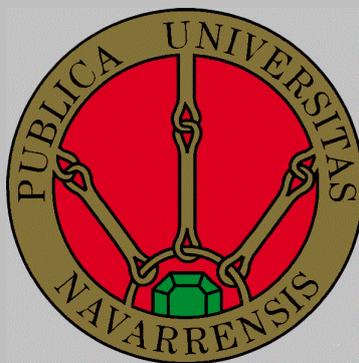


E.T.S. de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

# Nanoestructuración de superficies para optimizar la deposición de materiales por láser



Grado en Ingeniería Mecánica

## Trabajo Final de Grado

Autor: Javier Clemente Jiménez

Pamplona, Navarra

Directores: Dr. Javier Bravo Larrea

Junio 2019

Dr. Jesús María Pintor Borobia



## RESUMEN

En este Trabajo final de Grado se presenta un método de optimización del proceso de deposición de material por LIFT, gracias a un descenso de la reflectancia debido a la nanoestructuración de la interfaz vidrio cobre. Se ha trabajado con los diferentes procesos de nanofabricación como la deposición de las distintas capas que intervienen en él, la litografía por interferencia láser, para crear el patrón nanoestructurado, o el ataque por iones reactivos para grabar los patrones nanoestructurados.

La finalidad de este trabajo es ver que con la optimización de los procesos de nanofabricación gracias a la previa simulación con software, se llega no sólo a disminuir la reflectancia con un sustrato específico, sino que con técnicas de *Nanoimprint* térmico se puede transferir un patrón deseado a un sustrato de PVC que permite su uso en técnicas de fabricación avanzada y gran eficiencia como el *Roll to Roll*.

**PALABRAS CLAVE:** LIFT, LITOGRAFÍA, NANOFABRICACIÓN, REFLECTANCIA, STACK



# ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN - ESTADO DEL ARTE.....	1
1.1.	PROCESO LIFT .....	1
1.2.	CONTEXTO HISTÓRICO Y ACTUAL .....	2
1.3.	ÓPTICA.....	3
1.4.	LITOGRAFÍA .....	6
1.4.1.	<i>Nanoimprint Lithography</i> .....	7
2.	POSIBLES APLICACIONES.....	13
2.1.	BIOSENSORES .....	13
2.2.	CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.....	14
2.3.	OTRAS.....	14
3.	OBJETIVOS GENERALES .....	15
3.1.	OBJETIVOS PERSONALES .....	16
4.	MATERIALES .....	17
4.1.	SUSTRATO.....	17
4.2.	FOTORESINAS Y REVELADORES.....	18
4.3.	CAPAS ANTIRREFLECTANTES .....	20
5.	EQUIPAMIENTO.....	23
5.1.	<i>SPIN COATER</i> .....	23
5.2.	INTERFERÓMETRO “ <i>LLOYD’S MIRROR</i> ” .....	24
5.3.	EVAPORADOR DE HAZ DE ELECTRONES.....	26
5.4.	RIE.....	27
5.5.	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO .....	30
5.6.	ESPECTROFOTÓMETRO .....	31
6.	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	33
6.1.	DEPOSICIÓN .....	33
6.2.	INFLUENCIA EN LA DOSIS DE EXPOSICIÓN .....	35
6.3.	TRABAJO DE EXPOSICIÓN .....	37
6.4.	TRANSFERENCIA DE PATRÓN .....	39
6.4.1.	Ataque con RIE .....	40
6.4.2.	<i>Proceso Lift-off</i> .....	42
7.	RESULTADOS Y CONCLUSIONES .....	45
7.1.	MUESTRAS EN VIDRIO.....	45
7.2.	TRANSFERENCIA DE PATRONES MEDIANTE NIL.....	47

8. TRABAJO FUTURO .....	51
8.1. OPTIMIZAR REFLECTANCIA .....	51
8.2. ALTERNATIVAS AL PVC PARA NIL TÉRMICO .....	51
8.3. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO R2R.....	52
REFERENCIAS.....	53
LISTA DE FIGURAS.....	55
LISTA DE ABREVIATURAS.....	57

# 1. INTRODUCCIÓN - ESTADO DEL ARTE

## 1.1. PROCESO LIFT

En este trabajo de final de grado el objetivo principal es utilizar las nanoestructuras para optimizar el proceso de deposición de materiales por **LIFT** (en inglés *Laser-Induced Forward Transfer*). Éste es un proceso de deposición de materiales muy interesante ya que presenta la gran ventaja de que se puede utilizar tanto para la deposición de metales (tales como oro, plata, cobre, o distintas aleaciones) como para biomoléculas para usar en bioimpresión o biosensores. [1][2]

Los láseres de pulso de alta potencia son herramientas para transferir materiales con un muy buen nivel de resolución, ya que se consigue una buena concentración del haz de luz. El proceso LIFT consigue transferir pequeñas cantidades de material desprendido de una fina capa donante y posteriormente depositado en un sustrato receptor.

Se debe tener en cuenta que hay distintos láseres para diversos procesos, en este trabajo se quiere optimizar un láser cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es de 1064 nm con el fin de depositar Cu para electrónica impresa.

Lo que se va a buscar en este proyecto es probar que se puede reducir la reflectancia de la interfaz vidrio-cobre con una nanoestructuración en la superficie, pasando de una **reflectancia inicial del 90% a una final del 30%**. Para llegar a esta disminución se han realizado barridos de datos con un software de simulación, el cual nos proporcionará las dimensiones requeridas de los patrones de agujeros que deberá tener el vidrio para que se dé ese descenso de la reflectancia.

Conseguir el objetivo de este proyecto supondría una mejora para el Centro tecnológico dónde se está desarrollando este proyecto, ya que actualmente se está trabajando con un LIFT en su sede en Estella, Navarra. Como se ha podido comprobar, este método de deposición tiene muchas aplicaciones en la actualidad y supone un área de trabajo muy interesante.

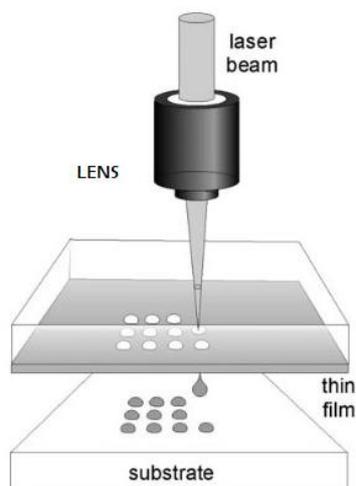


Figura 1-1 Representación de la deposición de material por láser LIFT. [2]

## 1.2. CONTEXTO HISTÓRICO Y ACTUAL

La nanotecnología se define según la NNI (Iniciativa Nacional en Nanotecnología de los EE. UU.) como “la ciencia, ingeniería y tecnología llevadas a cabo a nano escala, que a su vez se define entre 1 y 100 nm”.

También en cuanto al procedimiento de nanotecnología, se pueden distinguir dos tipos genéricos de realización del proceso, *top-down* y *bottom-up*.

- **Top down;** Es la técnica más común y la que se usará en este trabajo, como su nombre indica se parte de un conjunto de material, y se empiezan a quitar capas con la forma del patrón deseado realizando los procesos adecuados (teniendo en cuenta el material que forma cada capa), empezando de arriba hacia abajo.
- **Bottom up;** Esta técnica por el contrario parte de un nivel molecular y se van añadiendo capas de material hasta llegar a la nanoestructura deseada, es mucho más costosa y difícil. Se usa mucho en síntesis de nanopartículas a partir de disoluciones.

Los orígenes de la nanotecnología se remontan a la conferencia histórica de **1959**, en la que **Richard Feynman** en el Instituto tecnológico de **Caltech** (situado en California, EE. UU.) expuso la idea de crear objetos a partir de átomos individuales. Sin citar el término “nano”, Feynman hablaba de la manipulación y control de objetos a muy pequeña escala.

El término “nanotecnología” no aparecería hasta **1974**, en la Universidad de ciencias de **Tokio**, donde **Norio Taniguchi** recogió este nombre para referirse a la técnica de producción a escala nanométrica. Trabajando con materiales a nivel atómico y molecular rompiendo así la barrera del mundo material clásico para adentrarse en el mundo subatómico. [3]

Posteriormente, en 1980 **K. Eric Drexler**, ingeniero estadounidense, con su tesis en el MIT y posteriormente con la publicación de un libro sobre nanosistemas, desarrolló la idea de utilizar la nanotecnología para desarrollar sistemas mecánicos, fabricación y computación molecular. Drexler abriría así el mundo de la nanotecnología aplicada a distintos campos como salud e industria. [4]

Actualmente, se está trabajando cada vez más con la nanotecnología y ampliando el abanico de aplicaciones, en este trabajo se citan algunos de los múltiples campos de trabajo del mundo nano, por ejemplo; la electrónica impresa, la sensórica y las células fotovoltaicas.

Países como **Estados Unidos, Japón y Alemania** son **punteros** hoy en día en inversiones en proyectos de nanotecnología, impulsando nuevas *startup* y desarrollando nuevas patentes, pero muchos otros como Corea del Sur, Taiwán, China, Reino Unido o Francia les siguen de cerca y juegan un papel fundamental en este ámbito de la ciencia.

Dentro de España, Barcelona y Madrid encabezan la solicitud de patentes de nanotecnología.

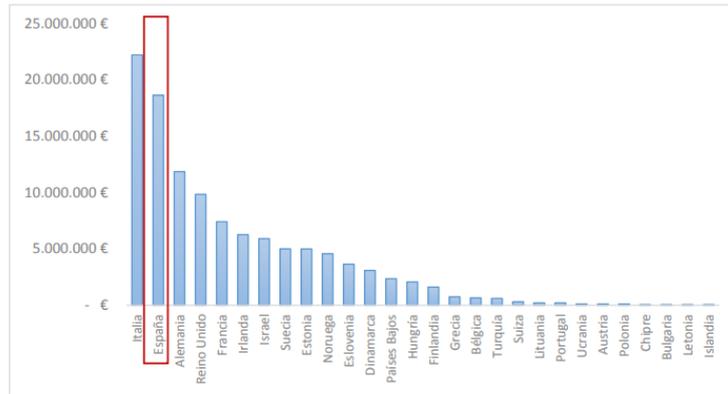


Figura 1-2 Participación europea de PYMES (pequeñas y medianas empresas) en proyectos de nanotecnología en el programa H2020 (programa de financiación para proyectos de investigación e innovación de la UE) de 2014 a 2017. [3]

### 1.3. ÓPTICA

La luz se puede clasificar de dos formas según su naturaleza, la ondulatoria o la corpuscular (fotón), en este trabajo se estudiará la forma que tiene la luz de propagarse como onda.

Un término básico en el estudio de las ondas es la **longitud de onda** ( $\lambda$ ), se trata de la mínima distancia entre dos puntos sucesivos situados en la misma fase.

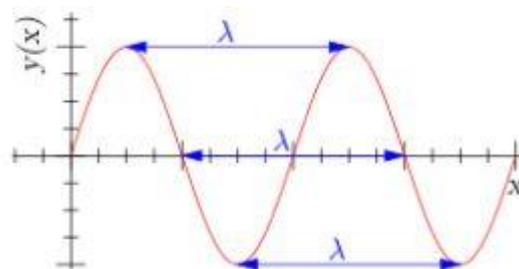


Figura 1-3 Representación de la longitud de onda en una onda sinusoidal cualquiera

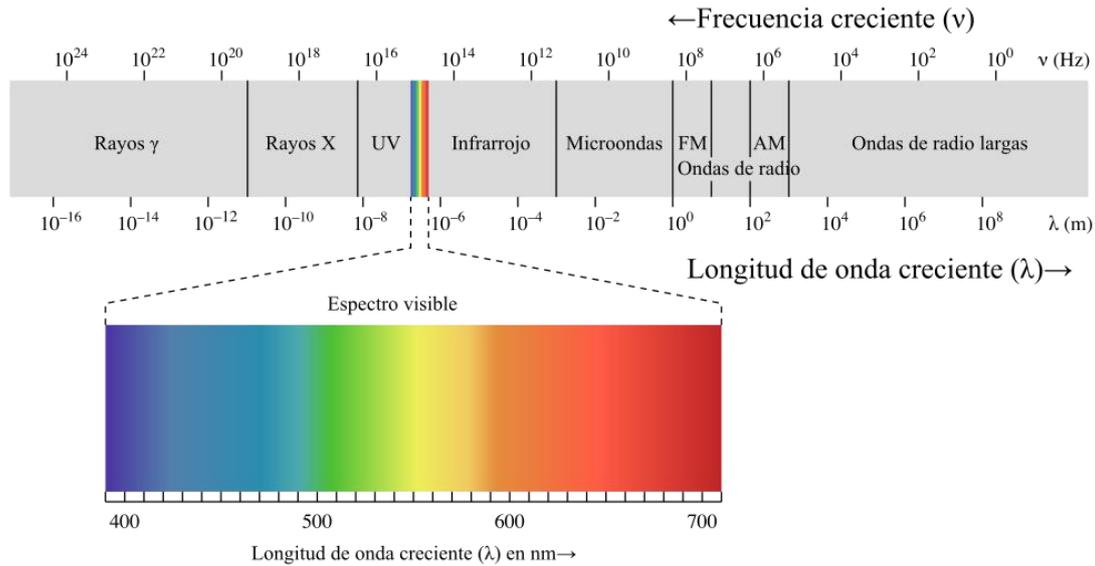


Figura 1-4 Espectro de diferentes longitudes de onda

El espectro electromagnético es muy amplio y se divide en bandas, según sus propiedades. El ser humano únicamente puede ver los colores correspondientes a las longitudes de onda del espectro visible, el cual está comprendido entre 400 nm y 700 nm.

Un **láser** es un haz de luz concentrado que opera a una longitud de onda ( $\lambda$ ) determinada. Este haz de luz puede experimentar diversos comportamientos dependiendo la superficie contra la que es proyectado, el ángulo de incidencia o el medio que atraviesa. Se dan **tres fenómenos** muy importantes que afectan a dicho haz siempre que atraviesa la interfaz de dos medios. Primero, al enfrentar el haz de luz a un cambio de medios, se produce la **reflexión** de la luz, donde parte de la luz rebota hacia el mismo medio desde el que incide. Este haz reflejado puede volver con el mismo ángulo (**reflexión especular**) o con otro distinto (**reflexión difusa**). En el caso de que el haz atravesase el límite o interfase entre medios y pase al segundo, se da el fenómeno de la **refracción** en el que dependiendo del índice de refracción de cada medio el **ángulo de salida será distinto** que el de incidencia. El ángulo de salida en el fenómeno de la refracción se puede calcular gracias a la **ley de Snell** de la refracción, que sigue la siguiente ecuación.

$$n_1 \times \sin \theta_i = n_2 \times \sin \theta_t \quad \text{Ecuación 1}$$

El **índice de refracción** es único para cada medio y se calcula como el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio. Se calculará gracias a la siguiente ecuación.

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Ecuación 2}$$

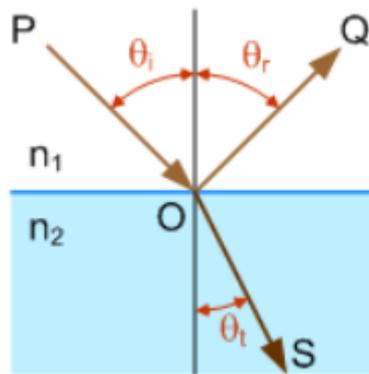


Figura 1-5 Fenómeno de la refracción en el que  $n_1$  es el índice de refracción del medio 1 y  $n_2$  es el del medio 2. El haz "Q" es el haz reflejado y el "S" sería el haz refractado

El tercer fenómeno es la **absorción**, este se tiene muy poco en cuenta ya que es un tanto por ciento ínfimo de la luz.

Cuando se proyecta un haz en una superficie micro o nanoestructurada se produce la **difracción de la luz**. Este fenómeno consiste en que debido a la forma de la superficie y al ángulo de incidencia, el haz se divide en varios haces rebotados con ángulos de salida distintos.

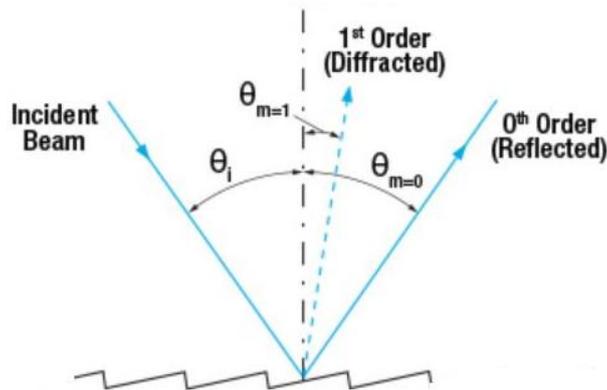


Figura 1-6 Esquema de la difracción de la luz debido a la superficie nano o micro estructurada.  $\theta_{m=0}$  sería el ángulo del haz reflejado, y  $\theta_{m=1}$  el del difractado, variando el ángulo del haz incidente se darían otros haces difractados.

Se puede producir **difracción por reflexión** (los haces difractados rebotan en la dirección del haz incidente) **o por refracción** (los haces traspasan la superficie, vidrio).

