



Facultad de Ciencias

Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada

**La litografía de oxidación local para la
fabricación de dispositivos
nanoelectrónicos**

Tesis para optar al grado de Doctor

presentada por

Francisco Miguel Espinosa Barea

Director de Tesis

Prof. Ricardo García García

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Junio 2018

A mis padres: Ana y Miguel.

A mis hermanos: David y Ana.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me han ayudado durante todo este tiempo y a los que me han dado ánimos.

Ricardo, muchas gracias por haberme dado la oportunidad de realizar la tesis en FORCETOOL, por tu dedicación, lecciones, ayuda y buenos consejos.

Gracias a mi tutor académico Rubén Pérez.

Gracias a José Anguita y Raquel Álvaro, empecé con vosotros a trabajar en la sala blanca del IMM y me enseñasteis muchísimo.

Gracias a todos los miembros del grupo: Marco, Ryu, Elena, Andra, Alma, Dani, Arancha, Amir, Jorge, Horacio, Carlos G., Carlos A, Pablo, Ana, Manuel, Stefano, Caterina, David, Victor y Simone. ¡Los mejores compañeros! Por la ayuda, por las discusiones, por compartir experimentos, por las risas, por los ratos dentro y fuera del instituto (con la bicicleta, en la montaña, en el gym...), por vuestra amistad...

Gracias a Marco y a Ryu, empecé con vosotros en el 515 y fuisteis mi apoyo durante una gran parte de mi camino en el laboratorio. Mil y una gracias Ryu, por tus consejos, por tu amistad y por los buenos ratos que pasamos juntos y pasaremos...

Arancha, compañera de horas y horas, siempre has estado ahí para escucharme, ayudarme, apoyarme, discutir, charlar, ... Gracias.

Dani, compañero del 607 y gran amigo. Visitamos a Marco, a Ryu, a Andra... ahora nos toca visitarte a ti... y, ¿cuándo nos toca visitar a Alma?

Alma y Andra, siempre habéis tenido buenos consejos para mí. He contado siempre con vuestro apoyo y confianza.

A mis compañeros del Máster por las salidas y viajes. Me lo paso genial con vosotros. (Esther, José, Nerea, Laura, María, David y Laura R.)

A todos los compañeros del ICMM que me preguntáis y os interesáis por mí. Os tengo mucho aprecio. Gracias.

A Carmen y a Mercedes, por esos ratos para ponernos al día. También al resto de mis excompañeros del IMN, aunque os vea una vez al año, paso un buen rato con vosotros.

A mis amigos de siempre: José, Ángela, Cri, Anabel, Lucia y Fati.

Gracias Mamá, por el cariño, por apoyarme, por tus valores... Sin duda eres la mejor para mí.

A mis hermanos, a mis cuñados, a mis sobrinos y a todos los Bareas.
Gracias familia.

Índice

Lista de acrónimos	i
Resumen	iii

Capítulo 1. Introducción a la Nanolitografía por Oxidación Local

1.1	Introducción	1
1.2	Introducción al AFM como herramienta para la nanofabricación	2
1.2.1	Componentes principales de un AFM	3
1.2.2	Parámetros principales del AFM	9
1.2.3	Modos de operación del AFM	12
1.3	Técnicas de nanolitografías con el AFM	16
1.4	Nanolitografía de oxidación local	19
1.4.1	Mecanismo de la oxidación	20
1.4.2	Parámetros para el control de o-SPL	22
1.4.3	Cinética del proceso de oxidación	24
1.4.4	o-SPL en modo contacto y en modo amplitud	26
1.5	Resumen	27

Capítulo 2. Nanolitografía por Oxidación Local: Fabricación de patrones

2.1	Introducción	29
2.2	Materiales utilizados para la fabricación de patrones mediante o-SPL	30
2.3	Protocolo de limpieza para las muestras de silicio	32
2.4	Componentes principales para o-SPL	33
2.5	Proceso de o-SPL en Silicio	34
2.6	Resultados	

2.6.1	Proceso de o-SPL con humedad relativa	35
2.6.2	Proceso de o-SPL con humedad relativa y ozono	38
2.6.3	Transferencia de las máscaras de óxido fabricadas con ozono	48
2.7	o-SPL en materiales emergentes	50
2.8	Resultados	
2.8.1	Proceso de o-SPL en disulfuro de molibdeno	50
2.8.2	Proceso de o-SPL en un material metal-orgánico estructurado	53
2.9	Resumen	55

Capítulo 3. Nanolitografía por Oxidación Local en Paralelo: Fabricación y Transferencia de Patrones

3.1	Introducción	57
3.2	Proceso de la nanolitografía de oxidación local en paralelo	58
3.3	Instrumento de oxidación local en paralelo	59
3.4	Parámetros para el control de la nanolitografía de oxidación local en paralelo	60
3.5	Resultados	
3.5.1	Nanolitografía de regiones macroscópicas (cm ²) Y transferencia de los patrones mediante RIE	61
3.5.2	Composición de los patrones fabricados mediante Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)	69
3.5.3	Formación de patrones con moléculas biológicas Mediante la nanolitografía de oxidación local en paralelo	70
3.6	Resumen	73

Capítulo 4. Fabricación de dispositivos nanoelectrónicos y nanomecánicos mediante o-SPL

4.1	Introducción	75
4.2	Características principales del transistor de efecto campo	76
4.3	Resultados	
4.3.1	Fabricación y caracterización de SiNW FETs mediante o-SPL	80
4.3.2	Fabricación y caracterización de SiNWs	

suspendidos mediante o-SPL	86
4.3.3 Dispositivo nanoelectrónico basado en una monocapa de MoS ₂ por o-SPL	92
4.4 Resumen	96
Capítulo 5. Nanohilos de silicio para la detección de Biomoléculas	
5.1 Introducción	97
5.2 Diseño de un biosensor basado en nanohilos de silicio	98
5.3 Inmovilización de las biomoléculas	102
5.4 Resultados	
5.4.1 Detección de ferritina mediante SiNW FETs	105
5.5 Espectroscopía de fuerzas con una molécula	107
5.5.1 Funcionalización de la punta	110
5.5.2 Inmovilización de la Biotina-PEG-NH en la punta	111
5.6 Resultados	
5.6.1 Inmovilización de la avidina en el SiNW	111
5.6.2 Caracterización eléctrica del SiNW FET	112
5.6.3 Experimentos de espectroscopía de fuerzas (SMFS)	116
5.7 Medidas simultaneas de la señal eléctrica en el transistor y de reconocimiento molecular mediante espectroscopía de fuerza	121
5.8 Resumen	123
Conclusiones generales	125
Bibliografía	127
Lista de publicaciones	143

Lista de acrónimos

AFM	Microscopio de fuerza atómica
AM-AFM	Modulación en amplitud-AFM
APTES	Aminopropiltriétoxosilano
b-SPL	SPL por voltaje de polarización inducido
CPD	Secado por punto crítico
c-SPL	SPL por corriente inducida
CVD	Deposición química en fase vapor
DPN	Nanolitografía “ <i>Dip-pen</i> ”
DVD	Disco versátil digital
EBL	Litografía mediante un haz de electrones
EBPVD	Deposición de metales por haz de electrones
FET	Transistor de efecto campo
FIB	Haz de iones focalizados
FWHM	Anchura medida a media altura
HAXPES	Espectroscopia de emisión de fotoelectrones inducida por rayos-X de alta energía
MOF	Estructura metal orgánica
m-SPL	SPL mecánico
NHS	N-hidroxisuccinimida
NIL	Litografía mediante nanoimpresión
o-SPL	Litografía de oxidación local
OTS	Octadeciltriclorosilano
PBS	Solución tampón de fosfato
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEG	Polietilenglicol
pI	Punto isoeléctrico
PID	Ganancia proporcional, integral y derivada
PMMA	Polidimetilmetacrilato

PS-OH	Poliestireno terminado con grupos hidroxilos
QR	Código de respuesta rápida
RCA	Protocolo de limpieza de silicio (<i>Radio Corporation of America</i>)
RH	Humedad relativa
RIE	Grabado mediante iones radioactivos
SMFS	Espectroscopia de fuerza mediante una molécula individual
SMU	Unidad de medida y fuente
SiNW	Nanohilo de silicio
SOI	Silicio sobre un aislante
SPL	Litografía por sonda local
STM	Microscopio de efecto túnel
t-SPL	SPL térmico
tc-SPL	SPL termoquímico
UHV	Ultra alto vacío

Resumen

La tesis está dividida en cinco capítulos y las conclusiones generales:

En el capítulo 1 se realiza una introducción al AFM donde se describen los componentes, parámetros y modos de operación. Además, se describen los diferentes métodos de litografía mediante sonda local. Y, por último, se introduce los fundamentos de la nanolitografía de oxidación local (o-SPL).

En el capítulo 2 se describen los componentes principales para llevar a cabo la oxidación local. Para ello, se utilizan diferentes condiciones ambientales para optimizar el tamaño de los óxidos fabricados incluyendo ozono en el medio y se caracteriza mediante AFM. Se realiza la transferencia de los patrones fabricados mediante grabado por iones reactivos. Por último, se demuestra la oxidación en materiales bidimensionales y en estructuras metal-orgánicas.

El capítulo 3 se detalla la optimización realizada en el proceso de nanofabricación de oxidación local en paralelo para obtener una mayor área de patrones sobre la muestra y con menor resolución lateral. Además, se realiza la transferencia de los patrones fabricados mediante grabado por iones reactivos. Para dicho proceso, se utiliza películas delgadas de polímeros.

En el capítulo 4 se describe el proceso de fabricación de transistores mediante oxidación local basados en nanohilos de silicio con un grosor de 12 nm y la fabricación de transistores basados en nanohilos de silicio suspendido. Se realiza la caracterización de las propiedades eléctricas de ambas configuraciones. Para la fabricación de nanohilos de silicio suspendidos se ha estudiado la implantación de iones mediante un haz de electrones focalizado (FIB) para la fabricación de los electrodos mediante el grabado por iones radioactivos (RIE). Por otro lado, se ha reducido el canal de un transistor de efecto campo de disulfuro de molibdeno mediante oxidación local.

En el capítulo 5 se describe el proceso de fabricación de un dispositivo para la detección de biomoléculas basado en un nanohilo de silicio fabricado mediante oxidación local. Para mejorar la detección de las biomoléculas, se realiza una funcionalización selectiva mediante el uso de la punta del AFM para modificar la superficie del nanohilo de silicio, y con un posterior tratamiento, las biomoléculas son atraídas por dicha superficie y se inmovilizan en dicha posición. Se describe un montaje experimental para la detección directa de las biomoléculas a baja concentración. Se estudian los cambios producido por las biomoléculas en las propiedades eléctrica del sensor. Para demostrar dicha inmovilización, se realiza la detección de las biomoléculas en dicha área específica mediante espectroscopía de fuerzas basado en el reconocimiento molecular.

Por último, se dan las conclusiones generales de los trabajos realizados en la tesis.

Capítulo

1

Introducción a la Nanolitografía por Oxidación Local

1.1 Introducción.

En el año 1959, el físico teórico estadounidense Richard Feynman en su conferencia titulada "*There is plenty of room at the bottom*"¹ se planteó qué pasaría si se pudiera manipular y controlar objetos de pequeñas dimensiones y describió procesos de fabricación de estructuras en base a un reordenamiento de los átomos y las moléculas desde un punto de vista totalmente diferente a como se habían planteado anteriormente. Muchas de esas propuestas empezaron a hacerse realidad con la invención del microscopio de efecto túnel (STM) por Binnig, Rohrer, Gerber y Weibel en el año 1981^{2,3}.

La nanotecnología trata de producir, crear o ensamblar estructuras a escala nanométrica, es decir, de manipular la materia con al menos una dimensión del tamaño de 1 a 100 nm, con el fin de explorar y estudiar el comportamiento de la materia a esta escala. Para ello se requiere el uso de una tecnología de alta precisión capaz de modificar y ordenar la materia. Las nanoestructuras pueden estar formadas por distintos materiales, tales como metales, semiconductores, moléculas orgánicas o por una combinación de ellas, o estar compuesta por elementos con diferentes geometrías, tales como nanopartículas, nanohilos, y hasta láminas

bidimensionales con el grosor de un átomo. Las propiedades de las nanoestructuras pueden variar en función de su tamaño, forma y composición, y por ello se han encontrado numerosas aplicaciones en diferentes campos tales como la electrónica⁴, optoelectrónica⁵, electrónica orgánica⁶, plasmónica⁷ o medicina⁸.

En esta tesis nos centraremos en la modificación de superficies a escala nanométrica haciendo uso del microscopio de fuerza atómica (AFM) mediante la técnica de Nanolitografía de Oxidación Local (*Oxidation scanning probe lithography* en inglés) (o-SPL) para la fabricación de dispositivos nanoelectrónicos. La figura 1.1 muestra una superficie de silicio en la que se ha escrito mediante o-SPL el título de la conferencia de Feynman. Esta figura es un ejemplo de lo versátil que es la técnica para fabricar patrones con una geometría arbitraria como por ejemplo para diseñar componentes que formen parte de cualquier tipo de dispositivo.



Figura 1.1: Imagen de topografía de AFM de una superficie de silicio con un motivo fabricado por o-SPL.

En este capítulo se introducen los fundamentos de o-SPL. Para ello se explicará qué es un AFM, cuáles son sus principales componentes, parámetros relevantes y modos de operación para llevar a cabo tanto la inspección de las superficies como los métodos principales para la fabricación de los dispositivos. Posteriormente se explicarán los diversos métodos de fabricación mediante el AFM, profundizando en una sección aparte en la técnica o-SPL.

1.2 Introducción al AFM como herramienta para la nanofabricación.

El AFM es un instrumento mecánico que mediante una sonda detecta fuerzas. Fue inventado por Gerd Binnig, Christoph Gerber y Calvin F.

Quate en 1986⁹. Originalmente se diseñó para poder medir muestras aislantes y superar la limitación del microscopio de efecto túnel (STM). Desde 1986, el microscopio ha experimentado importantes mejoras, y ahora es capaz de detectar fuerzas en el orden de piconewtons¹⁰ y distancias con resolución atómica¹¹. El AFM puede aportar información adicional además de la topografía, ya que la sonda puede ser preparada para detectar diferentes tipos de fuerzas. De este modo, el AFM ha sido utilizado para medir propiedades mecánicas¹², térmicas¹³, eléctricas¹⁴, magnéticas¹⁵ de superficies y para el estudio de sistemas biológicos¹⁶ y/o químicos¹⁷. Además de ser un instrumento de caracterización, el AFM sirve también como instrumento de fabricación a nivel nanoscópico^{18, 19}. Puede ser utilizado para la manipulación de átomos²⁰, y como una herramienta nanolitográfica para la fabricación de nanoestructuras²¹, e incluso ha sido usado para generar nanoreactores químicos²².

El AFM es un instrumento versátil, pudiéndose trabajar sobre diferentes superficies (metálicas, aislantes o biológicas) y en diferentes medios, (líquido, aire o vacío).

En esta sección se describen los principales componentes, parámetros y modos de operación de un AFM vinculándolo directamente con la técnica o-SPL.

1.2.1 Componentes principales de un AFM.

Los componentes principales de un AFM son: **la sonda** que detecta las fuerzas superficiales de las muestras, **el sistema de detección** que mide las variaciones de la sonda de su posición de equilibrio, **el escáner piezoeléctrico** que desplaza la sonda en las tres direcciones espaciales (x , y , z) sobre la muestra y **el controlador PID** que procesa las señales recogidas por los sistemas de detección y controla la posición de la sonda durante la adquisición de una imagen. En la configuración de los AFMs usados en esta tesis, la sonda es una micropalanca con una punta afilada que se defleca cuando siente una fuerza, y el sistema de detección es un láser que alcanza un fotodiodo tras reflejarse en el extremo de la palanca e informa de la deflexión de la micropalanca. La figura 1.2 representa el esquema de un AFM con sus principales componentes. Además de los

elementos ya citados, el AFM lo forman **otros componentes**, que analizan y procesan los datos y que nos permiten trabajar en distintos medios y modos de operación. Cabe destacar **el sistema de excitación** de la sonda que permite trabajar en el modo dinámico del AFM (explicado más adelante). El AFM es controlado mediante un ordenador.

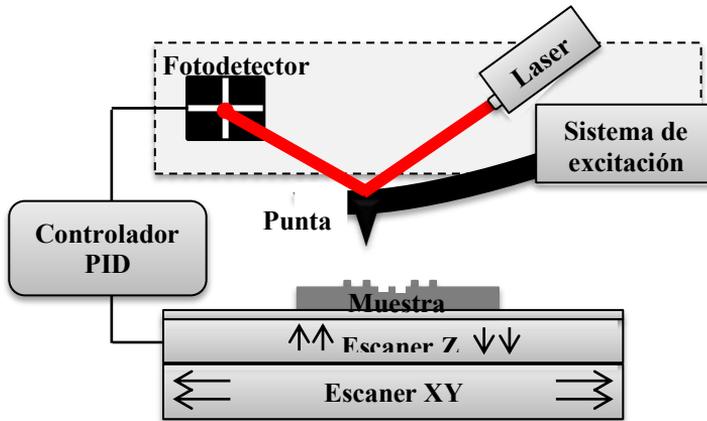


Figura 1.2: Esquema de un AFM con sus principales componentes.

En esta tesis se han utilizado dos microscopios, un Dimension V (Bruker), diseñado para la caracterización y fabricación de muestras en aire en distintas condiciones ambientales de humedad, y un JPK Nanowizard (JPK instruments), diseñado para la caracterización de muestras (principalmente biológicas) en medios líquidos. El Dimension V se ha utilizado para realizar los experimentos de o-SPL, mientras que el JPK se ha usado para realizar los experimentos de espectroscopía de fuerzas de moléculas individuales (SMFS) que se detallan en el capítulo 5. Se describen los componentes del AFM en base a los instrumentos utilizados en esta tesis.

La sonda.

La sonda del AFM consta de una micropalanca con una punta afilada en su extremo. Están diseñadas para detectar con gran resolución las fuerzas y tomar imágenes con diferentes modos de operación. Las sondas son químicamente inertes y ofrecen un alto **factor de calidad Q** (explicado más adelante) para una alta sensibilidad. El desarrollo de las técnicas de micro y nanofabricación hace posible la extensa diversidad de sondas con

micropalancas y puntas con diferentes geometrías, dimensiones y materiales que se pueden encontrar en el mercado. Las micropalancas pueden ser rectangulares o triangulares, con tamaños de 10 a 500 μm de longitud, de 2 a 100 μm de anchura y 0,10 a 4 μm de grosor. Generalmente son de silicio o nitruro de silicio, y pueden estar recubiertas de un metal reflectante en la parte superior como por ejemplo oro, para mejorar la reflectividad del láser del sistema detector. Las puntas suelen tener forma piramidal o cónica (figura 1.3a-b) con una altura de 1 μm a 15 μm . El extremo de la punta es levemente romo y se usa un modelo de una semiesfera de unos pocos nanómetros de radio (2-10 nm) para explicar su geometría.

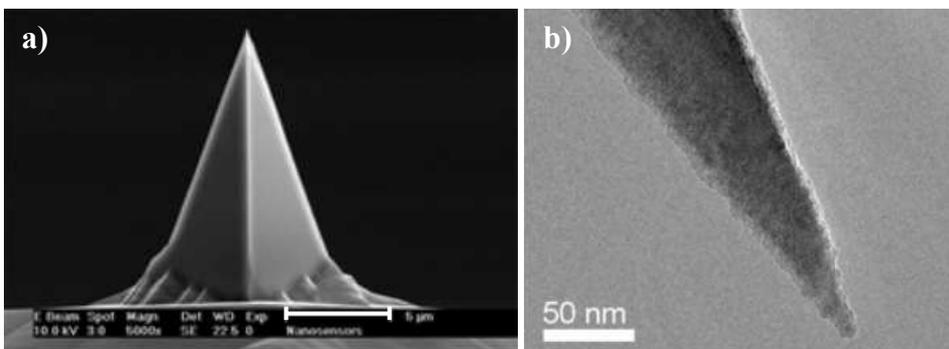


Figura 1.3: Imágenes de punta piramidal (a) y cónica (b) de una sonda tomada con el microscopio de electrones de barrido (SEM). Fuente: www.nanoandmore.com

La durabilidad y la sensibilidad a las fuerzas son parámetros relevantes definidos por el material y la geometría en el extremo de la punta. En la toma de imágenes, cuando la punta es más pequeña que el tamaño de los motivos (figura 1.4a-d), mayor es la resolución debido a que tiene una interacción más focalizada y la punta puede seguir fielmente el perfil original de los motivos en la superficie. Pero si los tamaños de los motivos a medir son más pequeños o tienen un tamaño similar al radio de la punta (figura 1.4b-e), se produce una pérdida en la resolución de la imagen. Al ser la punta más ancha que los motivos, el AFM muestra una imagen con una anchura diferente a la real (figura 1.4c-f). El radio de la punta no distorsiona la altura de los motivos que sobresalen de la superficie (figura 1.4c), pero sí puede distorsionar la profundidad de las cavidades (figura 1.4f).

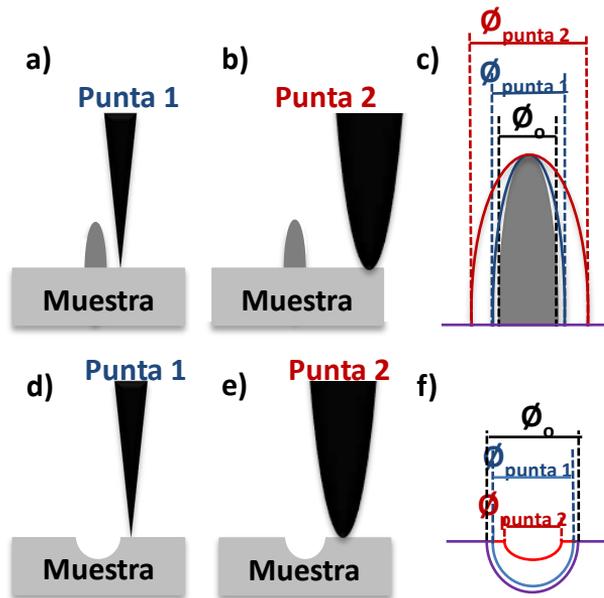


Figura 1.4: Esquema de un motivo sobresaliendo de la superficie visualizado con una punta de un radio muy pequeño (Punta 1) (a) y con el radio mayor (Punta 2) (b). (c) Comparación de la anchura con respecto al diámetro de las puntas 1 y 2 y la anchura real del motivo. Esquema de una cavidad en la superficie visualizado con una punta de un radio muy pequeño (Punta 1) (d) y con el radio mayor (Punta 2) (e). (f) Comparación de la anchura con respecto al diámetro de las puntas 1 y 2 y la anchura real del motivo.

Las propiedades mecánicas principales de la sonda dependen de su geometría, tamaño y material y son caracterizadas por dos parámetros, la **frecuencia de resonancia f_0** y la **constante de fuerza k** (explicado más adelante). Cada experimento requiere de una sonda diferente con distintas propiedades mecánicas, geometrías o materiales en función de lo que se desea caracterizar o fabricar y de las condiciones ambientales, de los modos, y los rangos de fuerzas en los que se va a trabajar.

Por ejemplo, en o-SPL, la punta tiene la función de electrodo. Por ello, la sonda suele ser de silicio altamente dopada ofreciendo una gran ventaja en el control de la corriente para llevar a cabo la reacción de oxidación cuando se aplica un voltaje entre la punta y la muestra. El tamaño de la punta va a influir directamente en la fabricación de patrones por esta técnica. Cuanto mayor es el tamaño de la punta, mayor va a ser el área de interacción punta-muestra y consecuentemente el tamaño de los patrones fabricados. Para el

proceso de o-SPL, en esta tesis se han utilizado puntas comerciales NCH-W (Nano World), con una micropalanca rectangular de silicio tipo N, una resistividad de $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$, una constante de fuerza de 42 N/m , una frecuencia de resonancia de $300\text{-}340 \text{ Hz}$ y un tamaño de punta que oscila entre los 2 y 10 nm .

También se han realizado medidas en líquidos para detectar interacciones biológicas con el JPK Nanowizard. En este caso, las sondas utilizadas son comerciales (MSCT-D, Bruker) con una micropalanca triangular de nitruro de silicio y con una constante de fuerza de 39 pN/nm .

El sistema de detección.

La deflexión de la micropalanca es medida por un sistema fotodetector que consta de un láser y un fotodiodo. El láser es reflejado en el extremo de la micropalanca e incide en el fotodiodo. El fotodiodo es un semiconductor que transforma la luz en corriente e informa de la deflexión de la micropalanca en unidades de voltaje. El fotodetector del AFM usado está conectado a un osciloscopio, para observar en tiempo real como se deflexa la micropalanca, por ejemplo, cuando se lleva a cabo o-SPL.

El sistema de excitación de la sonda.

El sistema de excitación produce la oscilación de la micropalanca generalmente en su modo fundamental de resonancia. Para extraer los observables dinámicos de la vibración de la micropalanca, la señal del fotodiodo es analizada por un **amplificador lock-in**. El amplificador nos da los valores de la amplitud y el desfase entre la señal de excitación y la señal con la que oscila la micropalanca.

Este sistema de excitación nos permite trabajar y realizar o-SPL en modo dinámico. En nuestro AFM, esta oscilación es producida acústicamente por un oscilador piezoeléctrico adherido en el soporte donde se coloca la sonda.

El escáner piezoeléctrico.

Un piezoeléctrico es un material cerámico que cuando se le aplica un voltaje se dilata o se contrae. El escáner piezoeléctrico está formado por

estos materiales cerámicos y produce el movimiento de la sonda en las tres direcciones espaciales (x, y, z) con una resolución de picómetros. Se utiliza para realizar curvas de fuerzas (espectroscopía de fuerzas). Cuando se toma una imagen de AFM, el controlador PID modula su movimiento para que la sonda siga la topografía de la muestra. Los parámetros relevantes del escáner xy cuando se toma una imagen topográfica son el tamaño del área a escanear, la velocidad, el ángulo de escaneo y el número de píxeles de la imagen.

La relación entre el voltaje aplicado y la extensión de un motor piezoeléctrico es conocida como sensibilidad del piezoeléctrico. Los valores de las sensibilidades pueden variar con el tiempo y por ello los motores piezoeléctricos xyz requieren ser calibrados con cierta frecuencia.

Los microscopios comerciales poseen por defecto los programas para adquirir imágenes y realizar curvas de fuerzas. En el Dimension V se han creado programas en el lenguaje de programación C++ para poder controlar los motores piezoeléctricos xyz y posicionar la sonda en una zona específica de la muestra. Esto nos permite la fabricación mediante o-SPL de estructuras de diferente geometría sobre posiciones deseadas de la muestra.

El controlador PID.

El controlador PID es un mecanismo de control que modula el movimiento z de la sonda durante la adquisición de una imagen. Aproxima o aleja la sonda en función de la topografía de la muestra. Para la modulación, es necesario especificar un valor de deflexión de la sonda deseado. El controlador PID calcula mediante un proceso de retroalimentación el error entre el valor de deflexión medido y el valor especificado. El controlador PID posiciona la sonda a lo largo de la dirección z hasta minimizar dicho error. El cálculo de los errores se realiza mediante tres parámetros, **la ganancia proporcional, integral y derivada** (PID). Las ganancias determinan la rapidez de posicionamiento de la sonda para minimizar tal error, pero no son instantáneas ante cambios de topografía. La información de la deflexión puede ser recogida en la imagen de error.

En modos dinámicos, el controlador PID trabaja, en vez de con la deflexión, con observables dinámicos, como por ejemplo la amplitud. En tal caso, se debe especificar un valor de amplitud deseado, conocido como *amplitud de trabajo*.

El controlador PID se utiliza en esta tesis, además de para tomar imágenes, para realizar el proceso de oxidación. En nuestra configuración de o-SPL, se enciende momentáneamente el sistema de retroalimentación en una posición fija sobre la superficie para controlar la distancia de la punta sobre la muestra justo antes de la oxidación.

Otros componentes.

El AFM incluye otros componentes:

- el **soporte para la muestra** y el **soporte donde se coloca la sonda**.
- El **ordenador** que envía todos los cambios en los parámetros de funcionamiento y recoge y procesa los datos de salida del sistema.
- Un **sistema anti-vibración** formado por actuadores neumáticos que evita las vibraciones mecánicas externas.
- Un **sistema de circuito cerrado** (*close-loop* en inglés), el cual corrige la desviación causada por el comportamiento no lineal de los motores piezoeléctricos.
- Un **soporte para controlar el medio**. En el Dimension V es una cámara que permite confinar y controlar las condiciones ambientales del medio gaseoso, mientras que en el JPK Nanowizard es una celda de líquidos con un controlador de temperatura.

1.2.2 Parámetros del AFM.

Los parámetros principales del AFM son **la constante de fuerza, la frecuencia de resonancia, el factor de calidad y la sensibilidad óptica del fotodiodo**.

La constante de fuerza.

La constante de fuerza de una sonda es un parámetro que mide la longitud de deflexión de la micropalanca ante el efecto de una fuerza externa. Su

valor viene determinado por la geometría y el material de la sonda. Por ejemplo, la siguiente ecuación determina la k para una sonda constituida exclusivamente por una palanca rectangular (sin punta)²³:

$$k = \frac{Ewh^3}{4L^3} \quad (1.1)$$

donde E es el módulo de Young del material de la micropalanca, w es la anchura, h es la altura y L la longitud de la micropalanca. Existen diferentes rangos de k para sondas comerciales, desde 0,02 hasta 80 nN/nm. Los fabricantes de sondas dan un valor de constante de fuerza dentro de un rango de error. Este puede ser calculado a través del método de Sader²⁴ o el método térmico²⁵ experimentalmente.

La frecuencia de resonancia.

La frecuencia de resonancia de una sonda se refiere a aquella frecuencia por la cual la sonda alcanza el mayor grado de oscilación. La frecuencia de resonancia se puede representar por su expresión angular ω_0 . Este parámetro depende de k y de la masa efectiva de la sonda (m^*). Su expresión es²⁶:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (1.2)$$

El valor de la masa efectiva depende de la geometría y el material de la sonda, pero también del medio donde se encuentra.

La excitación externa de la sonda en un rango de frecuencias nos permite determinar la frecuencia de resonancia de la sonda en un medio. Las señales de amplitud (A) y fase (φ) dadas por el amplificador *lock-in* pueden ser representadas en función de la frecuencia de excitación (f_{exc}). La figura 1.5 muestra ambas señales. La frecuencia en la que se alcanza la amplitud máxima es la frecuencia de resonancia. En esa posición se establece la fase con un valor igual a 90°. El valor de la amplitud en resonancia es ajustable mediante la variación de la señal externa (F_0) de elemento piezoeléctrico que produce la excitación.

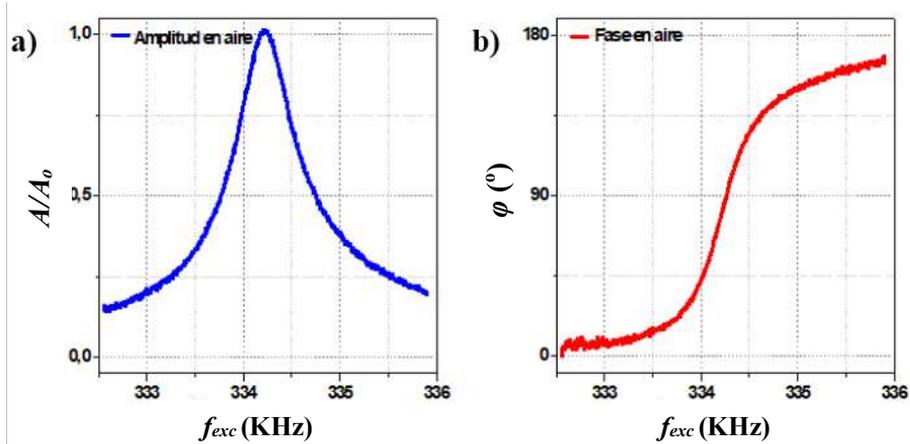


Figura 1.5: Curvas de excitación acústica de una sonda NCH-W (Nano World) en aire. (a) Amplitud normalizada y (b) fase como una función de la frecuencia de excitación.

El factor de calidad.

El factor de calidad es un parámetro adimensional que nos da información del efecto del medio sobre la sonda. Su expresión viene dada por²³:

$$Q = \frac{m^* w_o}{\gamma} \quad (1.3)$$

Donde γ es el coeficiente de amortiguación que mide el efecto de fricción del medio con la sonda. El valor del factor de calidad, además de ser una función del medio, depende de la geometría y el material de la sonda, ya que es proporcional a la frecuencia de resonancia. Para sondas comerciales, los valores del factor de calidad se sitúan en rangos de 2-10 en líquidos y de 100-800 en aire.

La sensibilidad óptica del fotodiodo.

Como se ha mencionado previamente, el fotodiodo nos da valores de la deflexión de la micropalanca en unidades de voltaje. La sensibilidad óptica es un factor que se multiplica a la señal de fotodiodo y nos da valores de la deflexión de la micropalanca en unidades de longitud. Su valor debe ser determinado al principio o al final de cada experimento ya que la sensibilidad óptica depende de la intensidad del láser, del medio de propagación del láser y del tipo de sonda. La obtención de la sensibilidad

óptica se realiza mediante curvas de fuerza en un material duro en las mismas condiciones y con la misma sonda con la que se hacen los experimentos. La sensibilidad se obtiene en el rango de contacto en el que la sonda no puede indentar el material, y donde el valor de la deflexión se considera igual al desplazamiento del motor piezoeléctrico z .

Este parámetro es esencial conocerlo ya que nos permite también dar valores de la amplitud de la micropalanca en unidades de longitud cuando se utiliza el modo dinámico del AFM. En nuestra configuración de o-SPL, la determinación de la amplitud en unidades de longitud nos permite controlar la distancia punta muestra y por consiguiente el tamaño de las nanoestructuras fabricadas con esta técnica. Este valor es extraído de la pendiente de la curva de fuerzas.

1.2.3 Modos de operación de un AFM.

El AFM puede ser utilizado para la realización de curvas de fuerzas (**espectroscopía de fuerzas**) o para adquirir imágenes de topografía de una superficie. Ambos mecanismos se pueden hacer en **modo contacto**, si se trabaja con la deflexión de la micropalanca, o **modo dinámico** si se excita la sonda y se trabaja con los observables dinámicos.

Espectroscopía de fuerzas.

La espectroscopía de fuerzas se encarga de la adquisición de la fuerza a lo largo de la dirección z ; para ello se desplaza la sonda en una posición fija sobre la muestra a lo largo de esa dirección.

El modo contacto es más popular, ya que permite una obtención directa de la fuerza. Al hacer una curva, la sonda realiza un ciclo completo y se aproxima y se aleja de la muestra (figura 1.6). La micropalanca se deflexa cuando siente la fuerza (F_{ts}). Esa fuerza es proporcional a la deflexión (z_0) mediante la ley de Hook:

$$F_{ts} = k z_0 \quad (1.4)$$

La figura 1.6 muestra un modelo de una curva de fuerzas característica en aire. La figura ha sido acompañada con esquemas para explicar los distintos

regímenes de fuerzas. La sonda lejos de la muestra no detecta fuerzas y la deflexión es cero (etapa 1). Cuando la sonda se aproxima, la primera fuerza que siente es atractiva (fuerza negativa), y la palanca se deflexa en dirección a la muestra (deflexión negativa) (etapa 2). Las mayores contribuciones de esa fuerza son Van der Waals y de fuerzas que se establecen al contacto²⁷. En ese régimen, la punta no ha entrado todavía en contacto con la muestra. Cuando la sonda se aproxima, la punta entra en contacto con la superficie y la deflexión empieza a aumentar hasta hacerse positiva (etapa 3). En esa región las fuerzas son repulsivas (fuerza positiva). La curva de color morado de la figura 1.6 representa la sonda alejándose de la muestra. La contribución de las fuerzas positivas es mayor que en caso de acercamiento debido a un incremento de las fuerzas de adhesión (etapa 4). La superficie de la punta y la muestra en condiciones ambientales están recubiertas por una pequeña capa de agua, y requiere más energía romper el menisco de agua entre la punta y la muestra que formarlo. Después de romper el menisco, la fuerza y por consiguiente la deflexión se hacen cero (etapa 5).

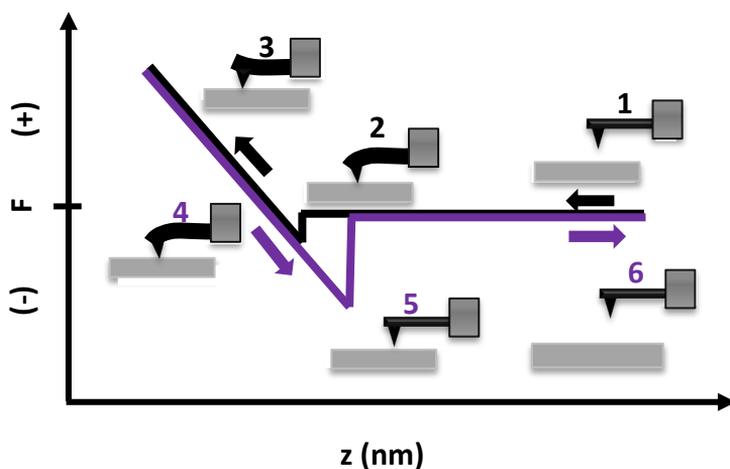


Figura 1.6: Esquema de una curva de fuerzas en aire con esquemas de la punta en función de la interacción. 1. La punta se aproxima a la muestra. La interacción es cero. 2. La punta alcanza el régimen atractivo y la sonda es atraída por la muestra. La fuerza es negativa. 3. La punta entra en contacto con la superficie y es repelida por la muestra. La fuerza es positiva. 4. La sonda se retrae y alcanza de nuevo la zona atractiva. La fuerza atractiva de retracción es mayor que en la aproximación debido a las fuerzas de adhesión. 5. La sonda se libera de la zona atractiva y la fuerza vuelve a ser cero.

Las curvas de fuerza en aire permiten estudiar propiedades mecánicas de los materiales, como la adhesión, la rigidez o la elasticidad. En líquidos, las curvas de fuerzas pueden ser utilizadas para el estudio de interacciones biomoleculares. La sonda y la muestra pueden ser funcionalizadas con dos tipos diferentes de biomoléculas para estudiar su interacción²⁸. Detalles sobre este tipo de medidas será explicado más adelante en el capítulo 5.

El desplazamiento de la sonda a lo largo de la dirección z también puede ser realizado en modo dinámico, dando como resultado una gráfica con los observables dinámicos en función de la extensión del motor piezoeléctrico z . En la figura 1.7 se representan la amplitud (a) y la fase (b). Estos datos son extraídos del software *Nanoscope Analysis* (Bruker).

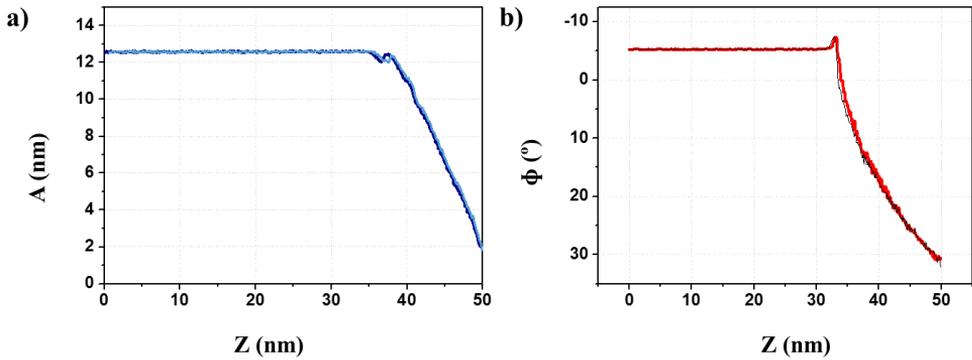


Figura 1.7: Curva de fuerza en modo dinámico. (a) Amplitud frente a z . (b) Fase frente a z . Las dos líneas representadas en cada gráfica corresponden con el movimiento de la ida y de la vuelta del movimiento de la punta.

