

(19)



(11)

EP 1 802 783 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
21.03.2012 Bulletin 2012/12

(21) Numéro de dépôt: **05815486.5**

(22) Date de dépôt: **20.10.2005**

(51) Int Cl.:
C23C 4/12 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2005/050870

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2006/043006 (27.04.2006 Gazette 2006/17)

(54) **PROCEDE DE REVÊTEMENT**

BESCHICHTUNGSVERFAHREN

COATING METHOD

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(30) Priorité: **21.10.2004 FR 0452390**

(43) Date de publication de la demande:
04.07.2007 Bulletin 2007/27

(73) Titulaire: **Commissariat à l'Énergie Atomique
et aux Énergies Alternatives
75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **VALLE, Karine**
F-37000 TOURS (FR)
• **BELLEVILLE, Philippe**
F-37000 TOURS (FR)
• **WITTMANN-TENEZE, Karine**
F-37260 Monts (FR)
• **BIANCHI, Luc**
F-37260 ARTANNES SUR INDRE (FR)
• **BLEIN, Franck**
F-37550 SAINT AVERTIN (FR)

(74) Mandataire: **Poulin, Gérard et al**
BREVALEX
95, rue d'Amsterdam
75378 Paris Cedex 8 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 1 134 302 EP-B1- 0 777 759
WO-A-97/18341 US-A1- 2003 077 398
US-B1- 6 447 848

- **S. JIANSIRISOMBOON: "LOW PRESSURE PLASMA-SPRAYED AL2O3 AND AL2O3/SIC NANOCOMPOSITE COATINGS FROM DIFFERENT FEEDSTOCK POWDERS" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 23, 2003, pages 961-976, XP004402758**
- **JIANSIRISOMBOON S ET AL: "LOW PRESSURE PLASMA SPRAYING OF SOL-GEL AL2O3/SIC NANOCOMPOSITE COATINGS" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 28 mai 2001 (2001-05-28), pages 389-397, XP008019574**

EP 1 802 783 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description**DOMAINE TECHNIQUE**

- 5 **[0001]** La présente invention se rapporte à un procédé de revêtement d'une surface d'un substrat par des nanoparticules, à un revêtement nanostructuré susceptible d'être obtenu par ce procédé, ainsi qu'à un dispositif de mise en oeuvre du procédé de l'invention.
- [0002]** La présente invention se rapporte également à des dispositifs optiques, mécaniques, chimiques, électroniques et énergétiques comprenant un revêtement nanostructuré susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention.
- 10 **[0003]** Les matériaux nanostructurés sont définis comme étant des matériaux présentant une organisation à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire à une échelle allant de quelques nm à quelques centaines de nm. Ce domaine de taille est celui où se trouvent les longueurs caractéristiques des différents processus physiques, électroniques, magnétiques, optiques, supraconductivité, mécaniques, etc. et où la surface joue un rôle prépondérant dans ces processus, ce qui confère à ces « nanomatériaux » des propriétés spécifiques et souvent exaltées. De par ces caractéristiques, ces
- 15 **[0004]** matériaux offrent un véritable potentiel dans la construction de nouveaux édifices performants à propriétés spécifiques. La possibilité de fabriquer des nanostructures permet de développer des matériaux innovants et offre la possibilité de les exploiter dans de nombreux domaines comme l'optique, l'électronique, l'énergie, etc. Ces nanomatériaux offrent des retombées fondamentales indéniables et des applications et potentialités d'application importantes dans diverses technologies à venir comme les piles à combustibles, les revêtements « intelligents », les matériaux résistants
- 20 (barrière thermique).
- [0005]** La présente invention permet de développer de nouveaux revêtements nanostructurés par un procédé simple et facilement industrialisable, et ouvre ces technologies aux industriels. L'essence du concept « nano » est l'auto-assemblage qui conduit des molécules complexes à former des agrégats hétérogènes plus gros, capables de remplir une fonction sophistiquée ou de constituer un matériau aux propriétés sans précédent.
- 25 **[0006]** Les références entre crochets ([]) renvoient à la liste des références bibliographiques présentée à la suite des exemples.

Art antérieur

- 30 **[0007]** Il n'existe pas actuellement de technique simple à mettre en oeuvre et permettant d'obtenir des revêtements de nanoparticules qui répondent aux exigences de plus en plus grandes d'homogénéité de structure et d'épaisseur, même à l'échelle de quelques microns, et de résistance mécanique, du fait de la miniaturisation des microsystèmes électromécaniques et/ou optiques et/ou électrochimiques.
- [0008]** Les inventeurs de la présente se sont intéressés à la projection plasma. Il s'agit d'une technique utilisée en
- 35 laboratoire de recherche et dans l'industrie pour réaliser des dépôts de matériaux céramiques, métalliques ou cermets, ou polymères ainsi que des combinaisons de ces matériaux sur différents types de substrats (forme et nature). Son principe est le suivant : le matériau à déposer est injecté en voie sèche dans le jet de plasma sous la forme de particules, de diamètre moyen généralement supérieur à 5 μm , à l'aide d'un gaz vecteur. Dans ce milieu, les particules sont fondues totalement ou partiellement et accélérées jusqu'à un substrat où elles viennent s'empiler.
- 40 **[0009]** Cependant, la couche ainsi formée, d'épaisseur généralement supérieure à 100 μm , possède une structure lamellaire fortement anisotrope caractéristique des dépôts réalisés par projection plasma. Ces techniques ne permettent donc pas de former des revêtements de nanoparticules, ni des revêtements ayant des épaisseurs inférieures à 100 μm , allant jusqu'à quelques microns.
- [0010]** De plus, les revêtements obtenus présentent l'inconvénient d'être micro-fissurés, notamment dans le cas de
- 45 dépôts de céramiques, matériaux fragiles qui relâchent ainsi les contraintes internes.
- [0011]** En outre, il a été constaté que le revêtement obtenu présente une structure lamellaire qui conditionne fortement ses propriétés thermomécaniques, ce qui limite donc clairement, a priori, les applications potentielles de la projection plasma.
- [0012]** Particulièrement, l'apparition de nouvelles applications, notamment en microélectronique et sur les laboratoires
- 50 sur puce, nécessite de réaliser des dépôts d'épaisseur inférieure à 50 μm , constitués de grains de taille sub-micronique ne possédant pas obligatoirement une structure lamellaire, et en utilisant des vitesses de dépôt élevées. Or, il n'est pas possible actuellement de faire pénétrer des particules de diamètre inférieur au micron dans un jet de plasma à l'aide d'un injecteur classique à gaz vecteur, sans perturber considérablement celui-ci. En effet, la vitesse élevée du gaz porteur froid, nécessaire à l'accélération de particules fines, entraîne une forte diminution de la température et de la
- 55 vitesse d'écoulement du plasma, propriétés essentielles pour fondre et entraîner les particules.
- [0013]** Différentes solutions ont été proposées. Ainsi, le document [1] de Lau et al. décrit l'utilisation d'une solution aqueuse, constituée d'au moins trois sels métalliques, atomisée dans un plasma inductif non supersonique. Il en résulte des dépôts de céramiques supraconductrices mais qui ne présentent pas de structure nanométrique.

[0014] Le document [2] de Marantz et al. décrit une injection axiale dans un plasma d'arc soufflé d'une solution colloïdale. La réalisation de dépôts nanostructurés n'est pas mentionnée, ni suggérée. De plus, ce procédé est difficilement industrialisable car il nécessite l'utilisation de deux à quatre torches à plasma fonctionnant simultanément.

[0015] Le document [3] de Ellis et al. décrit un procédé dans lequel un composé organo-métallique est introduit dans un plasma inductif non supersonique sous forme gazeuse ou solide. Le dépôt formé ne présente cependant pas de structure nanométrique.

[0016] Dans le document [4], Gitzhofer et al. décrivent l'utilisation d'un liquide chargé de particules ayant une taille de l'ordre du micron. Ce liquide est injecté dans un plasma sous la forme de gouttelettes au moyen d'un atomiseur. Cette technique est limitée aux plasmas de type radio-fréquence et les dépôts résultants ne sont pas nanostructurés.

[0017] Dans le document [5], Chow et al. décrivent une méthode consistant en l'injection de plusieurs solutions dans un jet de plasma afin d'obtenir des dépôts possédant une structure nanométrique. Cependant, le matériau final est issu d'une réaction chimique en vol dans le plasma, rendant la méthode complexe à maîtriser. En outre, dans cette méthode (qui met en jeu une réaction chimique dans le plasma) les tailles de particules sont de 100 nm ; la méthode prévoit nominalement une conversion chimique durant le processus de projection et utilise des dispersants ; et les conditions de projection sont choisies explicitement pour ne pas vaporiser le solvant de la solution projetée avant d'atteindre le substrat.

[0018] Dans le document [6], Kear et al proposent l'injection d'une solution contenant des agglomérats de poudres nanostructurées sous forme d'un spray dans un plasma. L'utilisation d'un spray impose différentes étapes afin que la taille des particules à injecter soit suffisamment importante (de l'ordre du micron) pour pénétrer dans le plasma : séchage de la solution contenant des particules de petite taille, agglomération de ces particules à l'aide d'un liant et mise en suspension colloïdale des agglomérats de taille supérieure au micron. Ce procédé nécessite une assistance ultrasons ou l'utilisation de dispersants, par exemple des tensioactifs, pour maintenir la dispersion des particules en suspension dans le liquide.

[0019] Le document [7] de Rao N.P. et al. décrit une méthode où des précurseurs gazeux, injectés radialement dans un plasma d'arc, donnent lieu à la formation de particules solides en vol par nucléation-croissance. Cependant, l'épaisseur des dépôts formés ne peut dépasser la dizaine de microns et il n'est pas possible de réaliser tout type de matériaux.

[0020] Les problèmes liés à la technique plasma sont donc très nombreux, les solutions proposées également, mais aucune de ces solutions ne permet actuellement de résoudre l'ensemble de ces problèmes.

[0021] Les inventeurs se sont aussi intéressés aux procédés de dépôt sol-gel existants, notamment dans le domaine de l'optique. Ces procédés utilisent habituellement des méthodes de dépôt par voie liquide telles que l'enduction centrifuge (« spin-coating »), l'enduction laminaire (« meniscus-coating »), le trempage-retrait (« dip-coating »), la pulvérisation d'aérosol (« spray-coating »). Ces différentes techniques conduisent à des couches minces dont l'épaisseur est généralement inférieure au micron. Certains de ces procédés de dépôt permettent de revêtir de grandes surfaces par exemple de quelques centaines de cm² à quelques m², ce qui constitue un avantage.