La fórmula para calcular el ángulo difractado para que se produzca difracción es:

$$\theta_d = \sin^{-1}\left(\sin \theta_i - \frac{n \times \lambda}{p}\right) \quad \text{Ecuación 3}$$

Siendo;

- $\theta_d$  Ángulo difractado
- $\theta_i$  Ángulo incidente
- P es el periodo de la nanoestructuración
- $\lambda$  es la longitud de onda
- $n$  es el orden de difracción siendo el 0 la reflexión especular

En este proyecto concretamente se quiere **reducir la reflectancia** del cobre que es muy alta para optimizar el proceso LIFT, la reflectancia es la capacidad que tiene un medio para reflejar la luz. Al descender esta cantidad de luz reflejada, habrá mucha más cantidad de haz proyectado contra el material a depositar.

## 1.4. LITOGRAFÍA

Otro término técnico empleado en el mundo de la nanofabricación es la **litografía**, (Del griego “Lito” que significa piedra, y “grafía” grabar) que es una técnica de *manufacturing* que consiste en transferir un patrón y grabarlo sobre una superficie, tan genérico como suena este método lleva evolucionando desde la antigüedad hasta nuestros días, con todas sus variantes y aplicaciones. Llegando a grabar obleas o *wafers* de hasta 20 cm de diámetro.

Dentro de los diferentes tipos de técnicas litográficas relevantes para la nanotecnología cabe destacar: La fotolitografía, la litografía de haz de electrones, la litografía de haz de iones focalizados, la litografía blanda, el *Nanoimprint lithography* (NIL) y la litografía por interferencia láser.

La **fotolitografía** utiliza una **foto máscara**, una fuente de luz de longitudes de onda en un rango estrecho y una capa de fotoresina sobre la superficie donde se va a transferir el patrón. La máscara puede ser positiva o negativa.

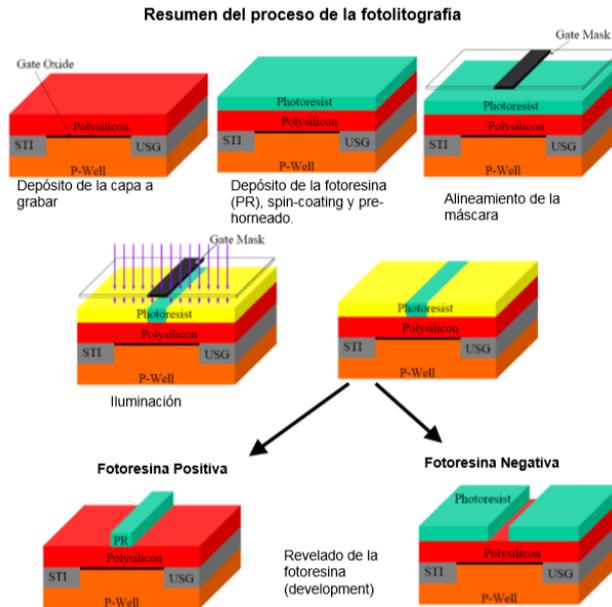


Figura 1-7 Imagen descriptiva de la fotolitografía, posteriormente se podría continuar con un grabado o etching para grabar el sustrato de silicio y finalmente se eliminaría la fotoresina

La **litografía de haz de electrones** no requiere una foto máscara, utiliza un haz concentrado de electrones generado a partir de un microscopio electrónico de barrido (SEM) en vez de una fuente de luz óptica. Al igual que con la fotolitografía, existen capas protectoras positivas y negativas.

En este trabajo se va a trabajar con litografía por interferencia láser y litografía por *nanoimprint*.

#### 1.4.1. *Nanoimprint Lithography*

El proceso de **NIL** (en inglés, **Nano-imprint Lithography**) es un proceso para transferir patrones a nano y microescala de forma simple, barata y con gran eficiencia. Desde su aparición en 1995 de la mano del profesor S.Y. Chou y su equipo, el desarrollo de este proceso ha ido siempre enfocado a la alta productividad a bajo coste, ya que en estos últimos años se ha incrementado la demanda de semiconductores y de electrónica flexible impresa.

Aunque el proceso NIL esté basado en la deformación mecánica directa, la resolución del resultado no pierde propiedades de difracción de luz, aportando la gran ventaja que da el poder transferir desde un patrón único y optimizado a diversos sustratos, sin perder el tiempo teniendo que nanofabricar dichos sustratos uno por uno. [5]

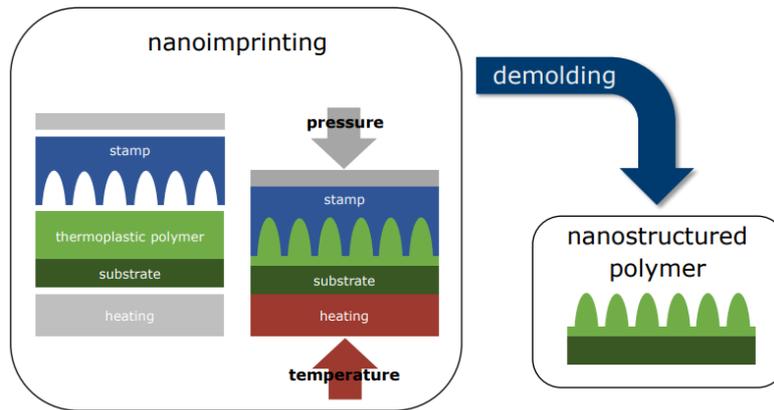


Figura 1-8 Esquema descriptivo del proceso de Nanoimprint térmico. [6]

Dentro de este proceso se admite variabilidad en el tipo de molde y sustrato, estos se buscan dependiendo los objetivos que se quieran alcanzar con la nanoestructuración. Un tipo de molde con el que se suele trabajar gracias a sus propiedades flexibles, ya que es un elastómero, es el **PDMS** (Polidimetilsiloxano), que es un polímero sintético dentro del grupo de las siliconas, que se encuentra en estado líquido a  $T^{amb}$ , es comúnmente usado en fotónica o para células fotovoltaicas y define unos patrones nanoestructurados con mucha precisión. Además, permite una fabricación suave con el proceso de NIL térmico, tipología de fabricación hasta hace muy poco restringida al NIL por curado ultravioleta. [7]

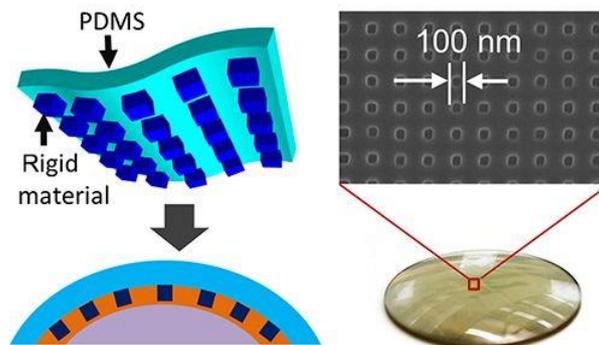


Figura 1-9 Ejemplo de un molde de PDMS usado para transferir un patrón en una lente óptica. [7]

También se podría usar este PDMS para nanoestructurar modelos que irían por encima del sustrato, lo cual habría que tener en cuenta a la hora de saber los requisitos del cliente, ya que no se está nanoestructurando el sustrato si no un material añadido, otro ejemplo para esta aplicación es el caso del Polimetilmetacrilato o **PMMA**. [7]

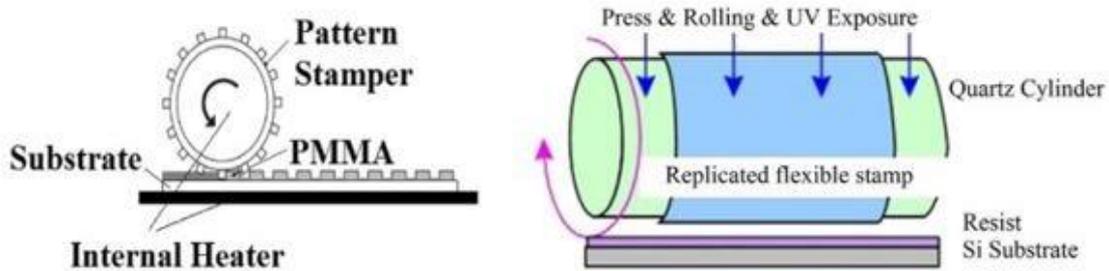


Figura 1-10 Ejemplo de una réplica Roll to Plate a un sustrato con PMMA. [5]

Con el tiempo se han desarrollado distintas máquinas para facilitar la eficiencia productiva usando el proceso NIL, ejemplos de dichas máquinas son el **Roll to Roll**, el **Roll to Plate** y **Plate to Plate**. Las diferencias entre ellas son principalmente lo que se usa como soporte para molde y sustrato, bien sea para transferir nanoestructuras de un rodillo a otro, de un rodillo a una superficie plana o “plato”, o bien de un “plato” a otro. En el caso del *Plate to Plate* es el único donde se da un área de contacto y no un punto como en los otros dos, este se puede dar de un golpe o de múltiples golpes.

Pero para todas ellas se necesita hacer un molde en Níquel realizado por *electroplating*, que trabaje a modo de patrón. En el caso de los rodillos, deberá ser flexible.

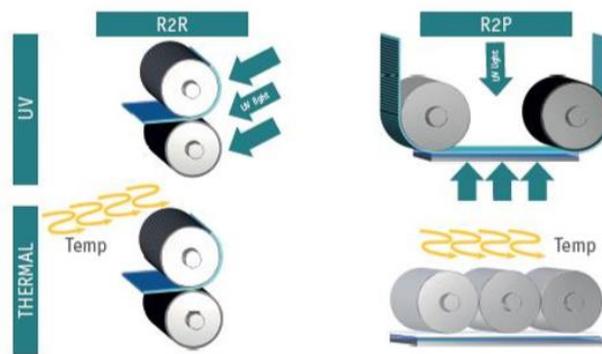


Figura 1-11 Diferencias entre T-NIL y UV-NIL aplicado tanto a Roll to Roll como a Roll to Plate. [8]

De todas ellas la más eficiente es el proceso *Roll to Roll*, ya que permite la producción en continuo a más alta velocidad sin necesidad de tanto esfuerzo como los demás. Además, actualmente se están estudiando diversos polímeros en los que se puede aplicar este método optimizando parámetros de presión y temperatura, como por ejemplo el acetato de celulosa (CA), el policarbonato (PC), el polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) y el PMMA, tanto para micro como para nanoestructuras. [9]

Actualmente no solo se está investigando con el polímero para usar como sustrato, sino que también se ha descubierto la posibilidad de usar este proceso en la nanoestructuración de micro membranas de filtración, que junto con las propiedades de mojabilidad del *nanoimprint* se podría llegar a resultados muy interesantes. [10]

Hay dos tipos de procesos de litografía por *nanoimprint*:

- **El NIL Ultravioleta**, el cual usa una resina que se pueda curar con luz ultravioleta, pero necesita que una de las capas sea transparente para que dicha luz incida en la resina (esto exige un poco más de complicación en el proceso), además la luz Ultravioleta exige un entorno adecuado. Pero no todo son problemas, ya que presenta la ventaja respecto al NIL térmico de que se puede realizar con menos presión y a Temperatura ambiente. A su vez dentro del NIL UV se puede diferenciar entre el proceso estándar y el suave, este último es más barato y permite un molde con el patrón hecho de material polimérico que es más flexible, para grabar nanoestructuras en sustratos curvados. Este proceso se divide en tres pasos:
  1. La fabricación del **molde maestro**.
  2. **Transferir la nanoestructura** del molde maestro al sello polimérico (PDMS).
  3. El **grabar en la PR curable** con UV usando el sello polimérico. [11]
  
- **El NIL térmico** usa la deformación mecánica en unas condiciones de temperatura y presión determinadas, para grabar con un molde un polímero termoplástico. Se consigue una resolución de estructura muy buena solventando las deficiencias de la litografía óptica o la de dispersión de haz. Para llevar a cabo este procedimiento lo único que se debe hacer es calentar el molde a una temperatura superior a la Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero termoplástico, para conseguir grabar la nanoestructura (probablemente haya que hacer unas pruebas previas de optimización). Lo que se busca del proceso de *nanoimprint* térmico es conseguir una alta productividad a bajo coste. La principal ventaja que presenta en *nanoimprint* térmico es que se puede replicar de un mismo patrón nanoestructurado indefinidos sustratos de una manera rápida y eficiente. [5]

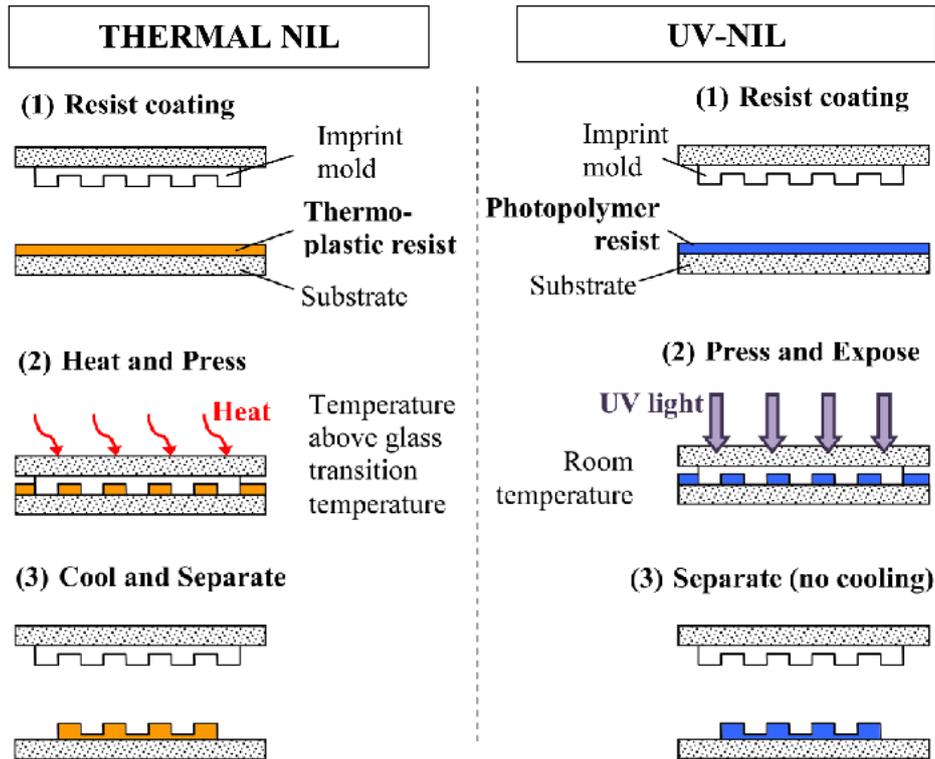


Figura 1-12 Esquema aclaratorio de diferencias entre el NIL térmico y el NIL ultravioleta. [5]



## 2. POSIBLES APLICACIONES

En este proyecto además de realizar el desarrollo experimental pertinente para llegar a los resultados deseados, se han visto otras aplicaciones que tendrían estas superficies nanoestructuradas, las cuales desarrollan compañeros del mismo Centro donde se desarrolló este trabajo final de grado.

### 2.1. BIOSENSORES

Los biosensores son dispositivos que permiten transformar la interacción entre un bioreceptor y su ligando en una señal medible. Este bioreceptor está en contacto con un transductor capaz de convertir el proceso de reconocimiento en una señal que pueda ser procesada y relacionada con la concentración de analito (muestra).

La interacción del receptor biológico con el transductor es clave para el desarrollo de estos dispositivos. Y según el tipo de transductor puede ser de varios tipos; electroquímicos, piezoeléctricos, termométricos y ópticos. [12]

Las nanoestructuras influyen como transductor gracias a la reflectancia óptica, colorimetría o gracias a la biofuncionalización. Esta última consiste en adherir a las nanoestructuras unos anticuerpos que responderán captando los antígenos de una muestra, lo cual producirá una pequeña variación de la longitud de onda local, medible con un espectrofotómetro.

En el Centro tecnológico dónde se ha realizado este proyecto, se están desarrollando proyectos europeos de medición usando biosensores que utilizan nanopilares resonantes como transductor óptico.

Este, por ejemplo, es un dispositivo compuesto por 12 BICELLS (*biophotonic sensing cells*), que son capaces de registrar 3 toxinas distintas del agua marina en el momento, sin necesidad de mandar al laboratorio. [13]

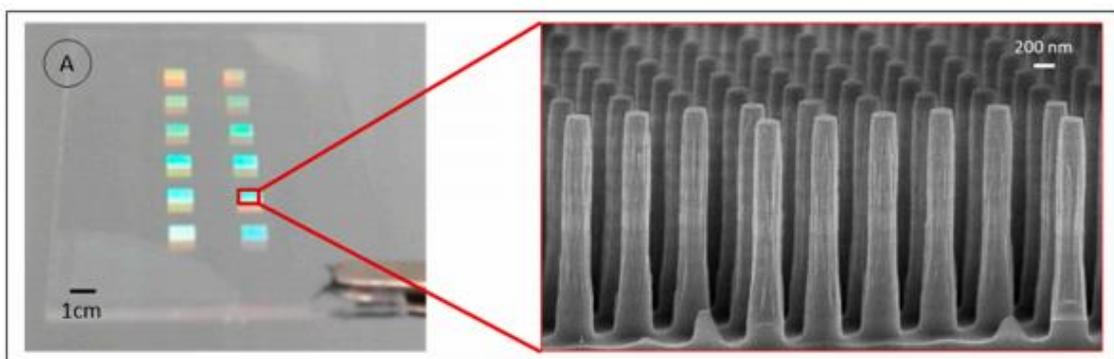


Figura 2-1 Nanopilares resonantes en una de las 12 BICELLS del biosensor óptico [13]

## 2.2. CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

De igual manera que con los biosensores, en el Centro se ha estado trabajando con la nanofabricación para otras aplicaciones con el fin de reducir la reflectancia, por ejemplo, para **células fotovoltaicas**. Estas células son capaces de transformar energía lumínica en eléctrica, al reducir la reflectancia se consigue una mayor captación de la energía.

