos. Los polímeros y las nanopartículas de metal pueden aplicarse conjuntamente usando una diversidad de métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, una solución de tiolato de metal tal como hexadecanotiolato de paladio puede pulverizarse o recubrirse por rotación sobre los extremos distales de los CNT, y las sustancias orgánicas pueden prehornearse para dejar nanopartículas de paladio. Después, los polímeros pueden disolverse en un disolvente adecuado, y pulverizarse o recubrirse por rotación sobre
35 los extremos distales de los CNT que se recubrieron en la etapa anterior con nanopartículas de metal.

En determinadas realizaciones, se aplican materiales fluidos o de cambio de fase a la matriz de CNT. Los materiales fluidos o de cambio de fase pueden añadirse a la matriz de CNT para desplazar el aire entre los CNT y mejorar el
40 contacto entre los extremos distales de los CNT y una superficie y, como resultado, reducir la resistencia térmica de la matriz y el contacto entre la matriz y una superficie, o combinaciones de los mismos. Pueden aplicarse materiales fluidos o de cambio de fase a las matrices de CNT usando una diversidad de métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los materiales fluidos o de cambio de fase en su estado líquido pueden retraerse en forma de mecha en una matriz de CNT mediante la colocación de la matriz en contacto parcial o total con el líquido. En la Figura 4 se
45 muestra una representación.

Los ejemplos de materiales fluidos o de cambio de fase incluyen ceras de parafina, ceras de polietileno, ceras basadas en hidrocarburos en general, y mezclas de las mismas. Otros ejemplos de materiales fluidos o de cambio de fase que no son ni cera ni poliméricos incluyen metales líquidos, aceites, eutécticos orgánicos-inorgánicos e
50 inorgánicos-inorgánicos, y mezclas de los mismos.

En determinadas realizaciones, se añade un líquido a la matriz de CNT y después se evapora para alterar la morfología de la matriz. Las fuerzas capilares que resultan de la evaporación líquida pueden agrupar los CNT en patrones, que facilitan la adición de materiales fluidos o de cambio de fase a la matriz y/o extraen los CNT
55 adicionales en contacto con una superficie y, como resultado, reducen la resistencia térmica del contacto entre la matriz y una superficie, o combinaciones de los mismos. La alteración impulsada capilarmente de matrices de CNT puede llevarse a cabo usando una diversidad de métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el disolvente puede aplicarse a la matriz de CNT y la matriz puede colocarse en una interfaz en estado húmedo y dejarse secar, activando las fuerzas capilares que, en última instancia, impulsan los CNT en contacto con la superficie. En otro
60 ejemplo, la matriz de CNT sumergida con disolvente puede dejarse secar libremente del contacto de la superficie para formar patrones en la matriz. En la Figura 5 se muestra una representación.

Los ejemplos de líquidos adecuados que pueden evaporarse de las matrices de CNT para cambiar su morfología incluyen disolventes tales como tolueno, isopropanol, y cloroformo, y cualquier otro líquido que humedece las
65 matrices de CNT lo suficiente como para penetrar en toda su profundidad.

A. Nanotubos de carbono

Las matrices de CNT contienen nanotubos que son continuos desde la parte superior de la matriz (*es decir*, la superficie formada por el extremo distal de los nanotubos de carbono cuando está alineada verticalmente sobre el sustrato multicapa) hasta la parte inferior de la matriz (*es decir*, la superficie del sustrato multicapa). La matriz puede estar formada de nanotubos de carbono multipared (MWNT), que se refiere generalmente a nanotubos que tienen entre aproximadamente 4 y aproximadamente 10 paredes. La matriz también puede estar formada de nanotubos de unas pocas de paredes (FWNT), lo que se refiere generalmente a nanotubos que contienen aproximadamente 1-3 paredes. Los FWNT incluyen nanotubos de carbono de pared única (SWNT), nanotubos de carbono de pared doble (DWNT), y nanotubos de carbono de pared triple (TWNT). En determinadas realizaciones, los nanotubos son MWNT. En algunas realizaciones, el diámetro de los MWNT en las matrices varía de 10 a 40 nm, más preferentemente de 15 a 30 nm, lo más preferentemente de aproximadamente 20 nm. La longitud de los MWNT en las matrices puede variar de 1 a 5.000 micrómetros, preferentemente de 5 a 5.000 micrómetros, preferentemente de 5 a 2.500 micrómetros, más preferentemente de 5 a 2.000 micrómetros, más preferentemente de 5 a 1.000 micrómetros.

B. Métodos de formación de matrices de CNT

En realizaciones preferidas, los CNT se desarrollan sobre el sustrato multicapa usando deposición de vapor química.

Generalmente, la formación de CNT empieza por la hibridación del sustrato multicapa. Después se introduce un gas de fuente de carbono adecuado, y la temperatura se aumenta a la temperatura de desarrollo.

