



PI 04049845
PI 04049845

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0404984-5

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0404984-5

(22) Data do Depósito: 24/09/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 09/05/2006

(51) Classificação Internacional: B32B 33/00; B32B 27/00; G11C 13/02; H01L 29/772; H01L 51/00

(54) Título: DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR, CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: Rua XV de Novembro, 695 - Prédio Histórico, Centro, Curitiba, Paraná, Brasil (BR/PR), CEP: 80020-310.

(72) Inventor: LUCIMARA STOLZ ROMAN; ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN; RICARDO POSSAGNO; PAULO CÉSAR ROMAN; MARIANE CRISTINA SCHNITZLER

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 06/01/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 6 de Janeiro de 2015.

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANÓTUBOS DE CARBONO

[001] A presente invenção demonstra a viabilidade do uso de materiais híbridos em dispositivos de armazenamento de informações. Os materiais de partida utilizados são uma combinação de polímeros conjugados com nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro. A mistura destes materiais dispersos em um solvente orgânico é depositada diretamente sobre os eletrodos metálicos formando um filme após a evaporação do solvente.

CAMPO DE APLICAÇÃO DA TÉCNICA

[002] Nanotubos de carbono têm particular aplicação em sistemas de armazenamento de dados e em sistemas de impressão xerográfica. Um Nanotubo de carbono é um tubo de dimensões nanométricas obtido de uma rede hexagonal de átomos de carbono, apresentando uma levada condutividade elétrica muito próxima àquela dos metais.

[003] A utilização de nanotubos de carbono para a fabricação de dispositivos de circuito integrado ou de dispositivo para armazenamento de dados possibilita aumentar a capacidade de processamento desses dispositivos, pois a miniaturização desses elementos resulta na redução da área de condução elétrica dos substratos semicondutores, reduzindo a capacidade destes.

[004] A tecnologia de aplicação de nanotubos, nanofitas ou nanofios permite ampliar a capacidade dos circuitos integrados potencializando a mesma área do substrato do eletrodo capacitor, do que também resulta simplificação do processo de fabricação desses eletrodos e redução do custo.

[005] Existem vários tipos de dispositivo de memória e suas características mais importantes incluem baixo custo, não volatilidade, alta densidade, baixa potência e alta velocidade. Alguns exemplos são: Read Only Memory (ROM), Programmable Read only Memory (PROM), Electrically Programmable Memory (EPROM), Electrically Erasable Programmable Read Only Memory (EEPROM), Dynamic Random Access Memory (DRAM) and Static Random Access Memory (SRAM). Atualmente as memórias são fabricadas com materiais inorgânicos, o que distingue a presente invenção ao utilizar materiais híbridos orgânicos.

ESTADO DA TÉCNICA

[006] Os nanotubos de carbono tem sido estudados por pesquisadores ao redor do mundo com o objetivo de uso em dispositivos de memória, como os exemplos descritos *in* A. Bachtold et al, Science 294 (2001) 1317-1320. Há exemplos ainda, na literatura técnica, de dispositivos tais como descritos no pedido de patente US 2004/0085805 (Segal *et al.*); no pedido de patente US 2004/0095837 (Choi *et al.*); e no pedido de patente US 2004/0125733 (Yuh· Wen *et al.*), que se distinguem da presente invenção por utilizarem-se de nanotubos individuais e de parede única (*single wa/1 nanotubes*).

[007] O documento US6630772 B1, de 07.10.2003, refere-se a dispositivos melhorados contendo películas aderentes de nanotubos de carbono, NTC, em particular, as estruturas de campo do emissor de elétrons contendo tais filmes; apresenta algumas semelhanças nas suas etapas de preparação em relação ao procedimento adotado no presente pedido, no entanto, não revela o escopo da matéria reivindicada no pedido de invenção em questão.

OBJETO DA INVENÇÃO

[008] A matéria reivindicada na presente invenção é uma mistura específica de polímeros conjugados com nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro que são depositados sobre eletrodos condutores, contidos em substrato de vidro.

[009] O funcionamento do dispositivo aqui proposto e descrito baseia-se nas propriedades elétricas características de filmes formados por misturas de polímero e nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro (NTC).

