

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 204**

51 Int. Cl.:

C23C 26/00 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

C23C 14/16 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2013 PCT/DE2013/100420**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090229**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013 E 13831822 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2931937**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal**

30 Prioridad:

14.12.2012 DE 102012112299

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.03.2017

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)
Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**BRODOCEANU, DANIEL;
KRAUS, TOBIAS;
FANG, CHENG y
VÖLCKER, NICOLAS HANS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 607 204 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal

5 Las redes de nanopartículas (redes NP) se fabrican habitualmente por medio de fotolitografía, litografía por haz de electrones, nanoimpresión o litografía coloidal.

Una red de nanopartículas es en este caso una disposición regular, por ejemplo en forma de una red cristalina.

10 Tanto en la fotolitografía como también en la litografía por haz de electrones (litografía E) se usan lacas que están expuestas o bien a fotones UV o a un haz de electrones por medio de una máscara, para definir un patrón deseado. Tras el proceso litográfico resulta después de aplicar tratamientos (tal como por ejemplo deposición de metal, disolución de la laca, recocido etc.) la red NP final.

15 La litografía coloidal convencional se basa en metal que se aplica entre las esferas de una monocapa auto-organizada. Tales patrones pueden recocerse de modo que islas casi triangulares se convierten en nanopartículas de metal redondeadas.

20 Para otra fabricación de redes NP se usan las denominadas partículas núcleo-cubierta (CS), presentando éstas un núcleo de NP de metal, y el núcleo está envuelto a su vez mediante una envoltura de polímero.

25 Las partículas de núcleo-cubierta (CS) pueden aplicarse mediante disposición convectiva como monocapas empaquetadas de manera compacta sobre casi cualquier superficie lisa. Sus cubiertas se descomponen térmicamente o se decapan por plasma tras la aplicación, tras lo cual se encuentran los núcleos de nanopartículas de metal en una disposición hexagonal en la mayoría de los casos regular.

30 Es desventajoso para el procedimiento de fabricación mencionado anteriormente que, por ejemplo, la fotolitografía sea un procedimiento de varias etapas y caro, para el cual son necesarios aparatos adicionales y en el que se pierde una proporción significativa del metal usado. La litografía E es un procedimiento de fabricación aún más caro. Es desventajoso según esto también que la producción está relativamente limitada. La litografía coloidal (un procedimiento de fabricación más económico) por el contrario genera normalmente redes de nanopartículas, en las que las nanopartículas son más pequeñas que las partículas de enmascaramiento y por tanto consiguen solo una baja proporción de superficie.

35 En la fabricación por medio de partículas de núcleo-cubierta (CS), el diámetro máximo de las partículas que se descomponen en nanopartículas CS compactas está indicado actualmente con 260 nm (Vogel *et. al*, Beilstein J. Nanotechnol. 2011, 2, 459). Este tipo de fabricación limita igualmente la distancia máxima posible entre las nanopartículas.

40 Además, las partículas de núcleo-cubierta (CS) monodispersas requieren una disposición regular con desviaciones mínimas de la forma de esfera. La última condición es sin embargo difícil de conseguir con las síntesis de partículas CS usadas actualmente.

45 La invención se basa, por tanto, en el objetivo de desarrollar un procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal, mediante el cual debe posibilitarse que el tamaño de nanopartícula de metal y la distancia interparticular entre las nanopartículas de metal puedan ajustarse.

50 El objetivo se consigue de acuerdo con la invención con un procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal debido a que

- mediante disposición convectiva se deposita una dispersión coloidal de microesferas sobre un sustrato como monocapa empaquetada de manera compacta,
- tras lo cual se reviste la monocapa depositada con al menos una capa de nanopartículas de metal depositada delgada por medio de un procedimiento de deposición física y
- 55 - tras lo cual las microesferas revestidas con la al menos una capa de nanopartículas de metal, que se han depositado sobre el sustrato como monocapa, se separan por medio de descomposición térmica, de manera que la al menos una capa de nanopartículas de metal se sinteriza con el sustrato.

60 Como alternativa se consigue el objetivo de acuerdo con la invención con un procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal debido a que

- se revisten microesferas con al menos una capa de nanopartículas de metal depositada delgada por medio de un procedimiento de deposición física,
- 65 - tras lo cual las microesferas revestidas al menos con una capa de nanopartículas de metal se dispersan coloidalmente,

- tras lo cual se deposita la dispersión coloidal de las microesferas revestidas con una capa de nanopartículas de metal sobre un sustrato mediante disposición convectiva como monocapa empaquetada de manera compacta y

5 - tras lo cual las microesferas revestidas con la al menos una capa de nanopartículas de metal, que se han depositado sobre el sustrato como monocapa, se separan por medio de descomposición térmica, de manera que la al menos una capa de nanopartículas de metal se sinteriza con el sustrato.

10 Según esto está previsto ventajosamente que como microesferas se usen partículas poliméricas monodispersas o microesferas de poliestireno, que pueden obtenerse comercialmente y por tanto no conlleva ningún coste de fabricación adicional.

15 Las nanopartículas de metal se aplican por medio de un procedimiento de deposición física en una monocapa empaquetada de manera compacta de microesferas indirectamente sobre el sustrato, realizándose la unión de las nanopartículas de metal con el sustrato mediante descomposición térmica de la monocapa empaquetada de manera compacta de microesferas, de modo que

- se separan las microesferas,
- la al menos una capa de nanopartículas de metal se sinteriza con el sustrato,
- las nanopartículas de metal presentan un diámetro entre 100 nm y 1 μm y
- 20 - una distancia interparticular entre 50 nm y 1,5 μm .

