



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 366 840**

② Número de solicitud: 201030501

⑤ Int. Cl.:

C30B 28/02 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **06.04.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2011**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.10.2011

⑦ Solicitante/s: **Universidad Autónoma de Madrid
c/ Einstein, 3
Ciudad Universitaria de Cantoblanco
28049 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Márquez Linares, Francisco Manuel;
Morant Zacarés, Carmen;
Elizalde Pérez-Grueso, Eduardo;
Zamora, Félix y
López, Vicente**

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Procedimiento de obtención de nanohilos de silicio.**

⑦ Resumen:

Procedimiento de obtención de nanohilos de silicio.
Procedimiento experimental simple que permite el empleo de membranas "plantilla" porosas para el crecimiento de nanohilos de silicio con una dimensionalidad (diámetro y longitud) controlada. Este procedimiento se basa en el tratamiento térmico controlado de las membranas plantillas recubiertas por metales y soportadas sobre un sustrato cristalino de silicio que permite la obtención de nanohilos de silicio.

ES 2 366 840 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de nanohilos de silicio.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nanohilos de silicio. Los nanohilos se obtienen mediante un tratamiento térmico de un sustrato de silicio, en presencia de un catalizador.

Por tanto, la invención estaría enmarcada en el campo de los nanomateriales y nanoestructuras.

10

Antecedentes de la invención

15 Conceptualmente los nanohilos son estructuras unidimensionales con diámetros de 1 a 500 nm y longitudes variables (de pocos nanómetros a varios centímetros). Estos son estructuras sólidas que pueden tener características cristalinas o amorfas. Los nanohilos cristalinos pueden, a su vez, estar formados por un número indeterminado de cristales cohesionados o tener estructura monocristalina con un solo dominio. La naturaleza química de los nanohilos puede ser muy variada, desde metales puros a aleaciones de dos o más metales, pasando por óxidos o combinaciones de elementos no metálicos con propiedades semiconductoras.

20 Una de las propiedades más interesantes de estas estructuras deriva precisamente de ser sistemas unidimensionales. Por ejemplo, en el caso de nanohilos con diámetros del orden o inferior a 100 nm, aparecen fenómenos de conducción cuántica, caracterizados porque la conducción eléctrica no se presenta de la misma forma que en un material masivo. En este caso, los electrones están confinados y limitados a desplazarse exclusivamente en un sentido (en el sentido longitudinal de los nanohilos) lo que da lugar a una cuantización de la corriente eléctrica transportada. Esta y otras muchas propiedades de los nanohilos pueden tener interesantes aplicaciones en desarrollos tecnológicos futuros, entre los que se cabe mencionar los siguientes: desarrollo de nanoobjetos, emisores de campo, sensores de gas, investigación a escala mesoscópica, etc... Los nanohilos de semiconductores tienen también interesantes aplicaciones en nanoelectrónica, nanofotónica y en el desarrollo de nanosistemas integrados. Todas estas propiedades son previsiblemente modulables mediante control de la composición química y de la dimensionalidad de los nanohilos durante el proceso de síntesis.

30

Un método convencional de preparación de nanohilos es la nanolitografía, que incluye a la litografía por haces de electrones y litografía por rayos X, a la que sigue la síntesis específica de los nanohilos mediante deposición química metalorgánica en fase vapor, MOCVD (*Hiruma, K. et al., 1993, Journal of Applied Physics 74, 3162-3171*). La técnica de síntesis de nanohilos por MOCVD-litografía presenta principalmente algunos inconvenientes, como el hecho de que sólo se puede aplicar a GaAs y materiales relacionados y además los nanohilos obtenidos por este procedimiento no tienen una homogeneidad constante.

35

Las técnicas de electrodeposición son una alternativa interesante de crecimiento de nanohilos debido al bajo coste y simplicidad del proceso. En esta metodología se emplea una estructura porosa, que actúa de molde, en cuyos poros se deposita electroquímicamente el material de interés. Esta técnica, sin embargo, tiene como principal inconveniente la dificultad de generar nanohilos con alta relación de aspecto, es decir suficientemente largos y con diámetro reducido. Hay mucha bibliografía disponible sobre electrodeposición en membranas de alúmina anódica porosa o sobre membranas de policarbonato en donde el procedimiento de síntesis es similar. Como resultado se obtienen nanohilos metálicos de muy diversa composición, cuyas características van a venir marcadas por la membrana molde que se ha empleado (*Wu, B. et al, 2005, Nature Materials, vol. 4, pp. 525-529*).

45

Descripción de la invención

50 La presente invención proporciona un procedimiento de preparación de nanohilos de silicio, con diámetro y longitud homogéneos y controlados, que permitirá su posterior empleo en múltiples aplicaciones.

Los inventores han observado que es posible emplear un sistema basado en el empleo de membranas porosas de óxido de aluminio anódico (AAO) como membrana "plantilla" sobre la cual es posible depositar en fase gas el material catalítico deseado para posteriormente, y mediante tratamiento térmico, obtener las nanopartículas de ese mismo material, que van a ser los nanohilos de silicio. La membrana de alúmina porosa utilizada como soporte (obtenida por un procedimiento controlado de anodización de aluminio) con unas determinadas características de espesor y diámetro de poro, se deposita en un sustrato que a su vez, va a ser la fuente de silicio monocristalino <100>.

55

60 Sobre esta membrana soportada sobre Si se deposita el material constituyente de las nanopartículas (por ejemplo, un metal puro) mediante un proceso de "sputtering" (o bombardeo iónico) con gas Ar ionizado, sobre un blanco de ese metal. Como resultado, los átomos del metal arrancados de la superficie del blanco, se depositan sobre la superficie de la membrana plantilla. El conjunto (Metal-AAO-Si) es sometido a un tratamiento térmico que dependerá del metal o metales depositados. Una vez que las nanopartículas metálicas se han generado, da comienzo el proceso catalítico de crecimiento de nanohilos de silicio. El diámetro de los nanohilos dependerá del diámetro de las nanopartículas obtenidas y la longitud de estos del tiempo al que se someta el sistema nanopartículas-sustrato de Si a tratamiento térmico. Posteriormente, los nanohilos obtenidos pueden ser aislados, eliminando la membrana plantilla y el sustrato que no ha reaccionado.

65

ES 2 366 840 A1

Por lo tanto la invención proporciona un método de preparación de nanohilos de silicio, con diámetro y longitud homogéneos y controlados, que permitirá su posterior empleo en múltiples aplicaciones.

Las ventajas de este procedimiento de síntesis, a grandes rasgos, se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1.- Procedimiento sencillo que permite obtener nanohilos Si, con una distribución controlada de diámetro y longitud.
- 2.- Procedimiento que permite obtener nanohilos formados por óxido de Si, dependiendo de la atmósfera empleada durante el proceso de crecimiento.
- 3.- Procedimiento que permite la obtención de nanohilos formados por un núcleo central de Si y una capa externa de óxido de silicio.
- 4.- Procedimiento que permite la obtención de nanohilos de otros materiales semiconductores.
- 5.- El procedimiento descrito simplifica el procedimiento de síntesis y reduce el número de etapas del proceso.

El procedimiento de la invención es una alternativa sencilla y eficiente a los previamente descritos para síntesis de nanohilos, como por ejemplo deposición química en fase vapor (CVD) que requiere el uso de un precursor gaseoso de silicio, CVD con generación de plasmas, ablación mediante láseres o complejos procesos de evaporación. Se emplea también una estructura porosa que actúa de molde pero, a diferencia de los procedimientos de síntesis por electrodeposición del material de interés, la síntesis de nanohilos de silicio se realiza mediante fusión del material previamente depositado en la superficie de la estructura porosa. Esta metodología se basa en el empleo de una membrana porosa plantilla que actúa de "molde" sobre la cual se deposita en fase gas el silicio del que queremos obtener nanohilos. El conjunto formado por la membrana "molde" y el metal depositado en su superficie es sometido a tratamiento térmico. Como resultado se produce la fusión de la capa delgada de material depositado en superficie. Este material fluye hacia el interior de los poros de la membrana adaptándose a la estructura porosa de esta y generando finalmente nanohilos de silicio. Las dimensiones de estos vienen marcadas por el espesor de la membrana porosa, por el diámetro de poro de esta y por la cantidad de material previamente depositado sobre la superficie de la plantilla. Este procedimiento permite obtener nanohilos de silicio con unas dimensiones controlables durante la síntesis.

