

Proyecto Final de Máster  
en Ingeniería Electrónica

# Fabricación de estructuras para Cristales Fotónicos basados en Silicio Macroporoso

---



Grupo de investigación en Micro y Nano Tecnologías

Departamento de Ingeniería Electrónica

**Autor:** Diego Lange Vega

**Director:** Ángel Rodríguez Martínez

Barcelona, Julio 2009



*“Hay una fuerza motriz más poderosa que  
el vapor, la electricidad y la energía atómica:  
la voluntad”*

Albert Einstein

## Agradecimientos

Ante todo a Dios por haberme dado el don de la vida, y por la hermosa familia a la que pertenezco, sin la cual difícilmente estaría escribiendo estas líneas. María, Mili, Maiza, que sin importar sus títulos familiares, son, desde el inicio, tres pilares de mi vida, las tres mamás que me enorgullezco de tener. Luís, mi padre que mientras estuvo en este mundo me dio lo mejor de sí, en las buenas y en las malas, sin importar los sacrificios, al igual que mis tres mamás y que aún ahora está conmigo, como siempre, a mi lado. Roberto, Gonzalo y Javier, tíos de toda la vida, que más que eso son mis hermanos mayores, ejemplos de vida a seguir, fuentes de apoyo y consejo siempre prestos a ayudar. Sergio, mi hermano menor, que a pesar de ello me ha enseñado el valor y la fortaleza de un hermano, en las buenas y en las malas.

A Carola, mi amiga y compañera en este largo viaje, por su amor y comprensión.

A Deborah Hutchins y a todos aquellos que confiaron en mí y en la aventura que emprendía, gracias de todo corazón.

Mi más sincero agradecimiento a mi director de proyecto, Dr. Ángel Rodríguez por su guía y apoyo constante, por su sabio consejo, y por confiar en mí y darme la oportunidad de vivir esta experiencia.

Al Dr. Trifon Trifonov, por introducirme en el mundo del silicio macroporoso, la sala blanca, las dimensiones micrométricas y por su paciencia en el desarrollo del proyecto. Pero principalmente, por su calidad como persona y como profesor, sin cuyo conocimiento y apoyo incondicional desde la primera conversación, difícilmente habría conseguido salir del mundo macroscópico en el que me movía, para emprender esta aventura en este otro mundo, el de la micro y nano tecnología.

A mis compañeros de sala blanca: Didac Vega, por su colaboración en las medidas ópticas de las muestras fabricadas a lo largo del proyecto; David Hernández por todas esas horas compartidas en litografía o en la cafetería; a Vito Di Virgilio, por su inestimable ayuda con el tratamiento del PDMS.

A Mauricio Salinas, por todo el apoyo y la lucha que significó cursar este Máster.

A Gema, Miguel y Xavi, por todo el apoyo brindado en aquellos procesos en los que mi experiencia era nula...

# Tabla de contenidos

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. OBJETIVOS	3
1.2. ALCANCES Y LIMITACIONES	3
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>5</b>
2.1. SILICIO MACROPOROSO	5
2.2. FABRICACIÓN DE SILICIO MACROPOROSO	7
2.2.1. <i>Proceso electroquímico</i>	7
2.2.2. <i>Estructuras moduladas de dos dimensiones</i>	13
2.2.3. <i>Estructuras de Silicio Macroporoso de tres dimensiones</i>	15
2.3. CRISTALES FOTÓNICOS	17
2.4. ELECTRODEPOSICIÓN	19
2.4.1. <i>Componentes del electrolito</i>	19
2.4.1.1. Sales metálicas o metales	20
2.4.1.2. Compuestos para promover la conducción	20
2.4.1.3. Aditivos	21
2.4.2. <i>Propiedades del Electrolito</i>	21
2.4.2.1. Conductancia del electrolito	22
2.5. DEPÓSITO ELECTROLÍTICO DE METAL	23
2.5.1. <i>Electrodeposición DC</i>	25
2.5.1.1. Depósito de capas metálicas	26
2.5.1.2. Migración	27
2.5.1.3. Convección	27
2.5.1.4. Difusión	28
2.5.2. <i>Electrodeposición por pulsos de corriente</i>	28
2.6. ESTRUCTURAS DE NÍQUEL POSITIVAS Y NEGATIVAS	29
<b>3. FABRICACIÓN</b>	<b>31</b>
3.1. FABRICACIÓN DE SILICIO MACROPOROSO DE DOS DIMENSIONES	33
3.1.1. <i>Preparación de la oblea de Silicio</i>	33
3.1.2. <i>Perfil de corriente para el ataque electroquímico</i>	35
3.1.3. <i>Ataque electroquímico</i>	39
3.2. ESTRUCTURAS DE SILICIO MACROPOROSO DE TRES DIMENSIONES	41
3.3. CARACTERIZACIÓN DEL ATAQUE DE KOH	43
3.4. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA EL ELECTRODEPÓSITO DE NÍQUEL	45
3.4.1. <i>Proceso común para estructuras positivas y negativas</i>	45