25 El término "indirectamente" significa según esto que las nanopartículas de metal si bien se depositan sobre la monocapa de microesferas empaquetada de manera hermética, sin embargo la monocapa de microesferas se separa mediante descomposición térmica, de manera que las nanopartículas de metal se sinterizan sobre el sustrato.

Está previsto de acuerdo con la invención para las redes de nanopartículas de metal que presenten el espesor de capa de nanopartículas de metal entre 10 nm y 1 μm .

30 El espesor determina la estabilidad mecánica y con ello la adherencia de las nanopartículas de metal en otras etapas de mecanizado, influyendo en sus propiedades ópticas y actividad catalítica.

35 Los espesores de capa de nanopartículas de metal ascienden a entre 10 nm y 1 μm , preferentemente entre 10 nm y 200 nm y de manera especialmente preferente entre 40 nm y 100 nm. El espesor de capa de nanopartículas de metal asciende preferentemente a entre 200 nm y 1 μm .

Otra configuración de acuerdo con la invención de las redes de nanopartículas de metal prevé que las nanopartículas de metal presenten al menos un diámetro de 260 nm.

40 Sin embargo es también posible que las nanopartículas de metal presenten al menos un diámetro de 300 nm. Igualmente está previsto que las nanopartículas de metal presenten al menos un diámetro de 320 nm.

45 Las partículas más grandes permiten, mediante decapado reactivo por iones o decapado químico soportado por metal, la producción de cavidades o filamentos correspondientemente grandes, tal como se usan para revestimientos anti-reflectantes o superficies adherentes biomiméticas.

Los diámetros de las nanopartículas de metal pueden encontrarse entre 100 nm y 1 μm y se seleccionan de manera que dispersen eficazmente o absorban eficazmente luz visible o infrarroja.

50 Igualmente está previsto como una forma de realización preferente de las redes de nanopartículas de metal que las nanopartículas de metal presenten al menos una distancia interparticular entre 50 nm y 1,5 μm .

55 Mediante nanopartículas de metal con diámetros entre 100 nm y 1 μm , cuyas distancias interparticulares se seleccionan entre 50 nm y 1,5 μm , puede conseguirse que se minimice la reflexión y sea óptima la transmisión de la luz en el sustrato.

60 Las partículas con distancias bajas son útiles de manera conocida para la catálisis, óptica y otros campos tales como por ejemplo el aumento de la adhesión de células biológicas y la administración dirigida de sustancias farmacológicamente eficaces.

65 Las distancias que pueden ajustarse de manera flexible son por ejemplo importantes para la estructuración de sustratos de óxido, tales como óxido de magnesio (MgO) o titanato de estroncio (SrTiO₃) así como para proporcionar sitios de adhesión ("*pinning centers*") para películas delgadas supraconductores de tipo II de óxido de ytrio-bario-óxido de cobre (YBCO).

Igualmente pertenece a la invención que se seleccionan las distancias interparticulares entre 500 nm y 1,5 μm .

5 Ventajosamente, las distancias interparticulares son más grandes de 1 μm también para la preparación de hilos semiconductores con altas proporciones laterales mediante "crecimiento vapor-líquido-sólido *vapor-liquid-solid-growth*" así como decapado reactivo por iones o decapado químico soportado por metal.

Tales hilos pueden usarse como emisor de electrones, para el contacto eléctrico, para transistores de efecto de campo novedosos y otras aplicaciones.

10 En aplicaciones analíticas (SERS etc.) tienen las partículas ventajosamente distancias para que el acoplamiento óptico entre las mismas sea bajo y las respuestas ópticas de las partículas individuales se seleccionen individualmente.

15 Las partículas con distancias por debajo del límite de difracción pueden resolverse difícilmente con ópticas convencionales. Por el contrario pueden seleccionarse individualmente partículas, que estén dispuestas con distancias por encima del límite de difracción, con procedimientos ópticos convencionales.

20 Es ventajoso para las redes de nanopartículas de metal además que las nanopartículas de metal estén dispuestas de manera hexagonal una con respecto a otra.

Esto es ventajoso dado que la disposición hexagonal aprovecha de manera eficaz la superficie y se conoce siempre la posición de las partículas vecinas.

25 Sin embargo es concebible también que las nanopartículas de metal presenten una disposición trigonal o cuadrática.

Ventajosamente está previsto para el procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal así como para las redes de nanopartículas de metal que las microesferas presenten un diámetro entre 90 nm y 1,2 μm .

30 De manera correspondiente a la aplicación está previsto igualmente que se usen microesferas que presenten un diámetro entre 90 nm y 1200 nm, preferentemente entre 200 nm y 1000 nm o entre 1000 nm y 1200 nm.

35 Otra configuración ventajosa para el procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal así como para las redes de nanopartículas de metal prevé que el sustrato esté compuesto de silicio, vidrio, vidrio de cuarzo, monocristal, zafiro, poliimida, politetrafluoroetileno (PTFE) u otros materiales de óxido, cerámicas o metal.

Otros materiales de óxido son por ejemplo óxido de magnesio (MgO) o titanato de estroncio (SrTiO₃).

40 Igualmente es ventajoso para el procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal así como para las propias redes de nanopartículas de metal que el sustrato presente una superficie 2D o una superficie 3D.

Esto significa que el sustrato pueda ser por ejemplo un objeto bidimensional plano, sin embargo también una superficie arqueada o una superficie de un cuerpo tridimensional.