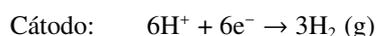
Por otra parte, este procedimiento permite obtener nanohilos metálicos constituidos por aleaciones de varios metales depositados simultáneamente y también la obtención de nanohilos metálicos cuya composición química puede variar a lo largo de la longitud de los mismos.

Así, un primer aspecto de la presente invención se refiere un procedimiento de obtención de nanohilos de silicio que comprende los siguientes pasos:

- a. preparar una membrana plantilla de óxido de aluminio, mediante un proceso de oxidación anódica;
- b. depositar la membrana plantilla del paso (a) en un soporte de silicio monocristalino;
- c. deposición y crecimiento, en fase gas, de un metal catalizador en la membrana plantilla soportada obtenida en el paso (b), que preferiblemente se lleva a cabo mediante deposición física en fase vapor y más preferiblemente mediante bombardeo iónico;
- d. tratamiento térmico de la membrana obtenida en (c) a una temperatura de hasta 1200°C, preferiblemente de hasta 900°C.

Las membranas de alúmina del paso (a) que se emplean como plantilla son ampliamente conocidas y el procedimiento de síntesis se encuentra descrito en el estado de la técnica (cf. *F. Keller, et al., 1953, J. Electrochem. Soc. vol. 100, pp. 411; G.E. Thompson, et al, 1978, Nature vol. 272, pp. 433*).

Cuando una superficie de aluminio metálico se somete a un proceso de anodización, se producen una serie de reacciones:



El análisis químico del baño electrolítico, transcurrido un tiempo con la anodización en marcha, indica que parte del aluminio ha pasado del soporte metálico a la disolución, en forma de catión. Parte de este aluminio oxidado queda adherido a la superficie del aluminio metálico original. Con el fin de obtener un recubrimiento de óxido de aluminio se necesita como mínimo que la velocidad de disolución de este óxido sea inferior a la de oxidación del metal.

ES 2 366 840 A1

Experimentalmente se ha comprobado que existen una serie de factores que afectan al recubrimiento de óxido:

1º) Influencia del metal: Se emplea aluminio ultrapuro (99,999%), debido a que cualquier tipo de impureza puede influir en la naturaleza y homogeneidad del recubrimiento.

2º) Influencia del electrolito: Según su carácter disolvente producirá un tipo u otro de proceso en el sustrato. Este electrolito puede ser ácido oxálico, sulfúrico o fosfórico.

3º) Concentración del electrolito: Además del tipo de electrolito debemos considerar su conductividad, ya que de ella dependerá el grado de disociación del electrolito y consecuentemente la velocidad de oxidación.

4º) Temperatura del electrolito: Es uno de los factores más importantes ya que si la aumentamos, se incrementará rápidamente la velocidad de disolución y obtendremos una porosidad muy marcada. A bajas temperaturas, disminuye la actividad del electrolito y también la velocidad de disolución, aumentando la velocidad de formación del espesor. De este modo podremos obtener películas con mayor espesor y diámetro de poros inferiores. Puede ser de entre 0 y 5°C.

5º) Agitación: Es necesario el uso de una agitación mínima de modo que en la interfase metal-electrolito la concentración de iones se mantenga lo más homogénea posible, así como la temperatura en todo el electrolito.

6º) Densidad de corriente: La velocidad de oxidación aumenta con la densidad de corriente pero tiene el inconveniente de producir un desprendimiento de calor al pasar la corriente por los poros. Tras un cierto tiempo, la temperatura cerca de la superficie puede llegar a ser mucho mayor que en el resto del electrolito, aumentándose así la velocidad de disolución.

Este desprendimiento de calor se producirá siempre y aumenta con el espesor del recubrimiento.

7º) Duración del tratamiento: El espesor aumenta con la duración del tratamiento. En el caso de la oxidación de aluminio puro, podemos usar como primera aproximación la siguiente expresión:

$$\text{Tiempo (min)} = 3,2 * [\text{Espesor } (\mu\text{m}) / \text{Densidad de corriente (A/dm}^2)]$$

Los recubrimientos porosos obtenidos por la oxidación anódica del aluminio están constituidos por una capa externa de carácter poroso y una interna muy fina y sin poros (capa barrera).

La película de alúmina porosa tiene una estructura hexagonal con un poro central o lo que es lo mismo, una estructura con la forma de un panal de abeja. Los poros con geometría cilíndrica atraviesan prácticamente en su totalidad la película de óxido (salvo la fina capa barrera) de un modo perpendicular a la superficie.

En estas películas porosas tanto el espesor de la capa barrera, como el tamaño de las celdas de óxido y de los poros son directamente proporcionales a la tensión aplicada durante el proceso de anodización. Por otra parte, el tamaño de las celdas de óxido y el diámetro de los poros dependerán del electrolito utilizado, su concentración y la temperatura del proceso de anodización (el diámetro aumenta con la temperatura).

La etapa de anodización se puede llevar a cabo a voltaje constante, y que dependerá del tipo de electrolito utilizado. Durante este tratamiento el electrolito debe ser agitado de modo que la concentración de la disolución en la zona en contacto con el óxido sea lo más homogénea posible y permita así la continua llegada de iones de oxígeno.

La membrana de alúmina porosa que se obtiene en el paso (a) del procedimiento de la invención, se deposita sobre un sustrato, que actuará como soporte y facilitará su posterior manipulación. Esta membrana plantilla se fija al sustrato de silicio en medio acuoso y cuando se seca queda firmemente adherida a la superficie.

Por “sustrato” o “soporte” se entiende en la presente invención a cualquier sistema con cierta rigidez que puede estar compuesto de silicio, cuarzo, acero, cobre, mica o cualquier otro material similar. Preferiblemente el sustrato utilizado es silicio.

Sobre esta membrana de alúmina porosa soportada se deposita y crece el material elegido, metal, aleación, semi-metal u otros compuestos metálicos, en fase gas. Esta deposición se lleva a cabo preferiblemente mediante deposición física en fase vapor (PVD).

Existen varios tipos de deposición física en fase vapor conocidos con cualquier experto en la materia (por evaporación térmica, ablación por láser, deposición mediante bombardeo iónico (“sputtering”), por haces de iones, epitaxial por haces moleculares, etc....). Preferiblemente la PVD se realiza mediante bombardeo iónico.

Los metales a depositar en el paso (c) pueden ser metales puros, aleaciones de al menos dos metales, elementos semimetálicos u otros compuestos metálicos seleccionados del grupo que comprende óxidos, sulfuros, carburos o nitruros. A partir de ahora se hará referencia, de forma general y para simplificar, a todas las anteriores formas metálicas, como metal o metales.

Por “elementos semimetálicos” nos referimos en la presente invención a elementos químicos con propiedades intermedias entre los metales y no metales, ejemplos de estos metales pueden ser B, Si, Ge, As, Sb, etc.

Preferiblemente el metal (metales, aleaciones, semimetales o compuestos metálicos) es alcalino (Li, Na, K, Rb, Cs o Fr) o de transición (grupos 3 a 12 del sistema periódico) y más preferiblemente se puede seleccionar del grupo que comprende Fe, Pt, Ir, Au, Zr, Ni, Nb o Co.

Para el depósito del metal en la membrana plantilla, el metal puede ser transformado a fase gas mediante bombardeo de un blanco de este mismo material con iones de un gas noble, por ejemplo pero sin limitar a Ar^+ , en una cámara conectada a un sistema de alto vacío. La membrana de alúmina fijada al soporte se puede colocar en un portamuestras circular termostatable apropiadamente orientado en el interior de esta cámara. El ángulo del portamuestras sobre la normal puede ser modificado para optimizar la deposición del metal sobre la plantilla de alúmina porosa.