Con un proceso de simulación de la radiación del Sol se nanoestructura la superficie deseada, usando métodos similares a los que en este proyecto se presentan; litografía por interferencia láser, ataque con iones reactivos y *lift-off*. Llegaron a conseguir descensos del 30% de la reflectancia, para conseguir aumentos de la eficiencia en función del punto de partida. Teniendo en cuenta que reproducían nanoestructuras en superficies curvadas, lo cual exige usar moldes flexibles y la nanoestructuración no se reproduce igualmente por toda la superficie, homogeneidad más compleja. [14] [15]

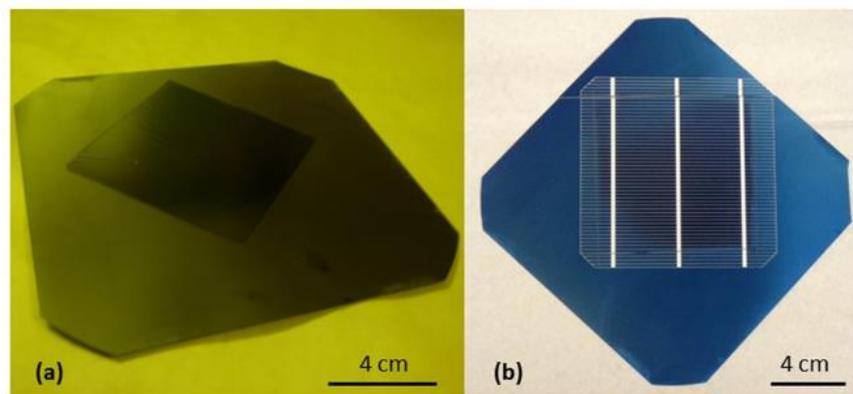


Figura 2-2 Diferencia entre una muestra nanoestructurada sin a) e insertada en una célula fotovoltaica b). [14]

## 2.3. OTRAS

Otros campos dónde se pueden usar nanoestructuras para conseguir diversos objetivos son:

- Materiales nanoaditivos o nanorecubrimientos.
- Tintas funcionales aplicables a impresión funcional o electrónica impresa.
- Nanocelulosas y nanoarcillas, la nanocelulosa es un material muy interesante por su alta cristalinidad y sus propiedades mecánicas, tiene aplicaciones en la industria energética o mejora de dieléctricos.
- Etiquetas tiempo temperatura.

### 3. OBJETIVOS GENERALES

Se trabajará en el laboratorio de nanofabricación del **Centro tecnológico Naitec**, dónde se llevan optimizando los procesos de nanofabricación **desde 2008**. En este proyecto se va a trabajar con diferentes técnicas avanzadas que incluyen litografía por interferencia láser, *Nanoimprint* térmico y ataques con plasma.

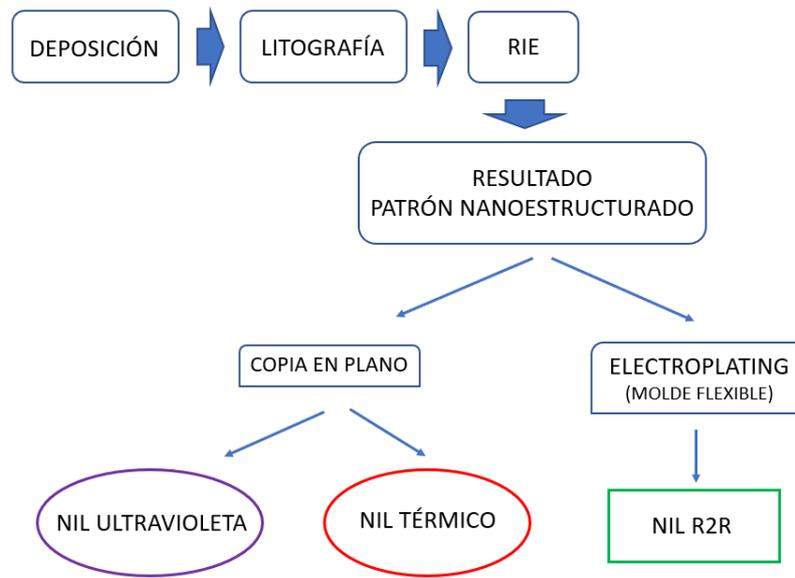


Figura 3-1 Diagrama de flujo del proceso de nanofabricación aquí trabajado y sus variantes.

Miembros del Centro han estado trabajando con Centros punteros en el sector como por ejemplo el MIT (Massachusetts *Institute of Technology*).

Lo interesante de las nanoestructuras en diferentes materiales, es que presentan propiedades físicas muy beneficiosas para la ciencia, por ejemplo, pueden afectar al magnetismo, la conductividad, la mojabilidad y la reflectancia. Por lo que actualmente se investiga mucho este campo en Centros de I+D+I enfocado a aplicaciones en biosensores, microfluídica, fotovoltaica y microelectrónica.

Concretamente en este trabajo se va a trabajar con el comportamiento frente a la transmisión o reflejo de la luz, con el propósito de conseguir ciertos comportamientos ópticos.

- En este proyecto **la primera meta a alcanzar** va a ser disminuir la reflectancia de una superficie para un proceso posterior de LIFT. Sería un propósito muy satisfactorio para la empresa, ya que se trata de un método de trabajo que no sólo se puede explotar en la deposición de metales, sino que se podría investigar otros campos más enfocados en la bioimpresión.

El procedimiento consiste en simular por ordenador con un software específico la nanoestructuración del vidrio para obtener el mayor descenso de reflectancia posible, tras un barrido de puntos ese pico aparece para un **descenso del 90% al 30%**. Así pues,

el programa nos dirá los parámetros de la nanoestructuración; periodo, diámetro y profundidad de agujero.

- **El segundo objetivo** general será reproducir unos pilares de silicio para usarlos de molde en un proceso de NIL Térmico posterior. Esto aportaría la ventaja de poder reproducir el patrón tantas veces como se desee, llegando incluso a usar los modelos en un proceso de R2R previamente habiendo hecho una copia flexible en Níquel con *electroplating*. Esto nos dará dos ventajas, la primera en lo que respecta al NIL Térmico se podrán reproducir copias de nanoestructuras periódicas de gran superficie de manera exacta y rápida, ya que nanofabricar cada una de ellas por separado exige mucha precisión y tiempo para llegar a la perfección que requiere una muestra de cliente. Por otro lado, optimizar el proceso R2R sería un gran avance para la fabricación en masa de polímero nanoestructurado.
- **El tercer objetivo** sería más de índole investigadora, se trata de buscar un polímero que sirva de sustituto al PVC que sirva como sustrato en el proceso de *Nanoimprint* térmico. Para ello se tendrá que realizar una búsqueda exhaustiva entre artículos, revistas o cualquier documento científico. Una vez hecha esta búsqueda se aplicará el polímero en los procesos de *Nanoimprint*, pero esto quedará como trabajo futuro.

### 3.1. OBJETIVOS PERSONALES

- Aprender no solo a utilizar el equipamiento necesario, sino a caracterizar las muestras usando con soltura el Microscopio electrónico de barrido (SEM) para ir midiendo los perfiles de las pruebas que se van haciendo, así como los resultados finales.
- Adquirir cierto manejo en el proceso de nanofabricación, el cual exige un gran cuidado en la manipulación de las muestras, además de ser muy perfeccionista en cuanto a la limpieza.
- Aprender a manejar disoluciones básicas y ácidas con soltura (pirañas y reveladores), lo que implica el buen control del material en el laboratorio químico.
- A parte del trabajo a pie de laboratorio buscar artículos lo más recientes posible, para investigar lo que hay hoy en día acerca de la nanofabricación y el proceso LIFT.

## 4. MATERIALES

En este proyecto va a ser importante el previo conocimiento acerca de las disoluciones con las que se va a trabajar en el laboratorio, ya que se van a manipular ácidos, bases y disoluciones peligrosas como pirañas ácidas o básicas, también hay que tener en cuenta el hecho de que se va a trabajar en una sala limpia necesaria para mantener toda muestra lo más libre de partículas y suciedad posible, ya que hasta la mínima mota de polvo podría estropear horas de trabajo.

Se va a trabajar con un sustrato que puede ser de silicio o vidrio, posteriormente definiremos un **stack**, llamado así porque se trata de una sucesión de capas, una encima de la otra que irá encima del sustrato. Para formar este *stack* se deben de tener en cuenta los procesos de deposición (por *spin coater* y de evaporación) así como el tipo de PR que se usará en la capa superior. Esto dependerá de lo que se quiera conseguir al final, si pilares o agujeros y si se necesitará un proceso de *lift-off* o de transferencia directa con ataque de iones reactivos (RIE).

La **composición del stack** general sería la siguiente:

- En la parte superior se encuentra la **fotoresina** (PR), de unos 200nm de espesor.
- Seguiría una capa de **dióxido de silicio** (SiO<sub>2</sub>) de 20nm de espesor.
- Finalmente, pegado al sustrato habrá una capa de **antireflectante** (ARC) de aproximadamente 200nm, aunque habrá que optimizarlo en función del periodo.

### 4.1. SUSTRATO

El sustrato es un material que se va a usar como base o sustento sobre el que se pondrán las diferentes capas del *stack*. En este proyecto se va a usar como sustrato unas láminas de **vidrio** y unas obleas de **silicio** dopado con Boro de 10cm de diámetro, cuyo espesor y resistividad con dados por el fabricante.

Es muy importante que la superficie pulida sobre la que se va a empezar a preparar el *stack* esté perfectamente limpia, porque cualquier partícula de piel, polvo o de lo que sea estropearía la muestra. En este proyecto las obleas de silicio vienen de fábrica lo suficientemente limpias, así que se trabajará con ellas sin aplicar ningún proceso previo de limpieza orgánica, en cuanto a las de vidrio se procederá a la limpieza de cualquiera de los dos métodos explicados en el apartado 6.1 de esta memoria.

Para cortar o romper en trozos más pequeños las obleas de silicio se deberá tener en cuenta la dirección cristalina del mismo. Esta orientación viene marcada por dos muescas que delimitan la forma del borde de la oblea. También se tendrá en cuenta para caracterizar la profundidad de los agujeros de una muestra, o la altura de los pilares ya que se necesitará realizar un corte lo más limpio posible para no destrozar la nanoestructura. En el caso del vidrio al no tener tal dirección se deberá rayar a lo largo de todo el corte, lo que dificultará la caracterización del perfil.

Se intentará todo lo posible partir las muestras en trozos lo más pequeños posible, ya que para las pruebas de exposición y ataque se gastan muchos trozos en tantear un resultado homogéneo y deseado.



Figura 4-1 Oblea de silicio usado como sustrato

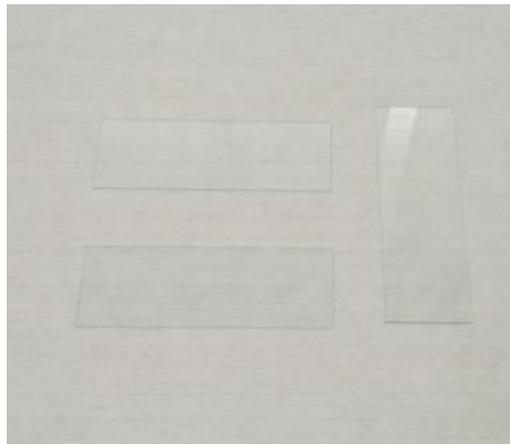


Figura 4-2 Sustrato de vidrio

## 4.2. FOTORESINAS Y REVELADORES

Las Fotorresinas (**PR**, en inglés **photoresist**) son polímeros orgánicos cuya solubilidad cambia cuando están expuestos a la luz dentro de un determinado rango de energía, es decir para una longitud de onda concreta.

Las PR se presentan en estado líquido para su deposición por **spin coating**, se buscará en torno a 200nm de espesor de capa, y después del proceso de litografía por interferencia láser se procederá a introducirlas en un revelador para que se disuelva la parte sometida al láser (PR

positiva) o para que se quede (PR negativa), además en el caso de la PR negativa se necesita un proceso de curado en un *hot plate* después de la exposición .

Por ello la **principal clasificación** que se hace de las PR es en función de cómo les afecta la radiación, dividiéndolas en positivas y negativas.

- La **PR positiva** se convierte en soluble después de un determinado revelado por la acción de la luz Ultravioleta. **Si se aumenta la dosis de exposición** lo que ocurre es que la anchura de línea expuesta aumenta y por consiguiente el diámetro de los pilares disminuye. En este proyecto se va a usar como resina positiva la **PFI-88**.
- La **PR negativa** es soluble en un revelador y pasa a ser insoluble cuando es expuesta a la luz, **si se aumenta la dosis de exposición** aumenta la anchura de las líneas, por lo que disminuye el diámetro de los agujeros. En este trabajo se va a usar como PR negativa la **NR7-250P**.

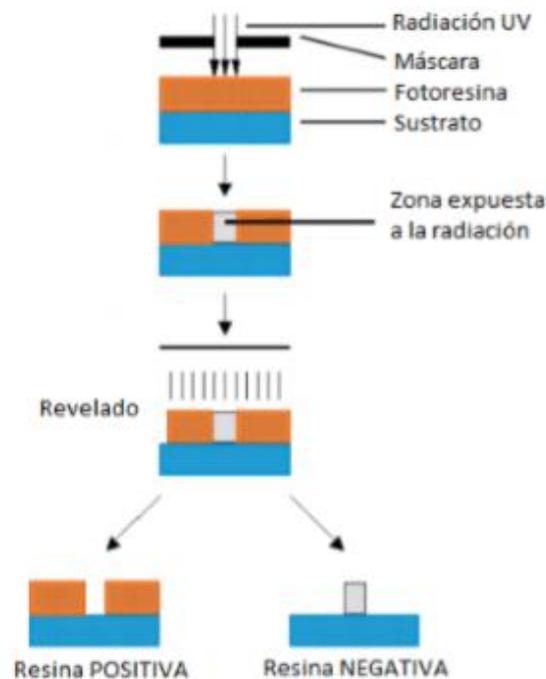


Figura 4-3 Diferencia entre la exposición de una fotoresina positiva y una negativa. [16]

La **PR** está compuesta principalmente por **tres componentes**:

- **Disolvente:** Abarca el 60-95% de la PR, por lo que es el componente de mayor concentración. Interviene en la viscosidad del compuesto, factor clave para delimitar el espesor de capa. Se reduce a 0 después de la deposición y curado ya que se evapora prácticamente en su totalidad.
- **Polímero:** Afecta mucho en las propiedades de la PR, las cuales dependen de la longitud de las cadenas de monómeros que lo forman. Afectando a la velocidad de revelado y a la adhesión de la resina a la superficie, entre otras cosas.
- **Compuesto fotosensible:** Es el que tras la exposición a la luz ultravioleta hace que la resina positiva se disuelva y en el caso de la resina negativa permanezca. [17]

Los **reveladores** son compuestos que disuelven la PR en función de si es positiva o negativa según lo explicado anteriormente. El revelado se hace después de la exposición a la luz ultravioleta en el interferómetro. En este trabajo se va a usar una base, concretamente el MF-CD 26 como revelador para la PFI y una disolución de agua y RD-6 (que es otra base) como revelador de la NR7.

### 4.3. CAPAS ANTIRREFLECTANTES

La película anti-reflectante (**ARC** en inglés **Anti-Reflective Coating**) es una capa muy importante para el proceso de litografía, y se deposita entre el sustrato y la película de SiO<sub>2</sub> para optimizar la reflexión que llega a la PR.

Dicha optimización se realizará en función del periodo deseado en el interferómetro, obteniéndose un espesor de ARC específico, teniendo en cuenta la longitud de onda a la que se trabaja 325 nm. La función del ARC será por tanto producir un frente de haz reflejado en la interfaz SiO<sub>2</sub>-PR, que al unirse con el frente que llega de la PR se produzca la mínima reflexión posible.

Esto se consigue gracias a una pequeña simulación con el programa RGUI de Matlab, este programa nos dibuja la **gráfica de Reflectancia respecto al espesor de capa del ARC**, nuestra única incógnita será por tanto el espesor de la capa de ARC (el cual cambiará si nuestro *stack* contiene la capa de SiO<sub>2</sub> o no). El espesor lo obtenemos para una reflectancia inferior al 1% de dicha gráfica.