[0022] Cependant, les revêtements obtenus par ces procédés se fissurent au-delà d'épaisseurs critiques de l'ordre du micron. La cause principale de ce défaut majeur réside dans les contraintes de tension appliquée par le substrat lors des traitements thermiques nécessaires à leur élaboration. Un autre inconvénient réside dans l'impossibilité de déposer des revêtements homogènes ayant une bonne adhésion, même pour des épaisseurs supérieures à environ 150 nm.

[0023] Les problèmes liés à cette autre technique sont donc également très nombreux, même si des techniques récentes ont permis d'en résoudre certains en agissant sur la composition chimique des sol-gel.

[0024] En résumé, aucune de ces techniques de l'art antérieur ne permet d'obtenir un revêtement de nanoparticules d'épaisseur et de structure homogènes, et aucune de ces techniques n'indique une voie prometteuse pour y arriver simplement.

[0025] Par ailleurs, le document EP-A1-1 134 302 décrit un procédé de préparation de films de nanoparticules par des techniques de projection thermique comme la projection par plasma dans lequel une solution nanocompartimentée d'un matériau métallique est utilisée comme charge.

[0026] Il n'y a aucune mention dans ce document que ladite solution nanocompartimentée soit ou puisse être un sol colloïdal dans lequel des nanoparticules d'un oxyde métallique sont dispersées et stabilisées.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0027] Le but de la présente invention est précisément de fournir un procédé permettant de former un revêtement nanostructuré qui réponde aux besoins indiqués ci-dessus et apporte une solution à l'ensemble des inconvénients précités.

[0028] Le but de la présente invention est encore de fournir un revêtement de nanoparticules qui ne présente pas les inconvénients, défaut et désavantages des revêtements de l'art antérieur, et qui puisse être utilisé dans les dispositifs et microsystèmes optiques, mécaniques, chimiques, électroniques et énergétiques actuels et futurs en présentant d'excellentes performances.

[0029] Le procédé de l'invention est un procédé de revêtement d'une surface d'un substrat par des nanoparticules caractérisé en ce qu'il comprend une injection d'un sol colloïdal desdites nanoparticules dans un jet de plasma thermique qui les projette sur ladite surface.

[0030] Les inventeurs sont les premiers à résoudre les inconvénients précités des techniques de l'art antérieur relatives au dépôt plasma grâce à ce procédé. Par rapport aux anciennes techniques, il consiste notamment à remplacer le gaz d'injection en voie sèche par un liquide porteur constitué d'un sol colloïdal. Les particules projetées sont ainsi stabilisées en milieu liquide avant d'être accélérées dans un plasma.

[0031] Comme exposé ci-dessus, des travaux plus récents ont déjà été réalisés relativement à l'injection d'un matériau se trouvant sous une autre forme que pulvérulente dans un plasma et notamment sous forme liquide. Cependant, aucun de ces travaux n'utilise ni ne suggère une injection directe dans un jet de plasma d'un sol colloïdal, ou solution sol-gel colloïdale, de nanoparticules, et la possibilité de réalisation de dépôts nanostructurés de tout type de matériau possédant la même composition chimique et structurale que le produit initial.

[0032] Le procédé de la présente invention permet en outre, de manière inattendue, la conservation des propriétés nanostructurales du matériau projeté, grâce à la projection thermique d'une suspension stabilisée (sol) de particules nanométriques. Le procédé de l'invention permet d'éviter le recours à des additifs de stabilisation tels que des dispersants ou des surfactants comme dans les procédés de l'art antérieur, et/ou l'emploi indispensable de moyens de dispersion annexes tels que les ultrasons, l'atomisation, l'agitation mécanique, etc. durant la phase de projection. La présente invention permet par conséquent à la fois de conserver la pureté du matériau projeté et de simplifier le procédé de mise en oeuvre. C'est également notamment grâce à l'utilisation d'un sol que l'agrégation des nanoparticules est limitée, et que le procédé de l'invention aboutit à un revêtement nanostructuré homogène.

[0033] De plus, grâce au procédé de la présente invention, les inventeurs exploitent l'avantage singulier des sols-gels d'offrir de très nombreuses voies physicochimiques d'obtention de suspensions colloïdales stables et nanoparticulaires. La chimie douce de constitution des sols-gels permet notamment de synthétiser, à partir de précurseurs inorganiques ou organométalliques très nombreux, une pluralité d'oxydes métalliques différents.

[0034] En outre, la présente invention utilise aussi la propriété avantageuse des sols-gels de permettre la synthèse de particules inorganiques de phases cristallines différentes, dans un même sol, par exemple en utilisant la voie hydrothermale ou dans des conditions plus douces. Dans cette chimie, la nucléation des particules a lieu en milieu liquide. L'accès à des sols colloïdaux mixtes constitués soit d'un mélange de nanoparticules d'oxydes de métaux de nature différente, soit d'un mélange de nanoparticules d'oxyde métallique et de nanoparticules métalliques et/ou de nanoparticules d'oxyde métallique dopé par un autre oxyde de métal ou par un autre élément métallique, offre également de très nombreuses variantes.

[0035] Par ailleurs, grâce au procédé de l'invention, on peut améliorer encore et affiner l'homogénéité et la stabilité du sol en sélectionnant judicieusement la granulométrie des particules du sol ainsi que le solvant utilisé. En effet, des conditions préférées du procédé de l'invention permettent de limiter d'avantage encore, voire d'éviter, des ségrégations de nanoparticules, gradients de concentration ou sédimentations.

[0036] Egalement, des conditions de projection plasma, ainsi que des protocoles d'injection du sol permettent d'agir sur la qualité du revêtement de nanoparticules formé, et, suivant divers exemples présentés ci-dessous, permettent d'améliorer encore la qualité et d'affiner la conservation des propriétés des particules du sol colloïdal au sein du matériau de revêtement.

[0037] Les définitions, ainsi que les conditions opératoires générales et préférées du procédé de l'invention sont exposées ci-après.

[0038] Selon l'invention, le substrat peut être organique, inorganique ou mixte (c'est-à-dire organique et inorganique sur une même surface). De préférence il supporte les conditions opératoires du procédé de l'invention. Il peut être constitué par exemple d'un matériau choisi parmi les semiconducteurs tels que le silicium ; les polymères organiques tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polycarbonate (PC), le polystyrène (PS), le polypropylène (PP) et le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ; les métaux tels que l'or, l'aluminium et l'argent ; les verres ; les oxydes minéraux, par exemple en couche, tels que SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , MgO , etc. ; et les matériaux composites ou mixtes comprenant plusieurs de ces matériaux.

[0039] La surface du substrat que l'on souhaite revêtir sera éventuellement nettoyée afin d'éliminer les contaminants organiques et/ou inorganiques qui pourraient empêcher le dépôt, voire la fixation, du revêtement sur la surface, et d'améliorer l'adhérence du revêtement. Le nettoyage utilisé dépend de la nature du substrat et peut être choisi parmi les procédés physiques, chimiques ou mécaniques connus de l'homme du métier. Par exemple, et de manière non limitative, le procédé de nettoyage peut être choisi parmi l'immersion dans un solvant organique et/ou le nettoyage lessiviel et/ou le décapage acide assistés par les ultrasons ; ces nettoyages étant suivis éventuellement d'un rinçage à l'eau de ville, puis d'un rinçage à l'eau désionisée ; ces rinçages étant suivis éventuellement d'un séchage par « lift-out », par une pulvérisation d'alcool, par un jet d'air comprimé, à l'air chaud, ou par les rayons infrarouges. Le nettoyage peut être aussi un nettoyage par les rayons ultraviolets.

[0040] Par « nanoparticules », on entend des particules de taille nanométrique, allant généralement de 1 nm à quelques

centaines de nanomètres. On utilise également le terme « particules ».

[0041] Un « procédé sol-gel » signifie une série de réactions où des espèces métalliques solubles s'hydrolysent pour former un hydroxyde de métal. Le procédé sol-gel met en jeu une hydrolyse-condensation de précurseurs métalliques (sels et/ou alcoxydes) permettant une stabilisation et une dispersion aisées de particules dans un milieu de croissance.

[0042] Le « sol » est un système colloïdal dont le milieu de dispersion est un liquide et la phase dispersée un solide. Le sol est également appelé « solution sol-gel colloïdale » ou « sol colloïdal ». Les nanoparticules sont dispersées et stabilisées grâce au sol colloïdal.

[0043] Selon l'invention, le sol peut être préparé par tout procédé connu de l'homme du métier. On préférera bien entendu les procédés qui permettent d'obtenir une plus grande homogénéité de taille des nanoparticules, ainsi qu'une plus grande stabilisation et dispersion des nanoparticules. Les procédés de préparation de la solution sol-gel colloïdale décrits ici incluent les différents procédés classiques de synthèse de nanoparticules dispersées et stabilisées en milieu liquide.

[0044] Selon une première variante de la présente invention, le sol peut être préparé par exemple par précipitation en milieu aqueux ou par synthèse sol-gel en milieu organique à partir d'un précurseur de nanoparticules.

[0045] Lorsque le sol est préparé par précipitation en milieu aqueux à partir d'un précurseur de nanoparticules, la préparation peut comprendre, par exemple, les étapes suivantes :

- étape 1 : synthèse hydrothermale des nanoparticules par utilisation d'un autoclave à partir de précurseurs métalliques ou synthèse des nanoparticules par co-précipitation à pression ordinaire ;
- étape 2 : traitement des nanoparticules (poudre), dispersion et stabilisation des nanoparticules en milieu aqueux (lavages, dialyses) ;
- étape 3 (facultative) : modification du solvant de stabilisation : dialyse, distillation, mélange de solvant ;
- étape 4 : (facultative) : dispersion des nanoparticules dans un milieu organique pour former un sol hybride organique-inorganique par dispersion des particules au sein d'un polymère ou oligomère organique et/ou par fonctionnalisation de la surface des particules par tout type de fonctions organiques réactives ou non.

[0046] Les documents [8], [9] et l'exemple 2 ci-dessous décrivent des exemples de cette voie de préparation par précipitation en milieu aqueux, avec différents précurseurs (sels de métalloïde, sels de métaux, alcoxydes métalliques), utilisables pour la mise en oeuvre de la présente invention.

