

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 835**

51 Int. Cl.:

**C23C 14/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2008 E 08291113 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2065486**

54 Título: **Procedimiento para depositar nanopartículas metálicas por depósito físico en fase vapor**

30 Prioridad:

**30.11.2007 FR 0708374**

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

**04.06.2013**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BEDEL, LAURENT;  
EMIEUX, FABRICE;  
MAILLEY, SOPHIE y  
TAUPEAU, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

**ES 2 405 835 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 depositar nanopartículas metálicas por depósito físico en fase vapor

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de depósito de nanopartículas metálicas por depósito físico en fase vapor en la superficie de un sustrato, que puede ser sensible térmicamente, a una presión del orden de algunas decenas de Pascuales, así como a los sustratos obtenidos aplicando este procedimiento, y a sus aplicaciones.

10 El campo técnico de la invención se puede definir, de manera general, como el de la preparación de un revestimiento de nanopartículas en la superficie de un sustrato o de un soporte sensible térmicamente.

15 Estos materiales que comprenden un revestimiento de nanopartículas encuentran generalmente su aplicación en los campos de la microelectrónica (películas conductoras, aislantes o semi-conductoras), de la mecánica (depósitos de capas anti-desgaste y anti-corrosión), de la óptica (sensores de radiaciones), y sobre todo de la catálisis, en particular para la protección del medio ambiente.

20 Los materiales que han sido depositados en forma de partículas en la escala del nanómetro, tienen una reactividad más importante que los materiales macizos. Cuando están aplicados a la superficie de un sustrato, estos materiales le confieren unas propiedades particulares que son esenciales para numerosas aplicaciones, tales como el depósito de catalizador para las pilas de combustible o para catalizar reacciones químicas, fabricación de superficies con propiedades ópticas específicas o con propiedades antibacterianas.

En este campo, los metales como el platino, el rodio, el níquel y la plata son objeto de numerosas investigaciones.

25 Ya se han propuesto varios tipos de procedimientos que permiten recubrir la superficie de un sustrato de este tipo con partículas de metal. Generalmente, son exploradas dos grandes vías.

30 La primera vía consiste en manipular unas nanopartículas y depositarlas sobre una superficie, y hace referencia, por ejemplo, a unas técnicas tales como la impregnación y el electrodeposición, que figuran entre los procedimientos más antiguos.

35 La segunda vía, más reciente, consiste en formar las nanopartículas directamente sobre el soporte a revestir. Comprende en particular los procedimientos denominados de depósito físico en fase vapor ("Physical Vapour Deposition" o PVD en inglés) así como los procedimientos denominados de depósitos químicos en fase vapor ("Chemical Vapour Deposition" o CVD en inglés).

40 Los trabajos que utilizan los procedimientos CVD han mostrado la capacidad de inmovilización de las partículas nanométricas sobre unos sustratos planos o porosos. Para ello, la solicitud internacional WO 2006/070130 se refiere por ejemplo a la formación de nanopartículas de un metal o de una aleación de dicho metal por CVD a partir de una fuente de precursores de tipo organometálicos. Las nanopartículas se forman entonces por descomposición térmica del precursor a una temperatura elevada, del orden de 200 a 300°C, incluso más, según un procedimiento en el que el tiempo de depósito varía entre algunos minutos y 90 minutos. En la CVD denominada "clásica" o "térmica", la temperatura del sustrato proporciona la energía de activación necesaria para la reacción heterogénea a la que se origina del crecimiento del material depositado. Sin embargo, estas temperaturas elevadas no son compatibles con los sustratos a recubrir, que son sensibles térmicamente.

50 El depósito físico en fase vapor (PVD) es un método de depósito en vacío de películas delgadas. Los principales métodos de PVD son la pulverización catódica (también conocida bajo el nombre de "Sputtering" en inglés) y la evaporación.

55 La pulverización catódica es una técnica que permite la síntesis de varios materiales a partir de la condensación de un vapor metálico procedente de una fuente sólida (material diana) sobre un sustrato. La aplicación de una diferencia de potencial entre el material diana (que sirve de cátodo), y las paredes del reactor dentro de una atmósfera enrarecida, permite la creación de un plasma frío, compuesto de electrones, de iones, de fotones y de neutrones en un estado fundamental o excitado. Bajo el efecto de un campo eléctrico, las especies positivas del plasma son atraídas por el cátodo (diana), y entran en colisión con este último. Comunican entonces su cantidad de movimiento, provocando así la pulverización de los átomos del diana en forma de partículas neutras que se condensan sobre el sustrato (ánodo). La formación del depósito sobre el sustrato, generalmente en forma de una película continua, se efectúa según varios mecanismos que dependen de las fuerzas de interacciones entre el sustrato y el depósito. La descarga es auto-sostenida por los electrones secundarios emitidos del diana. En efecto, estos, durante colisiones no elásticas, transfieren una parte de su energía cinética en energía potencial a los átomos del gas residual (argón por ejemplo) que pueden ionizarse.