45 Mediante esta configuración de la invención pueden fabricarse por consiguiente tanto redes de nanopartículas (2D) planas y convencionales, como también redes de nanopartículas (3D) curvada o arqueada. Pueden usarse de manera práctica redes de nanopartículas arqueadas por ejemplo para fibras ópticas, convertidor catalítico, electrodos implantables y lentes ópticas. Pueden aplicarse sobre estructuras existentes para provocar la autolimpieza, retardo de congelación o modificación de la transmisión óptica así como el comportamiento de reflexión o un holograma de relieve mediante la disposición regular.

50 Es ventajoso que el procedimiento de deposición física sea pulverización catódica de metales, evaporación por haz de electrones, evaporación térmica o deposición por láser pulsado.

55 Igualmente está previsto para el procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal así como para las redes de nanopartículas de metal que el metal de la capa de nanopartículas de metal o de las nanopartículas de metal sea un metal noble.

Según esto es ventajoso en particular que el metal noble sea oro (Au), plata (Ag) o platino (Pt).

60 Los metales Au y Pt pueden sinterizarse sin otras medidas preventivas al aire, sin que se oxiden. Todos los tres metales presentan intensos plasmones superficiales, por medio de los cuales puede caracterizarse fácilmente la red. Además son los metales catalíticamente activos.

65 Para la manipulación más sencilla está previsto ventajosamente que se realice la descomposición térmica en un horno o mediante uso de una llama de etanol.

Naturalmente puede emplearse también cualquier otro procedimiento útil que permita la descomposición térmica de las microsferas.

5 De manera especialmente ventajosa está previsto para el procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal que la proporción de las nanopartículas de metal usadas originariamente, que se incorporan realmente en la red de nanopartículas de metal, se encuentre entre 1 y 0,9.

10 Mediante el procedimiento para la fabricación se posibilita que la cantidad de metal usada se aplique en casi el 100 % sobre la red. Esto conduce a un ahorro de costes de fabricación a diferencia del procedimiento convencional.

Durante la fabricación de las redes de nanopartículas de metal pueden producirse subestructuras de nanopartículas de metal no deseadas.

15 Por tanto está previsto de acuerdo con la invención para el procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal que las subestructuras de nanopartículas de metal formadas durante la fabricación se separen tras la descomposición térmica mediante decapado químico en húmedo, usándose como solución de decapado I₂/KI acuoso.

20 Igualmente está previsto para el procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal así como para las redes de nanopartículas de metal que la sinterización de las nanopartículas de metal con el sustrato tenga lugar a una temperatura entre 350 °C y 400 °C o entre 500 °C y 700 °C.

Las redes de nanopartículas de metal preparadas de acuerdo con la invención son adecuadas por ejemplo como

- 25
- catalizadores para el crecimiento “vapor-líquido-sólido *vapor-liquid-solid* (VLS)” de nanohilos semiconductores,
 - catalizadores para decapado soportado por metal,
 - catalizadores para el revestimiento electrolítico sin corriente,
 - catalizadores para la descomposición de compuestos orgánicos volátiles (VOC),

30

 - catalizadores para superficies de autolimpieza,
 - filtros ópticos,
 - biofuncionalización tridimensional de superficies,
 - revestimientos decorativos,
 - sustratos para “espectroscopia raman amplificada en superficie, *surface enhanced raman spectroscopy* (SERS)”

35

 - absorbedores y reflectores infrarrojos,
 - superficies para el análisis con plasmones superficiales.

A continuación se explica en más detalle la invención por medio de ejemplos de realización.

40 Muestran

la figura 1 a) una representación esquemática de un procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal, b) una representación esquemática de un procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal,

45

la figura 2 a) imagen de microscopio electrónico de barrido (REM) de una red de nanopartículas de metal típica con subestructuras de nanopartículas de metal indeseadas, b) imagen REM de una red de nanopartículas de metal típica,

50

la figura 3 a) imagen REM de una red de nanopartículas de Au típica con subestructuras de nanopartículas de metal indeseadas, que presenta silicio como sustrato, b) imagen REM de una red de nanopartículas de Au típica tras decapado químico en húmedo,

55 la figura 4 a-f ejemplos de las redes de nanopartículas de metal que se fabricaron mediante recocido por llama,

la figura 5 a-b redes de nanopartículas de metal con distintas distancias interparticulares y distintos espesores de capa de metal,

60 la figura 6 a-f ejemplos de nanopartículas de oro con distintos diámetros de nanopartículas como redes de nanopartículas de metal, usándose como sustrato silicio,

la figura 7 a-c ejemplos de redes de nanopartículas de metal, usándose distintos sustratos,

65 la figura 8 a) representación esquemática para múltiples capas de polímero revestidas con metal y b) imagen REM de una red de múltiples capas típicas.

La figura 1a) muestra una representación esquemática de un procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de redes de nanopartículas de metal (1). En una primera etapa se deposita una dispersión coloidal de microesferas (2) sobre un sustrato (4) mediante disposición convectiva como monocapa (3) empaquetada de manera compacta. Tras esto se reviste la monocapa (3) depositada con al menos una capa de nanopartículas de metal (5) depositada delgada por medio de un procedimiento de deposición física (6). El procedimiento de deposición física (6) puede realizarse con respecto a la monocapa (3) en una incidencia perpendicular (0° , véase la variante izquierda) o en una incidencia oblicua (preferentemente en un ángulo entre 45° - 70° , sin embargo no de manera limitativa a esto, véase la variante derecha en la figura 1a)). Antes del revestimiento puede encontrarse la capa de nanopartículas de metal (5) ya como capa.