El sustrato multicapa se hibrida generalmente durante un período de tiempo corto, por ejemplo, durante aproximadamente diez minutos. Normalmente, el sustrato multicapa se hibrida en flujo de un gas inerte, tal como nitrógeno o argón. En determinadas realizaciones, la temperatura de hibridación es de entre aproximadamente 500 °C y aproximadamente 650 °C, más preferentemente entre aproximadamente 500 °C y aproximadamente 600 °C, lo más preferentemente entre aproximadamente 525 °C y aproximadamente 575 °C.

En realizaciones preferidas, los CNT se desarrollan sobre el sustrato multicapa a una temperatura de desarrollo que es menor que la temperatura de fusión de aluminio (aproximadamente 660 °C). En determinadas realizaciones, los CNT se desarrollan sobre el sustrato multicapa a una temperatura de desarrollo de entre aproximadamente 600 °C y aproximadamente 660 °C, más preferentemente entre aproximadamente 610 °C y aproximadamente 650 °C, lo más preferentemente entre aproximadamente 620 °C y aproximadamente 640 °C. En determinadas realizaciones, los CNT se desarrollan sobre el sustrato multicapa a una temperatura de desarrollo de aproximadamente 630 °C.

Puede usarse cualquier gas de fuente de carbono adecuado. En algunas realizaciones, el gas de fuente de carbono es acetileno. Otros gases de fuente de carbono adecuados incluyen eteno, etileno, metano, n-hexano, alcoholes, xilenos, gases de catalizador de metal (por ejemplo, hierro de carbonilo), y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el gas de fuente es un gas de catalizador de metal, que puede usarse con o sin la capa de catalizador.

En otras realizaciones, las matrices de CNT alineados verticalmente se fabrican sobre otra superficie, y se transfieren, usando los métodos conocidos en la técnica, a los extremos distales de los CNT sobre el sustrato multicapa. Por ejemplo, una matriz de CNT, que es de 5 micrómetros o más corta, se desarrolla sobre el sustrato multicapa. Después, una matriz de CNT muy alta, de aproximadamente 500 micrómetros de longitud, se transfiere de extremo distal a extremo distal sobre los CNT cortos adheridos al sustrato multicapa. Los extremos distales de las dos matrices de CNT se unen mediante polímeros, nanopartículas de metal, o una combinación de ambos mediante recubrimiento de los extremos distales con tales antes de la transferencia. Esta técnica se denomina impresión por transferencia. En el caso de unión de nanopartículas de metal, las matrices de CNT y el sustrato multicapa se calientan para promover la difusión de metal y asegurar la unión. Como ejemplo, el calentamiento se hace a 300 °C en aire durante 30 min a 1 hora; y las dos matrices de CNT se colocan en aproximadamente 138 (20 psi) a 276 kPa (40 psi) de presión durante el calentamiento.

IV. Métodos de uso

Las matrices de CNT descritas en el presente documento pueden usarse como materiales de interfaz térmica. Las matrices de CNT pueden formarse y/o depositarse, tal como se requiera para una aplicación particular.

Por ejemplo, en una realización, el soporte inerte para el sustrato multicapa y las matrices de CNT son una pieza de lámina de metal, tal como lámina de aluminio. En estos casos, los CNT se anclan a una superficie de la lámina de metal a través de una capa de adhesión, nanopartículas o agregados de óxido de metal, y nanopartículas o agregados catalíticos. En algunos casos, solo una superficie (*es decir*, un lado) de la lámina de metal contiene una matriz de CNT alineados anclados a la superficie. En otros casos, ambas superficies (*es decir*, lados) de la lámina de metal contienen una matriz de CNT alineados anclados a la superficie. Si se desea, pueden aplicarse uno o más polímeros, partículas de metal, o combinaciones de los mismos a la matriz de CNT.

Estos materiales pueden colocarse o fijarse entre una fuente térmica y un disipador térmico o difusor térmico, tal como entre un conjunto de circuito integrado y un intercambiador térmico con aletas, para mejorar la transferencia de calor de la fuente térmica al disipador o difusor térmico.

5 Las matrices de CNT de este tipo presentan tanto alta conductividad térmica como durabilidad mecánica. Como consecuencia, estas matrices son bien adecuadas para aplicaciones en las que se requiere ciclos repetidos. Por ejemplo, pueden emplearse láminas de este tipo como materiales de interfaz térmica durante el ensayo de «quemado» de componentes eléctricos, tales como chips.

10 En otras realizaciones, el soporte inerte para el sustrato multicapa y las matrices de CNT es una superficie de un disipador o difusor térmico de metal convencional. En estos casos, los CNT se anclan a una superficie del disipador o difusor térmico a través de una capa de adhesión, nanopartículas o agregados de óxido de metal, y nanopartículas o agregados catalíticos. Después, este disipador o difusor térmico funcionalizado puede acoplarse o adherirse a una fuente térmica, tal como un conjunto de circuito integrado.

15 Las matrices de CNT descritas en el presente documento pueden usarse como materiales de interfaz térmica en ordenadores personales, ordenadores de servidor, módulos de memoria, chips gráficos, dispositivos de radar y de radio frecuencia (RF), unidades de disco, pantallas, incluyendo pantallas (LED) de diodos emisores de luz, sistemas de iluminación, unidades de control automotriz, electrónica de potencia, células solares, baterías, equipo de comunicaciones, tales como teléfonos móviles, generadores termoeléctricos, y equipo de imagen, incluyendo las IRM.

