

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 201**

21 Número de solicitud: 201231223

51 Int. Cl.:

C23C 14/34 (2006.01)

B22F 9/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

30.07.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.02.2014

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2013/070559

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO - EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (50.0%)**

Bº Sarriena, s/n

48940 Leioa (Bizkaia) ES y

**CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS Y TECNICAS (50.0%)**

72 Inventor/es:

FELISBERTO, Marcos;

SACCO, Leandro;

RUBIOLO, Gerardo;

GOYANES, Silvia;

ECEIZA MENDIGUREN, Arantxa;

KORTABARRIA ALZERREKA, Gardel y

MONDRAGON EGAÑA, Iñaki

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS POR DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE DE VAPOR Y PROCEDIMIENTO DE GENERACIÓN DE RUGOSIDADES.**

57 Resumen:

Procedimiento de deposición de nanopartículas metálicas por deposición física en fase de vapor y procedimiento de generación de rugosidades.

Procedimiento de deposición de nanopartículas metálicas en todo tipo de sustratos por pulverización catódica, donde porque la deposición se realiza a una densidad de potencia entre 0.2-5 W/cm² a una presión entre 60 y 180 Pa, en presencia de un gas noble. Gracias del procedimiento de la invención es posible depositar nanopartículas sobre cualquier tipo de sustrato (polímeros, fibras, silicio...), a bajas temperaturas, en particular a temperatura ambiente, sin limitaciones en el área de deposición y sin restricciones en cuanto al tiempo en el cual se realiza el depósito. Tras la deposición, invirtiendo la polaridad, se pueden realizar rugosidades de escala nanométrica en el sustrato.

ES 2 445 201 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de deposición de nanopartículas metálicas por deposición física en fase de vapor y procedimiento de generación de rugosidades.

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se encuadra dentro de los procedimientos de deposición física en fase vapor (PVD por sus siglas en inglés). Más en concreto, la invención se refiere a un procedimiento de deposición de nanopartículas que puede realizarse a cualquier temperatura, en particular a temperatura ambiente y sobre cualquier sustrato.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Existen numerosos métodos de deposición de nanopartículas sobre superficies sólidas mediante pulverización catódica (denominados comúnmente "sputtering"). Estos procesos suelen ser de aplicación a temperaturas en torno a los 400 °C, lo que puede dañar la estructura de las superficies a tratar. Para solucionar este problema, se han intentado depositar nanopartículas sobre fibras de carbono mediante la preparación de soluciones de ferrofluidos [Shen Zu *et al.*, Carbon nanotubes growth on carbon fibers, Diamond and Related Materials, 12, 1825 (2003)], donde tras la inmersión de las fibras sobre la solución, es necesaria la aplicación de un tratamiento térmico a 400 °C para eliminar los elementos orgánicos residuales. También se han preparado soluciones acuosas que contienen una sal metálica, en la cual posteriormente se sumergen las fibras y sobre las que queda depositado un recubrimiento continuo, pero para obtener nanopartículas metálicas resulta necesaria la aplicación de una etapa de reducción en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 400 °C [S. Sharma and S. Lakkad, Compressive strength of carbon nanotubes grown on carbon fibers reinforced epoxy matrix multiscale hybrid composites, Surface and Coatings Technology, 205, 350 (2010)]. El mismo procedimiento se aplica cuando el metal es depositado mediante la técnica de dip coating [S. Sharma and S. Lakkad, Morphology study of carbon nanospecies grown on carbon fibers by thermal CVD technique, Surface and Coatings Technology, 203, 1329 (2009)]. Mediante la técnica de Magnetron Sputtering se depositan películas sobre las fibras a una temperatura de 300 °C; para generar las nanopartículas metálicas resulta necesaria la aplicación de una etapa térmica en una atmósfera que contenga hidrógeno a temperaturas superiores a los 660 °C [M. Al-Haik *et al.*, Hybrid carbon fibers/carbon nanotubes structures for next generation polymeric composites, Journal of Nanotechnology, 2010, ID 860178 (2010), W. Li *et al.*, Controlled growth of carbon nanotubes on graphite foil by chemical vapor deposition, Chemical Physical Letters, 335, 141 (2001)]. En la solicitud US2009/0142584 A1 se describe un procedimiento de pulverización a temperaturas menores de 100°C mediante el que se depositan partículas de tamaño menor o igual a 20 nm en sustratos térmicamente sensibles utilizando presiones en la cámara de pulverización entre 15-60 Pa y tiempos menores de 20s, densidad de potencia de plasma entre 0.2 y 5 W/cm² y distancia entre electrodos entre 20 y 100 mm. Sin embargo, este procedimiento presenta el problema de que a mayor tiempo de aplicación, las nanopartículas comienzan a coalescer formando una película delgada. Otra desventaja de dicho procedimiento es que mediante el mismo solo se logra depositar una capa de nanopartículas, es decir no es posible depositar capas sucesivas de nanopartículas. Como máximo es posible depositar 50000 nanopartículas por μ², lo cual corresponde a una nanopartícula al lado de otra. Esta solicitud menciona que la descarga es inestable con escasas o ninguna nanopartículas depositadas a presiones mayores de 60 Pa. Sin embargo en la literatura existente está demostrado de que es posible establecer descargas estables a presiones mayores de 60 Pa [G. Auday *et al.*, Experimental studies of effective secondary emission coefficient for rare gases and copper electrodes, Journal of Applied Physics, 83, 11 (1998)].

15

20

25

30

35

40

45

OBJETO DE LA INVENCION

La invención tiene por objeto paliar los problemas técnicos citados en el apartado anterior. Para ello, propone un procedimiento de deposición de nanopartículas metálicas en todo tipo de sustratos por pulverización catódica, donde la deposición se realiza a una densidad de potencia entre 0.2-5 W/cm² a una presión entre 60 y 180 Pa, preferentemente entre 100 y 120 Pa y en presencia de un gas inerte y opcionalmente también de hidrógeno. De preferencia, el gas inerte es argón. El blanco empleado comprende un metal u óxido de metal en forma compacta o de nanopartículas.

50

55

La invención se refiere también a un procedimiento de generación de rugosidades en el rango de los nanómetros sobre fibras de carbono que comprende, tras una deposición según el procedimiento anterior, invertir la polaridad de los electrodos de la cámara de deposición, a una temperatura entre 100 y 350°C, densidad de potencia entre 0.2-5 W/cm² y presión entre 60 y 180 Pa.