65 Las técnicas de depósito por pulverización catódica presentan la ventaja de poder revestir sustratos a temperatura ambiente. Esta técnica está por lo tanto particularmente bien adaptada a los sustratos sensibles térmicamente. Industrialmente, las presiones de trabajo son del orden del Pascal (Pa), a fin de garantizar velocidades de depósitos

suficientes. De esta forma, ya se ha propuesto, en particular por Ryan O'Hayre y otros (Journal of Power Sources, 2002, 109, 483-493) un procedimiento de depósito de platino sobre una resina copolimérica a base de tetrafluoroetileno sulfonato, conocida bajo la denominación comercial Nafion<sup>®</sup>, por pulverización catódica a una presión de 0,68 Pa para una potencia aplicada sobre la diana de platino del orden de 100 W. Para un tiempo de depósito muy reducido (5 segundos), aparecen micropartículas de platino sobre el soporte de Nafion<sup>®</sup>, y después, se forma una película continua. Otros autores, Alvisi M. y otros (Surface & Coating Technology, 2005, 200, 1325-1329) han estudiado unos depósitos de platino sobre unos electrodos de difusión de gas (GDL) a temperatura ambiente, a una presión de 0,28 Pa y para unas densidades de potencia de 1,23 W/cm<sup>2</sup>. En estas condiciones, el tiempo de depósito, que no se indica por los autores, debe ser muy corto y no permite controlar el contenido en platino. Un depósito realizado en las mismas condiciones conduce, sobre un soporte plano, a una película continua; en efecto, las partículas de platino son adyacentes y algunas ya se han fusionado. Así, mediante estos procedimientos, los depósitos se presentan en forma de una película continua, no permitiendo la etapa de germinación y de crecimiento de las partículas controlar su densidad de superficie ya que la coalescencia entre las partículas se produce muy rápidamente.

Otros autores, tales como Hahn H. y otros (J. Appl. Phys., 1990, 67(2), 1113-1115) han utilizado el procedimiento de pulverización catódica en magnetrón para obtener polvos con cristales de tamaño nanométrico. La pulverización catódica en magnetrón aplica un dispositivo magnetrón, que está constituido de dos imanes permanentes de polaridad inversa situados bajo la diana. Esta técnica permite aumentar la densidad iónica cerca de la diana. En efecto, los imanes crean un campo magnético B paralelo a la superficie de la diana, y ortogonal al campo eléctrico E. La combinación de estos dos campos da lugar a líneas de campo que atrapan los electrones secundarios. La fuerza de Lorentz inducida provoca un movimiento helicoidal de los electrones que aumentan así su trayectoria y, de hecho, su eficacia de ionización. El efecto del magnetrón permite, por lo tanto, mantener la descarga para presiones más bajas de trabajo, mejorando, por consiguiente, la calidad de los revestimientos obtenidos. Los autores Hahn H. y otros señalan, sin embargo, que la utilización de una presión elevada, es decir comprendida entre 100 Pa y 1000 Pa, es necesaria para poder obtener este tipo de partículas mediante este procedimiento. La medición del tamaño de los cristallitos obtenidos mediante este procedimiento se midió mediante difracción de rayos X (DRX), pero los autores no se informaron de ninguna observación de nanopartículas. Según este procedimiento, se han utilizado densidades más elevadas de potencia (del orden de 25 W/cm<sup>2</sup>), lo que tiene como inconveniente conducir a un recalentamiento rápido del sustrato, que es incompatible con los sustratos sensibles térmicamente. Además, en los intervalos de presiones utilizados, las partículas generadas durante el procedimiento no son adherentes, ya que son recogidas por termoforesis sobre un apéndice enfriado con nitrógeno líquido, en el interior de un reactor.

Terauchi S. y otros en "Fabrication of Au nanoparticles by radio-frequency magnetron sputtering", Nanostructured materials, Elsevier, Nueva York, NY, US, vol. 5, nº 1, 1 de enero de 1995, páginas 71-78, describen un procedimiento de depósito de partículas metálicas por pulverización catódica a una presión comprendida entre 60 y 300 mTorr.

Las partículas metálicas obtenidas tienen un tamaño variable entre 3 y 12 nm y no forman película.

Los tiempos de pulverización catódica utilizados varían entre 1 y 10 minutos.

Terauchi S. y otros muestra también que aumentar el tiempo de pulverización catódica no aumenta el tamaño de las nanopartículas, pero aumenta la cantidad de partículas formadas que, por otra parte, no se depositan todas.

Muestra además que, a una presión de 150 mTorr, el tamaño de las nanopartículas disminuye con un aumento de la presión.

Es, por lo tanto, con el fin de remediar al conjunto de estos inconvenientes, y proporcionar un procedimiento de depósito de nanopartículas que sea compatible con la utilización eventual de sustratos sensibles térmicamente, por lo que los inventores han desarrollado cuál es el objeto de la presente invención.

En efecto, los inventores se han fijado como objetivo proporcionar un nuevo procedimiento de depósito de nanopartículas en la superficie de un sustrato por depósito físico en fase vapor que sea fácil de realizar, adaptado a la utilización de sustratos sensibles térmicamente si se desea, y que permite controlar la formación (tamaño) y la distribución de las nanopartículas sobre el sustrato.

En el sentido de la presente invención, la palabra "nanopartícula" define partículas aisladas unas de las otras y que presentan un tamaño medio inferior o igual a 20 nm. El tamaño de las partículas se mide por análisis de imagen a partir de fotos tomadas por MEB. Estas fotos son después binarizadas y analizadas. El tamaño medio es la media aritmética del tamaño de todas las partículas visibles sobre las fotos binarizadas.

Estos objetivos se alcanzan mediante el procedimiento que es objeto de la presente invención, y que se describirá a continuación.

La presente invención tiene, por lo tanto, por objeto un procedimiento de depósito de nanopartículas metálicas por

depósito físico en fase vapor, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de pulverización catódica de un material metálico diana en presencia de un gas neutro en la superficie de un sustrato, caracterizado porque dicha etapa de pulverización catódica se realiza en un recinto mantenido a presión de 15 a 60 Pa, durante un tiempo inferior a 20 segundos.