Por otra parte, y para facilitar la homogeneidad de la deposición sobre la membrana plantilla, el portamuestras dispone de un sistema mecánico que le proporciona un movimiento de rotación en el plano. Los átomos del metal desprendidos por efecto del bombardeo iónico se van depositando y organizando sobre la superficie de la plantilla. La capa de este material depositado sobre la alúmina porosa va creciendo a lo largo del tiempo de exposición. La cantidad de metal depositado y su forma de crecimiento sobre la membrana plantilla es controlable ajustando diferentes parámetros experimentales (temperatura, energía del bombardeo iónico, orientación y tiempo de exposición).

El espesor de la deposición del material se controla mediante una balanza de cuarzo acoplada a la misma cámara.

Una vez se ha depositado el material apropiado en la superficie de la membrana porosa plantilla, la siguiente etapa es el tratamiento térmico del conjunto (metal-AAO-Si), a un valor máximo que oscila entre 800 y 900°C. La duración del tratamiento térmico también varía en función de los nanohilos que se van a obtener.

Como resultado del tratamiento térmico se obtienen nanohilos del material depositado previamente por “sputtering”. Las propiedades de estos nanohilos van a depender de las características de la membrana porosa plantilla y del metal que se haya empleado en el proceso.

Por tanto, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a nanohilos de silicio obtenibles por el procedimiento de la invención.

El procedimiento de la invención permite obtener nanohilos de silicio con unas dimensiones (diámetro y longitud) homogéneos. Los nanohilos de silicio se adaptan completamente a la estructura porosa de la membrana plantilla y su diámetro viene completamente definido por el diámetro de poro de las membranas empleadas.

Un tercer aspecto importante de la presente invención se refiere al uso de los nanohilos de silicio en diferentes aplicaciones: desarrollo y mejora de baterías de ión-litio (Chan *et al.*, Nature Nanotechnology 3, pp. 31-35 (2008)), nanocontactos en el desarrollo de múltiples sistemas optoelectrónicos, aplicaciones en el desarrollo de sistemas fotovoltaicos, desarrollo de sensores y semiconductores, etc.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

50 Descripción de las figuras

Figura 1. Esquema del proceso de la fabricación de una membrana de alúmina porosa plantilla: a) resultado de la primera etapa de anodización, b) superficie de aluminio tras eliminar la capa de alúmina porosa, c) resultado de la segunda etapa de anodización y d) membrana de alúmina porosa, después de eliminar el aluminio y la capa barrera de alúmina no porosa de la base.

Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de una membrana de alúmina porosa (membrana plantilla) obtenida mediante un proceso de anodización en ácido oxálico. El diámetro de poro es de 60 nm.

Figura 3. Imágenes AFM de una membrana de alúmina tratada con H_3PO_4 durante 20 minutos (a), y durante 60 minutos (b).

Figura 4. Esquema del sistema empleado en la deposición de metales por sputtering con Ar^+ .

Figura 5. Fotografía HRSEM de la membrana plantilla de alúmina porosa, después de depositar una capa de Fe de 30 nm. La barra sobre la imagen representa 200 nm.

ES 2 366 840 A1

Figura 6. Esquema del horno tubular empleado en el tratamiento térmico. La proporción y caudal de los gases de entrada se regula mediante controladores de flujo másico.

Figura 7. Esquema de las rampas de tratamiento térmico empleadas para el crecimiento de nanohilos de Si.

Figura 8. Esquema del proceso de obtención de nanohilos de silicio, a) membrana de alúmina porosa plantilla sobre silicio, b) deposición del catalizador sobre la superficie de la membrana plantilla, c) incorporación del catalizador al interior de la estructura porosa, en forma de nanopartículas en contacto con el sustrato de silicio y d) obtención de nanohilos de silicio.

Figura 9. Fotografía HRSEM de una superficie con nanohilos de Si (obtenidos por tratamiento térmico de una membrana de alúmina porosa recubierta con 30 nm de Fe).

Figura 10. Fotografía HRSEM de nanohilos de Si. La barra equivale a 200 nm.

Figura 11. Fotografía HRSEM de una membrana de alúmina recubierta de platino-iridio (40 nm) antes de ser sometida a tratamiento térmico.

Figura 12. Fotografía SEM de los nanohilos de Si obtenidos por tratamiento térmico de la membrana mostrada en la Figura 11.

Figura 13. Resultados obtenidos mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de nanohilos de Si, mostrando las transiciones correspondientes a Si2p y O1s.

Figura 14. Esquema de los nanohilos de Si sintetizados, mostrando un núcleo de Si reducido y una capa externa de Si oxidado que lo protege. El espesor de la capa exterior de SiO₂ se puede modificar alterando las condiciones experimentales del crecimiento.

Ejemplos

A continuación se describen algunos ejemplos de aplicación del procedimiento descrito que se proporcionan a modo de ilustración y no tienen el propósito de limitar la presente invención.

Ejemplo 1

Síntesis de nanohilos

Ejemplo 1.a

Síntesis de una membrana "plantilla" con diámetro de poro de 60 nm

Inicialmente se partió de una lámina de aluminio de alta pureza (99,999%) que se sometió a una limpieza con ultrasonidos (en un baño con una solución formada por HF, HNO₃, HCl y H₂O en una relación 1:10:20:69) para eliminar la grasa de la superficie del metal. A continuación, después de limpiar con agua y secar, la lámina de aluminio se introdujo en un horno y se calentó durante 3 horas a 400°C en presencia de nitrógeno. La lámina de aluminio se incorporó a una celda electrolítica, de modo que el aluminio era el ánodo (polo positivo) y un material inerte (platino) fue de cátodo (polo negativo). Con el fin de suavizar al máximo la superficie del metal, la lámina se sometió a lo que se conoce como "electropulido" empleando una solución de HClO₄ y C₂H₂OH.

La siguiente etapa fue la anodización que se desarrolló a voltaje constante de 40 V y con ácido oxálico. Durante este tratamiento el electrolito fue mantenido en agitado de modo que la concentración de la disolución en la zona en contacto con el óxido fue lo más homogénea posible y permitió así la continua llegada de iones de oxígeno.

En una primera etapa los poros no estaban totalmente paralelos entre ellos (ver Figura 1b). Para obtener un conjunto de nanoporos todos ellos perpendiculares a la superficie, y paralelos entre sí, fue necesario hacer una segunda anodización. Pero antes fue necesario eliminar la capa de alúmina porosa crecida en la primera anodización, mediante un ataque químico con una mezcla de ácido fosfórico, ácido crómico y H₂O. Manteniendo los mismos parámetros usados durante la primera anodización, se obtuvieron finalmente un conjunto de nanoporos hexagonalmente ordenados. En el caso que nos ocupa, y dado que se pretende obtener nanohilos metálicos altamente homogéneos, el estricto ordenamiento de los poros en la alúmina es una etapa crucial. (Figura 1).

Los valores adecuados para la síntesis de las membranas plantilla porosas fueron obtenidos experimentalmente variando los distintos parámetros y caracterizando las membranas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

ES 2 366 840 A1

El material obtenido mediante este procedimiento de síntesis está compuesto por las siguientes capas:

- a.- una capa externa de alúmina porosa con una estructura de poros con simetría hexagonal perfectamente ordenada;
- b.- una capa de alúmina no porosa (o capa barrera) situada en su base; y
- c.- el sustrato de aluminio metálico empleado en el proceso de anodización.

Solo la primera de estas capas (a) es útil para la aplicación que se describe en la presente invención y por ello las otras dos fueron eliminadas. De esta forma, para obtener la membrana plantilla porosa fue necesario separar el sustrato metálico de la parte correspondiente al óxido y además eliminar la capa de alúmina no porosa que se encuentra en la interfase con el aluminio. Para ello se empleó una disolución sobresaturada de HgCl_2 en un baño termostático a 35°C . La membrana, junto con el sustrato de aluminio, se introdujo en este baño durante aproximadamente 10 minutos. El ataque químico fue rápido y produjo el desprendimiento de la capa de óxido de la superficie del metal. La capa barrera de alúmina no porosa se eliminó posteriormente mediante tratamiento con H_3PO_4 (5% en agua) durante 20 minutos. Esta etapa es crítica y tiene que estar muy controlada. El ataque químico se interrumpió añadiendo agua y lavando rápidamente.