El movimiento de la sonda en modo dinámico puede ser descrito como un oscilador armónico forzado de masa puntual^{29, 30}. Su ecuación de movimiento viene dada por:

$$m^* \ddot{z} = -kz - \gamma \dot{z} + F_0 \cos(\omega_{exc} t) + F_{ts} \quad (1.5)$$

donde F_0 y ω_{exc} corresponde a la amplitud y a la frecuencia angular que produce la excitación de la sonda. Desafortunadamente, la relación de los observables dinámicos con la fuerza no es tan directa como en el caso del modo contacto³¹.

La frecuencia de excitación es seleccionada para que coincida con la frecuencia de resonancia ($\omega_{exc} = \omega_0$). La fuerza de excitación hace que la sonda vibre con una amplitud fija cuando no hay interacción, conocida como amplitud libre (A_0).

Si los observables dinámicos son la amplitud y la fase (figura 1.7), una fase por encima de 90° indica una interacción punta-muestra dominado por fuerzas atractivas, y por debajo de 90° dominado por fuerzas repulsivas. La amplitud decrece independientemente del signo de la fuerza, aunque puede haber un pequeño salto cuando se pasa del régimen atractivo al repulsivo.

Imagen en modo contacto.

En una imagen en modo de contacto, la deflexión de la micropalanca modula la distancia punta-muestra durante la adquisición de una imagen (figura 1.8a). Debido al funcionamiento de operación del controlador PID, la deflexión de la micropalanca tiene que ser positiva y por consiguiente el AFM opera principalmente en el régimen de contacto. Después de contactar con la muestra, se puede decrecer el valor de referencia hasta alcanzar valores de deflexión negativos (régimen de no contacto), pero fácilmente el menisco de agua se puede romper ante cambios de altura de la muestra y la punta perder el contacto con la superficie.

Ya que este modo opera en el régimen de contacto, es muy invasivo. La sonda puede doblarse lateralmente ante cambios de altura de la muestra. Además, la punta o la muestra pueden dañarse. En algunos casos, esto puede ser una ventaja si lo que se desea es modificar la superficie en un área determinada de la muestra.

Imagen en modo dinámico.

En el modo dinámico³², se barre un área de una muestra controlando la distancia punta-muestra mediante un observable dinámico. Este modo es menos invasivo que el modo contacto, ya que el AFM puede trabajar en el régimen de no contacto o de contacto intermitente con la muestra. Las fuerzas laterales son despreciables.

Existe más de un modo dinámico, en función del observable que module la posición de la sonda en la dirección z . Aquí se explicará el AFM en Modulación en Amplitud (AM-AFM) (figura 1.8b). La distancia punta-muestra es controlada por la amplitud de trabajo (*setpoint amplitude* en inglés). Su valor debe ser menor que la amplitud libre. Valores cercanos a la amplitud libre harán que el AFM trabaje en modo no contacto; la sonda oscila sólo sintiendo la fuerza atractiva. Según se vaya decreciendo el valor de la amplitud de trabajo, la sonda alcanzará un régimen repulsivo. El canal de la fase es indicativo del régimen en el que se está midiendo, dominado por fuerzas atractivas o repulsivas si la fase es mayor o menor de 90° , respectivamente. Entre la zona atractiva y repulsiva, hay un régimen inestable de operación en AM-AFM, donde la punta salta del régimen atractivo al repulsivo.

En esta tesis, la topografía de las nanoestructuras se ha medido en AM-AFM. En la fabricación por o-SPL, también se ha encendido el circuito de realimentación para controlar la distancia media entre punta y muestra. Esa distancia depende de la relación entre la amplitud libre y la amplitud de trabajo.

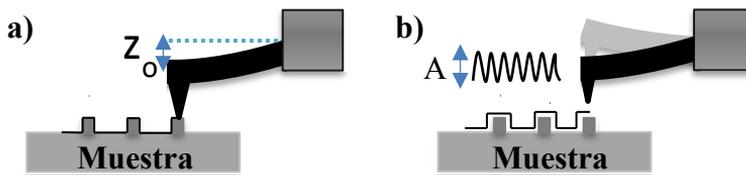


Figura 1.8: Esquema de los modos de operación de funcionamiento del AFM: modo contacto (a) y modo dinámico (b).

1.3 Técnicas de nanolitografía con el AFM.

Durante los últimos años han sido desarrolladas y/o mejoradas una gran variedad de técnicas litográficas por sonda local (SPL)²¹. Mediante el AFM se puede modificar localmente diferentes tipos de muestras, depositando un material, arrastrándolo o eliminando un material de la superficie o modificando químicamente la superficie con precisión nanométrica. La

principal desventaja de estas técnicas es el tiempo de realización de patrones; no son prácticas para la realización de nanoestructuras o dispositivos a gran escala. Pero son muy útiles si se combinan con otras técnicas litográficas más rápidas por varias razones. Son muy precisas en posicionamiento sobre la muestra y permiten hacer motivos por debajo de 10 nm^3 . Además, muchas de estas técnicas no precisan del uso de resinas o máscaras porque los patrones se litografían directamente sobre la superficie.

Existe un conjunto de métodos nanolitográficos para hacer estructuras a escala nanométrica mediante AFM (figura 1.9).

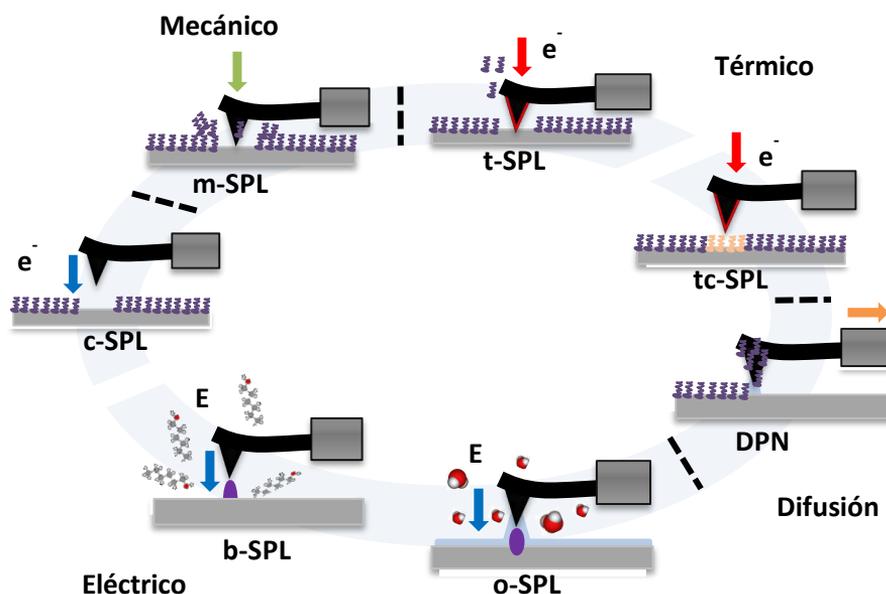


Figura 1.9: Esquema de las principales técnicas de SPL clasificadas por el tipo de proceso: mecánico, térmico, de difusión y eléctrico. Adaptado de la Ref. 21.

Teniendo en cuenta el mecanismo principal para modificar la superficie del material, las técnicas SPL pueden ser clasificadas como: **SPL mecánico**, **SPL térmico**, **SPL termo-químico**, **Nanolitografía “Dip-Pen”**, **SPL por voltaje de polarización inducido**, **SPL por corriente inducida** y **litografía por oxidación local**.

SPL mecánico (m-SPL).

El m-SPL se basa en un proceso mecánico donde la sonda presiona y deforma la muestra para quitar selectivamente material de su superficie. Su principal desventaja es la falta de reproducibilidad de los patrones, ya que la punta no suele tener una forma estable durante procesos prolongados. Debido a la fuerza aplicada, la punta se puede deformar, agrandarse o contaminarse del material de la muestra. Se han realizado experimentos en superficies sólidas, como por ejemplo desplazar las moléculas de una capa autoensamblada poliméricas “nanosahving”³⁴ o para crear una nueva capa autoensamblada directamente eliminando las moléculas de una superficie y rellenando los surcos con moléculas que se encuentren en una disolución “nanografting”³⁵. También, esta técnica ha sido usada para posteriormente crear patrones de proteínas.³⁶

SPL térmico (t-SPL).

Este método requiere una sonda con un circuito eléctrico a través del cual pasa una corriente que calienta la punta. Consiste en una micropalanca muy dopada con la punta poco dopada, actuando como una resistencia cuando se pasa una corriente por la micropalanca. El aumento de temperatura en la punta es utilizado para eliminar localmente material de la muestra, generalmente por evaporación. Esta técnica requiere del uso de materiales sensibles al calor, como resinas. Permite hacer motivos con un alto control en profundidad durante todo proceso litográfico. El t-SPL ha sido usado para fabricar dispositivos electrónicos³⁷ y estructuras por debajo de los 10 nm³³.

SPL termo-químico (tc-SPL).

Esta técnica es una variación de t-SPL donde se utiliza el incremento de temperatura de la punta para producir una reacción química que modifique la composición y/o estructura del material para producir patrones. Esta técnica permite la escritura directa de patrones en 3D en polímeros³⁸, siendo esto relevante para la creación de nanodispositivos electrónicos orgánicos³⁹.

Nanolitografía “Dip-Pen” (DPN).

El proceso litográfico de esta técnica se basa en el transporte directo de moléculas adsorbidas en la superficie de la punta, normalmente en estado líquido conocidas como tintas, a la superficie de la muestra. La técnica DPN es compatible con una variedad de tintas, que incluyen moléculas orgánicas, biológicas, polímeros, partículas coloidales e iones metálicos⁴⁰. La velocidad de escritura depende del coeficiente de difusión de la tinta⁴¹. Este puede ser incrementado con el aumento de temperatura mediante la utilización de sondas especiales como en las técnicas anteriores (t-SPL). Con la técnica se pueden crear patrones con un control lateral de deposición de 50 nm⁴².

SPL por voltaje de polarización inducido (b-SPL)

El b-SPL consiste en un proceso eléctrico-químico en el que se aplica un alto campo eléctrico entre una sonda y una muestra conductora. Ese campo eléctrico induce una corriente eléctrica que origina un proceso químico. La técnica puede ser utilizada para descomponer y depositar localmente moléculas de un gas o de una disolución sobre una superficie, o modificar y/o desorber las moléculas ya depositadas en la superficie para formar patrones^{43, 44}.

SPL por corriente inducida (c-SPL)

La técnica c-SPL consiste en un proceso eléctrico-químico en el que se aplica una corriente entre una sonda y una muestra conductora. Además del campo eléctrico, los electrones son emitidos desde la punta hasta la superficie de la muestra para crear nanoestructuras. Se han utilizado electrones de baja energía para nanolitografiar capas delgadas de polímeros depositadas sobre silicio^{45, 46, 47}.

1.4 Nanolitografía de oxidación local.

La técnica de o-SPL⁴⁸, también llamada *local anodic oxidation* (LAO)⁴⁹ o *local oxidation nanolithography* (LON)⁵⁰, es una de las técnicas más empleadas dentro de b-SPL^{49, 50, 51, 52, 53, 54}. Permite hacer patrones y / o dispositivos con un alto grado de reproducibilidad y es compatible con

distintas condiciones ambientales, pudiéndose ser aplicada a numerosos materiales.

El o-SPL es una técnica en la que intervienen una punta de AFM conductora y un material que tiene la capacidad de oxidarse. Cuando se aplica un pulso de voltaje entre la punta y la muestra en ciertas condiciones ambientales, se produce la oxidación local de la superficie.

Los procesos de oxidación sobre superficies metálicas ya eran conocidos desde la antigüedad, sin embargo, su uso para procesos litográficos a tan pequeña escala se remonta a finales del siglo XX, con el desarrollo de las técnicas de nanofabricación. En 1990, Dagata y coautores⁵⁵ usaron por primera vez un STM para llevar a cabo el proceso de oxidación sobre una superficie de silicio con la superficie pasivada con hidrógeno a escala nanométrica, demostrando la escritura directa con una resolución de 100 nm. Unos años más tardes, Majumdar y coautores⁵⁶ demostraron haciendo uso del AFM, la fabricación de patrones modificando químicamente una capa de polimetilmetacrilato (PMMA). Day y Allee⁵⁷, demostraron la fabricación directa de patrones sin la necesidad de usar películas delgadas de polímeros con una resolución por debajo de 100 nm, además de la eliminación con ácido fluorhídrico de los patrones creados, debido a la formación de óxido de silicio en el proceso de oxidación.

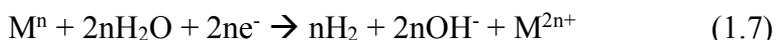
En esta sección se explicará el mecanismo de oxidación mediante o-SPL y los parámetros que determinan el tamaño de las estructuras de óxidos.

1.4.1 Mecanismo de la oxidación local.

Una reacción de oxidación va asociada a una reacción de reducción, y para ello es necesario un agente oxidante y un agente reductor. En o-SPL, el agente oxidante proviene generalmente de la capa de agua que cubre la punta y la muestra. A distancias entre punta y muestra de unos pocos nanómetros, se forma un menisco de agua que sirve como celda electroquímica en la reacción redox. Un voltaje entre la punta y la muestra origina un campo eléctrico lo suficientemente alto (del orden de 10^9 - 10^{10} V / m) para disociar las moléculas de agua y crear especies OH^- que lleven a cabo la oxidación de la superficie. Los iones OH^- creados son arrastrados por acción del campo eléctrico a la intercara del material donde ocurre la

reacción de oxidación. La muestra se debe establecer como electrodo positivo para que tenga lugar la reacción de oxidación sobre su superficie (véase figura 1.10). De no ser así, la oxidación tendría lugar sobre la superficie de la punta.

Las reacciones de oxidación-reducción en el proceso de oxidación para un material genérico M son descritas por las siguientes ecuaciones:



En una muestra de silicio, la ecuación química que define la reacción redox es la siguiente:



Donde los aniones OH^- oxidan localmente el silicio, mientras que los cationes H^+ se reducen, es decir, toman los electrones de la superficie de la punta para formar hidrógeno en fase gas (figura 1.10).

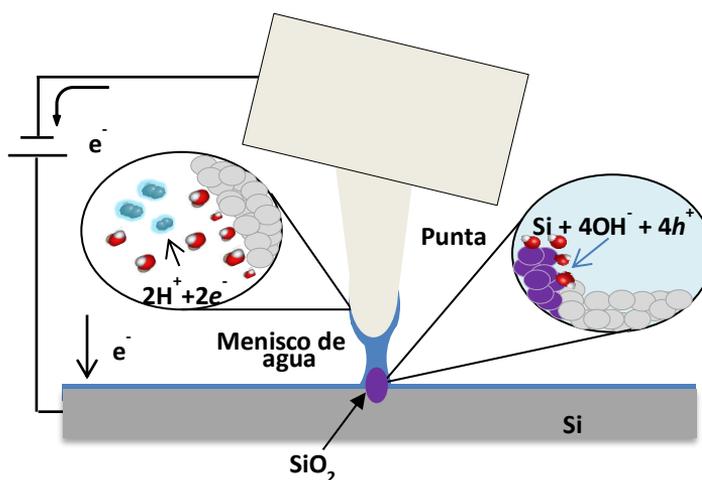


Figura 1.10: Esquema del mecanismo de oxidación-reducción sobre una muestra de silicio mediante o-SPL.

Durante la reacción redox, se induce una corriente entre la punta y la muestra del orden de unos pocos picoamperios⁵⁸. El material oxidado incrementa su tamaño porque debe incorporar el oxígeno a su estructura. En superficies planas, el óxido sobresale con una determinada altura y anchura sobre el material original. La composición química del sustrato determina la cinética del proceso de oxidación y el tamaño final del óxido. En o-SPL, la anchura y altura del óxido puede ser controlada mediante el voltaje aplicado y el tiempo de oxidación, por la punta del AFM y el tamaño del menisco de agua que depende de la distancia punta-muestra y del radio de la punta. Esos parámetros son analizados en la siguiente sección.

1.4.2 Parámetros para el control de o-SPL.

Los parámetros relevantes que condicionan el tamaño final del óxido son el **material a oxidar, la punta y su distancia de separación con respecto a la muestra, el medio y el voltaje aplicado.**

Material a oxidar.

La composición química de un material determina la capacidad y facilidad para oxidarse. La **estructura cristalina** juega un papel relevante en el proceso de oxidación⁵⁹, ya que ciertas orientaciones cristalinas pueden oxidarse y crecer más rápido. Además, el material y la orientación de la superficie a oxidar también establecen su **carácter hidrofílico/hidrofóbico** que influye en la formación del menisco de agua⁶⁰. En o-SPL se necesitan superficies con una capa de agua de unas décimas de nanómetros para la formación de un menisco estable entre punta y muestra.

El sustrato es el medio por el que va a fluir la corriente que produzca la oxidación. En los trabajos con metales y semiconductores, el sustrato y el material a oxidar suelen ser el mismo. La **conductividad eléctrica** del material influye en el flujo de corriente. En el caso de semiconductores, la conductividad puede ser mejorada mediante su dopado^{61, 62}. El sustrato y el material a oxidar pueden también diferir, como por ejemplo en capas poliméricas o láminas bidimensionales depositadas sobre sustratos conductores⁶³.

La punta y la distancia de separación con respecto a la muestra.

La punta es la herramienta con la que se realiza la escritura de los óxidos. Como en el caso de la muestra, el material debe ser seleccionado para que posea una buena **conductividad eléctrica e hidrofiliidad** para formar el menisco de agua. Por lo general, la sonda en o-SPL está hecha de silicio dopado. También puede usarse sondas con la punta recubierta de metales como Au o Cr-Pt⁶⁴. Ciertos procesos de deposición de esos metales pueden originar un incremento del tamaño del radio de la punta lo que implica una pérdida de resolución en la imagen.

Dimensiones de la punta: cuanto mayor sea el **radio de la punta**, mayor es la anchura de los motivos fabricados.

También, la **distancia de la punta con respecto a la muestra**: cuanto mayor sea la separación punta-muestra y sea posible mantener el menisco de agua, menor será la anchura de los motivos fabricados. De hecho, la variable separación punta-muestra sólo está disponible en la modalidad de o-SPL por no contacto, como se explicará más adelante.

El medio.

Los factores relevantes con respecto al medio son la humedad relativa y la temperatura. La reacción química que se produce depende de las condiciones ambientales existentes a la hora de llevar a cabo el proceso de oxidación.

La humedad relativa: cuando mayor sea el valor de la cantidad de agua en el ambiente, mayor es el tamaño del menisco de agua formado, mayor será el contenido de los reactivos (especie OH⁻) en el medio cuando un voltaje sea aplicado y esto origina que el tamaño de la anchura de los motivos fabricados también sea mayor^{65, 66}. Sugimura y Nakagiri⁶⁷ estudiaron el crecimiento de los óxidos con respecto a la humedad relativa.

La temperatura: La anchura de los óxidos fabricados puede aumentar con la disminución de la temperatura en la muestra⁶⁸. En los experimentos realizados en esta tesis se han llevado a cabo a temperatura ambiente, normalmente la temperatura de la cámara se encuentra entre los 20 y 25°.

No encontrándose ninguna diferencia en cuanto a geometría de los óxidos fabricados en este rango de temperatura.

Voltaje aplicado (o corriente eléctrica inducida).

Voltaje aplicado: cuanto mayor sea el voltaje aplicado, mayor es el tamaño en altura y en anchura de los óxidos fabricados. La dependencia del tamaño con respecto al voltaje aplicado tiene tendencia lineal^{69, 70, 71}. Este valor depende también de la capacidad del material a conducir la corriente eléctrica. Menor será el valor del voltaje aplicado si el material es mejor conductor.

Tiempo de aplicación del voltaje: Con un determinado valor de voltaje fijado, si se aumenta el tiempo de oxidación, mayor será el tamaño de los óxidos. La dependencia del tamaño con respecto al tiempo de aplicación del voltaje es más pequeña que con respecto al valor del voltaje aplicado^{60, 71}.

Todos los parámetros están directamente conectados, se puede obtener la misma altura, anchura o relación de altura/anchura con diferentes configuraciones de los distintos parámetros.

1.4.3 Cinética del proceso de oxidación.

Cabrera y Mott⁷² crearon un modelo de la cinética de la reacción de oxidación en metales y semiconductores. Según este modelo, los aniones OH⁻, son capaces de incorporarse en la superficie del metal y formar óxidos por la acción del campo eléctrico. Este modelo relaciona la altura de los óxidos formados con el tiempo de oxidación:

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_1} \ln \left(\frac{h_L^2}{h_1 ut} \right) \tag{1.10}$$

Donde:

- h es el espesor del óxido.
- t es el tiempo de oxidación
- h_1 (V) $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$ cm
- $u = u_0 e^{-W/kT} \sim 10^4$ cm/s

- h_L es la altura a la que los óxidos paran de crecer.
- W es la energía que necesitan los aniones para colocarse en los espacios intersticiales del material.

Posteriormente, se demostró que la altura de los óxidos no se ajustaba a una ley logarítmica^{61, 62, 73}. La siguiente expresión empírica se basó en los datos de o-SPL de diferentes grupos para establecer un modelo que depende del dopado del silicio y de las condiciones experimentales⁶¹:

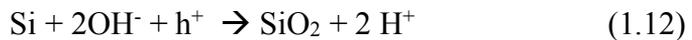
$$h(t, V) \propto b \left(\frac{t}{t_0} \right)^\gamma \quad (1.11)$$

Donde:

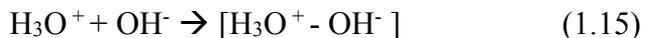
- $b = b_0 (V - V_{th})$; es una constante la cual depende del dopado del silicio ($b_0 = 0.78 \text{ nm/V}$ para silicio tipo p) y del voltaje aplicado.
- γ es un factor entre 0.12 a 0.4

Debido a que el proceso de o-SPL tiene una dependencia no lineal con el tiempo, Dagata y coautores⁷⁴ propusieron un modelo basado en la composición de dos procesos para explicar las reacciones que intervienen en el proceso de oxidación. Los óxidos crecen muy rápidos al inicio de la reacción (ecuación 1.12) y el valor de γ se corresponde a 0.4. Después, el crecimiento es más lento debido a las reacciones indirectas que aparecen en el proceso (ecuaciones 1.13-1.16) y al incremento de cargas atrapadas en la superficie del silicio, por ello se fija el valor de γ como 0.2.

Reacción directa ($A \rightarrow C$)



Reacciones indirecta ($A \rightarrow B \rightarrow C$)



1.4.4 o-SPL en modo de contacto y en modo de amplitud.

El proceso de o-SPL puede llevarse a cabo en diferentes modos de operación, lo que conlleva diferencias en el crecimiento de los óxidos⁷⁵. En esta tesis, el modo de operación usado es AM-AFM.

En modo de contacto, el menisco de agua es formado directamente cuando la punta toca la superficie.

En modo amplitud, es controlada la distancia entre la punta y la muestra. La punta es excitada y está oscilando mientras se lleva a cabo el proceso de o-SPL. La caracterización del menisco de agua formado en AM-AFM durante el proceso de o-SPL ha sido estudiado debido a su importancia en el crecimiento de los óxidos⁷⁶. Para formar el menisco de agua es necesario crear un campo eléctrico umbral sobre 1,2 V/nm, el cual se obtiene aplicando un voltaje entre la punta y la muestra. Se calcula mediante la ecuación^{77, 78}.

$$Ec = \frac{V_{th}}{D} \quad (1.17)$$

Dónde:

- V_{th} es el valor umbral de voltaje que se necesita para crear el menisco de agua. Para el cálculo de este valor se ha de tener en cuenta la humedad relativa, la separación entre la punta y la muestra, la interacción de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie debido al campo eléctrico formado, la condensación del agua, y la energía de la superficie⁷⁹.
- D es el valor de la distancia cuando la punta se desengancha del menisco de agua y recupera su amplitud. El tamaño del menisco de agua es de 30 nm⁷⁶.

Las principales ventajas de usar AM-AFM frente al modo de contacto para realizar o-SPL son:

- La capacidad de controlar la anchura del menisco de agua. Esto se consigue modificando la distancia punta muestra, además de obtenerse óxidos con mayor resolución lateral.

- Obtención de óxidos con una mayor altura. Manteniendo los mismos parámetros en modo de contacto y en AM-AFM, Tello y García demostraron que en AM-AFM el tamaño de los óxidos en altura son menos pequeños que en modo contacto⁷⁵. Esto es debido a la presión mecánica ejercida en modo contacto por la punta en la superficie donde se están formando los óxidos.
- El tiempo de vida media de la punta es mayor. En modo contacto, debido a las fuerzas laterales, la punta se puede degradar más rápidamente, y, por lo tanto, se pierde resolución y reproducibilidad.
- Es menos invasivo. A la hora de inspeccionar, en modo de contacto, puedes eliminar parte de los óxidos fabricados. En AM-AFM, esto no ocurre, pudiéndose emplear los mismos parámetros de operación del AFM para fabricar e inspeccionar.

1.5 Resumen.

Se han estudiado todos los componentes y parámetros del AFM que intervienen para su uso como herramienta para la nanolitografía. Se han descrito las técnicas de fabricación que han surgido hasta el momento, haciendo un completo repaso de los fundamentos de o-SPL.

La técnica de o-SPL tiene la ventaja adicional de poder ser implementado en cualquier microscopio de fuerzas. Por ello solo es necesario introducir modificaciones en la cámara de control de la humedad, en la generación de los pulsos de voltaje y en el programa de nanolitografía.

Capítulo

2

Nanolitografía por Oxidación Local: Fabricación de Patrones

2.1 Introducción.

La habilidad para fabricar estructuras a la nanoescala es de crucial importancia para el avance de la nanotecnología. Los aspectos que se deben considerar a la hora de desarrollar nuevos procesos litográficos o mejorar los ya existentes son: la precisión, la resolución, la reproducibilidad y la velocidad.

Los objetivos de este capítulo son: la exploración de la técnica de oxidación local introduciendo modificaciones en las condiciones ambientales para mejorar las características de los patrones de óxidos fabricados y realizar su transferencia al sustrato empleado y la exploración de la oxidación local en nuevos materiales con novedosas propiedades ópticas y/o electrónicas con respecto a otros materiales para su integración en circuitos electrónicos.

Para crear estructuras con mejores características, se propone el empleo de ozono (O_3) como agente oxidante además de vapor de agua. El O_3 es una molécula compuesta por tres átomos de oxígeno y se caracteriza por tener un fuerte poder oxidante. Tiene un potencial de reducción de 2,07 V, siendo mayor frente al potencial de reducción del O_2 (1,23 V). Además, se

realizará la transferencia de los patrones fabricados con O₃ mediante grabado por iones reactivos (RIE).

Se utiliza también la técnica de oxidación local para crear nanoestructuras en materiales emergentes. Para ello, se ha utilizado una monocapa de disulfuro de molibdeno (MoS₂) depositada en un sustrato de Si recubierto con SiO₂ y en una estructura metal-orgánica (MOF) de La-RPF depositado sobre un sustrato de Si.

Las anchuras de los patrones mostrados en este capítulo son medidas a media altura (*Full Width at Half Maximum* en inglés) (FWHM), menos en los casos donde sea indicado.

2.2 Materiales utilizados para la fabricación de patrones mediante o-SPL.

A continuación, se detallan las propiedades de los materiales usados en este capítulo para la fabricación de patrones de óxidos, así como la preparación de los mismos.

Silicio sobre una capa de aislante (SOI).

En este capítulo se ha usado el SOI comprado en MEMC/SunEdison (EE.UU.) para los experimentos de o-SPL y el SOI comprado en IBIS Technology (Danvers, MA) se utiliza para la fabricación de nanohilos de silicio (SiNW) suspendidos descrito en el capítulo 3. En la tabla 2.1 se recogen las características técnicas de cada SOI.

Especificaciones técnicas	MEMC/SunEdison	IBIS Technology
Tipo/Resistividad	p / 9 – 15 Ω·cm	p / 10-20 Ω·cm
Orientación cristalina	<100> +/- 0.5°	<100>
Espesor	725 +/- 25 μm	-----
Tipo/Resistividad (SOI)	p / 9 – 15 Ω·cm	p / 10-20 Ω·cm
Orientación cristalina (SOI)	<100> +/- 0.5°	<100>
Espesor (SOI)	12 +/- 1 nm	55 +/- 2 nm
Espesor dieléctrico SiO ₂	25 +/- 1.5 nm	150 +/- 2 nm

Tabla 2.1: Especificaciones técnicas de los distintos SOI empleados.

Las muestras son cortadas de la oblea haciendo uso de una punta de diamante. El proceso de limpieza de los sustratos es descrito en el siguiente apartado. Para realizar los experimentos de oxidación, la capa superior de Si es contactada eléctricamente con el soporte metálico con pintura conductora de plata adquirida en RS components.

Disulfuro de molibdeno.

Las capas de MoS₂ se crecieron por deposición química en fase vapor (CVD) sobre sustratos de zafiro⁸⁰, basado en la reacción en fase gaseosa del trióxido de molibdeno (MoO₃) y azufre (S) a 700°C. Las monocapas crecidas de MoS₂ en la superficie tienen forma triangular. Su orientación sigue la estructura cristalina del zafiro. Las monocapas fueron transferidas a la superficie de un sustrato de Si cubierto con 270 nm de SiO₂. El método utilizado fue la transferencia en disolución mediante hidróxido de potasio (KOH), donde se utilizó el polímero 950PMMA-A2 para transferirlo. Este método consiste en sumergir la muestra con las monocapas de MoS₂ recubiertas con el polímero en KOH. La capa de polímero se separa del sustrato de zafiro con las monocapas de MoS₂ adheridas. Entonces, se transfiere a la superficie del sustrato. Después de su transferencia, el PMMA se eliminó sumergiendo la muestra en acetona, quedando las monocapas adheridas al nuevo sustrato. Los residuos restantes fueron eliminados durante un proceso de recocido en atmósfera de argón (Ar) a 350° C durante 5 h. Los contactos metálicos se definieron por EBL seguido de la deposición de 90 nm de Au. Finalmente, se realizó un recocido en atmósfera de Ar a 200°C para reducir la resistencia del contacto óhmico. Las muestras fueron fabricadas por Kolyo Marinov del grupo de Andras Kis de la *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, Suiza.

Estructura metal-orgánica.

Las estructuras metal-orgánica (MOFs) son materiales cristalinos generados por la asociación de iones metálicos. Son enlazados a través de moléculas orgánicas y forman estructuras tridimensionales^{81, 82}. Para la preparación de estructuras poliméricas con lantano (La-RPF-8) se usaron 0,260 g de Na₂AQDS y 0,130 g de La (NO₂)₃ · 6H₂O (Sigma-Aldrich) y se disolvieron en 5,4 ml de agua, y luego se agregaron 16,4 ml de n-BuOH (Sigma-Aldrich). La composición molar de esta mezcla es La³⁺: 2 AQDS:

1000 H₂O: 600 n-BuOH. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos, y se colocó en un recipiente de teflón dentro de un horno de acero inoxidable donde se calentó a 180 °C durante 18 h. Después, el equipo se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El producto obtenido, se filtró y se enjuagó con agua desionizada y acetona. El La-RPF-8 formado se secó al aire. La conductividad de un cristal con las dimensiones 0.420 x 0.055 x 0.055 mm es de 3×10^{-3} S/cm y la movilidad estimada es de 9 cm²/V·s. Las muestras fueron fabricadas por Felipe Gándara del grupo de María Ángeles Monge Bravo del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

2.3 Protocolo de limpieza para las muestras de silicio.

Previamente antes de realizar directamente el proceso de oxidación en silicio, es necesario eliminar posibles contaminantes de la superficie del material. Estos restos pueden interferir de forma negativa en el proceso de oxidación originando defectos en la estructura creada. También puede contaminar o deformar la punta al tomar imágenes y originar que no se produzca el proceso de oxidación correctamente. El protocolo empleado es denominado *Radio Corporation of America (RCA)*.

Después de cortar los trozos de aproximadamente 1 cm² de la oblea, se enjuagan con agua desionizada y se realizan 3 ciclos de limpieza en una disolución de NH₄OH:H₂O₂:H₂O (1:1:5) (Sigma-Aldrich) durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos. Después se introducen en agua desionizada durante 5 minutos para limpiar los residuos de la disolución anterior. Por último, se secan con un flujo de nitrógeno.

Este proceso implica la formación de una capa de SiO₂ (aproximadamente 10 Angstrom de espesor) en la superficie del silicio⁸³. Se observa que la superficie es más hidrofílica después del tratamiento RCA, por lo que este protocolo de limpieza favorece la formación de una capa de agua sobre la superficie y por consiguiente la fácil formación del menisco de agua en el proceso de o-SPL. Esto es debido a la generación de grupos hidroxilos en la superficie.

2.4. Componentes principales para o-SPL.

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, el AFM usado para llevar a cabo los experimentos es el DIMENSION V y su controlador es el NANOSCOPE V (Bruker).

La Figura 2.1 muestra un esquema con los componentes principales para desarrollar los experimentos de o-SPL.

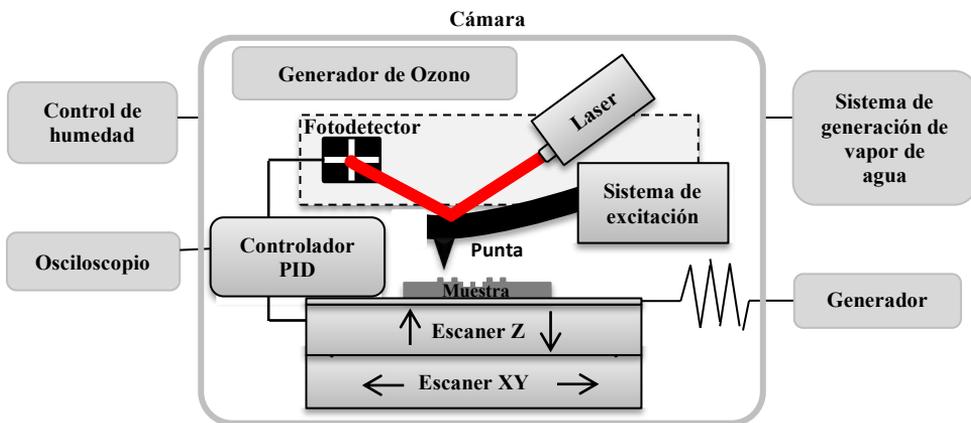


Figura 2.1: Esquema con los componentes principales para la fabricación de nanoestructuras mediante o-SPL.

Los componentes son los siguientes: el **soporte para la muestra** metálico, donde se conecta el **generador de pulso**. Se utiliza una **resistencia** de $1\text{ M}\Omega$ para limitar la corriente en el circuito eléctrico. Una **cámara** confina las condiciones ambientales y permite mantenerlas constante durante el experimento. El **sistema de generación de vapor de agua**, el cual consiste en burbujear nitrógeno gaseoso dentro de un contenedor lleno de agua desionizada, manteniendo constante la humedad relativa dentro de la cámara. Para controlar la humedad relativa dentro de la campana se utiliza un **higrómetro**. El **generador de pulso** se usa para aplicar un voltaje entre la punta y la muestra durante un tiempo determinado conectado a un **amplificador de voltaje**. Un **módulo electrónico** para extraer la señal de la amplitud de la micropalanca durante el proceso de o-SPL, conectado al osciloscopio y al generador de pulso. Un **generador de O_3** , que consiste en

una lámpara ultravioleta. El **programa de litografía** diseñado en C++ para establecer los parámetros de o-SPL y las coordenadas donde se requiere aplicar el pulso de voltaje. Este programa contiene un sistema para corregir la desviación no lineal de los piezoeléctricos durante el proceso de oxidación.

2.5 Proceso de o-SPL en silicio.

El proceso de oxidación consiste en:

- En primer lugar, se realiza el acondicionamiento de la cámara con el propósito de mantener una proporción constante de las especies en el medio. Para realizar los experimentos con **vapor de agua**, se controla el flujo de nitrógeno que burbujea en agua para arrastrar el vapor de agua hacia la cámara y así conseguir el nivel de RH necesario para llevar a cabo los experimentos. Es conveniente esperar 30 minutos para garantizar un valor estable de RH. Para realizar los experimentos con **O₃**, introducimos aire comprimido seco para disminuir la RH dentro de la campana. Y se enciende la lámpara ultravioleta durante 30 minutos para generar O₃. Para los experimentos combinando vapor de agua y O₃, primero se procederá a encender el generador de O₃ y seguido a estabilizar la RH como indicamos anteriormente.
- Como se ha explicado en el capítulo 1, los experimentos se realizan en AM-AFM. A través de la sensibilidad óptica de la micropalanca tomando curvas de fuerza se fija los valores deseados de la amplitud libre. Después de esto, se aproxima la punta a la superficie de la muestra con una amplitud libre de entre 3-7 nm.
- Por último, mediante el programa para la litografía se establecen los parámetros deseados (posición, voltaje y tiempo de oxidación). El sistema de retroalimentación se apaga previamente antes de aplicar el pulso de voltaje. Después, el sistema de retroalimentación se vuelve a encender y la punta vuelve a recuperar los parámetros iniciales. El programa desplaza la punta a las posiciones marcadas para realizar los patrones de óxidos.

2.6 Resultados.

2.6.1 Proceso de o-SPL con vapor de agua.

A continuación, se detallan los cambios producidos en la amplitud de oscilación de la micropalanca mientras se realiza o-SPL. El mecanismo de oxidación ha sido descrito previamente en el capítulo 1.

La figura 2.2a muestra la señal adquirida de la oscilación de la micropalanca cuando se aplica 21 V durante 1 ms a 42% de RH para realizar la oxidación. La región I y V corresponde a la señal de oscilación de la micropalanca cuando el sistema está adquiriendo una imagen. La región II y la región IV corresponde a una reducción de la distancia entre la punta y la muestra previamente introducida en el programa de litografía (se reduce la amplitud a 3 nm). La región III corresponde a la aplicación del pulso de voltaje. Cuando el voltaje es aplicado (marcado por la línea roja), la amplitud decrece debido a las fuerzas electroestáticas y a la formación del menisco de agua por el campo eléctrico creado entre la punta y la muestra. Durante la aplicación del pulso de voltaje se desactiva el sistema de retroalimentación.

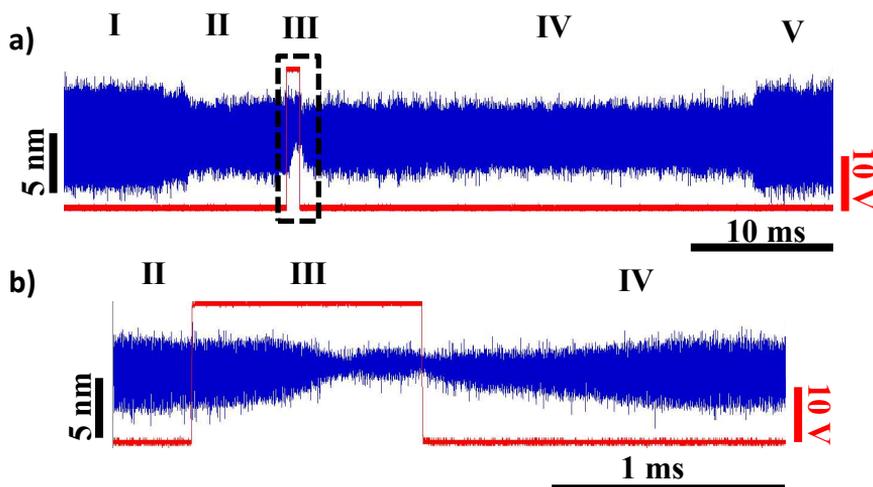


Figura 2.2: Señal adquirida con el osciloscopio durante el proceso de o-SPL de la amplitud de oscilación de la micropalanca. (a) Cuando es aplicado un pulso de 21 V y 1 ms a 42% de RH. (b) Zoom de la imagen del cuadro con líneas marcado en (a).

En la figura 2.2b, se observa en la región III como la amplitud se reduce progresivamente durante el tiempo de oxidación cuando aplicamos un pulso de 21 V durante 1 ms, formándose el menisco de agua y dando comienzo a la reacción de oxidación. A partir de 0,4 ms, se observa una reducción de la amplitud. Por debajo de 0,4 ms no se obtienen patrones de óxidos sobre la superficie para este valor de voltaje usado.