3.4.1.1.	Fabricación de la membrana .....	46
3.4.2.	<i>Preparación previa para estructuras negativas</i> .....	49
3.4.2.1.	El contacto eléctrico. Evaporación de Cobre .....	49
3.4.3.	<i>Preparación de la muestra para estructuras positivas</i> .....	51
3.4.3.1.	Relleno de la estructura de silicio macroporoso con PDMS .....	52
3.4.3.2.	Ataque a la cara frontal para liberar la estructura de PDMS .....	54
3.5.	ELECTRODEPOSICIÓN .....	55
3.5.1.	<i>Características del proceso</i> .....	55
3.5.2.	<i>Caracterización del crecimiento de níquel en alúmina porosa</i> .....	57
3.5.3.	<i>Tasa de depósito en función de la densidad de corriente aplicada</i> .....	58
3.5.4.	<i>Tasa de depósito en función del tiempo de proceso</i> .....	60
3.5.5.	<i>Tasa de depósito en función a la densidad de corriente aplicada y al tiempo de proceso</i> 62	
3.6.	ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL EN SILICIO MACROPOROSO .....	65
3.6.1.	<i>Estructuras de níquel negativas</i> .....	65
3.6.2.	<i>Estructuras de níquel positivas</i> .....	67
3.6.3.	<i>Utilización de las estructuras de níquel como cristales fotónicos</i> .....	69
3.7.	OBSERVACIÓN A LA FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS .....	69
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>75</b>
4.1.	RESULTADOS DEL PROYECTO .....	76
4.1.1.	<i>Curva de electrodeposición de níquel en función de la densidad de corriente y el tiempo</i> 76	
4.1.2.	<i>Estructuras de silicio 2D y 3D</i> .....	77
4.1.3.	<i>Estructuras de níquel – silicio</i> .....	78
4.1.4.	<i>Estructuras de níquel</i> .....	78
4.1.4.1.	<i>Estructuras de níquel negativas</i> .....	78
4.1.4.2.	<i>Estructuras de níquel positivas</i> .....	81
4.1.5.	<i>Estructuras negativas de PDMS</i> .....	82
4.1.6.	<i>Pilares de níquel en alúmina porosa</i> .....	84
4.1.7.	<i>Electrodeposición de una capa de níquel como contacto eléctrico</i> .....	86
4.1.8.	<i>Medidas de reflexión de estructuras de silicio y níquel macroporoso</i> .....	87
4.2.	CONCLUSIONES .....	89
4.3.	TRABAJO FUTURO .....	90

## Resumen

Este proyecto tiene como objetivo fabricar estructuras de níquel utilizando silicio macroporoso como molde. La aplicación inicial de estas estructuras es el diseño y fabricación de cristales fotónicos de níquel.

Para cumplir con el objetivo, se han caracterizado los procesos de fabricación de silicio macroporoso 2D, silicio macroporoso modulado en profundidad y silicio macroporoso 3D.

También se ha realizado la caracterización del crecimiento de níquel en medios porosos, utilizando alúmina porosa. El proceso elegido para crecer níquel es el electrodeposición.

En el tratamiento de las estructuras, se han utilizado tecnologías de fabricación de microsistemas, tales como micromecanizado de superficie (evaporación, oxidación, RIE), micromecanizado de volumen (ataque isotrópico, HF y anisotrópico, KOH).

Luego se ha rellenado las estructuras de silicio macroporoso con níquel y se ha demostrado que es posible fabricar estructuras positivas y negativas de níquel en 2D, moduladas en profundidad y 3D. Para las estructuras positivas se ha utilizado polydimetilsiloxano (PDMS) como material sacrificial. También se han fabricado estructuras negativas de polydimetilsiloxano.

Las estructuras de silicio macroporoso se han fabricado utilizando la tecnología desarrollada en el Grupo de Micro y Nano Tecnologías del Departamento de Ingeniería Electrónica de la UPC.

Para determinar su comportamiento como cristales fotónicos, se han realizado medidas de reflexión en las estructuras fabricadas.

# Capítulo 1

## Introducción

Desde los inicios de la civilización la humanidad ha intentado controlar las propiedades de los materiales, desde el aprovechamiento de sus cualidades básicas (dureza, flexibilidad, etc.), pasando por las primeras aleaciones, hasta la producción de materiales con características especialmente diseñadas para un fin, como los plásticos, por ejemplo.

En el último siglo, además se ha buscado controlar las propiedades eléctricas de los materiales, llevando a la fabricación de semiconductores, con el transistor como principal exponente. El resultado de este avance, la revolución que se dio en la electrónica. Conforme pasa el tiempo, se fabrican nuevos materiales con características añadidas, que seguramente serán la base de la tecnología futura.

No conformes con controlar las propiedades eléctricas de los materiales, en las últimas décadas, se ha empezado a buscar la manera de controlar sus propiedades ópticas. Así como la fabricación de materiales cuyas propiedades eléctricas son controlables llevó a un gran desarrollo tecnológico, el diseño y fabricación de materiales que respondan a las ondas de luz en un rango de frecuencias establecido reflejándolas completamente o permitiendo que se propaguen sólo en ciertas direcciones o simplemente confinándolas dentro de un volumen determinado.

La fibra óptica es un ejemplo de material que guía la onda de luz en un sentido determinado, de la misma manera que un cable de material conductor guía la corriente

eléctrica. Este es un avance de la ingeniería que ha revolucionado la industria de las telecomunicaciones.

Pero la fibra óptica sólo guía las ondas de luz. ¿Cuál sería el equivalente óptico al transistor? Ahora cuando se están alcanzando los límites físicos de la tecnología del transistor, ¿cómo sería posible manipular información aún más rápido?

La corriente eléctrica es en realidad un flujo de electrones, así como la onda de luz es un flujo de fotones. La limitante en la velocidad de transmisión utilizando corriente eléctrica, está en la velocidad a la que los electrones pueden moverse por un medio conductor. Un fotón se mueve a la velocidad de la luz, entonces si se utilizan ondas de luz para transmitir la información, la velocidad de transmisión de información sería claramente superior a la de la corriente eléctrica.

Así como en las últimas décadas se han desarrollado materiales semiconductores y dispositivos que permiten transmitir la información sobre corriente eléctrica, ahora lo que se busca es fabricar estructuras que permitan controlar el flujo de luz.

Este proyecto se enfoca en esa dirección, crear estructuras que permitan controlar de alguna manera el flujo de luz entre dos medios distintos.

Estas estructuras, cuyo elemento básico es el cristal fotónico, son el equivalente óptico de los materiales semiconductores (cuyo elemento básico es el cristal conductor). Se han desarrollado estructuras de silicio que actúan como cristales fotónicos, cuyas propiedades ópticas están bien estudiadas.

Pero no se han fabricado cristales fotónicos de metales. La idea es desarrollar la tecnología necesaria para fabricar cristales fotónicos de metales, específicamente níquel.

El documento se divide en cuatro capítulos. En el primero se plantean los objetivos del proyecto y sus alcances y limitaciones.

El segundo capítulo contiene el marco teórico en el que se basa todo el proyecto. Se explica el diseño y fabricación de silicio macroporoso, el electrodeposición de níquel, el fundamento de cristales fotónicos y alúmina porosa.

En el tercer capítulo se explica todo el proceso de fabricación de las estructuras de níquel, la fabricación del molde de silicio macroporoso, la caracterización del electrodeposición, la fabricación de las estructuras de níquel y los resultados intermedios de los procesos más importantes.