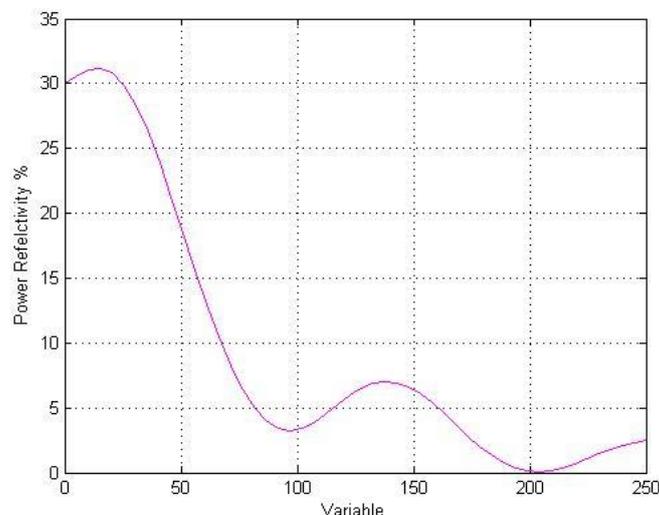


Figura 4-4 Gráfica de reflectancia vs espesor de capa, simulada en Matlab.

Una vez se tenga el **espesor**, habrá que ir a la **gráfica al espesor de ARC respecto a la velocidad del *spin coater*** dada por el fabricante y hallar las revoluciones por minuto a las que se debe trabajar para depositar ese espesor concreto.

En este trabajo se va a usar como ARC el **XHRiC-16**, que es principalmente metoxi-propanol y lactato de etilo.



## 5. EQUIPAMIENTO

### 5.1. SPIN COATER

El *spin coater* es una máquina que se usa para la deposición de capas muy finas (antireflectantes y fotoresinas en este trabajo), provocado por la fuerza centrífuga debido al giro producido por el equipo. Tanto el antireflectante (ARC) como la fotoresina (PR) son muy importantes para la nanofabricación y formarán parte del “*stack*”.

Para trabajar con el *spin coater* hay que tener en cuenta que se está trabajando con sustancias químicas que exigen un cuidado importante, no son altamente tóxicas, pero hay que operar con ellas con precaución. Este proceso es el primer paso de toda muestra por lo que tiene que ser perfecto, es decir, cualquier mínima mota de polvo o cualquier impureza formará una mancha mayor (conocida coloquialmente como cometa) debido a la fuerza centrífuga.

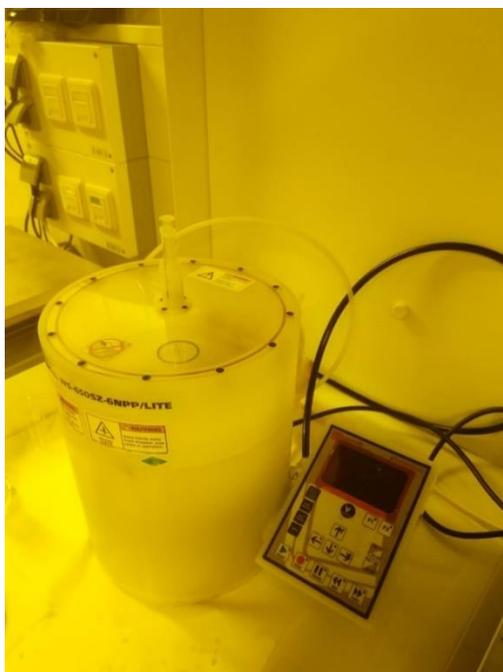


Figura 5-1 Spin coater usado en este proyecto

Es importante tener en cuenta que a partir de un determinado tiempo el espesor no desciende más de un determinado valor, y por lo tanto para llegar al espesor deseado habrá que jugar con las diferentes variables de; velocidad del *spinner*, tiempo de funcionamiento y viscosidad de la sustancia a depositar. Por lo general el **fabricante** provee de unas **gráficas velocidad vs espesor** las cuales se pueden seguir con cierta precisión.

Después de hacer *spin coating* es **necesario un curado** dependiendo la capa de material que se haya depositado, en el que hay que controlar el tiempo y la temperatura, y cuyo principal objetivo será eliminar el exceso de disolvente. La temperatura de horneado debe cumplir estas condiciones:

- $T^a > T^a_g$  (Temperatura de transición vítrea)
- $T^a < T^a$  descomposición del polímero
- Suficiente alta para evaporar el disolvente
- $T^a < T^a$  del compuesto fotosensible de la PR [18]

## 5.2. INTERFERÓMETRO “LLOYD’S MIRROR”

En este proyecto se va a usar un interferómetro láser llamado **Lloyd’s Mirror** (LLM) para realizar la litografía por interferencia láser, este equipo usa la interferencia creada por la superposición de las ondas de un rayo de luz Ultravioleta, con el objetivo de dibujar patrones nanoestructurados. Este fenómeno se da principalmente por la orientación del *stage* (sistema muestra espejo) con respecto al láser. Dentro del *stage* la **muestra y el espejo deben formar 90°** siempre, pero cambiando el ángulo del *stage* con respecto al láser se podrá obtener el periodo deseado en la muestra con bastante precisión.

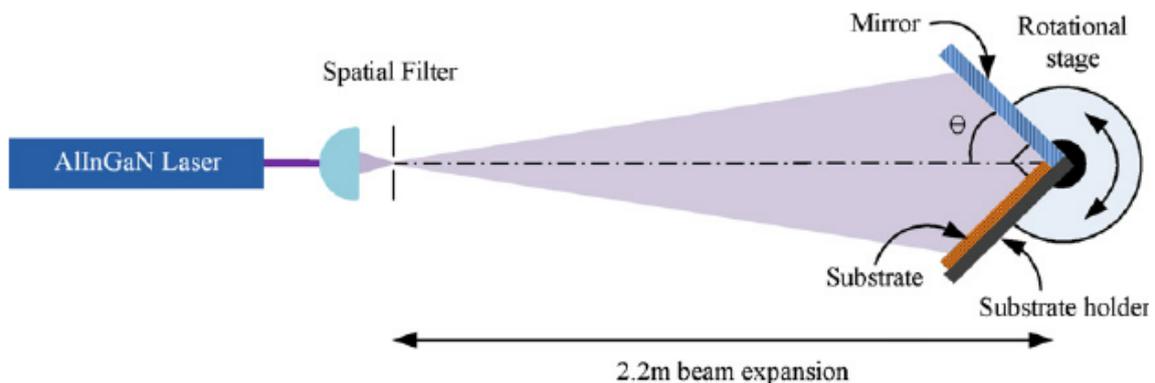


Figura 5-2 Esquema representativo del funcionamiento del Lloyd's mirror. [19]

Cuando se habla de la interferencia que crean dos ondas, hay que tener en cuenta que cuando estas chocan entre si tras rebotar en los espejos, no se suman o restan a no ser que vayan en fase, por lo que dos ondas desfasadas se superponen para formar una onda de mayor o menor amplitud. Hay otros interferómetros como es el caso del interferómetro *Mach-Zehnder*, que tiene una disposición de espejos más complicada ya que se encarga de llevar los haces del láser por el espacio hasta que se encuentran en la muestra para crear la interferencia de onda, en este proyecto sólo se trabajará exclusivamente con el interferómetro LLM.

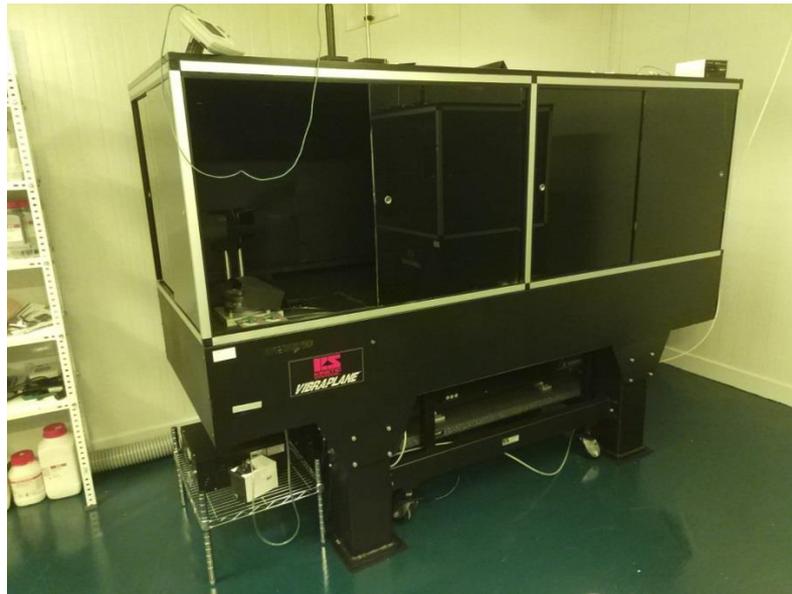


Figura 5-3 Interferómetro Lloyd's mirror usado en este trabajo

El LLM usa una disposición muy concreta de espejos perfectamente pulidos, para con un filtrado espacial llegar a la interferencia de onda deseada. Cada vez que se trabaja con estos equipos se debe de hacer un calibrado y ajuste previo de este filtro espacial, el cual está compuesto por una lente y el *pinhole*. Gracias a la lente se consigue un diámetro suficiente para iluminar la muestra, y con el *pinhole* se reduce la dispersión del spot del haz. Este *spot* es muy importante e influye en la dosis de exposición, como se comentará en el apartado 6.2 de esta memoria. [20]

El interferómetro LLM usado en este trabajo cuenta con un láser ultravioleta de Helio-Cadmio, con una longitud de onda del láser de 325nm. Permite grabar patrones en una oblea de 10cm de diámetro (área considerada grande) la cual queda sujeta al portamuestras por vacío.

El **periodo**, la **longitud de onda del láser** y el **ángulo de incidencia** están relacionados por la siguiente fórmula.

$$p = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Ecuación 4}$$

Por lo que el periodo mínimo al que se podría trabajar sería:

$$P_{\min} = \frac{\lambda}{2} = 162.5 \text{ nm}$$

### 5.3. EVAPORADOR DE HAZ DE ELECTRONES

El **evaporador de haz de electrones** (EBE, en inglés *Electron Beam Evaporator*) tiene como objetivo depositar finas capas de material (puede ser un metal, una aleación o un óxido) en un sustrato. Para ello, se usa la evaporación de dicho material con un haz de electrones generado por un filamento de tungsteno, el sustrato se coloca en la parte superior y el material a evaporar en la inferior, lo que facilita que el material evaporado ascienda y tras condensarse se deposite en la muestra.

Es imprescindible que la cámara donde se esté trabajando se encuentre en alto vacío (unos  $10^{-6}$  mbar) para que el haz de electrones no se vea afectado por el aire, al finalizar el proceso se tendrá toda la cámara recubierta con una película del material. Todo ese espesor de material se controla con un sensor que determina el espesor de capa a nivel nanométrico. [21]

Este equipo busca la máxima altura entre el material a evaporar y el sustrato, lo que provoca que la evaporación del material se realice de forma más direccional (vertical en este caso), esto es muy importante ya que, al usar cualquier tipo de máscara, el material depositado en la parte negativa no interferirá con esta, por lo que se facilita la eliminación posterior de dicha máscara usando el proceso de *lift-off*.

Concretamente en este proyecto este equipo se ha usado para depositar:

- Las **capas de SiO<sub>2</sub>**; 70nm en el vidrio y de 20 nm tanto en el vidrio como en el silicio.
- Los **500 nm de Cu** evaporados al final del proceso en el vidrio.
- Los **20 nm de Cr** para hacer el proceso *lift-off*.



Figura 5-4 Evaporador de haz de electrones usado en este trabajo

## 5.4. RIE

El equipo de **grabado por iones reactivos** (RIE, en inglés *Reactive Ion Etching*) utiliza un plasma generado por Radio frecuencia, para hacer un ataque en la muestra siguiendo una direccionalidad clara. Esto servirá para transferir patrones nanoestructurados con cierta precisión. Para este proceso la cámara interior debe estar en vacío y dependiendo de la capa que se quiera atacar se usará un gas u otro.



Figura 5-5 RIE usado en este proyecto

En este proceso siempre se produce una entrada y salida de gases, y gracias a la acción de dos electrodos se generará el plasma a partir de dichos gases. Se debe tener en cuenta que son dos estados de la materia distintos, y para llegar al plasma se necesita que un haz de electrones (en este caso la fuente de energía excitadora) produzca una ionización del gas, para que las características eléctricas cambien drásticamente y así se forme el plasma.

Hay dos tipos de grabado, el grabado seco y el grabado húmedo. El grabado húmedo consiste en introducir la muestra en un líquido que disuelva el material en cuestión, esto provoca un grabado más isotrópico (multidireccional), pero básicamente este grabado genera mucho más *undercutting* y peor resolución en el acabado.

El *undercutting* se produce cuando al realizar un grabado se genera hueco por debajo de la perpendicular del borde de la máscara como se puede apreciar en Figura 5-6.



Figura 5-6 Imagen descriptiva de undercutting tras el grabado

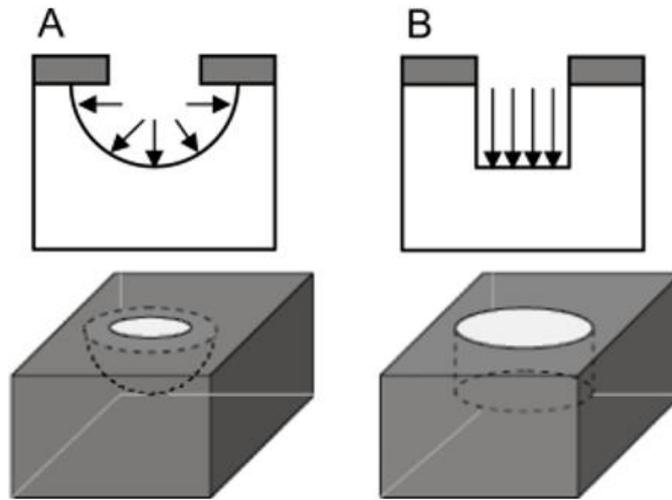


Figura 5-7 Distintos grabados con el RIE. A) Grabado isotrópico B) Grabado anisotrópico en seco [22]

Esta tecnología tiene muchas aplicaciones, se puede trabajar tanto en la limpieza y activación de superficies, como en el grabado y recubrimiento de estas.

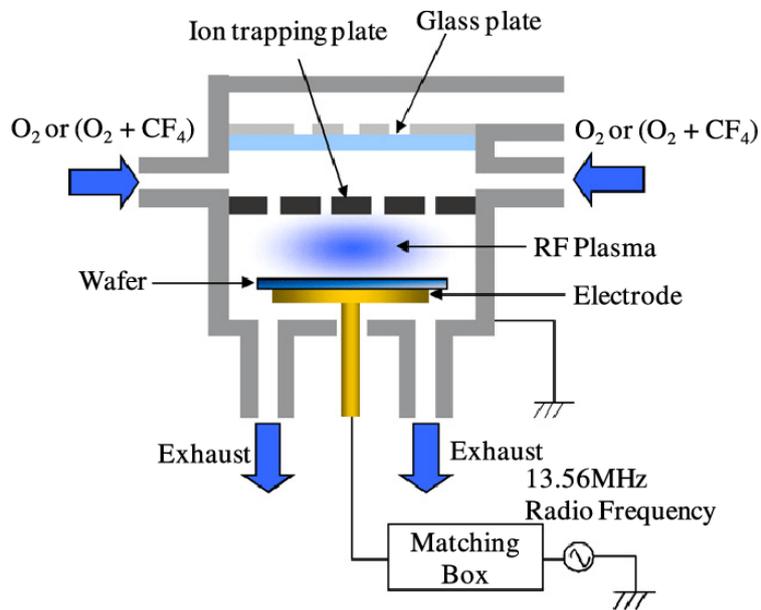


Figura 5-8 Esquema interno de funcionamiento de RIE [23]

Los ataques que produce el RIE se pueden diferenciar en dos tipos;

- **Físicos;** También llamado *sputtering*, Se produce cuando los iones acelerados del gas chocan con la superficie de la muestra y rompen los enlaces del material, dependiendo de la energía transmitida se producirá más sputtering o no.
- **Químicos,** se trata del ataque más enfocado en el plasma eliminando el material grabado de la superficie en forma de compuesto volátil gaseoso.

Parámetros influyentes:

- **Direccionalidad;** anisotropía en el grabado, es decir, conseguir seguir la dirección perpendicular a la superficie. Para que el grabado sea lo menos isotrópico posible se busca la pasivación de la superficie.
- **Pasivación;** película polimérica muy delgada que se forma en las superficies de la nanoestructura, para conseguir una buena direccionalidad conviene que esta capa se deposite en las paredes laterales de la nanoestructura. Muy importante para un buen grabado anisotrópico en seco, como el de este trabajo.
- **Velocidad de grabado;** es la profundidad grabada por unidad de tiempo. Esta velocidad depende del número de átomos de flúor que se encuentren en el plasma. A este parámetro a su vez le afectan otros factores como el flujo de gas, la potencia RF, la presión de la cámara, el calentamiento del sustrato o la redeposición de materiales provenientes de la máscara (esto hará que la velocidad disminuya).
- **Selectividad;** es la relación entre la velocidad de grabado del material que se desea atacar respecto a la velocidad de grabado del material utilizado como máscara. [17]

Así pues, en el proceso de grabado por iones reactivos hay una gran cantidad de factores que entran en juego, aunque lo más importante es combinar bien el ataque físico, el químico y la pasivación. Los diferentes gases que se usan en este proceso son oxígeno, tetrafluoruro de carbono ( $\text{CF}_4$ ), trifluoruro de metilo y hexafluoruro de azufre ( $\text{CHF}_3+\text{SF}_6$ ). En este proyecto se usarán principalmente el oxígeno y el  $\text{CF}_4$ .