Este proceso se puede realizar de forma secuencial para obtener multitud de motivos, ordenando al microscopio que una vez que se lleve a cabo el proceso de oxidación en un punto de la muestra, este desplace la punta a una nueva posición, que se encienda momentáneamente el sistema de retroalimentación para que la punta recupere su amplitud inicial y se realice nuevamente otra oxidación.

En la figura 2.3a, se muestra una imagen de un código QR. El programa diseñado lee los píxeles de la figura y almacena la información contenida con respecto al color: “0” si el píxel es blanco y “1” si el píxel es negro. Luego el programa lee la matriz booleana originada y aplica el pulso de voltaje donde el valor corresponde a “1”. La distancia entre cada punto de oxidación fijada es de 30 nm.

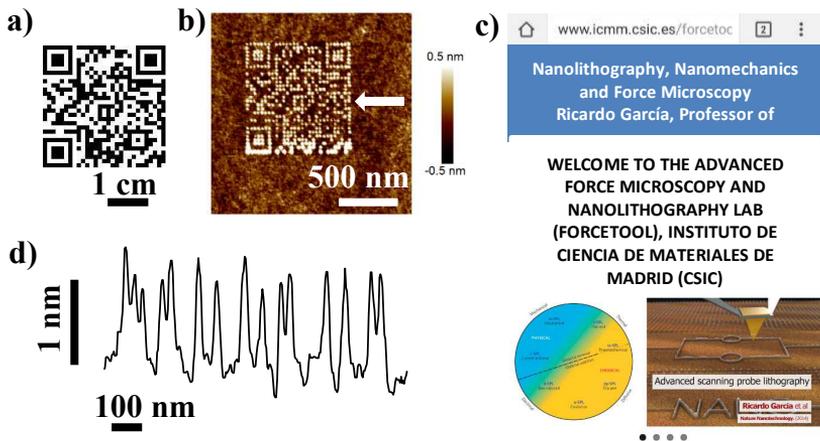


Figura 2.3: (a) Imagen del código QR (b) Imagen de AFM de la fabricación mediante o-SPL. Se aplicó 19.5V durante 0.5 ms a una RH de 46,6% y a una amplitud libre aproximadamente de 5nm. (c) Página web al escanear el código utilizando la app “QR Droid” (<http://www.icmm.csic.es/forcetool>). (d) Sección transversal de la línea señalada con la flecha en (b).

Los tamaños de los óxidos originados son aproximadamente de entre 16 - 19 nm de anchura y de 1 - 1,2 nm de altura con los parámetros seleccionados (figura 2.3b). Cuando un punto de óxido es fabricado sin ningún punto contiguo la sonda sigue la superficie de la estructura formada, siendo más ancho en la base (entre 20 y 30 nm) y más estrecho en la parte superior (entre 4 y 6 nm). Cuando dos puntos son fabricado consecutivamente a una distancia de 30 nm, se observa en el perfil que aproximadamente a mitad de altura las estructuras formadas se unen (figura 2.3d), esto es debido a que el radio de la punta es de aproximadamente 10 nm y no es capaz de seguir el perfil hasta la base entre los dos puntos contiguos.

Los motivos fabricados mediante o-SPL pueden ser eliminados exponiendo la muestra a vapores de HF⁸⁴. Se utilizó una disolución de HF al 10% y la muestra se expuso durante 10 segundos. Así se puede medir la profundidad del óxido formado bajo la superficie (Figura 2.4). El valor obtenido es de un 33% con respecto al óxido formado desde la base. Este valor es muy similar con los valores reportados en otros trabajos previos^{85, 86}.

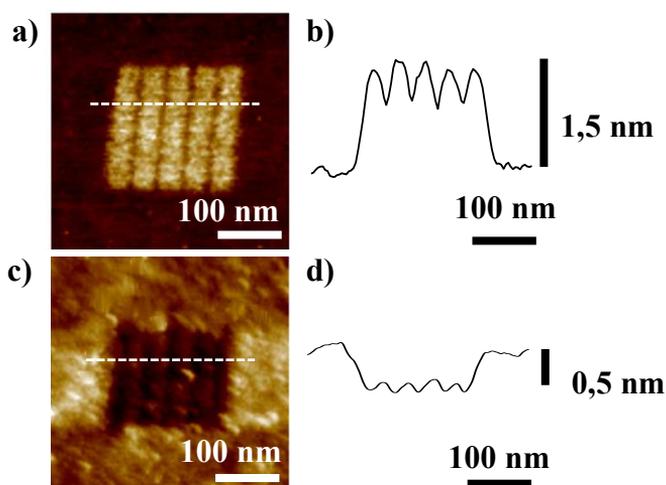


Figura 2.4: (a) Imagen de AFM de líneas de SiO₂ con una periodicidad de 40 nm. Se fabricaron aplicando 27 V, 0.7 ms y 40% de RH. (b) Imagen de la sección transversal de la línea señalada en (a). (c) Imagen de topografía después de eliminar las líneas de óxido exponiendo la muestra a vapores de HF durante 10 segundos. (d) Imagen de la sección transversal de la línea señalada en (c).

Los óxidos obtenidos por o-SPL tienen forma trapezoidal^{87, 88} y el ángulo de sus paredes laterales medido con respecto a la horizontal es aproximado entre 1 y 6°. La relación de aspecto (altura/anchura) es 0.4. Estos valores son obtenidos de los patrones de óxidos de la figura 2.3.

2.6.2 Proceso de o-SPL con vapor de agua y ozono.

Para incrementar la velocidad de formación y el tamaño de los patrones de óxidos fabricados mediante o-SPL se propone usar O₃ en el medio debido a que es más reactivo. Marchi y coautores⁶⁹ demostraron que una atmósfera enriquecida con O₃ conduce a una mejora de la cinética de crecimiento mediante o-SPL. La figura 2.5 muestra el esquema general de o-SPL con especies de O₃ en el medio.

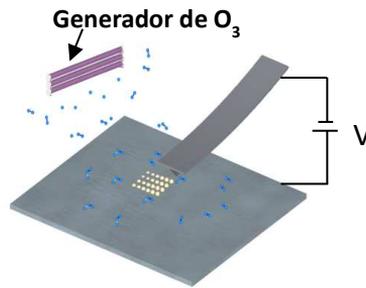
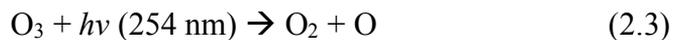
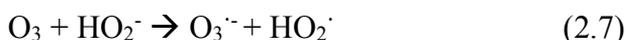


Figura 2.5: (a) Esquema de la fabricación de nanoestructuras mediante o-SPL con O₃.

En este apartado se estudia el efecto producido al introducir O₃ con diferentes condiciones de RH durante o-SPL en el tamaño de los óxidos creados. El O₃ se generó al iluminar la cámara con luz ultravioleta antes y durante la fabricación. Las ecuaciones 2.1 y 2.2 corresponden a la formación de O₃ y las ecuaciones 2.3 y 2.4 a su descomposición.



Hernández y coautores⁸⁹ describen el proceso de fotólisis del O_3 en presencia de agua produciendo peróxido de hidrógeno, que inicia la descomposición del O_3 en radicales hidroxilos (potencial de reducción de 2,80 V) mediante el siguiente mecanismo:



Teniendo en cuenta las reacciones producidas introduciendo O_3 en la cámara, partimos directamente con las especies que van a producir la oxidación del silicio.

Para comenzar con los experimentos con O_3 , primero estudiamos los cambios producidos en la amplitud de oscilación de la micropalanca mientras se realiza o-SPL con O_3 . Para adquirir la amplitud de oscilación de la micropalanca durante el proceso de oxidación, la RH se mantiene se mantuvo por debajo del 10%.

La figura 2.6, muestra la señal de oscilación de la micropalanca durante la aplicación de un pulso de 21V durante 1 ms con O_3 en el medio. La región I y V corresponde a la señal de oscilación de la micropalanca cuando el sistema está adquiriendo imágenes. La región II y la región IV corresponde a una reducción de la distancia entre la punta y la muestra previamente introducida en el programa de litografía (se reduce la amplitud a 3 nm). La región III corresponde a la aplicación del pulso de voltaje. Cuando el voltaje es aplicado, la amplitud decrece debido a las fuerzas electroestáticas. Durante la aplicación del pulso de voltaje se desactiva el sistema de retroalimentación. En la figura 2.6b, se observa en la región III como progresivamente la amplitud se reduce cuando aplicamos un pulso de 21 V durante 1 ms. A partir de 0,15 ms se observa una reducción de la amplitud. Por debajo de 0,15 ms no se obtienen patrones de óxidos sobre la superficie para este valor de voltaje usado.

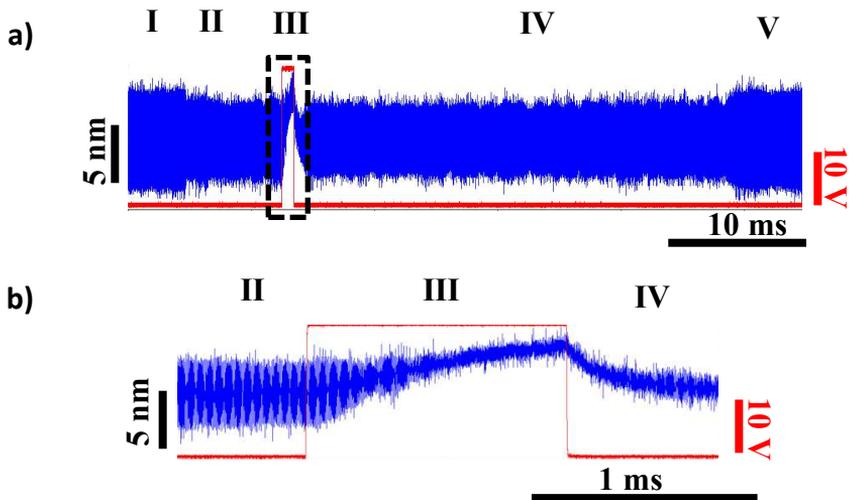


Figura 2.6: Señal adquirida con el osciloscopio durante el proceso de o-SPL con O_3 de la amplitud de oscilación de la micropalanca. (a) Cuando es aplicado un pulso de 21 V y 1 ms a 5% de humedad relativa y con el generador de O_3 encendido. (b) Zoom de la imagen del cuadro con líneas marcado en (a).

La figura 2.7 muestra una comparación de la reducción de la amplitud de oscilación de la micropalanca con respecto al tiempo de oxidación durante el proceso de oxidación con O_3 y vapor de H_2O . Para ambos casos se aplicaron 21 V durante 1 ms.

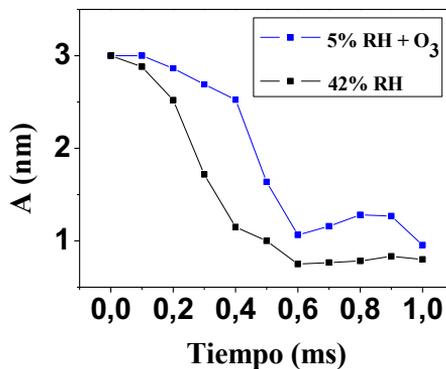


Figura 2.7: Amplitud de la oscilación de la micropalanca en función del tiempo de oxidación para los experimentos realizados con O_3 y H_2O .

Para la curva del experimento con O_3 se observan dos regiones, en la primera la amplitud se reduce con una velocidad de 2 nm/ms hasta los 0,2 ms y en la segunda región a partir de los 0,2 ms la amplitud se reduce a una velocidad de 7,5 nm/ms hasta los 0,4 ms. Mientras que para el experimento con 42% de RH observamos que, desde el inicio de la aplicación del voltaje hasta los 0,4 ms, la amplitud se reduce a una velocidad de 1,25 nm/ms y a partir de los 0,4 ms la amplitud se reduce a una velocidad de 7,5 nm/ms hasta los 0,6 ms. Por otro lado, los valores mínimos empleados de tiempo de oxidación para formar óxido sobre la superficie del silicio aplicando 21 V son: 0,15 ms para O_3 y 0,4 ms para vapor de agua. Estos valores de tiempo de oxidación son próximos con el inicio de la segunda región donde la amplitud es 2.5 nm para ambos casos. En el caso del O_3 la amplitud se reduce antes debido a que no se forma ningún cuello de agua.

La Figura 2.7a muestra una matriz de puntos fabricados con o-SPL en un entorno enriquecido con O_3 . El proceso de o-SPL realizado bajo atmósfera de O_3 genera patrones con anchuras un poco más pequeños y más altos a los obtenidos en o-SPL estándar con menisco de agua bajo las mismas condiciones de pulso de voltaje durante un tiempo determinado como veremos más adelante.

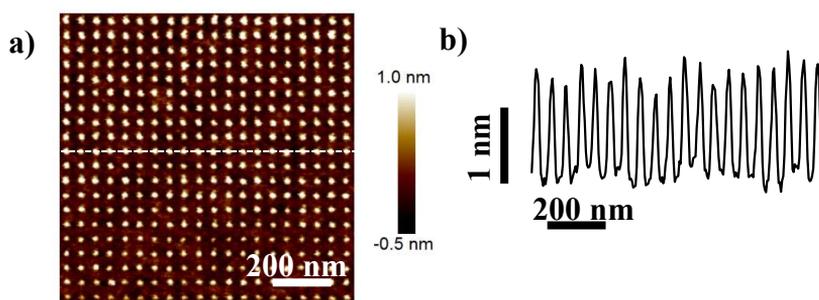


Figura 2.7: (a) Imagen de AFM de una matriz de 20 x 20 puntos de óxidos fabricados aplicando pulsos de 37,5 V durante 150 μ s y 35% de RH. (b) Sección transversal a lo largo de la línea que se muestra en (a). El ancho y la altura promedio de estas estructuras son, respectivamente, 16 nm y 1.5 nm.

Para determinar la naturaleza de los motivos fabricados con atmósfera enriquecida con O_3 . La muestra con los motivos fabricados a través de este

proceso ha sido expuesta a vapores de HF 10% durante 10 segundos. Pasado este tiempo, las muestras han sido enjuagadas con agua desionizada. El SiO₂ es atacado por el vapor de HF⁸⁴. Así se consigue también medir la profundidad del óxido formado bajo la superficie. El valor obtenido es aproximadamente el 40% del total del óxido formado (Figura 2.8). Este valor es ligeramente mayor comparado con el valor obtenido con vapor de agua (33%).

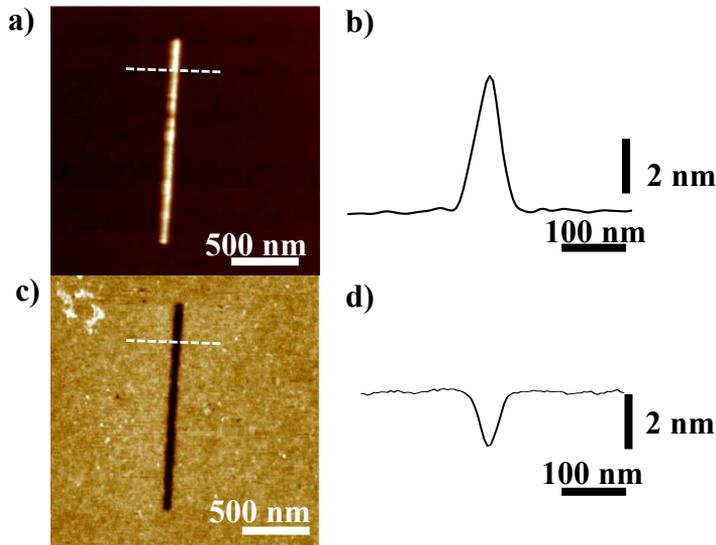


Figura 2.8: (a) Imagen de AFM de una línea fabricada con 37,5 V, 0,5 ms y 38% de RH y O₃. (b) Imagen de la sección transversal de la línea señalada en (a). (c) Imagen de AFM después de eliminar la línea de óxido en (a) con vapores de HF durante 10 segundos. (d) Imágenes de la sección transversal de la línea señalada en (c).

Los óxidos obtenidos por o-SPL con O₃ también tienen forma trapezoidal y los ángulos de sus paredes laterales medido con respecto a la horizontal es aproximadamente entre 8 y 15°. Estos valores son obtenidos de la figura 2.9a. Esto supone un 150 % más con respecto a los valores obtenidos solo con vapor de agua^{85, 86, 90}. Este resultado es de interés para realizar la transferencia de los patrones de óxido al silicio.

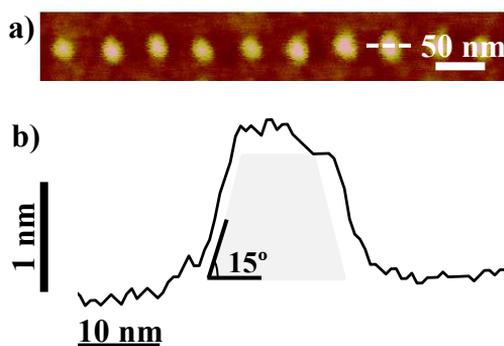


Figura 2.9: (a) Imagen de AFM de una matriz de puntos con 50 nm de periodicidad. Los parámetros de oxidación aplicados fueron 37,5 V durante 150 μ s y 20% de RH (b) Imagen de la sección transversal de la línea marcado en (a). Los óxidos tienen forma trapezoidal.

Los valores usados en la figura 2.10 se obtuvieron de los experimentos realizados aplicando 20 V para 0.1, 1, 10, 100, 1000 y 10000 ms para distintas condiciones ambientales (5, 20 y 35 % de RH con O_3). Se adjunta también los resultados obtenido por Tello⁷⁵ bajo las mismas condiciones de voltaje aplicado, tiempo de oxidación y con un 20% de RH. (Los datos están marcados con un *).

La figura 2.10 muestra cómo las nanoestructuras obtenidas con O_3 crecen más rápido que las obtenidas con vapor de agua.

Las oxidaciones realizadas bajo atmósfera de vapor de agua y O_3 genera patrones más altos a los obtenidos con vapor de agua bajo las mismas condiciones de pulso de voltaje (figura 2.10a) y, además, las nanoestructuras son menos anchas (figura 2.10b). Como consecuencia, la relación de aspecto (altura / anchura) es más alta que la realizada con vapor de agua (figura 2.10c). Esto permitirá una mejor transferencia de los patrones fabricados en Si a través de un ataque químico selectivo⁹¹.

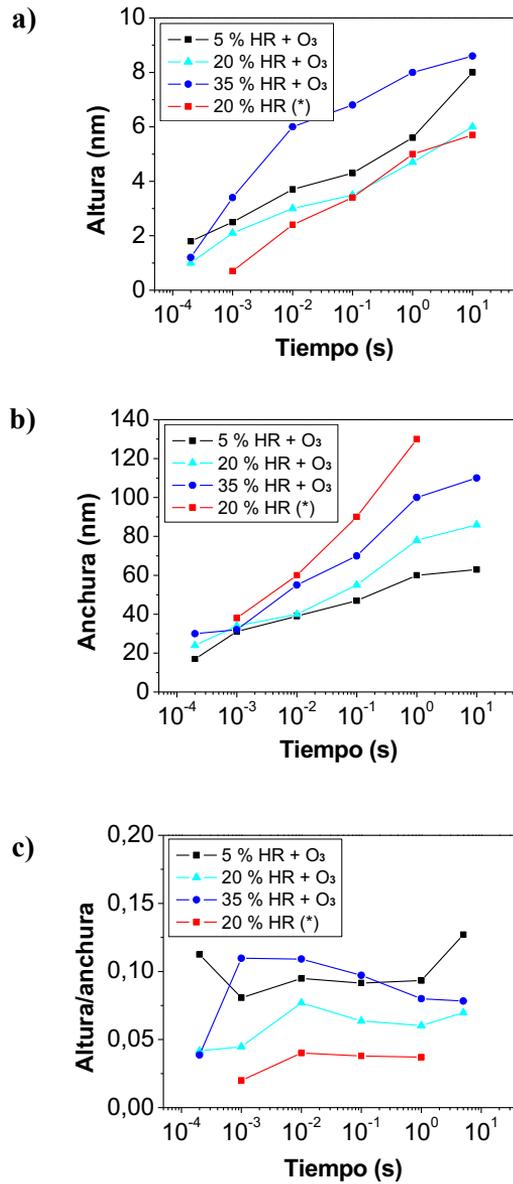


Figura 2.10: Representación de los resultados obtenidos de la altura (a), anchura (b) y relación de aspecto (anchura/altura) (c) de los óxidos fabricados en función del tiempo de oxidación y para diferentes condiciones de humedades relativas con O₃. Se aplicó 20 V para todos los casos. El experimento marcado con (*) fue realizado por Tello y coautores⁷⁵.

La capacidad de reproducibilidad de el tamaño de los óxidos y la de producir un alto número de puntos de oxidación de la técnica o-SPL usando O_3 se demuestra con los siguientes experimentos realizados. La figura 2.11 muestra una matriz de puntos separados 30 nm en los puntos contiguos en la diagonal y 40 nm en la horizontal. Los puntos tienen una anchura de 17 nm y una altura de 1,9 nm.

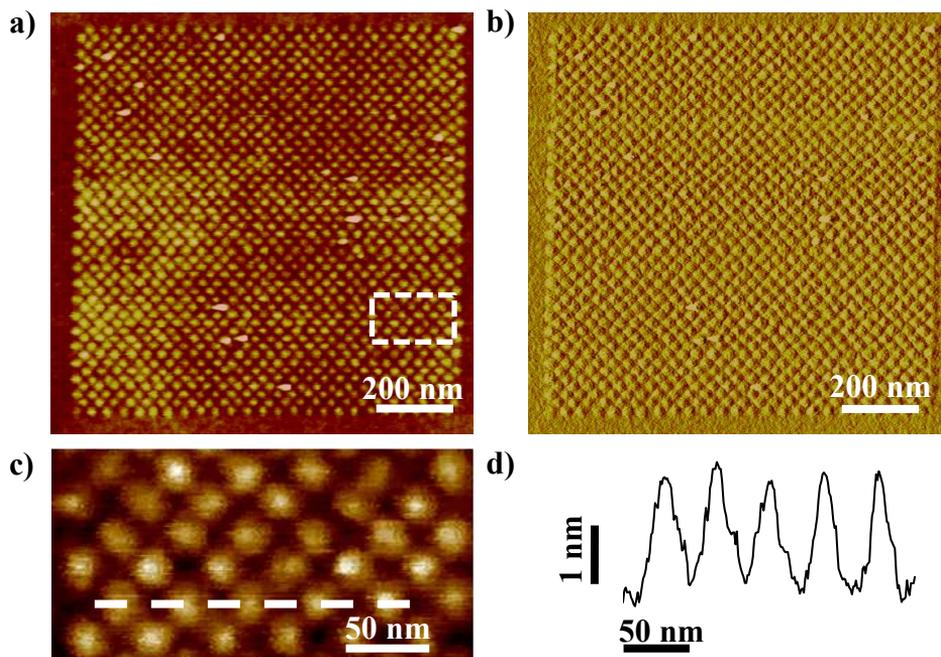


Figura 2.11: Imagen de AFM (a) y de fase (b) de una matriz de 25 x 50 puntos de óxidos fabricados aplicando pulsos de 36,8 V durante 300 μ s y 36,2% de RH. (c) Imagen de alta resolución del área marcada en la imagen (a). (d) Sección transversal a lo largo de la línea que se muestra en (a). El ancho y la altura promedio de estas estructuras son, respectivamente, 14 nm y 1,9 nm.

Para una punta dada se fabricó una matriz de 70 líneas paralelas separadas 100 nm. Cada línea que se fabricó es de 3 μ m de longitud y cada línea está formada por 1500 puntos separados 2nm (figura 2.12a). Por lo que hace un total de 105.000 puntos de óxidos formados. La misma punta se siguió usando hasta que dejó de realizar líneas haciendo un total de 195000 puntos de oxidación. Para obtener el mismo tamaño de nanoestructuras, los tiempos de oxidación empleados con O_3 son más pequeños, debido a que

el O_3 es más reactivo. Por lo que se ve incrementada la velocidad a la que se fabrica los patrones.

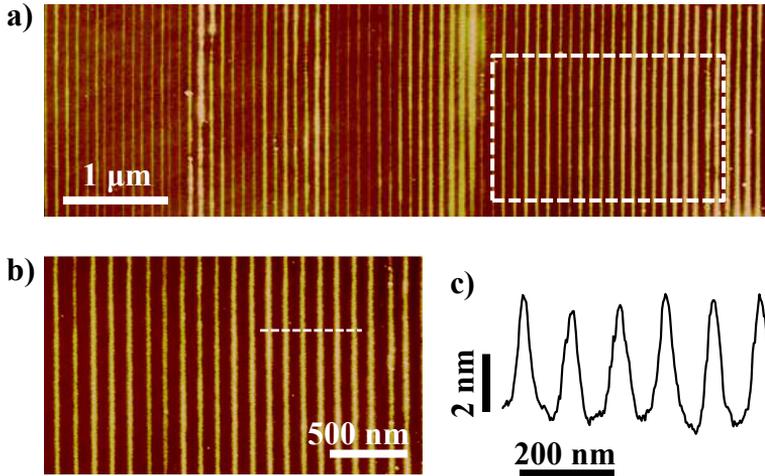


Figura 2.12: (a) Imagen de AFM de una matriz de 70 líneas con 3 μm de longitud con una periodicidad de 100 nm. Se aplicó pulsos de 30 V durante 300 μs con una RH del 25%. (b) Imagen de AFM de más alta resolución del área marcada en (a). (c) Sección transversal de la línea marcada en (b). Las líneas tienen una altura de entre 3 y 4 nm aproximadamente y 25 nm de anchura.

En la figura 2.13a se observa la topografía de tres líneas de óxidos fabricada mediante o-SPL. La línea central es fabricada sin la presencia de O_3 en la cámara. Para las líneas fabricadas en la presencia de O_3 se utilizó menor valor de voltaje y menor tiempo de oxidación para obtener líneas con aproximadamente la misma geometría (altura y anchura). En las imágenes de fase correspondiente a la ida y a la vuelta (figura 2.13b y 2.13c respectivamente) se observa una muy leve diferencia en el contraste de los patrones formados con O_3 y sin O_3 . Siendo la diferencia menor de $0,5^\circ$ (figura 2.13f). Se puede atribuir a un aumento del oxígeno en la estructura del óxido formado. Ya que no solo el campo eléctrico forma grupos hidroxilos, la reacción de fotólisis del O_3 en presencia de agua forma radicales hidroxilos.

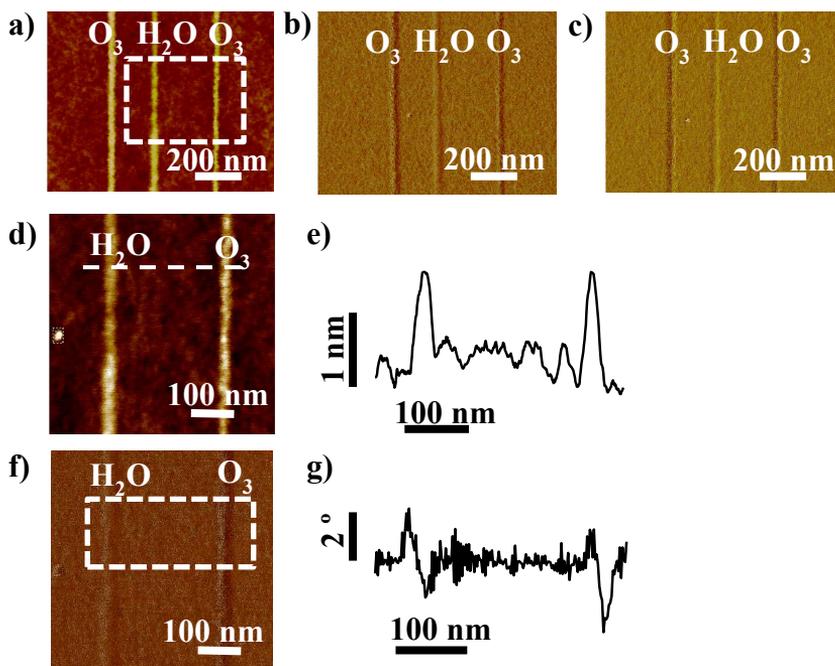


Figura 2.13: (a) Imagen de AFM donde la línea del centro ha sido fabricada con 36.8 V, 0.5 ms y 36.2 % de RH y las otras dos líneas con 34.2V, 0.2 ms y RH de 36.5 % y O₃. Las imágenes de fase (b) y (c) corresponden con la ida y la vuelta de la punta respectivamente. (d) Imagen de AFM de alta resolución del cuadro marcado en (a). (e) Sección transversal de la línea marcada en (d). (f) Imagen de fase de alta resolución del cuadro marcado en (a). (g) Sección transversal media del cuadro marcado en (f).

La figura 2.14 muestra una matriz de líneas separadas 15 nm.

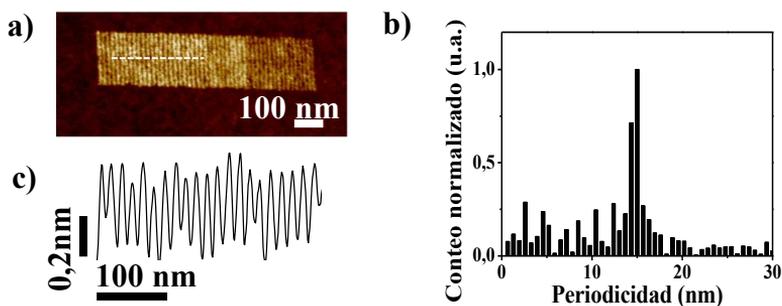


Figura 2.14: (a) Imagen de AFM de una matriz de 50 líneas separadas 15 nm. Los parámetros aplicados son 21 V, 150 μ s y 20 % de RH. (b) Periodicidad de los patrones fabricados (c) Sección transversal de la línea marcada en (a).

La matriz de líneas de la figura 2.14a se fabricaron con una periodicidad de 15 nm. Se aplicaron pulsos de 21 V y 150 μ s a 20 % de RH con O₃. La figura 2.14b muestra la periodicidad calculada mediante la transformada de Fourier. Demostrando la fabricación de patrones de óxido con una anchura por debajo de 10nm.

2.6.3. Transferencia de las máscaras de óxidos fabricadas con ozono.

El grabado por iones reactivos (RIE) es una técnica que combina mecanismos de grabado físicos y químicos obteniendo control sobre la dirección del grabado. Modificando los parámetros del proceso (presión, temperatura, potencia, gases y tiempo) se puede controlar la velocidad del grabado^{91, 92}.

La figura 2.15a muestra los patrones fabricados aplicando 30,4 V y aumentando el tiempo para cada óxido formado. Muestra un crecimiento lineal con respecto al tiempo entre 0.3 y 1 ms. La figura 2.15c muestra los nanopilares después de realizar el RIE. Los parámetros usados son: 10:5 sccm de SF₆:O₂, 15W, 19 s y $6,25 \cdot 10^{-2}$ mTorr.

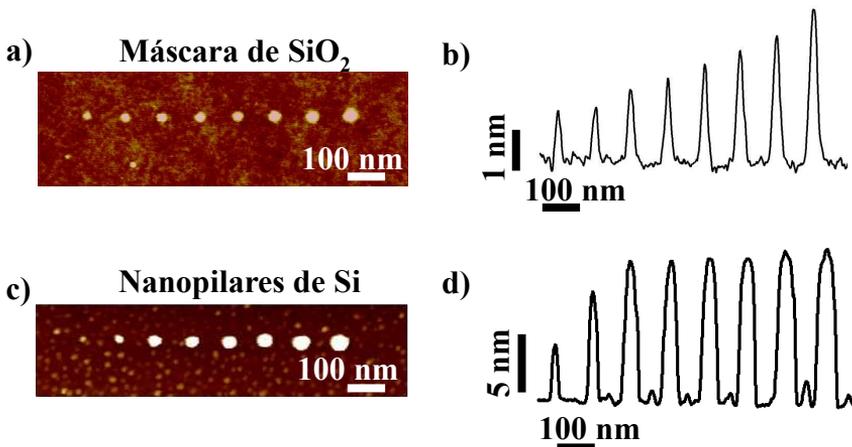


Figura 2.15: (a) Imagen de AFM de una secuencia de puntos generados aplicando 30,4 V de 0.3 a 1 ms. (b) Sección transversal a lo largo de la línea de puntos que se muestra en (a). (c) Imagen de AFM del grabado en seco mediante iones radioactivos de la transferencia de las máscaras de SiO₂ de la imagen (a) a la capa de Si del SOI de 12 nm de espesor.

Se obtiene que los óxidos con altura de entre 1 y 1,2 nm son sobreatacados, es decir, la máscara de óxido no resiste el grabado con los parámetros utilizados. Para 1,4 nm de altura se transfiere todo el espesor de la capa de Si. La anchura de la máscara de SiO₂ es de 17,5 nm y después de la transferencia, el nanopilar de Si tiene una anchura de 25 nm.

La figura 2.16a muestra la imagen de AFM de una máscara de SiO₂ y la figura 2.16c el SiNW después de realizar la transferencia mediante RIE. La anchura de la máscara es de 19,5 nm (figura 2.16b) y la anchura del SiNW es de 21,5 nm (figura 2.16d). Tanto el tamaño de la anchura de la máscara de óxido como la del SiNW de silicio son 4,5 y 5,5 nm más pequeños que los valores mínimos reportados por Ryu y coautores⁹¹ realizado con vapor de agua (24 nm de anchura de la máscara de óxido y 27 nm de anchura del SiNW)

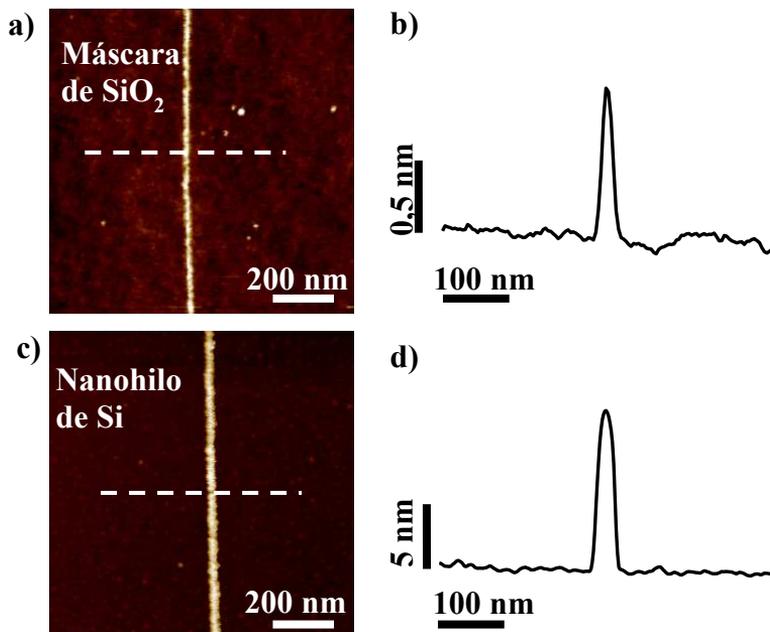


Figura 2.16: (a) Imagen de AFM de una secuencia de puntos generados aplicando 21 V de 0.3ms y 36% RH y O₃. (b) Sección transversal a lo largo de la línea de puntos que se muestra en (a). (c) Imagen de AFM del grabado en seco mediante iones radioactivos de la transferencia de las máscaras de SiO₂ de la imagen (a) a la capa de Si del SOI de 12 nm de espesor.

Estos resultados muestran que es posible usar O_3 para fabricar máscaras de óxidos y transferirlo a una capa de 12 nm de espesor de silicio. Esta configuración será usada para la fabricación de transistores basados en SiNW (capítulo 4) y como sensores para la detección de biomoléculas (capítulo 5).

2.7 o-SPL en materiales emergentes.

Se ha aplicado o-SPL en una variedad de materiales tales como arseniuro de galio⁹³, nitruro de niobio⁹⁴ o en grafeno⁹⁵ para la fabricación de dispositivos a nanoescala. En este apartado se estudia el desarrollo de o-SPL para cambiar directamente la composición química de las regiones seleccionadas de una lámina delgada de MoS_2 y un cristal de La-RPF-8. La modificación produce estructuras que sobresalen de la línea de base como ocurre en silicio.

El MoS_2 es un material semiconductor bidimensional relevante con el potencial de ser usado para fabricar dispositivos electrónicos y ópticos^{96,97,98}. Los MOFs son materiales híbridos que se forman del autoensamblaje de enlaces orgánicos e iones metálicos y tienen propiedades ópticas y electrónicas^{99,100}. La integración de dispositivos basados en MoS_2 o MOFs se verá reforzado por el desarrollo de métodos directos de nanofabricación que tengan la capacidad de crear nanoestructuras en estos materiales.

El desarrollo de métodos directos de crear nanoestructuras requiere métodos fiables y fáciles de usar. La capacidad de posicionamiento y la resolución de los patrones fabricados mediante o-SPL lo hacen un candidato para modelar capas de estos materiales.

2.8 Resultados.

2.8.1 Proceso de o-SPL en MoS_2 .

Para realizar los experimentos de oxidación en MoS_2 , la muestra se mantuvo en la cámara cerrada para ajustar los valores deseados de RH y para mantener una temperatura constante durante el proceso de oxidación (aproximadamente 30 min). La RH se mantuvo en el rango de entre 40 - 60

% Los pulsos de voltaje usados fueron entre 40 y 60 V y 0.5 ms. Para mejorar la oxidación de MoS₂, ha sido enriquecida la cámara con O₃. El generador de O₃ se mantuvo encendido durante 30 minutos durante la fabricación de los patrones de óxidos.

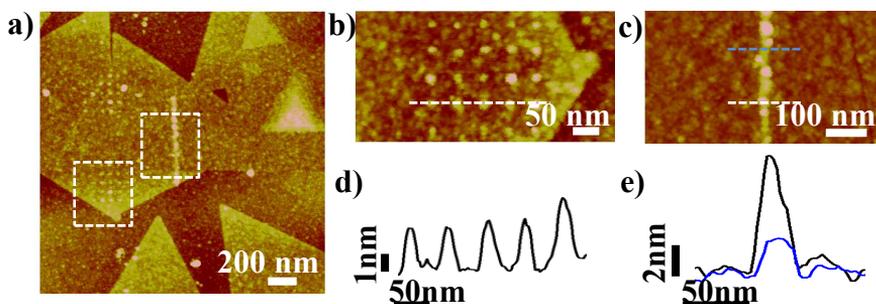


Figura 2.17: (a) Imagen de AFM de las nanoestructuras fabricadas por o-SPL. Una matriz de puntos y una línea se fabricaron con 54V, 250 μ s, 45% de RH y se fijó una amplitud libre de 5 nm. Las imágenes de AFM (b) y (c) muestran, respectivamente, una imagen de alta resolución de las áreas marcada en la figura (a). Los paneles (d) y (e) muestran las secciones transversales de las líneas marcadas en (b) y (c) respectivamente. Las estructuras sobresalen entre 2 y 5 nm de las láminas de MoS₂, y las anchuras son entre 40 y 50 nm. La línea tiene diferentes alturas desde 2 a 7 nm.

Se sugiere que la aplicación del campo eléctrico generado durante o-SPL (aproximadamente de 10 V / nm) favorece la formación de MoO₃. Rolandi y coautores¹⁰¹ han aplicado o-SPL para fabricar patrones de MoO₃ sobre una lámina delgada de Mo. La estequiometría del óxido formado (MoO₃) se dedujo porque los patrones eran solubles en agua mientras que el MoS₂ no lo es. Esta característica hace que el MoS₂ sea un material excepcional para fabricar patrones debido a su fácil y rápido grabado. Ross y Sussman¹⁰² describieron la reacción de oxidación de la superficie del MoS₂ en presencia de vapor de agua y una temperatura de 85 °C como:



Por ello, se propone que el campo eléctrico creado al aplicar un voltaje entre la punta y la muestra reemplaza el papel de la temperatura en la reacción para facilitar la transformación de MoS₂ en MoO₃. Para demostrar que los patrones fabricados en MoS₂ por o-SPL también son fácilmente

eliminados en agua, se sumergieron en agua durante 30 segundos (figura 2.18), lo que apoya la formación de MoO_3 durante el proceso de o-SPL. Para este experimento se utilizó MoS_2 con 20 nm de grosor transferida previamente a un sustrato de silicio. La figura 2.18a muestra un nanohilo fabricado aplicando 50V durante 250 μs y una humedad relativa del 40% con O_3 .