[010] Os nanotubos utilizados foram preparados a partir da pirólise de ferroceno em atmosfera controlada, de acordo com a descrição feita por M.C. Schnitzler, M.M. Oliveira, D. Ugarte, A. J. G. Zarbin, in *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003) 541-548, como segue: utilizando-se de um dispositivo para pirólise, e um tubo de quartzo de 35 mm de diâmetro e 750 mm de extensão, este será colocado em um forno de dois estágios, e argônio (99% de pureza) é introduzido nesse tubo, e a vazão do argônio é controlada por meio de um controlador de fluxo de massa a 260 ml min^{-1} ; uma quantidade de ferroceno purificado, de aproximadamente 0,7 g, ou de uma mistura de ferroceno- $\text{Fe}_3(\text{C})_{12}$, também de aproximadamente 0,7 g de ferroceno e 0,7 g de $\text{Fe}_3(\text{C})_{12}$ é colocado dentro do primeiro forno; o ferroceno é sublimado, elevando-se a temperatura deste forno até 300°C , a uma taxa de aquecimento de $40^\circ \text{C min}^{-1}$; o vapor é conduzido pelo fluxo de argônio dentro do segundo forno, mantida a 900°C . Para verificar o efeito do substrato sobre os produtos da pirólise, acrescentam-se pedaços (dimensões de $10 \times 10 - 1 \text{ mm}$) de PVG (Corning 7930)

previamente tratados na zona média do segundo forno. Depois de 2 (duas) horas do início da sublimação, o sistema é desligado.

[011] A pirólise proporciona grandes quantidades de carbono depositadas na superfície do PVG e na parede do tubo de quartzo dentro do segundo forno. Em seguida a essa etapa, passa-se à etapa de separação e extração do produto formado dentro da estrutura porosa do PVG, adicionando-se ao PVG uma solução aquosa de ácido hidrofúorídrico (HF), deixando-se em repouso por 72 (setenta e duas) horas, para a total remoção da fração vitrificada.

[012] Com isso, o carbono formado internamente aos poros do PVG converte-se em uma fração insolúvel, que será separada por centrifugação, e após ser lavada diversas vezes com água destilada, em seguida é seca a 40° C.

[013] Os nanotubos de carbono foram sintetizados por meio da pirólise de ferroceno, mas fazendo uso do fluxo de argônio contendo oxigênio entre 0,5% e 1,0%, possibilitando a síntese direta dos nanotubos de carbono, nessa atmosfera controlada. Também viabilizou-se o método utilizando, além da pirólise do ferroceno puro, uma mistura de ferroceno e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ como fonte para a produção de nanotubos de carbono.

[014] Os nanotubos serão então raspados das paredes do tubo de quartzo e dispersos em um solvente orgânico. Esta propriedade (dispersão em um solvente) é bastante importante pois pode-se preparar misturas com outros materiais. Estas misturas podem então formar filmes através da técnica de deposição por centrifugação de solução ou simplesmente gotejando a solução sobre um substrato deixando o solvente evaporar.

[015] A figura 1 mostra a camada ativa(3), em forma de um filme sobre os eletrodos(2) apoiado no substrato(1);

[016] A figura 2 apresenta curva característica de corrente versus tensão (IxV) para um dispositivo de Memória construído a base de níquel/(poli-3hexiltiofeno) - NTC/níquel;

[017] A figura 3 mostra a curva IxV característica para o caso do polímero estar sozinho sobre os eletrodos(2);

[018] A figura 4 exemplifica um circuito para gravar e ler informações numa célula de memória.

MODO DE REALIZAÇÃO DO DISPOSITIVO DE MEMÓRIA INVENTADO

[019] O dispositivo de memória descrito e executado de acordo com este invento é construído em geometria planar, onde dois contatos metálicos, eletrodos(2), estão separados por uma distância menor que 50 micrometros, contidos em substrato(1). Sobre estes eletrodos(2) depositar-se-á uma solução de clorofórmio contendo o polímero dissolvido e uma dispersão de nanotubos de carbono (NT), preenchidos com óxido de ferro, formando a camada ativa(3), em forma de um filme sobre os eletrodos(2), conforme representado pela Figura 1. O polímero dissolvido é formado por polímero conjugado semiconductor que pode ser politiofenos, polifenilenoisvinileno, polifluorenos, entre outros, misturados com nanotubos de carbono(NT). O substrato(1) é o vidro poroso Vycor (PVG).