$\text{O}_2$	→	Agrandar agujeros
$\text{CF}_4$	→	Grabar el $\text{SiO}_2$
$\text{O}_2$	→	Grabar el ARC
$\text{CF}_4$	→	Grabar el Silicio o vidrio

## 5.5. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Para caracterizar las muestras, se utilizará un **Microscopio Electrónico de Barrido** (SEM, en inglés *Scanning Electron Microscope*), este equipo forma las imágenes gracias al ataque de un haz concentrado de electrones en lugar de usar la luz como en un microscopio corriente, este haz de electrones es generado entre un cátodo y un ánodo, y tras chocar con la superficie de la muestra rebotan una serie de electrones que sirven para formar la imagen. [24]

De este haz de electrones primarios surgen diversos tipos de electrones rebotados además de rayos X, dentro de los cuales los más importantes son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

Con este equipo se podrá observar cómo va variando la forma de la nanoestructuración durante el proceso, ya sea al principio para pruebas de dosis o una vez empezado el RIE para controlar la profundidad de los ataques.

Una vez que se empieza a trabajar lo primero es conocer bien la muestra que se quiere caracterizar, ya que como se trabaja con electrones la conductividad de los materiales juega un papel fundamental. Será muy fácil por tanto enfocar muestras de silicio, y con las de vidrio se procederá bajando el voltaje del SEM o bien metalizando la muestra.



Figura 5-9 Microscopio electrónico de barrido (SEM) usado en este proyecto

Para poder mirar bien las muestras de baja conductividad (vidrio y PVC principalmente) se utilizará otro equipo llamado **metalizadora**, este equipo lo que hace es depositar una fina capa de Au-Pd, de unos 10nm para que los electrones se esparzan bien por la superficie. Esto ayuda a enfocar con facilidad ya que los electrones se reparten con facilidad por toda la superficie conductora.



Figura 5-10 Metalizadora usada en este proyecto

## 5.6. ESPECTROFOTÓMETRO

La espectrofotometría mide la interacción de la radiación, bien sea visible, ultravioleta o infrarroja con la materia. Estas medidas de dicha interacción pueden ser de reflexión, transmisión/ absorción, emisión dispersión y fluorescencia. [25]

Para este trabajo la medición consistirá en barrer con un haz de luz las diferentes longitudes de onda, y la esfera integradora medirá la intensidad de luz que se refleja. Haciendo el cociente con la intensidad de luz antes de llegar a la muestra se obtendrá el tanto % de reflectancia de la muestra.

Este equipo mide tanto longitudes de onda del ultravioleta como del infrarrojo, pero lo que interesa para el resultado de la reflectancia en el LIFT es la longitud de onda de 1064 nm.



Figura 5-11 Espectrofotómetro usado en este trabajo



## 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En principio, se hicieron unas pruebas iniciales para familiarizarse con las diferentes técnicas de nanofabricación, además de aprender a utilizar el diferente equipamiento del laboratorio antes de empezar a hacer el desarrollo del proyecto en sí. El laboratorio reúne las condiciones de sala limpia, está en sobrepresión y además se debe acceder a él con indumentaria específica.

En cuanto al trabajo de nanofabricación que atañe al proyecto, para la nanoestructuración aplicable al proceso de **LIFT** se ha utilizado un **sustrato de vidrio**, por otro lado, para el proceso de grabado por **NIL térmico y ultravioleta** en horizontal se usa un **sustrato de silicio**.

Para empezar a trabajar con los sustratos de vidrio se han usado **dos métodos de limpieza**, ambos completamente válidos.

**El primero** consiste en sumergir el vidrio en una disolución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (3:1), la cual es exotérmica y ataca la materia orgánica rápidamente. Esta disolución es comúnmente conocida como “**piraña ácida**” y se debe manipular con extremo cuidado y usando las protecciones convenientes.

**El segundo** consiste en limpiar el sustrato con un procedimiento que consta de cuatro pasos que se deben seguir en orden; primero limpieza con jabón, en segundo lugar, limpiar con acetona, posteriormente con isopropanol y por último un ataque con ozono ( $O_3$ ).

Ahora que se dispone del sustrato perfectamente limpio, se va a empezar a depositar una serie de capas teniendo en cuenta que el orden es muy importante. Las diferentes etapas son; **deposición, exposición y transferencia del patrón**.

### 6.1. DEPOSICIÓN

Primero se trabajó con obleas de silicio como sustrato ya que es más manejable y permite una caracterización posterior más sencilla. Las primeras cosas a tener en cuenta en este primer paso del proceso son; la forma del patrón final deseado (para usar **PR positiva o negativa**), el material que se usará como **máscara** y el periodo del patrón deseado para hallar el **espesor de ARC**.

Todos estos factores mencionados delimitarán el *stack* inicial, al principio del trabajo se usó con el silicio uno más sencillo que se componía por; ARC y PR, es decir, sin la capa de  $SiO_2$ , usándose tanto PR positiva como negativa, para ver las diferencias entre ambas y la importancia que tiene la PR teniendo en cuenta el resultado final. Una vez adquirido cierto manejo con el equipamiento se pasó a trabajar en vidrio, donde habrá que tener en cuenta a lo largo de todo el proceso los diferentes parámetros que conseguir:

- **Periodo** 658 nm.
- **Diámetro de agujero** 516 nm.
- **Profundidad de agujero** 69 nm.

En primer lugar, en el caso del vidrio como sustrato se va a hacer una **evaporación con el EBE de SiO<sub>2</sub> de 70 nm**, esto nos asegurará una homogeneidad de capa sin posibles impurezas que pudiera traer el vidrio de fábrica. De esta manera se asegura que el ataque final con el RIE grave bien la profundidad deseada, por eso se han evaporado la cantidad de 70 nm porque se desea una profundidad de 69 nm.

Ahora se debe determinar el espesor del **ARC**, con el Software de Matlab llamado RGUI, obteniéndose un **espesor de 220nm**. Este espesor va optimizado en función del periodo deseado final, en este caso 658nm. También se ha depositado una **capa de ARC por el envés de la muestra**, esto es debido a que como el sustrato es vidrio, se necesita minimizar la reflexión producida en la exposición del interferómetro.

Ahora que se conocen los espesores de las capas lo siguiente es mirar la velocidad a la que se debe de trabajar con el *spin coater* para obtener dicho espesor. Consultando en la gráfica de este se ve que el espesor de **220nm** se consigue a **1600rpm**.

Una vez que se tienen los 70 nm de SiO<sub>2</sub> y los 220 nm de ARC, **se evaporan con el EBE 20 nm de SiO<sub>2</sub>** y se deposita con el *spin coater* la **PR negativa**. Se ha trabajado con la PR negativa porque el objetivo son agujeros en el vidrio, así que la manera de proceder es haciendo agujeros en la PR y traspasándolos con el RIE.

Finalmente, las capas del *stack* de la muestra final de vidrio quedarían así:

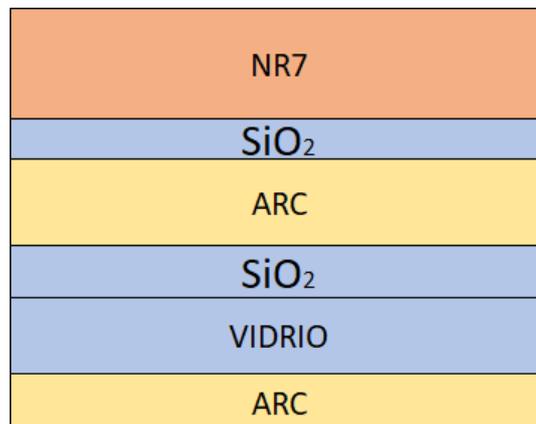


Figura 6-1 Esquema del stack completo de las muestras de vidrio

Para el caso de la **muestra de silicio** se procederá a optimizar el espesor de ARC de igual manera, pero **ahora** para un **periodo de 600 nm**. El cambio no es muy grande, pero es mejor tenerlo en cuenta, así que el **espesor nuevo de ARC será de 202 nm**.

Después de depositar con el *spin coater* la capa de ARC, se evaporarán con el EBE **20 nm de SiO<sub>2</sub>**, posteriormente se depositará la **PR negativa**, quedando el *stack* final de la siguiente forma:

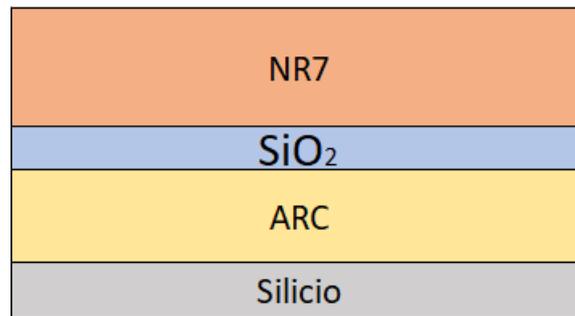


Figura 6-2 Esquema del stack completo de las muestras en silicio

## 6.2. INFLUENCIA EN LA DOSIS DE EXPOSICIÓN

Una vez hecha toda la preparación del sustrato y del *stack* toca hacer pruebas de dosis para alcanzar los diámetros deseados, para ello se usará el **interferómetro láser Lloyd's mirror**. En primer lugar, se deben conocer todos los factores que afectan a la exposición; dosis, tiempo y potencia del láser.

La **dosis de exposición** es el producto de la **potencia** del láser que llega a la muestra por el **tiempo** que dura la exposición, idealmente este producto debería ser constante para que se produzca una exposición perfecta, pero hay un compromiso entre la potencia y el ajuste previo del spot o haz de láser que producen la variabilidad de ésta.

$$P \times t = cte$$

Ecuación 5

Siguiendo con la potencia, se debe tener en cuenta que el pico de intensidad se da en el Centro de una **disposición circular y se propaga radialmente**, como se gira la muestra 90° la exposición más homogénea se produce en la diagonal de la muestra. En las zonas alejadas del espejo la potencia óptica es menor, por esto es tan importante la caracterización ya que se tendrán unas

zonas con círculos y otras zonas donde no se ha terminado de cerrar el círculo debido a la baja exposición.

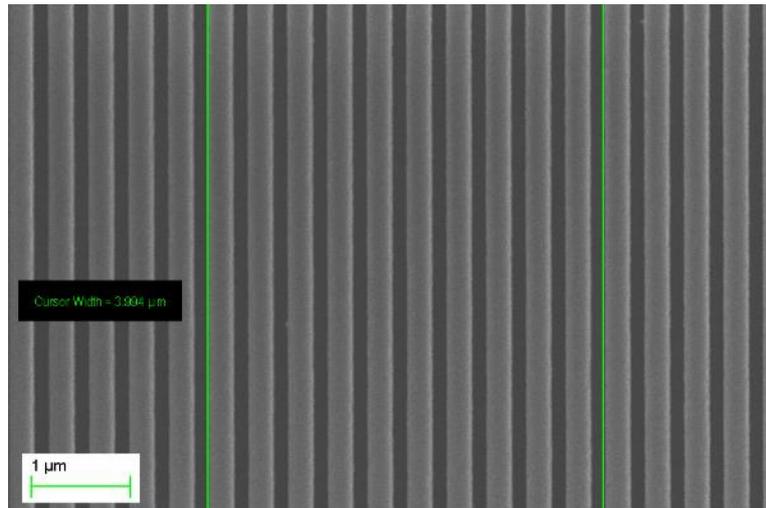


Figura 6-3 Prueba de exposición única en NR7 con periodo 400 nm (cursor width=3.994μm)

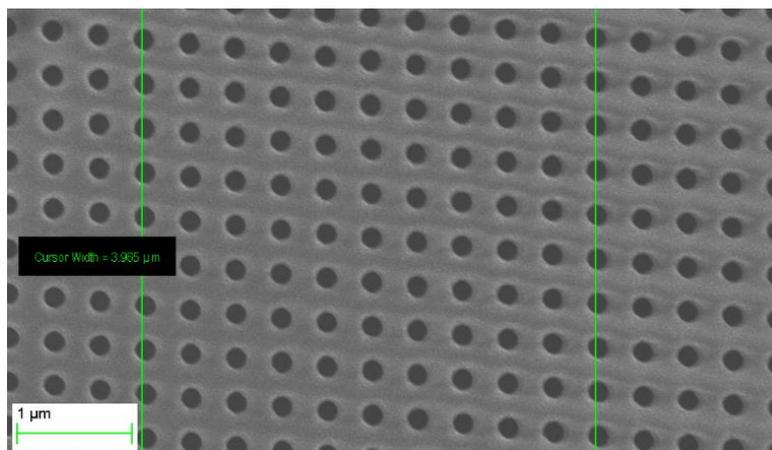


Figura 6-4 Prueba de doble exposición en NR7 con periodo 400 nm (cursor width=3.965μm)

El tiempo de exposición es un factor igualmente determinante, e influye en las dimensiones finales de agujeros o pilares. Es importante saber que Todas las PR tienen una  **dosis mínima**, distinta para cada una de ellas, y por debajo de la cual no se forma un patrón. Pero por el lado opuesto, existe una  **dosis de exposición máxima** por encima de la cual no se conseguirá un correcto patrón en la capa de PR.

El  **área de exposición máxima** que se puede nanoestructurar es  **limitada**, esto es debido a que el haz del láser por posición se separa tanto que no se crea interferencia con el reflejo. Por trigonometría puede calcularse el área donde se consigue interferencia (L) en función del ángulo  $\theta$  y de la longitud del espejo (E).

$$L = E \cdot \tan \theta$$

Ecuación 5

En las exposiciones iniciales se aprovechó para caracterizar un barrido de dosis de exposición para ambas PR, así se tiene una referencia de a qué se le puede llamar dosis alta o dosis baja, porque a menor dosis de exposición se obtendrán mayor diámetro de agujero en la PR negativa y mayor diámetro de pilar en la PR positiva. En dosis elevadas se obtendrá mayor homogeneidad.

Así surgen la necesidad de establecer unas **curvas de dosis** que relacionan la dosis de exposición utilizada frente al tamaño de motivo obtenido (diámetro del agujero, por ejemplo), relación inversamente proporcional, explicado en el apartado 4.2 de esta memoria.

### 6.3. TRABAJO DE EXPOSICIÓN

El objetivo para reducir la reflectancia tras el primer barrido general de las simulaciones era conseguir un diámetro de agujero de 516 nm y un periodo de 658 nm. Se trata de unos agujeros muy grandes y por eso se va a buscar trabajar en dosis muy pequeñas, la teoría nos dice que se van a dar resultados muy poco homogéneos.

En primer lugar, se debe ajustar el ángulo del interferómetro para trabajar en el periodo deseado en todas las exposiciones. Para hallar dicho ángulo se utiliza la Ecuación 4.

Donde “p” es el periodo, “λ” la longitud de onda y “θ” el ángulo con el que incide el haz.

- **P= 658nm**
- **λ = 325nm**

Por lo que se obtiene un ángulo de 14.3°. Pero en el *Lloyd's mirror* el ángulo del *stage* donde se trabaja sería;

$$\Theta_{stage} = 180^\circ - \Theta$$

Por lo que el ángulo del *stage* en el interferómetro será de;

$$\Theta_{stage} = 180^\circ - 14.3^\circ = 165.7^\circ = \mathbf{165^\circ 42'}$$

Este ángulo se corresponde con las pruebas en vidrio para el periodo de 658 nm. Para el trabajo con silicio en el que el periodo es 600 nm, el ángulo del *stage* sería **164° 17'**.

Una vez ajustado el interferómetro y puesto el ángulo, se puede girar la muestra con un útil **90°**, también se hicieron pruebas girando la muestra **60°** para la segunda exposición, únicamente por comprobar que se respetaba el ángulo igualmente.