La membrana de alúmina obtenida fue caracterizada mediante diferentes técnicas experimentales. El tamaño de poro, para las condiciones de síntesis que hemos mencionado, se determinó mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerzas atómicas y fue de 60 nm, con espesores de membrana de $10\ \mu\text{m}$. Este espesor, junto con el diámetro de poro, son parámetros que pueden ser modificados fácilmente durante la síntesis de la membrana plantilla.

En la Figura 2 se muestra la fotografía SEM de una membrana de alúmina obtenida en ácido oxálico, con un diámetro de poro de 60 nm.

Ejemplo 1.b

Síntesis de una membrana plantilla con diámetro de poro de 70 nm

La síntesis de esta otra membrana plantilla fue de la misma forma que la síntesis del ejemplo 1, aunque el tratamiento fue con ácido fosfórico y se prolongó durante 1 hora para producir el ensanchamiento de los poros. En esta última membrana, el diámetro de poro obtenido fue de 70 nm. La Figura 3 muestra las imágenes obtenidas por AFM (microscopía de fuerzas atómicas) de una membrana de alúmina tratada con ácido fosfórico durante 20 minutos (Figura 3a) y después de 1 hora (Figura 3b). Como puede observarse, el diámetro de poro después de 1 hora en ácido fosfórico, se incrementó en un 15% aproximadamente.

Ejemplo 1.c

Deposición por métodos físicos del material de interés sobre la superficie de la membrana plantilla

La membrana de alúmina porosa o membrana plantilla, cuya síntesis se ha descrito en los dos ejemplos anteriores, se depositó sobre un sustrato de silicio monocristalino $\langle 100 \rangle$ que actuó como soporte y facilitó su posterior manipulación. Esta membrana plantilla se fijó al sustrato de silicio en medio acuoso y cuando se secó quedó firmemente adherida a la superficie.

Otros sustratos de Si más compactos ($\text{Si}\langle 110 \rangle$ o $\text{Si}\langle 111 \rangle$) no son capaces de generar ningún crecimiento. El Si utilizado en el proceso de crecimiento de nanohilos se obtuvo a partir de defectos generados térmicamente en la superficie del $\text{Si}\langle 100 \rangle$. Estos defectos se pueden observar posteriormente a la síntesis de nanohilos de Si, como pequeñas fracturas en el sustrato, con pérdida de material. Este Si que se extrae del monocristal es el que se utiliza en el crecimiento de los nanohilos, una vez que ha pasado a fase gas.

Sobre el monocristal de $\text{Si}\langle 100 \rangle$ con la membrana AAO en su superficie (membrana de alúmina porosa-Si) se depositó el metal (o combinación de metales u óxidos) en fase gas. Para ello, el material (metal, aleación etc...) se transformó a fase gas mediante bombardeo de un blanco de este mismo material con iones Ar^+ en una cámara conectada a un sistema de alto vacío ($<10^{-6}$ mbar). La membrana de alúmina fijada al sustrato de silicio se colocó en un portamuestras circular termostático apropiadamente orientado en el interior de esta cámara. El ángulo del portamuestras sobre la normal puede ser modificado para optimizar la deposición del metal sobre la membrana de alúmina porosa. Por otra parte, y para facilitar la homogeneidad de la deposición sobre la membrana porosa, el portamuestras dispone de un sistema mecánico que le proporciona un movimiento de rotación en el plano. Los átomos del metal desprendidos por efecto del bombardeo iónico se fueron depositando y organizando sobre la superficie de la membrana, que a su vez está adherida a la fuente de Si. El espesor de material depositado va creciendo a lo largo del tiempo de exposición. La cantidad de metal depositado y su forma de crecimiento sobre la membrana plantilla fue controlado ajustando diferentes parámetros experimentales (temperatura, energía del bombardeo iónico, orientación y tiempo de exposición).

ES 2 366 840 A1

Un esquema de la cámara en la que se realiza la deposición se muestra en la Figura 4.

El espesor de la deposición del material se controló mediante una balanza de cuarzo acoplada a la misma cámara.

5 Una vez terminada la deposición sobre la alúmina porosa, la muestra (soporte de silicio junto con la membrana de alúmina recubierta del material) se extrajo de la cámara. El espesor de la membrana crecida se comprobó también mediante un substrato de silicio (sin membrana) que se incorporó en el mismo portamuestras y cuyo recubrimiento metálico se analizó mediante un perfilómetro. La Figura 5 corresponde a una imagen SEM de una membrana de alúmina después de realizar una deposición de Fe.

10

Ejemplo 1.d

Obtención de nanohilos

15

Una vez se depositó el material apropiado en la superficie de la membrana porosa plantilla según el ejemplo anterior, la siguiente etapa es el tratamiento térmico del conjunto (metal-AAO-Si). Para ello, se empleó un horno tubular con un reactor de cuarzo acoplado. El reactor de cuarzo estaba acoplado a un sistema de mezcla de gases con controladores de flujo másico (ver Figura 6).

20

Los gases empleados durante el tratamiento térmico fueron hidrógeno y argón en proporciones variables, dependiendo del material depositado sobre la membrana porosa. Los flujos, también variables, se acoplaron a las rampas de temperatura del horno tubular, según el esquema mostrado en la Figura 7.

25

Durante todo el tratamiento térmico se empleó una mezcla de H₂-Ar apropiada y las temperaturas máximas se fijaron, dependiendo del material, a un valor máximo que oscila entre 800 y 900°C. La duración del tratamiento también varía en función de los nanohilos de silicio que se desean obtener.

30

El procedimiento de obtención de nanohilos de silicio mediante fusión sobre una estructura porosa que actúa de molde, se puede resumir en la Figura 8.

35

Como resultado del tratamiento térmico se obtienen partículas del metal depositado previamente en la superficie de la membrana que actuarán de catalizador para la síntesis. Las partículas, en contacto con el Si monocristalino, utilizarán a éste como fuente autógena para el crecimiento de los nanohilos.

Los nanohilos de Si obtenidos por este procedimiento son excepcionalmente homogéneos en tamaño y la longitud depende claramente del tiempo de tratamiento térmico.

40 Ejemplo 2

Síntesis de nanohilos de Si de 40 nm de diámetro, empleando como catalizador al Fe

45

El procedimiento que se siguió para obtener nanohilos de silicio es el que se ha descrito en los ejemplos anteriores. El Fe empleado como catalizador fue proporcionado por Goodfellow, con una pureza del 99,95%.

50

Se utilizó una membrana plantilla de alúmina anódica porosa de 10 μm de espesor y un diámetro de poro homogéneo de 60 nm. Sobre esta membrana, previamente fijada a un soporte de silicio monocristalino $\langle 100 \rangle$, se depositaron 30 nm de Fe mediante sputtering con Ar⁺ (el esquema del equipo empleado se muestra en la Figura 4). La deposición de Fe se desarrolló lentamente, a una velocidad de 1 $\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$. La presión de la cámara durante la deposición de Fe fue inferior a 10⁻⁴ mbar. El espesor final de Fe depositado sobre la membrana plantilla fue medido mediante una balanza de cuarzo incorporada en la misma cámara de deposición, siendo este dato posteriormente comprobado mediante un perfilómetro.

55

Resultado: (Caracterización por HRSEM). Una imagen de una membrana de alúmina con Fe en superficie se muestra en la Figura 5.

Una vez depositados los 30 nm de Fe sobre la membrana plantilla, esta se introdujo en el interior del reactor de cuarzo (ver Figura 6).