20 Las matrices de CNT también pueden usarse para aplicaciones distintas a la transferencia de calor. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, microelectrónica, conjuntos de interconexión vertical de oblea pasante, y electrodos para baterías y condensadores. Actualmente, se usan láminas de cobre y aluminio como materiales de respaldo para el ánodo y el cátodo en baterías de iones de litio. Una suspensión de carbono activado y los materiales de litio se pegan sobre las láminas. El contacto eléctrico entre el material pegado y las láminas es un punto de resistencia parásita. Además de la salida eléctrica reducida, esta resistencia puede impedir el rechazo de calor del dispositivo. Las matrices de CNT verticales bien adheridas colocadas en esta interfaz mejorarían el rendimiento eléctrica y

30 térmicamente.

Las láminas de CNT también se usan para blindaje electromagnético. Los CNT actúan para absorber eficazmente la irradiación electromagnética, así como el material de absorción solar, para potenciar la absorción solar en calentadores solares de agua caliente.

35

Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación de matrices de nanotubos de carbono (CNT)

40 La lámina de aluminio se adquirió en un espesor de 10 micrómetros a través de Alfa Aesar. Se colocó una pieza de lámina de aluminio en un soporte de muestra cuadrado en un evaporador por haz de electrones Denton Explorer. El soporte de muestra sujetó la lámina de aluminio alrededor de sus bordes y un cuadrado de 12,7 cm (5 pulgadas) x 12,7 cm (5 pulgadas) de la lámina de aluminio se expuso en el lado delantero y trasero de muestra, que puede soltarse *in situ* para depositar metal en ambos lados de la lámina sin romperse al vacío.

45

De una en una, se depositó una capa de adhesión de hierro en un espesor de 30 nm, después se depositó una capa de interfaz de aluminio en un espesor de 10 nm, y finalmente se depositó una capa catalítica de hierro hasta un espesor de 3 nm. La capa de aluminio se dejó enfriar durante 10 minutos antes de depositar la película de hierro catalítica. Todas las deposiciones se producen a una presión de cámara de aproximadamente $1,07 \times 10^{-7}$ kPa (0,0008 mTorr). Las capas de adhesión de hierro se depositaron a una velocidad de 0,1 nm/s; las capas de interfaz de aluminio se depositaron a una velocidad de 0,1 nm/s; y la capa catalítica de hierro se depositó a una velocidad de 0,05 nm/s. Los sustratos multicapa depositados se dejaron enfriar durante 15 min antes de ventilar la cámara y retirar la lámina de aluminio.

50

55 Una herramienta de CVD Aixtron Black Magic CVD se usó para desarrollar CNT sobre os sustratos multicapa. La lámina de aluminio con multicapas en ambos lados se colocó en una etapa en la herramienta de CVD. La muestra se calentó en una atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 1,33 kPa (10 Torr) a una temperatura de 550 °C, y después la muestra se hibridó a esta temperatura durante 10 minutos en nitrógeno a 1,33 kPa (10 Torr) aproximadamente. Se introdujo hidrógeno en la cámara al final de la etapa de hibridación de nitrógeno y la muestra se mantuvo a la temperatura de hibridación durante 3 minutos adicionales en la atmósfera de hidrógeno y nitrógeno. Se introdujo acetileno a la cámara y se detuvo el flujo de nitrógeno al final de los 3 minutos, y después la muestra se calentó a 630 °C. El desarrollo de CNT comenzó durante 5 minutos a 630 °C y aproximadamente 1,33 kPa (10 Torr) con 700 centímetros cúbicos estándares por minuto (sccm) de hidrógeno y 100 sccm de acetileno como gases de proceso. El flujo de gas de acetileno e hidrógeno se detuvo al final de los 5 minutos y la lámina de aluminio con CNT adheridos a través de multicapas se dejó enfriar a 200 °C en un flujo de nitrógeno.

65

Se produjeron matrices de CNT verticales densas de aproximadamente 12 micrómetros de altura en el lado de la lámina de aluminio dirigido hacia arriba, y se produjeron matrices de CNT verticales densas de aproximadamente 10 micrómetros de altura en el lado de la hoja de aluminio dirigido a la etapa de muestra. Las densidades de los CNT en ambos lados de la lámina se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para que sean de 1×10^9 nanotubos por mm^2 . Los diámetros de los CNT en ambos lados de la lámina se determinaron mediante SEM para que sean de 10 nm. Los CNT producidos eran MWNT, que tenían 5 paredes en promedio.

La muestra de lámina de aluminio producida con los CNT adheridos con multicapas en ambos lados se colocó en un baño de sonicación de etanol durante 5 minutos. No se observaron CNT que se liberaran del sustrato durante la sonicación, lo que demuestra la excelente integridad adhesiva y cohesiva de la junta. Tras la retirada del etanol, los CNT en la matriz se modelaron en islas discretas, demostrando que la evaporación de disolvente de la matriz puede ser un método eficaz para alterar la morfología de la matriz.