Finalmente, el cuarto capítulo contiene los resultados finales obtenidos, en cuanto a las estructuras de silicio como las de níquel, las aplicaciones de la alúmina porosa y las medidas ópticas obtenidas. También contiene las conclusiones del proyecto y el trabajo futuro derivado de los resultados obtenidos en el proyecto.

## **1.1. Objetivos**

El objetivo de este documento es fabricar estructuras para cristales fotónicos, utilizando silicio macroporoso como molde.

Para lograr el objetivo propuesto, es necesario:

- Fabricar estructuras de silicio macroporoso de dos y tres dimensiones, a fin de utilizarlas como molde.
- Caracterización del crecimiento de níquel por electrodeposición en estructuras porosas, utilizando alúmina porosa.
- Rellenar las estructuras de silicio macroporoso con níquel.

Una vez el proceso de fabricación sea óptimo:

- Realizar medidas de reflexión de las estructuras de silicio macroporoso, silicio y níquel macroporoso, y níquel macroporoso.

Para lograr el objetivo, es necesario aprender y aplicar de manera adecuada técnicas de fabricación de dispositivos, como micromecanizado de superficie y de volumen, litografía, depósito de capas de metales mediante evaporación, oxidación, y ataques secos y húmedos.

## **1.2. Alcances y limitaciones**

El énfasis del proyecto está en desarrollar un proceso de fabricación que permita obtener estructuras positivas y negativas de níquel. La forma de estas estructuras será determinada a partir de su simulación como cristales fotónicos. Una vez que la estructura simulada cumpla los requisitos, entonces se procederá a su fabricación con el proceso propuesto en éste proyecto. La simulación de las estructuras no entra en el alcance del proyecto.

Dada la versatilidad del silicio macroporoso en cuanto a las formas que puede alcanzar, no se toma en cuenta ningún otro tipo de molde para las estructuras de níquel.

El proceso elegido para la obtención de estructuras de níquel es el electrodepósito, por tanto no se abordarán otros métodos, como el *electroless*.

## **Capítulo 2**

### **Marco teórico**

En este capítulo se tratan los conceptos teóricos necesarios para llevar a cabo la fabricación de estructuras de níquel, desde la fabricación del molde de silicio macroporoso, hasta su comportamiento como cristal fotónico.

También se hace referencia a los tipos de estructuras que pueden ser fabricadas, y al método de caracterización del crecimiento de níquel en estructuras porosas.

#### **2.1. Silicio Macroporoso**

El silicio es el material más utilizado en fabricación de dispositivos semiconductores, tales como transistores o diodos, y su tecnología de fabricación está muy bien estudiada, a tal punto que se pueden lograr dispositivos de silicio a escalas nanométricas con una precisión excelente.

Con la investigación enfocada en mejorar la tecnología del silicio, se desarrolló una forma porosa, que dio lugar a nuevas posibilidades, como tener un material que proporcione matrices de poros con formas y dimensiones controladas.

Dado que el material sobre el que se crearían los poros es silicio, todos los procesos de fabricación ya utilizados y estudiados se podrían aplicar también al silicio poroso (1).

La fabricación de silicio poroso se inició en la década de 1950 (2), pero no fue hasta principios de la década de 1990 cuando se desarrolló un proceso de ataque electroquímico que logró producir macroporos en silicio (3).

El diámetro promedio de los poros electroquímicamente formados en silicio puede ir desde pocos nanómetros hasta decenas de micrómetros. De acuerdo al diámetro, los procesos de fabricación son distintos, dado que los fenómenos que se presentan son diferentes.

De acuerdo a la nomenclatura IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*) para materiales porosos, se definen tres diferentes rangos (1)(4) :

- Mayormente microporoso, cuyo diámetro promedio es menor a dos nanómetros.
- Mayormente mesoporoso, con un diámetro promedio mayor a dos nanómetros y menor a cincuenta nanómetros.
- Macroporoso, con un diámetro mayor a cincuenta nanómetros.

Dado que dentro del alcance del documento sólo se considera el silicio macroporoso, las referencias y procesos de fabricación de los otros dos rangos no serán tratados.

El silicio macroporoso es un material que permite estructuras tubulares del orden de pocos micrómetros de diámetro. La porosidad del material puede ser controlada con una precisión elevada, logrando millones de estructuras idénticas. Como ejemplo, se cita en (5) que una región de poros ordenados de diez por diez milímetros, puede contener  $6.25 \times 10^6$  poros de dos micrómetros de diámetro.

Utilizando procesos de micromecanizado de silicio, se puede modificar estas estructuras y conseguir otras más complejas, como estructuras moduladas en tres dimensiones.

Como se explicará más adelante, el crecimiento y morfología de los macroporos depende de las propiedades del silicio a utilizar, como ser dopado, resistividad y orientación cristalina; de la composición del electrolito (concentración, y si es orgánico o inorgánico) y de parámetros externos, como la iluminación, temperatura y tensión.

El proceso básico de fabricación es similar al de otros dispositivos de silicio, es decir, a partir de una oblea sólida de silicio, se retira una parte determinada de material a través de un ataque electroquímico.

## **2.2. Fabricación de silicio macroporoso**

Para la fabricación de silicio macroporoso (a partir de éste punto MPS), se necesitan obleas tipo “N” con una resistividad específica, que dependerá principalmente de la porosidad de la estructura a crear, como se explicará más adelante. Es necesario que la oblea tenga una cara posterior altamente dopada de tipo “N”, que servirá para establecer un contacto óhmico entre la oblea y el circuito externo de tensión.