Sin embargo es concebible también que las nanopartículas de metal (8) se encuentren como polvo fino, dispersión o en otra forma y se apliquen de manera que se produzca una capa de nanopartículas de metal (5) sobre la monocapa (3) depositada. Tras el revestimiento se separan las microesferas (2) revestidas con la al menos una capa de nanopartículas de metal (5), que se han depositado sobre el sustrato (4) como monocapa (3), por medio de descomposición térmica (7).

Como otro procedimiento de acuerdo con la invención está previsto (mostrado esquemáticamente en la figura 1b)) que en primer lugar se revistan las microesferas (2) con al menos una capa de nanopartículas de metal (5) depositada delgada por medio de un procedimiento de deposición física (6). Además se dispersan de manera coloidal las microesferas (2) revestidas al menos con una capa de nanopartículas de metal (5), tras lo cual se deposita la dispersión coloidal de las microesferas (2) revestidas con una capa de nanopartículas de metal (5) sobre un sustrato (4) mediante disposición convectiva como monocapa (3) empaquetada de manera compacta. A continuación de esta etapa se separan las microesferas (2) revestidas con la al menos una capa de nanopartículas de metal (5), que se han depositado sobre el sustrato (4) como monocapa (3), por medio de descomposición térmica (7).

Mediante este procedimiento se fabrican, tal como se muestra esquemáticamente en las figuras 1a) y 1b), redes de nanopartículas de metal (1), que están constituidas por nanopartículas de metal (8), que se han depositado sobre un sustrato (4). Las nanopartículas de metal (8) se aplican por medio de un procedimiento de deposición física (6) en una monocapa (3) empaquetada de manera compacta de microesferas (2) indirectamente sobre el sustrato (4). La unión (recocido) de las nanopartículas de metal (8) con el sustrato (4) se realiza al mismo tiempo con la descomposición térmica (7) de la monocapa (3) empaquetada de manera compacta de microesferas (2), separándose entonces las microesferas (2), estando sinterizada la al menos una capa de nanopartículas de metal (5) con el sustrato, presentando las nanopartículas de metal (8) un diámetro entre 100 nm y $1\ \mu\text{m}$ y presentando las nanopartículas de metal (8) una distancia interparticular (9) entre 50 nm y $1,5\ \mu\text{m}$.

Tal como se muestra en la figura 2a) a 2b), de la incidencia del procedimiento de deposición física (6) con respecto a la monocapa (3) depende si las subestructuras de nanopartículas de metal (10) indeseadas y las nanopartículas de metal (8) o solo las nanopartículas de metal (8) deseadas están sinterizadas tras la descomposición térmica (7) de las microesferas (2), pudiéndose realizar la descomposición térmica (7) en un horno o mediante uso de una llama de etanol, con o sobre un sustrato (4). Cuando el procedimiento de deposición física (6) se realiza en una incidencia perpendicular (0° , véase la figura 2a), se producen nanopartículas de metal (8) así como subestructuras de nanopartículas de metal (10), que se sinterizan con o sobre un sustrato (4). Cuando el procedimiento de deposición física (6) se realiza sin embargo en una incidencia oblicua (preferentemente en un ángulo entre 45° - 70° , véase la figura 2b), se producen exclusivamente nanopartículas de metal (8), que se han sinterizado con o sobre un sustrato (4). Por tanto está previsto igualmente de manera ventajosa que el procedimiento de deposición física (6) se realice en una incidencia oblicua (preferentemente en un ángulo entre 45° - 70°).

En la figura 3a) está representada una imagen de microscopio electrónico de barrido (REM) de una red de nanopartículas de metal (1) típica con nanopartículas de metal (8) así como subestructuras de nanopartículas de metal (10) indeseadas. El sustrato (4) de la red de nanopartículas de metal (1) está compuesto en el presente ejemplo de silicio. El metal se aplicó mediante un procedimiento de deposición física (6) (en este caso pulverización catódica de metales en una incidencia perpendicular) sobre las microesferas (2), tras lo cual se sinterizó a 650°C durante una hora por medio de descomposición térmica (7) de las microesferas (2) con el sustrato (4). La descomposición térmica (7) puede realizarse en un horno o usando una llama de etanol. Como capa de nanopartículas de metal (5) o nanopartículas de metal (8) se usó oro (Au). Las nanopartículas de metal (8) así como las subestructuras de nanopartículas de metal (10) están sinterizadas con o sobre un sustrato (4).

Dado que las subestructuras de nanopartículas de metal (10) son indeseadas, pueden separarse éstas tras la descomposición térmica (7) mediante por ejemplo decapado químico en húmedo, usándose como solución de decapado $\text{I}_2/\text{KI}:\text{H}_2\text{O}$ acuoso(1:10). Una red de nanopartículas de metal (1) con oro como metal y silicio como sustrato (4) está representada tras el decapado químico en húmedo y por tanto sin las subestructuras de nanopartículas de metal (10) indeseadas en la figura 3b).