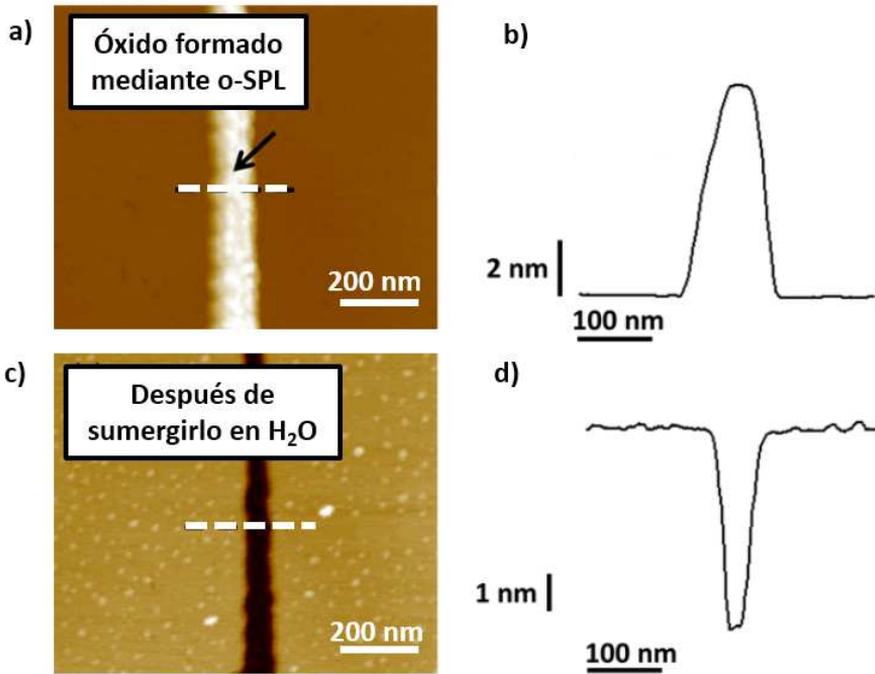


Figura 2.18: (a) Imagen de AFM de una línea fabricada por o-SPL. (b) muestra la sección transversal respectivamente de la línea marcada en (a). (c) Imagen de AFM después de eliminar selectivamente el óxido sumergiéndolo en agua desionizada. (d) muestra la sección transversal respectivamente de la línea marcada en (c).

2.8.2 o-SPL de un material metal-orgánico estructurado.

Se ha demostrado que mediante o-SPL se puede realizar patrones de óxidos en una estructura metal-orgánica (MOFs). Se han utilizado cristales de La-RPF-8 para llevar a cabo o-SPL. La muestra se mantuvo en la cámara cerrada para controlar la RH (30 min).

La figura 2.19 muestra imágenes ópticas y de AFM (topografía y fase) de estas estructuras. Las estructuras se depositaron en un sustrato de silicio para realizar la oxidación.

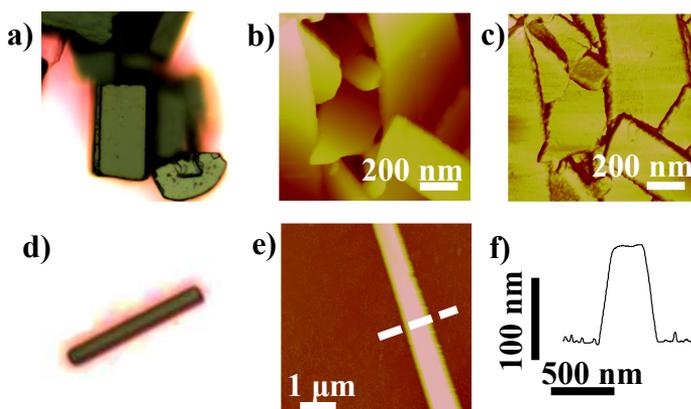


Figura 2.19: (a) Imagen óptica de varios MOF de La-RPF-8. (b) y (c) Imagen de AFM y de fase respectivamente de La-RPF-8. (d) Imagen óptica de un MOF de La-RPF-8 con forma rectangular. (e) Imagen de AFM del MOF mostrado en (d). (f) Sección transversal de la línea marcada en (e).

La figura 2.20 muestra imágenes de AFM de topografía y fase de una matriz de puntos y de líneas. La RH se mantuvo en el rango de entre 38 y 42 %. Los pulsos de voltaje usados fueron entre 20 y 30 V y 0.5 ms. Los parámetros usados para oxidar el material fueron: 21V, 0,4ms y 39% de RH para la matriz de puntos y 18V, 0,7ms y 41% de RH para la matriz de líneas. Se observa la reproducibilidad de las estructuras de óxidos formados en la superficie del MOF mediante o-SPL.

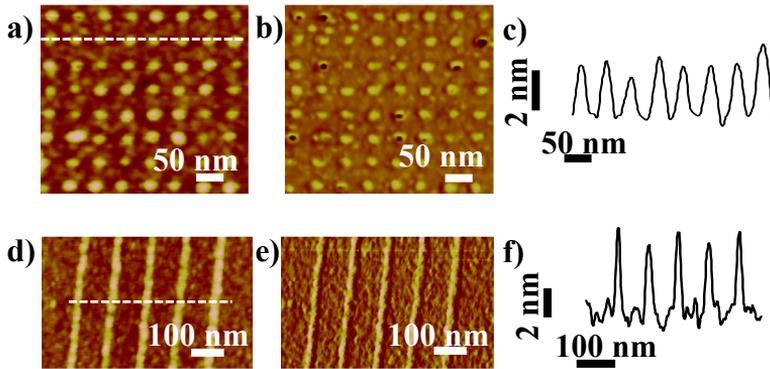


Figura 2.20: (a) Imagen de AFM de una matriz de puntos aplicando 21V, 0,4ms y 39% de RH. (b) Imagen de fase. (c) Sección transversal de la línea marcada en (a). (d) Imagen de AFM de una matriz de líneas aplicando 18V, 0,7ms y 41% de RH. (e) Imagen de fase. (f) Sección transversal de la línea marcada en (d).

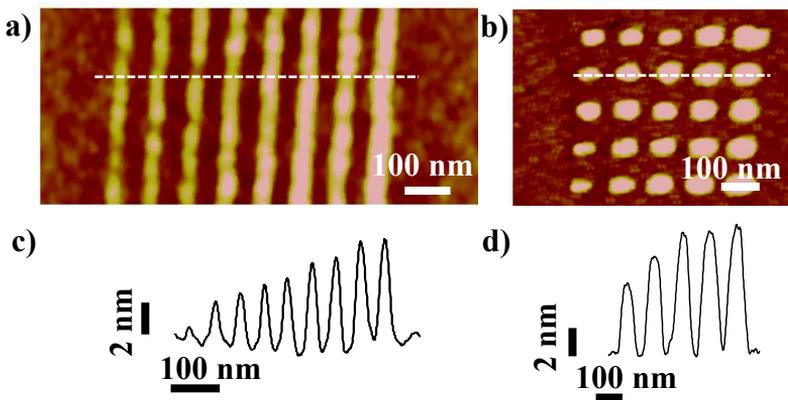


Figura 2.21: (a) Imagen de AFM de una matriz de líneas fabricadas aplicando 21 V e incrementando 0.5V (de derecha a izquierda). Se fijó un tiempo de oxidación de 0.2 ms y se realizaron con 40% de RH. (b) Matriz 5x5 de puntos fabricadas aplicando 21 V e incrementando 0.5V (de derecha a izquierda) durante 0.6 ms y con 40% de RH. (c) y (d) Sección transversal de la línea marcada en (a) y (b) respectivamente.

Los tamaños de los óxidos originados son aproximadamente de entre 20 - 35 nm de anchura y de 2.7- 4 nm de altura. En la base miden entre 30 y 40 nm y son más estrechos en la parte superior, midiendo entre 7 y 10 nm. Los óxidos formados por o-SPL en este material también tiene forma trapezoidal como se observa en las secciones transversales de las figuras de este apartado y el ángulo de sus paredes laterales medido con respecto a la

horizontal es aproximadamente entre 12 y 22°. La relación entre la altura y la anchura es de entre 0,10 y 0,15. También se observa que incrementando el voltaje los patrones crecen en altura y anchura, y que a mayor tiempo de oxidación la anchura es mayor.

2.9 Resumen.

Los principales resultados obtenidos en este capítulo son:

- El crecimiento de óxidos usando O_3 ha sido estudiado mediante la variación de los parámetros que intervienen en el proceso de oxidación y mediante las imágenes tomadas con el AFM. Se han calibrado dichos parámetros de oxidación para obtener la mejor relación de altura/anchura a diferentes condiciones ambientales.
- Se han observado las diferencias en la señal de oscilación tomadas con el osciloscopio. La amplitud decrece antes cuando se aplica un pulso de voltaje con O_3 en el medio y baja RH.
- Los patrones fabricados con O_3 tienen forma trapezoidal y muestran un ángulo de entre 8 y 15°. Un 150% mayor con respecto a los patrones formados con vapor de agua sin O_3 .
- La imagen de fase muestra una pequeña diferencia de 0,5° en los patrones fabricados con vapor de agua y con O_3 .
- Una matriz de 50 líneas con una periodicidad de 15 nm fue fabricada.
- Se ha realizado la calibración de la transferencia mediante RIE de los patrones de óxidos fabricados con O_3 en un SOI con una capa de silicio de 12 nm de espesor. Obteniéndose que para una máscara de 1,4 nm se conserva todo el espesor de la capa de silicio del SOI para las condiciones aplicadas en el grabado.
- o-SPL ha sido aplicado en una monocapa de MoS_2 , obteniéndose patrones de óxidos. Se ha demostrado que los patrones de óxidos formados pueden ser eliminados mediante un grabado húmedo con agua en tan solo 30 segundos.
- Se ha demostrado la fabricación de patrones de óxidos en un MOF, estudiándose la cinética de crecimiento mediante un incremento en

el valor del voltaje aplicado obteniéndose patrones de entre 20 y 35 nm de anchura y entre 2.7 y 4 nm de altura.

Capítulo

3

Nanolitografía por Oxidación Local en Paralelo: Fabricación y Transferencia de Patrones

3.1 Introducción.

En la técnica de o-SPL, el proceso de creación de patrones es de carácter secuencial (punto a punto) y el rango máximo de barrido está limitado por el tamaño del escáner xy. Estas limitaciones hacen que la nanolitografía de oxidación local sea lento para fabricar dispositivos orientados para la industria. Para vencer estas limitaciones, Vicary y Miles¹⁰³ usaron un AFM de alta velocidad para fabricar patrones mediante o-SPL a una velocidad de 10 cm s^{-1} . De forma alternativa, Minnes y coautores¹⁰⁴ utilizaron un chip con 50 micropalancas para fabricar paralelamente 50 líneas de óxido a una velocidad de $1 \mu\text{m/s}$.

En este capítulo se exploran varios enfoques para superar el problema de bajo rendimiento y superar el carácter secuencial de o-SPL. Para ello, se ha utilizado la técnica de oxidación local en paralelo para replicar áreas de nanoestructuras en un solo proceso. Jacobs¹⁰⁵ propuso por primera vez la transferencia de cargas haciendo uso de un sello metalizado a una película delgada de PMMA sobre un sustrato de Si. Cavallini y coautores¹⁰⁶ utilizaron un sello de DVD para realizar la transferencia de los patrones a una superficie de Si directamente. Martínez y coautores¹⁰⁷ diseñaron un instrumento para llevar a cabo la oxidación local en paralelo. Cada patrón

de tamaño nanométrico del sello actuará imitando a la punta del AFM y esto permite la formación de nanoestructuras en un solo paso litográfico.

Los objetivos de este capítulo son: obtener extensas áreas de patrones de óxidos y transferirlos al sustrato (SOI) mediante RIE, conseguir patrones con una periodicidad menor de los obtenidos previamente y fabricar patrones biológicos mediante la litografía de oxidación en paralelo. Para ello, se propone el uso de películas delgadas de polímeros de unos pocos de nanómetros.

3.2 Proceso de la nanolitografía de oxidación local en paralelo.

En la figura 3.1 se muestra un esquema del proceso de oxidación local en paralelo utilizando una muestra recubierta con una película delgada polimérica. Cada protuberancia del sello debe incluir un menisco de agua. Los meniscos de agua proporcionarán las especies químicas necesarias para el proceso de oxidación, como ocurre en o-SPL. La oxidación comienza cuando se aplica un voltaje externo durante un tiempo determinado (el sello es conectado al polo negativo y la muestra es conectada al polo positivo).

Una de las desventajas con respecto al proceso de o-SPL es la pérdida del control preciso que ofrece el circuito de retroalimentación del AFM sobre el control de la distancia de separación entre la punta y la muestra. Este factor es un elemento clave de o-SPL que le permite generar patrones pequeños y mantener el tamaño del radio de la punta. En la nanolitografía de oxidación en paralelo, todas las protrusiones del sello a replicar deben estar muy cerca de la superficie de la muestra o incluso en contacto. Esto implicará que se tenga que realizar una alineación paralela casi perfecta entre el sello y la superficie de la muestra, además de usar muestras y sellos con una baja rugosidad. La extensión lateral del menisco de agua controla el tamaño del óxido. En o-SPL, el tamaño del menisco está controlado por la distancia entre punta y muestra. Sin embargo, en la nanolitografía de oxidación en paralelo, la capacidad de controlar el tamaño del menisco de agua es muy limitada. La existencia de rugosidad en la superficie disminuirá dicha capacidad, encontrándose más cerca o más lejos los

motivos a replicar. Este factor podría afectar el tamaño mínimo de los patrones fabricados por la oxidación en paralelo. Es posible que se requieran sellos con motivos más altos y muy estrechos para superar la expansión lateral del menisco de agua para conseguir fabricar estructuras muy pequeñas.

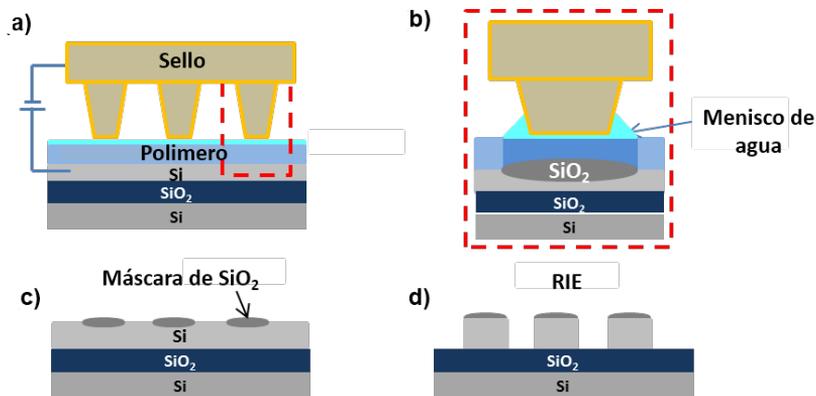


Figura 3.1: Esquema del proceso de nanolitografía de oxidación local en paralelo. Se coloca una película delgada de polímero entre el sello y la superficie de silicio. (b) Sección transversal de la interfaz de una sola protuberancia. (c) Óxidos locales después del experimento de nanolitografía de oxidación paralela. El polímero se elimina sumergiendo la muestra en acetona o usando plasma de oxígeno. (d) Transferencia de los patrones de óxido al silicio mediante el grabado de iones reactivos.

Para entender la importancia de los factores que controlan el proceso de oxidación en paralelo, se ha realizado una serie de experimentos utilizando sellos con diferentes periodicidades: de 740, 320 y 100 nm (valores nominales) y con diferentes relaciones de aspecto (altura/anchura). También se ha utilizado sellos de diferentes materiales como sellos muy rígidos de policarbonato o sellos poliméricos blandos recubiertos con una lámina delgada de metal.

3.3 Instrumento de oxidación local en paralelo.

Para la realización de los experimentos se ha diseñado y construido un instrumento de oxidación en paralelo. Las ventajas que ofrece este prototipo, con respecto a prototipos anteriormente diseñados^{107, 108, 109} son: el control de la corriente cuando se aplica el voltaje, se puede medir la

fuerza aplicada entre la muestra y el sello, la muestra tiene libertad de movimiento para mejorar el contacto en todas las direcciones. El sistema de nanolitografía de oxidación en paralelo tiene los siguientes componentes: **el soporte para el sello y para la muestra** que se encuentran conectados a una **bomba de vacío** para sujetar la muestra y el sello, el **armazón** de acero que proporciona estabilidad al aparato, **la cámara** con una entrada que permite introducir vapores de agua u otros gases y una salida para extraer los gases confinados durante el proceso de oxidación. La humedad relativa se mide con un **higrómetro**. **Fuente de voltaje y amperímetro** que controla el voltaje y la corriente durante el proceso de oxidación en paralelo. El soporte de la muestra se coloca en una **plataforma de equilibrio** para permitir una paralelización uniforme. (Véase figura 3.2).



Figura 3.2: Sistema para realizar la nanolitografía de oxidación local en paralelo.

3.4 Parámetros para el control de la nanolitografía de oxidación local en paralelo.

El proceso de oxidación local depende **del voltaje aplicado, del tiempo de oxidación, de la humedad relativa y la fuerza aplicada**. Para determinar el rango de voltajes, tiempos de oxidación y valores de humedad relativa adecuados para la fabricación de óxidos en paralelo, Albonetti¹⁰⁸ ha estudiado la influencia de la humedad relativa con respecto a la altura de

los patrones fabricados. Los valores de voltaje óptimo que obtuvieron en la nanolitografía de oxidación en paralelo se encuentran en el rango de 35-45 V. Esos valores son lo suficientemente altos como para realizar el proceso de oxidación. Los valores de tiempo de oxidación son más altos que los que se encuentran en o-SPL (1 minuto 30 segundos). La dependencia es casi lineal de la altura con el tiempo de oxidación. La altura de las nanoestructuras crece también con el incremento de la humedad relativa. Semejante a lo que ocurre en o-SPL. Los datos muestran que se necesitan valores de humedad relativa en el 50-80% para obtener patrones de óxidos de 1 a 3 nm de altura.

Además, el uso de **películas delgadas de polímeros** de espesor nanométrico desempeña un papel relevante en la fabricación de patrones mediante la nanolitografía de oxidación local en paralelo. Losilla y coautores¹¹⁰ demostraron que la introducción de una película delgada de polimetilmetacrilato (PMMA) entre el sello y la superficie del silicio mejora la homogeneidad y la reproducibilidad del proceso de oxidación en paralelo. Otros métodos para realizar réplicas de muestras con nanoestructuras, como la litografía de nanoimpresión (NIL), han conseguido reducir el tamaño de la anchura de los patrones fabricados reduciendo el espesor de la película polimérica usada¹¹¹.

3.5 Resultados.

3.5.1 Nanolitografía de regiones macroscópicas (cm²) y transferencia de los patrones mediante RIE.

Para el desarrollo de los experimentos, los sellos para llevar a cabo la oxidación local en paralelo se prepararon usando un disco de DVD virgen, un disco de Blu-ray virgen y un sello fabricado por litografía de nanoimpresión (NIL) (fabricado por EVG, Austria). La figura 3.3 muestra tanto las imágenes de AFM como la sección transversal de cada sello.

Con respecto al DVD y al Blu-ray, la capa de policarbonato se separó de las otras capas que forman el disco aplicando una fuerza mecánica con un cortador. Luego el sello de policarbonato se limpió por inmersión (15 min) en una solución de H₂O₂: NH₄OH: H₂O (1: 1: 10), se enjuagó en agua

desionizada (5 min) y se secó con N₂ (gas). Finalmente, se depositó una lámina conductora (5 nm Cr y 50 nm de Au) en el sello de policarbonato por deposición de metal mediante un haz de electrones (EBPVD). La Figura 3.3a muestra una imagen de AFM del DVD. La sección transversal a lo largo de la línea marcada en la imagen de AFM revela un patrón de líneas de 160 nm de altura con una periodicidad de 740 nm. La Figura 3.3b muestra una imagen de AFM del Blu-ray. La sección transversal a lo largo de la línea marcada en la imagen AFM revela un patrón de líneas con 25 nm de altura y con una periodicidad de 320 nm. Por último, la Figura 3.3c muestra una imagen de AFM del sello fabricado por NIL. La sección transversal a lo largo de la línea marcada en la imagen AFM revela un patrón de líneas con 15 nm de altura con una periodicidad de 100 nm.

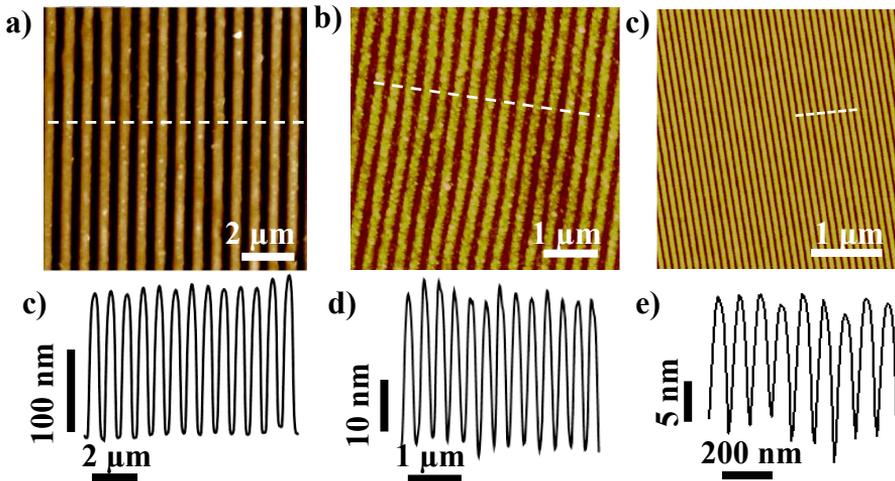


Figura 3.3: (a), (b) y (c) Imágenes de AFM de los sellos de DVD, Blu-ray y del sello fabricado por NIL respectivamente. Los sellos han sido recubiertos con una capa metálica de 5 nm de Cr y 50 nm de Au. (d), (e) y (f) muestra la sección transversal de las líneas marcadas en (a) y (b) y (c) respectivamente.

Fabricación de óxidos con sellos de 740 nm de periodicidad.

La figura 3.4 muestra una imagen óptica de la réplica de los patrones de óxidos fabricados previamente usando 40 V durante 90 s y 82 % de humedad relativa y transferidos al SOI recubiertos con 7,5 nm de PS-OH. Los patrones iniciales tenían una altura de sobre 1,5 nm. Después de quitar la resina con acetona, los motivos han sido transferidos usando RIE con las siguientes condiciones: 15 W, 32 s 10:5 sccm de SF₆:O₂. Durante el proceso de oxidación se controló la corriente que pasa entre el sustrato y la muestra. Este valor puede variar dependiendo del área de contacto entre muestra y sello. Utilizando muestras y sellos con la misma área, si la corriente es mayor, esto indica una mayor área de contacto entre el sello y la muestra.

La Figura 3.5 muestra una imagen de AFM de la transferencia de los patrones de óxidos a la capa superior de silicio (de 12 nm de espesor) de un SOI. Demostrándose que el uso de una película delgada de 7,5 nm de grosor de PS-OH para realizar la nanolitografía de oxidación en paralelo es válida.

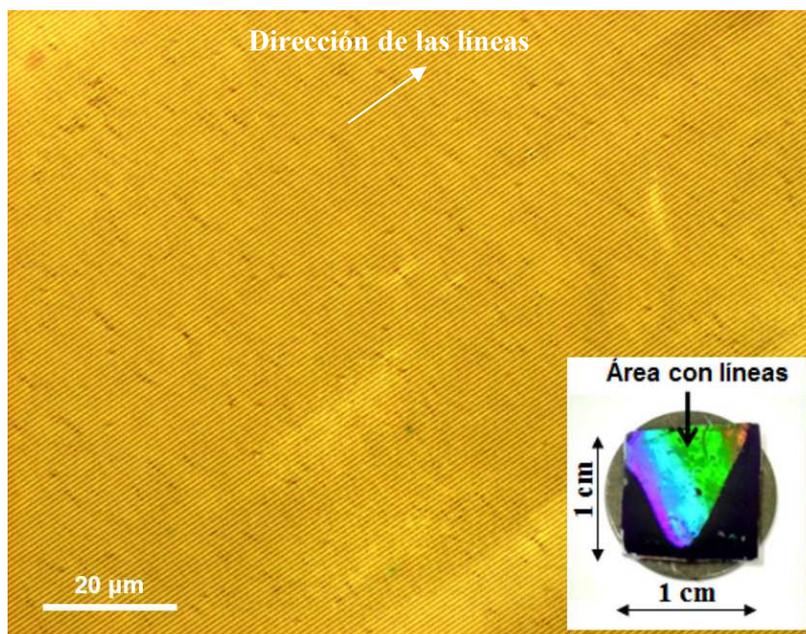


Figura 3.4: Imagen óptica de una muestra con patrones de 740 nm de periodicidad transferidos usando RIE con un área de 120x100 μm². La imagen muestra una fotografía de la muestra.

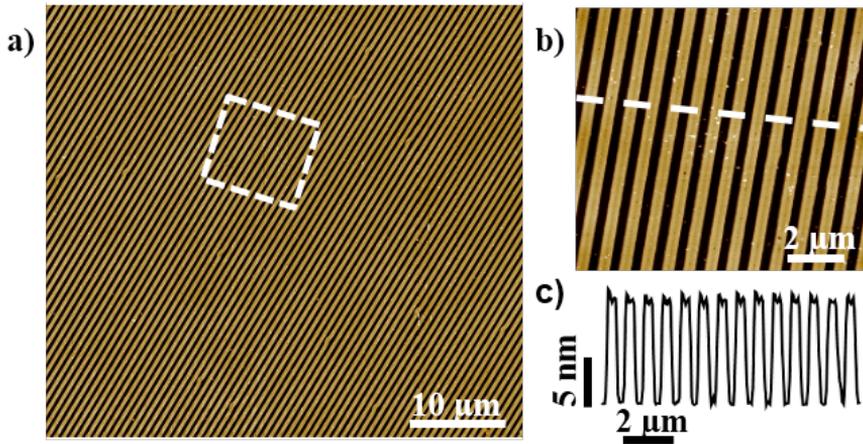


Figure 3.5: (a) Imagen de AFM de la muestra de la figura anterior después del RIE. (b) Imagen de más alta resolución marcada en (a). (c) Sección transversal de la línea marcada en (b).

Fabricación de óxidos con sellos de 320 nm de periodicidad.

La figura 3.6 muestra una imagen óptica de la réplica de los patrones de óxidos fabricados previamente usando 52 V durante 120 s y 80 % de humedad relativa. Los patrones de óxidos formados tenían una altura de sobre 1,5 nm. Después de quitar la resina con acetona, los motivos han sido transferidos usando RIE con las siguientes condiciones: 15 W, 32 s 10:5 sccm de SF₆:O₂.

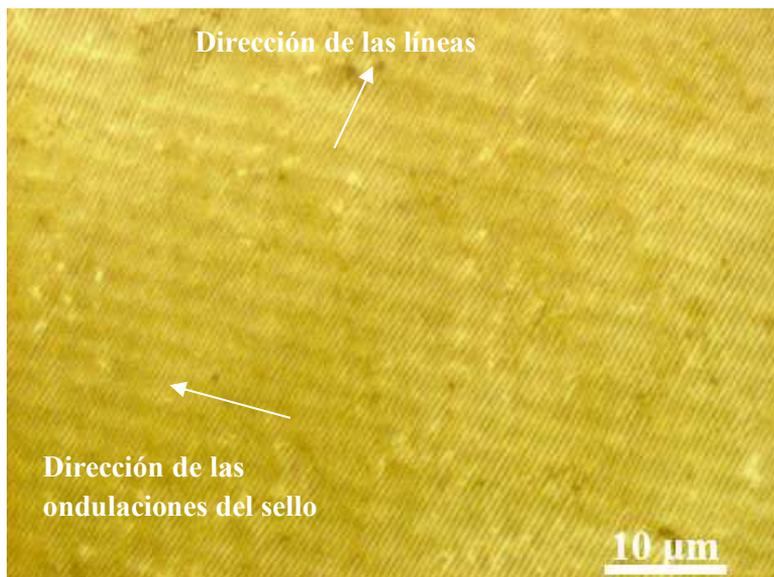


Figura 3.6: Imagen óptica de un área de $60 \times 50 \mu\text{m}^2$ con patrones de 320 nm de periodicidad. transferidos usando RIE con las siguientes condiciones: 15 W, 32 s 10:5 sccm.

Para la realización de este experimento se ha utilizado una capa de PMMA de unos 20 nm de espesor (mayor que los aproximadamente 7,5 nm de la película de PS-OH usada anteriormente para el sello de 760 nm), debido a la existencia de ondulaciones en el sello. Para transferir los patrones se ha aplicado un voltaje mayor. Para voltajes de entre 35 y 45 voltios no se obtuvieron patrones uniformes de óxidos con PS-OH y para voltajes superiores se produce una oxidación completa de la superficie de la muestra del SOI.

La Figura 3.7 muestra una imagen de AFM de la transferencia de los patrones de óxidos a la capa superior de silicio (de 12 nm de espesor) del SOI.

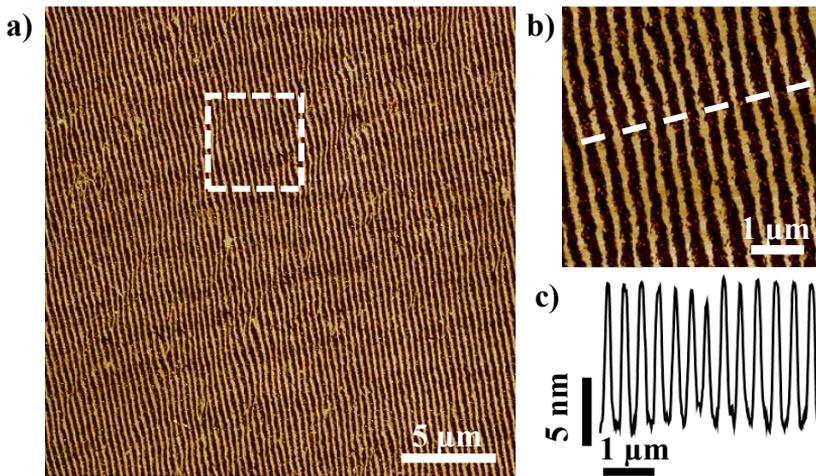


Figura 3.7: (a) Imagen de AFM de la muestra de la figura anterior después del RIE. (b) Imagen de más alta resolución marcada en (a). Sección transversal de la línea marcada en (b).

Las muestras recubiertas con la película delgada de PS-OH de 7,5 nm de espesor ha sido preparada por Laura Evangelio del grupo de Francesc Pérez-Murano del Instituto de Microelectrónica de Barcelona (CSIC)). El uso de un polímero proporciona un aumento del área de contacto¹¹⁰. En ambas muestras haciendo uso de PMMA y de PS-OH se ha conseguido replicar un 80% del total del área de la muestra. El tamaño de los patrones de óxidos creados fue suficiente para mantener el grosor de la capa de Si del SOI al realizar el grabado. Resultando SiNWs de 12 nm de grosor en ambos experimentos. La anchura de los patrones fabricados usando el sello de 740 nm de periodicidad tienen 250 nm de anchura, el doble de anchura que los patrones fabricado con el sello de 320 nm.

Fabricación de óxidos en paralelo con sellos de 100 nm de periodicidad.

Para conseguir transferir patrones por debajo de los 100 nm de periodicidad, se han usado varios sellos fabricados por litografía de nanoimpresión (EVG, Austria). Los sellos tienen patrones de matrices de líneas paralelas. Están hechos de un material polimérico depositado en una oblea de vidrio. Los sellos han sido recubiertos con una lámina conductora de 5 nm de Cr y 70 nm de Au en la parte superior mediante EBPVD. La

Figura 3.3c muestra una imagen de AFM del sello con una matriz de líneas paralelas. La periodicidad nominal es de 100 nm, pero los datos de la densidad espectral obtenidos de la imagen de AFM revelaron un paso de 98 nm. El área que contiene los patrones es de 200 μm x 200 μm y están elevadas con respecto a la base 32 nm.

La figura 3.8a muestra una imagen de AFM de la réplica obtenida por la nanolitografía de oxidación en paralelo usando el sello fabricado por nanoimpresión (NIL). El proceso fue obtenido en un SOI recubierto con una capa de PS-OH. El espesor de la película delgada polimérica es de aproximadamente 7 nm. El sello y la muestra se encerraron en la cámara de oxidación en paralelo mientras que la RH se mantuvo al 80%. La réplica de oxidación en paralelo se ha obtenido aplicando un voltaje entre el sello y la muestra de 44 V (muestra positiva) durante 90 segundos, reproduciendo el patrón y la periodicidad del sello NIL. La sección transversal de la sección del patrón marcado en la imagen de AFM muestra una periodicidad de 98 nm. Las líneas generadas por la oxidación en paralelo tienen una altura aproximada de 1 nm. La sección transversal también ilustra la capacidad del método de nanolitografía de oxidación en paralelo para replicar nanoestructuras por debajo de 100 nm. La transformada de Fourier se ha aplicado para determinar la periodicidad de la réplica en una región más grande (figura 3.8b). Uno de las desventajas de utilizar sellos con áreas pequeñas recubiertas de patrones es encontrar los patrones.

La falta de uniformidad de los patrones transferidos que se observa en varias de las réplicas de oxidación paralelas se atribuye a dos factores. A la rugosidad del recubrimiento metálico depositado sobre el sello. El perfil del sello recubierto muestra variaciones de altura de 1 a 3 nm a través de los granos. Otro factor relevante es la dificultad de lograr una alineación paralela perfecta entre los motivos del sello que cubren un área pequeña (400 μm^2) y la muestra. Esto implica que la distancia entre el sello y la muestra cambia con la posición a lo largo de la muestra.

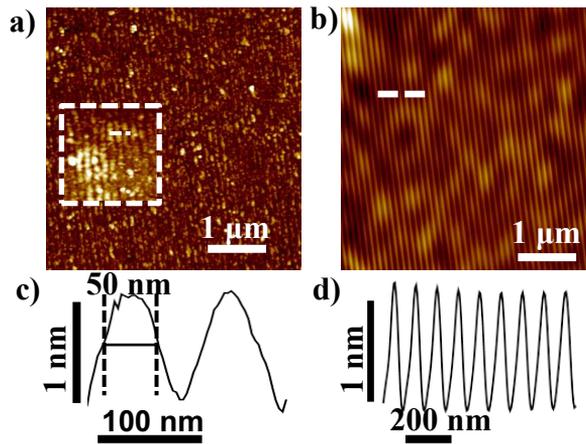


Figura 3.8: (a) Imagen de AFM de los patrones fabricado por nanolitografía de oxidación en paralelo en un SOI con una película delgada de PS-OH. El recuadro muestra una sección de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la réplica. La línea marcada en el recuadro se muestra en el panel inferior (c). (b) Imagen de AFM (Filtrada con una FFT) de la imagen que se muestra en (a). (d) Sección transversal de la línea macada en (b).

La tabla 3.1 muestra una comparación de la periodicidad de patrones conseguida mediante la nanolitografía de oxidación local en paralelo.

Autor	Periodicidad de patrones de óxidos (nm)	Polímero utilizado	Grosor de los patrones transferidos (nm)
Losilla y coautores ¹¹⁰	760	PMMA	60
Albonetti y coautores ¹⁰⁸	1400	-	-
Martínez y coautores ¹⁰⁷	300	-	No indicado
Cavallini y coautores ¹⁰⁶	760	-	148
Este trabajo	740	PS-OH	12
	320	PMMA	12
	100	PS-OH	-

Tabla 3.1: Periodicidad de patrones de óxidos fabricados mediante nanolitografía de oxidación en paralelo.

3.5.2 Composición de los patrones fabricados mediante Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)

Para determinar la naturaleza de las nanoestructuras fabricadas mediante nanolitografía de oxidación local en paralelo se ha realizado *Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (HAXPES)¹¹² (figura 3.9). Los experimentos de HAXPES se realizaron en la estación HIKE ubicada en la línea KMC-1 en el sincrotrón BESSY II del Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie en Berlín (Alemania)¹¹³ por Laura Evangelio del grupo de Francesc Pérez-Murano del Instituto de Microelectrónica de Barcelona (CSIC).

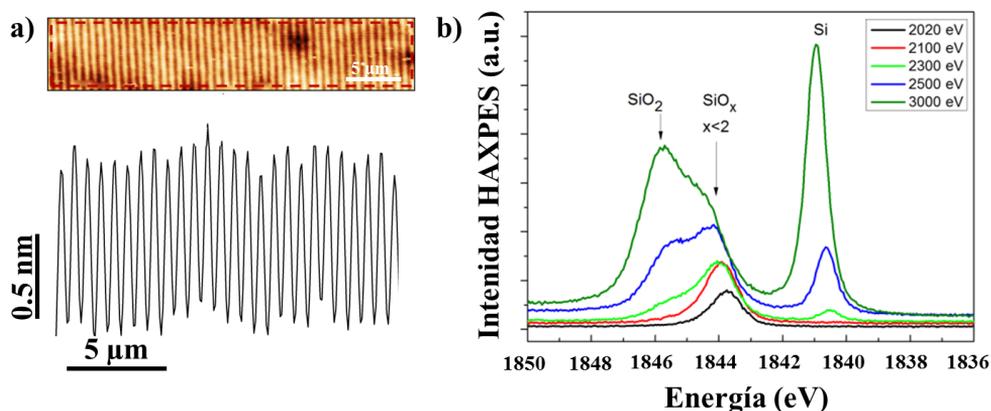


Figura 3.9: (a) Imagen de topografía de una réplica de DVD con 740 nm de periodicidad. (b) Espectro de HAXPES de la región de Si 1s a diferentes energías de fotones.

Las medidas se hicieron tomando los espectros de Si 1s entre energías de fotones de 2020 a 3000 eV. La línea Si 1s ofrece mayor sensibilidad interfacial con energías de fotones por encima de 2020 eV en comparación con la línea Si 2p que ofrece 1550 eV aproximadamente. Se observa un pico aproximadamente en 1844 eV de energía de enlace usando una energía de fotones de 2020 eV. A energías de fotones de 3000 eV, se observan dos picos en 1841 y 1846 eV de energías de enlace. Los picos en 1841 y 1846 eV corresponden al Si y al SiO₂ respectivamente revelando su presencia en la muestra. El resultado que se ha obtenido de la composición de los óxidos de la réplica usando una película delgada de PS-OH, concuerda con los

resultado obtenido por Albonetti y coautores¹⁰⁸ realizando la oxidación en paralelo sobre silicio directamente sin polímero. También se puede observar que a energía de fotones más baja (2020 eV) aparece un pico a energía de enlaces de 1844 eV correspondiente a la parte más superficial de la muestra, correspondiente al óxido de la superficie creado, puede asignarse a una capa de óxido subestequiométrica (SiO_x), con silicio parcialmente oxidado.

3.5.3 Formación de patrones con moléculas biológicas mediante la nanolitografía de oxidación local en paralelo.

El método se basa en controlar las interacciones electrostáticas entre las biomoléculas y los patrones fabricados. Las moléculas biológicas adquieren cargas en solución. Dicha carga podría modificarse variando el pH de la solución y dependerá del punto isoelectrico de la molécula. Por otro lado, las interacciones electrostáticas de un sustrato de Si podrían modificarse funcionalizando la superficie con las moléculas adecuadas para enlazar las biomoléculas deseadas. Para este experimento, las superficies donde se desea depositar las biomoléculas se funcionalizan con aminopropiltrioxisilano (APTES) con grupos aminos en la superficie, los cuales se protonarán con un pH inferior a 7, por lo tanto, esas superficies mostrarán una superficie neta positiva. Por otro lado, la superficie de Si funcionalizadas previamente con una monocapa autoensamblada de octadeciltriclorosilano (OTS) mostrarán carga neutra a diferentes valores de pH^{114, 115, 116}.

La fórmula química del **OTS** es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$. El grupo $-\text{SiCl}_3$ en uno de sus extremos, reacciona rápidamente con grupos $-\text{OH}$, produciéndose rápidamente el proceso de autoensamblado en la superficie del óxido de silicio. En el otro extremo de la molécula, se encuentra el grupo funcional $-\text{CH}_3$. Este grupo funcional no interacciona con las biomoléculas utilizadas en este estudio debido a que es estable a diferentes condiciones de pH. La carga neta del OTS a cualquier pH es neutra.