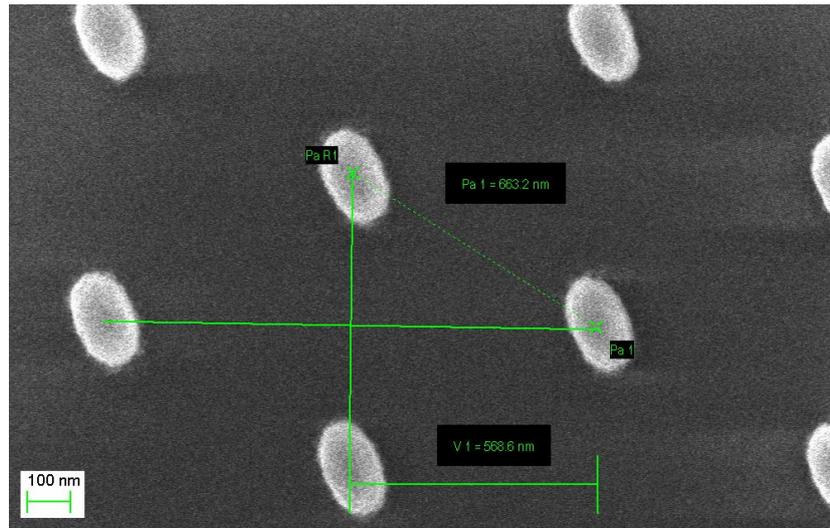


Figura 6-5 Cálculo del ángulo de giro en la segunda exposición. Hipotenusa= 663.2 nm y cateto mayor= 568.6 nm

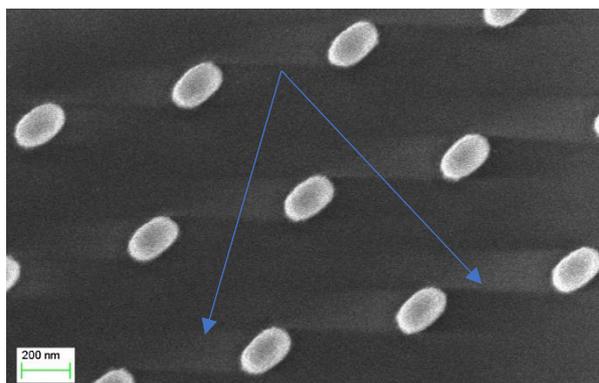


Figura 6-6 Vista de la inclinación que sufren las líneas de exposición

Si se comprueba el ángulo que forman las direcciones vertical e inclinada, que serían las direcciones de la exposición (teniendo en cuenta que es una PR positiva que tras el revelado se va) se obtendrían 59°, que se abriría desviado 1° por error de calibrado.

$$\alpha = \sin^{-1} \frac{568.6}{663.2} = 59^\circ$$

Finalmente, y no menos importante, es el tiempo para alcanzar el **diámetro de 516 nm** en el vidrio se necesitan exposiciones bajas aparte de agrandar los diámetros con el 1º RIE. Por tanto, se obtuvieron resultados buenos con un tiempo de 3 minutos, aunque el diámetro estaba bastante exacto había muchas zonas rotas como se puede ver en la figura 6-7, se probaron igualmente exposiciones de 3.5 y 4 min, obteniendo como **mejor resultado la de 3.5 minutos**, ya que presentaba la que más zona homogénea acercándose al diámetro objetivo figura 6-8.

En el caso del silicio se expusieron 5 y 6 minutos ya que no se buscaban dimensiones claras sino homogeneidad, y unas exposiciones controladas.

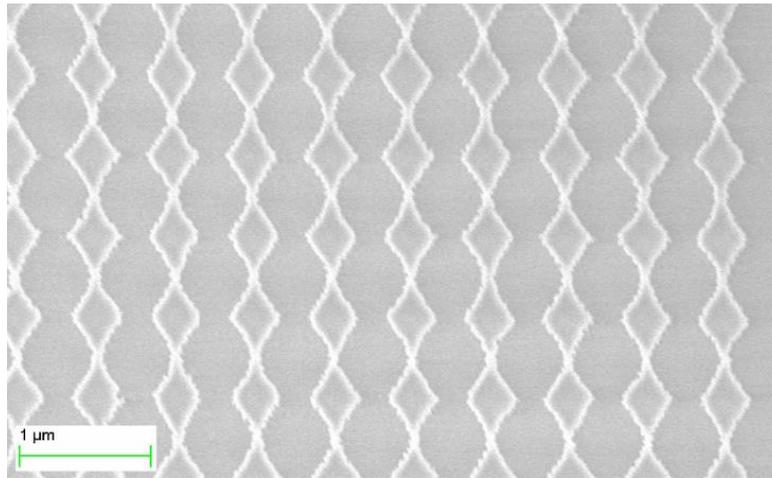


Figura 6-7 Caracterización de muestra en vidrio expuesta 3 min

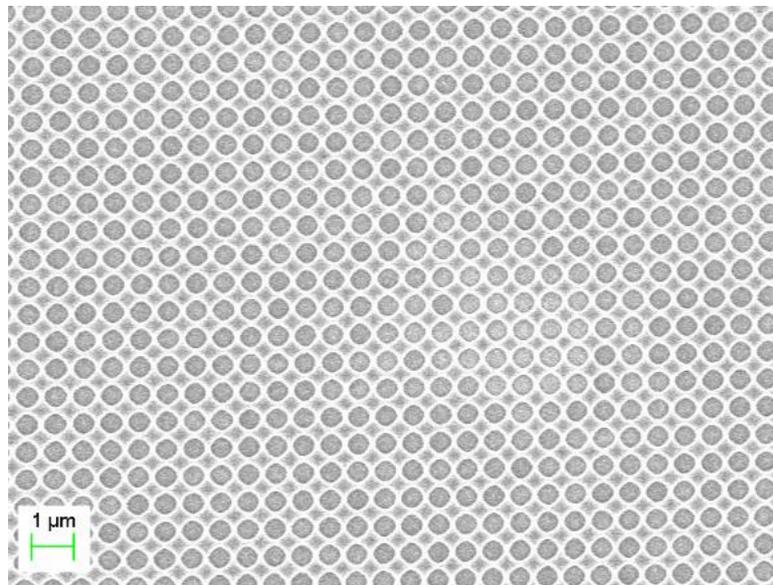


Figura 6-8 Caracterización de muestra en vidrio expuesta 3.5 min, zona homogénea

#### 6.4. TRANSFERENCIA DE PATRÓN

Se han empleado dos formas fundamentales en cuanto a la transferencia de la nanoestructura, dependiendo si se quiere traspasar los mismos patrones de la PR o los inversos. Para el primero se usará el RIE, y para conseguir el segundo propósito el proceso de *lift-off*. Lo que se debe tener muy claro es que para las muestras de vidrio se han traspasado los agujeros de la PR al vidrio, y

para las muestras de silicio, se ha partido de agujeros igualmente, pero se han obtenido pilares gracias al *lift-off*, ya que la idea de este último es traspasar agujeros en el PVC.

Únicamente se hicieron agujeros en el silicio al principio para contrastar los resultados y corroborar el concepto.

#### 6.4.1. Ataque con RIE

Los ataques con el RIE tienen cada uno su función y por lo tanto habrá que tener en cuenta el gas a emplear para atacar cada capa, y sobre todo el tiempo de cada ataque para conseguir las dimensiones deseadas.

En cuanto a las **muestras de vidrio**, el **primer ataque se hace de O<sub>2</sub>** para ensanchar un poco los diámetros de los agujeros, esta es la razón principal de porque se escogió la PR negativa, porque el diámetro del agujero se puede agrandar con el primer RIE, los diámetros de los pilares no se podrían agrandar después de la exposición. También si se excede este primer RIE se pueden llegar a romper la mayoría de los agujeros y lo que se busca también es la homogeneidad, por eso se juega con este compromiso.

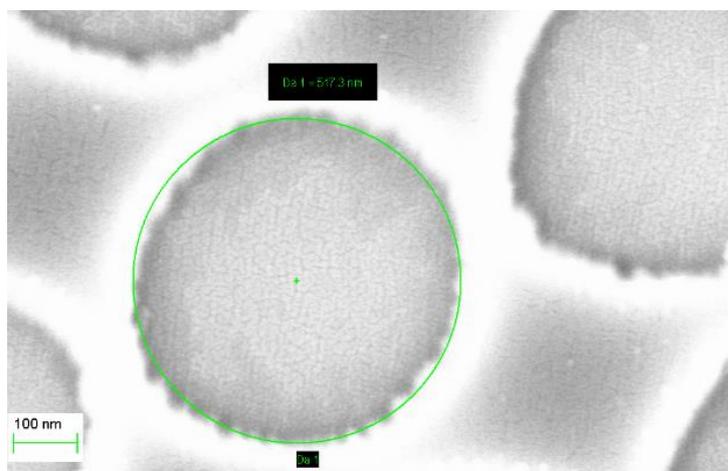


Figura 6-9 Diámetro de 517.3 nm alcanzado tras el 1er RIE. Este resultado es bueno debido a su homogeneidad.

**El segundo ataque se realiza con CF<sub>4</sub>** y tiene como misión traspasar la capa de SiO<sub>2</sub>, conviene sobre todo que el ataque no se quede corto porque con el próximo ataque que sería de oxígeno para el ARC, si quedaran restos de SiO<sub>2</sub> no le haría efecto y el grabado no se reproduciría.

**El tercer ataque es por lo tanto de O<sub>2</sub>** ya que se desea traspasar la capa de ARC (capa orgánica), igualmente es vital no quedarse corto en el ataque.

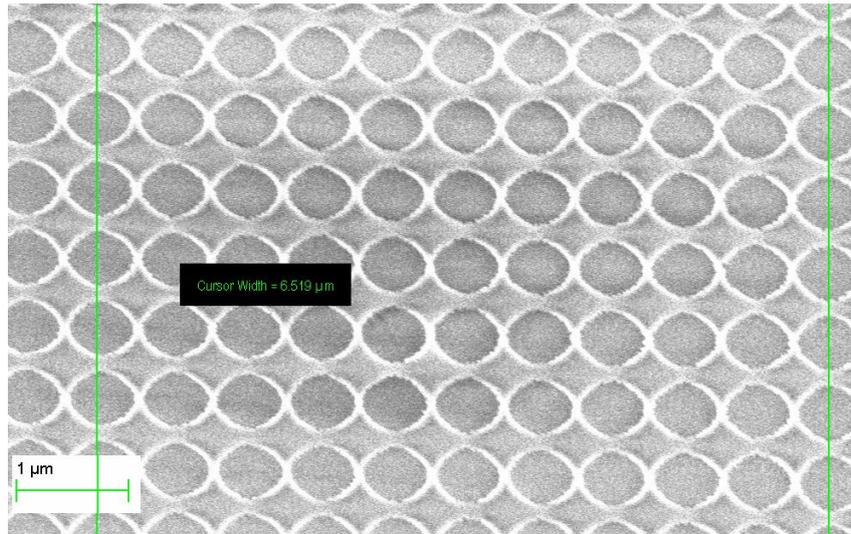


Figura 6-10 Agujeros después de 3 RIES, se comprueba el periodo, que es 30 nm menor de lo esperado por fallo en la calibración del equipo. (Cursor width= 6.519 μm= 652 nm)

**El último ataque sería de  $\text{CF}_4$**  para grabar el vidrio (se recuerda que es  $\text{SiO}_2$ ) por eso se emplea el mismo gas que en el segundo ataque. Con este RIE se controlará la profundidad de agujero deseada 69 nm.

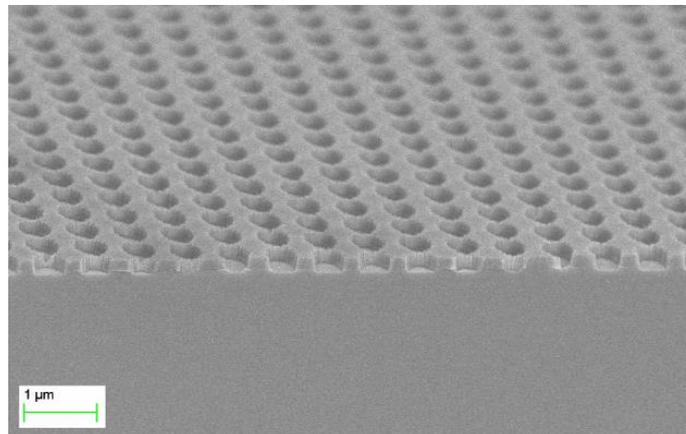


Figura 6-11 Vista en corte de la profundidad de agujeros tras el 4º RIE

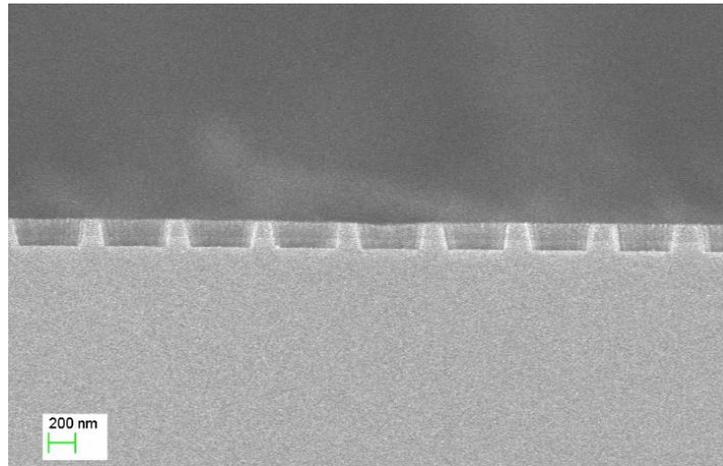


Figura 6-12 Profundidad final de agujeros

#### 6.4.2. Proceso Lift-off

El proceso de *lift-off* se usa cuando se llega al sustrato y se desea la forma negativa de lo obtenido a través de la transferencia de patrones, es decir, si se han transferido agujeros hasta el sustrato, se puede evaporar un metal en ellos y luego arrancar la capa de ARC con el metal por encima, esto es el *lift-off*.

Para desarrollar este proceso correctamente es necesario que, al llegar a los agujeros del ARC, el fondo (la superficie del sustrato, en este caso silicio) esté limpio para que el cromo se deposite correctamente en él. También es necesario que haya un poco de *undercutting* para que al evaporar el cromo no se evapore por las paredes y superficies horizontales uniformemente, sino que haya una diferenciación que permita al arrancar la máscara de sacrificio no llevarse los pilares de cromo con ella.

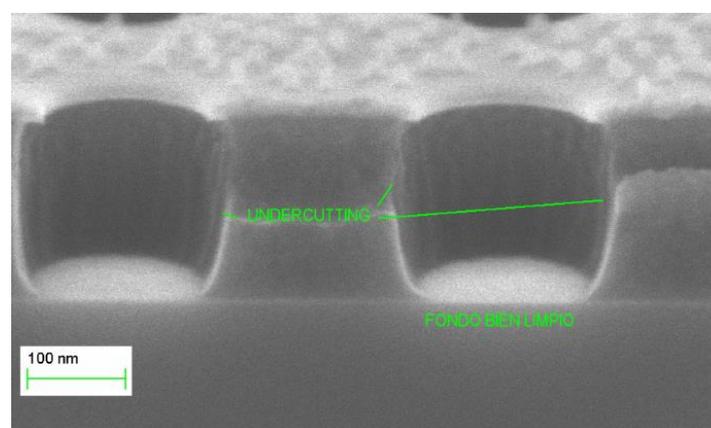


Figura 6-13 Condiciones idóneas previas al proceso lift-off

Hasta aquí se habrán hecho los 3 primeros RIES, el 4º se hará una vez se haya evaporado el cromo y quitado la máscara de ARC.

El siguiente paso es evaporar 20nm de cromo en el EBE para crear esos pilares dentro de los agujeros, para posteriormente con una **piraña básica** compuesta por peróxido de hidrógeno, hidróxido de amonio y agua, la cual habrá que calentar hasta 70°C u 80°C. Esta disolución servirá para quitar la capa de ARC y dejar solo los pilares de cromo en el silicio.

Finalmente, se hace el 4º RIE con CF<sub>4</sub> (el cual delimitará la altura de los pilares del silicio) usando el cromo de máscara, la cual se puede quitar con un disolvente al final del todo llamado Cr *etchant* el cual ataca al Cr, pero no al silicio ni al vidrio.

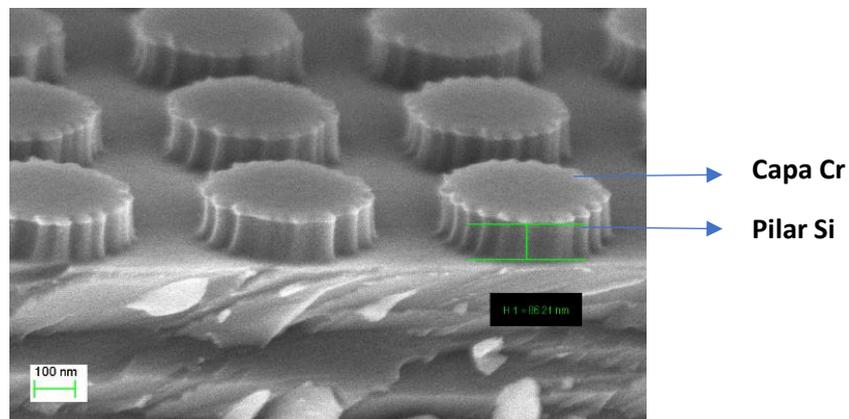


Figura 6-14 Pilares de silicio con la capa de Cr por encima. (H= 86.21 nm), usados para NIL

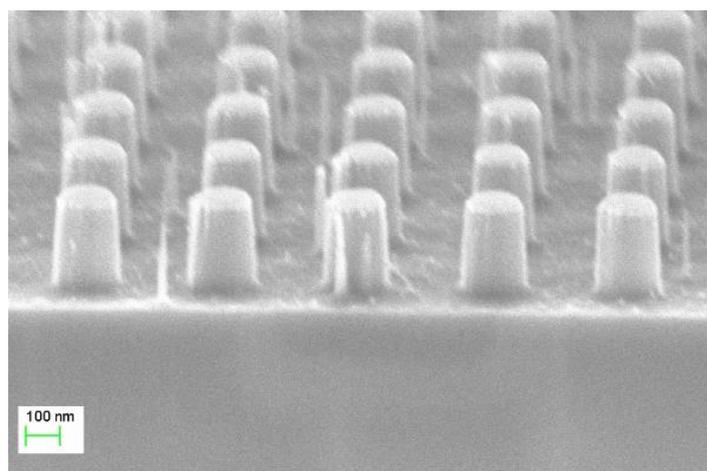


Figura 6-15 Pilares de silicio resultado de lift-off



## 7. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Como resultados se quiere en primer lugar optimizar un patrón nanoestructurado en vidrio para reducir la reflectancia del proceso LIFT, y por otro lado se desea grabar una nanoestructuración en el PVC, para demostrar que se podría conseguir lo mismo en un sustrato grabado por el método de *nanoimprint* que es un método más sencillo y barato de llevar a cabo.

