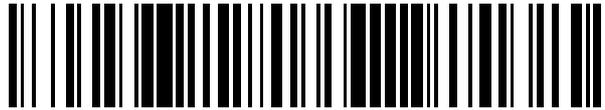


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 347**

21 Número de solicitud: 201900015

51 Int. Cl.:

**B22F 9/24** (2006.01)

**C23C 18/16** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**11.02.2019**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**20.06.2019**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(100.0%)**

**Doctor Severo Ochoa 7 ( Sec. contratos y  
Patentes (OTRI) . Facultad de Medicina ( Edificio  
Entrepabellones 7 y 8 )  
28040 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**RANCHAL SANCHEZ, Rocio y  
PRADOS DIAZ, Alicia**

54 Título: **Método de obtención de copos metálicos libres de sustrato mediante un proceso de deposición sin electrodos activado por luz**

57 Resumen:

Método de obtención de copos metálicos libres de sustrato mediante proceso de electroless deposition activado por luz.

La invención consiste en un método de fabricación de copos de metal libres de sustrato a partir de un primer proceso electroquímico y un posterior proceso químico. Durante el proceso electroquímico, la iluminación del sustrato semiconductor sumergido en una disolución de cationes metálicos da lugar a la reducción de dichos iones en átomos metálicos por electroless deposition sobre la superficie del semiconductor de forma discontinua, dando lugar a copos de espesor en el rango de nanómetros y un área de hasta varios milímetros cuadrados. El posterior proceso químico se emplea para atacar al semiconductor permitiendo así liberar los copos de metal del sustrato.

El método permite obtener copos libres de sustrato de una forma rápida, reproducible, con un bajo coste y con un equipo fácilmente trasladable a la industria.

**ES 2 717 347 A1**

## DESCRIPCIÓN

Método de obtención de copos metálicos libres de sustrato mediante proceso de *electroless deposition* activado por luz.

5

### Sector de la técnica

La presente invención se encuadra en el campo de la fabricación de nanomateriales; de forma más concreta, la invención se refiere a un proceso fotoelectroquímico basado en el crecimiento por *electroless deposition*, sobre un sustrato semiconductor, de un metal en forma de copos con un espesor controlado en el rango de los nanómetros, seguido de una liberación del sustrato para dar lugar a copos libres (conocidos en inglés como *free-standing flakes*). Estos copos metálicos tienen aplicación en la industria de los componentes electrónicos.

### 15 Antecedentes de la invención

Se denominan copos (o *flakes*, en inglés) a aquellos sistemas materiales bidimensionales con un espesor desde una capa atómica hasta los centenares de nanómetros y con áreas que pueden ir hasta centenares de mieras cuadradas o incluso los milímetros cuadrados. Su reciente interés reside en que las propiedades de los materiales cambian radicalmente al reducir su espesor ya que esa reducción de tamaño permite alcanzar nuevas propiedades como las derivadas de la topología de los sistemas físicos. Por ello, existe un interés claro en la producción de copos.

Los métodos de síntesis de copos metálicos son, sin embargo, complejos. En la bibliografía se han descrito varios métodos. Así, se han obtenido copos metálicos con espesores de nanómetros mediante pulverización de láminas metálicas sumergidas en un medio líquido por agitación mantenida durante varios minutos u horas (US 2839378); se han obtenido copos de plata y cobre a partir del molido de plata y cobre en polvo en un medio líquido como el propilenglicol y/o ácidos grasos con tiempos de molido entre 4 y 66 horas para obtener pastas de alta conductividad (US4331714, US7459007 y US4884754); también se ha descrito un método para la producción de copos metálicos mediante un proceso de expulsión tipo jet donde se parte del metal fundido (WO2007020364); y un método basado en el raspado metálico de láminas de cobre puro con una fresa para obtener copos de cobre (WO2012171132).

Todos los métodos expuestos presentan inconvenientes como necesidad de altas temperaturas o largos tiempos de síntesis o dificultad de escalado. Existe, por tanto, la necesidad de desarrollar métodos de fabricación de copos metálicos que sean rápidos, de bajo coste y escalables a la industria.