La fórmula química del **APTES** es $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$. El grupo CH_3 en uno de sus extremos, reacciona con grupos $-\text{OH}$, produciéndose el proceso de autoensamblado en la superficie del óxido de silicio. En el otro extremo, se

encuentra el grupo funcional $-\text{NH}_3$. Este grupo funcional se protona o desprotona dependiendo del pH del medio. El punto isoeléctrico (pI) del APTES se encuentra a pH entre 6 y 8.

La **ferritina** es una proteína que está formada por 24 unidades proteicas (apoferritina). Tiene un peso molecular total de 440 kDa. Su función es la de almacenar hierro, el cual es necesario por ejemplo para la producción de hemoglobina. El tamaño de la ferritina es de 13 nm de diámetro aproximadamente con un hueco interior de 7 nm donde se almacena los iones férricos¹¹⁷. El pI de la ferritina se encuentra entre valores de pH 4,6¹¹⁸. Por encima de este valor, muestra una densidad de carga negativa debido a la desprotonación de los grupos carboxílicos y por debajo del pI, muestra una densidad de carga positiva debido a la protonación del grupo $-\text{NH}_3$.

La Figura 3.10 muestra los pasos principales para realizar patrones de proteínas mediante la nanolitografía de oxidación en paralelo. En primer lugar, las superficies de Si se funcionalizan con una monocapa de octadeciltriclorosilano (OTS):

- Las muestras se expusieron a un plasma de oxígeno a una potencia de 50W durante 30 segundos.
- Se sumergieron inmediatamente en tolueno anhidro 99,5 %.
- En una caja de guantes con atmósfera de N_2 se pasaron las muestras del tolueno anhidro a una disolución de 5 mL de tolueno anhidro 99,9 % con 3 μL de OTS durante 1 min y 45 s. Seguidamente se vuelve a pasar la muestra a la disolución de tolueno.
- Para eliminar el OTS que no ha reaccionado con la superficie del silicio la muestra sumergida en tolueno se introduce 10 minutos en el baño de ultrasonidos. Este proceso se repite introduciendo la muestra en cloroformo, en etanol y en agua y se seca con N_2 . La muestra con el OTS se cura en una placa calefactora a 80° durante 1 min y se deja enfriar a temperatura ambiente.

En segundo lugar, la superficie funcionalizada se modifica mediante la nanolitografía de oxidación en paralelo. El proceso elimina las regiones con OTS y oxida el Si (Figura 3.10b). En tercer lugar, depositamos una

monocapa autoensamblada de aminopropiltriétoxisilano (APTES) (Figura 3.10c):

- Las muestras se introducen en una disolución de 5 μL APTES y 25 mL de etanol durante 45 minutos. Después, se enjuagan con etanol y agua para eliminar el APTES que no ha reaccionado, y se secan con N_2 .
- Se cura el APTES calentándolo en una placa calefactora a 80° durante 30 min y se deja enfriar a temperatura ambiente.

En cuarto lugar, depositamos las proteínas de ferritina a ($\text{pH} = 5.5$). A este pH, la ferritina está cargada negativamente y el APTES está cargado positivamente, por lo que las ferritinas se ven atraídas por el área recubierta por el APTES.

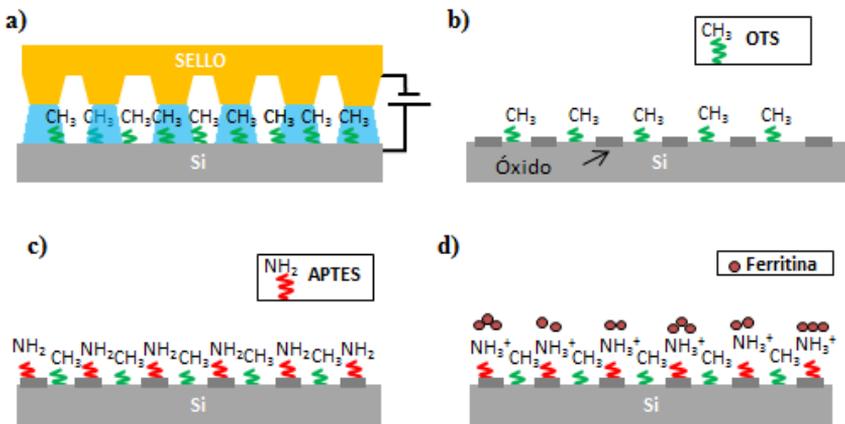


Figura 3.10: (a) Nanolitografía de Oxidación en paralelo de una superficie de Si funcionalizada con OTS. (b) Estructura de la superficie después de la nanolitografía. La superficie alterna SiO_2 y las regiones con OTS. (c) Las regiones de SiO_2 se funcionalizan con una monocapa de APTES. (d) A valores de pH superiores al punto isoeléctrico de la ferritina ($\text{pI} = 4.5$), las interacciones electrostáticas conducen a la ferritina (con carga negativa) hacia los patrones de APTES (con carga positiva).

La figura 3.11 muestra una imagen de AFM de un patrón de ferritina con un paso de 320 nm. El patrón se ha obtenido después de depositar una gota de 100 μl de una suspensión a pH 5.5 que contiene ferritina (250 $\mu\text{g} / \text{ml}$) durante 30 s en un patrón OTS-APTES generado por la oxidación en paralelo. La imagen de fase de AFM (figura 2.17b) muestra que las

proteínas se adsorben preferentemente en las regiones APTES. La densidad superficial de las proteínas podría incrementarse aumentando la concentración. La Figura 2.17c muestra una imagen de AFM de un patrón de ferritina obtenido depositando una gota de 100 μl de una suspensión a $\text{pH} = 5.5$ que contiene ferritina (500 $\mu\text{g} / \text{ml}$) en un patrón mixto OTS-APTES fabricado por nanolitografía de oxidación en paralelo. En los experimentos, después del protocolo de deposición de las proteínas, las muestras se enjuagaron en agua destilada para eliminar las proteínas poco adsorbidas y / u otros elementos de la disolución.

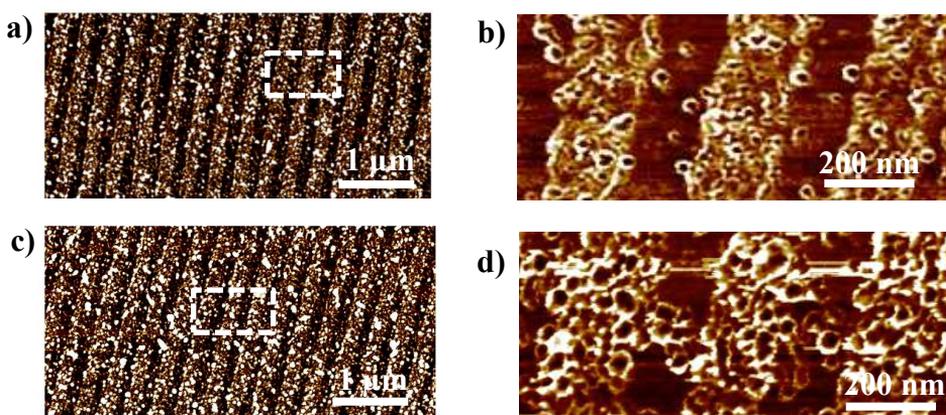


Figura 3.11: Patrones de proteínas (ferritina) obtenidos por nanolitografía de oxidación en paralelo. Se aplicaron 35V durante 90 s a 78% de RH. (a) y (b) Imagen de topografía de un conjunto de líneas paralelas que contienen ferritinas. (b) y (d) Imagen de fase de la región marcada en (a) y (c) respectivamente. Las moléculas de ferrita se depositan preferentemente en las regiones con APTES. A mayor concentración, también se observan algunas proteínas en las regiones OTS (c).

3.6 Resumen.

Los principales resultados obtenidos en este capítulo son:

- La transferencia de patrones de un sello a una capa de silicio recubierta por diferentes polímeros ha sido demostrada. El tamaño mínimo de periodicidad para transferir los patrones sin que se oxide toda la superficie ha sido estudiado, obteniéndose patrones de 740, 320 y 98 nm de periodicidad.

- Se ha estudiado la composición de los óxidos formado mediante la oxidación en paralelo mediante HAXPES resultando la formación de patrones de SiO₂ mediante la nanolitografía de oxidación en paralelo.
- Un matriz de líneas de biomoléculas de ferritina se ha fabricado usando un sello de 340 nm de periodicidad. Se utilizó dos concentraciones de ferritinas diferentes para aumentar la densidad de moléculas fijadas en la superficie de los patrones.

Capítulo

4

Fabricación de Dispositivos Nanoelectrónicos y Nanomecánicos mediante o-SPL

4.1 Introducción.

El silicio es el material más utilizado en la industria de la microelectrónica para la fabricación de circuitos electrónicos destacando por sus propiedades semiconductoras, su abundancia y su bajo coste para la fabricación de nanohilos de silicio (SiNWs) ¹¹⁹.

Los dispositivos basados en SiNWs son de bastante interés debido a su tamaño, y han sido usados para aplicaciones en sensores químicos¹²⁰, biológicos¹²¹, ópticos¹²² o como resonadores mecánicos¹²³.

Existen dos métodos para su fabricación: El método *bottom-up* y el método *top-down*. El método *bottom-up* consiste en sintetizar químicamente nanopartículas de Si hasta conseguir los SiNW. Un ejemplo es el método de crecimiento en fase vapor (CVD) usando oro como catalizador para el crecimiento de los SiNWs¹²³. El método *top-down*, se basa en la transferencia de patrones fabricados en la superficie del silicio a través de procesos físicos o químicos para realizar el grabado. Los métodos más comunes usados son la fotolitografía ultravioleta¹²⁴, EBL¹²⁵, litografía con haz de iones (FIB)¹²⁶ o NIL¹²⁷.

La técnica de o-SPL se ha usado para la fabricación de SiNWs, que combinada con otras técnicas de litografía, ha permitido la fabricación de transistores de efecto campo (FET)^{128, 129, 130, 131}.

En este capítulo se han desarrollado dos protocolos para la fabricación de transistores de efecto campo (FET) basados en SiNWs con distintas configuraciones (sobre óxido de silicio y suspendidos). El método para diseñar y generar los SiNWs es o-SPL. La fabricación de los SiNW por o-SPL se basa en la transferencia de un patrón de óxido al sustrato. Los patrones de óxido actúan como máscaras en la capa de silicio superior de un SOI, pudiéndose transferir a dicha capa por técnicas de grabado¹³². También se reduce el canal de conducción de un transistor de efecto campo basado en disulfuro de molibdeno (MoS₂) mediante o-SPL.

4.2 Características principales del transistor de efecto campo.

FET es una de las configuraciones más usada en la industria de la microelectrónica dentro de los circuitos integrados como por ejemplo los microprocesadores. El dispositivo consta de tres terminales: fuente (S), drenador (D) y puerta (G). La figura 4.1 muestra la configuración electrónica del dispositivo. La corriente que atraviesa el canal del transistor I_D depende del potencial aplicado entre los electrodos S y D (V_D) y por el campo eléctrico creado por la aplicación del voltaje entre S y G (V_G). El valor de V_D cuando el transistor pasa de estar apagado a encenderse es conocido como voltaje umbral (V_T).

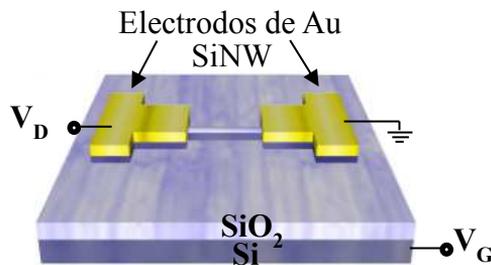


Figura 4.1: Representación de la configuración del SiNWFET. El dispositivo opera con la configuración de *back-gate*.

Efecto del potencial aplicado en la puerta.

Cuando $V_D > 0$ y $V_G > V_T$, el transistor se encuentra en situación de inversión, es decir, permite establecer corriente entre S y D. El campo eléctrico generado en G induce el paso de la corriente.

Tipo de dispositivo.

Si el nivel de I_D se incrementa con $V_G > 0$, el dispositivo es de **tipo n** y los portadores de carga son electrones. En cambio, si I_D se incrementa con $V_G < 0$, el dispositivo es de **tipo p** y los portadores de carga son huecos. También, si $V_G = 0$ y $I_D > 0$ el dispositivo es nombrado **normalmente encendido** o *Depletion mode* y si $V_G = 0$ e I_D es muy pequeña el dispositivo es nombrado **normalmente apagado** o *enhancement mode*.

Tipo de curvas I-V de un transistor de efecto campo.

La Figura 4.2 muestra los diferentes tipos de curvas características de un FET¹³³. Las figuras 4.2a, b, c, d son las curvas características de salida. Muestra I_D como una función de V_D mientras se mantiene un valor fijo de V_G . Las figuras 4.2. e, f, g, h, muestran las curvas características de transferencia. Muestra I_D como una función de V_G mientras se mantiene un valor fijo de V_D .

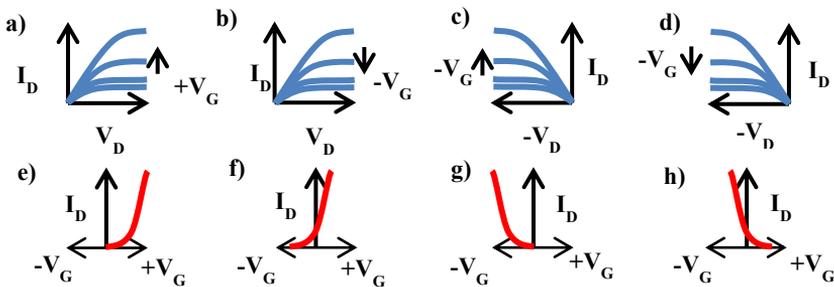


Figura 4.2: Curvas características de salida y de transferencia. (a), (b) Curvas de salida de un transistor tipo n, normalmente apagado y normalmente encendido respectivamente. (c) y (d) Curvas de salida de un transistor tipo p, normalmente apagado y normalmente encendido respectivamente. (e) y (f) Curvas de transferencia de un transistor tipo p, normalmente apagado y normalmente encendido respectivamente. (g) y (h) Curvas de transferencia de un transistor tipo n, normalmente apagado y normalmente encendido respectivamente.

Existen dispositivos que presentan características de ambos tipos (p y n), dependiendo del voltaje que sea aplicado, la conducción se favorecerá por un tipo de portadores u otro.

La figura 4.3a muestra las curvas características de salida donde se pueden distinguir 3 regiones: la **región lineal**, cuando $V_D \ll (V_G - V_T)$, I_D incrementa de forma lineal con respecto a V_D . La corriente I_D se puede calcular a través de la siguiente expresión:

$$I_D = \frac{\mu}{L^2} \cdot C_{OX} \cdot (V_G - V_T) \cdot V_D \quad (4.1)$$

Donde la movilidad (μ) puede ser calculada mediante la ecuación:

$$\mu = \frac{L^2 G_m}{C_{OX} V_D} \quad (4.2)$$

Y la transconductancia (G_m) se puede calcular como la pendiente de la curva de transferencia sobre el valor de V_T . Es definida mediante la siguiente ecuación y el valor de V_G es constante.

$$G_m = \frac{dI_D}{dV_G} \quad (4.3)$$

C_{ox} es la capacitancia del óxido por unidad de área y se puede calcular mediante la ecuación:

$$C_{OX} = \frac{\epsilon_{ox}}{d} \quad (4.4)$$

En la **región no lineal**, I_D incrementa de forma no lineal con el incremento de V_D . En la **región de saturación**, I_D alcanza el valor de saturación manteniéndose constante que no depende del incremento de V_D . Se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$I_D = \frac{\mu}{2L^2} \cdot C_{OX} \cdot (V_G - V_T)^2 \quad (4.5)$$

La figura 4.3b y c, corresponde a la curva de transferencia en escala lineal y logarítmica. Se pueden extraer los valores V_T , la relación *ON/OFF* y el valor del *subthreshold swing* (SS) de la curva de transferencia en escala logarítmica.

El voltaje umbral (V_T) puede extraerse de la intersección de la pendiente de la curva de transferencia cuando el dispositivo está apagado y cuando está encendido. La relación *ON/OFF* puede extraerse de la relación de la

corriente cuando está encendido entre la corriente de cuando el transistor se enciende. Estos valores se obtienen de la curva de transferencia en escala logarítmica.

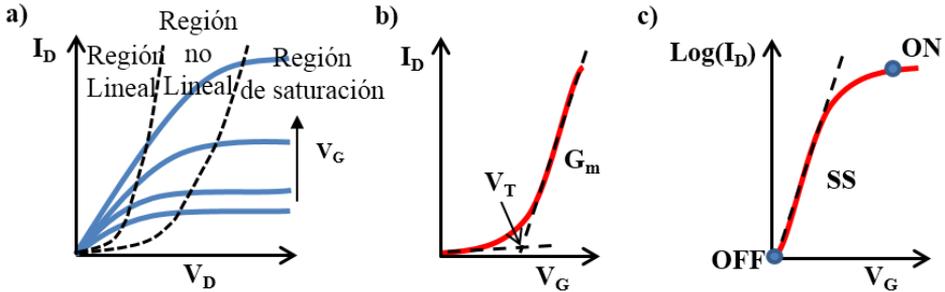


Figura 4.3: (a) Diferentes regiones que aparecen en las curvas características de salida del FET. (b) V_T puede ser obtenido extrapolando la curva de transferencia en escala lineal. G_m se puede obtener de la pendiente. (c) SS puede ser obtenido de la pendiente de la curva transferencia en escala logarítmica. La relación de la corriente ON/OFF se puede calcular a partir de los valores de la gráfica en escala logarítmica.

El SS se define como el cambio en V_G necesario para cambiar I_D un orden de magnitud dando información de cómo de rápido el transistor se enciende cuando se aplica un V_G . Cuanto más pequeño es el valor de SS indica que enciende más rápido. Sus unidades son (V/dec). Se define por la siguiente expresión:

$$SS = (\ln 10) \cdot \left(\frac{kT}{q} \right) \cdot \left(1 + \frac{C_D}{C_{OX}} \right) \quad (4.6)$$

Donde, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, q la carga elemental y C_D la capacitancia de difusión o de almacenamiento.

La capacitancia del SiNW (C_{NW}) puede ser calculada por la siguiente ecuación: (Capacitor plano-paralelo)

$$C_{NW} = \frac{WL}{t_{ox}} \cdot \epsilon_o \epsilon_{ox} \quad (4.7)$$

Donde t_{ox} es el espesor de la capa del dieléctrico.

La resistencia de los SiNWs se puede obtener de la pendiente de la región lineal de una curva característica de salida. Y la resistividad se puede calcular a partir de la expresión de la Ley de Ohm:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L} \quad (4.8)$$

Donde S es la sección transversal y L la longitud del canal conductor.

4.3 Resultados.

4.3.1 Fabricación y caracterización de SiNW FETs mediante o-SPL.

El sustrato usado para la fabricación de los SiNWs FETs es el SOI adquirido en MEMC/SunEdison (EE.UU.). Las características técnicas se recogen en la tabla 2.1 del capítulo 2.

Para la optimización de los dispositivos basados en SiNW se requiere la disminución de los SiNWs tanto en anchura como en grosor. Previamente, estos dispositivos se han fabricado por o-SPL y por EBL utilizando muestras de SOI relativamente gruesas, con una capa de Si de 55 nm¹³⁴. La capa de Si determina el grosor máximo del SiNW resultante mediante procesos de grabado anisotrópico. Una forma de abordar el problema del espesor del SiNW es usar un SOI con una capa de Si de 12 nm de grosor. Sin embargo, para reducir la anchura del SiNW se requiere la fabricación de una máscara de óxido muy delgada. Además, el proceso de grabado debe ser muy selectivo, para que el silicio no enmascarado se elimine antes de que se consuma la máscara⁹¹. Finalmente, un tratamiento térmico mejora las propiedades eléctricas de los dispositivos mediante la eliminación de cargas y defectos electrónicos generados en el contacto metal-semiconductor durante algunos de los pasos de fabricación¹³⁴.

La Figura 4.4 ilustra los pasos litográficos principales para fabricar un SiNW FET a partir de un SOI con una capa de silicio de 12 nm de espesor.

El protocolo diseñado para el proceso de fabricación de los dispositivos es el siguiente:

1. Se cortan los sustratos del SOI y se usa el mismo protocolo de limpieza descrito en el capítulo 2. (RCA) (véase figura 4.4a)
2. Fotolitografía para crear los electrodos metálicos. También son utilizados como marcadores para localizar los óxidos fabricados

con o-SPL. Este proceso consiste en depositar una capa de aproximadamente $1,8 \mu\text{m}$ de espesor mediante centrifugado a 5000 rpm durante 60 s de S1813. Curar la fotorresina a $115 \text{ }^\circ\text{C}$ en una placa calefactora durante 60 s y posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente antes del siguiente proceso. Haciendo uso de la alineadora se realiza la fotolitografía ultravioleta, exponiendo la muestra durante 8 s. Este proceso permite fabricar microestructuras con resolución de hasta $1 \mu\text{m}$.

3. Revelado de la muestra. Se sumerge la muestra en el revelador MF-319 durante 60 s y posteriormente se introduce en agua durante 30 s. Finalmente se seca con un flujo de N_2 .
4. Plasma de O_2 . Antes de depositar el metal sobre los patrones creados, se realiza una limpieza de la superficie con plasma de O_2 . Este proceso asegura un buen contacto entre el Si y el metal depositado en el siguiente paso eliminando posibles restos de resina en el paso anterior.
5. Mediante la técnica de deposición en fase vapor mediante un haz de electrones (EBPVD) se depositan 5 nm de Cr y 40 nm de Au. Se utiliza una fuente de alto voltaje con 10 KeV. El Cr se evapora con una corriente de 6 mA y el Au con una corriente de 52 mA. Se realizó a una presión inicial de 6×10^{-7} bar.
6. *Lift-off*. Se sumergen las muestras en acetona y se introducen en un baño de ultrasonidos durante 20 segundos. La muestra se enjuaga con isopropanol y con agua. (Figura 4.4b)
7. Después de este proceso para asegurar que no queden restos, se realiza un ciclo del protocolo de limpieza RCA.
8. Fabricación de las máscaras de SiO_2 por o-SPL. Los parámetros usados son 27V, 0.7 ms y entre 40 y 45% de humedad relativa. Se realizó en AM-AFM con una amplitud libre de 5 nm y un paso de 2 nm entre cada punto de oxidación. Bajo estas condiciones, las máscaras de óxido de silicio tienen una altura aproximadamente de 1.5 nm y una anchura de 30 nm. (Figura 4.4c)
9. Se vuelve a repetir los procesos desde el paso 2 hasta el paso 6 para contactar los electrodos con el SiNW. (Figura 4.4d)

10. Grabado en seco mediante iones radioactivos (RIE) para transferir las máscaras de SiO_2 a la capa de Si del SOI. Los parámetros son: 10:5 sccm de $\text{SF}_6:\text{O}_2$, 20W, 45 s y $6.25 \cdot 10^{-2}$ mTorr (Figura 4.4e).
11. Tratamiento térmico a 300°C durante 30 s en atmósfera de Ar.

Una vez que se completan los pasos litográficos, al dispositivo se le realiza un tratamiento térmico en atmósfera de Ar para mejorar sus propiedades eléctricas ¹³⁴. Con el adecuado tratamiento térmico se pueden eliminar las cargas atrapadas en la superficie del óxido o en la superficie del SiNW¹³⁵, además de mejorar el contacto óhmico.

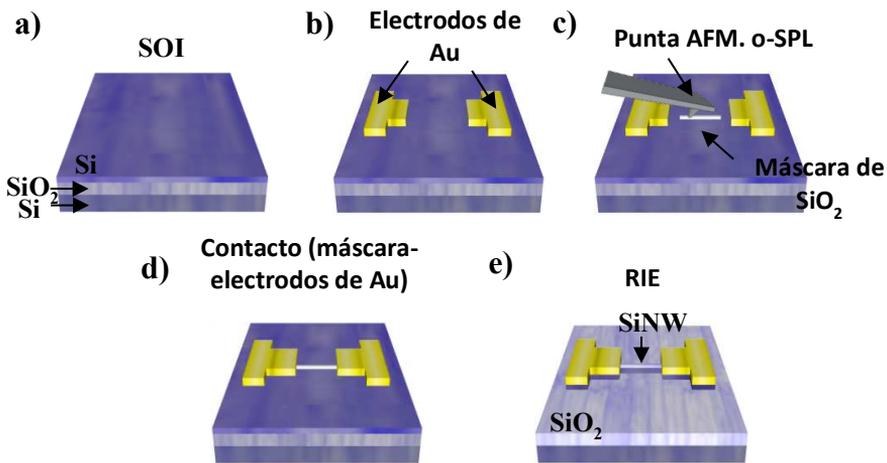


Figura 4.4: Esquema general del proceso de fabricación de un SiNW FET (a) Sustrato SOI. (b) Electrodo de Cr_2 y Au fabricado por fotolitografía y deposición de metales mediante un haz de electrones (EBPVD) (c) Fabricación de la máscara de óxido por o-SPL. (d) Fotolitografía para contactar la máscara de óxido con el electrodo. (e) RIE para fabricar el SiNW. Obtención del dispositivo.

La figura 4.5a muestra una imagen de AFM de una máscara de óxido fabricada mediante o-SPL. Tiene una altura de 1.4 nm. Los electrodos de Au han sido fabricados por EBPVD. La figura 4.5b muestra el SiNW FET después del proceso de grabado mediante RIE. El SiNW fabricado tiene una longitud de $5\ \mu\text{m}$, una anchura de 52 nm y una altura de 12 nm.

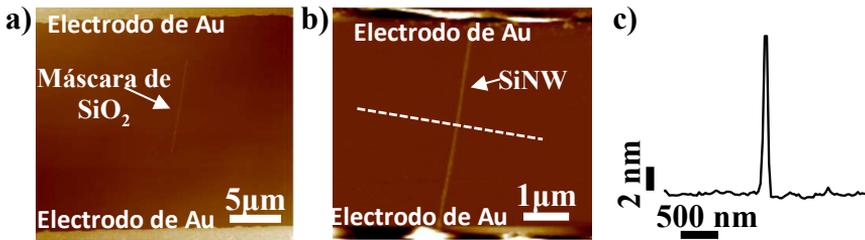


Figura 4.5: (a) Imagen de AFM que muestra la máscara de óxido fabricada con 27V, 0.7 ms y 42% de RH. (b) Imagen de AFM del SiNWFET adquirida después del proceso RIE. (c) Sección transversal de la línea señalada en (a) del SiNW.

El proceso de grabado mediante RIE, ha sido previamente calibrado para atacar la capa superior de 12 nm de silicio del SOI, grabando la parte protegida por la máscara de óxido de silicio. La figura 4.5c muestra el perfil trapezoidal del SiNW fabricado mediante o-SPL. Esto es debido a la forma trapezoidal de la máscara de óxido de silicio.

Caracterización eléctrica.

Las medidas eléctricas se realizaron a temperatura ambiente en una estación de puntas (Everbeing EB 06, Taiwan) con un analizador (Keithley 4200). Se tomaron las curvas de transferencia y de salida. Desde el software se controla los voltajes aplicados en cada terminal.

Las propiedades eléctricas varían un poco para cada transistor fabricado debido a las desviaciones en cada paso de fabricación que repercuten en el tamaño del SiNW fabricado. En la figura 4.6 se muestran las curvas de salida y de transferencia de un transistor fabricado mediante o-SPL.

En la figura 4.6a y b se observa que el transistor es tipo n. El transistor presenta una bien definida región lineal y región de saturación. De la curva de transferencia en escala lineal se extrae el valor de V_T , SS y la relación de ON/OFF. Estos valores son 1V, 170 mV/dec y 10^4 respectivamente. La ecuación 4.7 es usada para el cálculo de la C_{NW} , donde ϵ_{ox} es 3.9, la longitud es 5 μm , la anchura 52 nm y t_{ox} es 25 nm, dando como resultado 0,354 fF. La ecuación 4.2 es usada para el cálculo de la movilidad de los electrones, dando como resultado 557 $cm^2/V \cdot s$. El nivel de corriente de fuga medido está por debajo de $5 \times 10^{-10} A$ para este tipo de dispositivos.

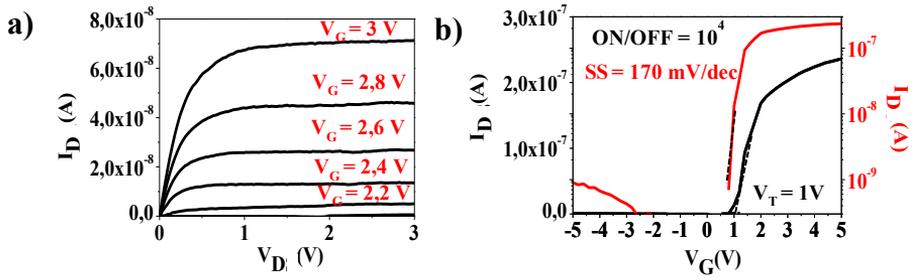


Figura 4.6: (a) Curvas de salida de un SiNW FET fabricado mediante o-SPL (b) Curva de transferencia del SiNW FET representado en negro en escala lineal y en rojo en escala logarítmica.

Este resultado demuestra la capacidad de o-SPL para fabricar un SiNW FET ultradelgado (con solo un espesor de 12 nm).

En la figura 4.7 se representa la curva de transferencia de otro transistor fabricado con el mismo protocolo. Se observa que las propiedades eléctricas son muy similares a las del dispositivo anterior. El transistor presenta una bien definida región lineal y región de saturación y también es de tipo n. De la curva de transferencia en escala lineal se extrae el valor de V_T , SS y la relación de ON/OFF. Estos valores son 2V, 250 mV/dec y 10^4 respectivamente. Este SiNW tiene una longitud de $4,8\ \mu\text{m}$, una anchura de 55 nm y una altura de 12 nm.

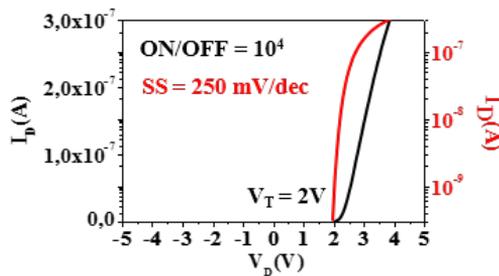


Figura 4.7: Curva de transferencia del SiNW FET representado en negro en escala lineal y en rojo en escala logarítmica.

V_T , SS y la relación de ON/OFF dependen de la geometría de los dispositivos. Cualquier variación en las condiciones del proceso de fabricación puede modificar el tamaño de los dispositivos fabricados. En la litografía óptica, se puede obtener un rango entre 4 y $5\ \mu\text{m}$ de longitud de los SiNW, por la no alineación precisa cada vez que se realiza este proceso.

En o-SPL, se utiliza una nueva punta cada vez que se fabrica máscaras de óxidos. Esto repercute en el tamaño de la máscara, variando su anchura entre 20 y 40 nm, que, a su vez, repercute en el tamaño final del SiNW después del proceso de grabado mediante RIE.

Comparación de las propiedades eléctricas.

La tabla 4.1 muestra una comparación de SiNWs FET fabricados mediante diferentes técnicas de nanofabricación. Si se utiliza un SOI con menor espesor del dieléctrico y fabricando un SiNW con menor tamaño en altura y anchura, la movilidad de los electrones es mayor y el valor del SS es menor.

Otras técnicas de litografías se usaron para la fabricación de SiNWs FETs. Chen y coautores¹³⁶ fabricaron un FET con 1000 SiNW en paralelo usando EBL con 48 nm de anchura, 22 nm de espesor y 4 μm de longitud sobre un dieléctrico de SiO_2 con una altura de 13.6 nm. Como resultado obtienen 540 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ de μ y 60 mV de SS. Estos valores son cercanos a los obtenidos en este apartado para la fabricación de un SiNW FET mediante o-SPL.

Autor	Espesor del dieléctrico (nm) y material	Nº de SiNW	Anchura del SiNW	Altura del SiNW	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	SS (mV/dec)
Ryu y coautores¹³⁴	151 / SiO_2	1	80	55	208	499
Huang y coautores¹³⁷	4 / SiO_2 + 6 / HfO_2	SiNWs en paralelo	10	-	268	168
Chen y coautores¹³⁶	13,6 / SiO_2	1000	48	22	540	60
Lim y coautores¹³⁸	20/ SiO_2	SiNWs en paralelo	148	121	730,3	76
Este trabajo	25 / SiO_2	1	50	12	557	170

Tabla 4.1: μ y SS de SiNW FETS fabricados mediante diferentes técnicas y con diferentes geometrías.

4.3.2. Fabricación y caracterización de SiNWs suspendidos mediante o-SPL.

El sustrato usado para la fabricación de SiNWFET suspendido es el SOI adquirido en IBIS Technology (Danvers, MA). Las características técnicas se recogen en la tabla 2.1 del capítulo 2. Este trabajo ha sido realizado en colaboración con Jordi Llobet del grupo de Francesc Pérez-Murano del Instituto de Microelectrónica de Barcelona (CSIC).

La figura 4.8 ilustra los pasos litográficos principales para fabricar un transistor de efecto de campo SiNW suspendido a partir de un SOI. Los pasos seguidos para el proceso de fabricación de los dispositivos son los siguientes:

1. Después de cortar los sustratos, se usa el mismo protocolo de limpieza descrito en el capítulo 2.
2. Fabricación de los electrodos mediante implantación de iones de Ga con el FIB. Permite fabricar electrodos con una separación por debajo de 1 μm . (Figura 4.8a)
3. Fabricación de las máscaras de SiO_2 por o-SPL. Los parámetros usados son: voltajes entre 21 y 27 V, tiempo de oxidación entre 0.7 y 1 ms y entre 40 y 45% de humedad relativa. Bajo estas condiciones, las máscaras de óxido de silicio tienen una altura aproximadamente de 1.5 nm y una anchura de 30 nm. (Figura 4.8b)
4. RIE para transferir las máscaras de SiO_2 a la capa de Si del SOI. Los parámetros son: 10:5 sccm de $\text{SF}_6:\text{O}_2$, 20W, 45 s y $6.25 \cdot 10^{-2}$ mTorr. (Figura 4.8c)
5. Eliminación de la capa de óxido de silicio del SOI mediante ataque húmedo quedando el SiNW suspendido y unido por los electrodos. (Figura 4.8d)

El proceso de eliminación de la capa de óxido de silicio se realiza mediante una solución tampón de HF. Para evitar que la tensión superficial durante el proceso de secado pueda romper el SiNW, la muestra se sumerge en isopropanol y luego el dispositivo se seca mediante un secador de punto crítico (CPD). Mediante esta técnica, el isopropanol se reemplaza por un gas licuado de CO_2 a una presión de 800 PSI y a una temperatura de hasta

8 °C. Posteriormente se calienta la muestra a 37°C y se aumenta la presión a 1376 PSI, para superar el punto crítico del CO₂ y pasar de fase líquida a fase gaseosa.

El uso del FIB permite fabricar los electrodos con una separación por debajo de 1 μm. Se produce un cambio en el contraste en la superficie donde se han implantado iones de Ga. Esto permite la localización de los electrodos para fabricar los SiNW mediante o-SPL. Este proceso no necesita el uso de máscaras fotolitográficas, resinas, ni la evaporación de metal para la fabricación de los electrodos. Ni tampoco la necesidad de una segunda fotolitografía para contactar los SiNW con el electrodo, ya que se puede oxidar directamente desde un electrodo al otro.

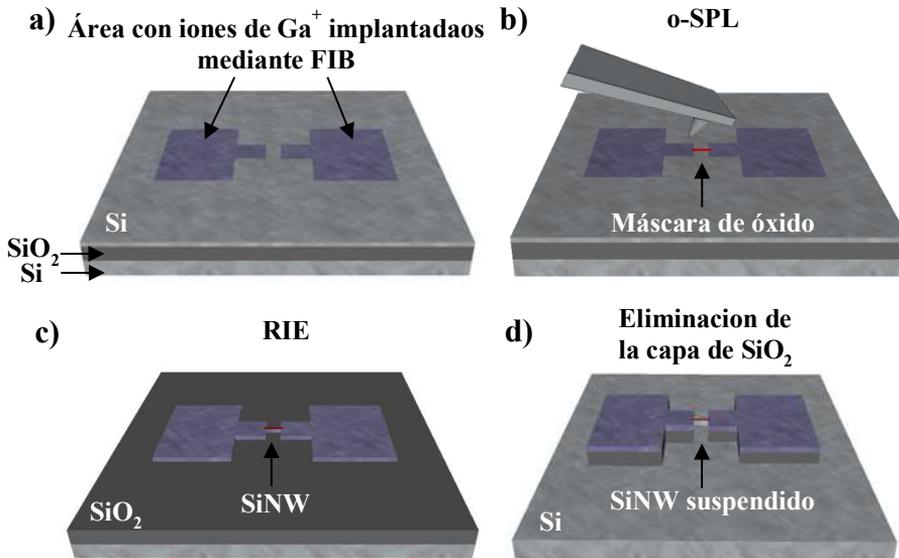


Figura 4.8: Esquema del proceso de la fabricación de SiNWFET suspendido. (a) Sustrato SOI después de la implantación de iones de Ga. (b) Fabricación de la máscara de óxido mediante o-SPL. (c) RIE para fabricar el SiNW. (d) Eliminación de la capa de SiO₂ para suspender el SiNW.

Calibración de la dosis para la fabricación de los contactos.

En este apartado se realiza la calibración de la dosis necesaria para mantener el área de la zona implantada con iones de Ga después del proceso del RIE. Es necesario porque esta área además de ser los marcadores para

realizar las máscaras de óxidos mediante o-SPL, van a ser usadas como electrodos.

La figura 4.9a muestra la relación de la dosis con la altura de los patrones después de la implantación de iones de Ga (en negro) y después del proceso de grabado RIE (en rojo) con respecto al plano de la superficie de la muestra. Mostrando la región en la cual se conserva el mayor espesor de la capa de Si. Se sitúa entre 3×10^{16} y 4×10^{16} at/cm^2 . Los iones implantados en la superficie modifican la composición del material, actuando como máscara en el proceso de grabado. La figura 4.9b muestra una imagen óptica del patrón de calibración fabricado con las distintas dosis.

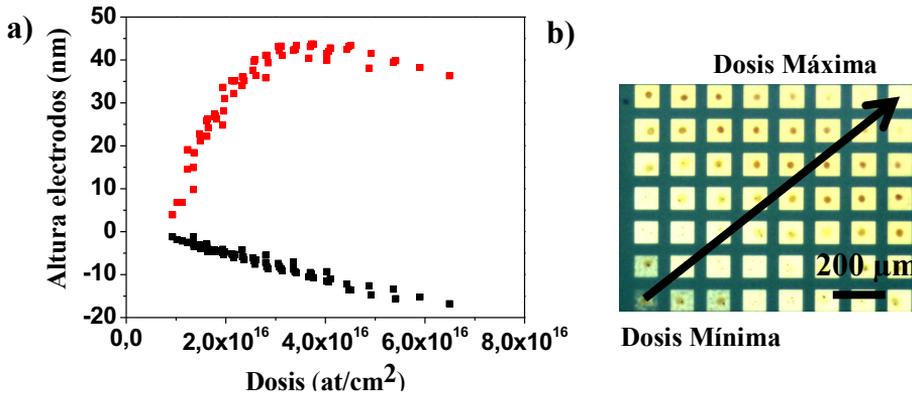


Figura 4.9: (a) Altura de los electrodos fabricados antes (marcado con un cuadrado en color negro) y después (marcado con una x en color rojo) del RIE como una función de la dosis de iones usada. (b) Imagen óptica de una matriz de 8 x 7 áreas cuadradas con diferentes dosis. Se indica con una flecha el sentido de aumento de la dosis.