[020] A curva característica de corrente versus tensão (IxV) para um dispositivo de níquel/(poli-3hexiltiofeno):NTC/níquel apresenta uma

assimetria quando a tensão inicial aplicada é diferente de zero, o que está representado na Figura 2. Esse comportamento inesperadamente assimétrico revelou-se como extremamente útil no funcionamento de um dispositivo de memória. Pois, a depender da tensão inicial aplicada aos eletrodos(2), tensão lida é diferente, permitindo ainda existirem diversos níveis de gravação na célula de memória.

[021] No caso do polímero estar sozinho sobre os eletrodos(2), a curva $I \times V$ característica é aquela apresentada na Figura 3, anexa. Não há uma assimetria como esperado.

[022] A mistura do polímero com os nanotubos de carbono possibilita formar uma rede eletrônica onde a morfologia do material automontado leva a formar conexões elétricas que imitam o comportamento de transistores por efeito de campo e capacitores.

[023] Conforme a curva, apresentada na Figura 2, nota-se que o dispositivo polímeros NTF apresenta a possibilidade de estabelecer diferentes estados de condução da corrente elétrica, tornando possível então programar um determinado estado e esta programação ser lida num tempo futuro sem a necessidade de que o dispositivo receba alimentação por corrente elétrica (memória não volátil).

[024] A programação do estado de condução do dispositivo é feita aplicando-se uma tensão específica para cada um dos estados. A leitura do estado de condução é realizada através da medida da corrente elétrica do circuito em série com uma resistência de alto valor de modo a interferir minimamente no valor programado. Aplica-se então uma tensão cujo valor deve estar acima da tensão mínima de leitura (VLM). Esta tensão aplicada

para a leitura do estado de condução deve ter polaridade oposta à tensão aplicada para gravação.

[025] A Figura 4, anexa, exemplifica um circuito para gravar e ler informações numa célula de memória. Como se vê na figura, a chave seletora (CS1) muda o circuito para gravação e para leitura. Para gravar um determinado estado estabelece-se a tensão em VG com a chave na posição de gravação.

[026] O resistor R_{menor} tem como objetivo limitar a corrente máxima de gravação a fim de não danificar a célula de memória. Mudando-se a chave seletora (CS 1) para a posição de leitura, a corrente indicada pelo amperímetro será proporcional ao valor da tensão aplicada na gravação. A polaridade no momento da leitura do estado é invertida em relação ao momento da gravação. O resistor que atua no momento da leitura é R_{maior} e tem como objetivo limitar a corrente ao mínimo necessário para que o circuito funcione.

REIVINDICAÇÕES

1 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, contendo películas aderentes de nanotubos de carbono, caracterizados por serem construídos a partir da deposição de uma camada ativa(3) sob forma de uma solução composta por mistura de macromoléculas e nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro (NTC), sobre eletrodos(2) condutores de geometria planar com espaçamento entre si menor que $50\mu\text{m}$; e a mistura de macromoléculas ser formada por polímero conjugado semiconductor do tipo politiofenos, polifenilenosvinilenos, polifluorenos; e o nanotubo de carbono ter quantidade de ferroceno purificado, de aproximadamente 0,7 g, ou de uma mistura de ferroceno- $\text{Fe}_3(\text{C}_0)_{12}$, também de aproximadamente 0,7 g de ferroceno e 0,7 g de $\text{Fe}_3(\text{C}_0)_{12}$; e o conjunto formado por eletrodos(2) e camada ativa(3) estar depositada sobre substrato(1) de vidro poroso Vycor (PVG), e a curva da resposta elétrica de corrente versus tensão (IxV) para um dispositivo de memória de níquel/(poli-3hexiltiofeno):NTC/níquel apresentar uma assimetria quando a tensão inicial aplicada é diferente de zero.