Con el objeto de dar solución a las carencias encontradas hasta el momento, la presente invención describe un método fotoelectroquímico para la obtención de copos de metales (con un espesor controlado en el rango de los nanómetros y con un área de hasta los milímetros cuadrados) sobre sustratos semiconductores que posteriormente son liberados del sustrato para obtener copos libres. Es decir, se plantea un método para producir *free-standing flakes* de diferentes metales a partir de un proceso de *electroless deposition* activado con luz.

En la literatura se han descrito métodos de crecimiento de metales sobre diferentes semiconductores por *electroless deposition* pero en forma de polvo o láminas. No se han encontrado descritos métodos de fabricación de metales en forma de copos sobre sustratos semiconductores mediante *electroless deposition* o ninguna otra técnica electroquímica.

50

## Explicación de la invención

5 El método de obtención de copos metálicos libres de sustrato de la invención consiste en realizar un proceso de *electroless deposition* en sustratos semiconductores tipo n con una densidad de electrones mayor o igual a  $4 \cdot 10^{16}$  electrones/cm<sup>3</sup>. El semiconductor, además, debe ser estable en medio acuoso en condiciones de oscuridad pero sufrir fotocorrosión al ser iluminado con una energía superior a la anchura de su banda de energía prohibida. Ejemplos de estos semiconductores son el Si, GaAs, GaP, ZnO, CdS, InP, Cu<sub>2</sub>O o el SiC.

10 **Previamente** al proceso de *electroless deposition*, una de las caras del sustrato semiconductor se prepara para conseguir un contacto óhmico; la cara opuesta (sobre la que se depositarán los copos del metal) se pule y posteriormente se somete a un tratamiento para obtener una superficie limpia y sin óxido evitando que ésta sufra alteraciones por fotocorrosión (para ello, el proceso se realiza en oscuridad o con una energía menor que la banda de energía prohibida del semiconductor).

15 En estas condiciones de iluminación, el sustrato se transfiere a una **celda electroquímica** con un electrolito acuoso que contiene cationes del metal que se va a electrodepositar. A este electrolito se le denomina "electrolito de crecimiento". La celda electroquímica consta de tres electrodos: cátodo (en este caso es el sustrato semiconductor), ánodo y electrodo de referencia. Los electrodos están conectados a un potencióstato con el que se registra el potencial de celda abierta (OCP de las siglas en inglés *Open Circuit Potential*), que es la caída de potencial entre el cátodo y el electrodo de referencia.

20 Una vez sumergido en el electrolito de crecimiento, el sustrato debe permanecer el tiempo necesario para que la interfase sustrato-electrolito se estabilice y se alcance un OPC estable. Es **imprescindible** que el OCP sea más positivo que el potencial de reducción de los cationes metálicos sobre el semiconductor en cuestión. Dicho potencial de reducción depende de la temperatura, de la composición del electrolito y del semiconductor empleado, así como de su dopado y la orientación cristalográfica de su superficie.

30 El espesor de los copos metálicos se controla mediante el tiempo de iluminación de tal forma que a mayor tiempo de iluminación, mayor espesor.

35 Por último, el sustrato semiconductor cubierto de copos metálicos se sumerge en oscuridad en una disolución que ataca al sustrato pero no al metal depositado para obtener copos metálicos libres de sustrato.

## Breve descripción de los dibujos

40 Figura 1. Imagen de microscopía óptica obtenida a 10 aumentos de una superficie de n- GaAs (111)B cubierta de copos de Bi tras ser iluminada durante 8 minutos en el electrolito de crecimiento.

45 Figura 2.- Muestra una imagen de microscopía de fuerza atómica de un copo de Bi de 200 nm de espesor obtenido tras iluminar el sustrato de n-GaAs (111)B durante 8 minutos en el electrolito de crecimiento.

Figura 3.- Patrón de difracción de Bismuto depositado mediante un proceso de *electroless deposition* activado con luz sobre un sustrato n-GaAs(111)B.

## 50 Realización preferente de la invención

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no son limitativos de su alcance.

Ejemplo 1.

Este ejemplo se refiere a la obtención de copos de Bi sobre n-GaAs(111)B.