5 En efecto, los inventores han constatado que, cuando la presión es superior a 60 Pa, la descarga es menos estable y son depositadas pocas o ninguna nanopartícula. A la inversa, cuando la presión es inferior a 15 Pa, se obtiene una película continua o equivalente de partículas fusionadas, y no es posible controlar la densidad de superficie de las nanopartículas.

10 Por otra parte, para tiempos de depósito superiores a 20 segundos, las nanopartículas empiezan a fusionarse produciendo una película delgada.

15 De manera preferida, la etapa de pulverización catódica es una pulverización catódica en magnetrón.

Gracias al procedimiento conforme a la invención, es posible depositar, sobre la superficie del sustrato, nanopartículas metálicas que tienen un tamaño medio controlado y comprendido entre 2 y 20 nm aproximadamente. La densidad de las nanopartículas en la superficie del sustrato está controlada por la presión y el tiempo de depósito. Así, es posible obtener unos depósitos de partículas metálicas no coalescentes.

20 Según una forma de realización preferida de la invención, el tiempo de depósito está comprendido entre 2 y 20 segundos aproximadamente.

25 Durante la etapa de pulverización, la presión dentro del recinto es preferiblemente mantenida a un valor que va de 20 a 40 Pa aproximadamente, preferiblemente de 30 Pa a 40 Pa aproximadamente.

30 Según una forma de realización preferida de la invención, la etapa de pulverización se lleva a cabo a una densidad de potencia de descarga sobre el material diana metálico comprendida entre 0,2 W/cm<sup>2</sup> y 5 W/cm<sup>2</sup> inclusive, y preferiblemente entre 0,5 y 1 W/cm<sup>2</sup> inclusive, más preferiblemente de 1 W/cm<sup>2</sup>.

35 Según una forma de realización ventajosa de la invención, el gas neutro utilizado durante la etapa de pulverización se selecciona entre los gases raros y sus mezclas. Los gases raros (igualmente denominados gases nobles, o gases inertes) corresponden a los elementos que forman el octavo y el último grupo de la tabla periódica de los elementos. Este grupo comprende el helio, el neón, el argón, el kriptón, el xenón y el radón. Entre estos gases poco comunes, el argón es muy particularmente preferido.

40 Según el procedimiento conforme a la presente invención, la etapa de pulverización se efectúa a una temperatura baja, es decir a una temperatura del sustrato inferior o igual a 100°C, siendo esta temperatura, por supuesto, ajustada en función de la naturaleza del sustrato. Preferiblemente, la etapa de pulverización se realiza a temperatura ambiente.

45 Esto es una ventaja suplementaria del procedimiento conforme a la invención, gracias a la cual es posible trabajar sobre unos sustratos sensibles térmicamente. Según la invención, un sustrato sensible térmicamente es un sustrato que se degrada a baja temperatura (inferior a 150°C).

50 El sustrato sobre el cual se lleva el depósito de nanopartículas a cabo puede asimismo ser tanto un sustrato poroso como un sustrato denso, eventualmente sensible térmicamente. Estos sustratos son tan diversos como el vidrio, el silicio, los metales, los aceros, las cerámicas tales como la alúmina, el óxido de cerio y el óxido de circonio, los tejidos, las zeolitas, los polímeros, etc.

Dentro del recinto de depósito, la distancia entre la diana y el sustrato está preferiblemente comprendida entre 20 y 100 mm inclusive y, aún más preferiblemente, entre 40 y 60 mm inclusive.

55 La naturaleza de los metales que constituyen la diana metálica no es crítica. En particular, se pueden seleccionar en función de las propiedades que se desea conferir al sustrato sobre el cual se depositarán. Entre los metales que pueden constituir la diana metálica, se pueden citar, por ejemplo, el platino, la plata, el oro, el níquel, el paladio, el cobre, el rodio, el iridio, el rutenio, el cromo, el molibdeno, y sus mezclas.

60 Según la invención, el procedimiento puede comprender varias etapas sucesivas de depósitos de nanopartículas que utilizan unas dianas metálicas de naturaleza diferente. Es posible depositar sucesivamente, en la superficie de un mismo sustrato, unas nanopartículas de diferentes metales.

65 En un modo de realización particularmente ventajoso del procedimiento de la invención, el sustrato atraviesa el recinto de depósito a una velocidad de desplazamiento tal que el tiempo de depósito es inferior a 20 segundos, preferiblemente comprendido entre 2 y 10 segundos.

Este procedimiento se denomina asimismo procedimiento de depósito "en desplazamiento". Permite cubrir grandes superficies. En este procedimiento, el tiempo de depósito está controlado por el control de la velocidad de desplazamiento del sustrato a recubrir en el recinto de depósito, más precisamente por el control de la velocidad de desplazamiento del sustrato delante de la (o las) diana(s) metálica(s) que son mantenidas fijas.

La invención describe asimismo un sustrato susceptible de ser obtenido mediante la realización del procedimiento conforme a la invención, y tal como se ha definido anteriormente, constituido de un soporte sólido que comprende al menos una superficie sobre la cual está presente una capa de nanopartículas metálicas no coalescentes, teniendo dichas nanopartículas un tamaño medio inferior o igual a 20 nm.

Según una forma de realización ventajosa, el tamaño medio de las partículas metálicas está comprendido entre 2 y 10 nm inclusive.

