

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 790**

21 Número de solicitud: 201330740

51 Int. Cl.:

**C30B 28/02** (2006.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**22.05.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**01.12.2014**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (100.0%)  
Ciudad Universitaria de Cantoblanco, C/ Einstein 3  
28049 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**MORANT ZACARÉS, Carmen;  
GÓMEZ MARTÍNEZ, Arancha;  
CAMPO PERFECTO, Teresa;  
ELIZALDE PÉREZ-GRUESO, Eduardo y  
MÁRQUEZ LINARES, Francisco**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Procedimiento de obtención de nanohilos de silicio, en ausencia de fuente gaseosa de silicio, sobre diferentes sustratos**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de nanohilos de silicio, en ausencia de fuente gaseosa de silicio, sobre diferentes sustratos.

La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de nanohilos de silicio, con diámetro y longitud homogéneos y controlados, sobre diversos sustratos, entre los cuales se incluyen aquellos sustratos diferentes al silicio. Se trata de un proceso térmico que utiliza como catalizador un metal puro depositado en forma de lámina delgada, y donde se adecúa la superficie del sustrato mediante el uso de esferas de materiales resistentes a altas temperaturas o de películas porosas. En el caso de que el sustrato sea distinto al silicio, un soporte de silicio colocado sobre el depósito de metal puro actúa como fuente de silicio durante el tratamiento térmico permitiendo el crecimiento de los nanohilos de silicio. Además, la presente invención se refiere a los nanohilos obtenidos por el procedimiento anteriormente mencionado y a sus usos.

ES 2 523 790 A1

**Procedimiento de obtención de nanohilos de silicio, en ausencia de fuente gaseosa de silicio, sobre diferentes sustratos**

**DESCRIPCIÓN**

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanohilos de silicio sobre diferentes sustratos, además de los nanohilos obtenidos por dicho procedimiento y sus usos. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la nanotecnología, concretamente en el área de los nanomateriales y las nanoestructuras.

10

**ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

Los nanohilos de silicio han demostrado ser las piezas ideales para desarrollos tecnológicos en las áreas de la nanoelectrónica, nanofotónica, semiconductores así como para el desarrollo de sistemas integrados, sensores y baterías de ion litio, entre otras. Todas estas propiedades son previsiblemente modulables mediante el control de la homogeneidad de la composición y de la dimensionalidad de los nanohilos durante el proceso de síntesis.

20

La síntesis de los nanohilos se lleva a cabo comúnmente por deposición química en fase vapor (Chemical Vapour Deposition, CVD) y técnicas de nanolitografía que requieren el uso de un precursor gaseoso de silicio mediante técnicas de generación de plasmas como es la ablación láser u otras técnicas complejas de vaporización. Entre estas técnicas cabe destacar la deposición química metalorgánica en fase vapor (MetalOrganic Chemical Vapour Deposition, MOCVD) [K. Hiruma et al., 1993, Journal of Applied Physics 74, 3162-3171] como técnica de producción de nanohilos de silicio que presenta como principales desventajas la necesidad de utilizar GaAs o materiales relacionados y la falta de homogeneidad de los nanohilos sintetizados.

30

La técnica de electrodeposición [B. Wu et al, 2005, Nature Materials, 4, 525-529] es una alternativa a la nanolitografía, es simple y su coste es bajo. Utiliza una estructura porosa como molde siendo su principal desventaja la imposibilidad de producir nanohilos suficientemente largos y con un diámetro reducido.

35

ES2366840B1 describe un procedimiento de obtención de nanohilos de silicio, con un diámetro y longitud homogéneos y controlados, por tratamiento térmico de un sustrato de silicio que emplea membranas porosas de óxido de aluminio como plantillas para el depósito de un material catalítico a partir del cual se forman nanopartículas de este material. Estas nanopartículas son la base del crecimiento de los nanohilos de silicio. En este procedimiento, la única fuente de silicio responsable del crecimiento de nanohilos es el sustrato. Esta técnica, por tanto, tiene como principal restricción la obligatoriedad del uso de sustratos de silicio.

## 10 DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de nanohilos de silicio, con diámetro y longitud homogéneos y controlados, sobre diversos sustratos, entre los cuales se incluyen aquellos sustratos diferentes al silicio.

15

Los inventores han observado que se pueden producir nanohilos de silicio por un proceso térmico utilizando como catalizador un metal puro depositado en forma de lámina delgada, si previamente se adecúa la superficie del sustrato mediante el uso de esferas de materiales resistentes a altas temperaturas o de películas porosas. El diámetro de los nanohilos de silicio dependerá del diámetro de las nanopartículas de metal puro obtenidas y la longitud de éstos del tiempo de tratamiento térmico.

20

En el caso de que el sustrato sea distinto al silicio, un soporte de silicio colocado sobre el depósito de metal puro actúa como fuente de silicio durante el tratamiento térmico permitiendo el crecimiento de los nanohilos de silicio. La condición imprescindible de este procedimiento es que el sustrato escogido, distinto al silicio, posea una superficie adecuada para promover la formación de nanopartículas de metal puro durante el tratamiento térmico. La adecuación de esta superficie mediante el uso de esferas o de películas porosas es, por tanto, la condición imprescindible para poder generar nanohilos de silicio sobre sustratos distintos al silicio.

30

Cuando el tamaño de las esferas utilizadas para adecuar la superficie del sustrato es inferior a 1  $\mu\text{m}$  de diámetro se forman gotas del metal de tamaño nanométrico sobre cada una de las esferas a causa del tratamiento térmico y la tensión superficial, favorecido todo ello por la superficie curva de las mismas. En el caso de usar esferas

35

de tamaño mayor, de entre 1 a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro las nanogotas de metal se disponen preferencialmente en el cinturón ecuatorial de las microesferas. La distribución localizada de nanogotas metálicas favorece la formación de los nanohilos en dichos lugares, porque actúan como puntos de nucleación de los mismos.

5

Por otra parte, si se usan películas con un cierto grado de porosidad, durante el tratamiento térmico posterior, el metal fluye hacia los poros de la película que actúan como punto de nucleación para el crecimiento de los nanohilos. Las dimensiones de éstos estarán determinadas por el espesor de la capa de metal depositada y el grado de porosidad (densidad y tamaño nanométrico de los poros) de la película utilizada para adecuar el sustrato.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanohilos de silicio que comprende las siguientes etapas:

15

- a) adecuación de la superficie de un sustrato mediante la deposición de esferas de diámetro de entre 100 nm y 10  $\mu\text{m}$  que se seleccionan de la lista que comprende  $\text{SiO}_2$ , de C, de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , de Mo, de  $\text{TiO}_2$  o cualquiera de sus combinaciones, o de una película porosa con un tamaño de poro de entre 2 y 20 nm y una densidad de poros de entre 300 poros/ $\mu\text{m}^2$  y 2000 poros/ $\mu\text{m}^2$ ,
- b) deposición de un metal puro sobre la superficie de la estructura obtenida en (a),
- c) opcionalmente, cuando el sustrato de la etapa (a) es diferente al silicio, colocación de un soporte de silicio sobre la superficie de la estructura obtenida en (b),
- d) tratamiento térmico de la estructura obtenida en (b) o en (c).

20  
25

Por “sustrato” o “soporte” se entiende en la presente invención a cualquier sistema con cierta rigidez.

Como sustrato de la etapa (a) podría utilizarse cualquier material que soporte la temperatura a la que se lleva a cabo el procedimiento de síntesis de los nanohilos de silicio, es decir, cualquier material que no modifique sus propiedades químicas y/o estructurales. En el caso de que se utilice un sustrato diferente al silicio, éste no debe interactuar con el soporte de silicio que se coloca sobre la superficie de la estructura obtenida en (b), según el paso (c).

30  
35

En una realización preferida, el sustrato de la etapa (a) se selecciona de entre Si, Cu, Ta, Ni, Co, Ti, Pt, Zr, Cr, Mo, acero, mica y cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente, el sustrato de la etapa (a) se selecciona de entre Si, Cu y acero. En otra realización más preferida, el sustrato de la etapa (a) se selecciona de entre Ta y mica.

Las esferas que se podrían utilizar en el paso (a) del procedimiento de obtención de nanohilos de silicio descrito anteriormente son aquellas que soporten la temperatura alcanzada durante el tratamiento térmico, es decir, aquellas esferas que no presenten cambio químico o estructural durante o después del tratamiento térmico. Preferiblemente las esferas de la etapa (a) se seleccionan de entre esferas de SiO<sub>2</sub> o de C.

En otra realización preferida, las esferas de las etapa (a) tienen un diámetro de entre 100 nm y 800 nm.

En otra realización preferida, el depósito de las esferas de la etapa (a) se lleva a cabo por deposición por rotación.