2 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pela camada ativa(3) depositada formar um filme, após a secagem do solvente utilizado na solução.

3 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 1, acima, caracterizados pela camada ativa(3) ser formada por polímeros isolantes, do tipo poli metil metacrilato, poli vinil álcool, misturados

com nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro.

4 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 1, acima, caracterizados pela camada ativa(3) ser formada por polímeros condutores, do tipo polianilina, polianilina sulfonada, polietileno dioxitiofeno PEDOT dopado com poli estireno sulfonado PSS, misturados com nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro.

5 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 1, acima, caracterizado pelas moléculas conjugadas semicondutora, da camada ativa(3), ser fulerenos e seus derivados, porfirinas.

6 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizados pelo solvente utilizado na dissolução dos componentes indicados acima ser clorofórmio, tolueno, água, hexano.

7 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 1 e 2, acima, caracterizados pela resposta elétrica entre os eletrodos condutores e pelo comportamento elétrico dependente da condição inicial da tensão reversa aplicada (gravação da informação) aos eletrodos, que apresentarão uma mudança de comportamento elétrico, observável a partir de uma tensão mínima de leitura (leitura da informação), que permite a armazenagem da informação no dispositivo e a informação ser apagada através da aplicação de uma tensão acima da tensão

elétrica de leitura na mesma polaridade desta tensão de leitura.

8 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 7, anterior, caracterizados pela definição de mais de um nível para a corrente elétrica de leitura *através* da escolha de vários níveis diferentes de tensão reversa aplicada (gravação da informação), e cada um destes níveis corresponder a um símbolo do sistema de codificação e assim o sistema armazenar mais de uma possível informação, simultaneamente e em níveis distintos.

9 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizados pelo dispositivo de memória apresentar um comportamento equivalente a um circuito de armazenamento composto por elementos passivos (capacitares, resistores) e por elementos ativos (transistores de efeito de campo – FET), nos quais o capacitor polariza a porta do FET de modo a modificar a sua condução elétrica na polarização oposta.

10 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizados por compreender os processos de deposição por evaporação, pirólise de spray, deposição de vapor químico das misturas de materiais semicondutores conjugados e nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro.

11 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com as

reivindicações anteriores, caracterizados pelos eletrodos(2) serem condutores ou condutores transparentes e serem metais, óxidos, polímeros, e a combinação destes.

12 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizados pelos eletrodos(2) de metais serem de níquel, de cobre, de alumínio, de ouro, e de ligas metálicas destes.

13 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizados pelos eletrodos(2) de óxidos condutores serem do tipo FiO , ITO , TO , SbTO , ou a combinação desses óxidos.

14 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizados pelos eletrodos serem macromoléculas condutoras tais como polianilina, Pedot (Baytron P), SPAN (polianilina sulfonada), e a combinação destas.

15 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pela camada ativa(3) utilizar nanotubos de carbono não-preenchidos, ou preenchidos pelos metais ferro, níquel, cobalto, ou uma mistura destes metais, ou preenchidos pelo óxido de níquel, óxido de cobalto, ou por uma mistura de óxidos, ou uma mistura de nanotubos vazios e de nanotubos preenchidos pelos materiais citados.

16 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, de acordo com a

reivindicação 1, caracterizados pela camada ativa(3) utilizar nanotubos de carbono não-preenchidos, ou uma mistura de nanotubos vazios, não-preenchidos e de nanotubos preenchidos.

17 - DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, caracterizados pelos nanotubos de carbono serem produzidos através da pirólise de compostos organometálicos puros ou em solução, ou produzidos através da decomposição de hidrocarbonetos (benzeno, acetileno, etileno, xileno) sobre catalisadores metálicos (Fe, Ni, Pt, Co ou uma mistura deles), ou ainda produzidos através do método de arco de corrente, ou através do método de vaporização a laser, ou através de métodos eletroquímicos, ou através da decomposição de Co.