### 7.1. MUESTRAS EN VIDRIO

Para la correcta optimización del proceso LIFT se deben conseguir unas dimensiones de nanoestructuración lo más parecido a las simulaciones, por lo que se tiene que trabajar optimizando los procesos de nanofabricación. Este proceso de nanofabricación ha sido exhaustivo en cuanto a las caracterizaciones intermedias trabajando sobre todo la exposición y la transferencia de patrones, hasta llegar aproximadamente a los resultados deseados.

Las dimensiones objetivo eran:

- **Periodo 658 nm**
- **Diámetro de agujero 516 nm**
- **Profundidad de agujero 69 nm**

En el camino hay algunas medidas que se alcanzan con relativa homogeneidad como son la profundidad y el periodo, pero en el caso del diámetro, es bastante más complejo ya que éste varía a lo largo de toda la muestra. Por ello es fundamental que en las caracterizaciones se tengan en cuenta las zonas dónde los diámetros son mayores, y dónde más homogéneos, como es el caso de la diagonal principal.

Por ello se elegirá una solución de compromiso en la que los **diámetros sean lo más homogéneos** posible, acercándose todo lo posible a la medida objetivo. Teniendo en mente que a la hora de la medida final se dispondrá de varias zonas de la muestra donde mirar el cambio de reflectancia.

Se ha dividido la parte nanoestructurada de la muestra en una matriz 3x3 para conseguir un cierto grado de exactitud en la caracterización del diámetro.

El siguiente paso es evaporar una **capa de cobre** de 500 nm de espesor por toda la muestra con el EBE, es una capa relativamente gruesa y para conseguir un buen resultado se buscará la homogeneidad de la capa. Ahora ya se tiene la muestra solución compuesta por vidrio con nanoestructura y una capa de Cu, como se puede ver en la figura 7-1.

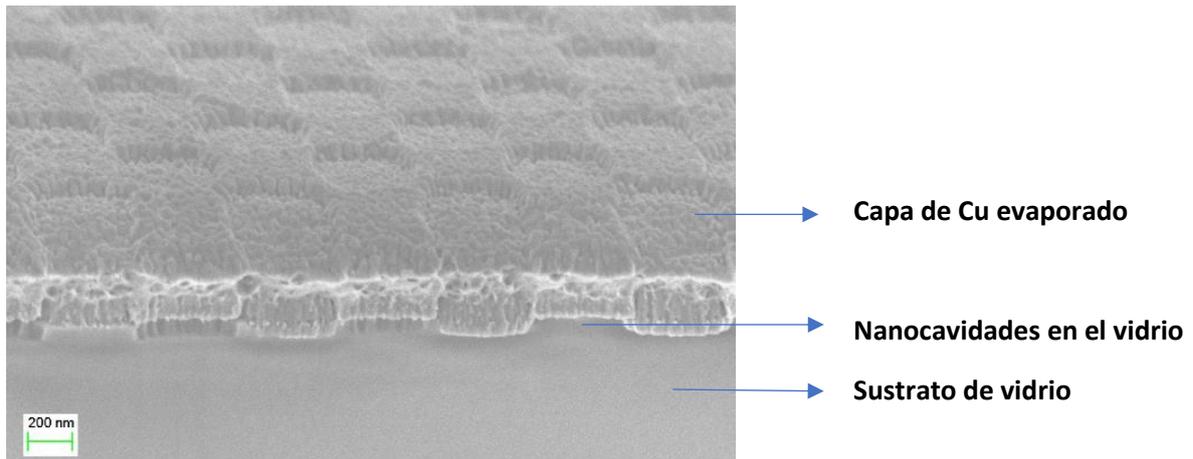


Figura 7-1 Vidrio nanoestructurado con la capa de Cu de 500 nm.

Para conseguir una parte nanoestructurada y otra sin nanoestructurar, se ha tapado la parte menos homogénea en el último RIE, es decir cuando se estaba grabando la profundidad de los agujeros en el vidrio.

Finalmente se debe medir la reflectancia de la muestra final nanoestructurada. Para ello se hace uso de un espectrofotómetro con esfera integradora, este aparato funciona proyectando un haz de luz sobre la muestra y va a medir los haces refractados, dibujando una curva de reflectancia en función de la longitud de onda. Se debe medir la interfaz vidrio-cobre (para simular el recorrido que haría el láser del LIFT).

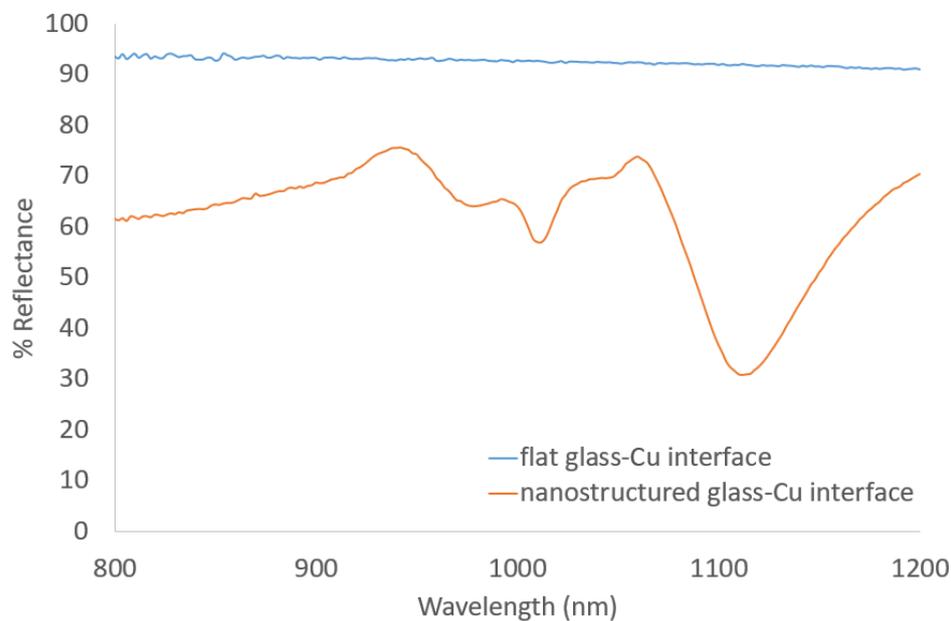


Figura 7-2 Comparación de la reflectancia entre la zona nanoestructurada y sin nanoestructurar en la misma muestra

Antes de realizar nuestras medidas se debe calibrar el espectrofotómetro con una muestra negra opaca de referencia, el equipo nos mostrará el barrido de la reflectancia respecto a las

diferentes longitudes de onda (sólo nos interesa el infrarrojo, concretamente los 1064 nm a los que opera el LIFT).

Se mide un 90% de reflectancia en toda la zona sin nanoestructurar, y en cuanto a la nanoestructurada se ha conseguido un **descenso de la reflectancia** con un **mínimo en 30.9% para 1110 nm**.

Este resultado está en concordancia con las simulaciones, que predecían un descenso del 90% al 30%. Aun así, se ha conseguido bajar en 1064 nm hasta un 50% de reflectancia.

Desde nuestro conocimiento de las aplicaciones en superficies nanoestructuradas, es la primera vez que se usa la nanoestructuración de una superficie en un proceso de deposición de materiales por LIFT. Esto supone un avance en cuanto a la cantidad de materiales que pueden ser depositados por este proceso, y para un láser que opere a otra longitud de onda se deberá optimizar la nanofabricación siguiendo el software de simulación.

Y finalmente, hilando con el siguiente apartado, se podría cambiar el vidrio por **PVC**, lo que exigiría repetir las simulaciones con el nuevo índice de refracción para hallar las dimensiones óptimas que redujeran la reflectancia.

## 7.2. TRANSFERENCIA DE PATRONES MEDIANTE NIL

Como alternativa más económica rápida y sencilla que la litografía por interferencia láser está el grabado en PVC por *nanoimprint*, tanto térmico como ultravioleta. La idea es grabar una nanoestructura en el polímero para posteriormente evaporarle una capa de cobre de la misma manera que se ha hecho con el vidrio para conseguir una reducción de la reflectancia.

Para ello se han grabado unos pilares en silicio mediante RIE y *lift-off*. Este sería el patrón que transferir consiguiendo agujeros en el PVC, esto ayudaría a disminuir mucho el tiempo que lleva la nanofabricación ya que se podría copiar este patrón por UV-NIL o T-NIL en plano o por *Roll to Roll*, por ejemplo.

También tener distintos patrones nanoestructurados daría cierta facilidad a la hora de fabricar en serie para un láser u otro, cada patrón optimizado para una longitud de onda determinada.

En las siguientes imágenes se muestran **patrón y resultado de nanoestructuras** transferidas por *nanoimprint* térmico (T-NIL) y ultravioleta (UV-NIL) respectivamente, se han traspasado varias muestras de los dos métodos, aunque aquí se muestre una de cada uno.

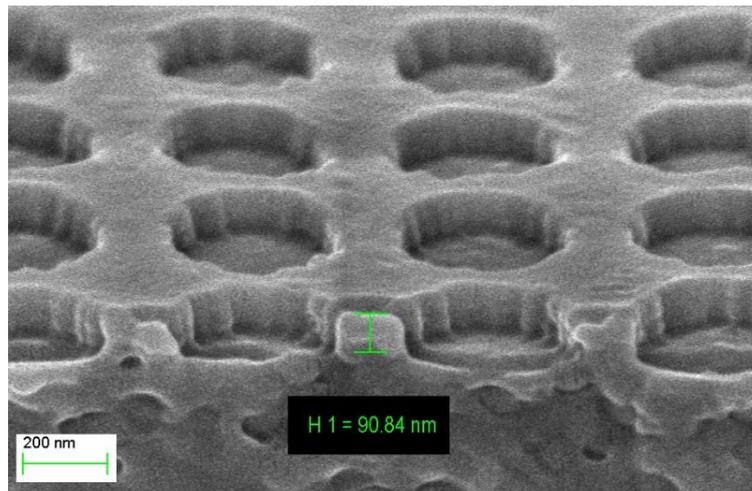


Figura 7-3 Agujeros en PVC transferidos por T-NIL

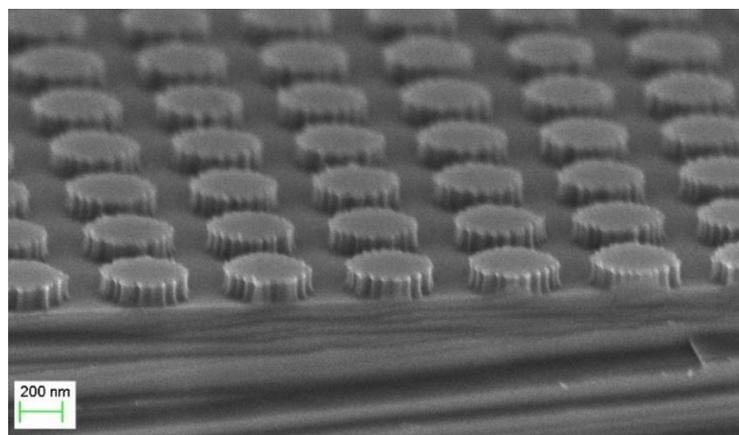


Figura 7-4 Pilares de silicio usados como patrón en T-NIL

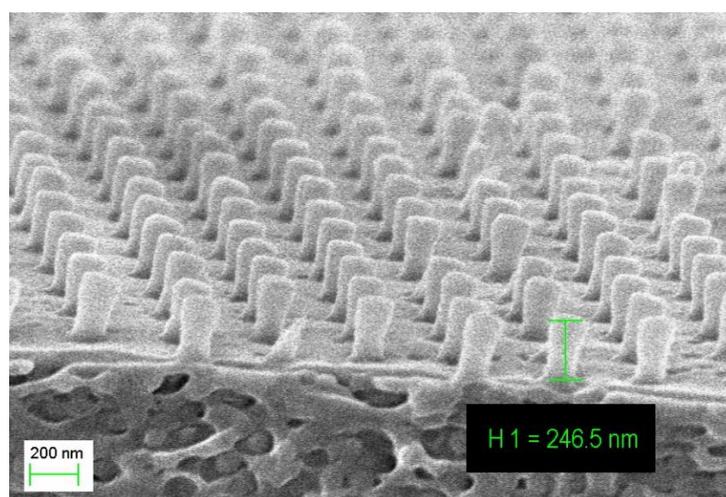


Figura 7-5 Pilares de PVC transferidos por UV-NIL

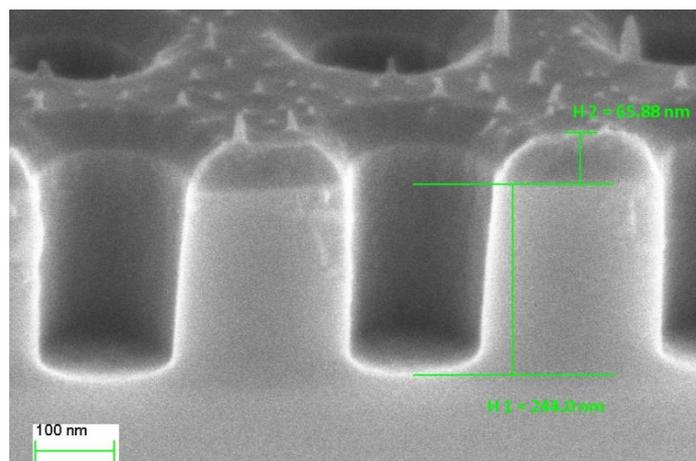


Figura 7-6 Agujeros en silicio usados como patrón para UV-NIL

Tras realizar el proceso de **nanoimprint térmico y Ultravioleta** con estas muestras se puede comprobar que las magnitudes se conservan bastante bien por lo que quedaría demostrado que se pueden usar estos procesos para transmitir nanoestructuras con cierta facilidad.

Finalmente, se ha comprobado la **reflectancia en el PVC** de igual manera que en sustrato de vidrio, evaporando 500 nm de Cu. Se ha podido comprobar que hay un descenso de esta para unos **820 nm de longitud de onda**, además el descenso se aproxima al 35%, que es un descenso considerable. Una vez más este pico se podría optimizar a la longitud de onda requerida modificando los parámetros en la nanofabricación.

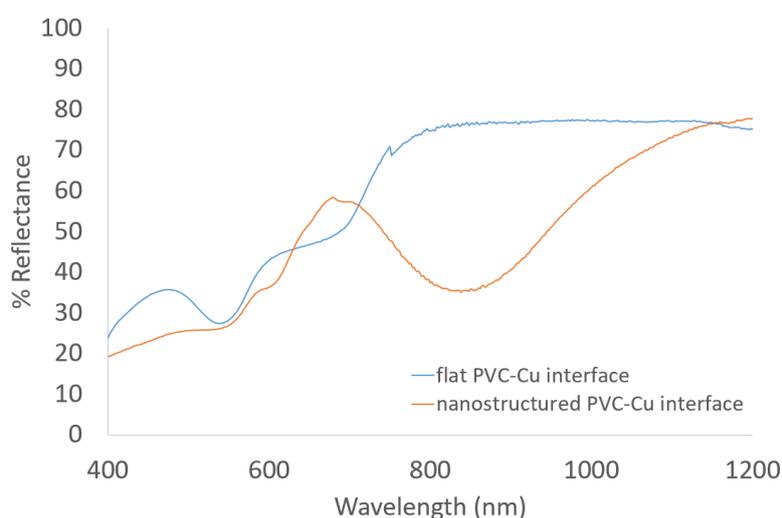


Figura 7-7 Comparación de la reflectancia entre el PVC nanoestructurado y no nanoestructurado, dónde aparece el mínimo en 820 nm con una reflectancia del 35% para la zona nanoestructurada.