Como película porosa de la etapa (a) se podría utilizar cualquier película delgada con la porosidad adecuada que soporte el tratamiento térmico, sin que sus propiedades químicas o estructurales se vean afectadas por el mismo. Preferiblemente la película porosa de la etapa (a) está formada por TiN, SiO, CN, TiCN, BN, un óxido de titanio, o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente, la película porosa de la etapa (a) está formada por TiN o SiO.

Preferiblemente el depósito de la película porosa descrita anteriormente se lleva a cabo por deposición física en fase vapor. Más preferiblemente, la deposición física en fase vapor se selecciona, de manera independiente, de la lista que comprende deposición por evaporización térmica, deposición por ablación láser, deposición por bombardeo iónico y deposición epitaxial por haces moleculares. Más preferiblemente, la deposición física en fase vapor es la deposición por bombardeo iónico.

En otra realización preferida, la película porosa de la etapa (a) está formada por un nanomaterial de carbono.

El término “nanomaterial de carbono” se refiere, en la presente invención, a aquel material de carbono cuyo tamaño es nanométrico. En la presente invención este término engloba los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono y láminas de grafeno.

5

En la presente invención, el término “grafeno” se refiere a una forma alotrópica de carbono consistente en una lámina bidimensional plana formada por átomos de carbono unidos covalentemente entre ellos en una estructura hexagonal.

10 El término “nanotubos del carbono” se refiere, en la presente invención, a una forma alotrópica del carbono, cuya unidad básica es un plano grafitico enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros. La estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro  
15 y geometría interna.

En la presente invención, el término “nanofibras de carbono” se refiere a materiales intermedios entre las fibras micrométricas y los nanotubos del carbono.

20

La película porosa de nanomaterial de carbono se obtiene por inmersión o por deposición por rotación.

En otra realización preferida, la película delgada porosa de la etapa (a) tiene un  
25 espesor de entre 20 nm y 1000 nm. Más preferiblemente, la película delgada porosa de la etapa (a) tiene un espesor de 200 nm.

Cuando se usan películas con un cierto grado de porosidad el metal fluye hacia los poros de la película que actúan como punto de nucleación para el crecimiento de los  
30 nanohilos durante el tratamiento térmico. Las dimensiones de los nanohilos estarán determinadas por el espesor de la capa de metal depositada y el grado de porosidad (densidad y tamaño nanométrico de los poros) de la película utilizada para adecuar el sustrato.

35 Por eso, en otra realización preferida, la película delgada porosa de la etapa (a) tiene

un tamaño de poro de entre 5 y 10 nm.

Además, en otra realización preferida, la película delgada porosa de la etapa (a) tiene una densidad de poros de entre 500 poros/ $\mu\text{m}^2$  y 1000 poros/ $\mu\text{m}^2$ .

5

En otra realización preferida, en la etapa (a) de deposición de una película porosa se utiliza una máscara.

En otra realización preferida, el metal de la etapa (b) se selecciona de la lista que comprende Au, Pt, Fe, Sn, Co, Ge y Ni. Más preferiblemente, el metal de la etapa (b) es Au.

10

En otra realización preferida, la película delgada de metal puro obtenida en la etapa (b) tiene un espesor de entre 2 nm y 30 nm. Más preferiblemente tiene un espesor de 5 nm.

15

En otra realización preferida, la deposición del metal de la etapa (b) se lleva a cabo mediante deposición física en fase vapor. Más preferiblemente, la deposición se selecciona, de manera independiente, de la lista que comprende deposición por evaporización térmica, deposición por ablación láser, deposición por bombardeo iónico y deposición epitaxial por haces moleculares. Más preferiblemente, la deposición es la deposición por bombardeo iónico.

20

En otra realización preferida, el tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 800 y 1200 °C.

25

Preferiblemente se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de entre 30 y 60 minutos.

En otra realización preferida, el tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 1200 °C y un periodo de tiempo de entre 30 y 60 minutos.

30

En otra realización preferida, el tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 900 °C. Más preferiblemente se lleva a cabo

35

durante un periodo de tiempo de entre 30 y 60 minutos.

En otra realización preferida, el tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo en presencia de un flujo de H<sub>2</sub> y Ar. Más preferiblemente, la relación de H<sub>2</sub> y Ar en el flujo  
5 es de 3 a 1.

Según la etapa (c), cuando el sustrato utilizado en la etapa (a) es diferente al silicio, se coloca un soporte de silicio sobre la superficie de la estructura obtenida en la etapa (b). En una realización preferida, el soporte de silicio de la etapa (c) es silicio  
10 monocristalino.

Por otro lado, en otra realización preferida, cuando el sustrato utilizado en la etapa (a) es diferente al silicio, el procedimiento comprende una etapa adicional (e) donde se separa la estructura formada por un sustrato diferente al silicio y los nanohilos de silicio del soporte de silicio de la etapa (c). Preferiblemente esta etapa de separación  
15 (e) se lleva a cabo manualmente.

En el caso de que el sustrato utilizado en la etapa (a) sea silicio, en una realización preferida, el procedimiento adicionalmente comprende una etapa (f) donde se separan  
20 los nanohilos de silicio del sustrato de silicio. Preferiblemente, esta etapa (f) se lleva a cabo por sonicación. Al igual ocurre en el caso de que el sustrato utilizado en la etapa (a) sea distinto al silicio, los nanohilos de silicio se pueden aislar separándose del sustrato, preferiblemente por sonicación.

25 Por tanto, la presente invención además se refiere a los nanohilos de silicio soportados en un sustrato diferente al silicio de la etapa (a), obtenidos por el procedimiento anteriormente mencionado y a sus usos.

Por eso, un segundo aspecto de la invención se refiere a los nanohilos de silicio  
30 soportados en un sustrato diferente al silicio de la etapa (a), obtenibles por el procedimiento anteriormente descrito, es decir, a la estructura formada por los nanohilos de silicio y un sustrato diferente al silicio utilizado en la etapa (a).

En un tercer aspecto, la invención se refiere al uso de los nanohilos de silicio  
35 soportados en un sustrato diferente al silicio de la etapa (a) , obtenibles por el

procedimiento anteriormente descrito, como parte del ánodo de baterías de ión-litio.

Un cuarto aspecto de la invención se refiere al uso de los nanohilos de silicio soportados en un sustrato diferente al silicio de la etapa (a), obtenibles por el  
5 procedimiento descrito anteriormente, para la fabricación de sensores, concretamente para el desarrollo y mejora de sensores.

Los nanohilos de semiconductores se utilizan para distintas aplicaciones como sensores fotónicos, electrónicos y químicos. Por ejemplo, en las celdas solares, los  
10 nanohilos de silicio presentan una gran superficie proporcionando una gran sensibilidad química superficial y promoviendo mecanismos eficientes de atrapado y absorción de luz.

Un último aspecto de la invención se refiere al uso de los nanohilos de silicio soportados en un sustrato diferente al silicio de la etapa (a), obtenibles por el  
15 procedimiento descrito anteriormente, como contactos. Preferiblemente, como contactos de sistemas optoelectrónicos, fotovoltaicos o semiconductores.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus  
20 variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, 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.

25

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1: Imagen FESEM de la deposición de aproximadamente una monocapa de esferas de sílice sobre una superficie de silicio monocristalino (100).

30

Fig. 2: Esquema del proceso de deposición de esferas sobre los posibles sustratos mediante la técnica de deposición por rotación.

Fig. 3: Imagen FESEM de los nanohilos de silicio obtenidos según lo descrito en el  
35 ejemplo 1.

Fig. 4: Esquema de un sistema de deposición por bombardeo iónico (Ion Beam Sputtering IBS).

5 Fig. 5: Imágenes FESEM de los nanohilos de silicio obtenidos según lo descrito en el ejemplo 2.

Fig. 6: Esquema para la síntesis de nanohilos de silicio sobre un sustrato distinto al silicio donde se han depositado nanoesferas, una película de Au y un soporte superior de Si monocristalino.

10

Fig. 7: Esquema del horno tubular utilizado en el tratamiento térmico y esquema del tratamiento térmico empleado para la generación de nanohilos de Si.

Fig. 8: Imágenes FESEM de los nanohilos de silicio obtenidos según lo descrito en el ejemplo 3.

15

Fig. 9: Imágenes FESEM de los nanohilos de silicio obtenidos según lo descrito en el ejemplo 4.

20 Fig. 10: Imágenes de las esferas de carbono mediante microscopía electrónica de barrido a) y de transmisión b) y su correspondiente análisis de espectroscopía EDX c).

Fig. 11: Imágenes FESEM de los nanohilos de silicio obtenidos según lo descrito en el ejemplo 5.

25

## 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.

30

Ejemplo 1: Síntesis y deposición de nanoesferas de sílice sobre un sustrato de Si para la formación de nanohilos de silicio.

35 La síntesis de las nanoesferas de sílice se ha llevado a cabo siguiendo el

procedimiento propuesto por W. Stober et al, 1968, J. Colloid. Interf. Sci. 26, 62-69. La dimensionalidad de las partículas de sílice se controla variando las concentraciones de los diferentes reactivos y otros parámetros de reacción como son la temperatura o la naturaleza del catalizador empleado en la síntesis.