5 El sustrato n-GaAs(111)B se prepara previamente siguiendo la rutina descrita en la bibliografía (A. Prados et al. J. Phys. Chem. C 122(2018) 8874): inicialmente, se realiza un contacto óhmico en la parte posterior del sustrato mediante la evaporación térmica de 80 nm de una aleación de AuGe (con un 2% de Ge) seguida de 250 nm de Au, que es posteriormente calentada a 380°C en Nitrógeno (95% N<sub>2</sub> y 5% H<sub>2</sub>) durante 90 s; posteriormente, el sustrato es desengrasado mediante un lavado en acetona y en 2-isopropanol y después es secado en gas inerte como el N<sub>2</sub>. Finalmente, para eliminar el óxido nativo de la superficie pulida del sustrato sobre la que se va a depositar el Bi, el sustrato es tratado en oscuridad con varias disoluciones: en primer lugar, se sumerge en una disolución al 10% en volumen de HCl durante 2 minutos; en segundo lugar, durante 2 minutos en agua desionizada y, en tercer lugar, 2 minutos en una disolución 1 M de HClO<sub>4</sub>.

Se prepara un electrolito de crecimiento basado en agua desionizada con 1 mM de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1 M de HClO<sub>4</sub>, de tal forma que se consigue un electrolito fuertemente ácido (con un pH en torno a 0,1).

A continuación, el sustrato de n-GaAs libre de óxido y con la superficie sin dañar se transfiere a la celda electroquímica que contiene el electrolito de crecimiento. Durante la transferencia la superficie del sustrato se cubre con unas gotas de HClO<sub>4</sub> para evitar que se oxide al estar expuesta al aire. Como ánodo se emplea una malla de platino y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl (3M). El sustrato se mantiene sumergido en oscuridad entre 1 y 2 minutos para que la interfase sustrato - electrolito se estabilice y se alcance un OCP estable. Después, la celda electroquímica se ilumina con luz procedente de una bombilla LED con una temperatura de color T<sub>c</sub> de 2700-3500 K, una potencia de 3 W y una luminosidad de 210 lm. La bombilla se sitúa a unos 20 cm del sustrato de n-GaAs iluminándolo completamente. La absorción de fotones por parte de sustrato permite de manera simultánea tanto la reducción de iones Bi(III) en Bi metálico como la fotocorrosión de la superficie del n-GaAs, dando lugar a la formación de copos de Bi (Figura 1) con contornos bien definidos (Figura 2). En estas condiciones se consigue un ritmo de crecimiento de 0.4 nm/s. Con sustratos n-GaAs(111)B los copos de Bi crecen con una orientación cristalina preferente, con los planos (012) de la estructura romboédrica del Bi metálico (R3m, 166) paralelos a los planos (111) del GaAs (Figura 3).

Después, el sustrato n-GaAs(111)B cubierto de copos de Bi se sumerge en oscuridad durante unos segundos en una disolución de 0,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con pH = 11 y asistida por agitación magnética para facilitar el ataque del n-GaAs y liberar los copos de Bismuto que son estables en esta disolución. La disolución se somete a un centrifugado para agrupar los copos de Bi ya libres de sustrato. Finalmente, los copos pueden ser recogidos con pipeta para su posterior transferencia.

45 Ejemplo 2.

Este ejemplo se refiere a la obtención de copos de Bi sobre n-GaAs(110).

Se realizan los mismos pasos que en el ejemplo 1 pero empleando como sustrato n-GaAs(110). Se obtienen copos de Bismuto con una orientación cristalina preferente distinta, con los planos (018) de la estructura romboédrica del Bi metálico (R3m, 166) paralelos a los planos (110) del n-GaAs.

Ejemplo 3.

Este ejemplo se refiere a la obtención de copos de Bi sobre n-GdS

5 Se lleva a cabo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero empleando como sustrato n-GdS preparado como se describe en la literatura (M.A. Elmorsi et al. Electrochim. Acta 31 (1986) 211). El contacto óhmico se realiza mediante una aleación de In-Ga. La superficie opuesta se pule y posteriormente se sumerge en HCl durante 10 segundos para eliminar el óxido nativo.