Los extremos distales de las matrices de CNT en ambos lados de la lámina de aluminio se recubrieron con P3HT mediante recubrimiento por rotación. La estructura se muestra en la Figura 6. La muestra recubierta de polímero se presionó a aproximadamente 138 kPa (20 psi) entre las superficies de plata y cuarzo recubiertas de oro que se humedecen con cloroformo. La interfaz se dejó secar y la resistencia térmica se midió usando una técnica fotoacústica. Se estimó que la resistencia térmica era de aproximadamente $7 \text{ mm}^2/\text{KW}$, que es una reducción del 70 % de resistencia en comparación con la estructura de muestra sometida a ensayo sin el recubrimiento de polímero.

Ejemplo 2. Preparación de matrices de nanotubos de carbono (CNT) de Carbice usando el sistema de CVD de First Nano

Desarrollo de CNT térmico usando el sistema de CVD de First Nano

El desarrollo de CNT térmico se realizó en un horno de deposición de vapor química (CVD) Easy Tube de First Nano a presiones subatmosféricas (-40-53,33 kPa, -300-400 torr) con H_2 , C_2H_2 como gases de desarrollo. Se realizó el desarrollo de CNT sobre láminas de Al y Cu en este horno usando el catalizador (sustrato multicapa) de $\text{Fe}_{30}/\text{Al}_{10}/\text{Fe}_3 \text{ nm}$ de Carbice y algunas variaciones al catalizador, tal como se describe en las siguientes secciones.

Desarrollo de CNT sobre láminas de Al usando el catalizador ($\text{Fe}_{30}/\text{Al}_{10}/\text{Fe}_3 \text{ nm}$) de Carbice

El desarrollo de CNT se realizó sobre una lámina de Al de 25 μm de espesor en el horno de CVD de First Nano usando el siguiente procedimiento de deposición de vapor química de baja presión (LPCVD) a 630 °C. La muestra se colocó en el horno de CVD y la temperatura aumentó a 530 °C en Ar a 400 sccm. La muestra se hibridó en H_2 a 350 sccm durante 3 min. Después se introdujo C_2H_2 en la cámara a 50 sccm. La temperatura se aumentó a 630 °C con la muestra en H_2 a 350 sccm y C_2H_2 a 50 sccm. El desarrollo de CNT comenzó durante 20 min en H_2 a 350 sccm y C_2H_2 a 50 sccm a 630 °C a -44 kPa (-330 torr) de presión.

Resultados

En estas condiciones de desarrollo, se produjo una matriz de CNT completamente densificado. Los CNT eran de aproximadamente 17 micrómetros de altura, verticalmente alineados y bien adheridos al sustrato. Las resistencias térmicas de contacto seco para los CNT desarrollados en estas condiciones, medidas en un aparato de barra de referencia 1D por etapas, eran de aproximadamente $1,6 \text{ cm}^2/\text{KW}$. La variabilidad de la muestra en alturas de CNT para este tiempo de desarrollo es dependiente de la distribución de temperatura y de las condiciones de flujo dentro del horno, así como de la calidad del catalizador depositado. Las alturas de CNT típicas para este tiempo de desarrollo varían de aproximadamente 15 a 25 micrómetros. Los CNT más cortos (~5-7 micrómetros) se desarrollaron mediante la reducción de los tiempos de desarrollo con el mismo catalizador y gases de desarrollo. En esta condición, se produjeron CNT con resistencias térmicas que eran más pequeños en un factor de tres o más.

Desarrollo de CNT sobre láminas de Al y Cu usando el catalizador ($\text{Fe}_{10}/\text{Al}_{100}/\text{Fe}_{30}/\text{Al}_{10}/\text{Fe}_3 \text{ nm}$) de Carbice modificado

Las alturas de los CNT pueden aumentarse o disminuirse mediante el cambio del tiempo de desarrollo en especie, sin embargo, el desarrollo termina normalmente en aproximadamente 50-60 micrómetros, punto en el que el aumento del tiempo de desarrollo no continúa aumentando la altura de CNT. Debido a que el mecanismo de terminación del desarrollo está parcialmente relacionado con la difusión subsuperficial, se implementó un sistema catalizador de cinco capas ligeramente modificado para combatir el proceso de difusión. Usando un catalizador de $\text{Fe}_{10}/\text{Al}_{100}/\text{Fe}_{30}/\text{Al}_{10}/\text{Fe}_3 \text{ nm}$, se desarrollaron CNT de 75-100 micrómetros de altura sobre un sustrato de Al de 50 micrómetros con 45 minutos de tiempo de desarrollo. Los otros parámetros de desarrollo (por ejemplo, los gases de desarrollo, la temperatura, etc.) se mantienen igual, tal como se ha descrito anteriormente. Este catalizador modificado representa un apilamiento doble del catalizador de Carbice con modificaciones del espesor en las dos primeras capas. La primera capa de Fe sirve como promotor de adhesión para el resto del apilamiento de catalizador, y el Al actúa como barrera de difusión. Además del aumento de la distancia de difusión relativa asociada

con el catalizador de Carbice modificado, las interfaces adicionales también proporcionaron alguna resistencia a la difusión entre capas.