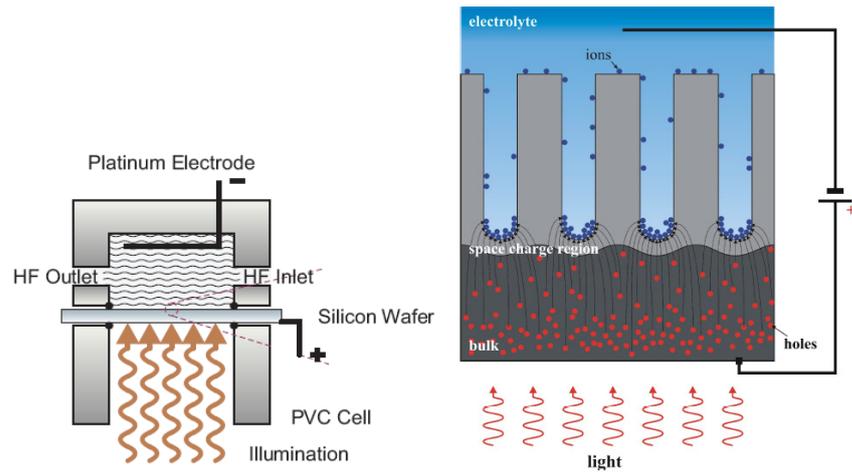
Se necesita además de un electrolito que ataque el silicio. Se utiliza HF en bajas concentraciones.

Los electrolitos a base de HF son altamente corrosivos y peligrosos. Por lo tanto, se necesita un *setup* hecho de material resistente a HF (Teflón) y que permita la circulación del líquido únicamente por la cara frontal de la oblea y que además controle las variables del proceso.

### **2.2.1. Proceso electroquímico**

Las estructuras se forman disolviendo el silicio a través del ataque de HF en zonas determinadas. Para conseguir que el ataque sea selectivo, es decir, definir las zonas que se deberían atacar y las que no, es necesario un proceso de preparación de la muestra previo (explicado en la experimentación). La muestra preparada se coloca en la celda electroquímica, como se puede ver en la Fig. 2.2:

La cara frontal (normalmente la cara estructurada) de la muestra está expuesta al HF y la cara posterior está expuesta a iluminación.



**Fig. 2.1.** Proceso electroquímico. a) Montaje del ataque electroquímico (1). b) Detalle de la formación de poros (6). En la ZCE (área ploma) se encuentra libre de portadores, por tanto los portadores minoritarios (huecos) se concentran en la parte baja de los poros.

Según Lehmann (7), la disolución electroquímica del silicio se promueve por la existencia de huecos en el semiconductor, que en una oblea tipo N son portadores minoritarios. La concentración de huecos se puede aumentar generándolos por ejemplo con iluminación por la cara posterior de la muestra. Otro método eficaz sería inyectándolos con una unión p-n. Los portadores electrón-hueco creados cerca de la cara posterior se separan por el campo eléctrico aplicado: los electrones se dirigen hacia el electrodo (ánodo) conectado a la oblea, mientras que los huecos difunden hacia la interfaz silicio – electrolito, donde se consumen en la reacción de disolución.

La reacción está controlada por la cantidad de huecos que han alcanzado la interfaz, por lo que la formación de poros puede ser controlada a través de la variación de la intensidad luminosa en la cara posterior.

La interface entre el HF y el silicio tiene un comportamiento similar a un contacto Schottky (1), pues están polarizados inversamente. En el electrolito, la concentración de iones es mucho más alta que en las concentración de portadores en el silicio. El electrolito actúa como el metal en contacto Schottky: los portadores son móviles, por tanto pueden apantallar el campo eléctrico unos pocos nanómetros, formando una capa de iones conocida como *Helmholtz double layer*. En el semiconductor, sólo pueden generar portadores libres los átomos dopantes (tipo N, donadores), por tanto su densidad es mucho menor que la densidad de carga del electrolito. Como consecuencia, aparece una zona de carga de espacio (ZCE) en la muestra que se

extiende a unas pocas micras dependiendo del dopado de la muestra. La zona de carga de espacio se extiende conforme la forma de la superficie. Cualquier defecto en la superficie deformará la zona de carga de espacio, el gradiente del campo eléctrico sería mucho mayor en estas zonas y por lo tanto los huecos se atraerán hacia los defectos; la disolución del silicio se verá promovida principalmente allí.

Los defectos en la superficie se podrían incluir artificialmente, entonces se podría controlar la distribución y el crecimiento de los poros. (Este tratamiento previo de la oblea está explicado en el apartado de experimentación). Conforme el defecto va creciendo, el campo eléctrico permanece concentrado en la en las puntas del poro (por su curvatura pequeña), por tanto la casi totalidad de los huecos se dirigirán a ese punto, dejando el área entre los poros libres de huecos, dentro de la ZCE. Se puede concluir que la única zona en la que habrá disolución electroquímica será la puntas de los poros (tips), por lo tanto los poros crecerán en profundidad hacia la cara posterior y las paredes de los poros estarán pasivadas contra la disolución.

Si se utilizaría una oblea tipo P, la reacción no estaría controlada por la intensidad luminosa, porque en la oblea ya existen huecos, pues son portadores mayoritarios. El control de la concentración de huecos que participan en la reacción química se efectuará por la tensión externa aplicada a la muestra. Por lo tanto, la corriente que circula por el sistema y la tensión no serían independientes como en un semiconductor tipo N. (En muestras tipo N la concentración de huecos y por lo tanto la corriente se controlan con la intensidad de la iluminación y es independiente de la tensión aplicada). El control del proceso electroquímico con silicio tipo P es mucho más difícil y sería imposible crear estructuras con poros cuyo diámetro esté modulado.

El ancho de la ZCE puede estimarse considerando una interfaz silicio - HF plana como:

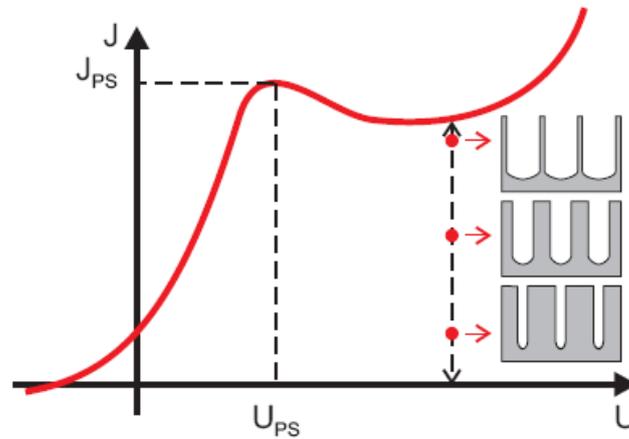
$$W_{ZCE} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon U}{qN_d}} \quad (2.1)$$

Donde  $U$  es la diferencia de tensión entre la tensión interna del contacto metal-semiconductor y la tensión externa aplicada:

$$U = V_{bi} - V \quad (2.2)$$

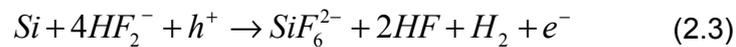
La caída de tensión en la ZCE es mucho más alta que en el electrolito debido a que la concentración de huecos es mucho menor que la concentración de iones en el electrolito. Entonces se puede decir que la reacción química entre el HF y el silicio está

limitada por los portadores (huecos) generados por la iluminación en la cara posterior de la muestra y no por la transferencia de iones el electrolito.