5

Para sintetizar por tanto las nanoesferas de sílice se preparó una disolución de etanol (28,86 mL), agua desionizada (1,30 mL) y amoniaco (3,66 mL) en un matraz erlenmeyer. La mezcla, en continua agitación, se colocó en una placa calefactora a una temperatura de 50 °C. Cuando la disolución alcanzó la temperatura de consigna se añadió el precursor de silicio (TEOS, 2,18 mL), dejándolo en agitación durante una hora. El resultado fue una suspensión de esferas de sílice con un diámetro medio de 800 nm (Fig. 1).

La deposición de las esferas obtenidas sobre un sustrato de Si monocristalino se realizó por un proceso de deposición por rotación, en inglés spin coating (WS-400E-6NPP Spin Processor) (Fig. 2) a 400 rpm durante 4 min sobre un trozo de oblea de Si (100), consiguiendo un recubrimiento homogéneo de aproximadamente una monocapa de esferas sobre la superficie (Fig. 1).

Seguidamente, utilizando un equipo de bombardeo iónico (Sputter Coater SC502), se evaporó una capa de Au de 10 nm de espesor sobre la superficie de Si recubierta previamente por las esferas de sílice. La estructura resultante se calienta a 900°C durante 30 minutos.

Tras el tratamiento térmico se aprecia que, en las regiones de Si cubiertas por las nanoesferas (Zona I en Fig. 3), se consigue una alta densidad de nanohilos de silicio sintetizados. Este hecho es debido a que el oro, al fundirse a causa del tratamiento térmico, forma gotas de tamaño nanométrico en la superficie curva de las nanoesferas de sílice. Estas gotas tienen un tamaño adecuado para permitir el subsiguiente crecimiento del nanohilo. Es decir, la forma esférica donde se deposita el oro, promueve la formación de nanopartículas catalizadoras del crecimiento de nanohilos de silicio.

En las regiones de Si que no quedaron cubiertas por las nanoesferas (Zona II en Fig. 3), el Au al fundirse se acumula en partículas de tamaño micrométrico, que además de

provocar la erosión de la superficie del Si (100) inhibe el crecimiento de nanohilos. Es decir, el tamaño de las partículas de Au formadas directamente sobre la superficie del Si (100) durante el tratamiento térmico, es demasiado grande para que estas actúen como partículas catalizadoras del crecimiento de nanohilos de silicio.

5

Ejemplo 2: Recubrimiento selectivo de TiN sobre un sustrato de Si mediante el uso de una máscara para la formación de nanohilos de silicio.

Con el fin de obtener regiones adyacentes de Si y TiN para poder estudiar el crecimiento de nanohilos de silicio en ambas zonas se realizó la evaporación de TiN sobre una oblea de Si (100) donde previamente se había colocado una máscara.

En este ejemplo, la máscara consistía en una rejilla de Cu PELCO de 3.05 mm de diámetro con una malla de 300 patrones cuadrados de 58  $\mu\text{m}$  de ancho. Esta máscara se fijó a la superficie de Si (100) mediante adhesivo Crystalbond®. Se utilizó Crystalbond® por ser un material ideal para montajes temporales, al presentar gran adherencia sobre múltiples materiales como metales, cerámicos y cristal simplemente al fundirlo aplicando calor.

Sobre una muestra formada por un sustrato de Si (100), que contiene la máscara de Cu antes mencionada fijada a su superficie, se depositó el material resultante del bombardeo de un blanco de TiN con iones  $\text{Ar}^+$  en una cámara de deposición (véase Fig. 4) que opera a alto vacío ( $<10^{-6}$  mbar), utilizando simultáneamente un cañón auxiliar de  $\text{N}^+$  para controlar la estequiometría del material depositado. La muestra se colocó en un portamuestras circular termostatzable 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 muestra. Por otra parte, y para facilitar la homogeneidad de la deposición, el portamuestras dispone de un sistema mecánico que le proporciona un movimiento de rotación en el plano. Los átomos desprendidos del blanco de TiN por el bombardeo iónico se depositaron grabando en TiN la superficie de silicio (100) con el patrón inverso de la máscara de Cu. El espesor de material depositado de TiN fue creciendo a lo largo del tiempo de exposición hasta alcanzar los 200 nm, medidos con la balanza de cuarzo situada dentro de la misma cámara. La cantidad de material depositado y su forma de crecimiento fue controlada en todo momento ajustando diferentes parámetros

experimentales (temperatura, energía del bombardeo iónico, orientación y tiempo de exposición).

5 Para extraer la máscara de Cu de la superficie de Si (100) se colocó la muestra con el depósito de TiN en un baño de acetona con ultrasonidos durante cinco minutos, lo que permitió que se disolvieran todos los restos de Crystalbond® para poder retirar la máscara. Todos estos pasos se realizaron con suficiente cuidado para no dañar, con ninguno de estos procedimientos, la capa depositada de TiN.

10 La importancia del recubrimiento con TiN queda de manifiesto al realizar el proceso de síntesis de los nanohilos de silicio (Fig. 5a). Sobre la muestra con el depósito de TiN, se evaporó una capa de 10 nm de espesor de Au. La estructura resultante se calienta a 900°C durante 30 minutos.

15 Tras el tratamiento térmico se aprecia claramente que, en los patrones cuadrados donde se encuentra el depósito de TiN se consiguió el crecimiento de una gran densidad de nanohilos de silicio (Fig. 5b). Esto fue posible porque al recubrir la superficie lisa del Si (100) con un material poroso (en este caso TiN), el Au se funde con el tratamiento térmico introduciéndose en estas porosidades, dando lugar a  
20 partículas de un tamaño nanométrico adecuado para permitir el posterior crecimiento del nanohilo. En el resto de zonas (Fig. 5c), donde la máscara de Cu había protegido el Si (y consecuentemente no se depositó TiN), el Au, aglomerado en partículas de tamaño micrométrico, erosionó la superficie del Si (100) de manera que el crecimiento de nanohilos fue prácticamente nulo.

25

### Ejemplo 3.- Síntesis de nanohilos de silicio sobre nanoesferas de sílice en un sustrato de acero.

30 Las nanoesferas de sílice se sintetizaron según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Una vez obtenidas, se dispersaron mediante deposición por rotación (“spin coating”, WS-400E-6NPP Spin Processor, Fig. 2) sobre un sustrato de acero pulido, que proporciona una superficie uniforme que facilita la adherencia de las esferas de sílice a la misma.

35 Utilizando un equipo de bombardeo iónico (Sputter Coater SC502), se evaporó una

capa de Au de 10 nm de espesor sobre la superficie de acero recubierta por las esferas de sílice.

5 Como fuente de silicio necesaria para el crecimiento de nanohilos, se utilizó un fragmento de Si monocristalino (100) que se colocó como soporte superior de la muestra de acero, en contacto directo con la capa de Au evaporada sobre las nanoesferas de sílice, según se indica en el esquema de la Fig. 6.

10 Para obtener los nanohilos se siguió el protocolo de tratamiento térmico descrito en la Fig. 7. Se utilizó una rampa de calentamiento de 25 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 °C y se mantuvo la misma durante 60 minutos en presencia de un flujo de 400 ml/min de una mezcla de H<sub>2</sub>-Ar (3:1 v/v). Durante una rampa de enfriamiento de -20°C/min se utilizó un flujo de 600 ml de Ar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

15

Tras el tratamiento térmico descrito anteriormente se obtuvieron los siguientes resultados:

20 En las regiones no cubiertas por el soporte superior de Si (100), se observa la formación de nanopartículas de Au sobre las nanoesferas de sílice (Fig. 8a) sin ningún indicio de crecimiento de nanohilos de silicio.

25 En las regiones próximas a la zona cubierta por el soporte superior de Si (100) (a unas cuantas decenas de micras de distancia) se observa la formación incipiente de nanohilos de silicio a partir de las nanopartículas de Au formadas sobre las nanoesferas (Fig. 8b).

30 En las regiones adyacentes a las zona cubierta por el soporte superior de Si (100), se observa un crecimiento heterogéneo de nanohilos de silicio (Fig. 8c), con baja densidad y una gran dispersión de tamaños (diámetro de los nanohilos en el rango 10 nm-100 nm).

35 En las regiones cubiertas por el sustrato de Si (100) existe un crecimiento de nanohilos de silicio con una gran densidad, (Fig. 8d). Estos nanohilos son homogéneos, de 20 nm de diámetro medio y varias micras de longitud.

Ejemplo 4. Síntesis de nanohilos de silicio sobre una película de SiO en un sustrato de acero.