La figura 4.10 muestra una imagen del óptico de un SOI de 55 nm que ha sido decapado resultando un espesor de 30 nm de Si de altura. Los electrodos fueron definidos por implantación de iones usando el FIB. La figura 4.10a muestra una imagen óptica de la separación de los electrodos fabricados mediante la implantación de iones de Ga. Primero se definen los electrodos separados varias micras, y posteriormente una segunda implantación es realizada para definir una separación más estrecha entre las dos áreas implantadas. La zona de color verde oscuro es el área donde se superponen las dos implantaciones de iones. La figura 4.10b muestra una imagen AFM de de los electrodos. La separación es de 600 nm. Se ha usado una dosis de aproximadamente $3,5 \times 10^{16}$ at/cm^2 .

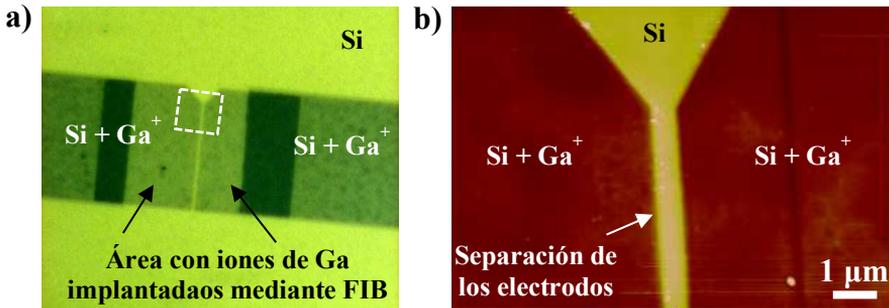


Figura 4.10: Fabricación de los electrodos por implantación (a) Imagen óptica de los electrodos fabricados mediante implantación de iones de Ga. (b) Imagen de AFM del área marcada en (a). La separación entre los electrodos es de 600nm.

Fabricación de los SiNWs mediante o-SPL.

Los óxidos de silicio que se han fabricado son suficientemente largos para atravesar la separación de los electrodos y contactarlos.

En la Figura 4.11 se observa SiNWs fabricados mediante o-SPL.

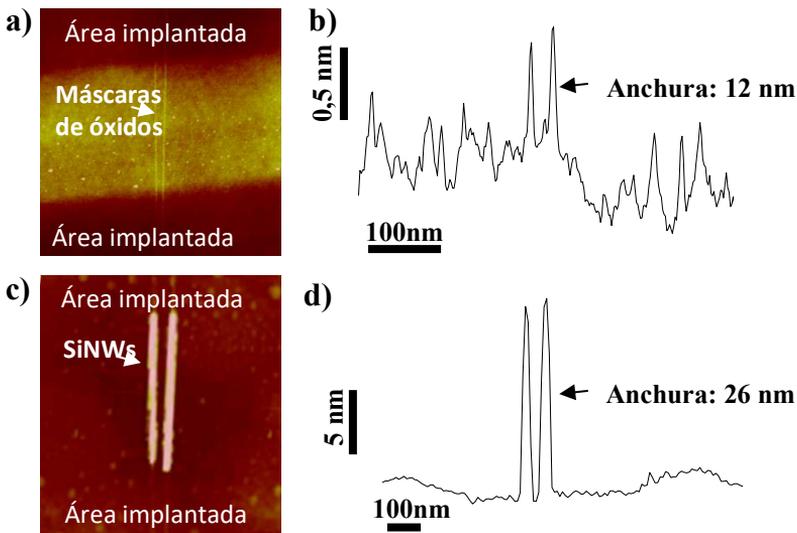


Figura 4.11: (a) Imagen de AFM de dos máscaras de óxido. Se usaron 15V durante 500μs y 37,6% de RH. (b) Sección transversal de la línea marcada en (a). (c) Imagen de AFM de los SiNWs después del RIE. Se usaron 15W durante 32s y 10 scmm de SF₆ y 3 sccm de O₂. (d) Sección transversal de la línea marcada en (c).

En la figura 4.12 se muestran varios SiNWs fabricados en diferentes dispositivos. Las figuras 4.12a, b y c muestran las máscaras fabricadas mediante o-SPL. Las figuras 4.12d, e y f muestran los SiNW después del grabado mediante RIE.

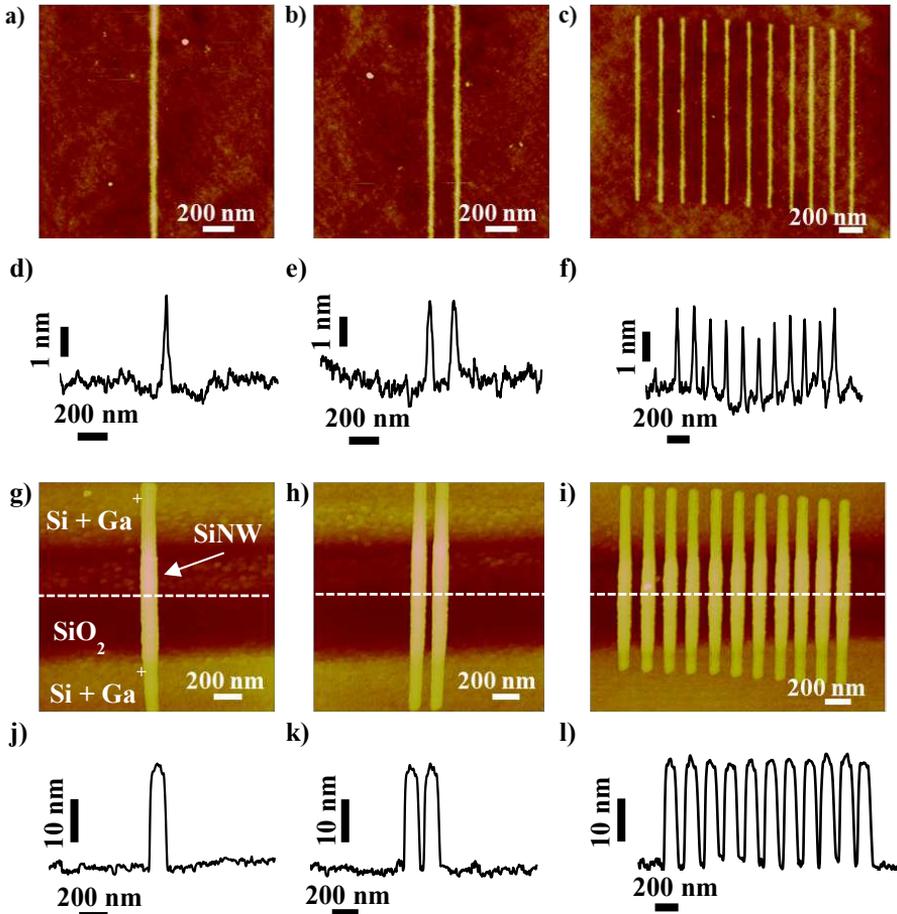


Figura 4.12: Fabricación de SiNW mediante o-SPL. (a), (b) y (c) muestran imágenes de AFM de una, dos y once máscaras de óxidos respectivamente. (d), (e) y (f) Secciones transversales de los SiNWs de las líneas marcadas en (a), (b) y (c) respectivamente. (g), (h) e (i) muestran imágenes de AFM de uno, dos y once SiNWs respectivamente. (j), (h) e (i) Secciones transversales de los SiNWs de las líneas marcadas en (g), (h) y (i) respectivamente. Miden entre 80 y 95 nm de anchura y de entre 20 y 25 nm de espesor.

La Figura 4.13 muestra dos imágenes de SEM de SiNWs suspendidos después del proceso de fabricación.

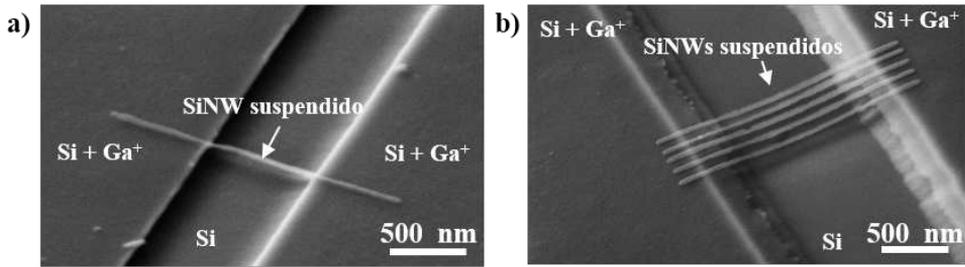


Figura 4.13: (a) Imagen de SEM de un SiNW y (b) de cinco SiNWs suspendidos fabricado mediante o-SPL.

Características eléctricas de los SiNW.

La figura 4.14 muestra dos curvas I_{DS} frente a V_D para dos dispositivos diferentes. La resistencia total medida para el dispositivo con un SiNW usando los datos experimentales extraídos de la figura 3.12a es de $33,3 \text{ G}\Omega$ y para la figura 4.13b con once SiNW es de $7,4 \text{ G}\Omega$. El incremento de números de SiNW en paralelo disminuye la resistencia total del circuito.

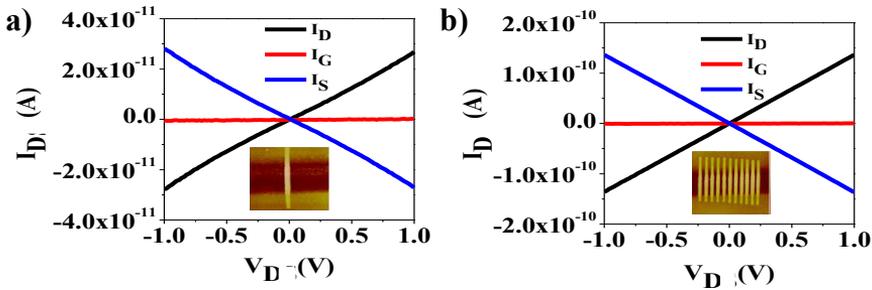


Figura 4.14: I_D frente a V_D para un SiNW (a) y para 11 SiNW.

Las curvas características de salida y de transferencia en escala lineal y logarítmica de un SiNW FET suspendido son representadas en la figura 4.15. El valor del SS es muy alto, 19 V/dec . Esto es debido a la configuración del dispositivo (*back gate*), ya que encontrándose el SiNW suspendido, el campo eléctrico se propaga a través del aire y la constante dieléctrica del aire es menor que la constante dieléctrica del SiO_2 .

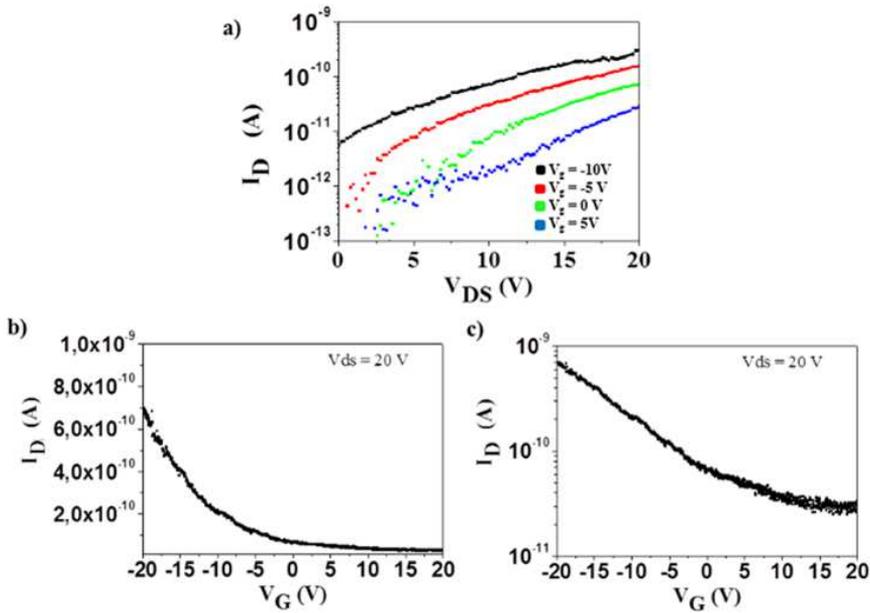


Figura 4.15: Curva característica de salida (a) y de transferencia en escala lineal (b) y en escala logarítmica (c) del dispositivo mostrado en la figura 3.13.

Los valores que se obtienen de corriente son muy pequeños debido a la resistencia tan alta de los dispositivos. Este valor puede ser atribuido por usar como electrodos el área de silicio con la implantación de iones de Ga. También, después del proceso de grabado mediante RIE, se puede atacar superficialmente la superficie de dichos electrodos, eliminando superficialmente unos pocos de nanómetros de su superficie.

4.3.3. Dispositivo nanoelectrónico basado en una monocapa de MoS₂ por o-SPL.

Una monocapa de MoS₂ es un material semiconductor de dos dimensiones con potencial para fabricar nuevos dispositivos electrónicos y ópticos debido a las propiedades que posee^{96, 139}. Se han diseñado transistores de efecto de campo basados en MoS₂^{140, 141} se han aplicado como biosensores¹⁴² o como dispositivo de almacenamiento de datos¹⁴³.

El motivo de realizar técnicas litográficas en este tipo de materiales, es debido a que no se puede controlar la anchura en el crecimiento de las monocapas. Siendo estas anchuras en el orden de micrómetros. Por ello se

propone la reducción del canal de un transistor de efecto campo basado en una monocapa de MoS₂.

Para ello, se ha utilizado o-SPL para cambiar directamente la composición química de las regiones seleccionadas de MoS₂ aplicando un pulso de voltaje negativo entre la punta y la muestra en presencia de O₃. La modificación produce estructuras que sobresalen de la línea de base del material. Estas estructuras de óxidos formadas se han utilizado para suprimir de manera efectiva el transporte de electrones a través de ellas. La capacidad de controlar el tamaño de los patrones fabricados mediante la técnica o-SPL se usa para reducir el canal de conducción de un transistor de efecto campo de MoS₂ del orden de micras a cientos de nanómetros. Este trabajo ha sido desarrollado en colaboración con Andras Kis de la Escuela Politécnica Federal de Laussane (Suiza).

Fabricación y reducción del canal mediante o-SPL.

Se ha utilizado un transistor de una lámina delgada de MoS₂. Las características del dispositivo usado han sido descritas en el capítulo anterior. Las figuras 4.16a, b, c, d, y e muestran un esquema del proceso de fabricación del dispositivo. La figura 4.16f muestra una imagen óptica de la lámina delgada donde se va a realizar la oxidación mediante o-SPL para la reducción del canal de conducción.

El canal del transistor se redujo de 2 a 0,2 μm por la construcción de barreras de óxidos en el canal de conducción del transistor. Se fabricaron 4 barreras. Las condiciones fueron 54V, 250 μs de tiempo de oxidación y 8 nm de amplitud libre. La lámpara ultravioleta para generar O₃ se puso 30 minutos previamente a la oxidación. (Véase Figura 4.17).

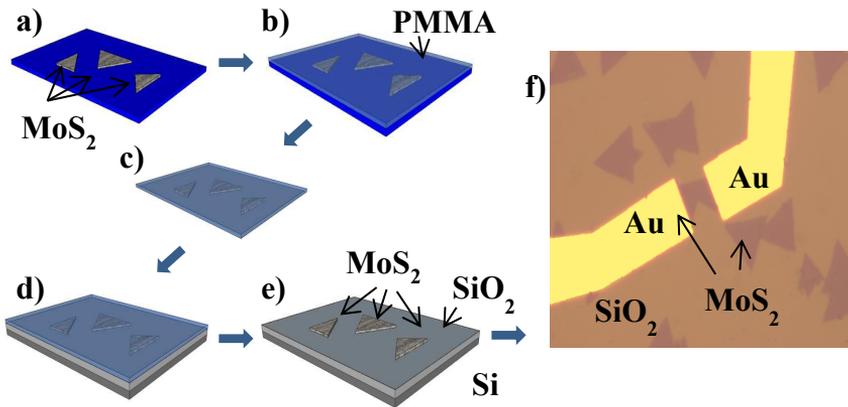


Figura 4.16: Esquema del proceso de fabricación de un MoS₂ FET. (a) Crecimiento de las láminas de MoS₂. (b) Deposición mediante una centrifugadora de una lámina de PMMA. (c) Separación de la lámina de PMMA con las láminas de MoS₂. (d) Transferencia a una muestra de silicio con una capa superior de 270 nm de SiO₂. (e) Eliminación del PMMA. (f) Fabricación de los electrodos.

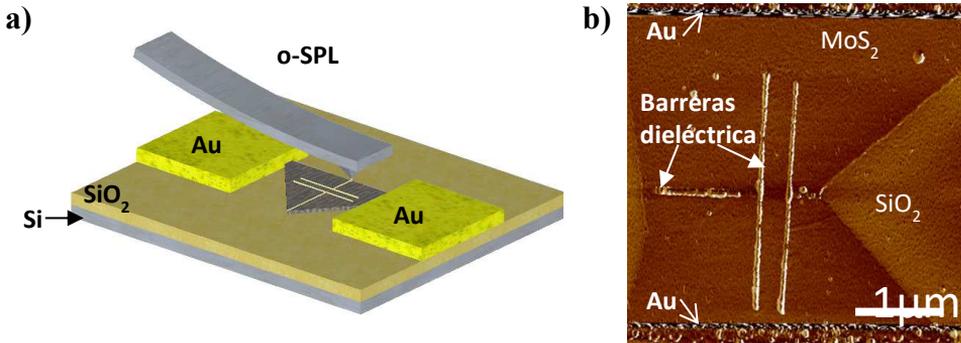


Figura 4.17: Imagen de fase de AFM de un FET de lámina delgada de MoS₂ después de la fabricación de las barreras aislantes mediante o-SPL.

Medidas eléctricas del dispositivo de MoS₂ FET.

Para analizar el efecto producido en las propiedades eléctricas del transistor después de la fabricación de las barreras aislantes se han tomado las curvas características de salida y de transferencia antes y después de la fabricación de dichas barreras.

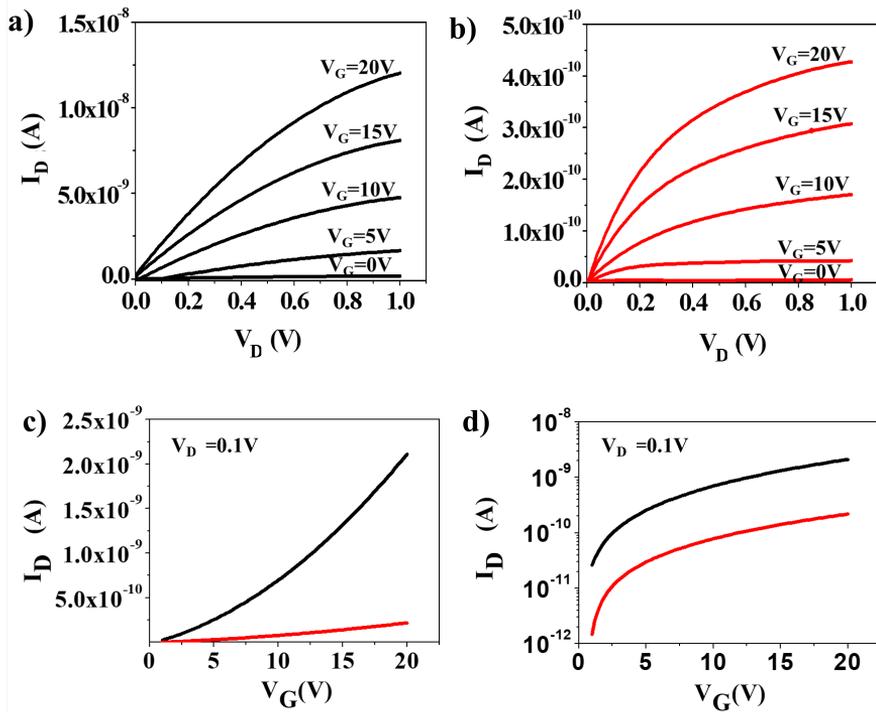


Figura 4.18: Curvas característica de salida antes (a) y después (b) de la fabricación de las barreras aislante mediante o-SPL. Curvas características de transferencia en escala lineal (c) y en escala logarítmica (d). La curva en color negro y rojo representa las características eléctricas del dispositivo antes y después de la fabricación de las barreras aislantes respectivamente.

En la figura 4.18b se puede observar que después de la reducción del canal, la corriente se reduce casi dos órdenes de magnitud con respecto al dispositivo inicial (figura 4.18a). Esto es debido a que la reducción del área del canal produce un incremento de la resistencia del dispositivo (ecuación 4.8), por lo que se produce una disminución de la corriente. Se observa también que el transistor de canal reducido, alcanza la región de saturación para valores más pequeños de V_{DS} . En la figura 4.18d se observa que el valor del SS mejora después de la reducción del canal decreciendo de 3,78 V/dec a 3,02 V/dec.

La reducción de la corriente con la reducción de la anchura del canal es acorde con la Ley de Ohm.

4.4 Resumen.

Los principales resultados obtenidos en este capítulo son:

- Se han fabricado dispositivos basados en SiNW FET utilizando un SOI con 12 nm de silicio en su capa superior y se ha caracterizado eléctricamente. Se han conseguido dispositivos de 50 nm de anchura y 12 nm de espesor. Presenta mejores propiedades eléctricas que otros dispositivos fabricados también mediante o-SPL. Se han alcanzado valores de SS entre 170 a 250 mV/dec y valores de movilidad de $557 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.
- Se han fabricado dispositivos basados en SiNW FET suspendidos utilizando un SOI con 30 nm de silicio en su capa superior y se ha caracterizado eléctricamente. Se ha estudiado la implantación de iones de galio usando un haz de iones focalizados (FIB) para utilizar los patrones creados como máscaras para la fabricación de los electrodos del dispositivo. Se han conseguido SiNWs de 26 nm de anchura y 15 nm de espesor mediante o-SPL. Los dispositivos muestran un valor elevado de SS, siendo de 19V/dec.
- Mediante o-SPL, se ha logrado reducir el canal de conducción de un dispositivo basado en MoS_2 . El canal del transistor se redujo de 2 a $0,2 \mu\text{m}$ por la construcción de barreras de óxidos. Obteniéndose una reducción en la corriente de casi dos órdenes de magnitud, el régimen de saturación se alcanza a menor V_D y el valor del SS decrece de 3,78 a 3,02 V/dec.

Capítulo

5

Nanohilos de silicio para la detección de biomoléculas

5.1 Introducción.

El origen de los biosensores se establece históricamente en el año 1962 cuando Leland C. Clark, profesor de química, propuso hacer sensores que tuvieran la capacidad de medir analitos en el cuerpo humano. Junto a Lyon desarrollaron el biosensor electroquímico de glucosa¹⁴⁴. Este biosensor permitía relacionar directamente la concentración de glucosa con la disminución de la concentración de oxígeno. Posteriormente, en 1969 Guilbault y Montalvo fabricaron el primer electrodo enzimático específico de urea, el cual consistía en la inmovilización de la enzima ureasa sobre un electrodo selectivo de amonio¹⁴⁵. Actualmente, se están desarrollando nuevas aplicaciones de biosensores gracias al desarrollo de técnicas de nanotecnologías y de nanofabricación, las cuales son muy importantes para la fabricación de sensores muy sensibles y selectivos que generalmente pueden ser configurados para detectar cambios muy pequeños y permitan el análisis de diferentes analitos en sistemas complejos. Estas técnicas se han usado para la fabricación de sensores basados en SiNW^{146, 147, 148}, en nanotubos de carbono¹⁴⁹ o en materiales orgánicos^{150, 151, 152}.

Los biosensores eléctricos son de gran importancia porque pueden aplicarse para la detección de enfermedades. Una característica muy importante es la sensibilidad de estos tipos de dispositivos. Esta propiedad se puede combinar con un diseño que permita capturar las biomoléculas sobre la superficie del elemento sensor. En este capítulo, proporcionamos una visión general del reconocimiento biomolecular mediante SiNW. La sensibilidad se mejora al reducir el tamaño del SiNW debido a que se incrementa la relación volumen-superficie¹⁵³.

En este capítulo se introduce el diseño y fabricación de intercaras funcionales para detectar biomoléculas. Se muestra el proceso realizado para funcionalizar selectivamente la superficie de los SiNW fabricados mediante o-SPL. Este método se basa en funcionalizar todo el dispositivo con un polímero que sea muy estable y no interaccione con otras moléculas y mediante m-SPL (ver capítulo 1) eliminar de un área específica la capa formada en la superficie del SiNW mediante la aplicación de una fuerza. La superficie expuesta del SiNW sin el polímero, queda disponible para realizar una nueva funcionalización con otro polímero mientras que el resto del área del dispositivo está protegida por la primera capa de polímero inerte. Consiguiendo así un área muy selectiva donde se realiza la detección de las biomoléculas. Entonces, el sensor con los receptores fijados en la superficie del SiNW es expuesto a una solución contenedora de las biomoléculas, la cual tiene una carga positiva o negativa dependiendo del pH de la solución. Finalmente, se muestra que los SiNW pueden detectar las biomoléculas midiendo los cambios producidos en la conductancia del dispositivo, así como la verificación de la presencia de la avidina en la superficie del SiNW mediante espectroscopía de fuerzas mediante una molécula individual (SMFS)¹⁵⁴.

5.2 Diseño de un biosensor basado en el uso de nanohilos de silicio.

La fabricación de los dispositivos electrónicos basado en transistores de efecto campo se realiza como se ha descrito previamente en el capítulo 4. La preparación del dispositivo nanoelectrónico para su uso como biosensor consiste en llevar a cabo los siguientes de procesos de

nanofabricación: **recubrimiento de los contactos metálicos y preparación de las monocapas autoensambladas.** La utilización de capas orgánicas para el recubrimiento del nanohilo, hace más selectiva la inmovilización selectiva de las biomoléculas en un transistor.

Recubrimiento de los contactos metálicos.

Una vez fabricados los SiNWs FET, en primer lugar, es necesario aislar eléctricamente los electrodos (contactos metálicos de Au) para que no se produzca una corriente de fuga a través de la disolución. Para ello se utiliza una deposición de una lámina delgada de polidimetilsiloxano (PDMS) (Dow Corning's Sylgard Elastomer 184, adquirido en Sigma Aldrich). Proceso de recubrimiento :

- Se deposita mediante una centrifugadora una capa de fotorresina S1813. Se deposita unas gotas de la fotorresina sobre la muestra hasta cubrirla completamente y se centrifuga a 5000 rpm durante 1 min. A continuación, se cura en la placa calefactora durante 1 min a 115°C y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- Se realiza la fotolitografía UV. Se usa una máscara que protege el canal del transistor de la exposición de la luz UV donde se encuentra el SiNW. Se realiza 8 segundos de exposición. Y posteriormente se sumerge la muestra en el revelador MF319 durante 1 min, se enjuaga con agua desionizada y se seca con N₂.
- Se deposita mediante una centrifugadora una capa de una disolución de PDMS y hexano (1:100). Se deposita unas gotas de la disolución sobre la muestra hasta cubrirla completamente y se centrifuga a 3000 rpm durante 30 s. El espesor resultante es de unos 30 nm aproximadamente. Se cura en la placa calefactora durante 30 min a 90°C. Para un proceso óptimo de curado, se deja 1 día a temperatura ambiente.
- La resina que cubre el canal se elimina con acetona y se enjuaga con isopropanol y agua. Se realiza un plasma de O₂ para eliminar los posibles restos de residuos orgánicos de la superficie del canal microfluídico. Las condiciones usadas para realizar el plasma de oxígeno fueron: 50W durante 1 minuto.

La figura 5.1 muestra un esquema del sustrato con el SiNW. El PDMS permite realizar los experimentos sin que se produzca corriente de fuga entre los electrodos.

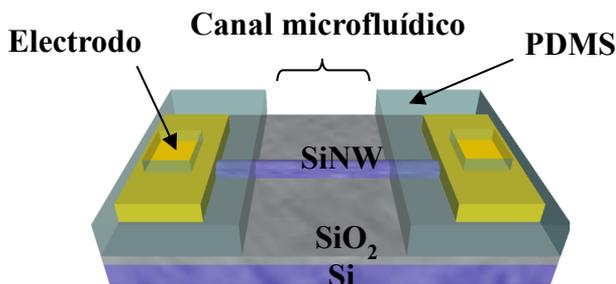


Figura 5.1: Esquema del SiNW FET. Los electrodos están recubiertos por PDMS quedando libre el canal donde se encuentra el SiNW.

Preparación de las Monocapas autoensambladas.

Después de aislar eléctricamente los contactos metálicos con la capa de PDMS, se realiza la preparación del biosensor para la detección de las biomoléculas mediante la funcionalización selectiva del área sensible a los cambios eléctricos. Consiste en la modificación de la superficie con la deposición controlada de monocapas autoensambladas. El propósito es fijar las biomoléculas en dicha monocapa para así proceder a su detección. El mecanismo se basa en las interacciones electrostáticas entre las biomoléculas y el grupo funcional de la monocapa autoensamblada que es controlado mediante la variación del pH de la disolución que contiene las biomoléculas. Para preparar las monocapas autoensambladas se ha utilizado **APTES** (3-aminopropyltriethoxysilane al 99%) y **OTS** (**octadecyltrichlorosilane** al 90%) adquiridos en Sigma Aldrich. Con estos productos se puede silanizar la superficie del sensor, ya que previamente después del proceso de limpieza de la superficie, queda recubierta con grupos hidroxilos (-OH) que reaccionan con los grupos funcionales en el silano formando así un enlace covalente -Si-O-Si-. Las moléculas de APTES y OTS polimerizan rápidamente en presencia de H₂O y/o O₂ y pueden formar agregados mediante enlace covalentes.

El proceso de la funcionalización se divide en varias etapas¹¹⁶ (ver figura 5.3):

1. Deposición de una monocapa de OTS. (El proceso se describe en el capítulo 3).
2. Eliminación selectiva de la monocapa de OTS ensamblada de la superficie del SiNW mediante m-SPL. La punta del AFM se pone en contacto con la superficie de la muestra y se selecciona el área que se quiere eliminar. Se aplica una deflexión de 2V y una velocidad de escaneado de 4 Hz durante el tiempo necesario para realizar varias pasadas para eliminar el OTS. La altura de la capa de OTS es de 1,5 – 2 nm aproximadamente. La figura 5.2 muestra un patrón de líneas fabricado con estas condiciones. El material de la superficie es arrastrado por la punta del AFM, dejando libre la superficie del silicio de la base. Este proceso permite eliminar una pequeña área de una funcionalización previa que no interacciona con las biomoléculas, para volver a funcionalizar con las moléculas que si interaccionen con las biomoléculas que queremos detectar.

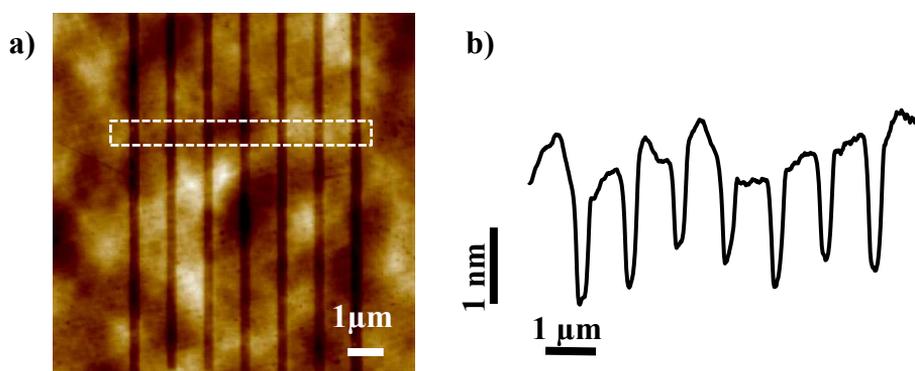


Figura 5.2: (a) Imagen de AFM aplicando una deflexión de la punta de 2V a una velocidad de escaneado de 4 Hz durante 20 s por línea. (b) Sección transversal del valor medio del cuadro (a).

3. Deposición selectiva de una monocapa de APTES sobre el SiNW. (El proceso se describe en el capítulo 3).

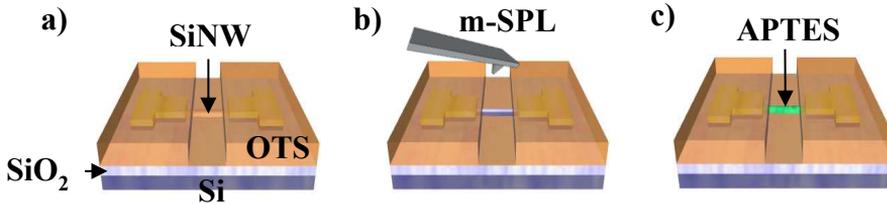


Figura 5.3: Esquema de la preparación de las monocapas autoensambladas en el SiNW FET. (a) Recubrimiento de OTS. (b) Eliminación de la monocapa autoensamblada de OTS de la superficie del SiNW mediante m-SPL. (c) Recubrimiento selectivo de una monocapa autoensamblada de APTES sobre el SiNW.

5.3 Inmovilización de las biomoléculas.

Las biomoléculas usadas en este capítulo son proteínas, las cuales realizan funciones específicas en los seres vivos como por ejemplo la función de transporte del oxígeno o función de defensa contra infecciones como los anticuerpos. Cada aminoácido que compone a la proteína tiene una gran afinidad con otras moléculas. Un aminoácido está formado por un grupo amino $-NH_2$ y un grupo carboxilo $-COOH$ los cuales se protonan o desprotonan dependiendo del pH del medio si es ácido o básico. Las biomoléculas usadas en este capítulo son la **ferritina**, **avidina** y **biotina** adquiridas en Sigma Aldrich.

Para poder realizar la inmovilización de las proteínas sobre una posición específica con una precisión nanométrica se ha combinado técnicas de SPL con las interacciones electroestáticas de las moléculas.

La **avidina** es una proteína formada por cuatro subunidades iguales, las cuales tienen una afinidad muy alta por la biotina (K_d es aproximadamente 10^{-15} M). Ciertos cambios dentro de un rango de temperatura o de pH no afectan a su funcionalidad. Por lo que ha sido usada para la detección de otras proteínas o moléculas previamente enlazadas con biotina^{155, 156}. El pI de la avidina se encuentra entre valores de pH 9 y 10.

La **biotina** es una proteína esencial que interviene en la síntesis de las grasas y degradación de algunos aminoácidos. La fórmula química de es $C_{10}H_{16}N_2O_3S$. El pI de la biotina se encuentra entre valores de pH 3 y 4.

La figura 5.4 muestra un esquema de la estructura de cada moléculas.

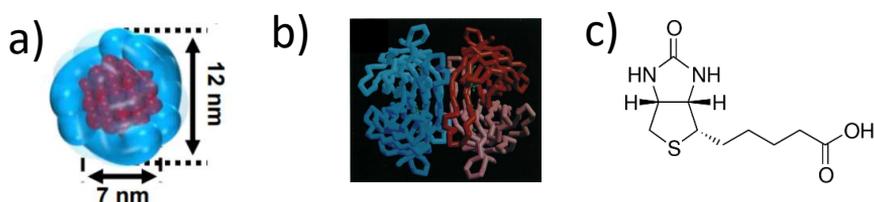


Figura 5.4: (a) Estructura y dimensiones de la molécula de ferritina¹¹⁵. (b) Estructura de la molécula de avidina¹⁵⁷. (c) Estructura de la molécula de biotina (Fuente: <https://www.sigmaldrich.com/>).

La figura 5.5 muestra la carga de cada proteína y moléculas usadas para la funcionalización de la superficie para valores de pH superiores o inferiores a su pI.

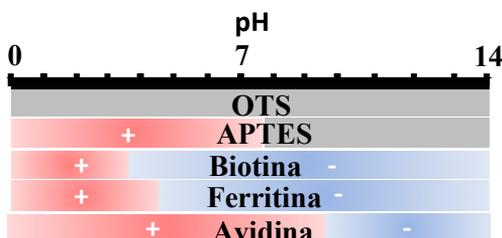


Figura 5.5: Esquema de la carga de cada proteína y moléculas empleadas en función de su pI y del pH.

Cuando un reconocimiento molecular específico ocurre en la superficie del SiNW, el dispositivo detecta el cambio de densidad de carga en la interfaz. Este proceso ocurre dentro de la doble capa eléctrica de la interfaz superficie del SiNW y solución, produciendo un cambio en V_T . A la longitud de dicha capa se le conoce como longitud de Debye y se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\delta = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 K T}{2 q^2 I} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

Donde:

- ε es la permitividad relativa
- ε_0 es la permitividad del vacío
- kT es el energía térmica
- q es la carga eléctrica
- I es la fuerza iónica de la solución.

El cambio de la densidad de carga debido al reconocimiento molecular debe ocurrir dentro de la Longitud de Debye. Si ocurre fuera de esta longitud el dispositivo no lo detecta debido a las cargas de la solución.

Para realizar los experimentos, se prepararon las distintas concentraciones de las biomoléculas a detectar. Se diluyeron con agua desionizada con un valor de pH de 5,5. Para la deposición, se realizó mediante la deposición de una gota de 100 μL sobre el área específica de detección durante un tiempo determinado y se enjuagaron con agua desionizada para eliminar las moléculas que no han sido inmovilizadas en la muestra.

La figura 5.6a muestra un esquema de un SiNW recubiertos de biomoléculas mediante la funcionalización preferencial de las moléculas en dicha área. La figura 5.6b muestra un esquema de unas curvas de transferencias de cómo afecta el signo de la carga de las biomoléculas después de su inmovilización en la superficie del SiNW a las curvas de corriente del dispositivo.

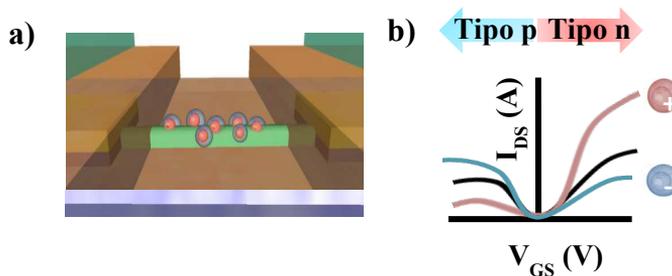


Figura 5.6: (a) Esquema del dispositivo con las biomoléculas inmovilizadas en el SiNW. (b) Esquema de una curva de transferencia donde se representa la variación de la corriente dependiendo de la carga de la biomolécula. La línea negra representa la curva de transferencia sin biomoléculas inmovilizadas. La corriente se incrementa (línea roja) si la carga es positiva o disminuye (línea azul) si la carga es negativa.

5.4 Resultados.

5.4.1 Detección de ferritina mediante SiNW FETs.

Para realizar la detección de ferritina se usan los SiNW FET previamente preparados como se ha descrito en el capítulo 4. Se han realizado dos tipos de experimentos para la detección de la ferritina: mediante la deposición de una gota en la superficie del canal y haciendo uso de una celda microfluídica en tiempo real. Las cargas de las moléculas actúan como un voltaje de puerta sobre la superficie del SiNW, modificando el canal de conducción.

Sistema experimental microfluidico.

Las fotografías de la figura 5.7 muestran el sistema experimental para tomar las medidas eléctricas en tiempo real. El **microscopio óptico** se utiliza para fijar las puntas sobre los electrodos del dispositivo electrónico. **Las unidades para medir (SMU)** se conectan a cada electrodo, y la correspondiente SMU de la puerta se conecta a la base del SOI. **El dispensador microfluídico** bombea la solución con las biomoléculas a través del dispositivo. La velocidad de bombeo se puede controlarse mediante el software del equipo dispensador. La **celda microfluídica** ha sido diseñada para ajustarla sobre el dispositivo electrónico, la cual deja libre los contactos metálicos como se observa en la figura 5.7b y en su interior hay un canal con una entrada y una salida para conectar los tubos del dispensador microfluídico (figura 5.7c). La figura 5.7d muestra el sensor conectado a las SMU.

La celda microfluídica se sella a la muestra con PDMS, colocándose gotas en la unión de la celda microfluídica con la muestra. Por capilaridad, el PDMS recubre toda el área de contacto de la muestra con el sello. Por último, se cura el PDMS calentándolo a 40 °C en una placa calefactora durante 1 hora, seguido se deja enfriar a temperatura ambiente durante 1 día.