**Fig. 2.2.** Esquema de la curva característica I-V de un contacto Si-HF, polarizado inversamente. La corriente crítica  $J_{PS}$  marca la transición de entre una disolución divalente (formación de silicio poroso) y tetravalente (*electropolishing*). La limitación de la densidad de corriente (originada por la iluminación) a valores menores a  $J_{PS}$  ajusta el diámetro del poro (1).

Para determinar el punto de operación correcto es necesario conocer la curva característica I-V de la unión oblea tipo N con el electrolito (Fig. 2.2), pues su elección ajustará el diámetro del poro. La reacción química divalente que produce la formación de silicio poroso es la siguiente:



Sólo se considera la reacción divalente debido a que presenta una fuerte dependencia de la orientación del cristal (1). Si la densidad de corriente es mayor que  $J_{PS}$  (7), se inicia la reacción tetravalente y la disolución pasa a depender de la química: el silicio en una primera fase se oxida anódicamente y en la segunda fase el HF disuelve oxido. El resultado final es que la muestra se ataca uniformemente (proceso conocido como *electropolishing*) y no se inicia la formación de silicio poroso.

Ya se sabe como ajustar el diámetro del poro, pero aún no se conoce la periodicidad con la que los poros pueden crecer en la oblea.

Para hallar la periodicidad, Lehmann (7) supone que la densidad de corriente en las puntas, asumiendo un crecimiento estable, es igual a  $J_{PS}$ . El único lugar donde existirá una disolución electroquímica será en la punta del poro. Entonces la corriente total en la reacción será igual a  $J_{PS}$  multiplicada por el área total de los poros.

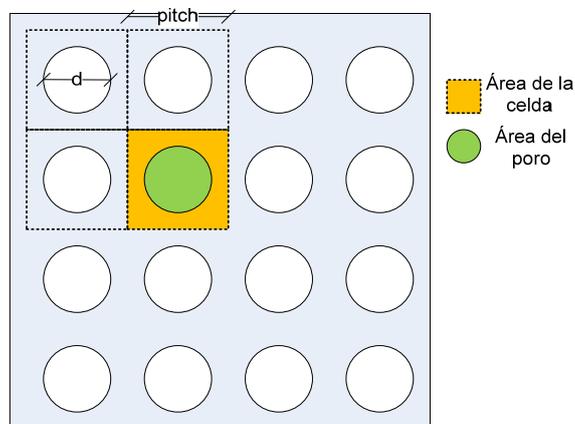
Si se supone que toda la corriente aplicada a la superficie inicial de la oblea se mantiene constante durante el proceso:

$$J_{PS} A_p = JA \quad (2.4)$$

Si se define porosidad como la relación entre el área total de la celda y el área del poro:

$$p = \frac{A}{A_{poro}} = \frac{J}{J_{PS}} \quad (2.5)$$

Se puede ver que la porosidad o periodicidad del poro puede ser ajustada por la densidad de corriente aplicada a través de la iluminación de la cara posterior.



**Fig. 2.3** Máscara de litografía donde se puede apreciar la porosidad que determinará en última instancia la densidad de corriente aplicada.

Si la máscara aplicada fuera una rejilla cuadrada como la que se muestra en la Fig. 2.3, la porosidad sería igual a:

$$p = \frac{J}{J_{PS}} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{d}{pitch} \right)^2 \quad (2.6)$$

Y la densidad de corriente es:

$$J = \frac{\pi}{4} \left( \frac{d}{pitch} \right)^2 J_{PS} \quad (2.7)$$

Lehmann definió éstas ecuaciones en (8). Pero para poder controlar el diámetro del poro, es necesario definir  $J_{PS}$ .

Dado que  $J_{PS}$  está determinada por difusión iónica, Lehmann demuestra que tiene una dependencia con la concentración de HF y de su temperatura absoluta. Luego de realizar medidas para varias concentraciones y temperaturas,  $J_{PS}$  se define como (8):

$$J_{PS} = A \cdot c_{HF}^{3/2} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Donde:

- A es una constante [ $\text{mA cm}^{-2} \text{wt.}\%^{-3/2}$ ].
- $E_A$  es la energía de activación [meV].
- c es la concentración de HF [wt.%].
- T es la temperatura absoluta [K].

La densidad de corriente que pasa a través de la superficie del electrodo es una medida de la tasa de disolución del silicio. Consecuentemente, la velocidad de crecimiento del poro  $v$  puede ser calculada si la densidad de corriente en la punta del poro es dividida entre el número de valencia del ataque  $n$  (número de portadores de carga por átomo de silicio disuelto), la carga de un electrón  $q$  y la densidad atómica del silicio  $N$  (8):

$$v = \frac{J_{PS}}{n \cdot q \cdot N} \quad (2.9)$$

Si se reemplaza  $J_{PS}$  de la Eq. 2.9 en la Eq. 2.7, se obtiene:

$$J = \frac{\pi \cdot r^2}{a^2} J_{PS}$$

$$J = \frac{\pi \cdot r^2}{a^2} n \cdot q \cdot N \cdot v \quad (2.10)$$

Esta ecuación permite crear un modelo empírico del crecimiento de los poros, sabiendo la velocidad de ataque a diferentes profundidades. Las medidas experimentales han demostrado que el crecimiento de los poros se puede aproximar con un modelo cuadrático:

$$t = C_a L + C_b L^2 \quad (2.11)$$

Donde los coeficientes  $C_a$  y  $C_b$  (empíricamente encontrados) esconden toda la física del proceso. El coeficiente  $C_a$  tiende a ser el inverso de la velocidad del ataque, ya que sus unidades son s/cm, mientras que el coeficiente  $C_b$  proporciona información

sobre la constante de difusión del HF ya que sus unidades son s/cm<sup>2</sup>. Por lo tanto, los coeficientes C<sub>a</sub> y C<sub>b</sub> dependerán del tipo de electrolito y de su concentración y temperatura en una manera similar a la de la corriente crítica J<sub>ps</sub>.