5 Para depositar la capa de óxido de silicio sobre la muestra de acero previamente pulida, se utilizó el mismo equipo empleado en el ejemplo 2. En este caso no se precisa del cañón auxiliar de N<sup>+</sup> y el blanco utilizado es de SiO (Goodfellow, pureza del 99,95%). Se depositaron 600 nm de SiO sobre el sustrato de acero mediante un proceso de bombardeo iónico con gas de Ar ionizado, a una velocidad de deposición de 2 Ås<sup>-1</sup>. La presión de la cámara durante la deposición de SiO fue de 1,4×10<sup>-4</sup> mbar.

10

Sobre la muestra formada por el sustrato de acero y la película de SiO se depositó una capa de Au de 10 nm de espesor. A continuación, se colocó un fragmento de Si monocristalino (100) como soporte superior, encima de la muestra y posteriormente se introdujo en el interior del reactor de cuarzo para seguir el mismo protocolo de tratamiento térmico descrito previamente en el ejemplo 3 y la Figura 7.

15

Como resultado del tratamiento térmico se pudieron distinguir las siguientes regiones indicadas en la Figura 9a:

20 En las regiones cubiertas por el soporte de Si (100) se observa un crecimiento gradual de nanohilos de silicio, dependiendo de la distancia relativa al extremo del borde del soporte de Si (100).

En la zona central de la región cubierta por el soporte de Si no se produjo ningún tipo de crecimiento (Fig. 9b).

25

En la zona interior (a 700 μm del borde del soporte, Fig. 9c) comienza el crecimiento de nanohilos de silicio de 40 nm de diámetro medio y longitudes de varias micras.

30 En la zona interior del borde del soporte de Si (Fig. 9d) el crecimiento es más abundante, con nanohilos de 25 nm de diámetro medio y longitudes de varias micras.

En las regiones no cubiertas por el soporte de Si (100) pero a una distancia relativa menor de 1 mm, también se observa un crecimiento de nanohilos, aunque en menor densidad.

35

Ejemplo 5: Síntesis de nanohilos de silicio sobre esferas de carbono en un sustrato de cobre

Las síntesis de esferas de carbono se ha llevado a cabo mediante procedimiento  
5 hidrotermal aplicando altas presiones según el artículo científico Carbon (2001) 39,  
2211-2214 de Q. X. Huang.

Para la síntesis de las esferas de carbono se preparó una disolución de sacarosa en  
agua desionizada, con una concentración de 1,5 mol/l. Sobre esta disolución se realizó  
10 un tratamiento hidrotermal en un autoclave a 190 °C durante 5 horas. El material  
resultante fue introducido en una barquilla de cuarzo dentro del reactor de cuarzo para  
realizar un tratamiento térmico, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/min  
hasta alcanzar una temperatura máxima de 1000 °C, en presencia de una atmósfera  
inerte de Ar (30 ml/min).

15 El material resultante, de aspecto pulverulento, fue caracterizado mediante  
microscopia electrónica de barrido con emisión de campo Philips XL30 S-FEG  
(Fig.10a) y mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución JEOL  
JEM 3000F HRTEM (Fig.10b), obteniendo, como resultado, que este polvo estaba  
20 formado por esferas de 9 µm de diámetro medio. El microanálisis de este material,  
realizado mediante un sistema EDS (OXFORD INCA) acoplado a la cámara del  
microscopio electrónico de transmisión HRTEM, dio como resultado que este material  
estaba íntegramente constituido por carbono (Fig.10).

25 Para la deposición de las esferas de carbono en polvo sobre el sustrato elegido se  
preparó una suspensión de estas esferas en etanol, con una concentración de 0,75 g/l.  
Posteriormente, mediante la técnica de deposición por rotación (Fig.2), a una  
velocidad de 400 rpm, se depositó esta suspensión sobre un sustrato de cobre  
(Goodfellow, pureza del 99,95%) perfectamente pulido.

30 A continuación, y siguiendo los mismos pasos descritos en el ejemplo 3, se evaporó  
una capa de Au de 10 nm de espesor sobre la superficie de cobre recubierta por las  
esferas de carbono. A continuación, se colocó un fragmento de Si monocristalino  
(100) como soporte superior, encima de la muestra de cobre y en contacto directo con  
35 la capa de Au evaporada sobre las esferas de carbono.

Para obtener los nanohilos se siguió el mismo protocolo de tratamiento térmico descrito en los anteriores ejemplos y la Fig. 7.

Tras el tratamiento térmico realizado se aprecian claramente las siguientes zonas de crecimiento:

En las regiones no cubiertas por el soporte superior de Si (100), se observa únicamente la formación de las partículas de Au. Al tratarse de esferas micrométricas de C, el tratamiento térmico provocó la generación de partículas de Au de tamaño muy desigual (Fig.11.a). En la parte superior de las esferas se forman partículas de Au de 0,5  $\mu\text{m}$  de diámetro, mientras que en el cinturón ecuatorial de la esfera se generan partículas de Au más pequeñas, de 200 nm de diámetro medio.

En las regiones cubiertas por el soporte superior de Si (100) tiene lugar el crecimiento de gran densidad de nanohilos, generados a partir de las partículas de Au formadas sobre las esferas de carbono (Fig.11.b). Los nanohilos obtenidos tienen un diámetro menor de 20 nm. Hay que resaltar que esas dimensiones corresponden a los nanohilos generados a partir de las nanopartículas de Au de menor tamaño; cuando las partículas de Au son de mayor tamaño, se obtienen nanohilos de hasta 120 nm de diámetro.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de nanohilos de silicio que comprende las siguientes etapas:
  - 5 a) adecuación de la superficie de un sustrato mediante la deposición de esferas de diámetro de entre 100 nm y 10  $\mu\text{m}$  que se seleccionan de la lista que comprende  $\text{SiO}_2$ , de C, de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , de Mo, de  $\text{TiO}_2$  o cualquiera de sus combinaciones, o de una película porosa con un tamaño de poro de entre 2 y 20 nm y una densidad de poros de entre 300 poros/ $\mu\text{m}^2$  y 2000 poros/ $\mu\text{m}^2$ ,
  - 10 b) deposición de un metal puro sobre la superficie de la estructura obtenida en (a),
  - c) opcionalmente, cuando el sustrato de la etapa (a) es diferente al silicio, colocación de un soporte de silicio sobre la superficie de la estructura obtenida en (b),
  - d) tratamiento térmico de la estructura obtenida en (b) o en (c).
- 15 2. El procedimiento, según la reivindicación 1, donde el sustrato de la etapa (a) se selecciona de entre Si, Cu, Ta, Ni, Co, Ti, Pt, Zr, Cr, Mo, acero, mica y cualquiera de sus combinaciones.
- 20 3. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde el sustrato de la etapa (a) se selecciona de entre Si, Cu y acero.
4. El procedimiento, según la reivindicación 2, donde el sustrato de la etapa (a) se selecciona de entre Ta y mica.
- 25 5. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde las esferas de la etapa (a) se seleccionan de entre esferas de  $\text{SiO}_2$  o de C.
6. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las esferas de la etapa (a) tienen un diámetro de entre 100 nm y 800 nm.
- 30 7. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el depósito de las esferas de la etapa (a) se lleva a cabo por deposición por rotación.

8. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la película porosa de la etapa (a) está formada por TiN, SiO, CN, TiCN, BN, un óxido de titanio o cualquiera de sus combinaciones.
- 5 9. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la película porosa de la etapa (a) está formada por TiN o por SiO.
10. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, donde el depósito de la película porosa de la etapa (a) se lleva a cabo por deposición física de vapor.
- 10 11. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la deposición física de vapor de la etapa (a) se selecciona, de manera independiente, de la lista que comprende deposición por evaporización térmica, deposición por ablación láser, deposición por bombardeo iónico y deposición epitaxial por haces moleculares.
- 15 12. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la película porosa de la etapa (a) está formada por un nanomaterial de carbono.
- 20 13. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde el depósito de la película porosa de la etapa (a) se lleva a cabo por inmersión o por rotación.
14. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la película porosa de la etapa (a) tiene un espesor de entre 20 nm y 1000 nm.
- 25 15. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la película porosa de la etapa (a) tiene un espesor de 200 nm.
16. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde la película porosa de la etapa (a) tiene un tamaño de poro de entre 5 y 10 nm.
- 30 17. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde la película porosa de la etapa (a) tiene una densidad de poros de entre 500 poros/ $\mu\text{m}^2$  a 1000 poros/ $\mu\text{m}^2$ .

18. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde en la etapa (a) de deposición de una película porosa se utiliza una máscara.
19. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el metal de la etapa (b) se selecciona de la lista que comprende Au, Pt, Fe, Sn, Co, Ge y Ni.
20. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde el metal de la etapa (b) es Au.
21. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 20, donde la película de metal puro depositada en la etapa (b) tiene un espesor de entre 2 nm y 30 nm.
22. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la película de metal puro depositada en la etapa (b) tiene un espesor de 5 nm.
23. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde la deposición del metal en la etapa (b) se lleva a cabo mediante deposición física en fase vapor.
24. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la deposición física en fase vapor del metal en la etapa (b) se selecciona, de manera independiente, de la lista que comprende deposición por evaporización térmica, deposición por ablación láser, deposición por bombardeo iónico y deposición epitaxial por haces moleculares.
25. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la deposición física en fase vapor del metal en la etapa (b) es la deposición por bombardeo iónico.
26. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, donde el tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura de entre 800 y 1200 °C.

27. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, donde el tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de entre 30 y 60 minutos.
- 5 28. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, donde el tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura de 1200 °C y un periodo de tiempo de entre 30 y 60 minutos.
29. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, donde el  
10 tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura de 900 °C y un periodo de tiempo de entre 30 y 60 minutos.
30. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, donde el  
15 tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo en presencia de un flujo de H<sub>2</sub> y Ar.
31. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la relación de H<sub>2</sub> y Ar en el flujo es de 3 a 1.
- 20 32. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, donde el soporte de silicio de la etapa (c) es silicio monocristalino.
33. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, que comprende una etapa adicional (e) de separación del soporte de silicio de la etapa (c).  
25
34. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la separación del soporte de silicio de la etapa (c) se lleva a cabo manualmente.
35. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, que comprende  
30 una etapa adicional (f) donde se separan los nanohilos de silicio del sustrato de la etapa (a).
36. El procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la etapa (f) se lleva a cabo por sonicación.

37. Nanohilos de silicio soportados en un sustrato utilizado en la etapa (a) diferente al silicio, obtenibles según cualquiera de reivindicaciones 1 a 34.

5 38. Uso de los nanohilos de silicio, según la reivindicación 37, para la fabricación de baterías de ión-litio.

39. Uso de los nanohilos de silicio, según la reivindicación 37, para la fabricación de sensores.

10 40. Uso de los nanohilos de silicio, según la reivindicación 37, como contactos.

41. Uso de los nanohilos de silicio, según la reivindicación anterior, como contactos de sistemas optoelectrónicos, fotovoltaicos o semiconductores.