[0047] Lorsque le sol est préparé par synthèse sol-gel en milieu organique à partir d'un précurseur de nanoparticules, la préparation peut comprendre, par exemple, la succession d'étapes suivantes :

- étape (a) : hydrolyse-condensation de précurseurs organométalliques ou de sels métalliques en milieu organique ou hydroalcoolique ;
- étape (b) : nucléation des nanoparticules stabilisées et dispersées en milieu organique ou hydroalcoolique par mûrissement, croissance ;
- étape (c) (facultative) : formation d'un sol hybride organique-inorganique par dispersion des particules au sein d'un polymère ou oligomère organique et/ou par fonctionnalisation de la surface des particules par tout type de fonctions organiques réactives ou non.

[0048] Le document [10] décrit des exemples de cette voie de préparation par synthèse sol-gel en milieu organique, avec différents précurseurs (sels de métalloïde, sels de métaux, alcoxydes métalliques), utilisable dans la présente invention.

[0049] Ainsi, comme exposé ci-dessus, les nanoparticules peuvent directement être stabilisées dans le solvant utilisé au cours de la synthèse ou peptisées ultérieurement si elles sont synthétisées par précipitation. Dans les deux cas la suspension obtenue est un sol.

[0050] Quelle que soit la voie de préparation choisie, selon l'invention, le précurseur de nanoparticules est typiquement choisi dans le groupe comprenant un sel de métalloïde, un sel de métal, un alcoxyde métallique, ou un mélange de ceux-ci. Les documents précités illustrent cet aspect technique.

[0051] Par exemple, le métal ou métalloïde du sel ou de l'alcoxyde précurseur de nanoparticules peut être choisi par exemple dans le groupe comprenant le silicium, le titane, le zirconium, le hafnium, l'aluminium, le tantale, le niobium, le cérium, le nickel, le fer, le zinc, le chrome, le magnésium, le cobalt, le vanadium, le baryum, le strontium, l'étain, le scandium, l'indium, le plomb, l'yttrium, le tungstène, le manganèse, l'or, l'argent, le platine, le palladium, le nickel, le cuivre, le cobalt, le ruthénium, le rhodium, l'euporium et les autres terres rares, ou un alcoxyde métallique de ces métaux.

[0052] Selon une deuxième variante de la présente invention, le sol peut être préparé par exemple par synthèse d'une solution de nanoparticules métalliques à partir d'un précurseur de nanoparticules métalliques en utilisant un réducteur organique ou minéral en solution, par exemple par un procédé choisi dans le groupe comprenant :

- une réduction chimique de précurseurs organométalliques ou métalliques ou d'oxydes métalliques, par exemple de la manière décrite dans le document [11].

[0053] Quel que soit le procédé choisi dans cette deuxième variante, selon l'invention, le réducteur peut être choisi par exemple parmi ceux cités dans les documents précités, par exemple dans le groupe comprenant les polyols, l'hydrazine et ses dérivés, la quinone et ses dérivés, les hydrures, les métaux alcalins, la cystéine et ses dérivés, l'ascorbate et ses dérivés.

[0054] Egalement, selon l'invention, le précurseur de nanoparticules métalliques peut être choisi par exemple parmi ceux cités dans les documents précités, par exemple dans le groupe comprenant les sels de métalloïdes ou de métaux comme l'or, l'argent, le platine, le palladium, le nickel, le cuivre, le cobalt, l'aluminium, le ruthénium ou le rhodium ou les différents alcoxydes métalliques de ces métaux.

[0055] Selon une troisième variante de la présente invention, le sol peut être préparé en préparant un mélange de nanoparticules dispersées dans un solvant, chaque famille pouvant être issue des préparations décrites dans les documents [8], [9], [10] et l'exemple 2 ci-dessous.

[0056] Quel que soit la variante d'obtention du sol utilisée, dans le procédé de l'invention, on peut bien entendu utiliser un mélange de différents sols qui diffèrent par leur nature chimique et/ou par leur procédé d'obtention.

[0057] Typiquement, le sol utilisé dans le procédé de la présente invention peut comprendre par exemple des nanoparticules d'un oxyde métallique choisi dans le groupe comprenant SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , ThO_2 , SnO_2 , VO_2 , In_2O_3 , CeO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Al_2O_3 , Sc_2O_3 , Ce_2O_3 , NiO , MgO , Y_2O_3 , WO_3 , BaTiO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Sr_2O_3 , $(\text{PbZr})\text{TiO}_3$, $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$, CO_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Cr_3O_4 , MnO_2 , RuO_2 ou d'une combinaison de ces oxydes, par exemple par dopage des particules ou par mélange des particules. Cette liste n'est bien entendu pas exhaustive puisqu'elle inclut tous les oxydes métalliques décrits dans les documents précités.

[0058] En outre, selon l'invention, le sol peut comprendre par exemple des nanoparticules métalliques d'un métal choisi dans le groupe comprenant l'or, l'argent, le platine, le palladium, le nickel, le ruthénium ou le rhodium, ou un mélange de différentes nanoparticules métalliques constituées de ces métaux. Là aussi, cette liste n'est pas exhaustive puisqu'elle inclut tous les oxydes métalliques décrits dans les documents précités.

[0059] La taille des nanoparticules du sol obtenu est parfaitement contrôlée par ses conditions de synthèse, en particulier par la nature des précurseurs utilisés, du ou des solvant(s), du pH, de la température, etc. et peut aller de quelques angströms à quelques microns. Ce contrôle de la taille des particules dans la préparation des sol est décrit par exemple dans le document [12].

[0060] Selon l'invention, par exemple dans les applications mentionnées dans la présente, les nanoparticules ont préférentiellement une taille de 1 à 100 nm, ceci notamment dans le but de pouvoir réaliser des couches ou revêtements minces, par exemple d'épaisseur allant de 0,1 à 50 μm .

[0061] A côté des nanoparticules, le sol comprend également un liquide porteur, qui provient de son procédé de fabrication, appelé milieu de croissance. Ce liquide porteur est un solvant organique ou inorganique tels que ceux décrits dans les documents précités. Il peut s'agir par exemple d'un liquide choisi parmi l'eau, les alcools, les éthers, les cétones, les aromatiques, les alcanes, les halogènes et tout mélange de ceux-ci. Le pH de ce liquide porteur dépend du procédé de fabrication du sol et de sa nature chimique. Il est généralement de 1 à 14.

[0062] Dans les sols obtenus, les nanoparticules sont dispersées et stabilisées dans leur milieu de croissance, et cette stabilisation et/ou dispersion peut être favorisée par le procédé de préparation du sol et par la chimie utilisée (voir ci-dessus). Le procédé de la présente invention tire partie de cette propriété des sols.

[0063] Selon l'invention, le sol peut comprendre en outre des molécules organiques. Il peut s'agir par exemple de molécules de stabilisation des nanoparticules dans le sol et/ou de molécules qui fonctionnalisent les nanoparticules.

[0064] En effet, un composé organique peut être ajouté aux nanoparticules afin de leur conférer une propriété particulière. Par exemple, la stabilisation de ces nanoparticules en milieu liquide par effet stérique conduit à des matériaux appelés matériaux hybrides organiques-inorganiques de classe I. Les interactions qui régissent la stabilisation de ces particules sont faibles de nature électrostatique de type liaisons hydrogènes ou de Van Der Waals. De tels composés utilisables dans la présente invention, et leur effet sur les sols, sont décrits par exemple dans les documents [13] et l'exemple 2 ci-dessous.

[0065] Egalement, selon l'invention, les particules peuvent être fonctionnalisées par un composé organique soit au cours de la synthèse par introduction de précurseurs organominéraux adéquates, soit par greffage sur la surface des colloïdes. Des exemples ont été donnés ci-dessus. Ces matériaux sont alors appelés matériaux organiques-inorganiques de classe II puisque les interactions présentes entre la composante organique et la particule minérale sont fortes, de nature covalente ou ionocovalente. De tels matériaux et leur procédé d'obtention sont décrits dans le document [13].

[0066] Les propriétés des matériaux hybrides utilisables dans la présente invention dépendent non seulement de la nature chimique des composantes organiques et inorganiques utilisées pour constituer le sol, mais également de la synergie qui peut apparaître entre ces deux chimies. Le document [13] décrit les effets de la nature chimique des composantes organiques et inorganiques utilisées et de telles synergies.

[0067] Le procédé de l'invention comprend l'injection du sol colloïdal dans un jet ou écoulement de plasma thermique. L'injection du sol dans le jet de plasma peut être réalisée par tout moyen approprié d'injection d'un liquide, par exemple au moyen d'un injecteur, par exemple sous forme de jet ou de gouttes, de préférence avec une quantité de mouvement adaptée pour qu'elle soit sensiblement identique à celle de l'écoulement plasma. Des exemples d'injecteurs sont donnés ci-dessous.

[0068] La température du sol lors de son injection peut aller par exemple de la température ambiante (20°C) jusqu'à une température inférieure à son ébullition. Avantageusement, on peut contrôler et modifier la température du sol pour son injection, par exemple pour être de 0°C à 100°C. Le sol possède alors une tension de surface différente, selon la température imposée, entraînant un mécanisme de fragmentation plus ou moins rapide et efficace lorsqu'il arrive dans le plasma. La température peut donc avoir un effet sur la qualité du revêtement obtenu.

[0069] Le sol injecté, par exemple sous forme de gouttes, pénètre dans le jet de plasma, où il est exposé en une multitude de gouttelettes sous l'effet des forces de cisaillement du plasma. La taille de ces gouttelettes peut être ajustée, selon la microstructure recherchée du dépôt, en fonction des propriétés du sol (liquide) et de l'écoulement plasma. Avantageusement, la taille des gouttelettes varie de 0,1 à 10 µm.

[0070] Les énergies cinétique et thermique du jet de plasma servent respectivement à disperser les gouttes en une multitude de gouttelettes (fragmentation), puis à vaporiser le liquide. Quand le sol liquide atteint le cœur du jet, qui est un milieu à haute température et haute vitesse, il est vaporisé et les nanoparticules sont accélérées pour être recueillies sur le substrat pour former un dépôt (revêtement) nanostructuré possédant une structure cristalline identique à celle des particules initialement présentes dans le sol de départ. La vaporisation du liquide entraîne le rapprochement des nanoparticules fines de matière appartenant à une même gouttelette et leur agglomération. Les agglomérats résultants, généralement de taille inférieure à 1 µm, se retrouvent au cœur du plasma où ils sont fondus, partiellement ou totalement, puis accélérés avant d'être recueillis sur le substrat. Si la fusion des agglomérats est complète, la taille des grains dans le dépôt est de quelques centaines de nanomètres à quelques microns. En revanche, si la fusion n'est que partielle, la taille des grains dans le dépôt est proche de celle des particules contenues dans le liquide de départ et les propriétés cristallines des particules sont bien conservées au sein du dépôt.