En esta ecuación queda por eliminar el parámetro L que es la profundidad del poro ya que es un parámetro desconocido durante el ataque. Si se deriva ésta ecuación en función del tiempo, se obtiene el inverso de la velocidad de ataque. Despejando la densidad de corriente:

$$J = \frac{\pi r^2}{a^2} n \cdot q \cdot N \left( \frac{1}{C_a + 2C_b L} \right) \quad (2.12)$$

Si se pasa la Eq. 2.11 a función del tiempo, se soluciona para L y se reemplaza en la Eq. 2.12, la densidad de corriente queda definida como:

$$J = \frac{\pi r^2}{a^2} n \cdot q \cdot N \left( \frac{1}{\sqrt{C_a^2 + 4C_b t}} \right) \quad (2.13)$$

La ecuación 2.13 permite calcular la corriente necesaria para conseguir poros con un determinado diámetro y profundidad, teniendo previamente caracterizado el proceso para obtener los valores de los coeficientes C<sub>a</sub> y C<sub>b</sub>.

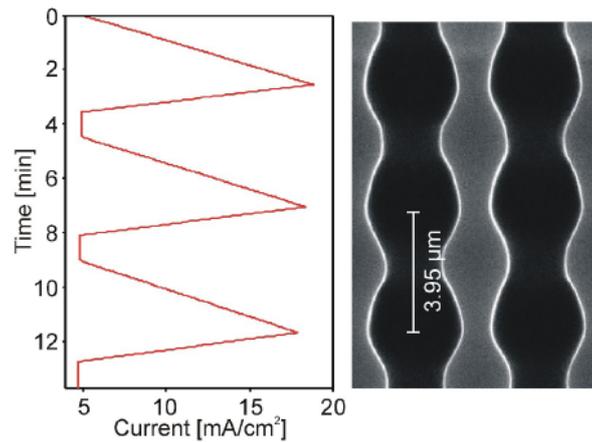
Este modelo empírico no toma en cuenta otros factores como por ejemplo la corriente de oscuridad. Es necesario introducir un factor de corrección C<sub>f</sub> en profundidad, dado que conforme ésta aumenta, la corriente de oscuridad también aumenta:

$$J = C_f \frac{\pi r^2}{a^2} n \cdot q \cdot N \left( \frac{1}{\sqrt{C_a^2 + 4C_b t}} \right) + J_{dark}(Area, t) \quad (2.14)$$

Los valores de C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub> y C<sub>f</sub> se obtienen de manera empírica, siendo dependientes de la concentración y temperatura del electrolito.

### 2.2.2. Estructuras moduladas de dos dimensiones

Si en cada momento del tiempo el diámetro del poro depende de la densidad de corriente aplicada, entonces la variación de ésta daría forma a poros con diámetro variable en profundidad. Es decir, si en lugar de mantener la densidad de corriente constante en el tiempo, se varía en un periodo, entonces se pueden obtener estructuras moduladas en profundidad.



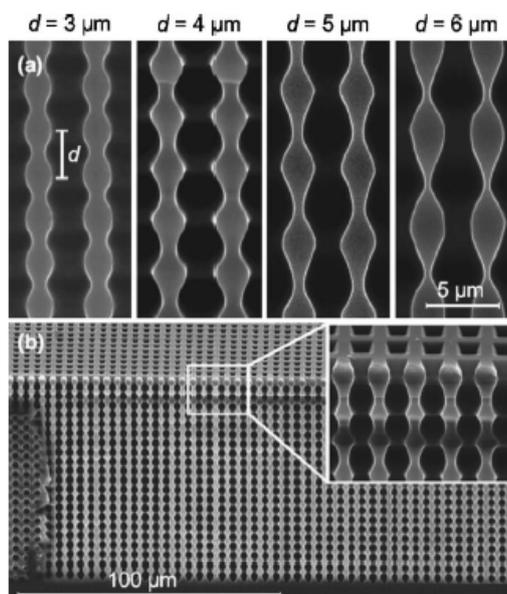
**Fig. 2.4.** Imagen SEM (*Scanning Electron Microscope*) de una muestra con perfil modulado. A la izquierda se muestra el perfil de corriente que se aplica, a la derecha el poro modulado resultante (9).

En la Fig. 2.4 se puede observar un ejemplo presentado por (9) donde se puede observar que la densidad de corriente aplicada es periódica, y el perfil del poro también lo es, con un periodo de  $3.95 \mu\text{m}$ . Estos poros se denominan modulados.

Cuando la relación entre la parte más estrecha del poro y la más amplia es elevada, se conoce como poro altamente modulado.

En la Fig. 2.2 se muestran ejemplos de poros modulados en dos dimensiones. Cada uno de ellos fue generado a través de perfiles de corriente variantes en el tiempo.

Se pueden obtener estructuras en tres dimensiones a partir de cualquiera de éstos perfiles, a través de un proceso posterior.



**Fig. 2.5.** Imágenes SEM (*Scanning Electron Microscope*) de muestras con perfiles modulados. a) Vista de la sección transversal de cuatro muestras. De izquierda a derecha, la periodicidad de las muestras a lo largo del eje del poro son 3, 4, 5, y 6  $\mu\text{m}$ . b) Vista de la muestra de 4  $\mu\text{m}$  (9).

### **2.2.3. Estructuras de Silicio Macroporoso de tres dimensiones**

El análisis realizado en el apartado anterior busca fabricar estructuras en dos dimensiones rectas o estructuras moduladas. Es decir, se puede controlar el crecimiento del poro variando la densidad de corriente aplicada, pero dado que el campo eléctrico se concentra en la punta del poro, y las paredes del mismo quedan pasivadas, no es posible crear estructuras de poros interconectados entre sí únicamente con el ataque electroquímico.