La descomposición térmica (7) de las microesferas (2) y la sinterización (unión o también recocido) actúa tanto en un horno como usando una llama de etanol, realizándose esto último, independientemente de qué lado de la red de

nanopartículas de metal (1) que va a sinterizarse se mantiene en la llama de etanol, esencialmente de manera rápida (< 2 min). Ejemplos de redes de nanopartículas de metal (1) fabricadas usando una llama de etanol durante 2 minutos están representados en las figuras 4a) a 4f). Las figuras 4a) y 4b) muestran según esto redes de nanopartículas de metal (1), seleccionándose oro (Au) como capa de nanopartículas de metal (5) o nanopartículas de metal (8). El sustrato (4) de las redes de nanopartículas de metal (1) está compuesto para las redes (1) representadas en las figuras 4a) y 4b) de vidrio de cuarzo. Las figuras 4c) y 4d) muestran según esto redes de nanopartículas de metal (1), seleccionándose platino (Pt) como capa de nanopartículas de metal (5) o nanopartículas de metal (8). El sustrato (4) de las redes de nanopartículas de metal (1) está compuesto igualmente de vidrio de cuarzo. En las figuras 4a) a 4d) se dirigió la llama de etanol en el lado delantero de las redes de nanopartículas de metal (1). Las figuras 4e) y 4f) muestran según esto redes de nanopartículas de metal (1), seleccionándose platino (Pt) como capa de nanopartículas de metal (5) o nanopartículas de metal (8). El sustrato (4) de las redes de nanopartículas de metal (1) era sin embargo en este caso silicio. En las figuras 4e) y 4f) se dirigió la llama de etanol en el lado trasero de las redes de nanopartículas de metal (1).

El tamaño y las distancias interparticulares (9) de las nanopartículas de metal (8) puede ajustarse a través del espesor de la capa de nanopartículas de metal (5) y el diámetro (D) de las microesferas (2). Según esto se correlaciona el volumen de la capa de nanopartículas de metal (5) en cada microesfera (2) individual con el tamaño de la nanopartícula de metal (8) sinterizada. La influencia del diámetro (d) de las microesferas (2) así como la influencia del espesor de la capa de nanopartículas de metal (5) sobre el tamaño de las nanopartículas de metal (8) y la distancia interparticular (9) de las nanopartículas de metal (8) está representada en la figura 5 a) a b).

Mediante microesferas (2) con diámetros (D) entre 110 nm y 1 μ m se posibilitan redes de nanopartículas de metal (1) con distribución de tamaño más estrecha. En la figura 6 a) a d) están representados registros REM de redes de nanopartículas de metal (1) sobre silicio como sustrato (4) de monocapas (3) de microesferas (2) con distintos diámetros (D). Los diámetros (D) de las microesferas (2) son para la figura 6a) 110 nm, para la figura 6b) 250 nm, para la figura 6c) 520 nm y para la figura 6d) 1 μ m. La monocapa (3) se sometió a pulverización catódica de metales con oro (Au) con incidencia de 45 ° y a continuación se sinterizó a 700 °C durante 1 h. La figura 6e) muestra la diferencia entre partículas estocásticas que se generaron mediante desreticulación de la capa de metal inicial, que se depositó sobre una base pulida (izquierda en la figura 6e)) y partículas ordenadas que se prepararon tras la descomposición térmica (7) de la monocapa de microesferas revestidas con metal (derecha en la figura 6e)). El planteamiento propuesto en este caso no está limitado a sustratos planos (4): pueden estructurarse igualmente objetos 3D. Esto se muestra a modo de ejemplo en la figura 6f). Un tubo de vidrio (diámetro = 180 μ m) se dotó de nanopartículas de metal (oro) (8) tras la descomposición (7) de la monocapa de microesferas aplicada mediante revestimiento por inmersión con un patrón. Las microesferas (2) presentan según esto un diámetro (D) de 520 nm. La inserción en la figura 6f) es una ampliación de la zona seleccionada en la superficie del tubo.

Además es posible que se fabriquen redes de nanopartículas de metal (1) sobre otros sustratos (4) o tipos de sustratos tales como vidrio de cuarzo (figura 7a)), zafiro (figura 7b)) o poliimida (figura 7c)). A modo de ejemplo están representados para estos sustratos registros REM en la figura 7 a) a c). La temperatura de sinterización depende tanto del metal que va a usarse y como del tipo de sustrato (4). Las temperaturas en el intervalo de 500-700 °C se usan para sustratos de silicio, zafiro y cuarzo. Aunque los procedimientos funcionan especialmente bien a estas temperaturas (más altas), pueden usarse también para sustratos con un presupuesto térmicamente limitado. Por ejemplo sustratos (4) de poliimida pueden sinterizarse a 380 °C, lo que se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea de poliimida. Pueden usarse materiales de vidrio, de mica, de metal, de cerámica o de óxido igualmente como sustrato (4).