La densidad de las nanopartículas metálicas sobre la superficie del sustrato está preferiblemente comprendida entre 200 y 50.000 nanopartículas/ $\mu\text{m}^2$ , y aún más preferiblemente entre 500 y 30.000 nanopartículas/ $\mu\text{m}^2$ .

Finalmente, estas nanopartículas pueden ser recubiertas ventajosamente por una película delgada, preferiblemente de polímero o de un material metálico, o de cerámica, tal como un carburo o un nitruro o un óxido de un metal, por ejemplo un carburo de silicio, un carburo de tungsteno, un carburo de boro, un carburo de circonio, un nitruro de boro, un nitruro de aluminio, un nitruro de silicio, un nitruro de titanio, óxido de silicio y óxido de circonio, pero que pueden asimismo ser de un material orgánico. Esta película se puede depositar por pulverización ("spray"), por pintura, por inmersión o también mediante cualquier otra técnica adaptada. La presencia de esta película permite encapsular el depósito de las nanopartículas, y así proteger su superficie. Puede también aportar una nueva función, o mejorar una función ya existente en el depósito tal como, por ejemplo, la conductividad protónica, la absorción de radiaciones, etc.

Debido a la naturaleza química de las nanopartículas metálicas depositadas en su superficie, los sustratos así preparados pueden presentar una amplia variedad de aplicaciones.

Así, cuando la superficie del sustrato comprende unas nanopartículas de plata, dicho sustrato posee propiedades antibacterianas.

Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de un sustrato tal como se ha definido anteriormente, en el que las nanopartículas metálicas son nanopartículas de plata, como sustrato antibacteriano.

Estos sustratos pueden también servir de material de electrodo para pila de combustible.

Finalmente, cuando las nanopartículas metálicas son semi-conductoras, el sustrato se puede utilizar como material fotovoltaico.

Además de las disposiciones anteriores, la invención comprende también otras disposiciones, que resultarán de la descripción siguiente, que se refiere a ejemplos de depósito de nanopartículas de platino sobre soportes de silicio, o sobre electrodos de difusión de gas y de depósito de partículas de plata sobre un soporte de Nafion<sup>®</sup>, así como a las figuras 1 a 3 anexas en las que:

- la figura 1 es una fotografía en microscopía electrónica de barrido (MEB), con un aumento de  $\times 5.10^5$ , de un sustrato de silicio cuya superficie se ha recubierto por unas nanopartículas de platino, según el procedimiento conforme a la invención;

- la figura 2 es una fotografía en microscopía electrónica de barrido (MEB), con un aumento de  $\times 5.10^5$ , de un electrodo con difusión de gas, cuya superficie se ha recubierto por nanopartículas de platino, según el procedimiento conforme a la invención;

- la figura 3 es una fotografía en microscopía electrónica de barrido (MEB), con un aumento de  $\times 2.10^5$ , de un sustrato de Nafion<sup>®</sup> cuya superficie se ha recubierto por unas nanopartículas de plata, según el procedimiento conforme a la invención;

- la figura 4 es una fotografía en microscopía electrónica de barrido (MEB), con un aumento de  $\times 5.10^5$ , de un sustrato de silicio cuya superficie se ha recubierto por nanopartículas de platino mediante el procedimiento según la invención "en desplazamiento";

- la figura 5 es una fotografía en microscopía electrónica de barrido (MEB), con un aumento de  $\times 2.10^5$ , de un sustrato de silicio cuya superficie se ha recubierto por nanopartículas de plata mediante un procedimiento en el que la presión del recinto era de 10 Pa; y

- la figura 6 es una imagen binarizada, tomada en MEB-FEG (Field Emission Gun), con un aumento de  $\times 500000$  de

un sustrato de tejido de carbono cuya superficie se ha recubierto de nanopartículas de platino mediante el procedimiento, según la invención.

5 Sin embargo, se debe entender que estos ejemplos se facilitan sólo a título puramente ilustrativo de la invención, de la cual no constituyen de ninguna manera una limitación.

### EJEMPLOS

10 En los ejemplos de realización que se describirán a continuación, los depósitos se han realizado con la ayuda de un dispositivo de PVD realizado en laboratorio, que comprende, de manera estándar en un recinto, la diana y el sustrato, así como un magnetrón conectado a una fuente de potencia.

#### EJEMPLO 1: PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINO SOBRE UN SUSTRATO DE SILICIO

15 El objetivo de este ejemplo es demostrar que el procedimiento conforme a la presente invención permite preparar nanopartículas de platino que tienen un tamaño específico, a saber, un tamaño medio de partículas de aproximadamente 2-3 nm.

20 Se han realizado tres depósitos de nanopartículas de platino sobre un sustrato de silicio. Los depósitos se han realizado a partir de la pulverización en magnetrón con corriente pulsada de una diana de platino (pureza del 99,99%) en presencia de una atmósfera de argón. Las condiciones de realización son reagrupadas a continuación:

- Presión del recinto: 30 Pa

25 - Densidad de potencia de la descarga sobre la diana: 1 W/cm<sup>2</sup>

- Características de los impulsos: Frecuencia: 70 kHz, Tiempos de inversión de la polarización ("Reverse Time"): 4 μs

30 - Dimensiones de la diana de platino: 210 x 90 mm<sup>2</sup>

- Dimensiones del sustrato de silicio: 50 x 50 mm<sup>2</sup>

- Distancia sustrato-diana: 40 mm

35 - Tiempo de depósito: 3s; 5 s y 7 s

- Gas: argón

40 - Temperatura ambiente

Para cada uno de los tres tiempos de deposiciones, la densidad del depósito de las nanopartículas sobre la diana era la siguiente:

45 - Tiempo de depósito de 3 s: 15.000 nanopartículas/μm<sup>2</sup> aproximadamente.