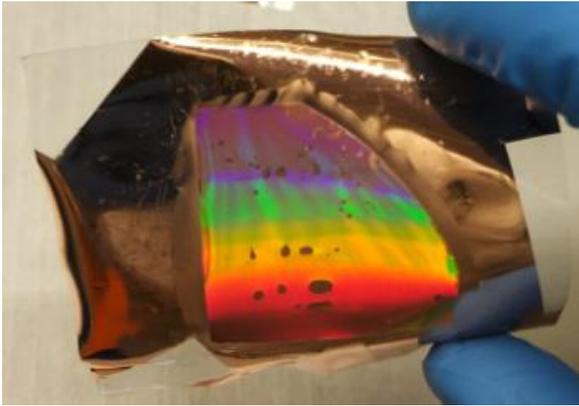


Figura 7-9 Muestra de pilares en PVC con la evaporación de Cu de 500 nm

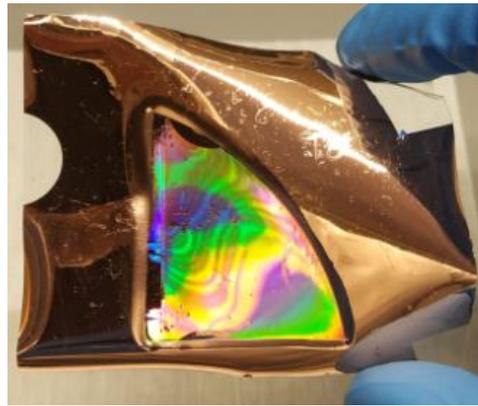


Figura 7-8 Muestra de agujeros en PVC con la evaporación de Cu de 500nm

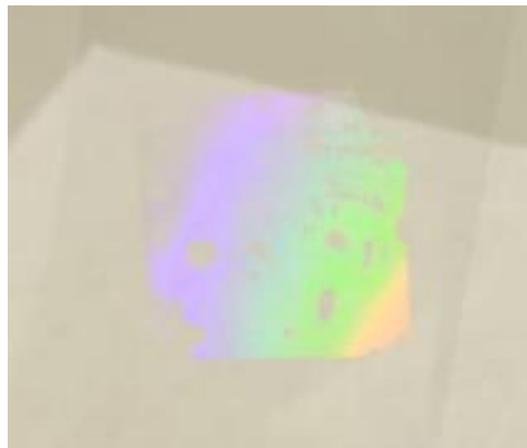


Figura 7-10 Foto de la muestra en PVC transferida por UV-NIL (similar a la T-NIL) sin Cu evaporado

## 8. TRABAJO FUTURO

### 8.1. OPTIMIZAR REFLECTANCIA

Para alcanzar el mínimo en la longitud de onda deseada se debería optimizar las dimensiones de la nanoestructura, por lo que el siguiente paso sería lanzar un barrido de simulaciones más específico con nuevas dimensiones de agujeros y ver si se puede optimizar aún más el resultado usando tanto vidrio como PVC, como sustrato.

Al principio se trataba de un barrido de puntos muy genérico, como se ha conseguido ese descenso de la reflectancia, habría que repetir simulaciones con la idea de alcanzar el mínimo en 1064 nm de longitud de onda (donde trabaja el LIFT a optimizar).

### 8.2. ALTERNATIVAS AL PVC PARA NIL TÉRMICO

Como se ha comentado en el apartado “1.4.1. *Nanoimprint* térmico” actualmente se están investigando nuevos moldes y sustratos para optimizar este proceso tan beneficioso en la nanofabricación. Como en este trabajo para aumentar la eficiencia en la producción se busca una transferencia de patrón en un polímero PVC, en este apartado se quiere dar una alternativa a ese PVC para en trabajos futuros aplicar nuevos polímeros para ver si se alcanza mejoría en el acabado o más facilidad de grabado, por ejemplo.

- Monómeros basados en litografía por curado térmico en **PET** (polietileno tereftalato). Se necesita un iniciador térmico, se encuentra en estado líquido a  $T^{amb}$ , y la polimerización se inicia a 85 °C que es menor que la Temperatura de transición vítrea de la resina polimérica. Por ello el patrón puede ser transferido a menor T y P (85°C y 5 atm, resolución de 100 nm, sin dañar el PET).
- **P3HT**; Buenas propiedades de conductividad eléctrica y propiedades ópticas. Ha sido probada depositados a su vez en un sustrato de silicio, por *spin coating* (1000 rpm, 90s), consiguiendo una capa de 100nm. No hace falta tratamiento térmico previo, NIL (T=125°C, P=70bar, t=300s). [26]

Los tres tipos de polímeros que hay son los termoplásticos, los termoestables y los elastómeros. Los termoplásticos se vuelven flexibles a altas temperaturas, los termoestables no se reblandecen y los elastómeros son más elásticos.

Ejemplos Termoplásticos encontrados para estudiarlos como sustratos:

- Polipropileno.
- Polietileno (alta y baja densidad)
- Polimetilmetacrilato (PMMA); propiedad más característica para un proceso NIL sería su excelente transparencia y su alto índice de refracción. Transparencia del 85 al 92% y su poder de difusión es casi nulo. Inconveniente coste
- Poliestireno (PS)

Lo que se busca de ellos específicamente sería:

- Estabilidad a alta temperatura
- Buena claridad de los motivos del grabado
- Resistencia a la Temperatura exterior
- Anti-adherencia
- Índice de refracción alto

### 8.3. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO R2R

Como se ha explicado anteriormente el proceso de NIL térmico ofrece una alternativa litográfica más barata y sencilla que la litografía por interferencia láser. A su vez el *Roll to Roll* dentro de las maneras de realizar ese *nanoimprint* es la más eficiente, como proyecto futuro se podría optimizar el proceso, ajustando los parámetros de presión y temperatura de los rodillos, además del *electroplating* necesario para hacer el patrón flexible en níquel.

## REFERENCIAS

- [01] J.M. Fernandez-Pradas, M. Colina, P. Serra, J. Domínguez y J.L. Morenza, “Laser-induced forward transfer of biomolecules”, Universidad de Barcelona, 2004.
- [02] P. Serra, J.M. Fernández-Pradas, M. Colina, M. Duocastella, J. Domínguez y J.L. Morenza, “Laser-induced forward Transfer: a Direct-writing Technique for Biosensors Preparation”, Universidad de Barcelona, 2006.
- [03] Fecyt, Gobierno de España, ICONO, “Documento de trabajo ICONO: Evolución de la nanotecnología en España”, 2018.
- [04] K.Eric Drexler, “Engines of creation: The Coming Era of Nanotechnology”, chapter 1, 1986.
- [05] N. Kooy, K. Mohamed, L.T. Pin y O.S. Guan, “A review of roll-to-roll nanoimprint lithography”, 2014.
- [06] S. Proschwitz, “Applications of thermal nanoimprint lithography”, 2015.
- [07] V. Bhingardive, L. Menahem y M. Schwartzman “Soft thermal nanoimprint lithography using a nanocomposite mold”, 2017.
- [08] T. Kolbusch y W. Schipper, “Technologies challenges and opportunities in UV and thermal Nanoimprint Lithography Roll 2 Roll technologies for flexible hybrid electronics”, 2018.
- [09] A. Retolaza, A. Juarros, J. Ramiro y S. Merino, “Thermal roll to roll nanoimprint lithography for micropillars fabrication on thermoplastics”, 2018.
- [10] J. Hutfles, W. Chapman y J. Pellegrino, “Roll-to-roll nanoimprint lithography of ultrafiltration membrane”, 2017.
- [11] A. Cattoni, J. Chen, D. Decanini, J. Shi y A.M. Haghiri-Gosnet, “Soft UV Nanoimprint Lithography: A Versatile Tool for Nanostructuring at the 20nm Scale”, libro “Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications” Waterloo, Canada, 2011.
- [12] P. Ciáurriz, “Biofuncionalización de nanoestructuras para aplicación en sistemas de detección”, tesis de la Universidad pública de Navarra, 2017.
- [13] A.L.Hernandez *et al.*, “Automated Chemical Sensing Unit Integration for Parallel Optical Interrogation”, 2019.
- [14] I. Cornago *et al.*, “Periodic nanostructures on unpolished substrates and their integration in solar cells”, 2015.
- [15] S.Domínguez *et al.*, “Design, optimization and fabrication of 2D photonic crystals for solar cells, 2012.
- [16] I.I. Sánchez, “Diseño, fabricación y evaluación de circuitos microfluídicos para el movimiento de bacterias magnetotáctica”, trabajo final de Grado, Universidad del País Vasco, 2018.

- [17] I. Cornago, "Desarrollo de Nuevos Procesos de Fabricación de Nanoestructuras para Aplicaciones Ópticas Avanzadas basados en Litografía por Interferencia Láser", tesis doctoral por la Universidad pública de Navarra, 2015.
- [18] K. K. Berggren y H. I. Smith, "Nanostructure fabrication", 2012.
- [19] I. Byun y J. Kim, "Cost-effective laser interference lithography using a 405 nm AlInGaN semiconductor laser", 2010.
- [20] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu y Z. Xu, "Large area uniform nanostructures fabricated by direct femtosecond laser ablation", 2008.
- [21] J. SINGH y D. E. WOLFE, Review "Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD)", 2005.
- [22] T. Betancourt y L. Brannon-Peppas, "International journal of nanomedicine", 2006.
- [23] C. Wang y T. Suga, "Investigation of fluorine containing plasma activation for room-temperature bonding of Si-based materials", 2011.
- [24] A.L. EBERLE *et al.*, "High-resolution, high-throughput imaging with a multibeam scanning electron microscope", 2015.
- [25] T.A. Germer, J.C. Zwinkels y B.K. Tsai "Spectrophotometry: accurate measurement of optical properties of materials", Editorial Elsevier, 2014.
- [26] G. Scarpa *et al.*, "Patterning Poly(3-Hexylthiophene) in the Sub-50-nm Region by Nanoimprint Lithography", 2011.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Representación de la deposición de material por láser LIFT. [2] .....	1
Figura 1-2 Participación europea de PYMES (pequeñas y medianas empresas) en proyectos de nanotecnología en el programa H2020 (programa de financiación para proyectos de investigación e innovación de la UE) de 2014 a 2017. [3].....	3
Figura 1-3 Representación de la longitud de onda en una onda sinusoidal cualquiera .....	3
Figura 1-4 Espectro de diferentes longitudes de onda .....	4
Figura 1-5 Fenómeno de la refracción en el que $n_1$ es el índice de refracción del medio 1 y $n_2$ es el del medio 2. El haz "Q" es el haz reflejado y el "S" sería el haz refractado.....	5
Figura 1-6 Esquema de la difracción de la luz debido a la superficie nano o micro estructurada. $\Theta_m=0$ sería el ángulo del haz reflejado, y $\Theta_m=1$ el del difractado, variando el ángulo del haz incidente se darían otros haces difractados. ....	5
Figura 1-7 Imagen descriptiva de la fotolitografía, posteriormente se podría continuar con un grabado o etching para grabar el sustrato de silicio y finalmente se eliminaría la fotoresina .....	7
Figura 1-8 Esquema descriptivo del proceso de Nanoimprint térmico. [6] .....	8
Figura 1-9 Ejemplo de un molde de PDMS usado para transferir un patrón en una lente óptica. [7] .....	8
Figura 1-10 Ejemplo de una réplica Roll to Plate a un sustrato con PMMA. [5] .....	9
Figura 1-11 Diferencias entre T-NIL y UV-NIL aplicado tanto a Roll to Roll como a Roll to Plate. [8] .....	9
Figura 1-12 Esquema aclaratorio de diferencias entre el NIL térmico y el NIL ultravioleta. [5] .	11
Figura 2-1 Nanopilares resonantes en una de las 12 BICELLS del biosensor óptico [13] .....	13
Figura 2-2 Diferencia entre una la muestra nanoestructurada sin a) e insertada en una célula fotovoltaica b). [14].....	14
Figura 3-1 Diagrama de flujo del proceso de nanofabricación aquí trabajado y sus variantes. .	15
Figura 4-1 Oblea de silicio usado como sustrato .....	18
Figura 4-2 Sustrato de vidrio .....	18
Figura 4-3 Diferencia entre la exposición de una fotoresina positiva y una negativa. [16].....	19
Figura 4-4 Gráfica de reflectancia vs espesor de capa, simulada en Matlab. ....	20
Figura 5-1 Spin coater usado en este proyecto.....	23
Figura 5-2 Esquema representativo del funcionamiento del Lloyd's mirror. [19] .....	24
Figura 5-3 Interferómetro Lloyd's mirror usado en este trabajo .....	25
Figura 5-4 Evaporador de haz de electrones usado en este trabajo.....	26
Figura 5-5 RIE usado en este proyecto.....	27
Figura 5-6 Imagen descriptiva de undercutting tras el grabado .....	27
Figura 5-7 Distintos grabados con el RIE. A) Grabado isotrópico B) Grabado anisotrópico en seco [22].....	28
Figura 5-8 Esquema interno de funcionamiento de RIE [23] .....	28
Figura 5-9 Microscopio electrónico de barrido (SEM) usado en este proyecto .....	30
Figura 5-10 Metalizadora usada en este proyecto.....	31
Figura 5-11 Espectrofotómetro usado en este trabajo.....	31
Figura 6-1 Esquema del stack completo de las muestras de vidrio .....	34
Figura 6-2 Esquema del stack completo de las muestras en silicio .....	35
Figura 6-3 Prueba de exposición única en NR7 con periodo 400 nm (cursor width=3.994 $\mu$ m) .	36
Figura 6-4 Prueba de doble exposición en NR7 con periodo 400 nm (cursor width=3.965 $\mu$ m). 36	

Figura 6-5 Cálculo del ángulo de giro en la segunda exposición. Hipotenusa= 663.2 nm y cateto mayor= 568.6 nm .....	38
Figura 6-6 Vista de la inclinación que sufren las líneas de exposición.....	38
Figura 6-7 Caracterización de muestra en vidrio expuesta 3 min.....	39
Figura 6-8 Caracterización de muestra en vidrio expuesta 3.5 min, zona homogénea .....	39
Figura 6-9 Diámetro de 517.3 nm alcanzado tras el 1er RIE. Este resultado es bueno debido a su homogeneidad. ....	40
Figura 6-10 Agujeros después de 3 RIES, se comprueba el periodo, que es 30 nm menor de lo esperado por fallo en la calibración del equipo. (Cursor width= 6.519 $\mu$ m= 652 nm) .....	41
Figura 6-11 Vista en corte de la profundidad de agujeros tras el 4º RIE .....	41
Figura 6-12 Profundidad final de agujeros.....	42
Figura 6-13 Condiciones idóneas previas al proceso lift-off .....	42
Figura 6-14 Pilares de silicio con la capa de Cr por encima. (H= 86.21 nm), usados para NIL ....	43
Figura 6-15 Pilares de silicio resultado de lift-off.....	43
Figura 7-1 Vidrio nanoestructurado con la capa de Cu de 500 nm.....	46
Figura 7-2 Comparación de la reflectancia entre la zona nanoestructurada y sin nanoestructurar en la misma muestra.....	46
Figura 7-3 Agujeros en PVC transferidos por T-NIL.....	48
Figura 7-4 Pilares de silicio usados como patrón en T-NIL.....	48
Figura 7-5 Pilares de PVC transferidos por UV-NIL .....	48
Figura 7-6 Agujeros en silicio usados como patrón para UV-NIL .....	49
Figura 7-7 Comparación de la reflectancia entre el PVC nanoestructurado y no nanoestructurado, dónde aparece el mínimo en 820 nm con una reflectancia del 35% para la zona nanoestructurada. ....	49
Figura 7-8 Muestra de agujeros en PVC con la evaporación de Cu de 500nm .....	50
Figura 7-9 Muestra de pilares en PVC con la evaporación de Cu de 500 nm .....	50
Figura 7-10 Foto de la muestra en PVC transferida por UV-NIL (similar a la T-NIL) sin Cu evaporado .....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS

- AFM**- Microscopio de fuerza atómica (en inglés, *Atomic Force Microscopy*)
- ARC** – Capa antireflectante (en inglés, *Anti-reflective coating*)
- Au** – Símbolo químico del Oro
- Bicells** – Células biosensóricas (*biophotonic sensing cells*)
- CA** - Acetato de celulosa
- CF<sub>4</sub>** – Tetrafluoruro de carbono
- CHF<sub>3</sub>+SF<sub>6</sub>** - Trifluoruro de metilo y hexafluoruro de azufre
- Cr** - Símbolo químico del Cromo
- Cu** - Símbolo químico del Cobre
- EBE** – Evaporador por haz de electrones (en inglés, *Electron Beam Evaporator*)
- I+D+I** – Investigación, Desarrollo e Innovación
- LIFT** – Proceso de deposición de materiales (*Laser Induced forward transfer*)
- LLM** – Interferómetro *Lloyd's mirror*
- MIT** - *Massachusetts Institute of Technology*
- NIL** – *Nanoimprint lithography*
- NNI** - Iniciativa Nacional en Nanotecnología
- PC** - Policarbonato
- Pd** – Símbolo químico del Paladio
- PDMS** - Polidimetilsiloxano
- PET** - Polietileno tereftalato
- P3HT** – Poli(3-hexiltiofeno)
- PMMA** - Polimetilmetacrilato
- PP** - Polipropileno
- PR** – Fotorresina (en inglés, *photoresist*)
- PS** - Poliestireno
- PVC** – Policloruro de vinilo
- RIE** – Equipo para el grabado por iones reactivos (en inglés, *reactive ion etching*)
- R2R** – *Roll to Roll*
- SEM** – Microscopio electrónico de barrido (en inglés, *Scanning Electron Microscope*)
- SiO<sub>2</sub>** – Dióxido de silicio (vidrio)
- UV** - Ultravioleta