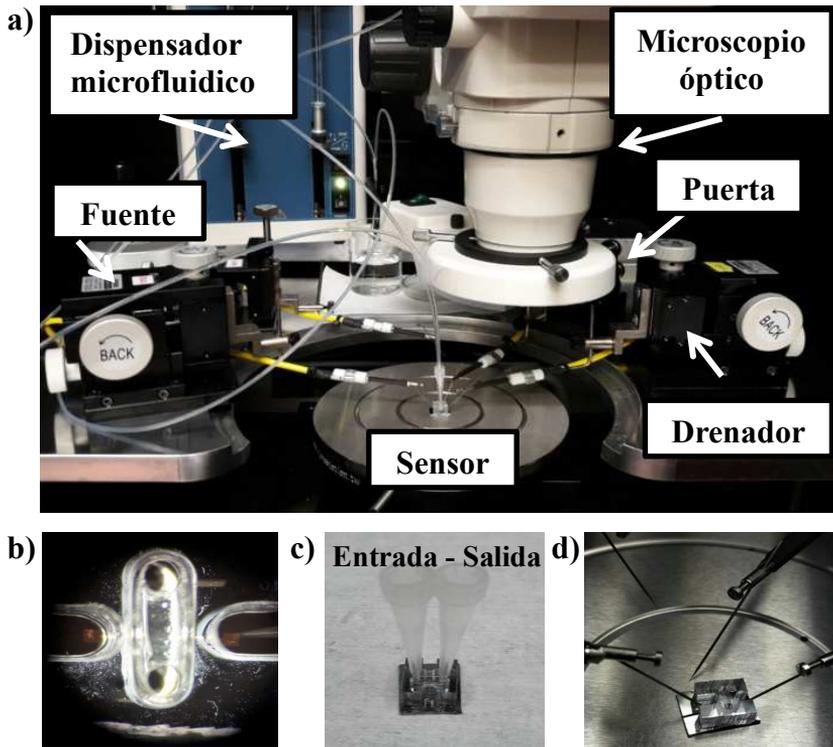


Figura 5.7: (a) Fotografía de los componentes del sistema experimental. (b) Fotografía del sensor encapsulado con una celda de metacrilato. (c) Fotografía del sensor con las conexiones de entrada y salida del fluido. (d) Fotografía del sensor en la mesa de puntas con las puntas conectada a los electrodos del dispositivo.

Para preparar la solución con la ferritina, se parte de una concentración inicial de 85 mg / ml en una solución de NaCl 0,15 M. Luego, la concentración inicial se diluye en agua desionizada mezclando 5 μ L de la solución de partida en 1 mL de agua. A partir de aquí se prepararon las concentraciones usadas.

La Figura 5.8 compara la superficie de algunos SiNW antes y después de la adsorción de moléculas de ferritina para distintas concentraciones.

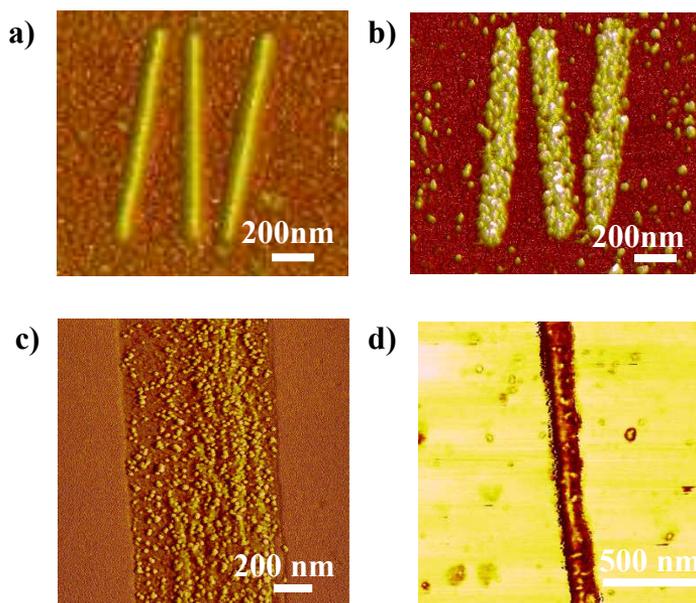


Figura 5.8: Imagen de AFM de topografía de varios SiNWs sin ferritinas(a) y con moléculas de ferritinas en su superficie (b). Se utilizó una concentración de $1,8 \mu\text{M}$ y fueron depositadas durante 30 segundos y a continuación se enjuagaron con agua y se secaron con N_2 . (c) y (d) Imagen de fase de AFM de un área modificada mediante m-SPL recubierto de moléculas de ferritinas. Se utilizó una concentración de 100 pM de ferritinas y de 1 pM de ferritinas respectivamente. Para la deposición de 1 pM se depositó 5 veces una gota de la solución durante 1 min.

Las moléculas de ferritina aparecen como estructuras redondeadas en la parte superior de los SiNW. Se demuestra que las proteínas se depositan preferentemente en los SiNWs. La figura también ilustra que el número de moléculas que actúan en el dispositivo se podría contar directamente desde las imágenes de AFM. En promedio, se encontró una molécula de ferritina cada 20 nm a lo largo del SiNW en la figura 5.8b.

La Figura 5.9 muestra el funcionamiento del biosensor SiNW en presencia de una solución que contiene las moléculas de ferritina. La figura 5.9a muestra tres curvas de transferencia del comportamiento del sensor: sin ninguna solución (línea negra), disolución tampón (solución de $\text{NaCl } 0,15 \text{ M}$) (línea azul) y disolución con las moléculas de ferritina (línea roja).

Debido a las cargas residuales negativas atrapadas en la superficie en la intercara del óxido alrededor del SiNW y la capa de APTES, la corriente en función del voltaje aplicado en la puerta es desplazada hacia valores de V_G positivos¹⁵⁸. La Figura 5.9b muestra los cambios en la corriente mientras se introducían diferentes disoluciones en el canal microfluídico. La medición comienza con la adición con la disolución tampón (agua a pH=5,5). A continuación, se le añade una suspensión que contiene ferritina en una concentración de 22 pM, seguido de una de 50 pM y finalmente por otra con 100 pM. Por último, se introduce una disolución a pH 4 para eliminar las ferritinas de la superficie del SiNW. El gráfico ilustra la estabilidad temporal del dispositivo, así como su capacidad para detectar la presencia de ferritina. A pH = 5.5, la ferritina está cargada negativamente. La ferritina produce un cambio en la corriente que circula por el dispositivo. Negativo si el transistor es tipo p o positivo si es tipo n. El transistor es bipolar, es decir, dependiendo de la de la carga de la biomolécula, aumentará o disminuirá la corriente.

Los cambios de la corriente determinan la uniformidad en la variación de la densidad de carga en la superficie del SiNW. Los picos de corriente son debido a cambiar el tubo de los vasos de precipitados con las distintas concentraciones.

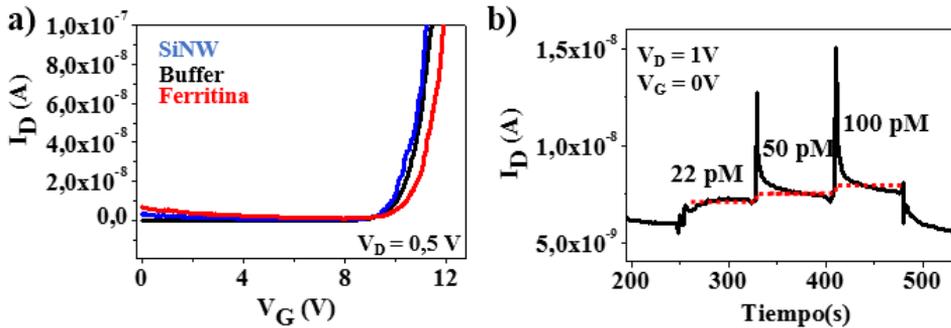


Figura 5.9: (a) Curvas de transferencias del dispositivo antes (línea negra) y después de deposita el buffer (línea azul) y la solución con las moléculas de ferritinas (línea roja). Se realizaron a $V_T = 0.4$ V. (b) Corriente frente a tiempo para diferentes concentraciones. Las concentraciones de ferritinas fueron 22 pM, 50 pM y 100pM. Se realizó a $V_{DS} = 1$ V y $V_G = 0$ V. La línea roja de punto marca los niveles de referencia de la corriente para cada concentración.

5.5 Espectroscopía de fuerzas con una molécula.

En 1994, los grupos de Gaubs y Colton^{159, 160}, realizaron por primera vez experimentos de espectroscopía de fuerza mediante una molécula para estudiar la interacción entre estreptavidina y biotina. Esta unión se caracteriza por mostrar una fuerte interacción no covalente con una constante de disociación de $K_d = 10^{-14}$ M. Desde entonces, SMFS se ha usado como un método de análisis cuantitativo, utilizándose en procesos biológicos para el reconocimiento molecular (DNA¹⁶¹, anticuerpo-antígeno^{28, 162}, ligando-receptor¹⁶³) o para el estudio de propiedades mecánicas¹⁶⁴ o de adhesión¹⁶⁵. Las moléculas biológicas se reconocen a través de las interacciones físicas y/o químicas que se establecen cuando están muy cerca entre ellas, como pueden ser mediante enlaces de puentes de hidrógenos, fuerzas de Van der Waals, etc. Las propiedades de los grupos funcionales en las biomoléculas son en gran medida, los responsables del comportamiento durante la interacción entre dichas biomoléculas.

La figura 5.10 muestra un esquema de un proceso de reconocimiento de biomoléculas. Se ha representado las diferentes etapas sobre una curva de fuerza. En la primera etapa, la punta con la molécula se aproxima a la muestra donde se encuentra las moléculas a detectar. En esta etapa no existe ninguna fuerza de interacción. En la segunda etapa, la punta con la biomolécula entra en contacto con la superficie de otra biomolécula depositada en la superficie de la muestra. En la tercera etapa, aparecen fuerzas de repulsión. En la cuarta etapa, la punta se aleja de la muestra, aparecen las fuerzas de adhesión y a medida que se va alejando la fuerza de adhesión se incrementa hasta que se supera el límite de dicha fuerza existente entre las moléculas y la punta salta soltándose el contacto a su forma inicial representado en la etapa 4.

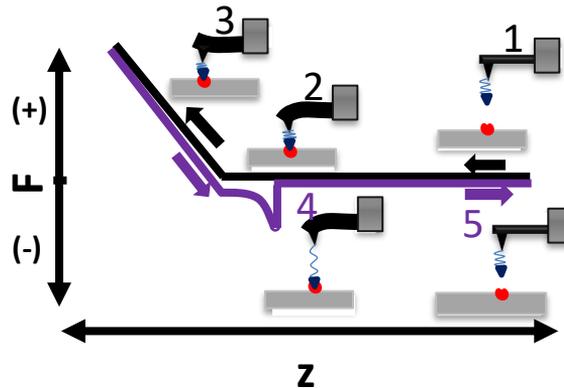


Figura 5.10: Curva de fuerzas el líquido con esquemas de la punta en función de la interacción. 1. La punta se aproxima a la muestra. La interacción entre las moléculas es cero. 2. La punta y la muestra con las biomoléculas entran en contacto. 3. Al entrar en contacto la punta es repelida por la muestra. La fuerza es positiva. 4. La sonda se retrae hasta alcanzar la fuerza máxima necesaria para romper el enlace. 6. La sonda se libera y la fuerza vuelve a ser cero.

En los experimentos de SMFS, la punta y el SiNW son funcionalizados previamente con APTES para inmovilizar las biomoléculas en su superficie. Para el desarrollo del experimento SMFS las biomoléculas deben de estar completamente sujetas en la superficie. Se requiere que las propiedades y la funcionalidad de las biomoléculas no sean alteradas durante el proceso de fijación en la superficie, debido a la importancia de no modificar la región donde se tiene que producir el enlace.

5.5.1 Funcionalización de la punta.

Para la funcionalización de la punta con el grupo $-\text{NH}_3$ se utilizó el siguiente proceso:

1. La sonda se limpia con el proceso RCA descrito en el capítulo 2 con la diferencia de no introducirlo en el baño de ultrasonidos. Seguido se le realiza un plasma de O_2 durante 1 minutos a una potencia de 100W.
2. Se introducen en una disolución de 5 μL APTES y 25 mL de etanol durante 45 minutos. Después, se enjuagan con etanol y agua para eliminar el APTES que no ha reaccionado y se secan con N_2 .

3. Se introducen en un desecador durante 1 hora.

5.5.2 Inmovilización de la Biotina-PEG-NH en la punta.

Para la funcionalización de la punta con moléculas de PEG-biotina^{154, 166}, las puntas previamente funcionalizadas con APTES se introducen en un reactor de teflón con una disolución de 1 mg de biotina-PEG-NHS, 0.5 mL de triclorometano, y 30 μ L de trietilamina durante 2 horas. El reactor es sellado durante la funcionalización de las biomoléculas. Por último, se enjuagan sumergiéndolos en triclorometano 3 veces para eliminar las biomoléculas que no han sido enlazadas en la superficie de la punta y se seca con N₂.

5.6 Resultados.

5.6.1 Inmovilización de la avidina en el SiNW.

Para recubrir el SiNW con moléculas de avidina, se prepara una disolución de 500 pM de avidina a partir de una disolución de avidina de 1 mg/mL y 1mM de NaCl. Se toma una gota de 100 μ L y se deposita en la superficie de la muestra durante 1 min. La muestra se enjuaga con una disolución 1mM de NaCl y 0,02 M de PBS.

La interacción avidina-biotina es una de las más estudiadas en SMFS^{167, 168, 169}. La biotina es un ligando específico de la avidina. Pudiéndose enlazar hasta 4 moléculas de biotina a una sola avidina. La interacción avidina-biotina es una de las interacciones más fuerte conocida entre el receptor y el ligando, siendo su constante de disociación de $K_D = 10^{15}$ M. La afinidad se reduce cuando la biotina se enlaza a una cadena de PEG.¹⁷⁰

La Figura 5.11 muestra la superficie de un SiNW antes (figura 5.11a) y después (figura 5.11b) de la adsorción de moléculas de avidina. Las moléculas de avidina aparecen como estructuras redondeadas en la parte superior de los SiNWs. Se demuestra que las proteínas se depositan preferentemente en el SiNW (figura 5.11c-d). La figura también ilustra que el número de moléculas que actúan en el dispositivo se podría contar

directamente desde las imágenes de AFM. En promedio, se encuentra una molécula de avidina cada 5 nm a lo largo del SiNW en la figura 5.11d.

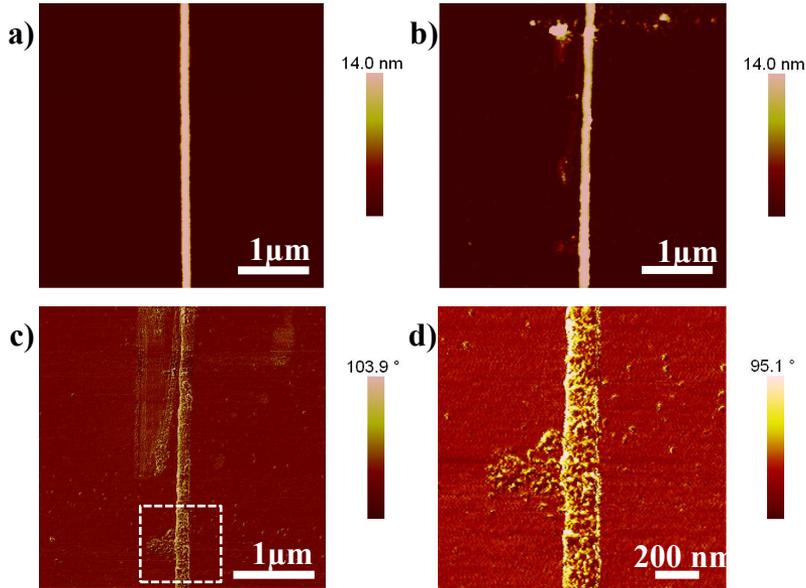


Figura 5.11: (a) Imagen AFM de topografía del SiNW después de la funcionalización con OTS. (b) Imagen de AFM de topografía y fase (c) después de realizar m-SPL sobre el SiNW, la funcionalización con APTES y la inmovilización de las moléculas de avidina depositada en la superficie. (d) Imagen de alta resolución del área marcada en (c).

El área modificada de la superficie mediante m-SPL han sido 300000 nm². En la imagen de la figura 5.10c se observa que el SiNW está totalmente recubierto por las moléculas de avidina. Una molécula de avidina ocupa 30 nm², por lo que 10000 moléculas de avidina recubren la superficie del SiNW aproximadamente.

5.6.2 Caracterización eléctrica del SiNW FET.

Las figuras 5.12a, b y c, muestran las curvas características de salida antes y después de la deposición de las moléculas de avidina. Cuando introducimos las moléculas de avidina, para el mismo valor de V_G y V_{DS} se observa un incremento en I_D con respecto a la situación sin moléculas de avidina, esto se debe a que la avidina a pH 7 tiene carga positiva (ver figura 5.13).

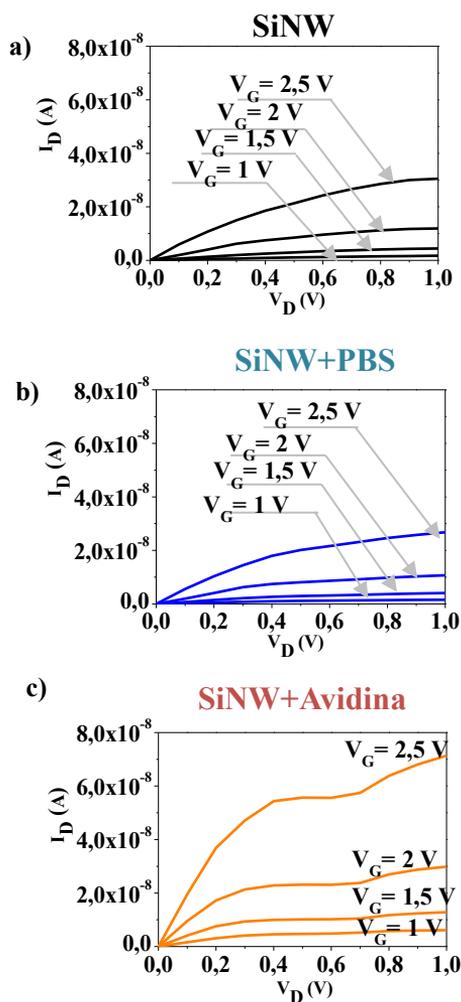


Figura 5.12: Curvas características de salida del SiNW + APTES (a), con PBS (b) y con la solución de moléculas de avidina (c).

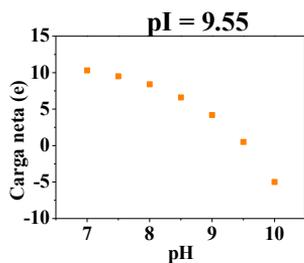


Figura 5.13: Cálculo de la carga neta de la molécula de la avidina a partir de su secuencia¹⁵⁷. Fuente: (<http://protcalc.sourceforge.net/>)¹⁷¹.

La figura 5.14a-b-c, muestran las curvas de transferencia en escala lineal y 5.14c-d-e en escala logarítmica del SiNW cubierto con APTES, con la solución de PBS y con la disolución contenedora de las moléculas de avidina respectivamente.

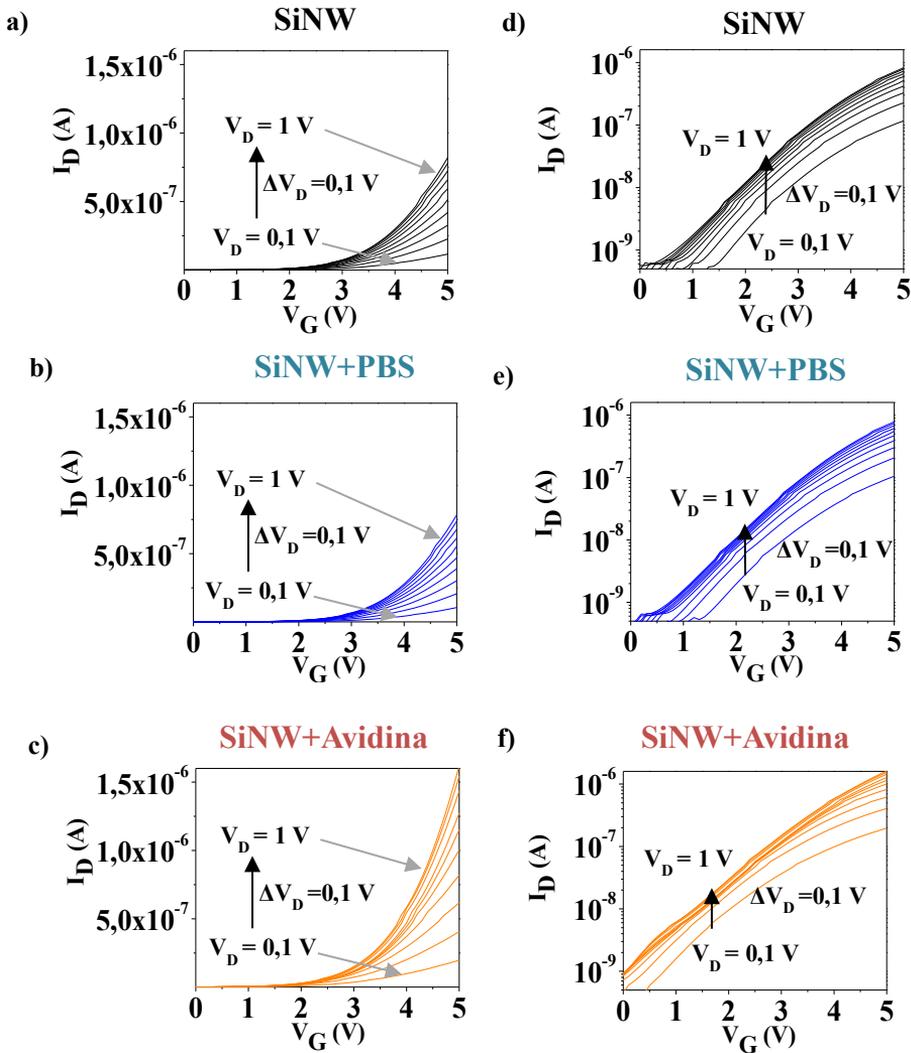


Figura 5.14: Curvas de transferencia del SiNW + APTES (a), con PBS (b) y con la solución contenedora de las moléculas de avidina (c). Curvas de transferencia en escala logarítmica del SiNW + APTES (d), con PBS (e) y con la solución contenedora de las moléculas de avidina (f).

Para las medidas eléctricas se ha utilizado siempre el mismo pH. En cada gráfica se tomaron curvas con diferentes V_{DS} , desde 0.1 V a 1 V con un incremento de 0.1V para determinar que V_{DS} produce mayor cambio en la corriente cuando se introducen la avidina en el sensor.

En la figura 5.15 se muestra los cambios en la corriente que produce cada disolución para $V_D = 0,1$ V.

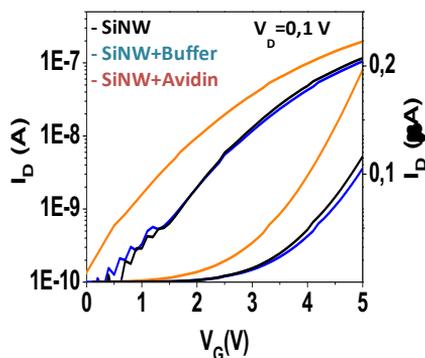


Figura 5.15: Curvas de transferencia para $V_{DS} = 0.1V$ de cada medio señalado con su correspondiente color. Se observa que I_{DS} aumenta casi el doble para un mismo valor de V_{DS} después de la deposición de las moléculas de avidina.

Las figuras 5.16a-b- c, muestran los valores de V_T frente a V_D extraído de cada curva de transferencia. Se observa un incremento en los valores de V_T , lo que determina que el SiNW FET detecta los cambios de la carga total en la superficie del mismo. Para calcular la carga total efectiva que induce las moléculas de avidina, se determina para $V_D = 1$ V el valor de V_T antes y después de la deposición de las biomoléculas.

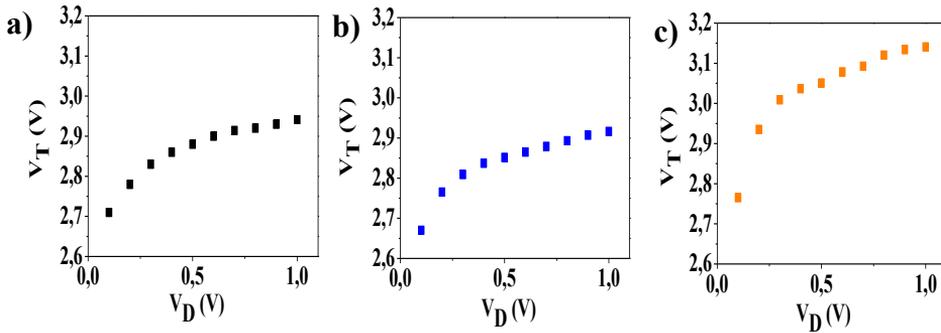


Figura 5.16: (a), (b) y (c) muestran los valores de V_{TH} frente a V_{DS} extraídos de cada curva de transferencia del SiNW, SiNW + PBS y SiNW + avidina respectivamente.

Usando la ecuación del capacitor plano paralelo como una aproximación para la interface SiNW- aislante- SiNW:

$$C = \frac{Q}{V_{TH}} = \epsilon_{ox} \frac{LW}{d} \quad (4.1)$$

Donde:

- ϵ_{ox} es la constante del material dieléctrico.
- d es el espesor del dieléctrico.
- L y W es la longitud y la anchura del SiNW.
- Q es la carga móvil total

Se extrae la capacitancia del SiNW resultando 0,7 fF y la carga total en el SiNW a $V_D = 0,1$ V para los datos del SiNW, SiNW + PBS y SiNW + Avidina resultando $2,12 \times 10^{-4}$, $2,08 \times 10^{-4}$ y $2,15 \times 10^{-4}$ C. Esto indica que la adición de la carga positiva de la avidina induce sobre 400 electrones en el SiNW.

5.6.3 Experimentos de espectroscopía de fuerzas (SMFS).

Después de la inmovilización de las moléculas de avidina en la superficie del SiNW modificado con APTES, se estudia el reconocimiento molecular mediante espectroscopía de fuerza mediante una molécula individual (SMFS). Para ello, se funcionalizan las puntas con moléculas de biotina conectada a una cadena flexible de polietilenglicol (PEG).

Los experimentos de SMFS se realizaron en líquido y modo contacto con un Nanowizard III (JPK). La disolución usada es 0.01 M de PBS. Las sondas para realizar la inspección previa son las MSCT-C, tienen la micropalanca de forma triangular, un valor de $k = 0.017$ N/m y una $f = 2$ KHz. Para realizar los experimentos de SMFS se utilizan las MSCT-D, B y E con valores de k de 0,03, 0,02 y 0,1 N/m respectivamente.

Para la adquisición de los datos, se tomó un área de la muestra de $0.5 \mu\text{m}^2$ y con un total de 20x40 puntos, la fuerza máxima aplicada para la inspección de la muestra se mantuvo por debajo de 150 pN para no dañar las moléculas inmovilizadas tanto en la punta como en la muestra. Para la adquisición de cada curva de fuerza, la punta se desplaza 100 nm hasta tocar la muestra. Se mantiene en contacto durante 0.5 s para que se produzca la unión entre la avidina y la biotina. La funcionalización selectiva es demostrada mediante SMFS. Se obtienen resultados de eventos específicos de avidina-biotina en la superficie del SiNW.

La figura 5.17a muestra la topografía de la muestra con el SiNW y la posición donde se han obtenido eventos específicos. La figura 5.17b-c-d muestra varias curvas de fuerzas con respecto al desplazamiento del alejamiento de la punta con respecto a la muestra en diferentes partes de la muestra. Se observa que no existe un comportamiento lineal del estiramiento de la cadena de la molécula de PEG antes de que la punta deje de estar en contacto con la muestra. Los eventos son caracterizados por la fuerza y la longitud de la ruptura del enlace de las moléculas (ocurren en el rango de 40-80 pN y 20-30 nm respectivamente). Se encontraron eventos en el área funcionalizada.

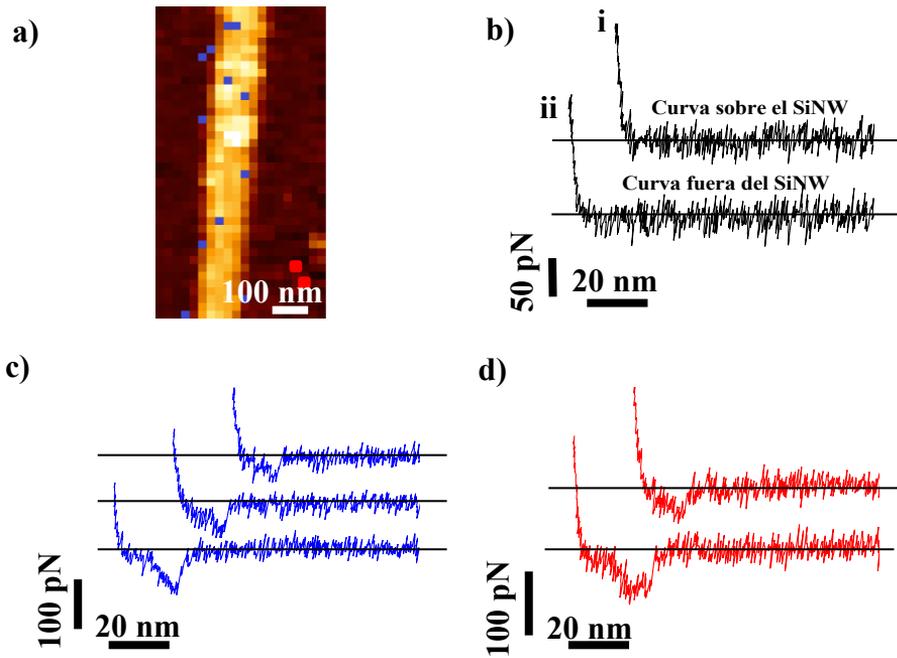


Figura 5.17: (a) Imagen de topografía de AFM. Los puntos azules indican eventos de interacción del sistema avidina-biotina. (b) Curvas de fuerza frente a distancia sobre el SiNW sin evento específico (i) y fuera del SiNW (ii) sin eventos específicos. (c) Curvas típicas de fuerza frente a distancia de eventos de interacción del sistema avidina-biotina sobre el SiNW (tomadas de tres puntos azules marcados en (a)). (d) Curvas de fuerza de dos eventos específico fuera del SiNW marcados en rojo en (a).

Se realizaron dos experimentos con un total de 800 curvas de fuerzas fueron adquiridas para analizar los datos obtenidos, de las cuales, 280 curvas se tomaron en la superficie del SiNW. Obteniéndose un 5% de probabilidad de que ocurra un evento específico. En el área próxima al SiNW se obtuvo una probabilidad del 0,3% de obtener un evento específico.

Para determinar los parámetros de la ruptura del sistema avidina-biotina, se han realizado experimentos a diferentes velocidad de carga. El modelo descrito por Bell-Evans, predice la fuerza de ruptura más probable y es descrito por la siguiente ecuación¹⁷²:

$$F(r) = \frac{K_B T}{x_b} \ln \left(\frac{x_b r}{k_{off}(0) K_B T} \right) \quad (4.2)$$

Donde,

- F es la fuerza de ruptura más probable de que ocurra .
- r es la velocidad de carga (fuerza por unidad de tiempo). Se obtiene de la pendiente de cada curva de fuerza con respecto al tiempo antes de la ruptura del enlace avidina-biotina.
- $K_B T$ es la constante de Boltzman y la temperatura. Su valor a temperatura ambiente es 4.114 pN/nm.
- x_b es la posición de la barrera de energía a lo largo de la reacción de coordinación. Se extrae de la pendiente del ajuste lineal de las fuerzas de ruptura del enlace frente a la velocidad de carga en escala logarítmica.
- $k_{off}(0)$ es la constante de disociación en ausencia de una fuerza.

La constante de fuerza efectiva (k_{eff}) del sistema se obtiene sumando la constante de fuerza de la palanca (k) y la constante de fuerza de la cadena de unión (k_L). También se puede obtener a partir de la pendiente de la curva de retracción antes de la ruptura del enlace de las moléculas. Para calcular el valor efectivo de la tasa de carga, se multiplica k_{eff} y la velocidad de la punta.

La figura 5.18 muestra la distribución del número de eventos de ruptura de enlace avidina-biotina en función de la fuerza de ruptura sobre mica. Obteniéndose un 5% de probabilidad de que ocurra un evento específico en el área que se ha escaneado. El valor medio calculado de la fuerza corresponde a 58 pN.

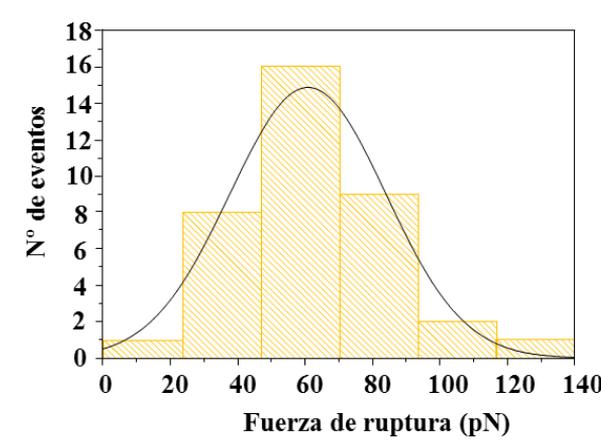


Figura 5.18: Distribución del número de eventos de ruptura de enlace avidina-biotina en función de la fuerza de ruptura sobre mica.

La gráfica de la figura 5.19 muestra el aumento lineal de la mayoría de las fuerzas de ruptura probable con el logaritmo de la velocidad de carga de los experimentos de SMFS realizados. En la figura se muestra dos estrellas correspondientes a los valores medios de la fuerza de ruptura con respecto a la velocidad de carga. La estrella de la derecha corresponde a los valores del experimento 2, mientras que la estrella de la izquierda a los valores del experimento 1. Además, se ha realizado el ajuste de los valores de fuerza frente a la velocidad de ruptura con la ecuación de Bell-Evans y han sido verificados los parámetros de ajuste (x_{β} y k_{off}). Usando el modelo, se extrae $x_{\beta} = 0.203 \text{ nm}$ y $k_{\text{off}} = 27,99 \text{ s}^{-1}$. Los resultados de la fuerza de ruptura y de los parámetros de ajuste obtenidos son comparables a los encontrados en la literatura¹⁷³. El valor de k_{off} indica la tendencia de la biotina a disociarse rápidamente del receptor.

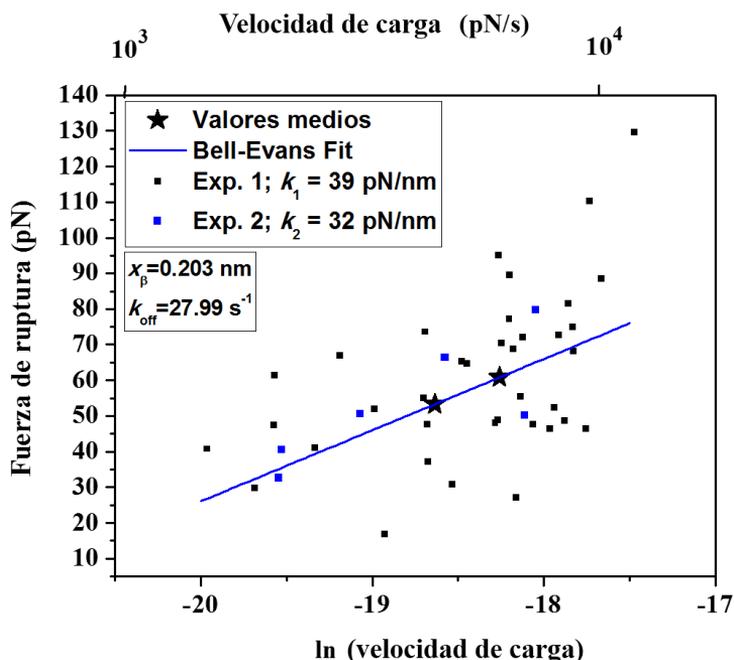


Figura 5.19: Dependencia de la velocidad de carga de las fuerzas de ruptura del sistema avidina-biotina. Se realizaron dos experimentos con diferentes k_{eff} : $k_1 = 39$ pN/nm y $k_2 = 39$ pN/nm. De los valores medios obtenido en cada experimento se realiza el ajuste lineal. La fuerza de ruptura aumenta con respecto a la velocidad de carga.

En el apéndice A se muestra un experimento realizado combinando las medidas de la señal eléctrica en el transistor con señales de reconocimiento molecular mediante espectroscopía de fuerzas.

5.7 Medidas simultaneas de la señal eléctrica en el transistor y de reconocimiento molecular mediante espectroscopía de fuerzas.

En base a los resultados descritos en el capítulo 5, sugerimos la combinación de SMFS con la realización de medidas eléctricas en tiempo real para obtener una caracterización cuantitativa de la unión de biomoléculas. Este enfoque combinado permite caracterizar el mecanismo de unión mediante los cambios electrostáticos producido en la superficie del SiNW cuando ocurre un evento específico. Se requiere un análisis de

todo el sistema para identificar todos los elementos que puedan originar un cambio en la señal eléctrica y así poder separar el cambio producido por un evento individual.

La figura 5.20 muestra el montaje experimental para realizar SMFS combinado con las medidas eléctricas.

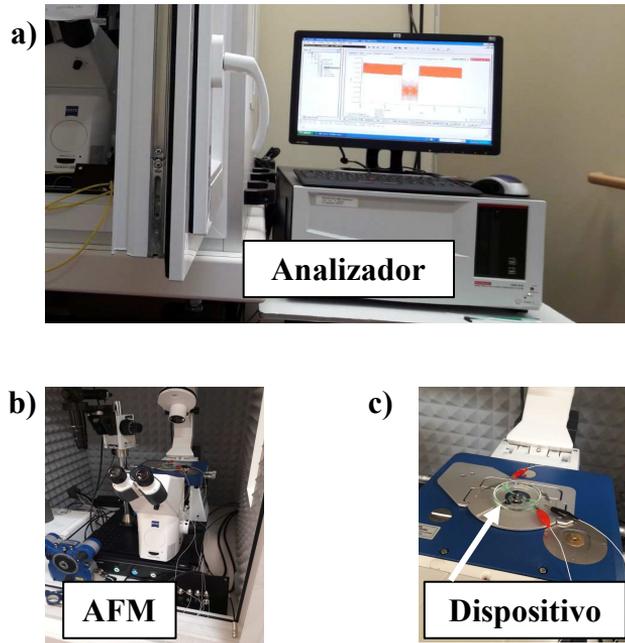


Figura 5.20: Imágenes de las partes del montaje experimental para combinar la caracterización eléctrica de los dispositivo electrónicos directamente con las medidas de espectroscopía de fuerzas. (a) Sistema de caracterización eléctrico. (b) Microscopio de fuerzas atómicas. (c)

La figura 5.21.a muestra una curva de transferencia del SiNW con las moléculas de avidina en su superficie. Las medidas eléctricas se realizan con la muestra sumergida en una disolución de PBS como se ha descrito en el capítulo 5. La figura 5.21.b muestra los cambios de la corriente en tiempo real del dispositivo con las biomoléculas de avidina inmovilizadas en la superficie cuando se enciende el laser del microscopio. La figura 5.21.c muestra cambios cuando realizamos curvas de fuerza sobre la superficie del SiNW con las biomoléculas.