5 El envenenamiento de catalizador debido a la difusión de Cu a partir de los sustratos de Cu es mucho más problemático que el problema análogo observado cuando se desarrollan en sustratos de Al. Por este motivo, el catalizador (Fe₃₀Al₁₀Fe₃ nm) convencional de Carbice de tres capas a menudo no es suficiente para el desarrollo respetable en Cu. El catalizador (Fe₁₀Al₁₀₀ Fe₃₀Al₁₀Fe₃ nm) modificado de Carbice de 5 capas supera este problema al tiempo que permite el desarrollo respetable en Cu hasta altas alturas de CNT muy altos.

10 Por ejemplo, usando el catalizador de Fe₁₀Al₁₀₀ Fe₃₀Al₁₀Fe₃ nm, se desarrollaron CNT de 150 micrómetros sobre un sustrato de cobre de alta conductividad libre de oxígeno con un tiempo de desarrollo de 90 minutos a 650 °C. La mayor temperatura de fusión de Cu permite este ligero aumento en la temperatura de desarrollo. Las velocidades de rampa y los gases de desarrollo se mantienen igual, tal como se ha descrito anteriormente.

15 **Ejemplo 3. Estudio de rendimiento de TIM de Carbice en comparación con Grafoil®**

El siguiente experimento determina el impacto del producto de TIM de Carbice en una aplicación de uso final potencial en comparación con un producto competitivo (Grafoil®).

20 Se midió la tensión de salida de un módulo termoelectrico. Se realizaron diez (10) mediciones basales usando Grafoil®. También se realizaron diez (10) mediciones con TIM de CNT de Carbice tanto en sustrato de cobre como de aluminio. Todas las mediciones se realizaron en puntos de referencia de temperatura de lado caliente de 30, 60, 90, 120, y 180 °C. Todos los ensayos se realizaron sobre un módulo termoelectrico RC3-6 Bi₂Te₃ de Marlow Industries.

25 Resultados

30 Una curva comparativa de CNT sobre cobre, CNT sobre aluminio, y Grafoil® se muestra en la Figura 7. Se muestra un resumen de los resultados en la Tabla 1. En estas condiciones de ensayo, el TIM de Carbice mejora significativamente el rendimiento del sistema en comparación con los TIM convencionales basados en grafito. Específicamente, las tensiones de salida aumentaron el 20 % o más para sustratos de cobre y aluminio en comparación con Grafoil.

Tabla 1: Resumen de estudio comparativo.

Interfaz	Tensión	Mejora (sobre el momento basal)
Grafoil (basal)	1,148	-
Sustrato de cobre de TIM de Carbice	1,383	20 % ↑
Sustrato de aluminio de TIM de Carbice	1,465	28 % ↑

35

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato multicapa para el desarrollo y/o el soporte de una pluralidad de nanotubos de carbono, que comprende
 5 un soporte inerte;
 una capa de adhesión presente sobre una o más superficies del soporte inerte;
 una capa de interfaz presente sobre la capa de adhesión; y
 una capa catalítica;
 en el que la capa de interfaz está situada entre la capa de adhesión y la capa catalítica; y
 10 en el que la capa de adhesión y la capa catalítica tienen la misma composición química.
2. El sustrato de la reivindicación 1, en el que el soporte inerte es un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, platino, oro, níquel, hierro, estaño, plomo, plata, titanio, indio, cobre y combinaciones de los mismos; o,
 15 en el que el soporte inerte es una aleación de metal, tal como una pseudoaleación de cobre-tungsteno, o diamante en una matriz de aleación de cobre-plata y combinaciones de los mismos.
3. El sustrato de la reivindicación 1, en el que el soporte inerte se selecciona del grupo que consiste en carburo de silicio en una matriz de aluminio, óxido de berilio en una matriz de berilio y combinaciones de los mismos.
- 20 4. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de adhesión y la capa catalítica comprenden un metal o una aleación de metal.
5. El sustrato de la reivindicación 4, en el que el metal o la aleación de metal es un metal de transición o una aleación de metal de transición que es un catalizador para la formación de nanotubos de carbono (CNT).
- 25 6. El sustrato de la reivindicación 4, en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en hierro, níquel, cobalto, rodio, paladio, osmio, iridio, platino (preferentemente, hierro) y combinaciones de los mismos; o, la aleación de metal se selecciona del grupo que consiste en una aleación de hierro, una aleación de níquel (preferentemente aleación de hierro), y combinaciones de los mismos.
- 30 7. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la capa de interfaz comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, titanio, oro, cobre, plata, tantalio y combinaciones de los mismos; o un óxido de metal seleccionado del grupo que consiste en óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio y combinaciones de los mismos.
- 35 8. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la capa de adhesión es de entre 10 nm y 150 nm de espesor; y/o la capa de interfaz es de entre 5 nm y 50 nm de espesor; y/o la capa catalítica es de entre 10 nm y 1 nm de espesor.
- 40 9. Una matriz de nanotubos de carbono formados sobre el sustrato de la reivindicación 1, en el que la capa de interfaz está formada de una pluralidad de nanopartículas o agregados de óxido de metal; la capa catalítica está formada de una pluralidad de nanopartículas o agregados catalíticos depositados sobre las nanopartículas o los agregados de óxido de metal; y una pluralidad de nanotubos de carbono alineados verticalmente están unidos a las nanopartículas o a los agregados catalíticos.
- 45 10. La matriz de la reivindicación 9, que comprende adicionalmente uno o más polímeros absorbidos a los extremos distales de los nanotubos de carbono.
- 50 11. La matriz de la reivindicación 9, que comprende adicionalmente una o más nanopartículas de metal absorbidas a los extremos distales de los nanotubos de carbono.
12. La matriz de la reivindicación 9, que comprende adicionalmente un material fluido o de cambio de fase en el espacio entre los nanotubos de carbono.
- 55 13. Un método de mejorar la transferencia de calor desde una fuente térmica hasta un disipador térmico, que comprende la colocación o la fijación de la matriz de nanotubos de carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 9-12 entre la fuente térmica y el disipador térmico.
- 60 14. Un método para la formación de una matriz de nanotubos de carbono alineados verticalmente, que comprende
- (a) hibridar un sustrato multicapa que comprende un soporte inerte, una capa de adhesión presente sobre una o más superficies del soporte inerte, una capa de interfaz presente sobre la capa de adhesión y una capa catalítica, en el que la capa de interfaz está presente entre la capa de adhesión y la capa catalítica, y en el que la capa de adhesión y la capa catalítica tienen la misma composición química; y
 65 (b) someter a calentamiento el sustrato multicapa a una temperatura de desarrollo de entre 550 °C y 660 °C; e