60

Gracias al procedimiento de la invención es posible depositar nanopartículas metálicas sobre cualquier tipo de superficies, incluso en aquellas térmicamente sensibles como las poliméricas o las fibras de carbono. Los procesos involucrados durante la deposición de las nanopartículas no dañan la integridad del sustrato dado que la totalidad del proceso se puede realizar incluso a temperatura ambiente

65

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5 Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña la siguiente descripción de un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo se ha representado lo siguiente:

10 Figura 1: son micrografías de AFM que muestran nanopartículas metálicas depositadas mediante el procedimiento de la invención. La figura (a) muestra el resultado sobre un sustrato de fibra de carbono, y la (b) sobre resina epoxy.

10 Figuras 2a-2c: son micrografías de AFM de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ con sus correspondientes perfiles de altura que muestran los distintos resultados de aplicar el procedimiento de la invención durante un tiempo variable.

15 Figuras 3a y 3b: son micrografías de AFM con sus correspondientes perfiles de altura que muestran los resultados de llevar a cabo el procedimiento de la invención empleando distintos materiales como blanco.

Figuras 4a y 4b: son micrografías de AFM que muestran rugosidades nanométricas generadas mediante un procedimiento según un segundo aspecto de la invención sobre un sustrato de fibra de carbono.

20 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 Las principales ventajas del procedimiento de la invención radican en la deposición de nanopartículas sobre cualquier tipo de sustrato como polímeros, fibras, silicio (figuras 1a y 1b), a bajas temperaturas, en particular a temperatura ambiente, sin limitaciones en el área de deposición y sin restricciones en cuanto al tiempo en el cual se realiza el depósito. Además se puede realizar empleando cualquier tipo de blanco, como los fabricados a partir de la compactación de nanopartículas. La deposición puede realizarse por lo tanto sobre fibras de carbono u otros sustratos que requieren un proceso a temperatura ambiente. Mediante el procedimiento de la invención se consiguen nanopartículas de entre 1 y 50nm.

30 El procedimiento de pulverización catódica se aplica a baja densidad de potencia, entre $0.2\text{-}5\text{ W/cm}^2$ y en un rango de presiones entre 60 y 180 Pa, con resultados óptimos entre 100 y 120 Pa, en presencia de un gas noble y opcionalmente también de hidrógeno para evitar un proceso reactivo. En particular, en presencia de argón se han comprobado mayores rendimientos.

35 Gracias al rango de densidad de potencias entre 0.2 y 5 W/cm^2 combinado con las altas presiones entre 60 y 180 Pa se obtienen nanopartículas independientemente del tiempo de aplicación, ya que las mismas no sufren fenómenos de aglomeración o coalescencia. Como consecuencia de ello, modificando el tiempo de deposición es posible controlar la densidad de nanopartículas sobre el sustrato. Este efecto se consigue gracias a que con los parámetros escogidos se puede controlar el camino medio libre de los átomos de manera que no se cree una película. En la cámara de pulverización catódica, los átomos extraídos del blanco junto con el plasma de argón forman un gas. El camino libre medio de los átomos en el gas depende de su presión y temperatura según la expresión:

$$l = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} d^2 p}$$

45 donde k_B es la constante de Boltzmann, d es el diámetro de los átomos eyectados, T y p son la temperatura y la presión del gas respectivamente. Por lo tanto, es posible alterar el camino medio libre de los átomos a través de cambios en la presión o temperatura dentro de la cámara. En caso de que el camino medio libre de los átomos eyectados del blanco sea mayor que la distancia entre el blanco y el sustrato, los átomos no sufrirán colisiones y consecuentemente, no perderán energía en el camino desde el blanco hasta el sustrato. Esta es la condición en la que se suele trabajar cuando se busca la deposición de películas delgadas y continuas sobre el sustrato. La presión en la cámara es tan baja que los átomos eyectados del blanco alcanzan el sustrato sin colisionar entre sí. De esta manera, sobre la superficie del sustrato ocurre la deposición átomo por átomo, lo que lleva a la formación de una película delgada y continua. En la presente invención, los valores de temperatura y presión llevan a un camino medio libre de los átomos mucho menor que la distancia entre blanco y sustrato. Es decir, se está favoreciendo mucho la colisión entre los átomos evaporados del blanco. Por ejemplo, para un blanco de Fe, los parámetros del procedimiento de la invención llevan a un camino medio libre de $\approx 24\mu\text{m}$ cuando la distancia entre electrodos es de 1 cm (no hay cambios significativos en estos valores si se cambian el metal del blanco o la distancia entre electrodos, estos valores se mantienen en el mismo orden de magnitud). Las colisiones hacen que los átomos eyectados se condensan en fase de vapor, formando núcleos de unos pocos átomos, que pueden crecer o no hasta formar nanopartículas que se depositan sobre el sustrato.

60 La presente invención permite por lo tanto la deposición homogénea de sucesivas capas de nanopartículas sobre un área predefinida del sustrato. Se obtienen nanopartículas con todos los tipos de blancos metálicos o de óxidos metálicos, en particular óxido de hierro, hierro y níquel. La diferencia entre los diferentes materiales

utilizados como blanco (según el tipo de metal u óxido metálico, o cuando se emplean nanopartículas compactadas) radica en el tamaño de las nanopartículas depositadas y en el rendimiento obtenido (número de partículas depositadas sobre el sustrato por unidad de tiempo).

5 En la figura 2 puede apreciarse que variando el tipo de blanco y/o el tiempo de deposición es posible controlar la densidad de nanopartículas depositadas. La figura 2 corresponde a micrografías de AFM de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ con sus correspondientes perfiles de altura. A las tres muestras se les aplicaron los mismos parámetros de presión: 120 Pa, temperatura: ambiente, densidad de potencia: 1 W/cm^2 y distancia entre electrodos: 1 cm. En la figura 2(a) se observa que aplicando un tiempo de deposición de 40 minutos empleando un blanco conformado por nanopartículas de hierro se obtiene una densidad de partículas depositadas sobre el sustrato de $1300\text{ NP}/\mu^2$, mientras que a partir de la figura 2(b) donde el depósito se obtuvo con el mismo blanco pero con un tiempo de deposición de 60 minutos la densidad de nanopartículas es de $5000\text{ NP}/\mu^2$. En la figura 2(c) se muestra el depósito obtenido utilizando un blanco macizo de hierro y un tiempo de deposición de 60 minutos, es decir se empleó el mismo material que el conformado por nanopartículas pero la diferencia radica en la estructura del mismo. El rendimiento obtenido fue de $800\text{ NP}/\mu^2$. En los perfiles de altura se muestran los tamaños promedio de las nanopartículas depositadas, donde se observa que el tipo de estructura del blanco no modifica significativamente el tamaño de las partículas depositadas, esto se observa al comparar los perfiles de altura de las figuras 2(b) y 2 (c).