15

Fig. 1

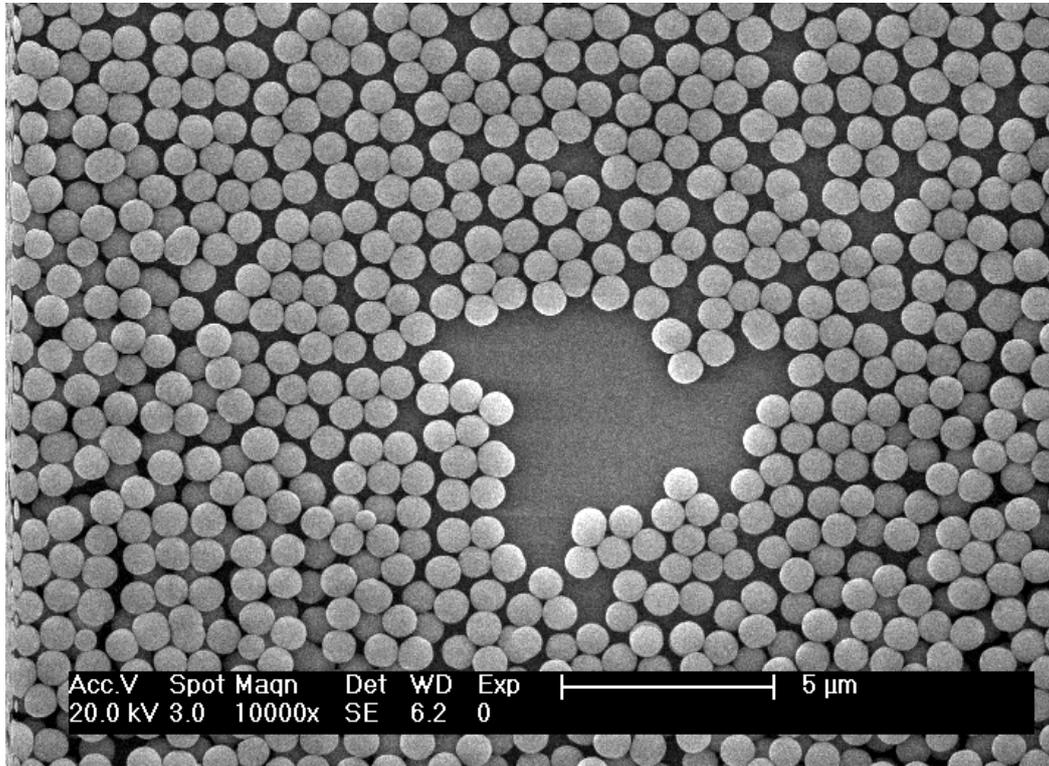


Fig. 2

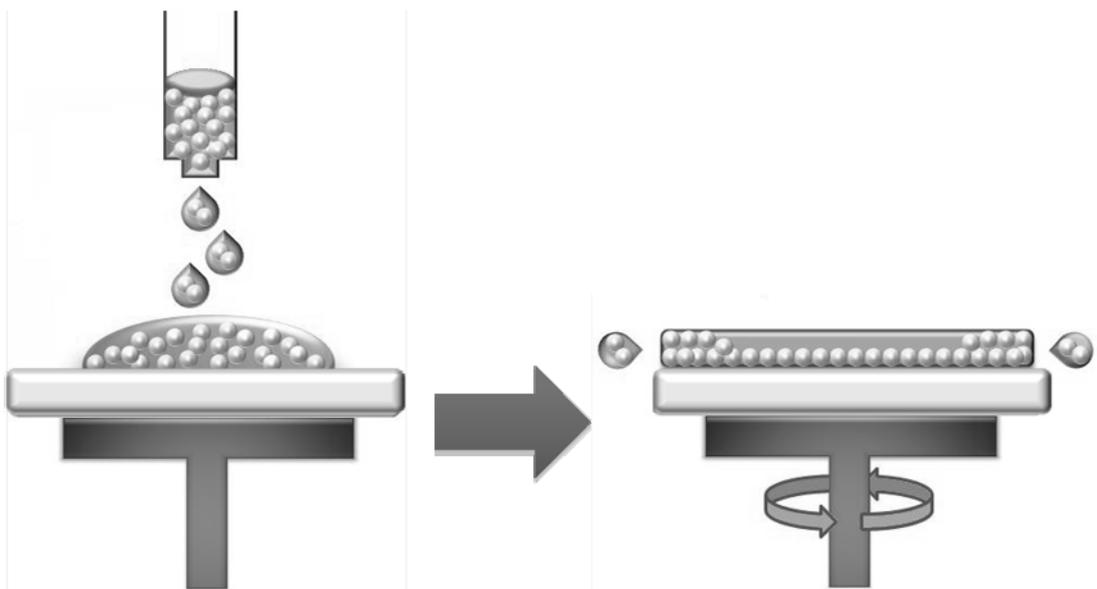


Fig. 3

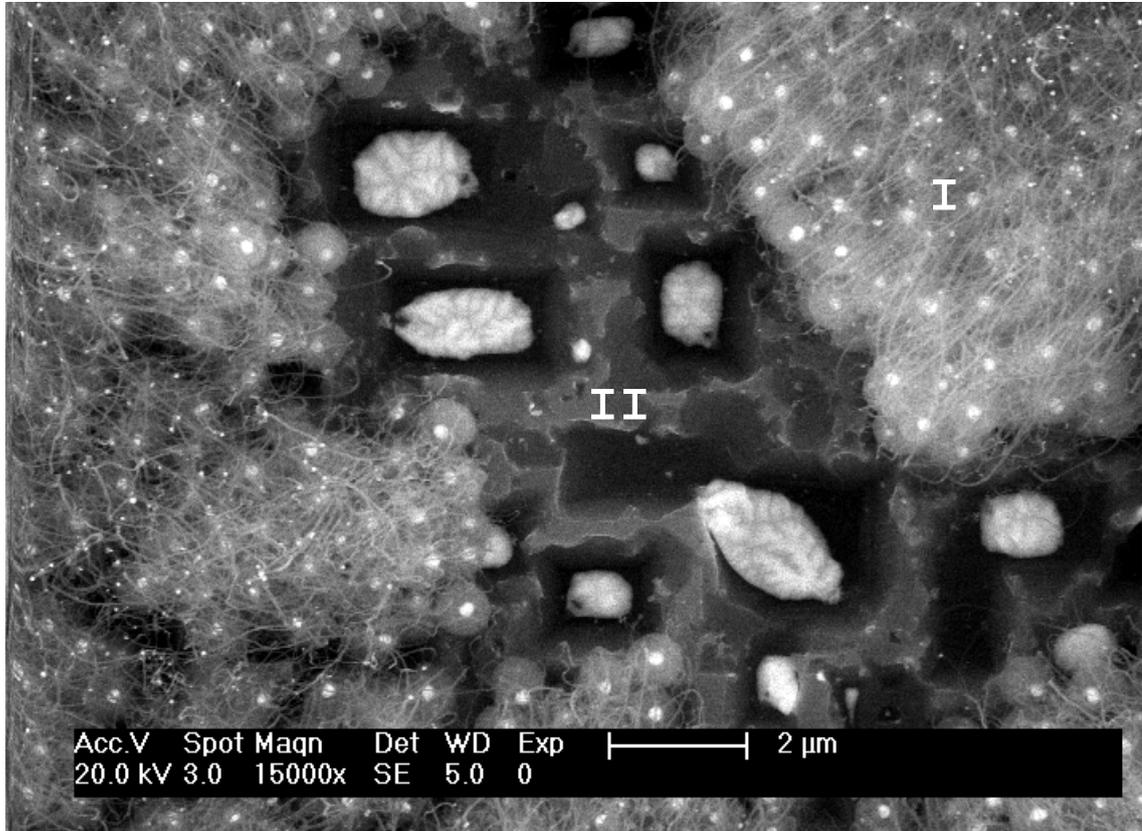


Fig. 4

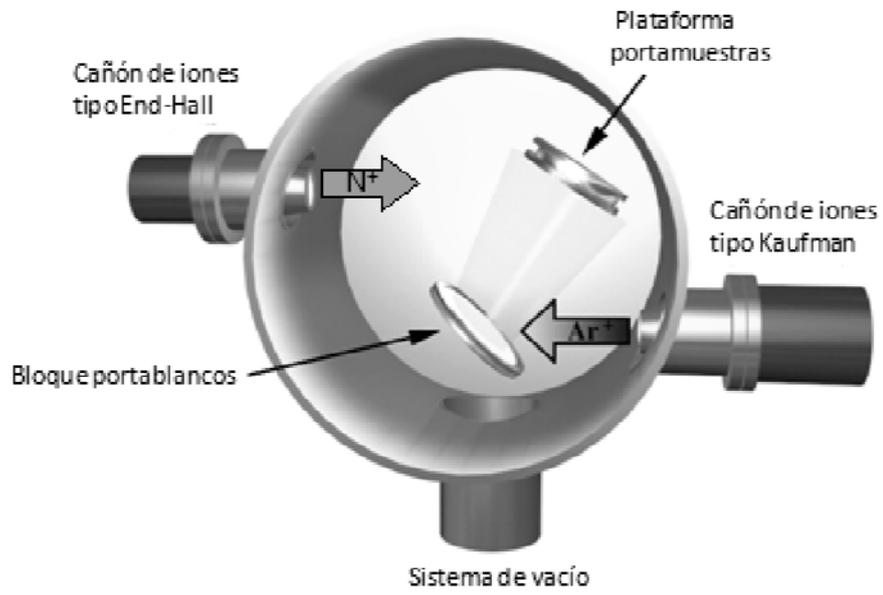
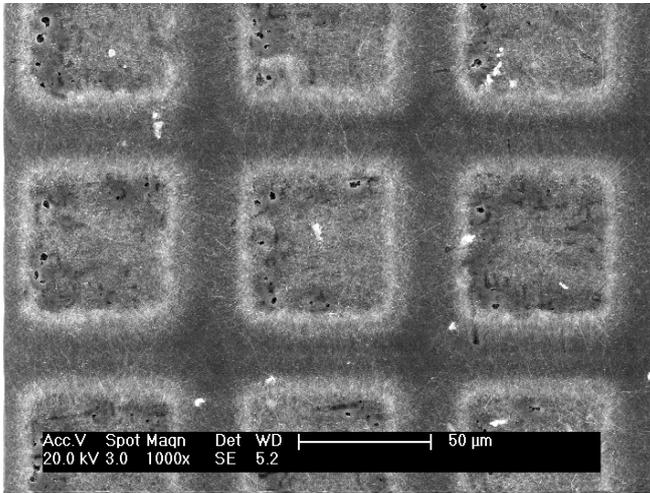
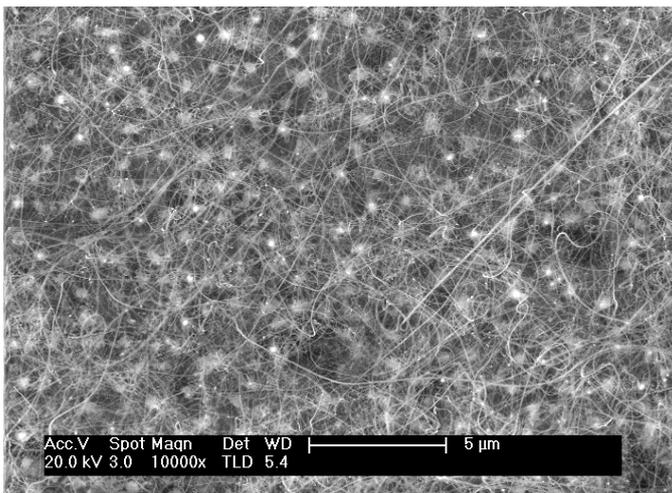


Fig. 5

(a)



(b)



(c)