Sin embargo, sometiendo a un tratamiento posterior a la estructura de dos dimensiones (altamente modulada), es posible lograr una de tres dimensiones.

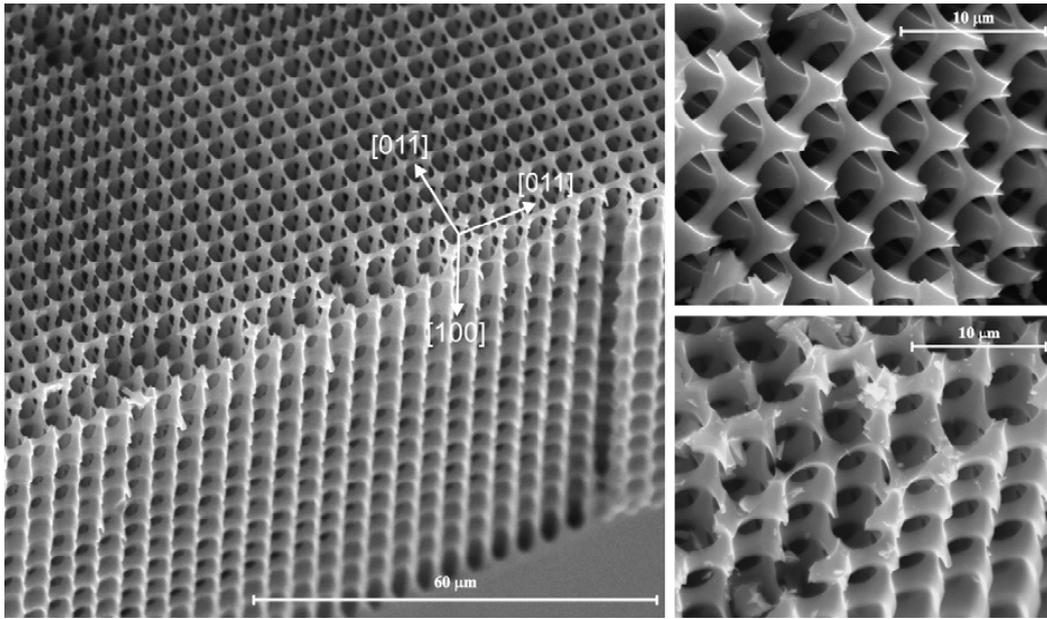
Como puede observarse en la Fig. 2.5, los poros tienen un diámetro mínimo y uno máximo. En una estructura 3D de poros interconectados, los poros deben llegar a conectarse entre sí en los diámetros máximos, mientras que los mínimos sirven como esqueleto de la estructura.

Para ello, se utiliza una serie de oxidaciones - ataques de HF hasta lograr la interconexión.

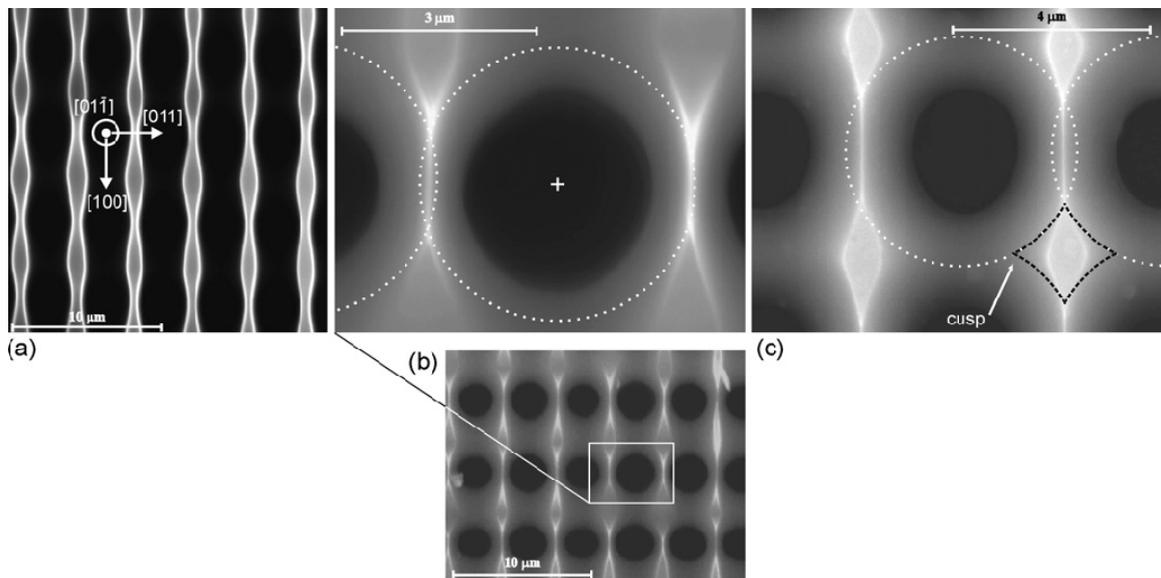
Es decir, se crea una capa de óxido en la muestra, que luego es eliminada con HF. De esta manera, se ha aumentado el diámetro de todo el poro. Luego se repite el proceso, hasta que los poros en su diámetro máximo se interconecten entre sí.

La cantidad de repeticiones dependerá del grosor del óxido depositado y de cuán modulado es el poro.

Es por esto que se genera un perfil de corriente que de cómo resultado un poro altamente modulado, de manera que la cantidad de repeticiones de oxidación – ataque de HF sea la mínima posible.



**Fig. 2.6.** Imágenes SEM (*Scanning Electron Microscope*) una estructura 3D interconectada producida a partir de una estructura modulada y oxidaciones – ataques sucesivos (10).



**Fig. 2.7.** Imágenes SEM, vista lateral. Ejemplo de modulación 3D. a) Poros luego de un ciclo de oxidación – ataque de HF. El diámetro del poro es insuficiente para interconectar los poros adyacentes. b) y c) Estructuras resultantes luego de cuatro ciclos, a partir de perfiles de corriente distintos (10).

## 2.3. Cristales fotónicos

Un cristal es un arreglo periódico de átomos o moléculas. El patrón con el que se repite en el espacio se denomina red cristalina. Un cristal presenta un cierto potencial periódico a la propagación de electrones a través de sí. Los átomos y moléculas que componen el cristal y la geometría de la red cristalina determinan las propiedades del cristal.