20 Como se puede apreciar en la figura 3(a), empleando el blanco compacto de hierro cuando el tiempo de deposición es de 180 minutos se obtiene una densidad de nanopartículas de $5000\text{ NP}/\mu^2$. En cambio cuando se utiliza un blanco de níquel compacto aplicando un tiempo de deposición de 180 minutos, como se puede apreciar en la figura 3(b), el tamaño de las nanopartículas es del orden los 15 nm y la densidad de nanopartículas depositadas es de $400\text{ NP}/\mu^2$. Cabe destacar que si se incrementa el tiempo de deposición una vez que ya se ha cubierto por completo el sustrato, se siguen depositando nanopartículas sin producirse fenómenos de aglomeración o coalescencia ya que las nanopartículas se depositan sobre las anteriores sin formar una película, lo que indica que mediante la presente invención es posible depositar la cantidad que se desee de capas de nanopartículas sobre el sustrato.

30 Cuando la deposición se realiza a presiones entre 60 y 160 Pa, la invención presenta la ventaja adicional de que permite generar en las superficies una rugosidad de escala nanométrica sobre fibras de carbono, lo que mejora el anclaje mecánico entre dichas fibras y una matriz en materiales compuestos. Para generar las rugosidades nanométricas sobre el sustrato, en primer lugar se deben depositar las nanopartículas según el procedimiento de la invención. Seguidamente se invierte la polaridad de los electrodos, es decir el sustrato se le aplica un potencial negativo y al electrodo que en el proceso de deposición de nanopartículas se utilizó como blanco se le aplica un potencial positivo. Fijada esta configuración se aplican los mismos parámetros de presión, densidad de potencia y distancia entre electrodos que cuando se realiza la deposición de nanopartículas. La temperatura se puede establecer entre los $100\text{ }^\circ\text{C}$ y los $350\text{ }^\circ\text{C}$. El gas empleado debe ser inerte. Preferentemente se utiliza argón o una mezcla de argón hidrogeno. Como se muestra en la figura 4, mediante esta segunda puesta en práctica de la invención, se logra generar rugosidades de escala nanométrica sobre el sustrato previamente tratado como expuesto anteriormente. En la figura 4(a) se aprecian crestas y valles que conforman la rugosidad, este tipo de estructura resulta homogénea sobre todo el sustrato. En la figura 4(b) observamos que la distancia entre dichos valles varía entre los 10 nm y 50 nm, también se detecta la presencia de las nanopartículas ancladas sobre el sustrato. Se ha demostrado que si el procedimiento se lleva a cabo sin la deposición de las nanopartículas según la invención no se obtiene la generación de las rugosidades de escala nanométrica sobre el sustrato.

45 La invención encuentra aplicación en la fabricación de circuitos electrónicos, biosensores o aplicaciones mecánicas, donde puede ser utilizada para disminuir el desgaste de las piezas mediante recubrimiento con nanopartículas o incremento de su dureza, entre otros fines.

50 Ejemplos de realización:

Ejemplo 1: Depósito de nanopartículas empleando un blanco compacto de hierro.

55 Mediante el procedimiento de la invención se depositaron nanopartículas metálicas de hierro sobre silicio empleando un blanco compacto de hierro. La deposición se llevó a cabo mediante una cámara de pulverización catódica DC a una densidad de potencia de 1 W/cm^2 . Antes del comienzo de la descarga se realizó una purga de la cámara. La distancia entre el cátodo y el sustrato fue de 1 cm. El proceso se desarrolló a temperatura ambiente en una atmósfera de gas de argón, cuyo flujo se fijó en 100 sccm. La presión de la cámara se estableció en 120 Pa. El tiempo de deposición se estableció en 60 minutos. En la figura 2 (c) se muestra el depósito obtenido. La densidad de nanopartículas obtenida es de $800\text{ NP}/\mu^2$.

60 Ejemplo 2: Depósito de nanopartículas empleando un blanco compacto de hierro.

Mediante el procedimiento de la invención se depositaron nanopartículas metálicas de hierro sobre silicio empleando un blanco compacto de hierro. La deposición se llevó a cabo mediante una cámara de pulverización

catódica DC a una potencia de 1 W/cm^2 . Antes del comienzo de la descarga se realizó una purga de la cámara. La distancia entre el cátodo y el sustrato fue de 1 cm, siendo la polaridad del sustrato positiva y la del blanco negativa. El proceso se desarrolló a temperatura ambiente en una atmósfera de gas de argón, cuyo flujo se fijó en 100 sccm. La presión de la cámara se estableció en 120 Pa. El tiempo de deposición se estableció en 180 minutos. En la figura 3 (c) se muestra el depósito obtenido. La densidad de nanopartículas obtenida es de $5000 \text{ NP}/\mu^2$.

5

Ejemplo 3: Depósito de nanopartículas empleando un blanco conformado por nanopartículas de hierro.

Mediante el procedimiento de la invención se depositaron nanopartículas metálicas de hierro sobre silicio empleando un blanco conformado por nanopartículas de hierro. La preparación del blanco se lleva a cabo sometiendo a un baño de ultrasonido nanopartículas comerciales de hierro con un tamaño medio de 9 nm en un solvente, preferentemente alcohol isopropílico. La concentración de dicha solución debe ser del orden de los 0,01 g/mL. Tras el proceso de ultrasonido se vierte la solución sobre un electrodo compacto y se deja evaporar. Este procedimiento se repite de 30 a 50 veces.

10

La deposición se llevó a cabo mediante una cámara de pulverización catódica DC a una densidad de potencia de 1 W/cm^2 . Antes del comienzo de la descarga se realizó una purga de la cámara. La distancia entre el cátodo y el sustrato fue de 1 cm. El proceso se desarrolló a temperatura ambiente en una atmósfera de gas de argón, cuyo flujo se fijó en 100 sccm. La presión de la cámara se estableció en 120 Pa, siendo la polaridad del sustrato positiva y la del blanco negativa. El tiempo de deposición se estableció en 60 minutos. En la figura 2 (b) se muestra el depósito obtenido. La densidad de nanopartículas obtenida es de $5000 \text{ NP}/\mu^2$.