[0071] Généralement, les plasmas thermiques sont des plasmas produisant un jet ayant une température de 5000 K à 15000 K. Dans la mise en œuvre du procédé de l'invention, cette fourchette de température est préférée. Bien entendu, la température du plasma utilisé pour la projection du sol sur la surface à revêtir peut être différente. Elle sera choisie en fonction de la nature chimique du sol et du revêtement souhaité. Selon l'invention, la température sera choisie de manière à se placer préférentiellement dans une configuration de fusion partielle ou totale des particules du sol, de préférence de fusion partielle pour conserver au mieux leurs propriétés de départ au sein de la couche.

[0072] Le plasma peut être par exemple un plasma d'arc, soufflé ou non, ou un plasma inductif ou radiofréquence, par exemple en mode supersonique. Il peut fonctionner à la pression atmosphérique ou à plus basse pression. Les documents [14], [15] et [16] décrivent des plasmas utilisables dans la présente invention, et les torches à plasma permettant de les générer. Avantageusement, la torche à plasma utilisée est une torche à plasma d'arc.

[0073] Selon l'invention, le jet de plasma peut être généré avantageusement à partir d'un gaz plasmagène choisi dans le groupe comprenant Ar, H₂, He et N₂. Avantageusement, le jet de plasma constituant le jet a une viscosité de 10⁻⁴ à 5×10⁻⁴ kg/m.s. Avantageusement, le jet de plasma est un jet de plasma d'arc.

[0074] Le substrat à revêtir est, pour des raisons évidentes, préférentiellement positionné par rapport au jet plasma pour que la projection des nanoparticules soit dirigée sur la surface à revêtir. Différents essais permettent très facilement de trouver une position optimale. Le positionnement est ajusté pour chaque application, selon les conditions de projection sélectionnées et la microstructure du dépôt souhaitée.

[0075] La vitesse de croissance des dépôts, élevée pour un procédé de fabrication de couches finement structurées, dépend essentiellement du pourcentage massique de matière dans le liquide et du débit de liquide. Avec le procédé de l'invention, on peut aisément obtenir une vitesse de dépôt du revêtement de nanoparticules de 1 à 100 µm/min.

[0076] Les couches ou revêtements minces qui peuvent être obtenus par le procédé de l'invention, allant aisément de 0,1 à 50 µm, peuvent être constitués de grains de taille inférieure ou de l'ordre du micron. Elles peuvent être denses ou poreuses. Elles peuvent être pures et homogènes. La synthèse d'une solution sol-gel stable et homogène de nanoparticules de granulométrie définie associée au procédé liquide de projection plasma de l'invention permet de conserver les propriétés intrinsèques du sol de départ au sein du dépôt et d'obtenir un revêtement nanostructuré en maîtrisant avantageusement les propriétés suivantes porosité/densité ; homogénéité en composition ; stoechiométrie « exotique » (sols mixtes et mélanges précités) ; structure nanométrique (taille et phases cristallines) ; granulométrie des grains ; épaisseur du dépôt homogène sur objet à forme complexe ; possibilité de dépôt sur tout type de substrats, quelles que soient leur nature et leur rugosité.

[0077] Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre plusieurs fois sur une même surface de substrat, avec différents sols - en composition et/ou en concentration et/ou en taille de particules - pour réaliser des couches successives de différents matériaux ou bien des dépôts avec des gradients de composition. Ces dépôts de couches successives sont utiles par exemple dans des applications telles que des couches à propriétés électriques (électrode et électrolyte),

des couches à propriétés optiques (bas et haut indice de réfraction), des couches à propriété thermique (conductrice et isolante), des couches barrières de diffusion et/ou des couches à porosité contrôlée.

[0078] Le procédé de projection de la présente invention est facilement industrialisable puisque sa spécificité et son caractère innovant résident notamment dans le système d'injection qui peut s'adapter sur toutes machines de projection thermiques déjà présentes dans l'industrie ; dans la nature de la solution sol-gel ; et dans le choix des conditions plasma pour l'obtention d'un revêtement nanostructuré présentant les propriétés des particules projetées.

[0079] Un dispositif de revêtement d'une surface d'un substrat utilisable pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, comprend :

- une torche à plasma thermique capable de produire un jet de plasma ;
- un réservoir de gaz plasmagène;
- un réservoir de sol colloïdal de nanoparticules ;
- un moyen de fixation et de déplacement du substrat par rapport à la torche à plasma ;
- un système d'injection reliant d'une part le réservoir de sol colloïdal et d'autre part un injecteur dont l'extrémité est microperforée d'un trou d'injection du sol colloïdal dans le jet de plasma généré par la torche à plasma ; et
- un mano-détendeur permettant d'ajuster la pression à l'intérieur du réservoir.

[0080] Avantageusement, la torche à plasma est capable de produire un jet de plasma ayant une température de 5000 K à 15000 K. Avantageusement, la torche à plasma est capable de produire un jet de plasma ayant une viscosité de 10^{-4} à 5×10^{-4} kg/m.s. Avantageusement, la torche à plasma est une torche à plasma d'arc. Des exemples de gaz plasmagènes sont donnés ci-dessus, les réservoirs de ces gaz sont disponibles dans le commerce. Les raisons de ces choix avantageux sont exposées ci-dessus.

[0081] Avantageusement, le dispositif utilisable pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention comprend plusieurs réservoirs contenant respectivement plusieurs sols chargés de nanoparticules, les sols étant différents les uns des autres de par leur composition et/ou diamètre et/ou concentration. Le dispositif peut comprendre en outre un réservoir de nettoyage contenant une solution de nettoyage de la tuyauterie et de l'injecteur. Ainsi, la tuyauterie et l'injecteur peuvent être nettoyés entre chaque mise en oeuvre du procédé.

[0082] Les réservoirs peuvent être reliés à un réseau d'air comprimé grâce à des tuyaux et à une source de gaz de compression, par exemple d'air comprimé. Un ou plusieurs mano-détendeur(s) permet (tent) d'ajuster la pression à l'intérieur du ou des réservoir(s), généralement à une pression inférieure à 2×10^6 Pa (20 bars). Dans ce cas, sous l'effet de la pression, le liquide est acheminé jusqu'à l'injecteur, ou les injecteurs s'il y en a plusieurs, par des tuyaux puis sort de l'injecteur, par exemple sous la forme d'un jet de liquide qui se fragmente mécaniquement sous la forme de grosses gouttes, de préférence de diamètre calibré, en moyenne deux fois supérieures au diamètre du trou circulaire de sortie. Une pompe est également utilisable. Le débit et la quantité de mouvement du sol en sortie de l'injecteur dépendent notamment :

- de la pression dans le réservoir utilisé et/ou de la pompe,
- des caractéristiques des dimensions de l'orifice de sortie (diamètre de profondeur), et
- des propriétés rhéologiques du sol.

[0083] L'injecteur permet d'injecter le sol dans le plasma. Il est de préférence tel que le sol injecté se fragmente mécaniquement en sortie de l'injecteur sous forme de gouttes comme indiqué ci-dessus. Le trou de l'injecteur peut être de n'importe quelle forme permettant d'injecter le sol colloïdal dans le jet de plasma, de préférence dans les conditions précitées. Avantageusement, le trou est circulaire. Avantageusement le trou de l'injecteur a un diamètre de 10 à 500 μ m. Le dispositif peut être doté de plusieurs injecteurs, par exemple selon les quantités de sol à injecter.

[0084] Selon un mode particulier de réalisation du dispositif utilisable pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, l'inclinaison de l'injecteur par rapport à l'axe longitudinal du jet de plasma peut varier de 20 à 160°. Avantageusement également, l'injecteur peut être déplacé dans le sens longitudinal du jet de plasma. Ces déplacements sont indiqués schématiquement sur la figure 2 annexée. Ainsi, l'injection du sol colloïdal dans le jet de plasma peut être orientée. Cette orientation permet d'optimiser l'injection du sol colloïdal, et donc la formation du revêtement projeté sur la surface du substrat.

[0085] La ligne d'injection du sol peut être thermostatée de façon à contrôler et éventuellement modifier la température du sol injecté. Ce contrôle de la température et cette modification peuvent être réalisés au niveau des tuyaux et/ou au niveau des réservoirs.

[0086] Le dispositif peut comprendre un moyen de fixation et de déplacement du substrat par rapport à la torche à plasma. Ce moyen peut consister en des pinces ou système équivalent permettant de saisir (fixer) le substrat et de le maintenir lors de la projection plasma en une position choisie, et en un moyen permettant de déplacer en rotation et en translation la surface du substrat face au jet de plasma et dans le sens longitudinal du jet de plasma. Ainsi, on peut

optimiser la position de la surface à revêtir, par rapport au jet de plasma, pour obtenir un revêtement homogène.

[0087] Une injection directe peut être réalisée grâce à un système d'injection bien adapté, par exemple en utilisant le dispositif décrit ci-dessus, d'une suspension stable de nanoparticules, solution appelée « sol » puisqu'elle résulte de la synthèse d'un colloïde par procédé sol-gel mettant en jeu l'hydrolyse condensation de précurseurs métalliques (sels ou alcoxydes) permettant une stabilisation et une dispersion aisées de particules dans leur milieu de croissance.

[0088] Les avantages principaux de la présente invention par rapport aux procédés de l'art antérieur sont :

- la conservation de la taille et de la répartition granulométrique des nanoparticules ;
- la conservation de l'état cristallin du matériau projeté ;
- la conservation de la stoechiométrie initiale et de l'état d'homogénéité ;
- le contrôle de la porosité du film ;
- l'accès à des épaisseurs de revêtements submicroniques sans aucune difficulté, contrairement au procédé de projection thermique classique de l'art antérieur ;
- l'obtention d'un excellent et inhabituel rendement pondéral de projection thermique en limitant les pertes de matière, c'est-à-dire un rapport de masse déposée/masse projetée, supérieur à 80% en poids ;
- la réduction des températures auxquelles sont soumis les matériaux projetés, autorisant ainsi l'utilisation de compositions sensibles thermiquement ;
- la possibilité, aujourd'hui inédite, de réaliser des dépôts sur des supports de toute nature et de toute rugosité comme du verre ou des wafers de silicium polis miroir (sur ces derniers la très faible rugosité de surface des substrats interdisait l'adhérence des revêtements) ;
- la capacité de réalisation par projection thermique de revêtements à composition SiO_2 , composition jusqu'à présent inaccessible pour les procédés classiques ; et
- l'obtention de revêtements mécaniquement résistants et adhérents.