Que el procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal (1) pueda usarse no solo en monocapas (3) de microesferas (2), está representado en la figura 8a) - b). Arriba en la figura 8a) está representada esquemáticamente una capa múltiple (en este caso tres capas), estando revestida las monocapas más altas (3) de microesferas (2) con una capa de nanopartículas de metal (5). Tras la descomposición térmica (7) de las microesferas (2) y la sinterización (unión o también recocido) se produce igualmente una red de nanopartículas de metal (1). Esta red de nanopartículas de metal (1) está mostrada como registro REM en la figura 8b). La flecha 1 (P1) muestra en este caso nanopartículas de metal (8) de la tercera capa, la flecha 2 (P2) nanopartículas de metal (8) de la segunda capa y la flecha 3 (P3) nanopartículas de metal (8) de la primera capa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal (1), **caracterizado por que**
 - 5 - mediante disposición convectiva se deposita una dispersión coloidal de microesferas (2) sobre un sustrato (4) como monocapa empaquetada de manera compacta (3),
 - tras lo cual se reviste la monocapa depositada (3) con al menos una capa de nanopartículas de metal (5) depositada delgada por medio de un procedimiento de deposición física (6) y
 - 10 - tras lo cual las microesferas (2) revestidas con la al menos una capa de nanopartículas de metal (5), que se han depositado sobre el sustrato (4) como monocapa (3), se retiran por medio de descomposición térmica (7), de manera que la al menos una capa de nanopartículas de metal (5) se sinteriza con el sustrato.
2. Procedimiento para la fabricación de redes de nanopartículas de metal (1), **caracterizado por que**
 - 15 - se revisten microesferas (2) con al menos una capa de nanopartículas de metal (5) depositada delgada por medio de un procedimiento de deposición física (6),
 - tras lo cual las microesferas (2) revestidas al menos con una capa de nanopartículas de metal (5) se dispersan coloidalmente,
 - 20 - tras lo cual, mediante disposición convectiva se deposita la dispersión coloidal de las microesferas (2) revestidas con una capa de nanopartículas de metal (5) sobre un sustrato (4) como monocapa empaquetada de manera compacta (3) y
 - tras lo cual las microesferas (2) revestidas con la al menos una capa de nanopartículas de metal (5), que se han depositado sobre el sustrato (4) como monocapa (3), se retiran por medio de descomposición térmica (7), de manera que la al menos una capa de nanopartículas de metal (5) se sinteriza con el sustrato.
 - 25
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** la capa de nanopartículas de metal presenta un espesor de capa de entre 10 nm y 1 μm .
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** las nanopartículas de metal (8) presentan al menos un diámetro de 260 nm.
- 30
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** las nanopartículas de metal (8) presentan al menos una distancia interparticular (9) de 500 nm.
- 35
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** las nanopartículas de metal (8) están dispuestas de manera hexagonal una con respecto a otra.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** las microesferas (2) presentan un diámetro de entre 90 nm y 1,2 μm .
- 40
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** el sustrato (4) se compone de silicio, vidrio, vidrio de cuarzo, monocristal, zafiro, poliimida, politetrafluoroetileno (PTFE) u otros materiales de óxido, cerámicas o metal.
- 45
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** el sustrato (4) presenta una superficie 2D o una superficie 3D.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** el procedimiento de deposición física (6) es pulverización catódica de metales, evaporación por haz de electrones, evaporación térmica o deposición por láser pulsado.
- 50
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** el metal de la capa de nanopartículas de metal (5) o de las nanopartículas de metal (8) es un metal noble.
- 55
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** el metal noble es oro (Au), plata (Ag) o platino (Pt).
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** la descomposición térmica (7) se realiza en un horno o usando una llama de etanol.
- 60
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** la proporción de las nanopartículas de metal (8) usadas originariamente, que se incorpora en la red de nanopartículas de metal (1), se encuentra entre 1 y 0,9.
- 65
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** tras la descomposición térmica (7) se retiran las subestructuras de nanopartículas de metal (10) formadas durante la

fabricación, mediante decapado químico en húmedo usándose como solución de decapado I_2/KI acuoso.

- 5 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** la sinterización de las nanopartículas de metal (8) con el sustrato (4) tiene lugar a una temperatura de entre 350 °C y 400 °C o de entre 500 °C y 700 °C.