15

Ejemplo 4: Generación de rugosidades nanométricas sobre la superficie de fibras de carbono.

En primer lugar se depositan las nanopartículas sobre las fibras de carbono siguiendo los procedimientos detallados en los ejemplos 1 o 2. Tras la deposición, sin necesidad de abrir la cámara de pulverización catódica, se invierte la polaridad con respecto a la configuración en el proceso de deposición de las nanopartículas sobre las fibras. Sobre el sustrato se aplica un potencial negativo y sobre el blanco positivo. La densidad de potencia de descarga sobre el sustrato es de 1 W/cm^2 . La distancia entre el cátodo y el sustrato fue de 1 cm. El proceso se desarrolló a una temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de gas de argón, cuyo flujo se fijó en 100 sccm. La presión de la cámara se estableció en 120 Pa. El tiempo de deposición se estableció en 60 minutos. En la figura 4 se muestra la rugosidad obtenida.

25

30

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento de deposición de nanopartículas metálicas en todo tipo de substratos por pulverización catódica DC, caracterizado porque la deposición se realiza a una densidad de potencia entre $0.2-5 \text{ W/cm}^2$ a una presión entre 60 y 180 Pa y en presencia de un gas inerte.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el gas inerte es argón.
- 10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque se realiza en presencia también de hidrógeno.
- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el blanco empleado comprende un metal u óxido de metal en forma compacta o de nanopartículas.
- 15 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la presión está entre 100 y 120 Pa.
- 20 6.- Procedimiento de generación de rugosidades en el rango de los nanómetros sobre fibras de carbono y epoxi caracterizado porque comprende, tras una deposición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, invertir la polaridad de los electrodos de la cámara de deposición, a una temperatura entre 100 y 350°C , densidad de potencia entre $0.2-5 \text{ W/cm}^2$ y presión entre 60 y 180 Pa.