[0089] La présente invention trouve des applications dans tous les domaines techniques où il est nécessaire d'obtenir un revêtement nanostructuré, car elle permet la fabrication d'un tel revêtement d'excellente qualité en termes de finesse, d'homogénéité, d'épaisseur et de taille des particules. A titre d'exemples non exhaustifs, la présente invention peut être utilisée dans les applications suivantes :

- Le revêtement de métaux et d'oxydes pour les rendre résistants à la corrosion. Pour cela, on peut utiliser par exemple un sol colloïdal tel que ceux décrits dans le document [8] pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.
- Le dépôt de revêtements composites résistants à l'abrasion. Pour cela, on peut utiliser par exemple un sol colloïdal tel que ceux décrits dans les documents [8], [9], [10] et l'exemple 2 ci-dessous pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.
- Le dépôt de revêtements résistants à haute température, tels que les dépôts de matériaux réfractaires et de revêtements composites. Pour cela, on peut utiliser par exemple un sol colloïdal tel que ceux décrits dans les documents [8], [9], [10] et l'exemple 2 ci-dessous pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.
- Le dépôt de revêtements qui interviennent dans des interactions de surfaces en mouvement relatif (tribologie), tels que les revêtements composites résistants à l'abrasion et/ou lubrifiants. Pour cela, on peut utiliser par exemple un sol colloïdal tel que ceux décrits dans le document [10] pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.
- Le dépôt de revêtements qui interviennent dans la conversion et le stockage d'énergie, tels que :
 - les revêtements qui interviennent dans la conversion photothermique de l'énergie solaire. Pour cela, on peut utiliser par exemple un sol colloïdal tel que ceux décrits dans l'exemple 2 ci-dessous pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.
 - les revêtements sous forme d'empilements de matériaux actifs, par exemple pour les électrodes et les électrolytes, par exemple pour pile à combustible à oxyde solide, les générateurs électrochimiques, par exemple les batteries au plomb, les batteries Li-ion, les supercondensateurs, etc. Pour cela, on peut utiliser par exemple un sol colloïdal tel que ceux décrits dans les documents [8] et [17] pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.
- Les revêtements qui interviennent dans des réactions de catalyse, par exemple pour la fabrication de catalyseurs supportés pour la dépollution des gaz, la combustion ou la synthèse. Pour cela, on peut utiliser par exemple un sol colloïdal tel que ceux décrits dans les documents [8] et l'exemple 2 ci-dessous pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

- Le dépôt de revêtements qui interviennent en tant que microréacteurs chimiques ou biologiques. Pour cela, on peut utiliser par exemple un sol colloïdal tel que ceux décrits dans le document [10] pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.
- Le dépôt de revêtements sur des systèmes micro-électromécaniques (MEMS) ou micro-opto-électromécaniques (MOEMS), par exemple dans les domaines de L'automobile, des télécommunications, de l'astronomie, de l'avionique, et les dispositifs d'analyse biologique et médical.

[0090] La présente invention se rapporte donc également à un dispositif optique et/ou électronique comprenant un revêtement nanostructuré susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention, c'est-à-dire présentant les caractéristiques physiques et chimiques des revêtements obtenus par le procédé de l'invention.

[0091] La présente invention se rapporte donc également à une Pile à combustible comprenant un revêtement nanostructuré susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention, c'est-à-dire présentant les caractéristiques physiques et chimiques des revêtements obtenus par le procédé de l'invention.

[0092] La présente invention se rapporte donc également à une barrière thermique comprenant un revêtement susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention, c'est-à-dire présentant les caractéristiques physiques et chimiques des revêtements obtenus par le procédé de l'invention.

[0093] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention pourront apparaître à la lecture des exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins annexés.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0094]

- La figure 1 présente un schéma simplifié d'une partie du dispositif de mise en oeuvre du procédé de l'invention permettant d'injecter le sol colloïdal de nanoparticules dans un jet de plasma.
- La figure 2 présente un schéma simplifié d'un mode d'injection du sol colloïdal de nanoparticules dans un jet de plasma avec une représentation schématisée de la torche à plasma.
- La figure 3 présente un diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'une zircone.
- La figure 4 présente deux photographies obtenues par microscopie électronique à transmission sur un sol de zircone.
- La figure 5 est un graphique de comparaison par diffraction des rayons X de la structure cristalline d'un revêtement déposé par le procédé de la présente invention et du sol de nanoparticules de ZrO_2 de départ.
- Les figures 6a et 6b présentent des photographies prises en microscopie électronique à transmission du dépôt de zircone : a. à la surface du dépôt de zircone, et b. en coupe transversale.

EXEMPLES

Exemple 1 : procédé de l'invention et revêtement obtenu à partir d'un sol de zircone

[0095] Un sol aqueux de zircone (ZrO_2) à 10% est injecté dans un plasma d'arc soufflé d'argon-hydrogène (75% en volume d'Ar).

[0096] Le montage expérimental qui a permis de réaliser les dépôts nanostructurés de zircone est représenté sur les figures 1 et 2. Il est constitué :

- d'une torche à plasma (3) à courant continu Sulzer-Metco F4 VB (marque de commerce), munie d'une anode de diamètre interne 6 mm,
- du système d'injection de liquide décrit sur la figure 1, et
- d'un dispositif (9) permettant de fixer et de déplacer le substrat à revêtir par rapport à la torche à une distance donnée (figure 2).

[0097] Concernant le système d'injection, il comprend un réservoir (R) contenant le sol colloïdal (7) et un réservoir nettoyant (N), contenant un liquide de nettoyage (L) de l'injecteur et de la tuyauterie (v). Il comprend également des tuyaux (v) permettant d'acheminer les liquides des réservoirs vers l'injecteur (I), des manodétendeurs (m) permettant d'ajuster la pression dans les réservoirs (pression $< 2 \times 10^6$ Pa). L'ensemble est relié à un gaz de compression (G), ici de l'air, permettant de créer dans les tuyaux un réseau d'air comprimé. Sous l'effet de la pression, le liquide est acheminé jusqu'à l'injecteur.

[0098] Concernant l'injection de liquide, le diamètre de l'orifice de sortie (t) de l'injecteur (I) est de $150 \mu m$ et la pression dans le réservoir (R) contenant le sol est de 0,4 MPa, ce qui implique un débit de liquide de 20 ml/min et une vitesse

de 16 m/s. Le sol sort de l'injecteur sous forme d'un jet de liquide qui se fragmente mécaniquement sous la forme de grosses gouttes de diamètre calibré allant de 2 μm à 1 mm, en moyenne deux fois supérieur au diamètre du trou circulaire de sortie. L'injecteur (figure 2) peut être incliné par rapport à l'axe du jet de plasma de 20 à 160°. Dans les essais, on a utilisé une inclinaison de 90°.

[0099] Concernant le sol initial, il est obtenu suivant le procédé décrit dans le document [8]. Dans ce sol, les particules de zircon sont cristallisées sous deux phases, une monoclinique (ZrO_2m) et l'autre quadratique (ZrO_2q) plus minoritaire, comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X présenté sur la figure 3 (« 1 » = intensité).

[0100] Le diamètre moyen des cristallites, observé en microscopie électronique en transmission, est d'environ 9 nm comme le montrent les photographies de la figure 4 (voir exemple 2 ci-dessous).

[0101] Les dépôts de zircon issus de la projection plasma sont obtenus à 70 mm de l'intersection entre le jet de liquide et le jet de plasma. Différents types de substrats ont été testés pour être revêtus : plaquettes d'aluminium, plaquettes de silicium (« wafers ») ou plaques de verre.

[0102] La vitesse de dépôt était de 0,3 μm à chaque passage de la torche devant le substrat.

[0103] Selon la durée de la projection, l'épaisseur des dépôts obtenus était comprise entre 4 μm et 100 μm .

[0104] La figure 5 est un graphique de comparaison par diffraction des rayons X (« I » = intensité) de la structure cristalline d'un revêtement déposé par le procédé de la présente invention (dp) et du sol de nanoparticules de ZrO_2 de départ (Sol).

[0105] Habituellement en projection plasma, la zircon projetée se trouve dans le dépôt sous la forme quadratique, avec une faible quantité de monoclinique correspondant aux particules infondues ou partiellement fondues, quelle que soit la phase initiale. Ici, la structure et la proportion des phases cristallines présentes dans le dépôt sont quasiment les mêmes que celles du sol de départ :

- 61% de monoclinique et 39% de quadratique au départ, et
- 65% de monoclinique et 35% de quadratique dans le revêtement obtenu.

[0106] La taille des cristaux dans le revêtement (dépôt) est comprise entre 10 et 20 nm ; elle est très voisine de celle des particules du sol de départ.

[0107] Les observations en microscopie électronique à transmission (MET) de l'interface entre le substrat en silicium et le dépôt (coupe transversale) montrent une bonne adhérence des particules de zircon sur la surface polie miroir.

[0108] En outre, l'état de surface du substrat n'intervient pas sur l'adhérence du dépôt plasma.

Exemple 2

[0109] Le sol de zircon de l'exemple 1, présentant des propriétés spécifiques de la présente invention (dispersion et stabilisation), est projeté dans un jet de plasma comme décrit dans l'exemple 1.

[0110] Ce sol de zircon est constitué de nanoparticules cristallisées en phase monoclinique et en phase quadratique. Une distribution de taille a été réalisée à partir de clichés de microscopie électronique en transmission (MET) du sol de zircon. Le diamètre moyen des particules de zircon est de 9 nm. La photographie de droite sur la figure 4 annexée présente une photographie prise en microscopie électronique à transmission sur ce sol de zircon utilisé. Le trait en bas à gauche indique l'échelle du cliché. Ce trait représente 10 nm sur la photographie.

[0111] Le dépôt réalisé par projection plasma dudit sol selon le procédé de l'invention est constitué, d'après l'analyse par microscopie à transmission (MET) réalisée en surface et en épaisseur, de nanoparticules de zircon de morphologie similaire à celles du sol de départ et de diamètre moyen de 10 nm. Ces mesures sont déductibles à partir des figures 6a et 6b annexées. Le trait en bas à droite de ces clichés indique l'échelle du cliché. Ce trait représente 100 nm sur la photographie du haut (figure 6a), et 50 nm sur la photographie du bas (figure 6b).

[0112] Il n'y a donc pas de modification chimique des particules projetées grâce au procédé de la présente invention.

[0113] Une analyse par diffraction des rayons X des particules du sol de zircon de départ (sol) (trait discontinu) est comparée à celle du dépôt obtenu par projection plasma de ce même sol de zircon (dp) (trait continu). Cette analyse est représentée sur la figure 5 annexée (abscisse : intensité ; ordonnée : θ). La taille des cristallites et la répartition des phases cristallines ont été déterminées par résolution des diagrammes de rayon X selon la méthode Rietveld.