- Tiempo de depósito de 5 s: 24.000 nanopartículas/μm<sup>2</sup> aproximadamente.

50 - Tiempo de depósito de 7 s: 30.000 nanopartículas/μm<sup>2</sup> aproximadamente.

Estos resultados muestran que la densidad de las nanopartículas y la fracción de superficie son proporcionales al tiempo de depósito.

55 El sustrato que corresponde al tiempo de depósito = 5 s se ha caracterizado en microscopía electrónica de barrido, y se representa en la figura 1 anexo (aumento de x 5.10<sup>5</sup>). En esta figura, se observan unas nanopartículas de platino que tienen un tamaño medio próximo de 2-3 nm, con una densidad de partículas de aproximadamente 24.000/μm<sup>2</sup> y una fracción de superficie próxima al 25% que demuestra bien que no se obtiene ninguna película continua.

#### EJEMPLO 2: PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINO SOBRE UNA CAPA DE DIFUSIÓN (GDL)

60 El procedimiento de depósito de partículas de platino descrito anteriormente en el ejemplo 1 se ha reproducido asimismo sobre una capa de difusión (electrodo con difusión de gas: GDL). Las condiciones de realización son reagrupadas a continuación:

65 - Presión del recinto: 30 Pa

- Densidad de potencia de la descarga sobre la diana:  $1,5 \text{ W/cm}^2$
  - Características de los impulsos: Frecuencia: 70 kHz, Tiempos de inversión de la polarización:  $4 \mu\text{s}$
  - Dimensiones de la diana de platino:  $210 \times 90 \text{ mm}^2$
  - Naturaleza de la GDL (sustrato): E-Tek®r vendido por la compañía BASF
  - Dimensiones de la GDL:  $50 \times 50 \text{ mm}^2$
  - Distancia sustrato-diana: 40 mm
  - Tiempo de depósito: 5 s
  - Gas: argón
  - Temperatura ambiente
- La figura 2 es una fotografía en microscopía electrónica de barrido (aumento de  $\times 5 \cdot 10^5$ ) del sustrato así obtenido.
- En esta figura, se observa la formación de nanopartículas de platino de un tamaño medio próximo de 2-3 nm.
- Este depósito se ha recubierto a continuación por pulverización de una película de Nafion® de aproximadamente 100 nm de grosor, para asegurar la conductividad protónica del electrodo, como durante la realización estándar de un electrodo de pila de combustible.

### EJEMPLO 3: PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOBRE UN SUSTRATO DE NAFION®

- El procedimiento de depósito de partículas de platino descrito anteriormente en el ejemplo 1 ha sido también reproducido para producir unas partículas de plata (diana de plata de pureza del 99,99%) sobre un sustrato de Nafion®. Las condiciones de realización son reagrupadas a continuación:
- Presión del recinto: 40 Pa
  - Densidad de potencia de la descarga sobre la diana:  $1 \text{ W/cm}^2$
  - Características de los impulsos: \* Frecuencia: 100 kHz, \* Tiempos de inversión de la polarización:  $2 \mu\text{s}$
  - Dimensiones de la diana de plata:  $210 \times 90 \text{ mm}^2$
  - Dimensiones del sustrato de Nafion®:  $50 \times 50 \text{ mm}^2$
  - Distancia sustrato-diana: 40 mm
  - Tiempo de depósito: 5 s
  - Gas: argón
  - Temperatura ambiente

La formación de las nanopartículas se observó con un microscopio electrónico de barrido equipado de un cañón con efecto de campo (MEB-FEB). La figura 3 es una fotografía realizada con un aumento de  $\times 2 \cdot 10^5$  del sustrato así obtenido.

- En esta figura, se observa la formación de nanopartículas de plata de un tamaño medio de 10 nm. Se puede observar que estas partículas están uniformemente repartidas sin agregación, y no se observa ninguna degradación del Nafion® en la superficie. La densidad de superficie, así como la densidad de las nanopartículas, son respectivamente del 17% y de  $2700 \text{ partículas}/\mu\text{m}^2$ .

### EJEMPLO 4: DEPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINO SOBRE UN SUSTRATO DE SILICIO MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE DEPÓSITO "EN DESPLAZAMIENTO"

- Se ha realizado un depósito de nanopartículas de platino sobre un sustrato de silicio. El depósito se ha realizado por pulverización en magnetrón en corriente pulsada de una diana de platino (pureza del 99,99%) bajo atmósfera de argón.

El sustrato tenía una velocidad de desplazamiento de 0,6 m/min. delante de la diana de platino mantenida fija. Las condiciones de realización son reagrupadas a continuación:

- 5 - Presión del recinto: 30 Pa
- Densidad de potencia de la descarga sobre la diana: 1 W/cm<sup>2</sup>
- Características de los impulsos: \* Frecuencia: 100 kHz, \* Tiempos de inversión de la polarización: 2 μs
- 10 - Dimensiones de la diana: 210 x 90 mm<sup>2</sup>
- Dimensiones del sustrato de silicio: 15 x 15 cm<sup>2</sup>
- 15 - Distancia diana-sustrato: 40 mm
- Velocidad de desplazamiento: 0,6 m/min<sup>-1</sup>
- Gas: argón
- 20 - Temperatura ambiente

La formación de las nanopartículas de platino sobre el sustrato de silicio se ha observado con un microscopio electrónico de barrido, equipado de un cañón con efecto de campo (MEB-FEB).