60

Las condiciones de tratamiento para el caso del hierro fueron las siguientes:

1) Temperatura:

65

a) Rampa de calentamiento: 25°C/min.

b) Temperatura máxima: 900°C.

ES 2 366 840 A1

2) Tiempos de tratamiento:

a) 30 minutos a 900°C.

5 3) Gases reactivos:

a) Flujo de 1000 ml/min de una mezcla de Ar-H₂ (1:7 v/v), durante la rampa de calentamiento.

10 b) Flujo de 1000 ml/min de una mezcla de Ar-H₂ (1:7 v/v), durante 30 minutos (una vez alcanzada la temperatura máxima de tratamiento).

c) Flujo de 200 ml de Ar, durante la rampa de enfriamiento, hasta temperatura ambiente.

15 El resultado del tratamiento descrito anteriormente produjo nanohilos de silicio homogéneos de 40 nm de diámetro y longitud variable de más de 20 μm . La longitud final de los nanohilos dependerá del tiempo de tratamiento. Los nanohilos de silicio obtenidos se muestran en la Figura 9. Estos han sido también caracterizados por microanálisis de rayos X.

20 Una imagen más detallada de los nanohilos de silicio obtenidos se muestra en la Figura 10. El diámetro de estos es muy homogéneo, siendo su valor promedio de aproximadamente 40 nm.

Ejemplo 3

25

Síntesis de nanohilos de Silicio de 40 nm de diámetro, empleando como catalizador una aleación de Pt-Ir

30 El procedimiento que se siguió para obtener nanohilos de silicio con Pt-Ir fue similar al descrito en el ejemplo anterior para el caso del hierro. El Pt-Ir empleado para el crecimiento fue proporcionado por Edelmetall, con una pureza del 99,99% y una proporción de Pt e Ir de 90%-10% respectivamente.

35 Se utilizó una membrana plantilla de alúmina anódica porosa de 10 μm de espesor y un diámetro de poro homogéneo de 60 nm. Sobre esta membrana, previamente fijada a un soporte de silicio monocristalino <100>, se depositaron 50 nm de Pt-Ir mediante sputtering con Ar⁺. La deposición de Pt-Ir se desarrolló muy lentamente, a una velocidad inferior a 0.5 $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$. La presión de la cámara durante la deposición de Pt-Ir fue inferior a 10⁻⁴ mbar. El espesor final de Pt-Ir depositado sobre la membrana plantilla fue medido mediante una balanza de cuarzo y mediante un perfilómetro.

Resultado: (Caracterización por SEM). Ver Figura 11.

40 Para obtener los nanohilos se siguió el mismo protocolo de tratamiento térmico descrito previamente para el caso del Fe.

1) Temperatura:

45

a) Rampa de calentamiento: 25°C/min.

b) Temperatura máxima: 900°C.

2) Tiempos de tratamiento:

50

a) 30 minutos a 900°C.

3) Gases reactivos:

55

a) Flujo de 1000 ml/min de una mezcla de Ar-H₂ (1:7 v/v), durante la rampa de calentamiento.

b) Flujo de 1000 ml/min de una mezcla de Ar-H₂ (1:7 v/v), durante 30 minutos (una vez alcanzada la temperatura máxima de tratamiento).

60

c) Flujo de 200 ml de Ar, durante la rampa de enfriamiento, hasta temperatura ambiente.

La Figura 12 muestra los nanohilos de Si obtenidos a partir de la membrana mostrada en la Figura 11.

65 Estos nanohilos de Si fueron también caracterizados mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los resultados indican que el Si se encuentra parcialmente oxidado. Esta oxidación es superficial y protege a un núcleo interno de Si reducido. La figura 13 muestra los picos correspondientes a Si2p y O1s, que son claramente asimétricos. En el caso del Si2p se muestra, mediante flechas, las dos posibles contribuciones, correspondientes a Si reducido

ES 2 366 840 A1

(la componente correspondiente a menor energía de enlace) y Si oxidado. La figura 14 muestra un esquema de la disposición del Si reducido y oxidado en los nanohilos crecidos.

5 El espesor de la capa de SiO₂ que se encuentra recubriendo el núcleo de Si reducido es también modulable durante el procedimiento de crecimiento de los nanohilos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de nanohilos de silicio que comprende:

- 5
- a. la síntesis de una membrana porosa plantilla de óxido de aluminio, mediante un proceso de oxidación anódica;
 - b. depósito de la membrana plantilla del paso (a) en un soporte;
 - 10 c. deposición y crecimiento, en fase gas, de un metal catalizador en la membrana plantilla soportada obtenida en el paso (b);
 - d. tratamiento térmico de la membrana obtenida en (c).
- 15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el soporte del paso (b) es de tipo monocristalino.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el metal a depositar en el paso (c) es un metal, una aleación de al menos dos metales, un elemento semimetálico u otro compuesto metálico seleccionado del grupo que comprende óxido, sulfuro, carburo o nitruro.

20

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3, donde el metal es de transición interna o externa.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el metal se selecciona de la lista que comprende Fe, Pt, Ir, Au, Zr, Ni, Nb o Co.

25

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la deposición y el crecimiento del metal en fase gas del paso (c) se lleva a cabo mediante deposición física en fase vapor.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde la deposición del paso (c) se lleva a cabo mediante bombardeo iónico.

30

8. Procedimiento en el que el tratamiento de las membranas recubiertas según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7 se lleva a cabo en flujo de hidrógeno.

35

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el tratamiento térmico se lleva a cabo hasta una temperatura de hasta 1200°C, preferiblemente de hasta 900°C

10. Nanohilos de silicio obtenibles por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

40

11. Uso de los nanohilos según la reivindicación 10, para el desarrollo y mejora de baterías de ión-litio, para nano-contactos en el desarrollo de sistemas optoelectrónicos, para aplicaciones en sistemas fotovoltaicos para el desarrollo de soportes catalíticos y para el desarrollo de sensores y semiconductores.