Fig. 1

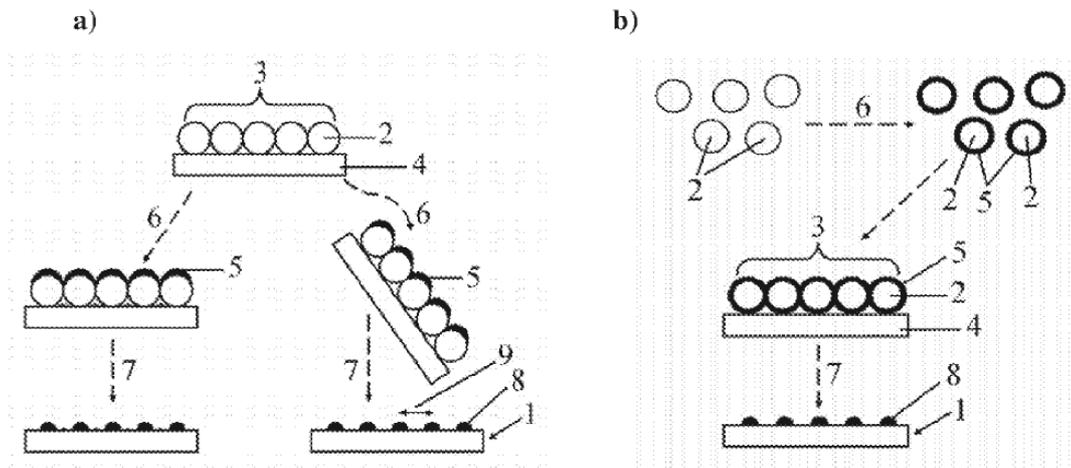


Fig. 2

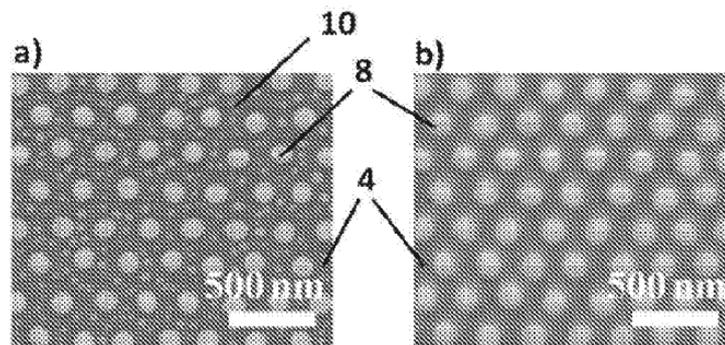


Fig. 3

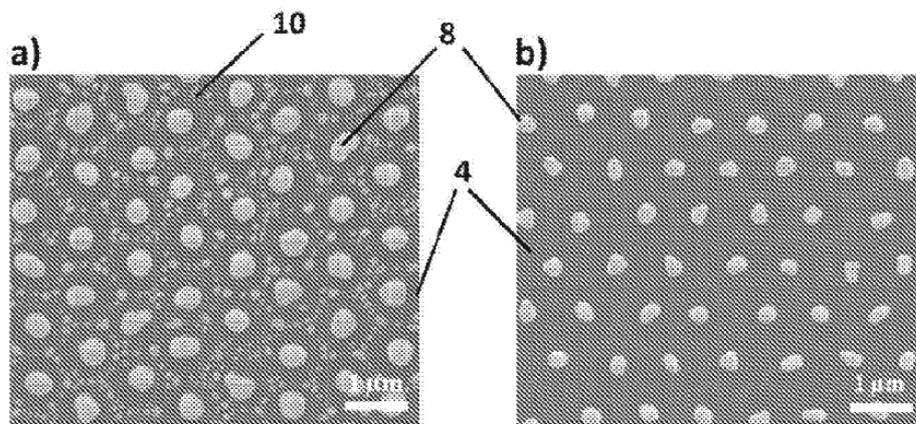


Fig. 4