25 La figura 4 es una fotografía realizada con un aumento de  $\times 5.10^5$  de la superficie del sustrato así obtenida.

En la figura 4, se observa la formación de nanopartículas de platino de un tamaño medio inferior a 5 nm.

30 Se puede observar que estas nanopartículas están uniformemente repartidas sin coalescencia ni agregación.

EJEMPLO 5: DEPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINO SOBRE UN SUSTRATO CONSTITUIDO DE UN TEJIDO DE CARBONO.

35 El depósito de las nanopartículas de platino sobre el sustrato constituido de un tejido de carbono se ha realizado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, con un tiempo de depósito de 5 segundos.

La formación de las nanopartículas de platino se examinó mediante microscopio electrónico de barrido -FEG.

40 La figura 6 representa la imagen binarizada, obtenida con un aumento de  $\times 780.000$ .

En la figura 6, se observa que las nanopartículas de platino tienen un tamaño medio de aproximadamente 3 nm con una densidad de partículas de aproximadamente 15.000 nanopartículas/μm<sup>2</sup>, lo que demuestra bien que no se obtiene una película continua.

45 EJEMPLO COMPARATIVO: DEPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOBRE UN SUSTRATO DE SILICIO A UNA PRESIÓN DEL RECINTO DE 10 PA

50 Se ha realizado un depósito de nanopartículas de plata sobre un sustrato de silicio. El depósito se ha realizado por pulverización en magnetrón en corriente pulsada de una diana de plata (pureza del 99,99%) bajo atmósfera de argón. Las condiciones de realización son reagrupadas a continuación:

- Presión del recinto: 10 Pa
- 55 - Densidad de potencia de la descarga sobre la diana: 0,5 W/cm<sup>2</sup>
- Características de los impulsos: \* Frecuencia: 100 kHz, \* Tiempos de inversión de la polarización: 2 μs
- Dimensiones de la diana: 210 x 90 mm<sup>2</sup>
- 60 - Dimensiones del sustrato de silicio: 5 x 5 cm<sup>2</sup>
- Distancia sustrato-diana: 40 mm
- 65 - Tiempo de depósito: 4 s

- Gas: argón

- Temperatura ambiente

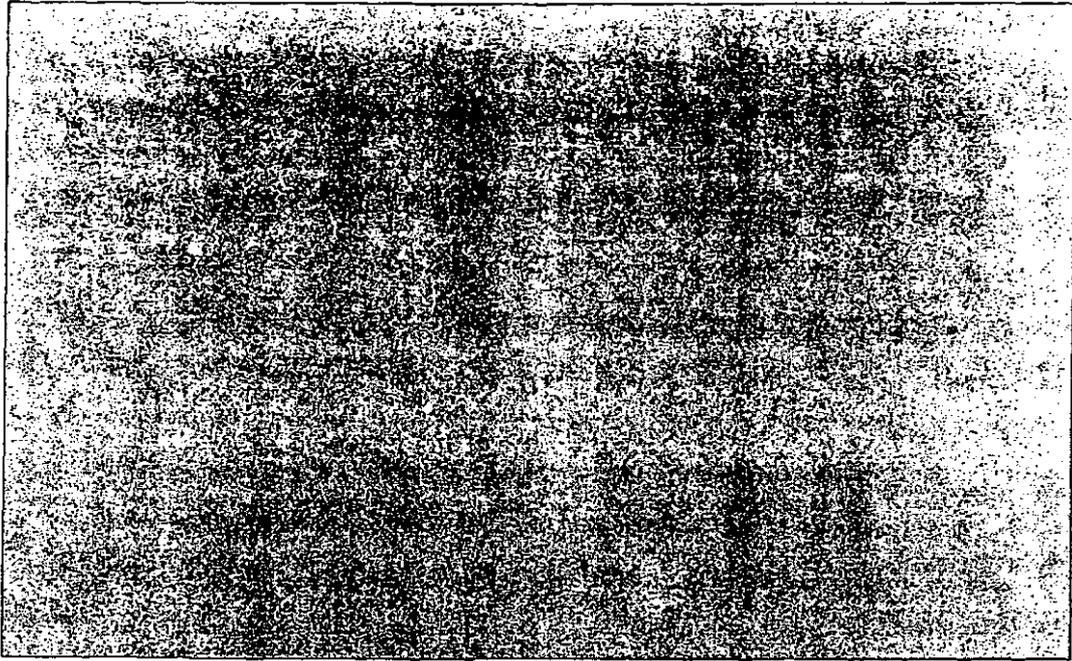
5 Las condiciones de realización utilizadas en este ejemplo corresponden a las del procedimiento de la invención, salvo la presión que es de 10 Pa y no de 15 a 60 Pa, como en el procedimiento de la invención.