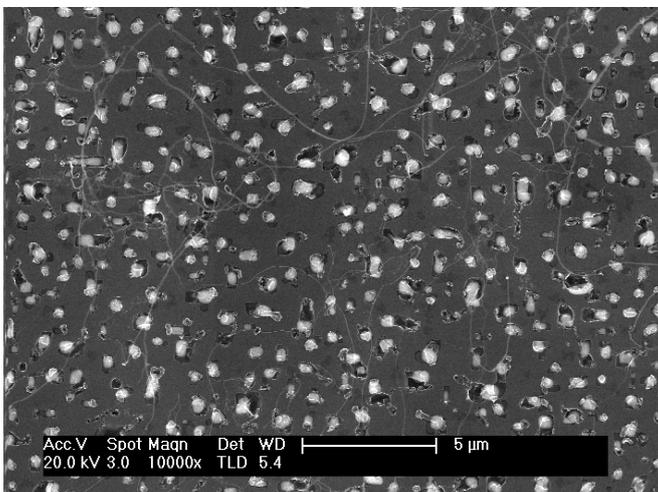


Fig. 6

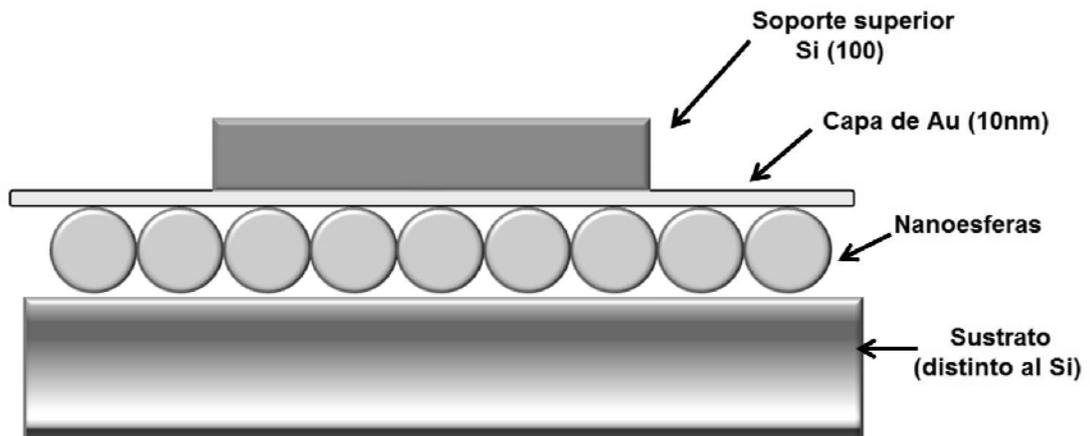


Fig. 7

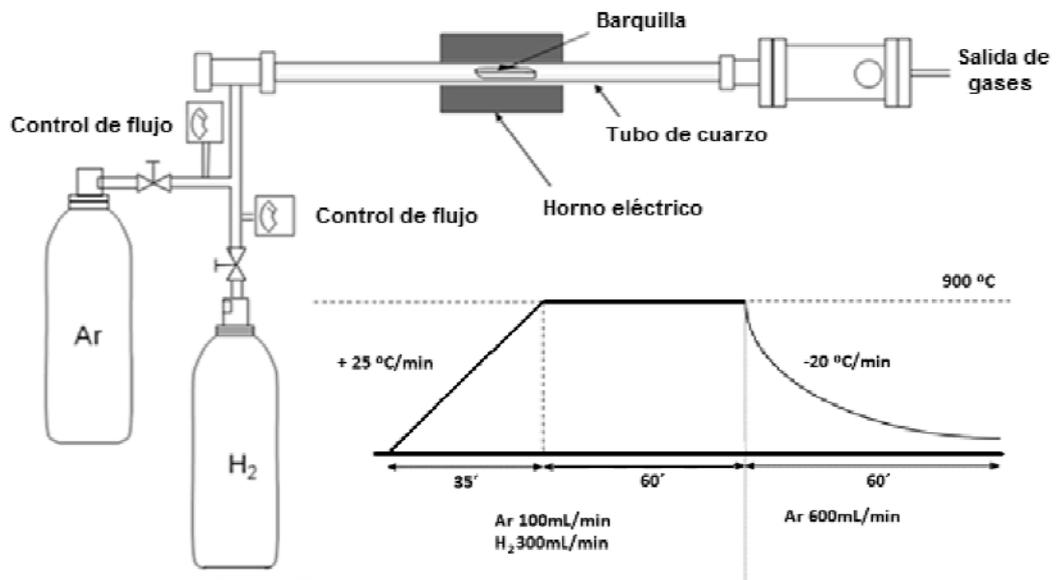


Fig. 8

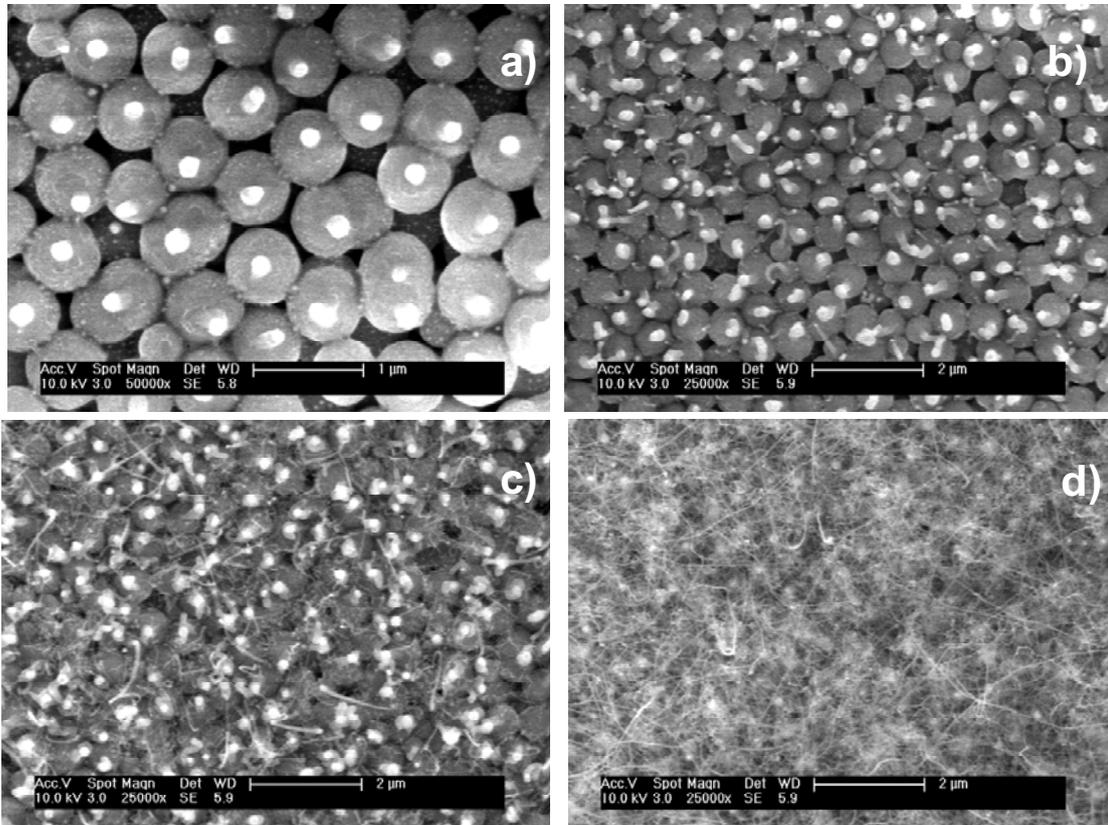


Fig. 9

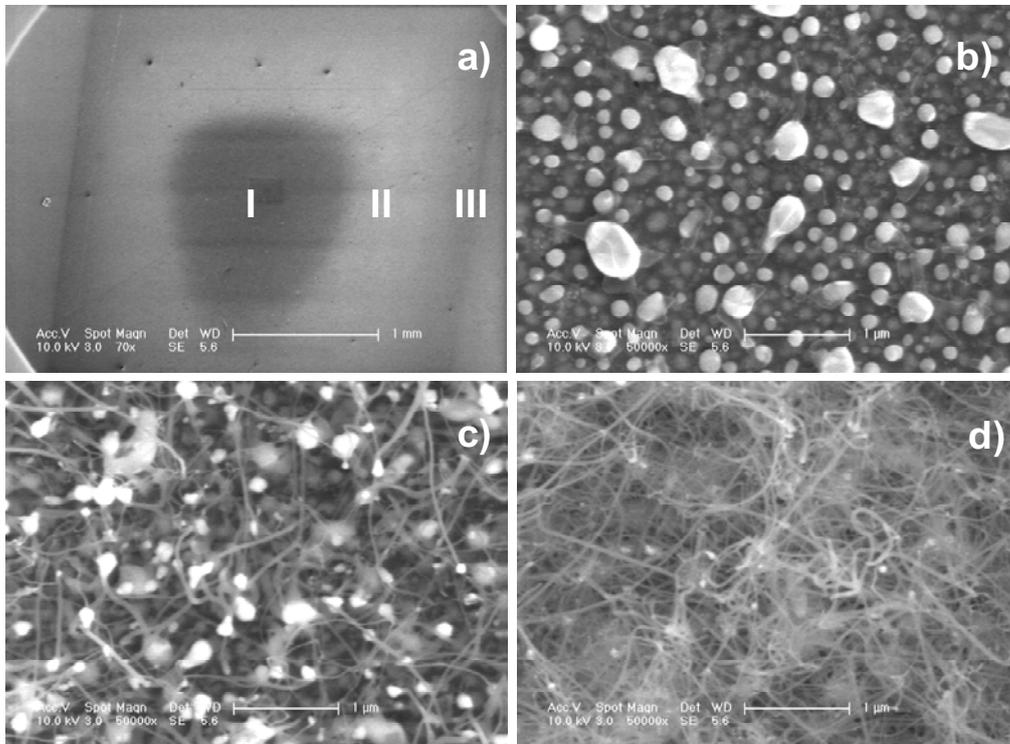


Fig. 10

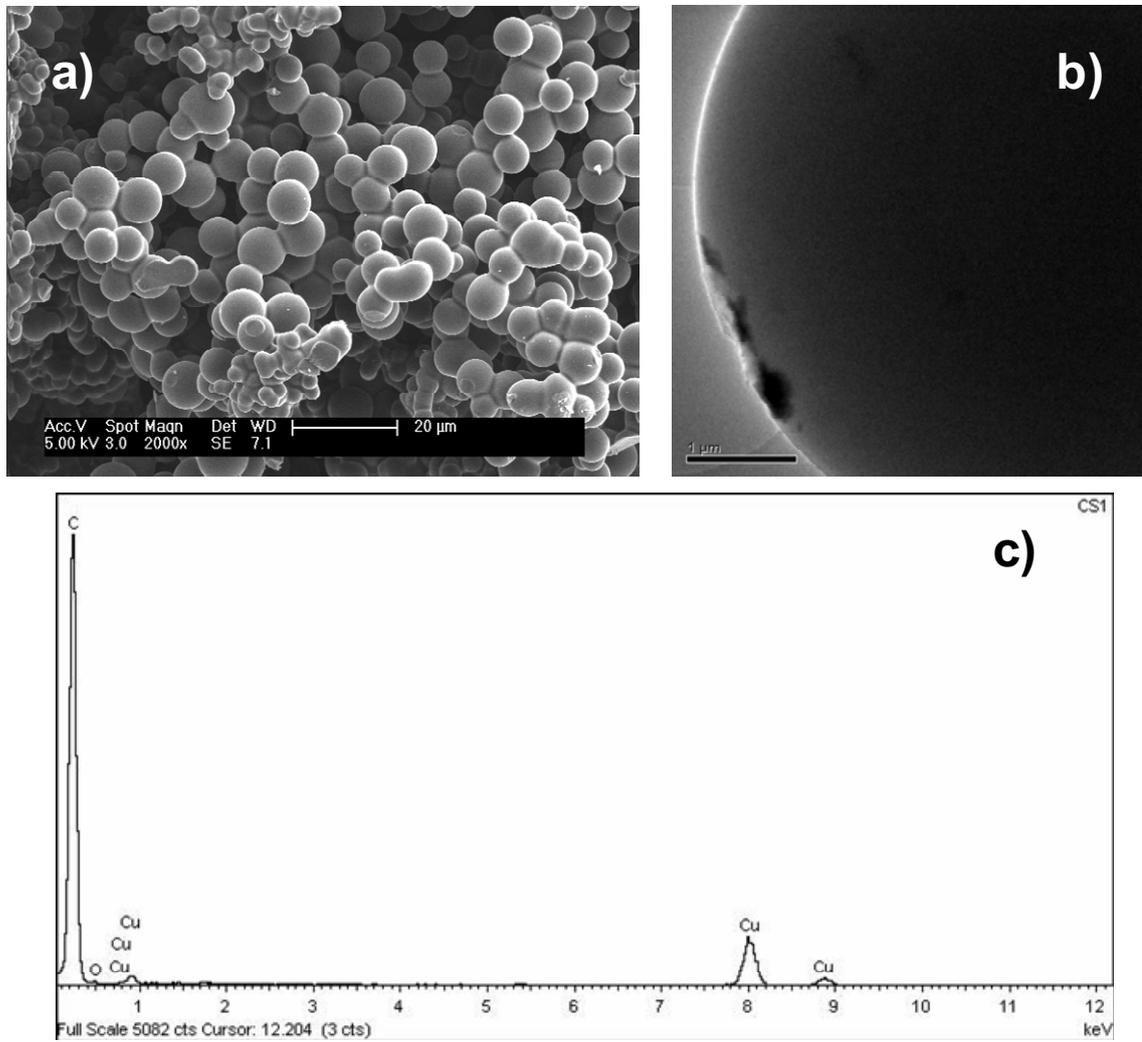
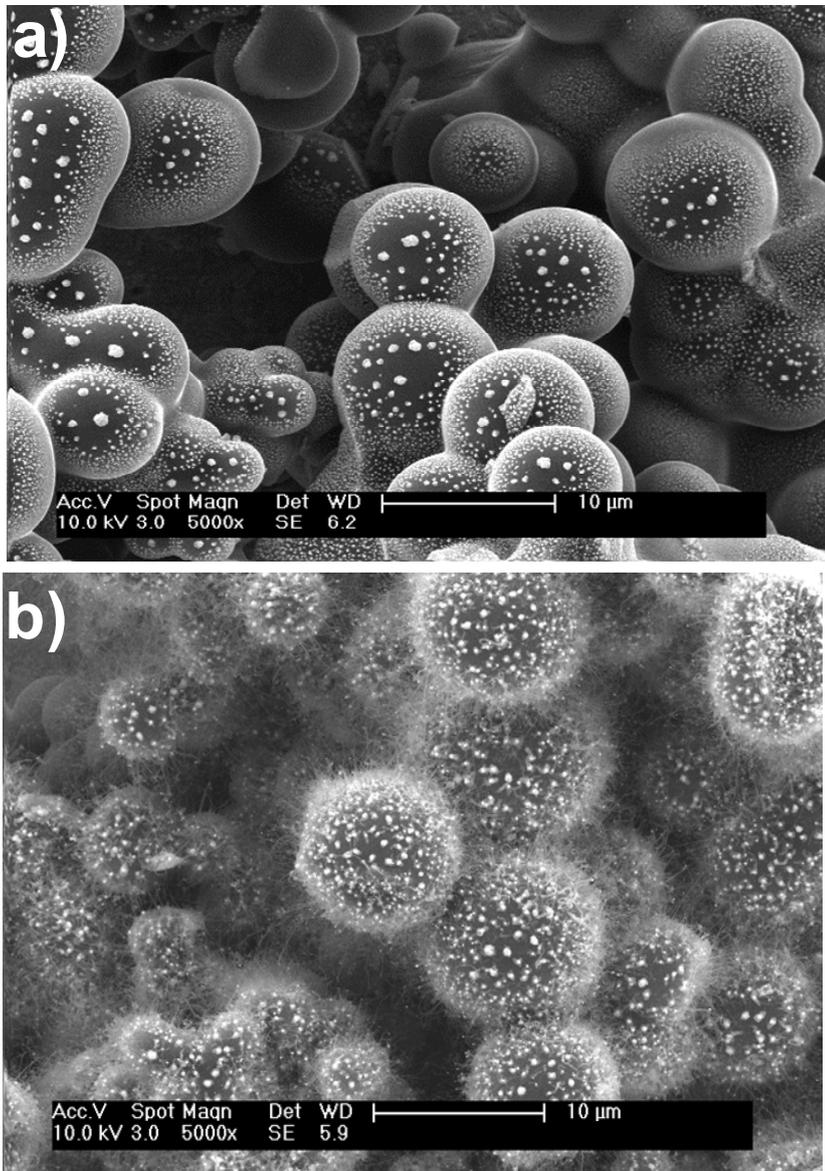


Fig. 11





②① N.º solicitud: 201330740

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.05.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C30B28/02** (2006.01)  
**B82Y40/00** (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2366840 A1 (UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID) 26.10.2011	1-41
A	XIAOZHOU, YE et al., Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: Controllable fabrication, assembly, and applications, NANO TODAY, 2011, Vol. 6, págs. 608-631, Fig.1 y esquema 2.	1-41
A	LEROSE, D., et al., Ordered arrays of epitaxial silicon nanowires produced by nanosphere lithography and chemical vapor deposition, Journal of Crystal Growth, 2010, Vol. 312, págs.2887-2891. Apartado: "Experimental Details" y Fig.1.	1-41
A	LI, Y., et al., Physical processes-aided periodic micro/nanostructured arrays by colloidal template technique fabrication and applications, Chem. Soc. Rev., 2013, Vol. 42, págs. 3614-3627. Apartados: "Direct colloidal nanolayer template strategies" y "catalytic growth based on nanoparticle arrays".	1-41
A	PENG, K.Q., et al., Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage, NANO TODAY, 2013, Vol. 8, págs. 75-97.	1-41

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  
12.08.2014

Examinador  
M. M. García Poza

Página  
1/4

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

C30B, B82Y

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

INVENES, EPODOC, XPESP, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.08.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-41	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-41	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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	ES 2366840 A1 (UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID)	26.10.2011
D02	XIAOZHOU, YE et al., Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: Controllable fabrication, assembly, and applications, NANO TODAY, 2011, VOL. 6, págs. 608-631.	21.10.2011
D03	LEROSE, D., et al., Ordered arrays of epitaxial silicon nanowires produced by nanosphere lithography and chemical vapor deposition, Journal of Crystal Growth, 2010, Vol. 312, págs. 2887-2891.	
D04	LI, Y., et al., Physical processes-aided periodic micro/nanostructured arrays by colloidal template technique fabrication and applications, Chem. Soc. Rev., 2013, Vol. 42, págs. 3614-3627.	
D05	PENG, K.Q., et al., Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage, Nano Today, 2013, Vol. 8, págs. 75-97.	