25

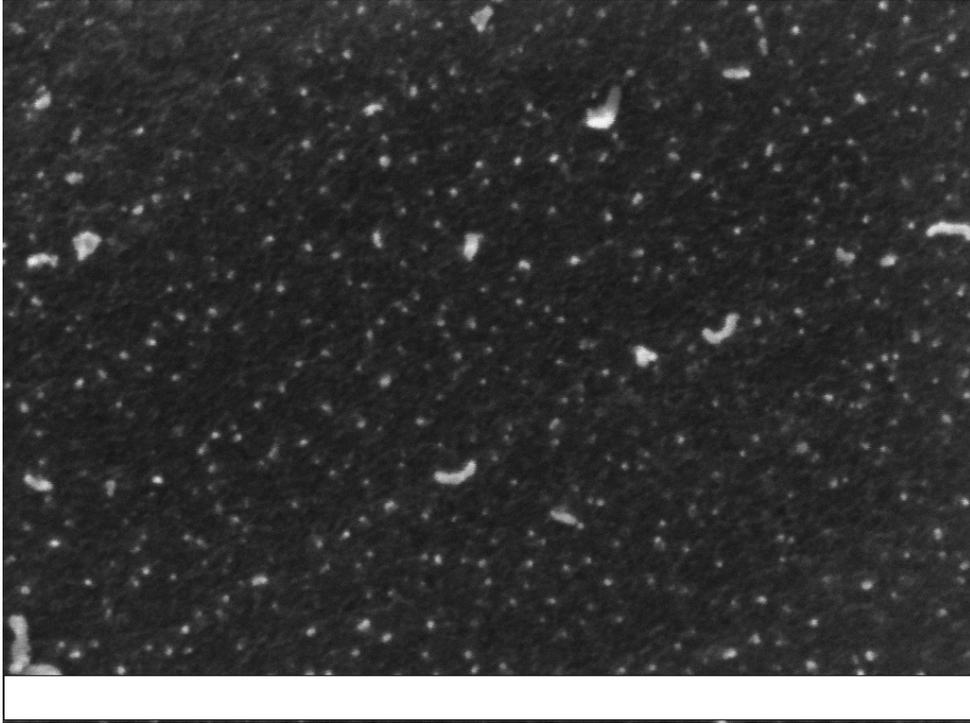


FIG. 1A

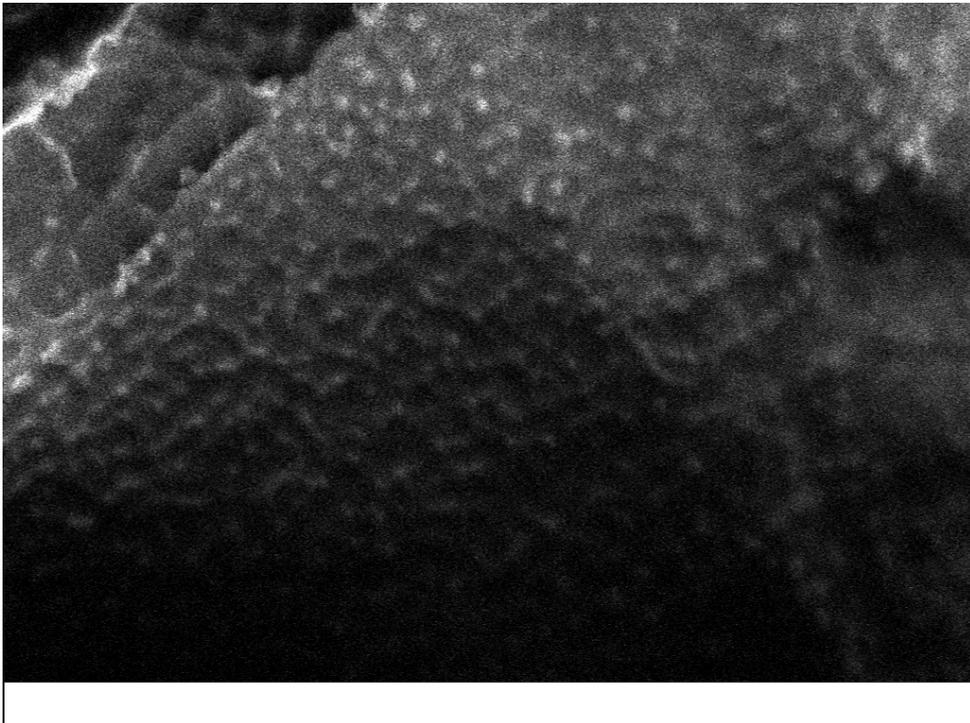


FIG. 1B

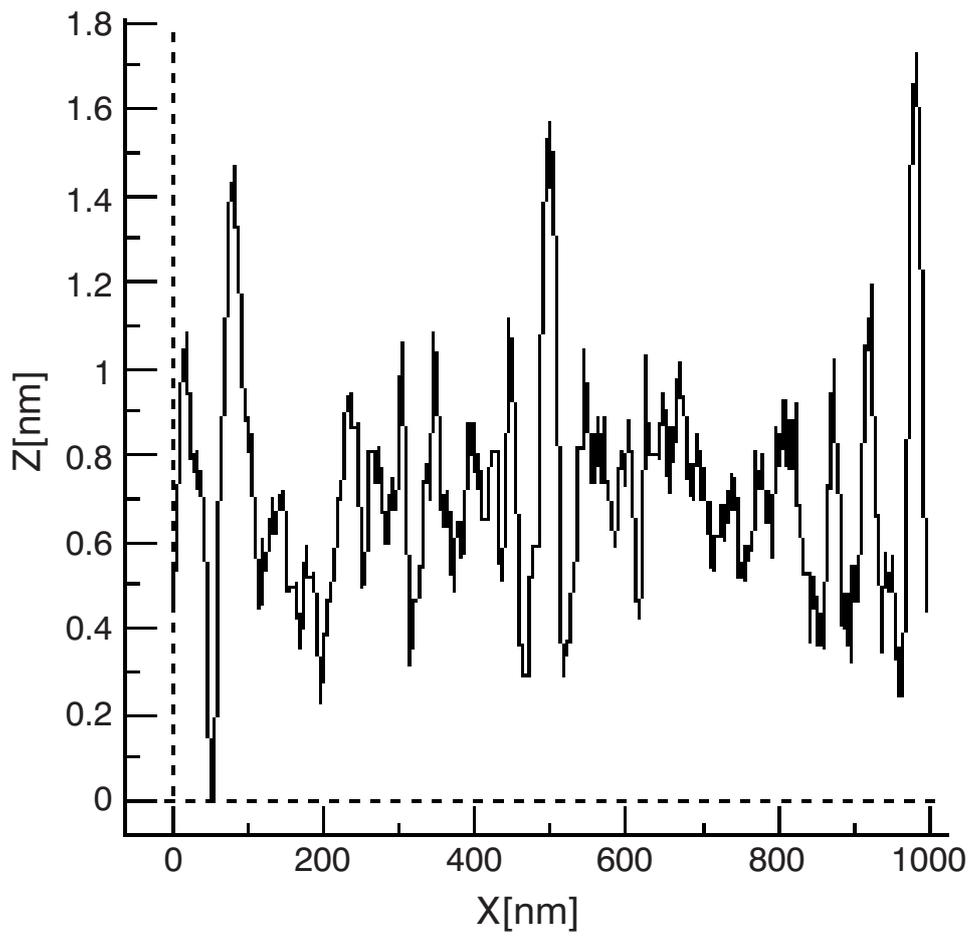
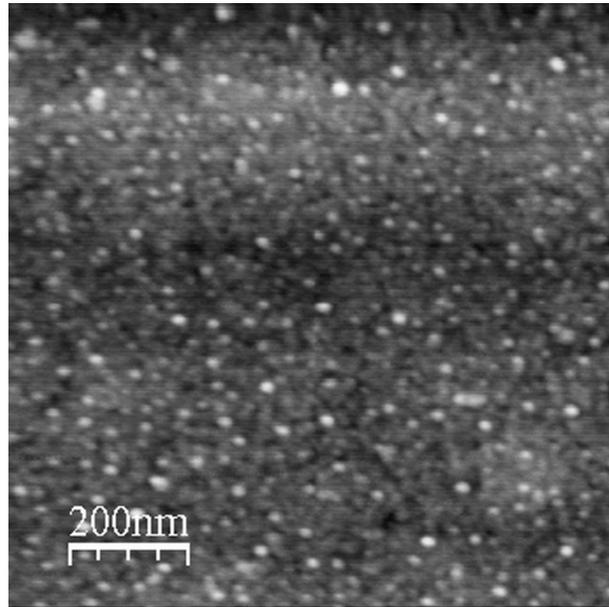