(c) introducir un gas de fuente de carbono.

15. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o la matriz de una cualquiera de las reivindicaciones 9-12 o el método de la reivindicación 14, en donde la capa de interfaz tiene una composición química que es diferente de la misma composición química de la capa de adhesión y la capa catalítica.

5

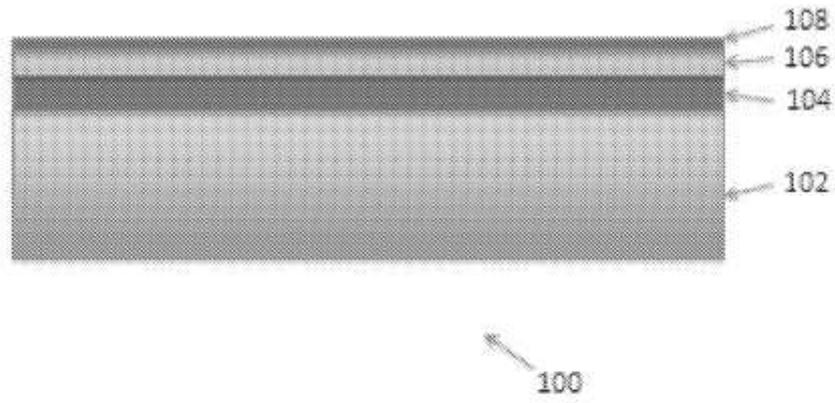


FIGURA 1

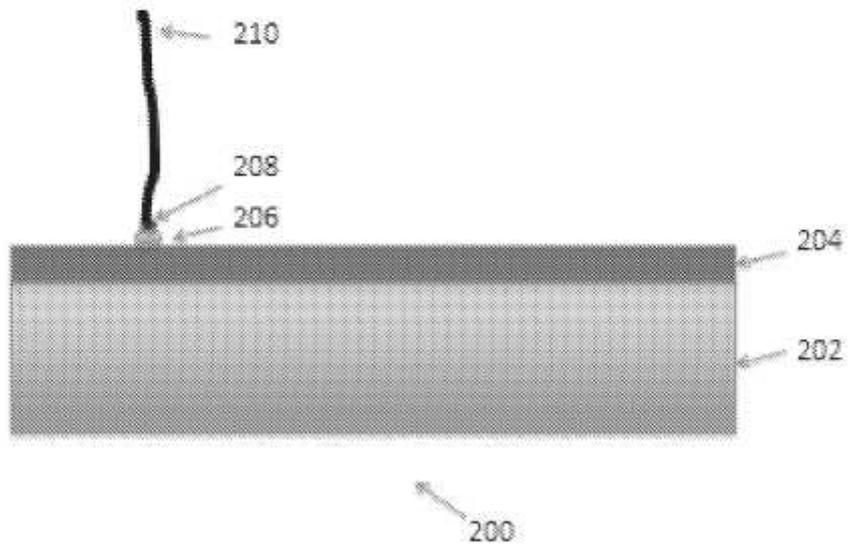


FIGURA 2

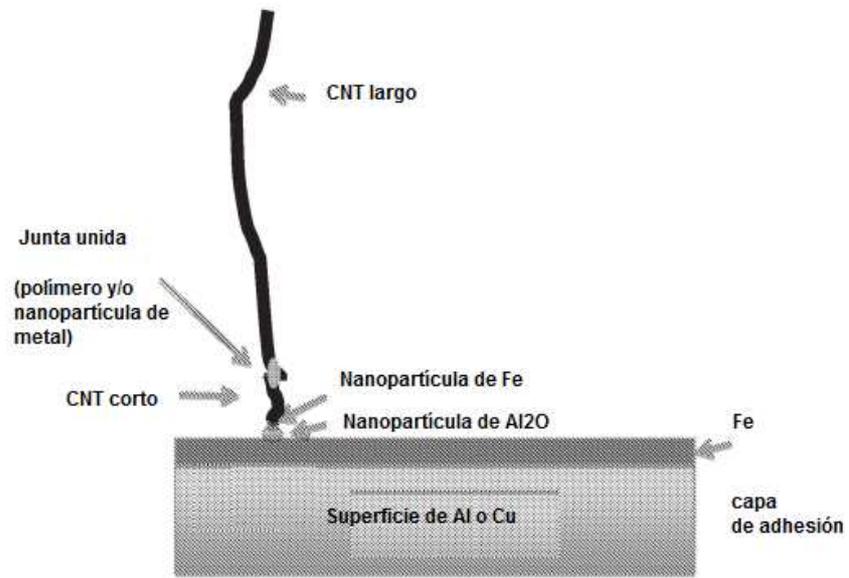


Figura 3