**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 procedimiento de obtención de nanohilos de silicio, los nanohilos de silicio obtenidos y sus usos.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de nanohilos de silicio, a partir de un sustrato de silicio, sobre el que se forma una membrana porosa de alúmina, a continuación se deposita una capa metálica por bombardeo iónico y, finalmente, se crecen los nanohilos de silicio aplicando un tratamiento térmico que favorece la formación de islas metálicas, que van a actuar como catalizadores para el crecimiento de los nanohilos, a partir del silicio del sustrato. Este documento también divulga los nanohilos de silicio y sus usos en baterías de ión-litio, en sistemas optoelectrónicos, en sistemas fotovoltaicos, etc.

El documento D02 divulga nanoesferas de sílice y varios métodos de preparación, el crecimiento de capas metálicas sobre ellas y su uso para el crecimiento de diferentes nanoestructuras como, por ejemplo, nanohilos de silicio.

El documento D03 divulga un procedimiento de preparación de nanohilos de silicio utilizando nanoesferas de poliestireno, que se recubren de oro. Una vez eliminadas las esferas, los puntos de oro formados sirven como catalizadores para el crecimiento de los nanohilos por deposición química en fase vapor.

El documento D04 divulga el crecimiento de capas metálicas, por diferentes métodos, sobre monocapas de esferas para el posterior crecimiento de nanohilos.

El documento D05 divulga nanohilos de silicio preparados por ataque químico asistido por catalizador y sus diferentes usos en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de preparación de nanohilos de silicio a partir del tratamiento térmico de una estructura formada sobre un sustrato, comprendiendo dicha estructura unas capas de nanoesferas y una capa metálica depositada sobre dichas nanoesferas. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a ese procedimiento a partir de la información divulgada en el estado de la técnica.

Por lo tanto, se considera que el procedimiento de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 36 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

En relación a la reivindicación 37, que recoge los nanohilos de silicio definidos en términos de su procedimiento de preparación, dicha reivindicación sólo sería admisible si los nanohilos, como tal, cumplen los requisitos de patentabilidad, esto es son nuevos y presentan actividad inventiva. Sin embargo, en este caso, el procedimiento de preparación confiere a los nanohilos unas propiedades que no se han encontrado divulgadas en el estado de la técnica. Así, se considera que dicha reivindicación es nueva y presenta actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Por último, los usos de los nanohilos, recogidos en las reivindicaciones 38 a 41, también presentan novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).