45

50

55

60

65

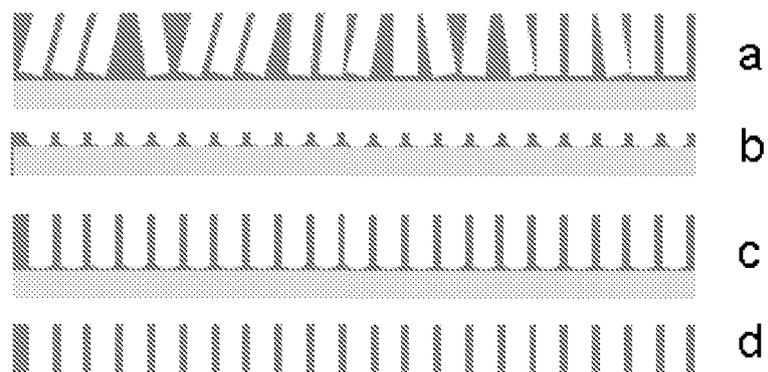


FIG. 1

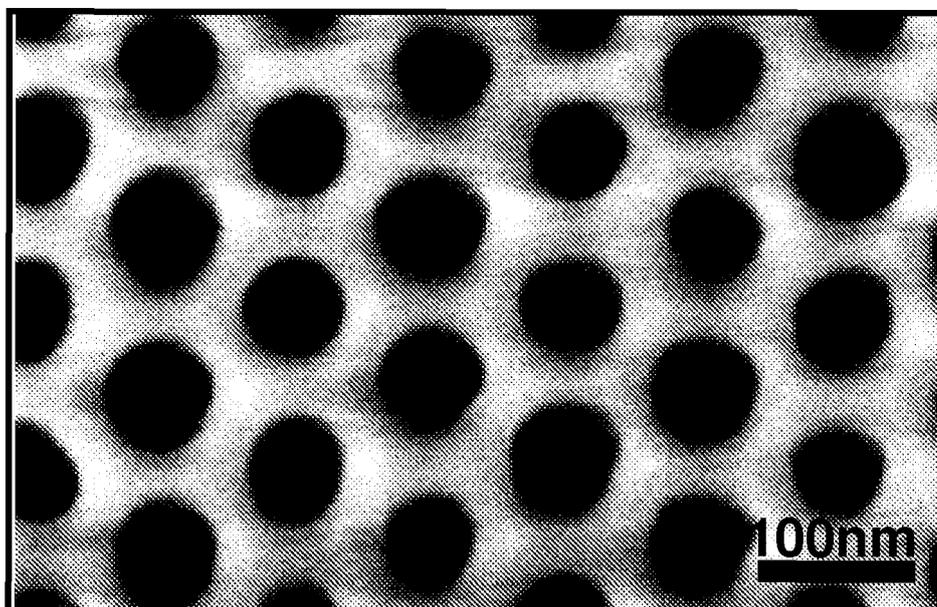


FIG. 2

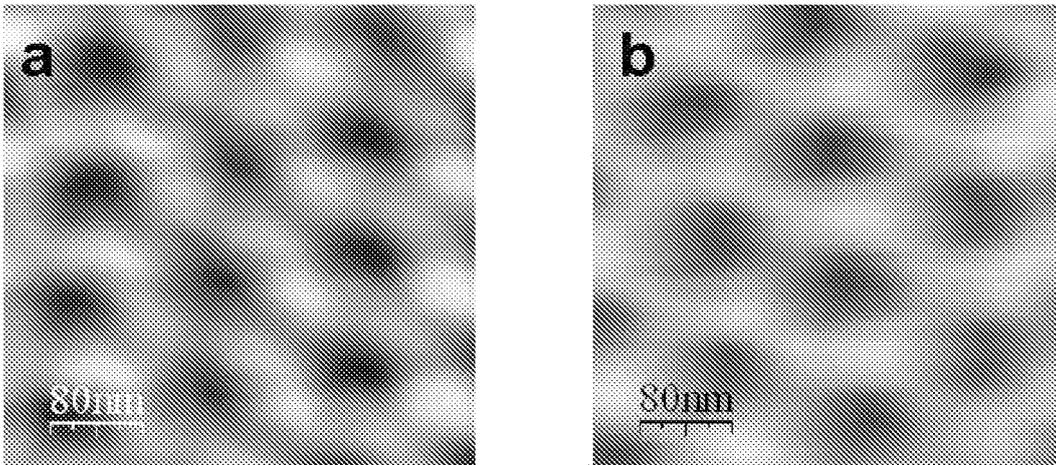
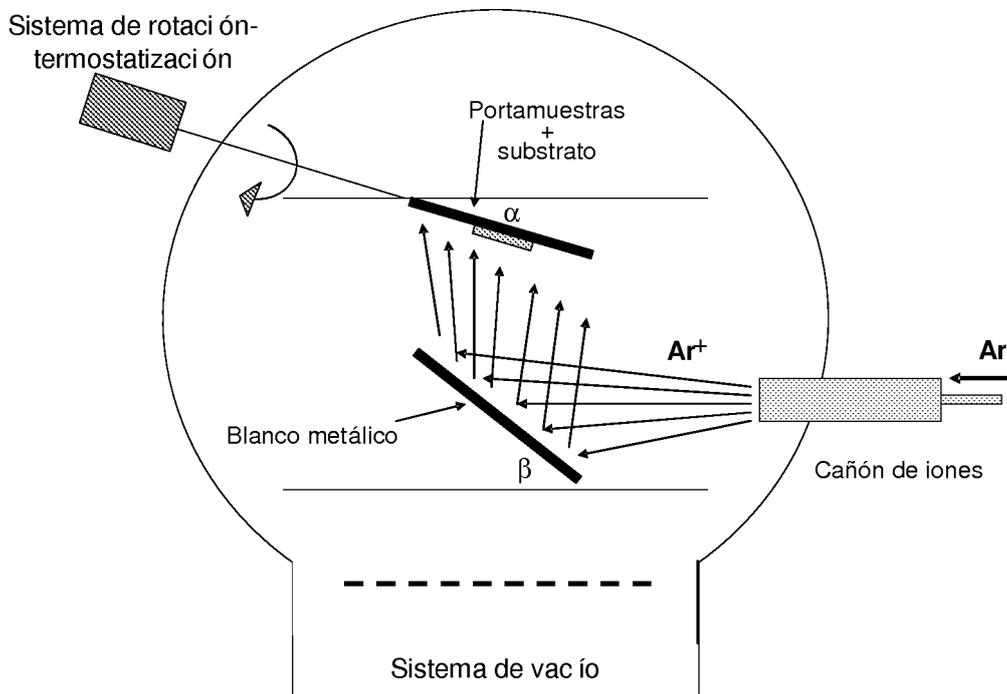