10 La figura 5 es una fotografía en microscopio electrónico de barrido (aumento de  $\times 2 \cdot 10^5$ ) del sustrato así obtenido. Se observa, a partir de la figura 5, que las nanopartículas de plata se han fusionado para formar una película en la superficie del sustrato.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de depósito de nanopartículas metálicas por depósito físico en fase vapor, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de pulverización catódica de un material diana en presencia de un gas neutro en la superficie de un sustrato, en un recinto mantenido a una presión de 15 a 60 Pa, caracterizado porque dicha etapa de pulverización catódica se realiza durante un tiempo inferior a 20 segundos.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de pulverización catódica es una pulverización catódica en magnetrón.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el tiempo de depósito está comprendido entre 2 y 20 segundos.
- 15 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la etapa de pulverización, la presión dentro del recinto se mantiene a un valor que va de 20 Pa a 40 Pa, preferiblemente de 30 Pa a 40 Pa.
- 20 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de pulverización se lleva a cabo con una densidad de potencia de descarga sobre el material diana metálico, comprendida entre 0,2 W/cm<sup>2</sup> y 5 W/cm<sup>2</sup> inclusive, y preferiblemente entre 0,5 y 5 W/cm<sup>2</sup> inclusive.
- 25 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque la etapa de pulverización se lleva a cabo con una densidad de potencia de descarga sobre el material diana metálico de 1 W/cm<sup>2</sup>.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gas neutro utilizado durante la etapa de pulverización se selecciona entre los gases raros y sus mezclas.
- 30 8. Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque el gas raro utilizado durante la etapa de pulverización es argón.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de pulverización se efectúa a una temperatura del sustrato inferior o igual a 100°C.
- 35 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque la etapa de pulverización se efectúa a temperatura ambiente.
- 40 11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato se selecciona entre el vidrio, el silicio, los metales, los aceros, las cerámicas tales como la alúmina, el óxido de cerio y el óxido de circonio, los tejidos, las zeolitas y los polímeros.
12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dentro del recinto de depósito, la distancia entre la diana y el sustrato está comprendida entre 20 y 100 mm inclusive.
- 45 13. Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque dentro del recinto de depósito, la distancia entre la diana y el sustrato está comprendida entre 40 y 60 mm inclusive.
- 50 14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los metales que constituyen la diana metálica se seleccionan entre el platino, la plata, el oro, el níquel, el paladio, el cobre, el rodio, el iridio, el rutenio, el cromo, el molibdeno, y sus mezclas.
- 55 15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende varias etapas sucesivas de depósito de nanopartículas, utilizando dichas etapas de depósito unas dianas metálicas de naturaleza diferente.
16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato atraviesa el recinto de depósito a una velocidad de desplazamiento tal, que el tiempo de depósito es inferior a 20 s, preferiblemente comprendido entre 2 y 20 s.
- 60 17. Utilización de un sustrato susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanopartículas metálicas son nanopartículas de plata, como sustrato antibacteriano.
18. Utilización de un sustrato susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, como material de electrodo para pila de combustible.
- 65 19. Utilización de un sustrato susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento, según cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 16, en el que las nanopartículas metálicas son semi-conductoras, como material fotovoltaico.