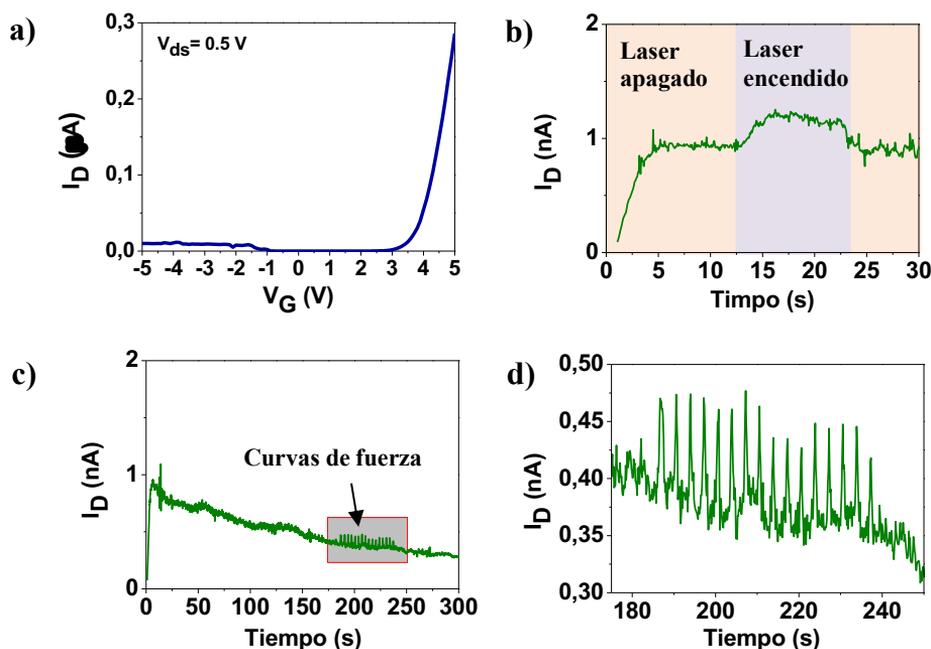


Figura 5.21: (a) Curva de transferencia del SiNW. (b) Corriente frente a tiempo. Se pasa a través del SiNW una corriente de 1 nA. Muestra la variación de la corriente cuando el laser del sistema de detección de la deflexión de la micropalanca está encendido. (c) Muestra la variación de la corriente cuando se realizan curvas de fuerzas. (d) Zoom de la imagen en (c).

La molécula de la biotina tiene carga negativa a pH 7. Por ello, cuando es aproximada a la superficie de la muestra el cambio de corriente que debería de producirse debe de ser negativo. La figura A.2d muestra un cambio positivo en la corriente de aproximadamente 0,8 nA, el cual lo atribuimos al cambio producido por el laser, a la carga de la biotina y a la carga de los iones en la superficie de la disolución de PBS cuando la punta con las biomoléculas de biotina se aproxima y toca la superficie de la muestra durante la realización de las curvas de fuerza.

5.8 Resumen.

Se han utilizado los nanodispositivos electrónicos fabricados mediante o-SPL basados en transistores de efecto campo para detectar la presencia de ferritina y avidina. Además se ha fabricado una celda microfluidica para

detectar a tiempo real el cambio de las propiedades eléctricas por la interacción entre el SiNW y las biomoléculas.

Se ha optimizado un protocolo para realizar una funcionalización específica sobre el SiNW para inmovilizar las biomoléculas en su superficie.

Por último, se han realizado los experimentos de SMFS confirmando la presencia de las biomoléculas de avidina en la superficie del SiNW funcionalizado preferentemente con respecto a la superficie del dispositivo. Este resultado es la prueba de que los eventos obtenidos corresponden a la interacción avidina-biotina y no a otros eventos de interacción con la superficie.

Conclusiones Generales:

1. El empleo de O_3 en o-SPL permite la fabricación de nanoestructuras con mayor resolución lateral. La geometría de los patrones de óxido conseguidos con O_3 tienen forma trapezoidal y muestran un ángulo de entre 8 y 15° con respecto a la superficie de la muestra. Una matriz de 50 líneas con una longitud de 200 nm, una anchura media de 7 nm y una periodicidad de 15 nm ha sido fabricada demostrando la fabricación por debajo de los 10 nm de resolución. Las máscaras fabricadas con O_3 se han transferido a un sustrato ultra delgado SOI de 12 nm de grosor de silicio y 25 nm de óxido de silicio mediante RIE consiguiendo SiNWs de 27 nm de anchura y 12 nm de grosor.
2. Se ha realizado o-SPL en materiales emergentes (MoS_2 y MOF), obteniéndose patrones de óxido. Hemos demostrado la naturaleza de los patrones de óxido mediante un grabado húmedo en las muestras de MoS_2 . También, se ha fabricado patrones de óxido en un MOF mediante o-SPL, estudiándose la cinética de crecimiento con respecto al valor del voltaje aplicado, obteniéndose patrones de entre 20 y 30 nm de anchura y 2,7 y 4 nm de grosor.
3. Se han obtenido extensas áreas ($0,7 \text{ cm}^2$) de líneas de óxido fabricadas mediante la nanolitografía de oxidación local en paralelo con periodicidades de 760 y 320 nm y han sido transferidas a un SOI mediante RIE. Líneas de óxido con 98 nm de periodicidad han sido fabricados mediante el uso de la nanolitografía de oxidación local en paralelo mediante el uso de una película delgada de PS-OH demostrando la fabricación de patrones por debajo de los 100 nm de resolución. Además, la composición de los óxidos formado mediante la nanolitografía de oxidación en paralelo ha sido analizada mediante HAXPES. Se ha utilizado el proceso de oxidación local en paralelo para la fabricación de una matriz de patrones de biomoléculas de ferritina usando un sello de 340 nm de periodicidad.

4. Se han fabricado dispositivos basados en SiNW FET utilizando un SOI mediante o-SPL y se ha caracterizado eléctricamente. La optimización de los procesos de fabricación ha permitido la fabricación de este dispositivo preservando los 12 nm de espesor. Presenta mejores propiedades eléctricas, obteniéndose un valor de SS de 170 mV /dec.
5. Se han fabricado dispositivos basados en SiNW FET suspendidos utilizando un SOI con 30 nm de silicio en su capa superior mediante o-SPL y se ha caracterizado eléctricamente. Se ha estudiado la implantación de iones de galio usando un haz de iones focalizados (FIB) para utilizar los patrones creados como máscaras para la fabricación de los electrodos del dispositivo.
6. Se ha reducido el canal de conducción de un dispositivo basado en MoS₂ a 200 nm mediante o-SPL. Los patrones de óxidos fabricados hacen de barreras dieléctricas en la monocapa de MoS₂. La disminución de la conductancia del dispositivo nanoelectrónico con respecto al dispositivo inicial escala linealmente con la relación del ancho de canal. Este proceso de litografía es directo y no requiere ninguna preparación de muestra específica. El ancho de las barreras dieléctricas fabricadas es de 30 nm. Esto indica que se puede realizar canales más estrechos.
7. Se han fabricado nanodispositivos electrónicos mediante o-SPL basados en transistores de efecto campo para detectar la presencia de biomoléculas. Además se ha fabricado una celda microfluidica para detectar a tiempo real el cambio de las propiedades eléctricas por la interacción entre el SiNW y las biomoléculas. Un protocolo para realizar una funcionalización específica sobre el SiNW ha sido diseñada para inmovilizar las biomoléculas e su superficies. Experimentos de SMFS confirma que las biomoléculas se encuentran sobre la superficie del SiNW preferentemente con respecto a la superficie del dispositivo.

Bibliografia

1. Feynman R. P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science* 1960, **23**: 22-36.
2. Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters* 1982, **40**(2): 178-180.
3. Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* 1982, **49**(1): 57-61.
4. Paul S, Pearson C, Molloy A, Cousins MA, Green M, Kolliopoulou S, *et al.* Langmuir–Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and Their Application to Electronic Memory Structures. *Nano Letters* 2003, **3**(4): 533-536.
5. Talapin DV, Lee J-S, Kovalenko MV, Shevchenko EV. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chemical Reviews* 2010, **110**(1): 389-458.
6. Spijkman MJ, Brondijk JJ, Geuns TCT, Smits ECP, Cramer T, Zerbetto F, *et al.* Dual-Gate Organic Field-Effect Transistors as Potentiometric Sensors in Aqueous Solution. *Advanced Functional Materials* 2010, **20**(6): 898-905.
7. Nakayama K, Tanabe K, Atwater HA. Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells. *Applied Physics Letters* 2008, **93**(12): 121904.
8. Zhang L, Gu F, Chan J, Wang A, Langer R, Farokhzad O. Nanoparticles in Medicine: Therapeutic Applications and Developments. *Clinical Pharmacology & Therapeutics* 2008, **83**(5): 761-769.
9. Binnig G, Quate CF, Gerber C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* 1986, **56**(9): 930-933.
10. Perrino AP, Garcia R. How soft is a single protein? The stress-strain curve of antibody pentamers with 5 pN and 50 pm resolutions. *Nanoscale* 2016, **8**(17): 9151-9158.
11. Martin-Jimenez D, Chacon E, Tarazona P, Garcia R. Atomically resolved three-dimensional structures of electrolyte aqueous solutions near a solid surface. *Nature Communications* 2016, **7**: 12164.
12. Lee C, Wei XD, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008, **321**(5887): 385-388.

13. Laraoui A, Aycock-Rizzo H, Gao Y, Lu X, Riedo E, Meriles CA. Imaging thermal conductivity with nanoscale resolution using a scanning spin probe. *Nature Communications* 2015, **6**: 8954.
14. Houzé F, Meyer R, Schneegans O, Boyer L. Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes. *Applied Physics Letters* 1996, **69**(13): 1975-1977.
15. Berganza E, Jaafar M, Bran C, Fernández-Roldán JA, Chubykalo-Fesenko O, Vázquez M, *et al.* Multisegmented Nanowires: a Step towards the Control of the Domain Wall Configuration. *Scientific Reports* 2017, **7**(1): 11576.
16. Garcia PD, Guerrero CR, Garcia R. Time-resolved nanomechanics of a single cell under the depolymerization of the cytoskeleton. *Nanoscale* 2017, **9**(33): 12051-12059.
17. Iwata K, Yamazaki S, Mutombo P, Hapala P, Ondráček M, Jelínek P, *et al.* Chemical structure imaging of a single molecule by atomic force microscopy at room temperature. *Nature Communications* 2015, **6**: 7766.
18. Sheehan PE, Lieber CM. Nanotribology and Nanofabrication of MoO₃ Structures by Atomic Force Microscopy. *Science* 1996, **272**(5265): 1158-1161.
19. Tseng AA, Notargiacomo A, Chen TP. Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 2005, **23**(3): 877-894.
20. Custance O, Perez R, Morita S. Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation. *Nature Nanotechnology* 2009, **4**: 803.
21. Garcia R, Knoll AW, Riedo E. Advanced scanning probe lithography. *Nature Nanotechnology* 2014, **9**: 577.
22. Chen P-C, Liu X, Hedrick JL, Xie Z, Wang S, Lin Q-Y, *et al.* Polyelemental nanoparticle libraries. *Science* 2016, **352**(6293): 1565-1569.
23. Garcia R. Amplitud modulation atomic force microscopy. *John Wiley & Sons* 2011.
24. Hutter JL, Bechhoefer J. Calibration of atomic-force microscope tips. *Review of Scientific Instruments* 1993, **64**(7): 1868-1873.
25. Green CP, Lioe H, Cleveland JP, Proksch R, Mulvaney P, Sader JE. Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments* 2004, **75**(6): 1988-199

26. Alexander S, Hellemans L, Marti O, Schneir J, Elings V, Hansma PK, *et al.* An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever. *Journal of Applied Physics* 1989, **65**(1): 164-167.
27. Cappella B, Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* 1999, **34**(1): 1-104.
28. Casalini S, Dumitru AC, Leonardi F, Bortolotti CA, Herruzo ET, Campana A, *et al.* Multiscale Sensing of Antibody–Antigen Interactions by Organic Transistors and Single-Molecule Force Spectroscopy. *ACS Nano* 2015, **9**(5): 5051-5062.
29. García R, San Paulo A. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. *Physical Review B* 1999, **60**(7): 4961-4967.
30. García R, San Paulo A. Amplitude curves and operating regimes in dynamic atomic force microscopy. *Ultramicroscopy* 2000, **82**(1): 79-83.
31. Amir FP, Daniel M-J, Ricardo G. Force reconstruction from tapping mode force microscopy experiments. *Nanotechnology* 2015, **26**(18): 185706.
32. García R, Pérez R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports* 2002, **47**(6): 197-301.
33. Ryu Cho YK, Rawlings CD, Wolf H, Spieser M, Bisig S, Reidt S, *et al.* Sub-10 Nanometer Feature Size in Silicon Using Thermal Scanning Probe Lithography. *ACS Nano* 2017, **11**(12): 11890-11897.
34. Tseng AA. Removing Material Using Atomic Force Microscopy with Single- and Multiple-Tip Sources. *Small* 2011, **7**: 3409-3427.
35. Xu S, Miller S, Laibinis PE, Liu G-y. Fabrication of Nanometer Scale Patterns within Self-Assembled Monolayers by Nanografting. *Langmuir* 1999, **15**(21): 7244-7251.
36. Muir BW, Fairbrother A, Gengenbach TR, Rovere F, Abdo MA, McLean KM, *et al.* Scanning Probe Nanolithography and Protein Patterning of Low-Fouling Plasma Polymer Multilayer Films. *Advanced Materials* 2006, **18**(23): 3079-3082.
37. Shaw JE, Stavrinou PN, Anthopoulos TD. On-Demand Patterning of Nanostructured Pentacene Transistors by Scanning Thermal Lithography. *Advanced Materials* 2013, **25**(4): 552-558.

38. Carroll KM, Lu X, Kim S, Gao Y, Kim H-J, Somnath S, *et al.* Parallelization of thermochemical nanolithography. *Nanoscale* 2014, **6**(3): 1299-1304.
39. Fenwick O, Bozec L, Credgington D, Hammiche A, Lazzerini GM, Silberberg YR, *et al.* Thermochemical nanopatterning of organic semiconductors. *Nature Nanotechnology* 2009, **4**: 664.
40. Salaita K, Wang Y, Mirkin CA. Applications of dip-pen nanolithography. *Nature Nanotechnology* 2007, **2**: 145.
41. Sheehan PE, Whitman LJ. Thiol Diffusion and the Role of Humidity in "Dip Pen Nanolithography". *Physical Review Letters* 2002, **88**(15): 156104.
42. Zhang H, Chung S-W, Mirkin CA. Fabrication of Sub-50-nm Solid-State Nanostructures on the Basis of Dip-Pen Nanolithography. *Nano Letters* 2003, **3**(1): 43-45.
43. Martínez RV, Losilla NS, Martínez J, Huttel Y, Garcia R. Patterning Polymeric Structures with 2 nm Resolution at 3 nm Half Pitch in Ambient Conditions. *Nano Letters* 2007, **7**(7): 1846-1850.
44. Garcia R, Losilla NS, Martínez J, Martínez RV, Palomares FJ, Huttel Y, *et al.* Nanopatterning of carbonaceous structures by field-induced carbon dioxide splitting with a force microscope. *Applied Physics Letters* 2010, **96**(14): 143110.
45. Xiaoyue H, peng l, pengchong l, Xiaoxian Z, Xiangqian Z, wei l, *et al.* *Nanotechnology* 2018.
46. Krivoshapkina Y, Kaestner M, Lenk C, Lenk S, Rangelow IW. Low-energy electron exposure of ultrathin polymer films with scanning probe lithography. *Microelectronic Engineering* 2017, **177**: 78-86.
47. Kaestner M, Hofer M, Rangelow IW. Nanolithography by scanning probes on calixarene molecular glass resist using mix-and-match lithography. 2013: SPIE; 2013. p. 14.
48. Yu KR, Ricardo G. Advanced oxidation scanning probe lithography. *Nanotechnology* 2017, **28**(14): 142003.
49. Masubuchi S, Ono M, Yoshida K, Hirakawa K, Machida T. Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope. *Applied Physics Letters* 2009, **94**(8): 082107.

-
50. Weng L, Zhang L, Chen YP, Rokhinson LP. Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. *Applied Physics Letters* 2008, **93**(9): 093107.
51. Irene F-C, Xavier B, Francesc P-M. Atomic force microscopy local oxidation of silicon nitride thin films for mask fabrication. *Nanotechnology* 2005, **16**(11): 2731.
52. Calleja M, Anguita J, Garcia R, Birkelund K, Pérez-Murano F, Dagata JA. Nanometre-scale oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: reproducibility, kinetics and nanofabrication. *Nanotechnology* 1999, **10**(1): 34.
53. Davis ZJ, Abadal G, Hansen O, Borisé X, Barniol N, Pérez-Murano F, *et al.* AFM lithography of aluminum for fabrication of nanomechanical systems. *Ultramicroscopy* 2003, **97**(1): 467-472.
54. Stiévenard D, Legrand B. Silicon surface nano-oxidation using scanning probe microscopy. *Progress in Surface Science* 2006, **81**(2): 112-140.
55. Dagata JA, Schneir J, Harary HH, Evans CJ, Postek MT, Bennett J. Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air. *Applied Physics Letters* 1990, **56**(20): 2001-2003.
56. Majumdar A, Oden PI, Carrejo JP, Nagahara LA, Graham JJ, Alexander J. Nanometer-scale lithography using the atomic force microscope. *Applied Physics Letters* 1992, **61**(19): 2293-2295.
57. Day HC, Allee DR. Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope. *Applied Physics Letters* 1993, **62**(21): 2691-2693.
58. Kuramochi H, Ando K, Tokizaki T, Yokoyama H. In situ detection of faradaic current in probe oxidation using a dynamic force microscope. *Applied Physics Letters* 2004, **84**(20): 4005-4007.
59. Fang T-H. Mechanisms of nanooxidation of Si(100) from atomic force microscopy. *Microelectronics Journal* 2004, **35**(9): 701-707.
60. Avouris P, Hertel T, Martel R. Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication. *Applied Physics Letters* 1997, **71**(2): 285-287.
61. Teuschler T, Mahr K, Miyazaki S, Hundhausen M, Ley L. Nanometer-scale field-induced oxidation of Si(111):H by a conducting-probe scanning force microscope: Doping dependence and kinetics. *Applied Physics Letters* 1995, **67**(21): 3144-3146.

62. Gordon AE, Fayfield RT, Litfin DD, Higman TK. Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 1995, **13**(6): 2805-2808.
63. Rolandi MQ, C.F.; Dai, H. A New Scanning Probe Lithography Scheme with a Novel Metal. *Advanced Materials* 2002, **14**: 191–194.
64. Dehzangi A, Larki F, Hutagalung SD, Goodarz Naseri M, Majlis BY, Navasery M, *et al.* Impact of Parameter Variation in Fabrication of Nanostructure by Atomic Force Microscopy Nanolithography. *PLOS ONE* 2013, **8**(6): e65409.
65. Hsu H-F, Lee C-W. Effects of humidity on nano-oxidation of silicon nitride thin film. *Ultramicroscopy* 2008, **108**(10): 1076-1080.
66. Kuramochi H, Ando K, Yokoyama H. Effect of humidity on nano-oxidation of p-Si(001) surface. *Surface Science* 2003, **542**(1): 56-63.
67. Hiroyuki Sugimura, Nobuyuki Nakagiri. Chemical Approach to Nanofabrication: Modifications of Silicon Surfaces Patterned by Scanning Probe Anodization. *Japanese Journal of Applied Physics* 1995, **34**(6S): 3406.
68. Ai F, Wang J C, Luo L, Liu Y, Zhou Y F, L PZ. Humidity and temperature dependences of oxide lines fabricated by atomic force microscopy based nanolithography. *physica status solidi (a)* 2005, **202**(9): 1768-1772.
69. Marchi F, Bouchiat V, Dallaporta H, Safarov V, Tonneau D, Doppelt P. Growth of silicon oxide on hydrogenated silicon during lithography with an atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 1998, **16**(6): 2952-2956.
70. Ma YR, Yu C, Yao YD, Liou Y, Lee SF. Tip-induced local anodic oxidation on the native SiO₂ layer of Si(111) using an atomic force microscope. *Physical Review B* 2001, **64**(19): 195324.
71. Calleja M, García R. Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: Size dependence on voltage and pulse duration. *Applied Physics Letters* 2000, **76**(23): 3427-3429.
72. Cabrera N, Mott NF. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics* 1949, **12**(1): 163.
73. Avouris P, Martel R, Hertel T, Sandstrom R. AFM-tip-induced and current-induced local oxidation of silicon and metals. *Appl Phys A* 1998, **667**.

-
74. Dagata JA, Perez-Murano F, Abadal G, Morimoto K, Inoue T, Itoh J, *et al.* Predictive model for scanned probe oxidation kinetics. *Applied Physics Letters* 2000, **76**(19): 2710-2712.
75. Tello M, García R. Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods. *Applied Physics Letters* 2001, **79**(3): 424-426.
76. Calleja M, Tello M, García R. Size determination of field-induced water menisci in noncontact atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics* 2002, **92**(9): 5539-5542.
77. García R, Calleja M, Rohrer H. Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges. *Journal of Applied Physics* 1999, **86**(4): 1898-1903.
78. Cramer T, Zerbetto F, García R. Molecular Mechanism of Water Bridge Buildup: Field-Induced Formation of Nanoscale Menisci. *Langmuir* 2008, **24**(12): 6116-6120.
79. Gómez-Moñivas S, Sáenz JJ, Calleja M, García R. Field-Induced Formation of Nanometer-Sized Water Bridges. *Physical Review Letters* 2003, **91**(5): 056101.
80. Dumcenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, Lazić P, Gibertini M, Marzari N, *et al.* Large-Area Epitaxial Monolayer MoS₂. *ACS Nano* 2015, **9**(4): 4611-4620.
81. Gandara F, Snejko N, Andres Ad, Fernandez JR, Gomez-Sal JC, Gutierrez-Puebla E, *et al.* Stable organic radical stacked by in situ coordination to rare earth cations in MOF materials. *RSC Advances* 2012, **2**(3): 949-955.
82. Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, Yaghi OM. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* 1999, **402**: 276.
83. Itano M, Kern FW, Miyashita M, Ohmi T. Particle removal from silicon wafer surface in wet cleaning process. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* 1993, **6**(3): 258-267.
84. Verhaverbeke S, Teerlinck I, Vinckier C, Stevens G, Cartuyvels R, Heyns MM. The Etching Mechanisms of SiO₂ in Hydrofluoric Acid. *Journal of The Electrochemical Society* 1994, **141**(10): 2852-2857.
85. Morimoto K, Pérez-Murano F, Dagata JA. Density variations in scanned probe oxidation. *Applied Surface Science* 2000, **158**(3): 205-216.

86. Cho YKR. Fabrication of etching masks and electronic nanodevices by oxidation scanning probe lithography. *phD Dissertation* 2015.
87. Xie XN, Chung HJ, Sow CH, Adamiak K, Wee ATS. Electrical Discharge in a Nanometer-Sized Air/Water Gap Observed by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society* 2005, **127**(44): 15562-15567.
88. Tello M, García F, García R. Linewidth determination in local oxidation nanolithography of silicon surfaces. *Journal of Applied Physics* 2002, **92**(7): 4075-4079.
89. Hernandez R, Zappi M, Colucci J, Jones R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials* 2002, **92**(1): 33-50.
90. Calleja M. Estudio de la oxidación local de superficies de silicio mediante microscopía de fuerzas y sus aplicaciones a la nanolitografía. *Tesis* 2002.
91. Ryu YK, Postigo PA, Garcia F, Garcia R. Fabrication of sub-12 nm thick silicon nanowires by processing scanning probe lithography masks. *Applied Physics Letters* 2014, **104**(22): 223112.
92. Cardinaud C, Peignon M-C, Tessier P-Y. Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies. *Applied Surface Science* 2000, **164**(1): 72-83.
93. Tsai JTH, Hsu CH, Hsu CY, Yang CS. Rapid synthesis of gallium oxide resistive random access memory by atomic force microscopy local anodic oxidation. *Electronics Letters* 2013, **49**(8): 554-555.
94. Delacour C, Pannetier B, Villegier J-C, Bouchiat V. Quantum and Thermal Phase Slips in Superconducting Niobium Nitride (NbN) Ultrathin Crystalline Nanowire: Application to Single Photon Detection. *Nano Letters* 2012, **12**(7): 3501-3506.
95. Puddy RK, Chua CJ, Buitelaar MR. Transport spectroscopy of a graphene quantum dot fabricated by atomic force microscope nanolithography. *Applied Physics Letters* 2013, **103**(18): 183117.
96. Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nature Nanotechnology* 2013, **8**: 497.
97. Mak KF, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz TF. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters* 2010, **105**(13): 136805.

98. Wenjing Z, Jing-Kai H, Chang-Hsiao C, Yung-Huang C, Yuh-Jen C, Lain-Jong L. High-Gain Phototransistors Based on a CVD MoS₂ Monolayer. *Advanced Materials* 2013, **25**(25): 3456-3461.
99. Stavila V, Talin AA, Allendorf MD. MOF-based electronic and optoelectronic devices. *Chemical Society Reviews* 2014, **43**(16): 5994-6010.
100. Wu G, Huang J, Zang Y, He J, Xu G. Porous Field-Effect Transistors Based on a Semiconductive Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* 2017, **139**(4): 1360-1363.
101. Rolandi M, Quate CF, Dai H. A New Scanning Probe Lithography Scheme with a Novel Metal Resist. *Advanced Materials* 2002, **14**(3): 191-194.
102. Ross S, Sussman A. Surface Oxidation of Molybdenum Disulfide. *The Journal of Physical Chemistry* 1955, **59**(9): 889-892.
103. Vicary JA, Miles MJ. Real-time nanofabrication with high-speed atomic force microscopy. *Nanotechnology* 2009, **20**(9): 095302.
104. Minne SC, Adams JD, Yaralioglu G, Manalis SR, Atalar A, Quate CF. Centimeter scale atomic force microscope imaging and lithography. *Applied Physics Letters* 1998, **73**(12): 1742-1744.
105. Jacobs HO, Whitesides GM. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science* 2001, **291**(5509): 1763.
106. Cavallini M, Mei P, Biscarini F, García R. Parallel writing by local oxidation nanolithography with submicrometer resolution. *Applied Physics Letters* 2003, **83**(25): 5286-5288.
107. Martínez J, Losilla NS, Biscarini F, Schmidt G, Borzenko T, Molenkamp LW, *et al.* Development of a parallel local oxidation nanolithography instrument. *Review of Scientific Instruments* 2006, **77**(8): 086106.
108. Cristiano A, Javier M, Nuria SL, Pierpaolo G, Massimiliano C, Francesco B, *et al.* Parallel-local anodic oxidation of silicon surfaces by soft stamps. *Nanotechnology* 2008, **19**(43): 435303.
109. Losilla NS. Nanolitografía de oxidación local en paralelo: Instrumento, cinética y nanofabricación. *Tesis* 2010.
110. Losilla NS, Martínez J, García R. Large area nanoscale patterning of silicon surfaces by parallel local oxidation. *Nanotechnology* 2009, **20**(47): 475304.

111. Ximin H, Jurjen W, S. HWT. Nanopatterning via Pressure-Induced Instabilities in Thin Polymer Films. *Advanced Materials* 2009, **21**(20): 2083-2087.
112. Drube W. Preface. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2013, **190**: 125-126.
113. Schaefer F, Mertin M, Gorgoi M. KMC-1: A high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY. *Review of Scientific Instruments* 2007, **78**(12): 123102.
114. Martinez RV, Losilla NS, Martinez J, Tello M, Garcia R. Sequential and parallel patterning by local chemical nanolithography. *Nanotechnology* 2007, **18**(8): 084021.
115. V. MR, Marco C, Ricardo G. Nanopatterning of Ferritin Molecules and the Controlled Size Reduction of Their Magnetic Cores. *Small* 2011, **7**(20): 2914-2920.
116. V. MR, Javier M, Marco C, Ricardo G, Eugenio C, Elena PC, *et al.* Large-scale Nanopatterning of Single Proteins used as Carriers of Magnetic Nanoparticles. *Advanced Materials* 2010, **22**(5): 588-591.
117. Banyard SH, Stammers DK, Harrison PM. Electron density map of apoferritin at 2.8-Å resolution. *Nature* 1978, **271**: 282.
118. Hemmersam AG, Rechendorff K, Besenbacher F, Kasemo B, Sutherland DS. pH-Dependent Adsorption and Conformational Change of Ferritin Studied on Metal Oxide Surfaces by a Combination of QCM-D and AFM. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, **112**(11): 4180-4186.
119. Cui Y, Lieber CM. Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks. *Science* 2001, **291**(5505): 851.
120. Zhou XT, Hu JQ, Li CP, Ma DDD, Lee CS, Lee ST. Silicon nanowires as chemical sensors. *Chemical Physics Letters* 2003, **369**(1): 220-224.
121. Hahn J-i, Lieber CM. Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors. *Nano Letters* 2004, **4**(1): 51-54.
122. Sivakov V, Andrä G, Gawlik A, Berger A, Plentz J, Falk F, *et al.* Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters. *Nano Letters* 2009, **9**(4): 1549-1554.

-
123. Feng XL, He R, Yang P, Roukes ML. Very High Frequency Silicon Nanowire Electromechanical Resonators. *Nano Letters* 2007, **7**(7): 1953-1959.
124. Demami F, Pichon L, Rogel R, Salaün AC. Fabrication of polycrystalline silicon nanowires using conventional UV lithography. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2009, **6**(1): 012014.
125. M.Nuzaihan MN, Hashim U, Md Arshad MK, Ruslinda AR, Rahman SFA, Fathil MFM, *et al.* Top-Down Nanofabrication and Characterization of 20 nm Silicon Nanowires for Biosensing Applications. *PLOS ONE* 2016, **11**(3): e0152318.
126. Päivi S, Nikolai C, Ilkka T. The fabrication of silicon nanostructures by focused-ion-beam implantation and TMAH wet etching. *Nanotechnology* 2010, **21**(14): 145301.
127. Mårtensson T, Carlberg P, Borgström M, Montelius L, Seifert W, Samuelson L. Nanowire Arrays Defined by Nanoimprint Lithography. *Nano Letters* 2004, **4**(4): 699-702.
128. Legrand B, Deresmes D, Stiévenard D. Silicon nanowires with sub 10 nm lateral dimensions: From atomic force microscope lithography based fabrication to electrical measurements. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 2002, **20**(3): 862-870.
129. Martinez J, Martínez RV, Garcia R. Silicon Nanowire Transistors with a Channel Width of 4 nm Fabricated by Atomic Force Microscope Nanolithography. *Nano Letters* 2008, **8**(11): 3636-3639.
130. Ramses VM, Javier M, Ricardo G. Silicon nanowire circuits fabricated by AFM oxidation nanolithography. *Nanotechnology* 2010, **21**(24): 245301.
131. Campbell PM, Snow ES, McMarr PJ. Fabrication of nanometer-scale side-gated silicon field effect transistors with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters* 1995, **66**(11): 1388-1390.
132. Legtenberg R, Jansen H, de Boer M, Elwenspoek M. Anisotropic Reactive Ion Etching of Silicon Using SF₆ / O₂ / CHF₃ Gas Mixtures. *Journal of The Electrochemical Society* 1995, **142**(6): 2020-2028.
133. Sze SM, Ng KK. *Metal-semiconductor contacts*. Wiley Online Library, 2006.

134. Yu Kyoung R, Marco C, Ricardo G. Electrical characteristics of silicon nanowire transistors fabricated by scanning probe and electron beam lithographies. *Nanotechnology* 2013, **24**(31): 315205.
135. Goldberger J, Hochbaum AI, Fan R, Yang P. Silicon Vertically Integrated Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Letters* 2006, **6**(5): 973-977.
136. Jiezhi C, Takura S, Kousuke M, Ken S, Toshiro H. Electron Mobility in Silicon Gate-All-Around [100]- and [110]-Directed Nanowire Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistor on (100)-Oriented Silicon-on-Insulator Substrate Extracted by Improved Split Capacitance–Voltage Method. *Japanese Journal of Applied Physics* 2009, **48**(1R): 011205.
137. Huang R-G, Tham D, Wang D, Heath JR. High performance ring oscillators from 10-nm wide silicon nanowire field-effect transistors. *Nano Research* 2011, **4**(10): 1005-1012.
138. Lim C-M, Lee I-K, Lee KJ, Oh YK, Shin Y-B, Cho W-J. Improved sensing characteristics of dual-gate transistor sensor using silicon nanowire arrays defined by nanoimprint lithography. *Science and Technology of Advanced Materials* 2017, **18**(1): 17-25.
139. Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology* 2012, **7**: 699.
140. Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology* 2011, **6**: 147.
141. Zhang Y, Ye J, Matsushashi Y, Iwasa Y. Ambipolar MoS₂ Thin Flake Transistors. *Nano Letters* 2012, **12**(3): 1136-1140.
142. Sarkar D, Liu W, Xie X, Anselmo AC, Mitragotri S, Banerjee K. MoS₂ Field-Effect Transistor for Next-Generation Label-Free Biosensors. *ACS Nano* 2014, **8**(4): 3992-4003.
143. Bertolazzi S, Krasnozhan D, Kis A. Nonvolatile Memory Cells Based on MoS₂/Graphene Heterostructures. *ACS Nano* 2013, **7**(4): 3246-3252.
144. Clark LC, Lyons C. ELECTRODE SYSTEMS FOR CONTINUOUS MONITORING IN CARDIOVASCULAR SURGERY. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1962, **102**(1): 29-45.
145. Guilbault GG, Montalvo JG. Urea-specific enzyme electrode. *Journal of the American Chemical Society* 1969, **91**(8): 2164-2165.

146. Presnova G, Presnov D, Krupenin V, Grigorenko V, Trifonov A, Andreeva I, *et al.* Biosensor based on a silicon nanowire field-effect transistor functionalized by gold nanoparticles for the highly sensitive determination of prostate specific antigen. *Biosensors and Bioelectronics* 2017, **88**: 283-289.
147. Li J, He G, Ueno H, Jia C, Noji H, Qi C, *et al.* Direct real-time detection of single proteins using silicon nanowire-based electrical circuits. *Nanoscale* 2016, **8**(36): 16172-16176.
148. Krivitsky V, Zverzhinetsky M, Patolsky F. Antigen-Dissociation from Antibody-Modified Nanotransistor Sensor Arrays as a Direct Biomarker Detection Method in Unprocessed Biosamples. *Nano Letters* 2016, **16**(10): 6272-6281.
149. Guo X, Small JP, Klare JE, Wang Y, Purewal MS, Tam IW, *et al.* Covalently Bridging Gaps in Single-Walled Carbon Nanotubes with Conducting Molecules. *Science* 2006, **311**(5759): 356-359.
150. Diacci C, Berto M, Lauro MD, Bianchini E, Pinti M, Simon DT, *et al.* Label-free detection of interleukin-6 using electrolyte gated organic field effect transistors. *Biointerphases* 2017, **12**(5): 05F401.
151. Stoliar P, Bystrenova E, Quiroga SD, Annibale P, Facchini M, Spijkman M, *et al.* DNA adsorption measured with ultra-thin film organic field effect transistors. *Biosensors and Bioelectronics* 2009, **24**(9): 2935-2938.
152. Hammock ML, Knopfmacher O, Naab BD, Tok JBH, Bao Z. Investigation of Protein Detection Parameters Using Nanofunctionalized Organic Field-Effect Transistors. *ACS Nano* 2013, **7**(5): 3970-3980.
153. Elfström N, Juhasz R, Sychugov I, Engfeldt T, Karlström AE, Linnros J. Surface Charge Sensitivity of Silicon Nanowires: Size Dependence. *Nano Letters* 2007, **7**(9): 2608-2612.
154. Riener CK, Stroh CM, Ebner A, Klampfl C, Gall AA, Romanin C, *et al.* Simple test system for single molecule recognition force microscopy. *Analytica Chimica Acta* 2003, **479**(1): 59-75.
155. Wilchek M, Bayer EA. The avidin-biotin complex in bioanalytical applications. *Analytical Biochemistry* 1988, **171**(1): 1-32.
156. Horikawa K, Armstrong WE. A versatile means of intracellular labeling: injection of biocytin and its detection with avidin conjugates. *Journal of Neuroscience Methods* 1988, **25**(1): 1-11.

157. Livnah O, Bayer EA, Wilchek M, Sussman JL. Three-dimensional structures of avidin and the avidin-biotin complex. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 1993, **90**(11): 5076-5080.
158. Schütt J, Ibarlucea B, Illing R, Zörgiebel F, Pregl S, Nozaki D, *et al.* Compact Nanowire Sensors Probe Microdroplets. *Nano Letters* 2016, **16**(8): 4991-5000.
159. Moy V, Florin E, Gaub H. Intermolecular forces and energies between ligands and receptors. *Science* 1994, **266**(5183): 257-259.
160. Lee GU, Kidwell DA, Colton RJ. Sensing Discrete Streptavidin-Biotin Interactions with Atomic Force Microscopy. *Langmuir* 1994, **10**(2): 354-357.
161. Kim D, Sahin O. Imaging and three-dimensional reconstruction of chemical groups inside a protein complex using atomic force microscopy. *Nature Nanotechnology* 2015, **10**: 264.
162. Hinterdorfer P, Baumgartner W, Gruber HJ, Schilcher K, Schindler H. Detection and localization of individual antibody-antigen recognition events by atomic force microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 1996, **93**(8): 3477-3481.
163. Fuhrmann A, Ros R. Single-molecule force spectroscopy: a method for quantitative analysis of ligand-receptor interactions. *Nanomedicine* 2010, **5**(4): 657-666.
164. Strunz T, Oroszlan K, Schäfer R, Güntherodt H-J. Dynamic force spectroscopy of single DNA molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 1999, **96**(20): 11277-11282.
165. Alsteens D, Van Dijck P, Lipke PN, Dufrêne YF. Quantifying the Forces Driving Cell-Cell Adhesion in a Fungal Pathogen. *Langmuir* 2013, **29**(44): 13473-13480.
166. Andreas E, Ferry K, Gerald K, M. SC, Manfred G, M. KAS, *et al.* Localization of Single Avidin-Biotin Interactions Using Simultaneous Topography and Molecular Recognition Imaging. *ChemPhysChem* 2005, **6**(5): 897-900.
167. Wayment JR, Harris JM. Biotin-Avidin Binding Kinetics Measured by Single-Molecule Imaging. *Analytical Chemistry* 2009, **81**(1): 336-342.
168. Noppl-Simson DA, Needham D. Avidin-biotin interactions at vesicle surfaces: adsorption and binding, cross-bridge formation, and lateral interactions. *Biophysical Journal* 1996, **70**(3): 1391-1401.

169. Lo Y-S, Huefner ND, Chan WS, Stevens F, Harris JM, Beebe TP. Specific Interactions between Biotin and Avidin Studied by Atomic Force Microscopy Using the Poisson Statistical Analysis Method. *Langmuir* 1999, **15**(4): 1373-1382.
170. Kaiser K, Marek M, Haselgrübler T, Schindler H, Gruber HJ. Basic Studies on Heterobifunctional Biotin-PEG Conjugates with a 3-(4-Pyridyldithio)propionyl Marker on the Second Terminus. *Bioconjugate Chemistry* 1997, **8**(4): 545-551.
171. Wilson JL. Biochemistry; Third edition (Stryer, Lubert). *Journal of Chemical Education* 1988, **65**(12): A337.
172. Evans E, Ritchie K. Dynamic strength of molecular adhesion bonds. *Biophysical Journal* 1997, **72**(4): 1541-1555.
173. Roberto DP, Torsten S, Krisztina O, Hans-Joachim G, Martin H. Force Spectroscopy and Dynamics of the BiotinAvidin Bond Studied by Scanning Force Microscopy. *Single Molecules* 2000, **1**(4): 285-290.

Lista de publicaciones:

1. A.C. Dumitru, F.M. Espinosa, R. Garcia, G. Foshi, S. Tortorella, F. Valle, M. Dallavalle, F. Zerbeto, F. Biscarini, In-situ nanomechanical characterization of the early stages of swelling and degradation of a biodegradable polymer, *Nanoscale* **7**, 5403 (2015).
2. F.M. Espinosa, Y. K. Ryu, M. Kolyo, A. Kis, R. Garcia, Direct fabrication of thin layer MoS₂ field effect nanoscale transistors by oxidation scanning probe lithography. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 103503 (2015).
3. S. Chiodini, D. Reinares-Fisac, F.M. Espinosa, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, F. Gándara, R. Garcia, Angstrom-Resolved Metal-Organic Framework-Liquid Interfaces. *Scientific Reports* **7**, 11088 (2017).
4. L. Evangelio, F. Gramazio, M. Lorenzoni, M. Gorgoi, F.M. Espinosa, R. Garcia, F. Pérez-Murano, J. Fraxedas. *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 1972-1982 (2017).
5. F.M. Espinosa, M. Uhlig, R. Garcia. Molecular recognition by silicon nanowire transistors and single molecule force spectroscopy. *In preparation* (2018).