[0114] Le sol de zircon, comme le dépôt de zircon issu de ce sol présentent des cristallites de diamètre identique et cristallisées selon les mêmes deux phases monoclinique et quadratique. Le tableau suivant rassemble la répartition en % de ces phases cristallines présente dans le sol de zircon et le dépôt de zircon, ainsi que leur taille.

Matériaux	Répartition des phases cristallines		Tailles des cristallites	
	Monoclinique	Quadratique	Monoclinique	Quadratique
Sol ZrO ₂	65%	35%	11,8 nm	8,9 nm
Dépôt ZrO ₂	61%	39%	12 nm	8,9 nm

[0115] Ces résultats démontrent bien que la taille et la proportion des nanoparticules cristallisées en phase monoclinique et en phase quadratique sont typiquement les mêmes dans le sol de départ et le dépôt projeté. Cette spécificité innovante de conservation des propriétés intrinsèques du sol dans le dépôt plasma est le résultat de l'utilisation, selon le procédé de la présente invention, d'une suspension colloïdale dispersée et stabilisée qui n'évolue pas lors de la projection thermique.

Exemple 3 : préparation d'un sol de nanaoparticules

[0116] Cet exemple illustre un des nombreux modes de préparation d'un sol de nanoparticules utilisable pour mettre en oeuvre la présente invention.

[0117] Une solution colloïdale d'oxyde de titane TiO₂ est préparée en additionnant goutte à goutte une solution de tétra-isopropoxide de titane (0,5 g) dissous dans 7,85 g d'isopropanol à 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique diluée (pH= 1,5) sous forte agitation. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation magnétique pendant 12 heures.

[0118] Des observations de microscopie électronique en transmission révèlent un diamètre moyen des colloïdes de 10 nm environ. Le diagramme des rayons X est caractéristique de celui de l'oxyde de titane sous forme anatase.

[0119] Le pH de ce sol est d'environ 2 et la concentration massique en TiO₂ est amenée à 10% par distillation (100°C, 10⁵Pa).

[0120] Avant d'être utilisé dans le procédé de l'invention, la solution colloïdale de nanoparticules peut être filtrée, par exemple à 0,45 µm.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[0121]

[1] US-A-5,032,568, Lau et al, 1991.

[2] US-A-4,982,067, Marantz et al, 1991.

[3] US-A-5,413,821, Ellis et al, 1995.

[4] US-A-5,609,921, Gitzhofer et al, 1997.

[5] US-A-6,447,848, Chow et al, 2002.

[6] WO-A-97/18341, Kear et al, 1997.

[7] Rao N.P., Lee H.J., Hansen D.J., Heberlein J.V.R., McMurry P.H., Girshick S.L., « Nanostructured Materials production by Hypersonic Plasma Particle Deposition », Nanostructured Materials, 1997, 9, pp. 129-132.

[8] FR-A-2 707 763 (CEA), H. Floch & P. Belleville, « Matériau composite à indice de réfraction élevé, procédé de fabrication de ce matériau composite et matériau optiquement actif comprenant ce matériau composite ».

[9] FR-A-2 682 486 (CEA), H. Floch & M. Berger, « Miroir diélectrique interférentiel et procédé de fabrication d'un tel miroir ».

[10] FR-A-2 703 791 (CEA), P. Belleville & H. Floch, « Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques et de résistance à l'abrasion ».

[11] Fievet, F., Polyol process. Fine particles : Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth, 2000, 92 : pp. 460-496.

[12] W. Stöber, A. Fink & E. Bohn, Journal of Colloid and Interface Science, 26, 1968, pp. 62-69.

[13] « Functional Hybrid Materials », P. Gomez-Romero & C. Sanchez, Wiley-VCH Publishers, 2004.

[14] « Plasmas thermiques », Production et applications, P. Fauchais, Techniques de l'ingénieur, traité génie électrique, D2820-1 à D2820-25.

[15] « Characterizations of LPPS processes under various spray conditions for potential applications », A. Refke, G. Barbezat, J.L. Dorier, M. Gindrat, C. Hollenstein, Proc. Of International Thermal Spray, Conference 2003, Orlando, Florida, USA, 5-8 May 2003.

[16] « New applications and new product qualities by radiofrequency plasma spraying », R. Henne, V. Borck, M. Müller, R. Ruckdäsch, G. Schiller, Proc. of Tagungsband Proceedings, United Thermal Spray Conference, Düsseldorf, 17-19 mars 1999.

[17] Somiya S., Yoshimura M., Nakai Z., Hishinuma K., Kumati T., « Hydrothermal processing of ultrafine single crystal zirconia and hafnia powders with homogeneous dopants », Advances in ceramics, 21, 1987, pp. 43-55.

5 Revendications

1. Procédé de revêtement d'une surface d'un substrat par des nanoparticules **caractérisé en ce qu'il** comprend une injection d'un sol colloïdal dans lequel lesdites nanoparticules sont dispersées et stabilisées, dans un jet de plasma thermique qui les projette sur ladite surface ; **en ce que** lesdites nanoparticules sont des nanoparticules d'un oxyde métallique choisi dans le groupe comprenant SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Ta₂O₅, HfO₂, ThO₂, SnO₂, VO₂, In₂O₃, CeO₂, ZnO, Nb₂O₅, V₂O₅, Al₂O₃, Sc₂O₃, Ce₂O₃, NiO, MgO, Y₂O₃, WO₃, BaTiO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Sr₂O₃, (PbZr)TiO₃, (BaSr)TiO₃, CO₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Cr₃O₄, MnO₂, RuO₂ ou d'une combinaison de ces oxydes par dopage des particules ou par mélange ; et **en ce que** lesdites nanoparticules ont été directement stabilisées dans le solvant utilisé lors de leur synthèse, ou peptisées ultérieurement à leur synthèse.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les nanoparticules ont une taille de 1 à 100 nm.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sol est préparé par précipitation en milieu aqueux ou par synthèse sol-gel en milieu organique à partir d'un précurseur de nanoparticules.
4. Procédé selon la revendication 43, dans lequel le précurseur de nanoparticules est choisi dans le groupe comprenant un sel de métalloïde, un sel de métal, un alcoxyde métallique, ou un mélange de ceux-ci.
5. Procédé selon la revendication 44, dans lequel le métal ou métalloïde du sel ou de l'alcoxyde métallique précurseur de nanoparticules est choisi dans le groupe comprenant le silicium, le titane, le zirconium, le hafnium, l'aluminium, le tantale, le niobium, le cérium, le nickel, le fer, le zinc, le chrome, le magnésium, le cobalt, le vanadium, le baryum, le strontium, l'étain, le scandium, l'indium, le plomb, l'yttrium, le tungstène, le manganèse, l'or, l'argent, le platine, le palladium, le nickel, le cuivre, le cobalt, le ruthénium, le rhodium, l'euporium et les autres terres rares .
6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sol est un sol mixte.
7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sol comprend en outre des nanoparticules métalliques d'un métal choisi dans le groupe comprenant l'or, l'argent, le platine, le palladium, le nickel, le ruthénium ou le rhodium, ou un mélange de différentes nanoparticules métalliques constituées de ces métaux.
8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sol comprend en outre des molécules organiques.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel les molécules organiques sont des molécules de stabilisation des nanoparticules dans le sol et/ou des molécules qui fonctionnalisent les nanoparticules.
10. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sol colloïdal est injecté dans le jet plasma sous forme de gouttes.
11. procédé selon la revendication 1, dans lequel le jet de plasma est un jet de plasma d'arc.
12. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le jet de plasma est tel qu'il provoque une fusion partielle des nanoparticules injectées.
13. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le plasma constituant le jet a une température de 5000 K à 15000 K.
14. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le plasma constituant le jet a une viscosité de 10⁻⁴ à 5×10⁻⁴ kg/m.s.
15. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le jet de plasma est généré à partir d'un gaz plasmagène choisi dans le groupe comprenant Ar, H₂, He et N₂.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le revêtement est un revêtement nanostructuré.
17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le revêtement a une épaisseur de 0,1 à 50 μm.

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, dans lequel le revêtement est constitué de grains de taille inférieure au micron ou de l'ordre du micron.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, dans lequel ledit substrat est constitué d'un matériau organique, inorganique ou mixte.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19 dans lequel le revêtement nanostructuré fait partie d'un dispositif optique et/ou électronique.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendication 16 à 19, dans lequel le revêtement nanostructuré fait partie d'une pile à combustible.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, dans lequel le revêtement fait partie d'une barrière thermique.

Claims

1. Method of coating a surface of a substrate with nanoparticles, **characterized in that** it comprises an injection of a colloidal sol wherein said nanoparticles are dispersed and stabilized, into a thermal plasma jet that sprays them onto said surface; **in that** said nanoparticles are of a metal oxide chosen from the group comprising SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Ta₂O₅, HfO₂, ThO₂, SnO₂, VO₂, In₂O₃, CeO₂, ZnO, Nb₂O₅, V₂O₅, Al₂O₃, Sc₂O₃, Ce₂O₃, NiO, MgO, Y₂O₃, WO₃, BaTiO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Sr₂O₃, (PbZr)TiO₃, (BaSr)TiO₃, Co₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Cr₃O₄, MnO₂, RuO₂ or a combination of these oxides by doping the particles or by mixing; and **in that** said nanoparticles have been stabilized directly in the solvent used during their synthesis or peptized subsequent to their synthesis.
2. Method according to Claim 1, in which the nanoparticles have a size from 1 to 100 nm.
3. Method according to Claim 1, in which the sol is prepared by precipitation in an aqueous medium or by sol-gel synthesis in an organic medium from a nanoparticles precursor.
4. Method according to Claim 3, in which the nanoparticles precursor is chosen from the group comprising a metalloid salt, a metal salt, a metal alkoxyde, or a mixture thereof.
5. Method according to Claim 4, in which the metal or metalloid of the salt or of the metal alkoxyde of the nanoparticles precursor is chosen from the group comprising silicon, titanium, zirconium, hafnium, aluminium, tantalum, niobium, cerium, nickel, iron, zinc, chromium, magnesium, cobalt, vanadium, barium, strontium, tin, scandium, indium, lead, yttrium, tungsten, manganese, gold, silver, platinum, palladium, nickel, copper, cobalt, ruthenium, rhodium, europium and other rare earths.
6. Method according to Claim 1, in which the sol is a mixed sol.
7. Method according to Claim 1, in which the sol further includes metal nanoparticles of a metal chosen from the group comprising gold, silver, platinum, palladium, nickel, ruthenium and rhodium, or a mixture of various metal nanoparticles consisting of these metals.
8. Method according to Claim 1, in which the sol further includes organic molecules.
9. Method according to Claim 8, in which the organic molecules are molecules for stabilizing the nanoparticles in the sol and/or molecules that functionalize the nanoparticles.
10. Method according to Claim 1, in which the colloidal sol is injected into the plasma jet in the form of drops.
11. Method according to Claim 1, in which the plasma jet is an arc-plasma jet.
12. Method according to Claim 1, in which the plasma jet is such that it causes partial melting of the injected nanoparticles.
13. Method according to Claim 1, in which the plasma constituting the jet has a temperature ranging from 5000 K to