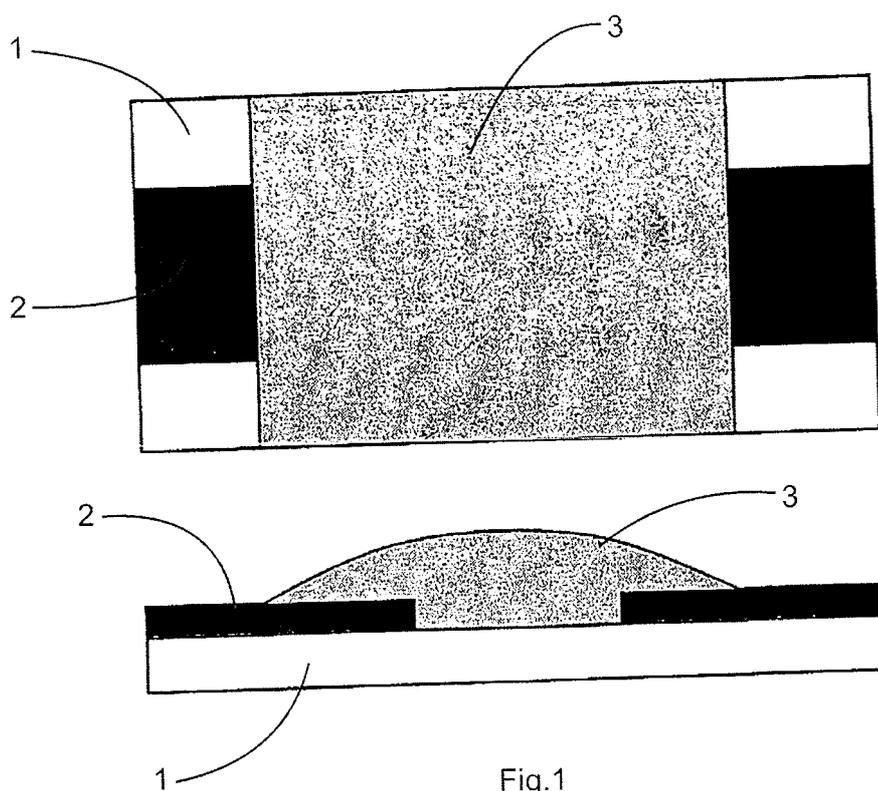


Fig.1

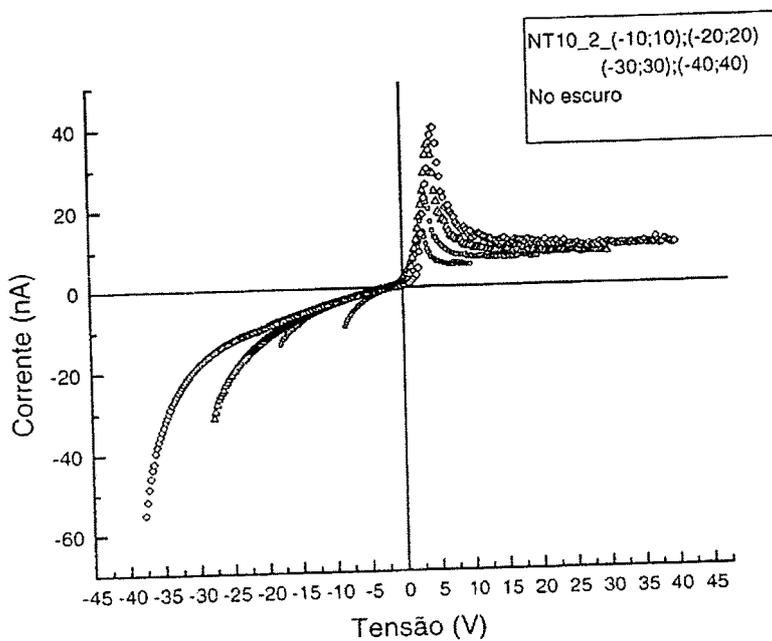


Fig. 2

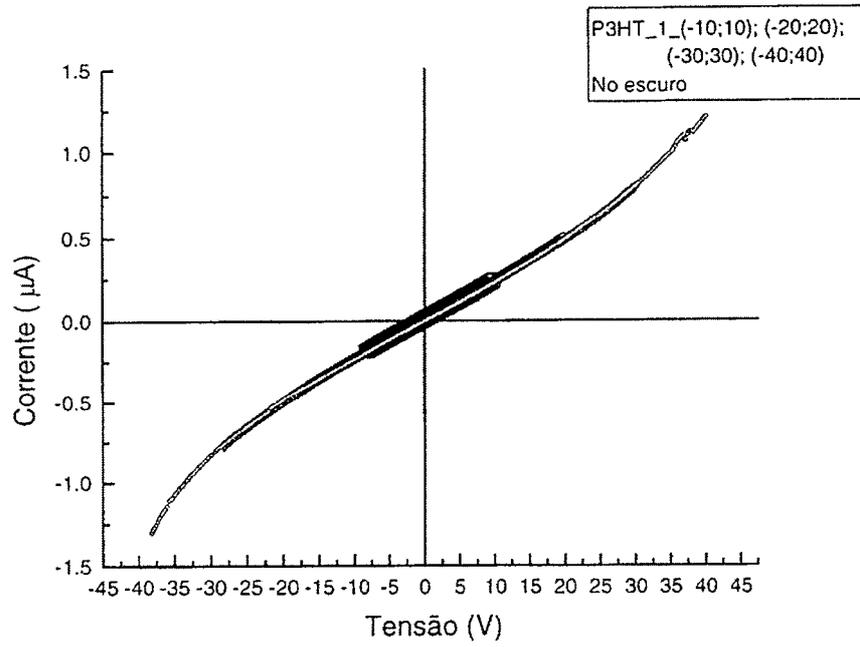


Fig. 3

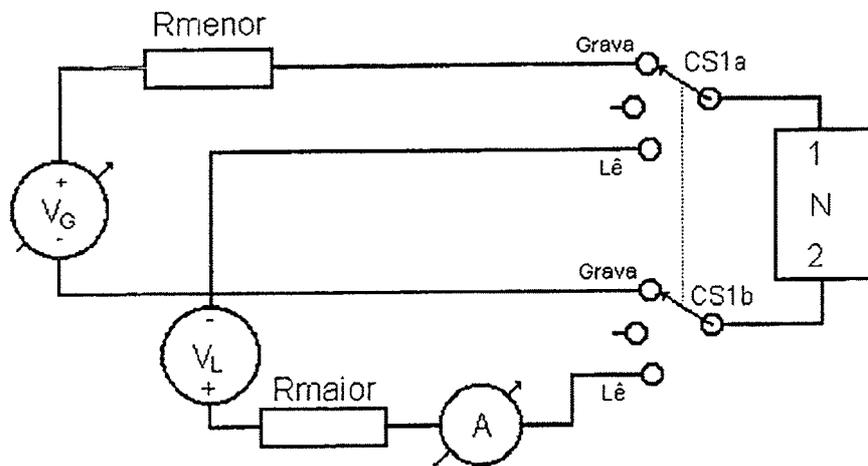


Fig. 4

RESUMO

DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA CONSTRUÍDOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E NANOTUBOS DE CARBONO, contendo películas aderentes de nanotubos de carbono, caracterizados por serem construídos a partir da deposição de uma camada ativa(3) sob forma de uma solução composta por mistura de macromoléculas e nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro (NTC), sobre eletrodos(2) condutores de geometria planar com espaçamento entre si menor que $50\mu\text{m}$; e a mistura de macromoléculas ser formada por polímero conjugado semiconductor do tipo politiofenos, polifenilenoisvinileno, polifluoreno; e o nanotubo de carbono ter quantidade de ferroceno purificado, de aproximadamente 0,7 g, ou de uma mistura de ferroceno- $\text{Fe}_3(\text{C}_0)_{12}$, também de aproximadamente 0,7 g de ferroceno e 0,7 g de $\text{Fe}_3(\text{C}_0)_{12}$; e o conjunto formado por eletrodos(2) e camada ativa(3) estar depositada sobre substrato(1) de vidro poroso Vycor (PVG), e a curva da resposta elétrica de corrente versus tensão (IxV) para um dispositivo de memória de níquel/(poli-3hexiltiofeno):NTC/níquel apresentar uma assimetria quando a tensão inicial aplicada é diferente de zero.