100nm

FIGURA 1



100nm

FIGURA 2

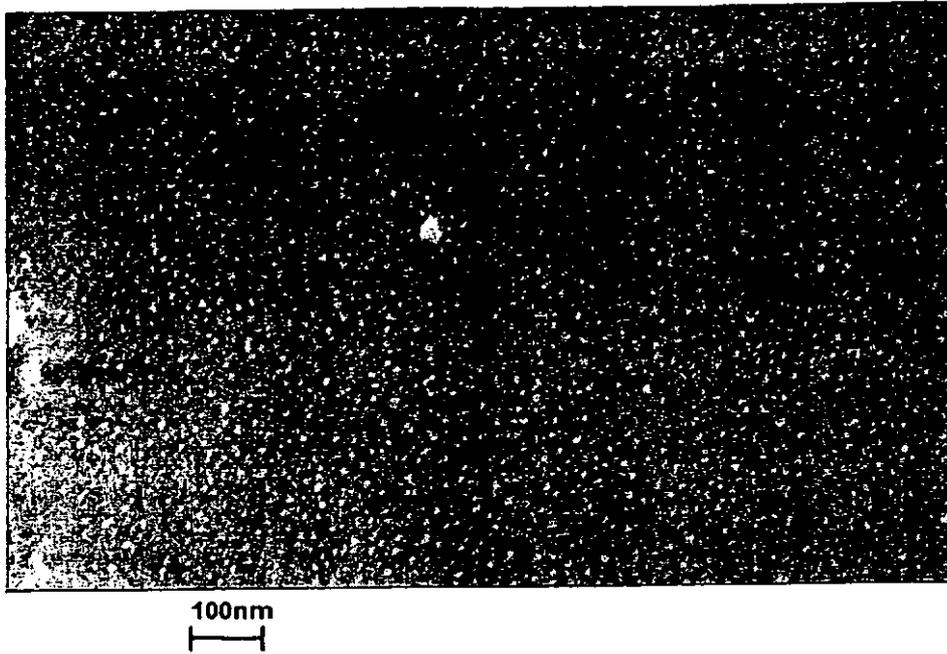


FIGURA 3

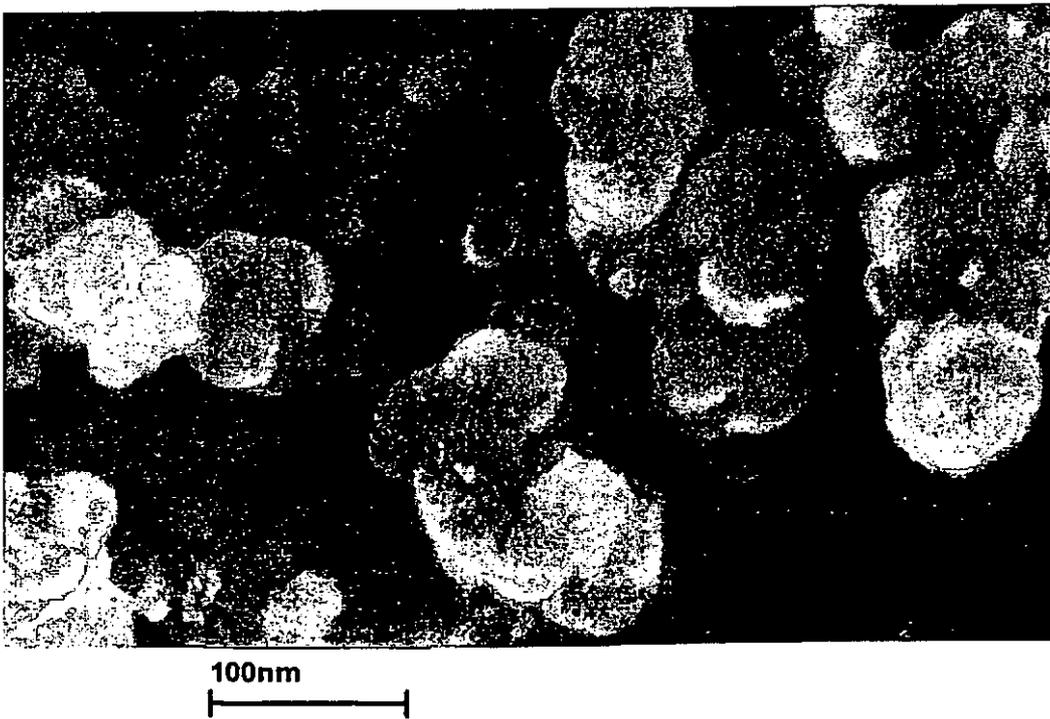
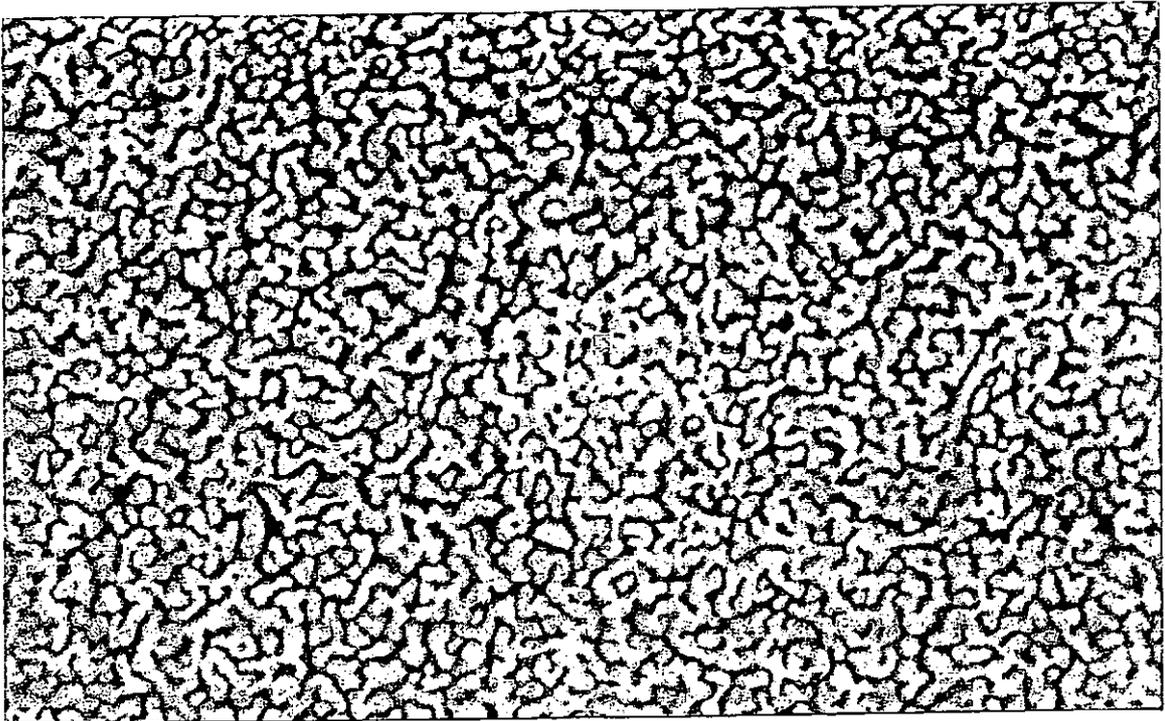
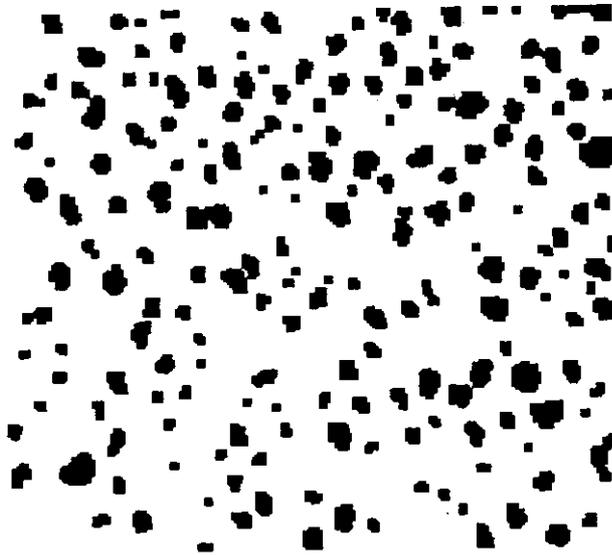


FIGURA 4



100nm  
┌───┐

FIGURA 5



50nm  
┌──────────┐

FIGURA 6