FIG. 2A

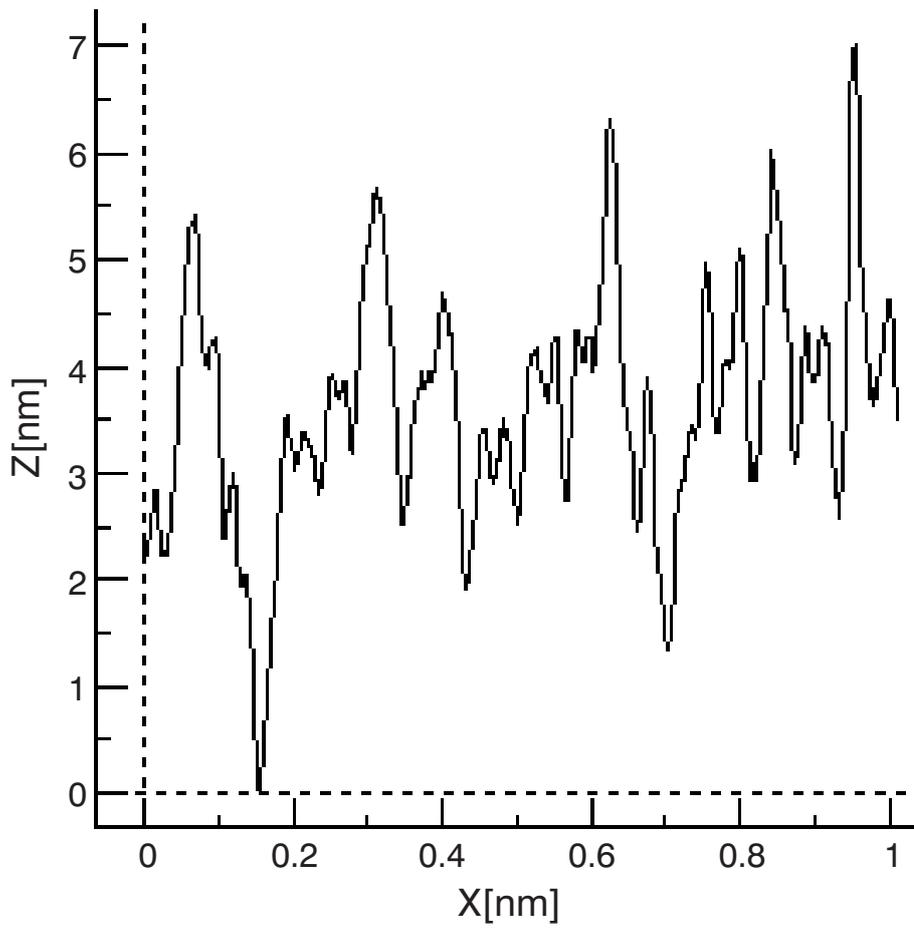
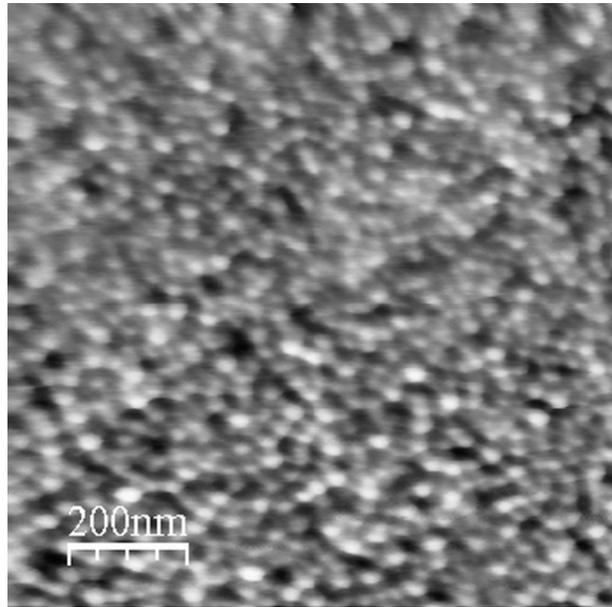


FIG. 2B

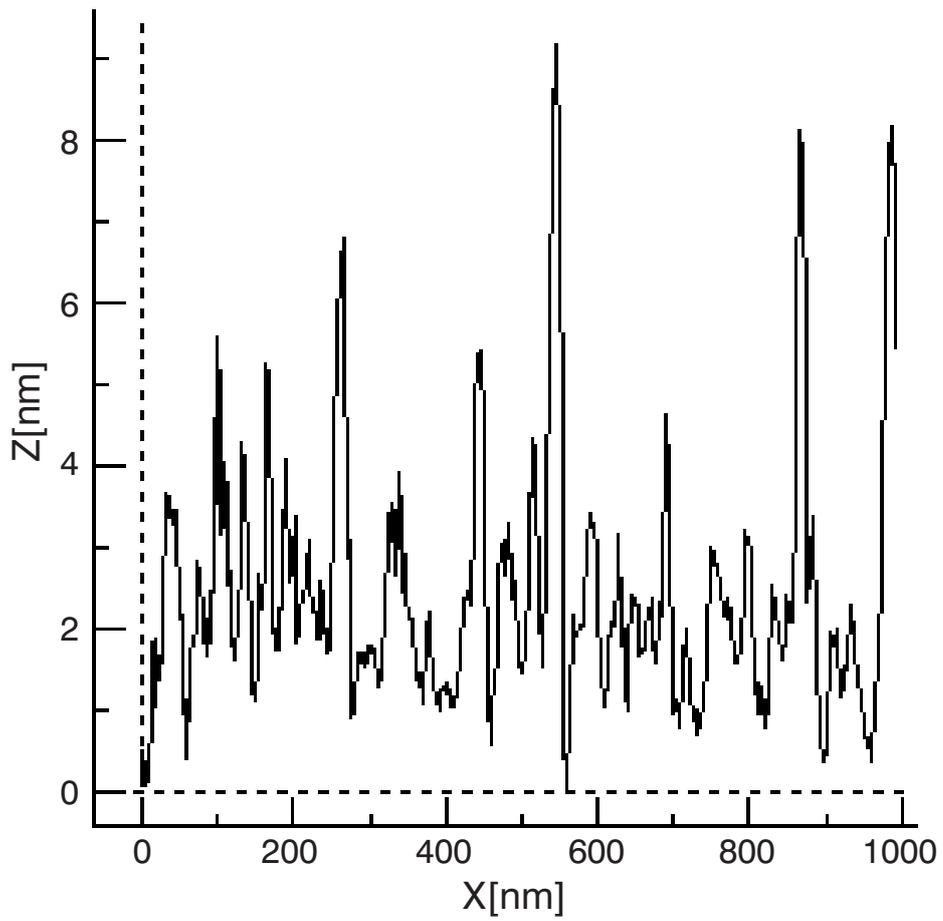
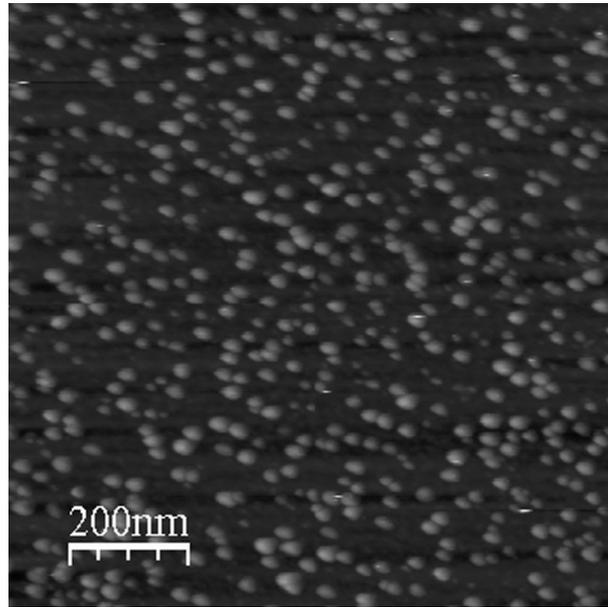