10 El electrolito de crecimiento es el mismo que el empleado en el ejemplo 1. Una vez sumergido en el electrolito de crecimiento, el CdS se ilumina con una luz de energía superior a 2,4 eV. Una vez depositados los copos de Bi, se sumerge el sustrato de CdS en una disolución basada en HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oscuridad y sometida a agitación magnética.

Ejemplo 4.

15

Este ejemplo se refiere a la obtención de copos de Ni sobre n-Si.

20 Se lleva de nuevo a cabo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero empleando sustratos de n-Si preparados como se describe en la bibliografía. El contacto óhmico se realiza mediante la evaporación de una primera capa de óxido de magnesio y una segunda capa de aluminio (Y. Wan et al. Adv. Energ. Mater. 7 (2016) 1601863). Para eliminar el óxido nativo de la superficie opuesta, se sumerge el sustrato en una disolución formada por 4 partes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 1 parte de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% a 80°C durante 10 minutos. El sustrato se aclara con agua desionizada y se sumerge 30 s en una disolución acuosa de HF al 1% (D. Niwa et al. Electrochim. Acta 48 (2003) 1295). El electrolito de crecimiento está compuesto por 2,3 M NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O + 0,6 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> con pH = 2 (F. Nasirpouri et al. Electroanal. Chem. 690 (2013) 136). Una vez sumergido en el electrolito de crecimiento, el Si se ilumina con una luz de energía superior a 1,12 eV. Una vez depositados los copos de Ni, se sumerge el sustrato de Si en una disolución basada en HF y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oscuridad y sometida a agitación magnética.

25

30

Ejemplo 5.

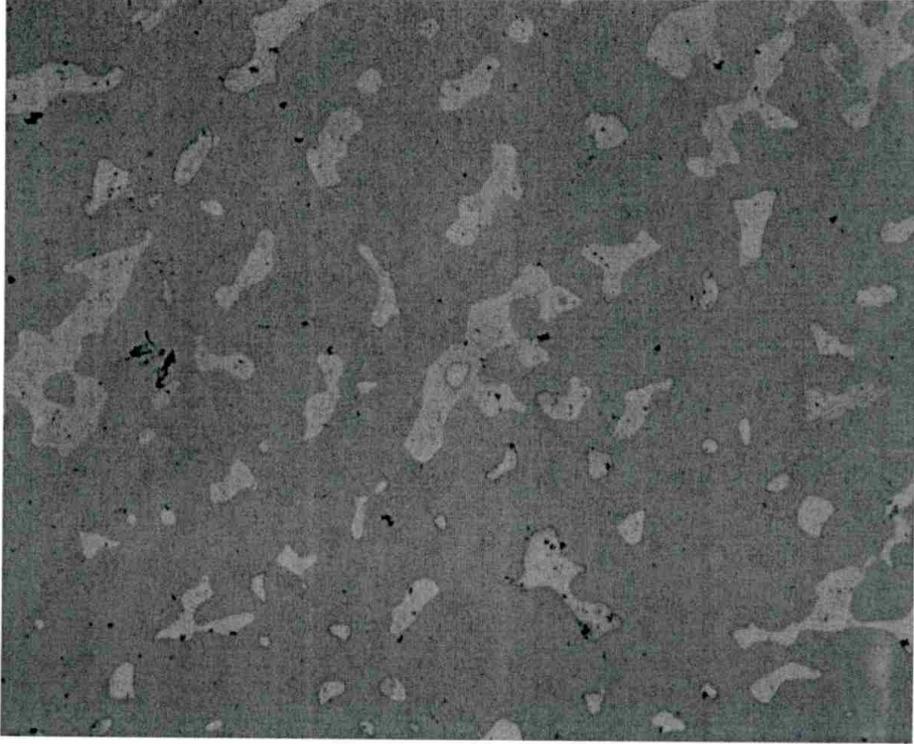
35

Este ejemplo se refiere a la obtención de copos de Cu sobre n-Si.

Se realizan los mismos pasos que en el procedimiento descrito en el ejemplo 4 pero empleando un electrolito de crecimiento compuesto por 7,5 mM CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> con 20 g l<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y 9,6 g l<sup>-1</sup> HBF<sub>4</sub> a un pH = 14 (G. Oskam et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 1927).