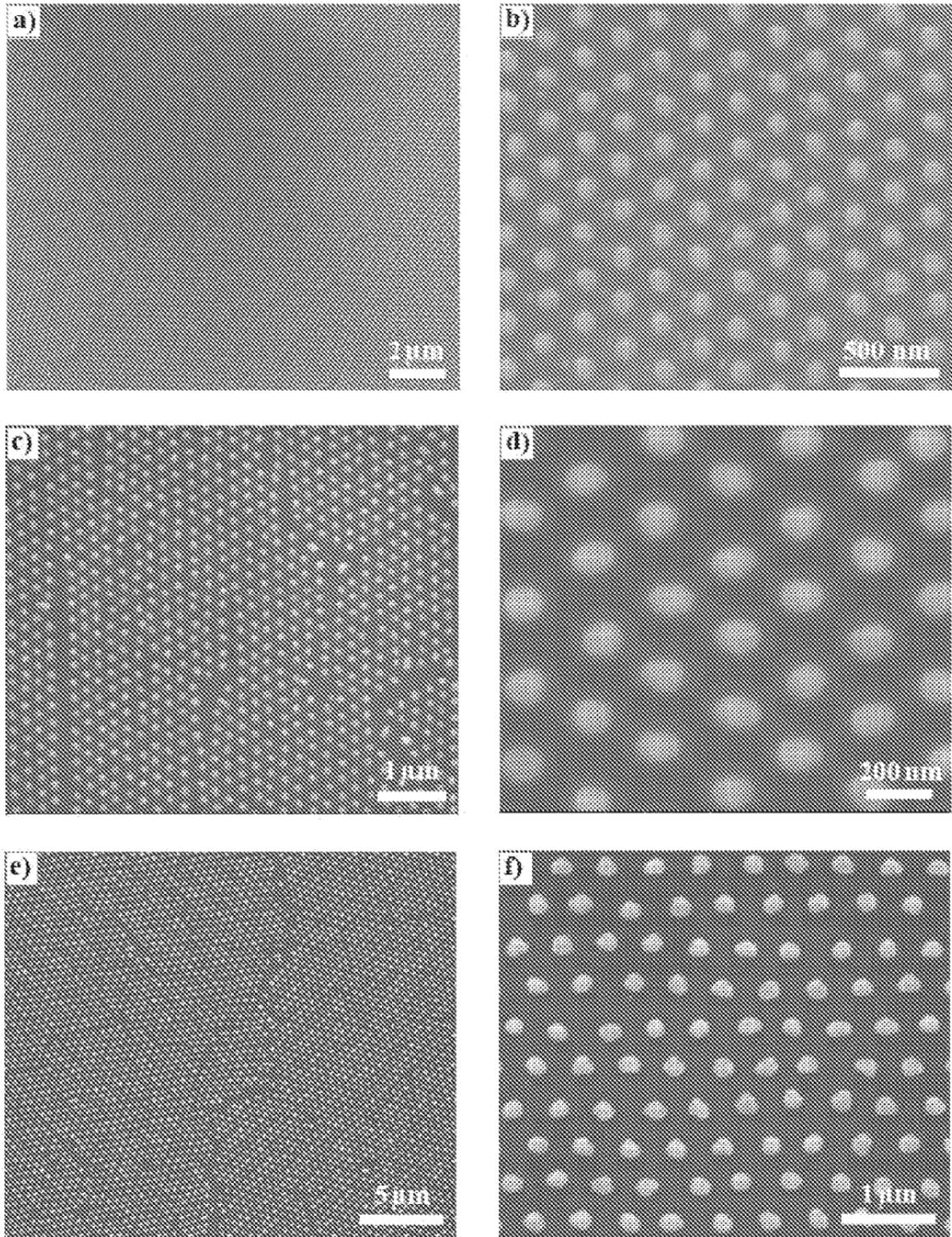


Fig. 5

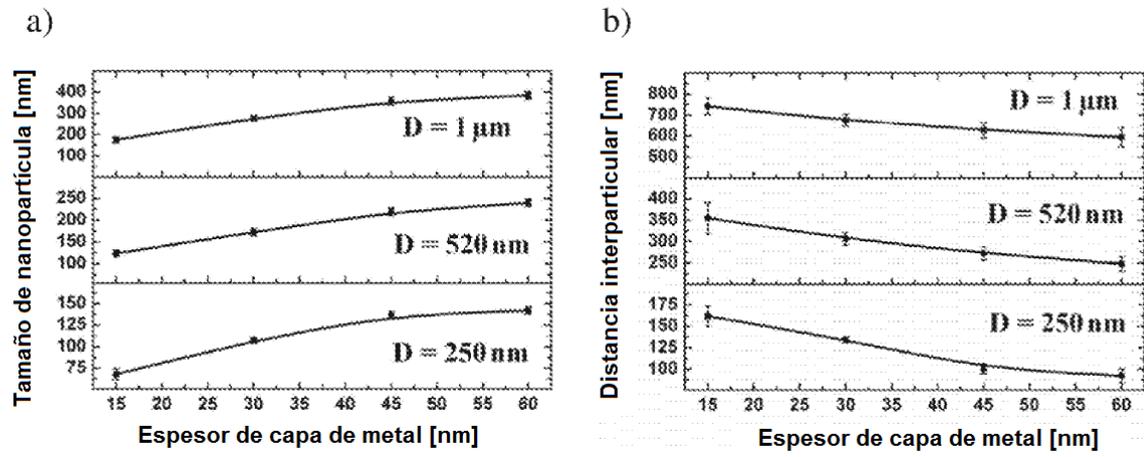


Fig. 6

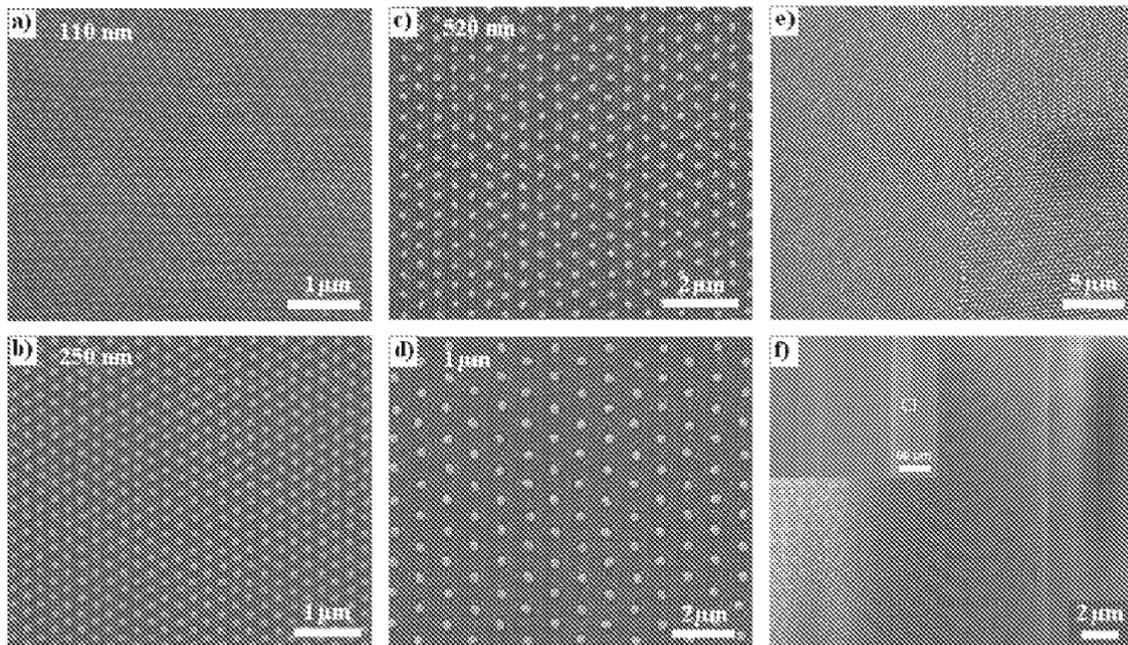


Fig. 7

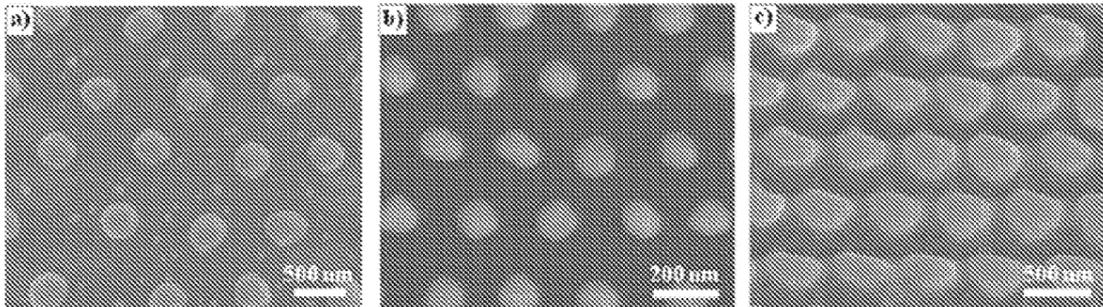


Fig. 8