FIG. 2C

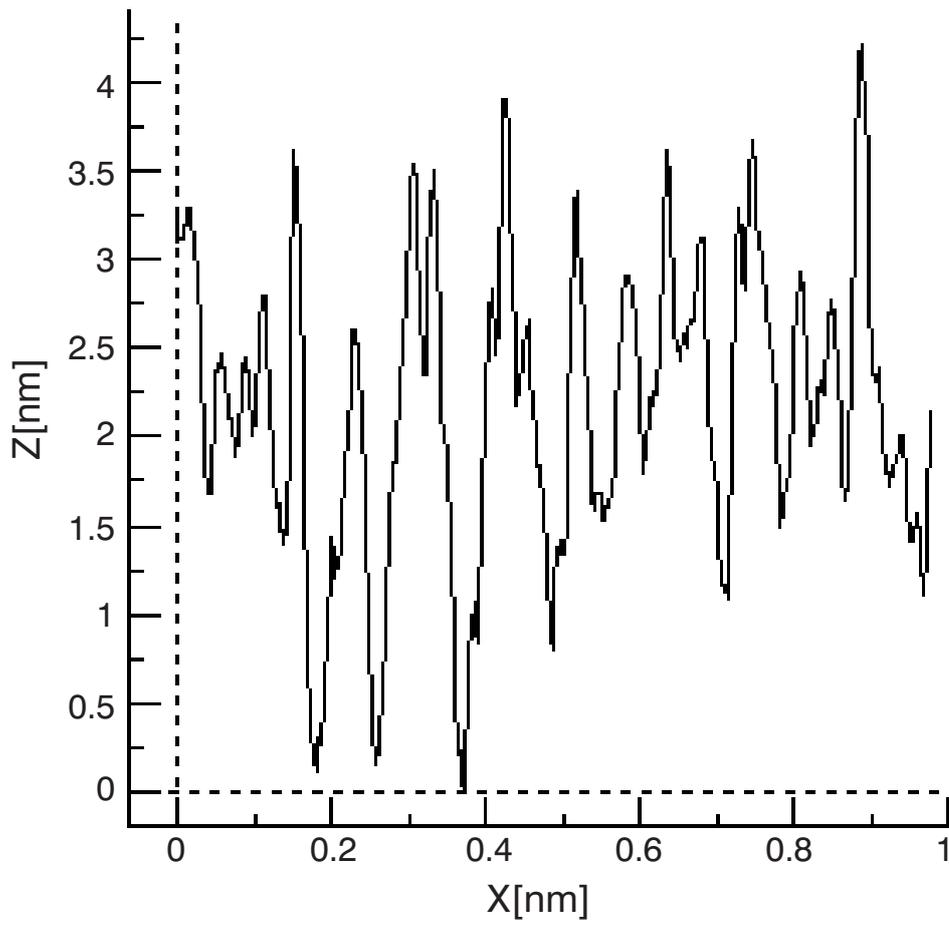
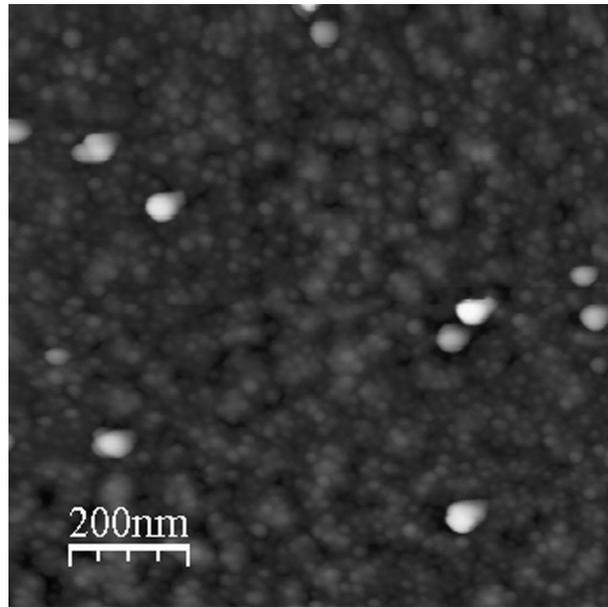


FIG. 3A

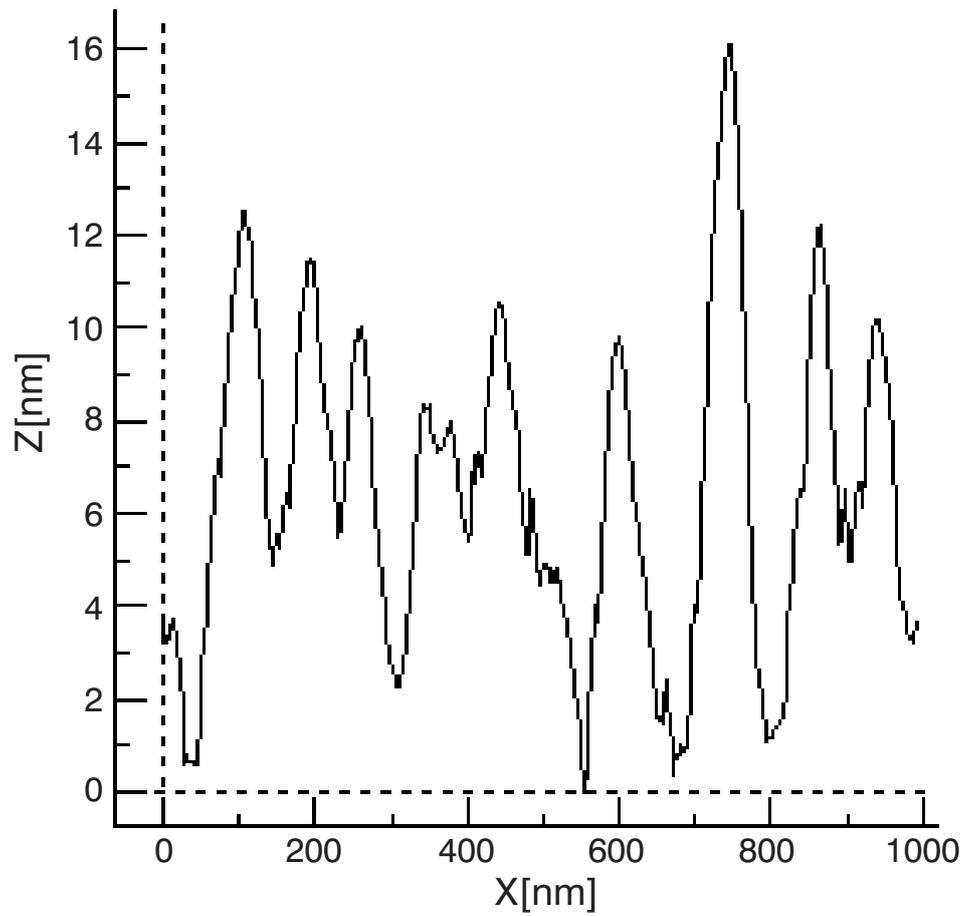
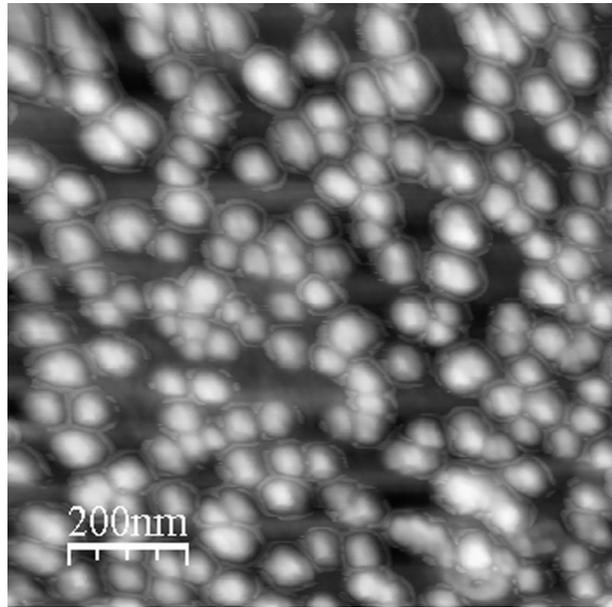