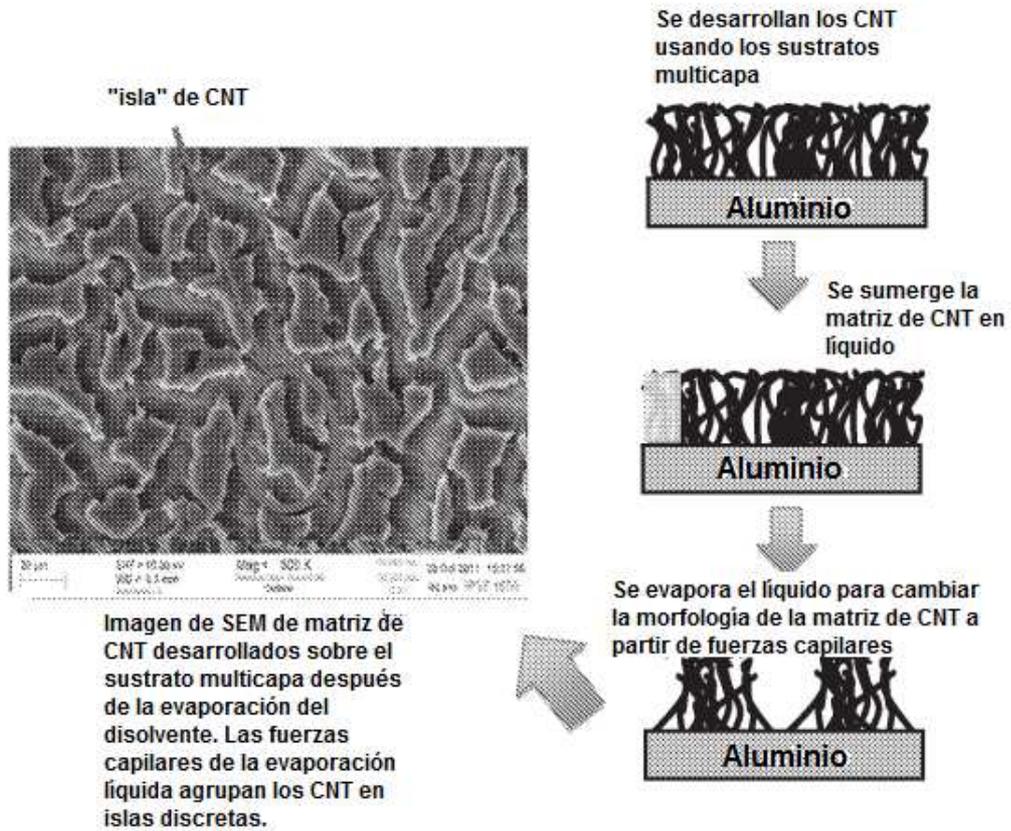


Figura 4

Matriz de CNT con material fluido o de cambio de fase

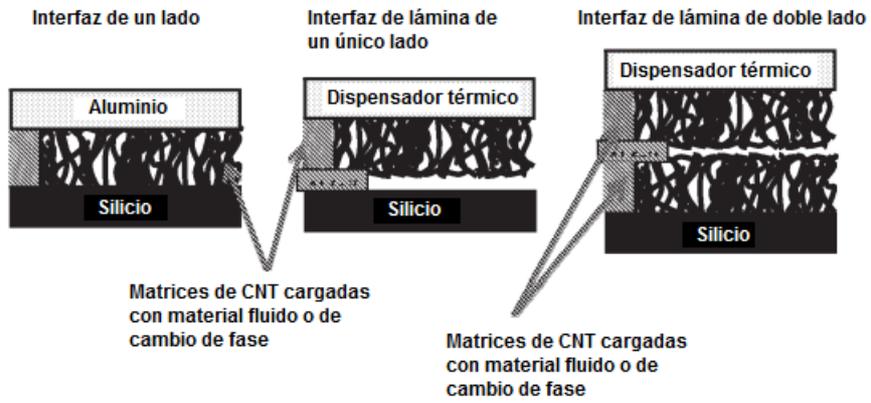


Figura 5

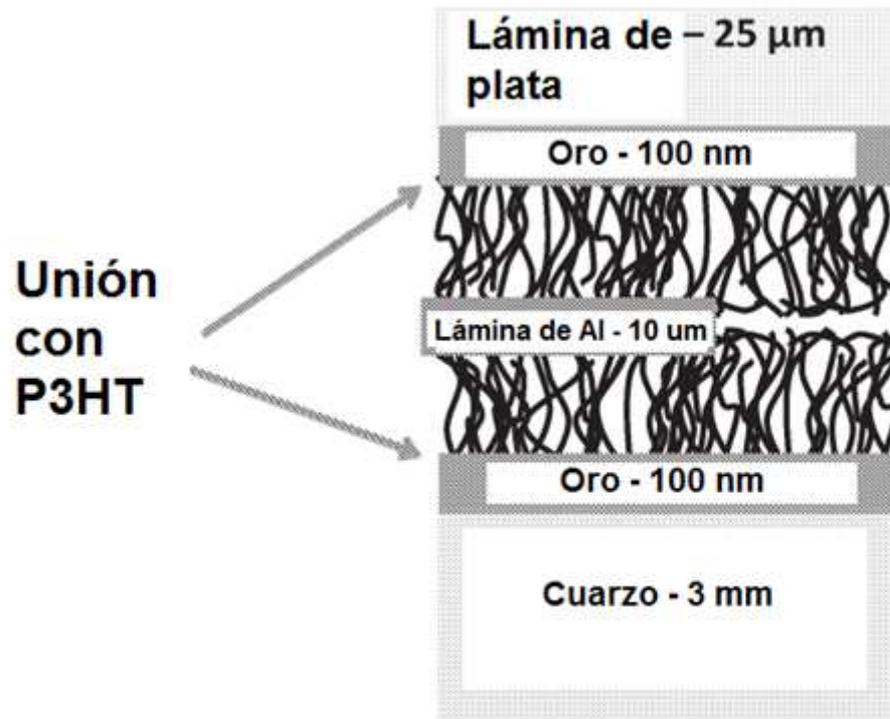


Figura 6

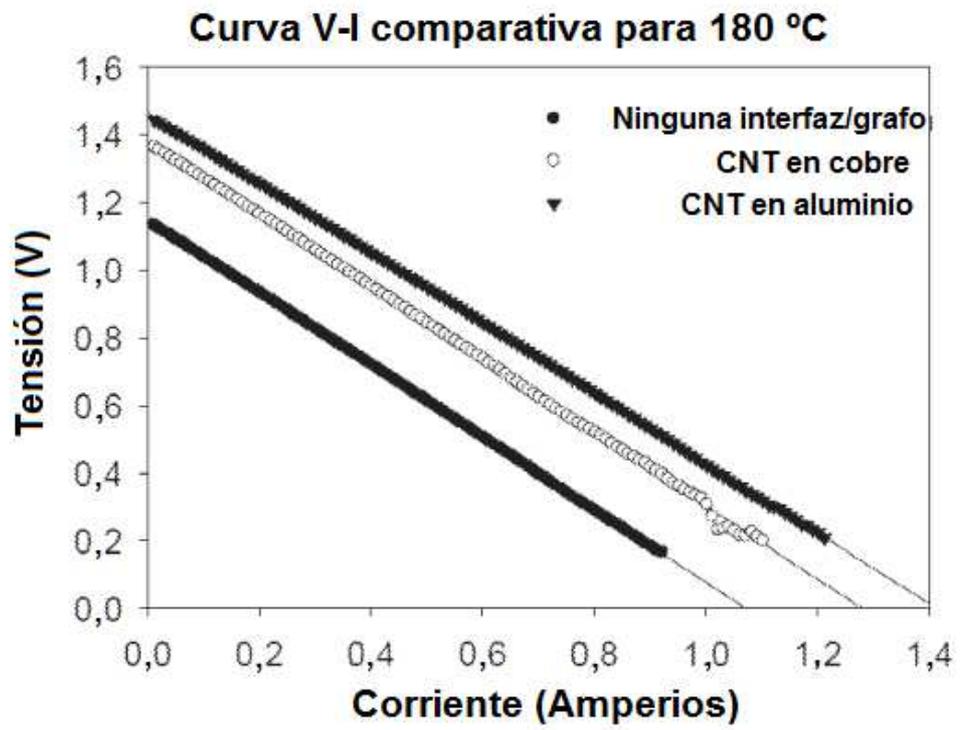


Figura 7