## REIVINDICACIONES

1. Método de obtención de copos metálicos que comprende:
  - 5       – Seleccionar un sustrato semiconductor tipo n con una densidad de electrones mayor o igual a  $4 \cdot 10^{-6}$  electrones/cm<sup>3</sup> estable en medio acuoso en condiciones de oscuridad pero que experimente corrosión en condiciones de iluminación.
  - 10       – Preparar una de las caras del sustrato seleccionado para conseguir un contacto óhmico; pulir la otra cara y, posteriormente, tratar dicha cara para obtener una superficie limpia sin óxido.
  - 15       – Transferir el sustrato así tratado a una celda electroquímica con un electrolito acuoso que contiene iones del metal a depositar sobre el sustrato (electrolito de crecimiento). La celda electroquímica está formada por tres electrodos: cátodo (sustrato semiconductor), ánodo y electrodo de referencia, conectados a un potencióstato con el que se registra el potencial de celda abierta (OCP).
  - 20       – Mantener el sustrato sumergido en la celda electroquímica hasta que la interfase sustrato-electrolito se estabilice y se alcance un OPC estable y mayor que el potencial de reducción de los cationes metálicos sobre el sustrato semiconductor.
  - 25       – Iluminar la celda electroquímica con luz de energía superior a la anchura de su banda de energía prohibida para modificar el OPC de modo que sea más negativo que el potencial de reducción de los cationes metálicos sobre el sustrato semiconductor.
  - 30       – Controlar el tiempo de iluminación para conseguir el espesor de copo deseado del rango de los nanómetros y con áreas de hasta los milímetros cuadrados, de forma que a mayor tiempo de iluminación, mayor espesor.
2. Método de obtención de copos metálicos, según reivindicación 1, que además comprende liberar los copos del sustrato sumergiendo en condiciones de oscuridad el sustrato semiconductor recubierto de copos en una disolución que ataca al sustrato pero no ataca al metal depositado.
- 35   3. Método de obtención de copos metálicos libres de sustrato, según reivindicaciones anteriores, donde el sustrato semiconductor es Si, GaAs, GaP, ZnO, CdS, InP, Cu<sub>2</sub>O o SiC.