15000 K.

14. Method according to Claim 1, in which the plasma constituting the jet has a viscosity ranging from 10^{-4} to 5×10^{-4} kg/m.s.
15. Method according to Claim 1, in which the plasma jet is generated from a plasma-forming gas chosen from the group comprising Ar, H₂, He and N₂.
16. Method according to any one of the preceding claims, wherein the coating is a nanostructured coating.
17. Method according to Claim 16, wherein the coating has a thickness ranging from 0.1 to 50 μ m.
18. Method according to Claim 16 or 17, wherein the coating consists of grains with a size of less than or of the order of 1 micron.
19. Method according to any one of claims 16 to 18, wherein said substrate consists of an organic, inorganic or hybrid material.
20. Method according to any one of claims 16 to 19, wherein the nanostructured coating is part of an optical and/or electronic device.
21. Method according to any one of claims 16 to 19, wherein the nanostructured coating is part of a fuel cell.
22. Method according to any one of claims 16 to 19, wherein the nanostructured coating is part of a thermal barrier.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten einer Substratoberfläche mit Nanoteilchen, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die Zuführung eines kolloidalen Sols, in dem diese Nanoteilchen dispergiert und stabilisiert sind, in einen thermischen Plasmastrahl, der sie auf diese Oberfläche spritzt, umfasst; dass diese Nanoteilchen aus einem Metalloxid sind, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Ta₂O₅, HfO₂, ThO₂, SnO₂, VO₂, In₂O₃, CeO₂, ZnO, Nb₂O₅, V₂O₅, Al₂O₃, Sc₂O₃, Ce₂O₃, NiO, MgO, Y₂O₃, WO₃, BaTiO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Sr₂O₃, (PbZr)TiO₃, (BaSr)TiO₃, Co₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Cr₃O₄, MnO₂, RuO₂ oder eine Kombination dieser Oxide durch Dotierung der Teilchen oder durch Mischung umfasst, und dass diese Nanoteilchen während ihrer Synthese in dem verwendeten Lösungsmittel direkt stabilisiert oder anschließend an ihre Synthese peptisiert worden sind.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Nanoteilchen eine Größe von 1 bis 100 nm aufweisen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Sol durch Fällung in wässrigem Medium oder durch Sol-Gel-Synthese in einem organischen Medium aus einem Nanoteilchenvorläufer hergestellt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem der Nanoteilchenvorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die ein Metalloidsalz, ein Metallsalz, ein Metallalkoxid oder ein Gemisch daraus umfasst.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei dem das Metall oder Metalloid des Nanoteilchenvorläufersalzes oder-alkoxids aus der Gruppe ausgewählt ist, die Silizium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Aluminium, Tantal, Niobium, Zirkon, Nickel, Eisen, Zink, Chrom, Magnesium, Kobalt, Vanadium, Barium, Strontium, Zinn, Scandium, Indium, Blei, Yttrium, Wolfram, Mangan, Gold, Silber, Platin, Palladium, Nickel, Kupfer, Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Europium und die anderen Seltenen Erden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Sol ein gemischtes Sol ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Sol außerdem Metallnanoteilchen eines Metalls umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Gold, Silber, Platin, Palladium, Nickel, Ruthenium oder Rhodium oder ein Gemisch verschiedener, sich aus diesen Metallen zusammensetzender Metallnanoteilchen umfasst.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Sol außerdem organische Moleküle umfasst.

EP 1 802 783 B1

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, bei dem die organischen Moleküle zur Stabilisierung der Nanoteilchen in dem Sol und/oder die Nanoteilchen funktionalisierende Moleküle sind.
10. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das kolloidale Sol in Tropfenform in den Plasmastrahl eingespritzt wird.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Plasmastrahl ein Lichtbogenplasmastrahl ist.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Plasmastrahl solcherart ist, dass er ein teilweises Schmelzen der eingespritzten Nanoteilchen bewirkt.
13. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das den Strahl bildende Plasma eine Temperatur von 5000 K bis 15000 K aufweist.
14. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das den Strahl bildende Plasma eine Viskosität von 10^{-4} bis 5×10^{-4} kg/m.s aufweist.
15. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Plasmastrahl aus einem plasmabildenden Gas erzeugt wird, das aus der Ar, H₂, He und N₂ umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
16. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem die Beschichtung eine Beschichtung mit Nanostruktur ist.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, bei dem die Beschichtung eine Dicke von 0,1 bis 50 µm aufweist.
18. Verfahren gemäß Anspruch 16 oder 17, bei dem sich die Beschichtung aus Körnern mit einer Größe von unter einem Mikron oder in der Größenordnung von einem Mikron zusammensetzt.
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18, bei dem sich das Substrat aus einem organischen, anorganischen oder gemischten Material zusammensetzt.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 19, bei dem die Beschichtung mit Nanostruktur Teil einer optischen und/oder elektronischen Vorrichtung ist.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 19, bei dem die Beschichtung mit Nanostruktur Teil einer Brennstoffzelle ist.
22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 19, bei dem die Beschichtung Teil einer Wärmesperre ist.