FIG. 3



Los ángulos α y β son regulables

FIG. 4

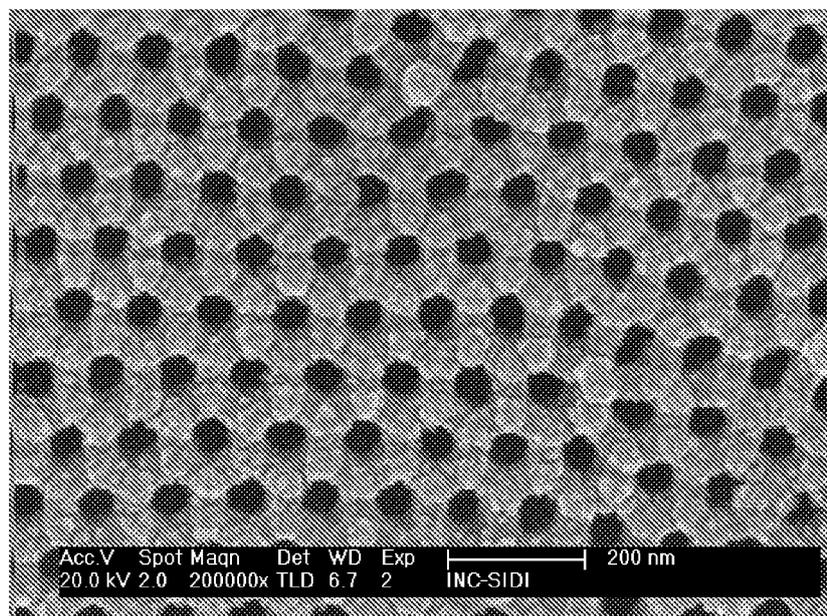


FIG. 5

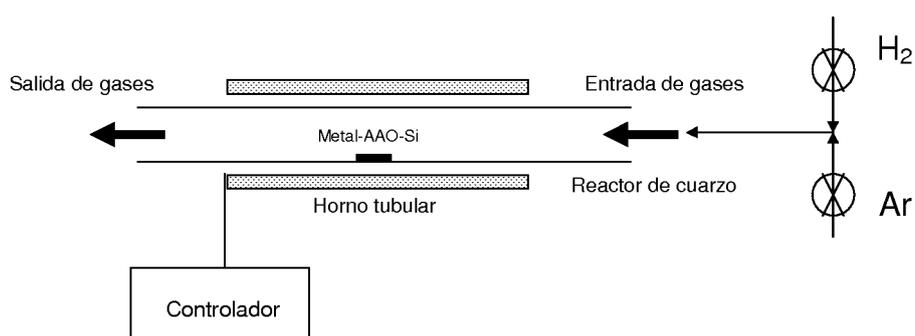


FIG. 6

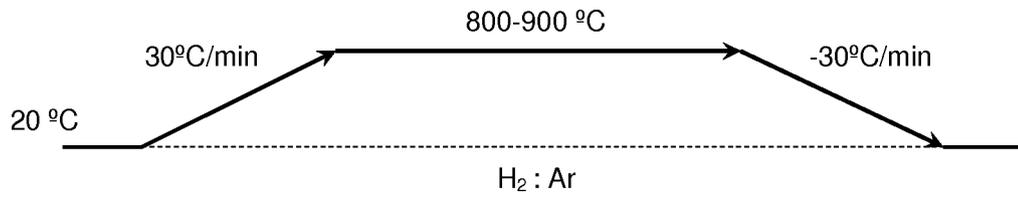


FIG. 7

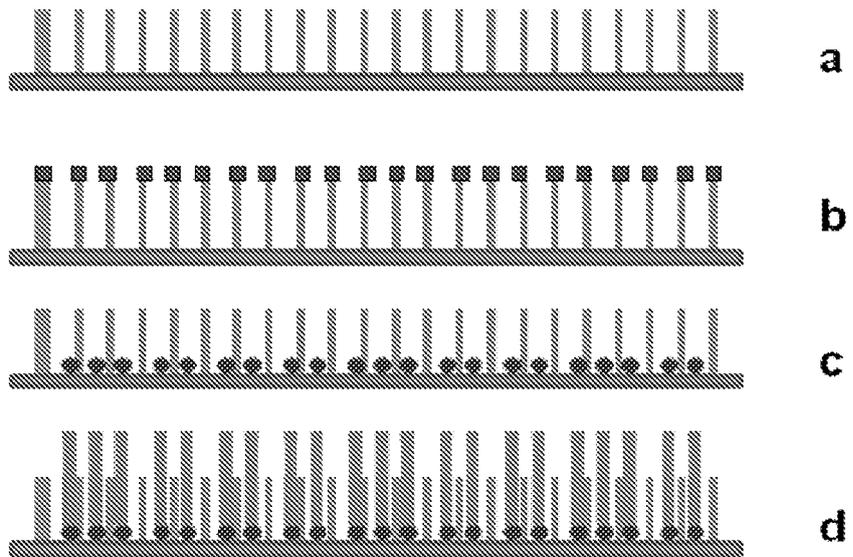


FIG. 8

ES 2 366 840 A1



FIG. 9

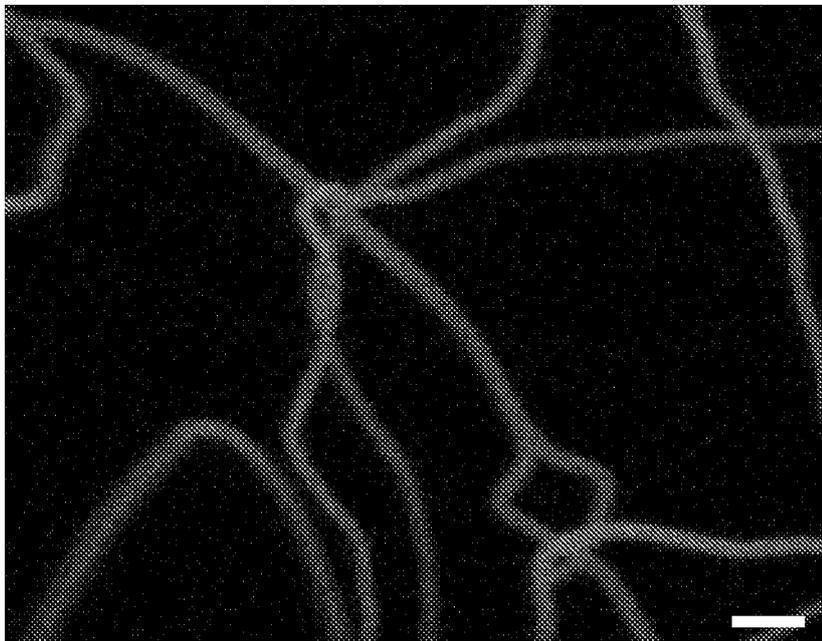


FIG. 10

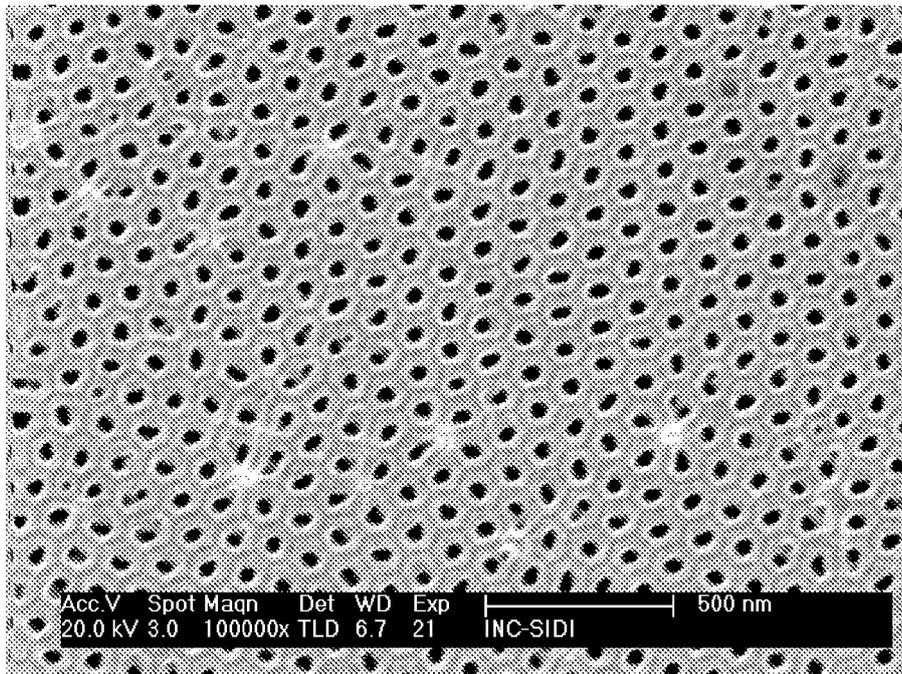


FIG. 11

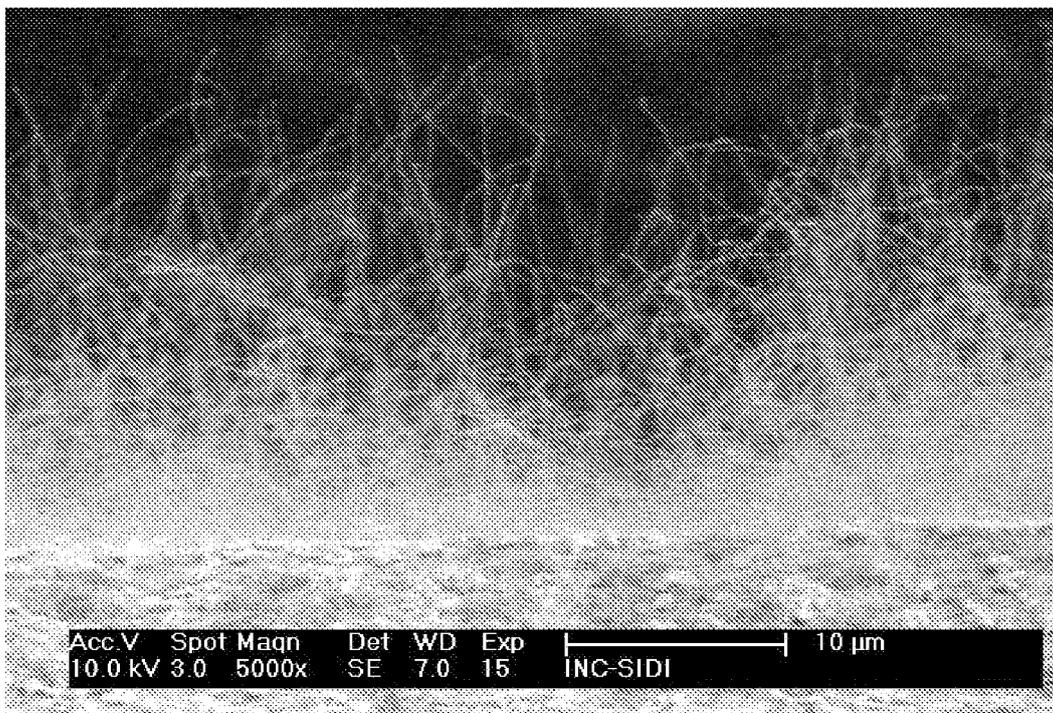


FIG. 12

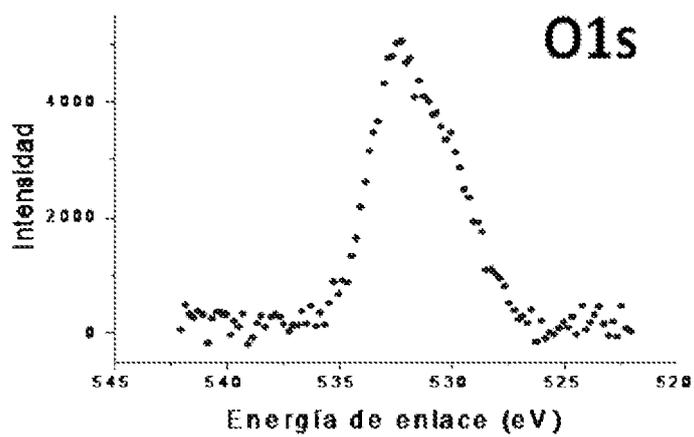
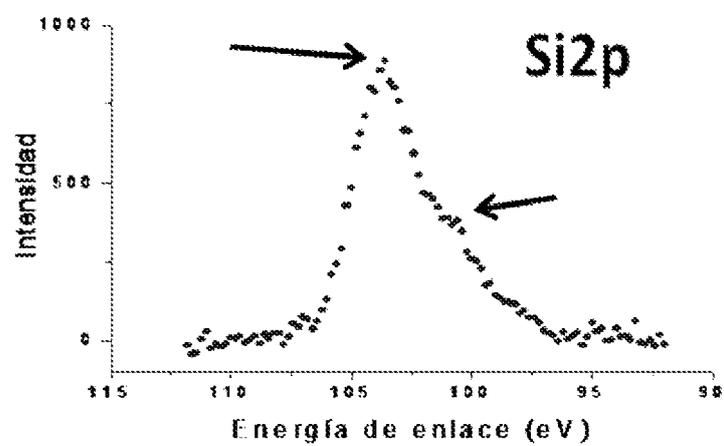


FIG. 13

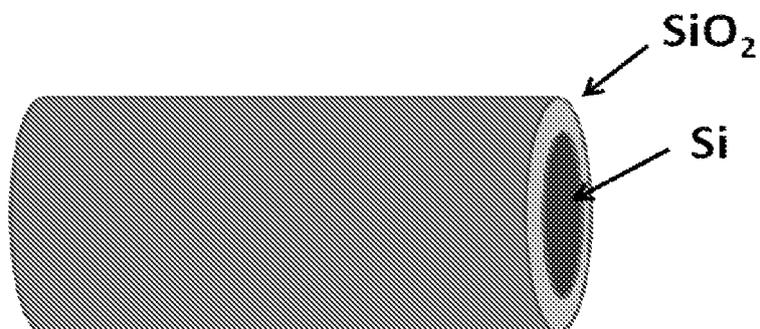


FIG. 14



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030501

②② Fecha de presentación de la solicitud: 06.04.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| X A | LEW, K.-K., et al., Template-direct vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires, J. Vac. Sci. Technol. B, 2002, Vol. 20, págs. 389-392. Resumen, apartado "II.Experiment" y figs. 1 y 2. | 10,11 1-9 |
| X A | LEE, J.H., et al., Synthesis and properties of template Si-based nanowires for electrical transport, 8th IEEE Conference on Nanotechnology (NANO), 2008, IEEE, págs.584-587. Resumen, apartado "II.Experimental details" y figs. 1 y 2. | 10,11 1-9 |
| A | EP 1840247 A2 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 03.10.2007, párrafos: [0020]-[0042]. | 1-11 |
| A | EP 1792872 A2 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 14.09.2006, párrafos: [0018]-[0037]. | 1-11 |
| A | MARQUEZ, F., et al., Ordered metal nanotube arrays fabricated by PVD, J. Nanoscience and Nanotechnology, 2010, Vol. 10, págs. 1115-1119. | 1-11 |

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 nº:

Fecha de realización del informe
21.09.2011

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C30B28/02 (2006.01)

C30B29/06 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

B82B1/00 (2006.01)

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

C30B, B82B

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, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.09.2011

Declaración

| | | |
|---|------------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-9 | SI |
| | Reivindicaciones 10,11 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 1-9 | SI |
| | Reivindicaciones 10,11 | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|--|-------------------|
| D01 | LEW, K.-K., et al., Template-direct vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires, J. Vac. Sci. Technol. B, 2002, Vol. 20, págs. 389-392. | |
| D02 | LEE, J.H., et al., Synthesis and properties of template Si-based nanowires for electrical transport, 8 th IEEE Conference on Nanotechnology (NANO), 2008, IEEE, págs.584-587. | |
| D03 | EP 1840247 A2 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) | 03.10.2007 |
| D04 | EP 1792872 A2 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) | 14.09.2006 |
| D05 | MARQUEZ, F., et al., Ordered metal nanotube arrays fabricated by PVD, J. Nanoscience and Nanotechnology, 2010, Vol. 10, págs. 1115-1119. | |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un método de fabricación de nanohilos de silicio y los nanohilos de silicio.