FIG. 3B

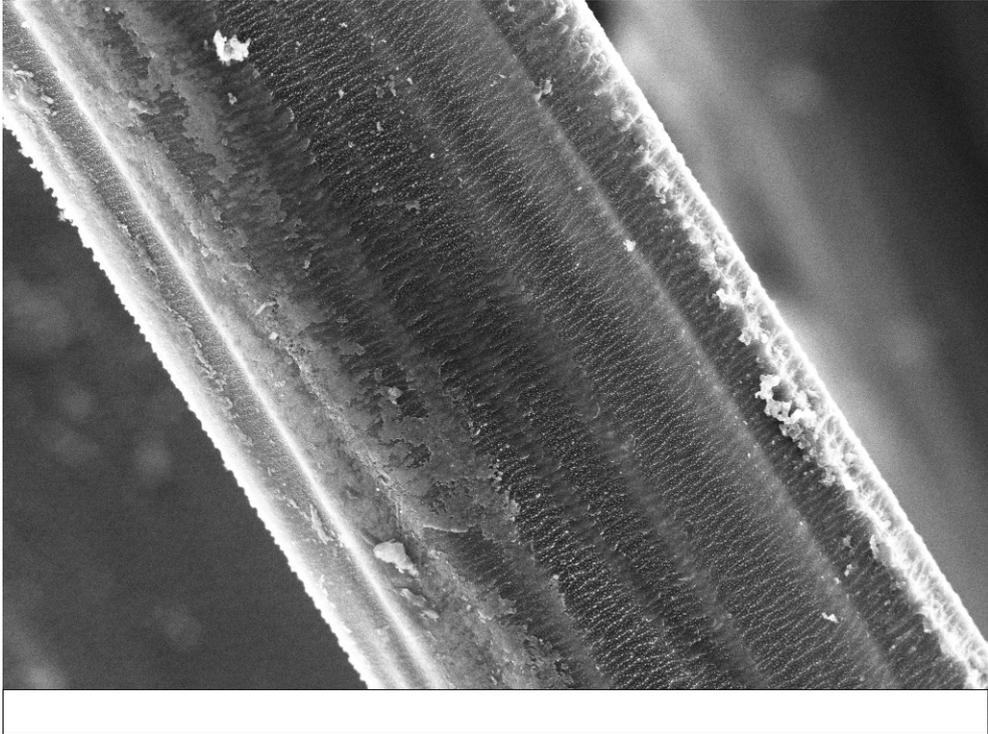


FIG. 4A

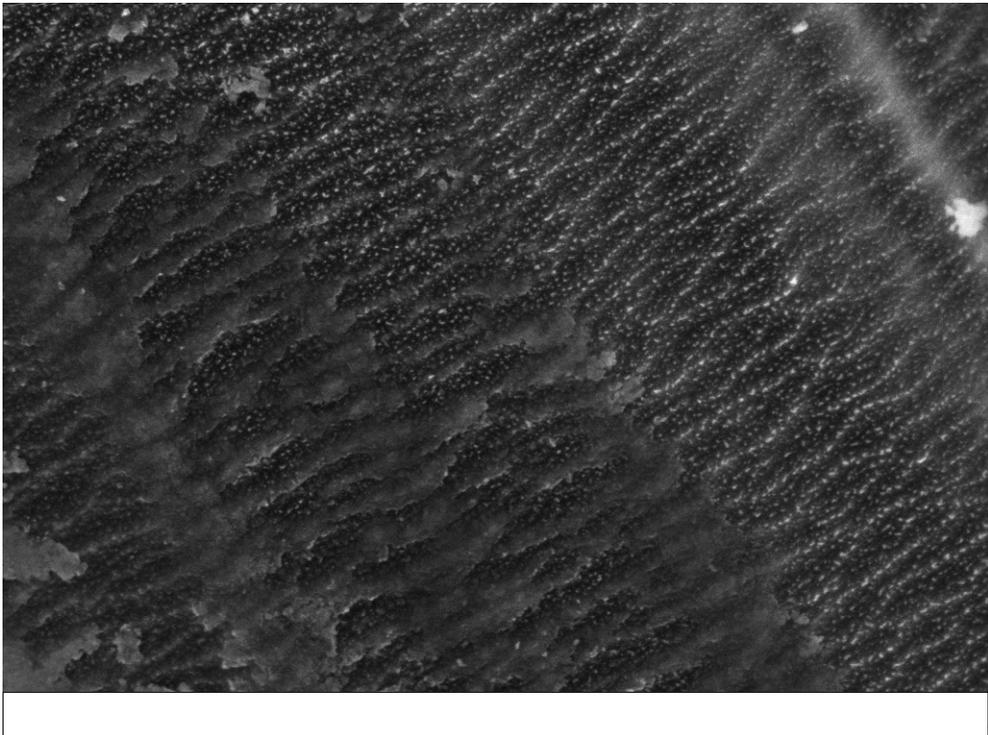


FIG. 4B