**Figura 1**

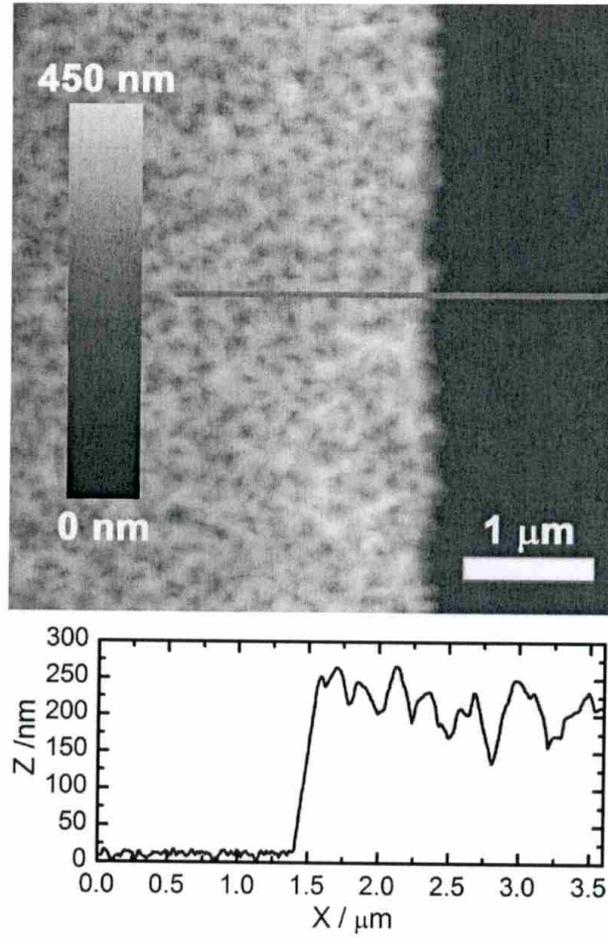


Figura 2

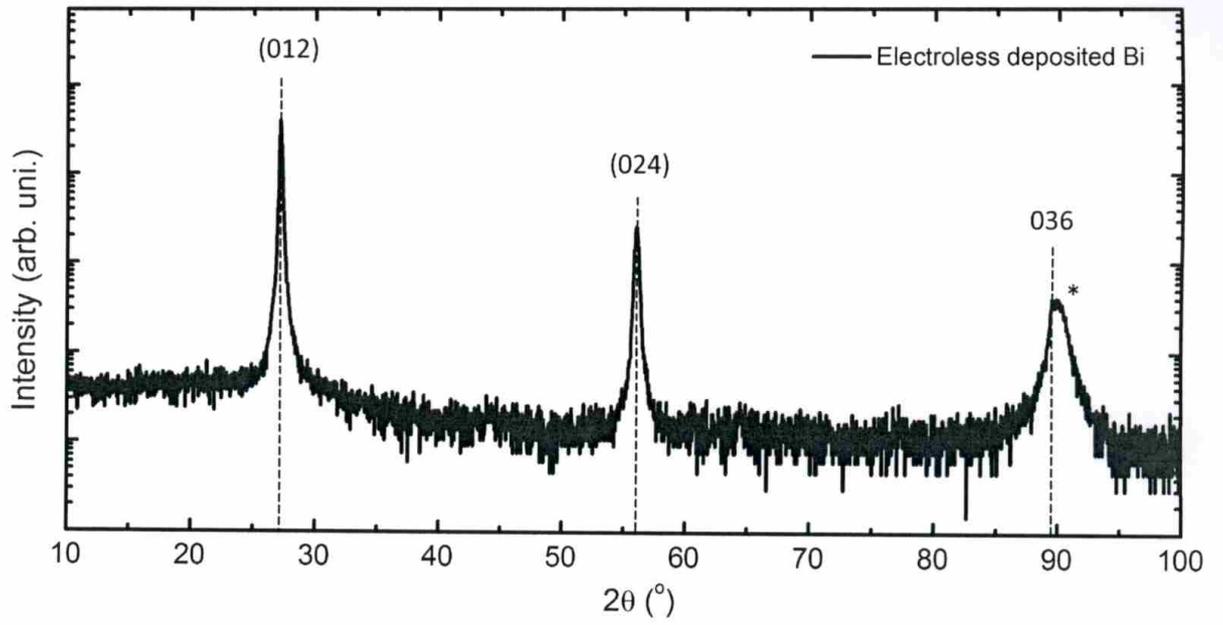


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201900015

②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.02.2019

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B22F9/24** (2006.01)  
**C23C18/16** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	XIAOJING, Z., et al., Photoreduction of non-noble metal Bi on the surface of Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> for enhanced visible light photocatalysis, Applied Surface Science, 02/11/2016, Vol. 396, páginas 652 - 658, ISSN 0169-4332, <DOI: doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.002>. Apartado: "Experiments".	1-9
A	BROMLEY, M.A., et al., Photocatalytic initiation of electroless deposition, Journal of Photochemistry and Photobiology, A, 15/12/2010, Vol. 216, páginas 228 - 237, ISSN 1010-6030, <DOI: doi:10.1016/j.jphotochem.2010.07.029>. Apartado: "Experimental"; figs. 1 y 3.	1-9
A	KAMADA, K., et al., Photo-excited electroless deposition of semiconducting oxide thin films and their electrocatalytic properties, Journal of Materials Chemistry, 30/11/2010, Vol. 21, páginas 4301 - 4306, ISSN 0959-9428 (print), <DOI: doi: 10.1039/c0jm03577g>. Apartado: "Experimental".	1-9
A	PRADOS, A., et al., Blocking effect in the electrodeposition of Bi on n-GaAs in acidic electrolytes, Electrochimica Acta, 10/08/2014, Vol. 143, páginas 23 - 28, ISSN 0013-4686, <DOI: doi:10.1016/j.electacta.2014.07.137>. Apartado: "Experimental".	1-9

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
10.06.2019

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B22F, C23C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, INSPEC, BIOSIS