El documento D01 divulga un método de fabricación de nanohilos de silicio a partir de una plantilla porosa de óxido de aluminio preparada por oxidación anódica, que comprende depositar partículas de Au como catalizador en la plantilla mediante electrodeposición, y depositar los nanohilos de silicio mediante la técnica de crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS) (resumen y apartado "II.Experiment"). Este documento también divulga los nanohilos obtenidos por este procedimiento (figs. 1 y 2).

El documento D02 divulga un método de fabricación de nanohilos de silicio que comprende depositar una lámina de Au como catalizador sobre el sustrato de silicio, mediante bombardeo iónico, y depositar los nanohilos de silicio mediante la técnica de crecimiento sólido-líquido-sólido (SLS) (resumen y apartado "II.Experimental details"). Este documento también divulga los nanohilos obtenidos por este procedimiento (figs. 1 y 2).

El documento D03 divulga un método de fabricación de nanohilos de silicio que comprende colocar una plantilla porosa de vidrio sobre un sustrato recubierto con un catalizador metálico (como, por ejemplo: Fe, Au, Ni, párrafo [0029]), por ejemplo, mediante bombardeo iónico (párrafo [0031]), y aplicar un tratamiento térmico al sistema sustrato, metal, plantilla, bajo un flujo de Ar, N₂, He o H₂ (párrafo [0037]), a 800-1200°C (párrafo [0038]).

El documento D04 divulga un método de fabricación de nanohilos a partir de una plantilla porosa en forma de tubos que comprende rellenar los nanotubos de la plantilla con precursores y calentar el conjunto para transformar los precursores en nanohilos.

El documento D05 divulga un método de fabricación de nanohilos metálicos a partir de una plantilla porosa de óxido de aluminio, que comprende preparar la plantilla porosa de óxido de aluminio por oxidación anódica, rellenar los nanotubos de la plantilla con los metales seleccionados mediante bombardeo iónico y eliminar la plantilla.

Ninguno de los documentos citados divulga un método de obtención de nanohilos de silicio, tal y como se recoge en la reivindicación 1, que comprende: la síntesis de una membrana porosa de óxido de aluminio, mediante un proceso de oxidación anódica, el depósito de la membrana en un soporte, la deposición de un catalizador metálico en la membrana plantilla y el tratamiento térmico del conjunto soporte-membrana-catalizador.

Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a este método a partir de los documentos citados. Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 9 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

En relación con el objeto de la invención recogido en la reivindicación 10, esto es los nanohilos de silicio definidos en términos de su procedimiento de preparación, esta reivindicación únicamente sería admisible si el producto, como tal, cumple los requisitos de patentabilidad, esto es, es nuevo y tiene actividad inventiva. Sin embargo, tales requisitos no se cumplen en este caso ya que se encuentran divulgados en los documentos D01 y D02, al igual que su uso, recogido en la reivindicación 11 de la solicitud. Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, las reivindicaciones 10 y 11 carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).