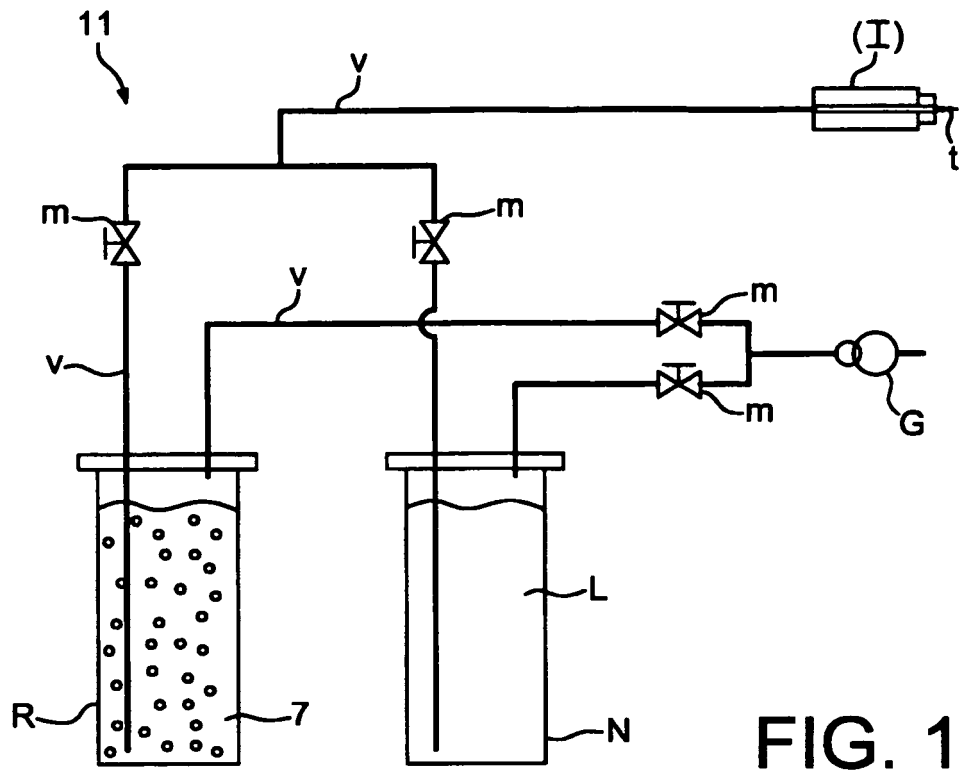


FIG. 1

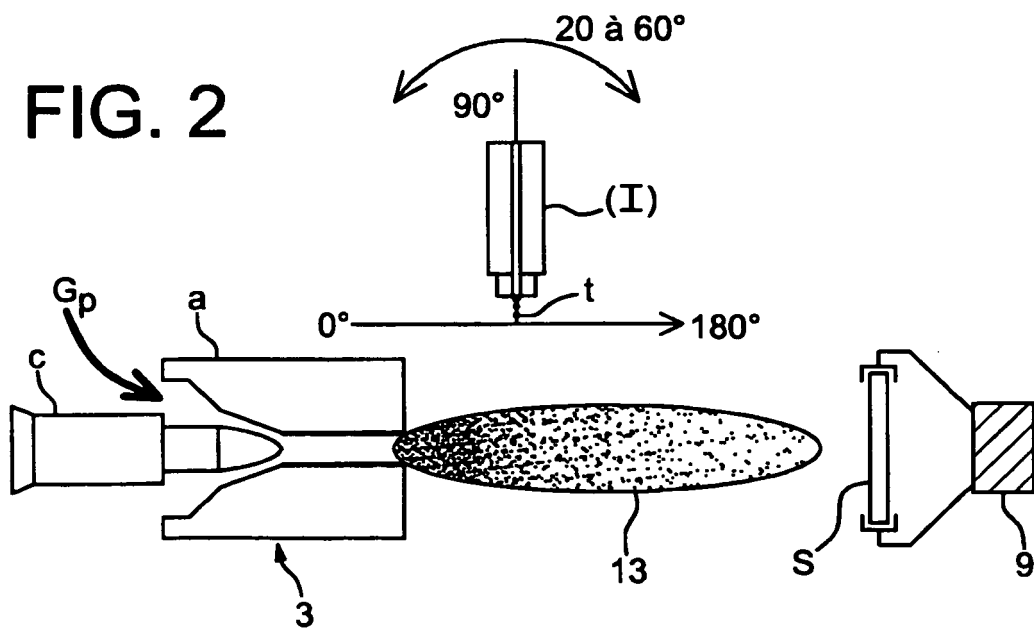


FIG. 2

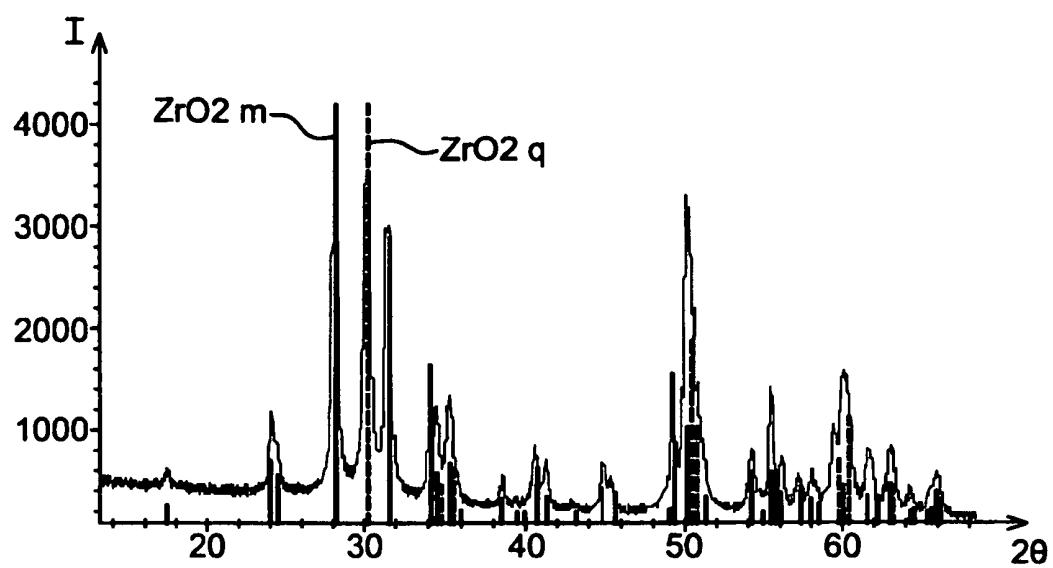


FIG. 3

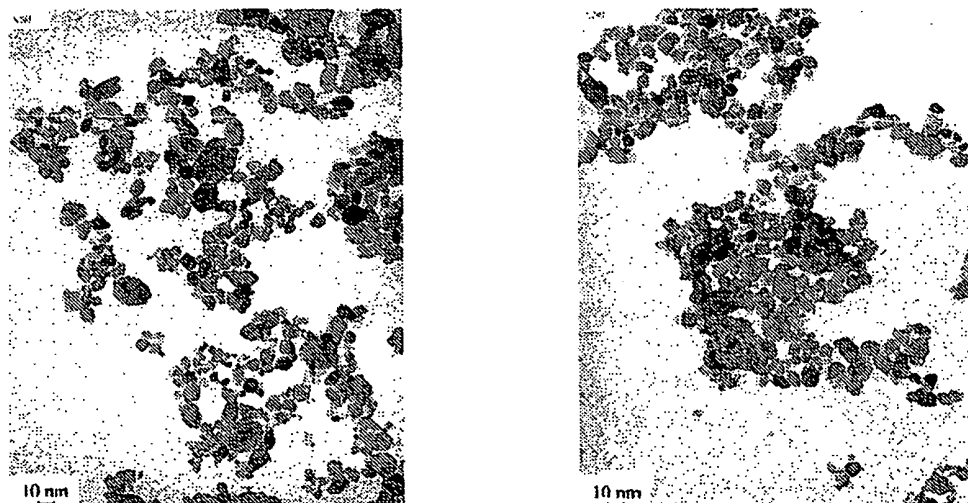


FIG. 4

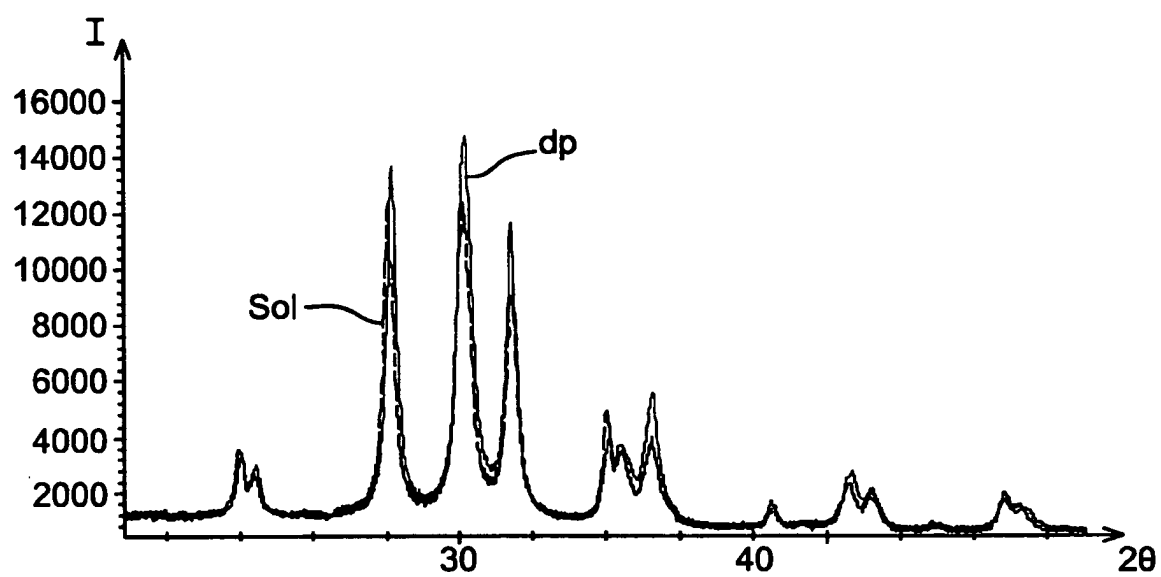


FIG. 5

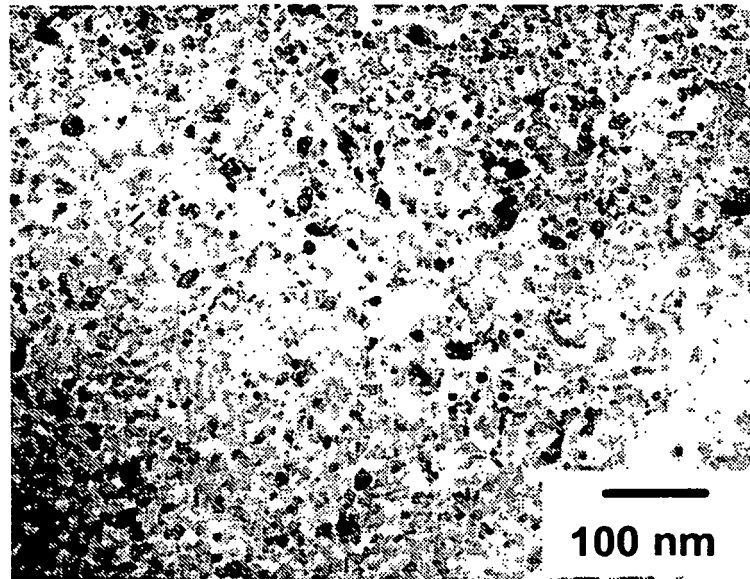


FIG. 6a

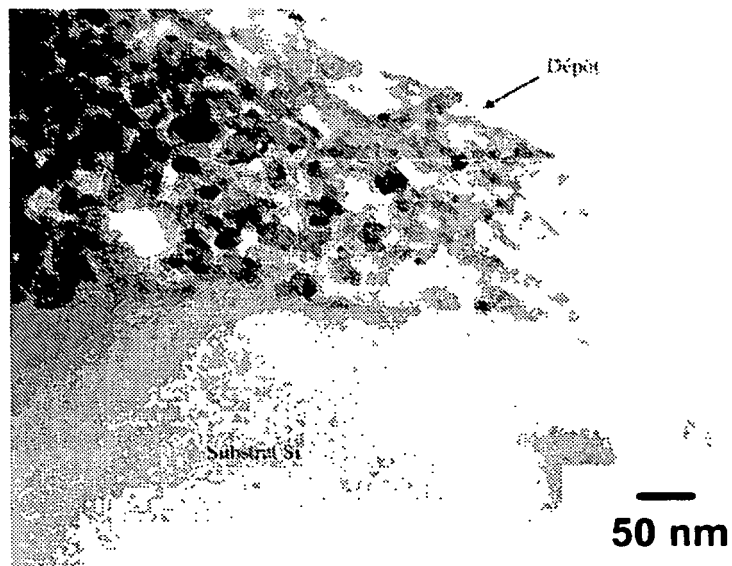


FIG. 6b

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1134302 A1 [0025]
- US 5032568 A, Lau [0121]
- US 4982067 A, Marantz [0121]
- US 5413821 A, Ellis [0121]
- US 5609921 A, Gitzhofer [0121]
- US 6447848 A, Chow [0121]
- WO 9718341 A, Kear [0121]
- FR 2707763 A [0121]
- FR 2682486 A [0121]
- FR 2703791 A [0121]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **RAO N.P. ; LEE H.J. ; HANSEN D.J. ; HEBERLEIN J.V.R. ; MCMURRY P.H. ; GIRSHICK S.L.** Nanos-structured Materials production by Hypersonic Plasma Particle Deposition. *Nanostructured Materials*, 1997, vol. 9, 129-132 [0121]
- **FIEVET, F.** Polyol process. Fine particles : Synthesis. *Characterization and Mechanisms of Growth*, 2000, vol. 92, 460-496 [0121]
- **W. STÖBER ; A. FINK ; E. BOHN.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, vol. 26, 62-69 [0121]
- **P. GOMEZ-ROMERO ; C. SANCHEZ.** Functional Hybrid Materials. Wiley-VCH Publishers, 2004 [0121]
- Plasmas thermiques. *Production et applications, P. Fauchais, Techniques de l'ingénieur, traité génie électrique*, D2820-1D2820-25 [0121]
- **A. REFKE ; G. BARBEZAT ; JL. DORIER ; M. GINDRAT ; C. HOLLENSTEIN.** Characterizations of LPPS processes under various spray conditions for potentiel applications. *Proc. Of International Thermal Spray, Conference 2003*, 05 Mai 2003 [0121]
- **R. HENNE ; V. BORCK ; M. MÜLLER ; R. RUCKDÄSCH ; G. SCHILLER.** New applications and new product qualities by radiofrequency plasma spraying. *Proc. of Tagungsband Proceedings, United Thermal Spray Conference*, 17 Mars 1999 [0121]
- **SOMIYA S. ; YOSHIMURA M. ; NAKAI Z. ; HISHI-NUMA K. ; KUMATI T.** Hydrothermal processing of ultrafine single crystal zirconia and hafnia powders with homogeneous dopants. *Advances in ceramics*, 1987, vol. 21, 43-55 [0121]