En un cristal conductor, los electrones se propagan como ondas, y las ondas que cumplen ciertos criterios pueden viajar a través de un potencial periódico sin dispersarse (suponiendo que la red no contiene defectos ni impurezas, si este fuera el caso, éstos dispersarían las ondas).

La red cristalina además puede evitar la propagación de ciertas ondas. Esto crea una banda prohibida en la banda de energía del cristal, lo que quiere decir que ciertas ondas no pueden ser transmitidas en ciertas direcciones. Si el potencial de la red es lo suficientemente fuerte, la banda prohibida puede extenderse hasta cubrir todas las direcciones de propagación posibles, resultando en una banda prohibida completa. En el caso de un semiconductor, esta banda prohibida completa abarca desde la banda de valencia hasta la banda de conducción.

La analogía óptica al cristal conductor es el cristal fotónico, en el que los átomos y moléculas son reemplazados por un medio macroscópico con constantes de propagación distintas, y el potencial periódico es reemplazado por una función dieléctrica periódica (o un índice de refracción periódico). Si las constantes dieléctricas de los materiales que componen el medio macroscópico son suficientemente diferentes, y si la absorción de la luz es mínima, entonces la refracción y reflexión de la luz en todas las interfaces posibles pueden producir muchos de los mismos fenómenos para los fotones, que el potencial atómico produce a los electrones(11).

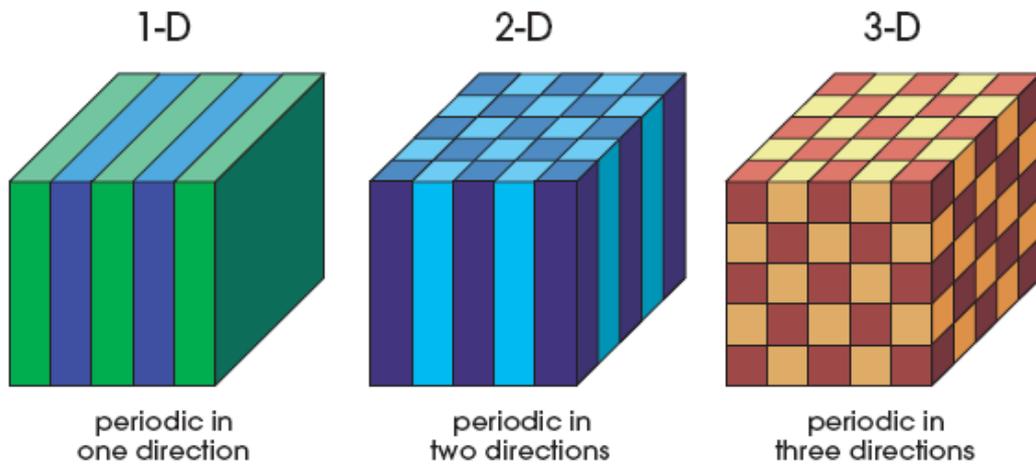
De esta manera, es posible diseñar y construir cristales fotónicos que eviten que luz de ciertas longitudes de onda se propague en ciertas direcciones.

Si para un rango de frecuencia un cristal fotónico evita la propagación en cualquier dirección, proveniente de cualquier fuente, entonces ese rango de frecuencia se conoce como banda prohibida fotónica completa.

Así como puede evitar la propagación de ciertas longitudes de onda, un cristal fotónico también puede permitir la propagación en formas muy útiles.

Por ejemplo, una guía de onda metálica permite controlar la propagación de microondas sólo a lo largo de su eje. Una cavidad resonante metálica evita la

propagación de ondas electromagnéticas con frecuencias menores a cierta frecuencia umbral. Sin embargo, la luz visible no puede ser controlada con materiales metálicos debido a que se absorbe rápidamente en su superficie.



**Fig. 2.8.** Ejemplos simples de cristales fotónicos de una, dos y tres dimensiones. Los diferentes colores representan materiales con distintas constantes dieléctricas. El rasgo característico de cada cristal fotónico es la periodicidad de éstos materiales a lo largo de uno o más ejes (11).

Una cavidad resonante o una guía de onda hecha con cristales fotónicos sí permitiría controlar la propagación de luz en un amplio rango de frecuencias, desde longitudes de onda milimétricas hasta micrométricas (11).

Además de cavidades resonantes o guías de onda, también pueden diseñarse espejos, filtros, etc.

El cristal fotónico más simple consiste en capas alternadas de material con constantes dieléctricas diferentes (Fig. 2.8), es decir, es periódico en una dimensión y homogéneo en las otras dos. Este cristal se comporta como un espejo para la luz dentro de un determinado rango de frecuencia.

Si el cristal es periódico en dos dimensiones, y homogéneo en la tercera, la banda prohibida aparece en el plano periódico (Fig. 2.8), para ciertos valores del espaciado entre columnas de uno de los materiales.

Cristales fotónicos de dos dimensiones basados en silicio macroporoso han sido estudiados en (12) y (13).

Si es cristal es periódico en las tres dimensiones (Fig. 2.8), entonces la banda prohibida aparece en las tres dimensiones. Este tipo de cristal fotónico es el análogo óptico de un cristal conductor.

En la Fig. 2.6 y Fig. 2.7 se pueden observar ejemplos de cristales fotónicos 3D, cuyas características ópticas están explicadas en (6). Otros estudios de cristales fotónicos de 2D y 3D se pueden encontrar en (14).

## **2.4. Electrodeposición**

El electrodepósito es el proceso electroquímico en el cual se realiza un recubrimiento metálico de la superficie de una pieza, sumergiendo la pieza en un baño químico, para luego aplicar cargas eléctricas a modo de una celda galvánica polarizada inversamente (el proceso que genera cambios químicos a partir de la aplicación de una corriente eléctrica se denomina electrólisis).

El propósito final del electrodepósito es lograr que un metal se deposite sobre otro (acero o metales no ferrosos) o sobre compuestos no metálicos, como cerámica o plásticos.

Dependiendo de las características del material a ser recubierto, se deben seguir pasos de limpieza previos al electrodepósito. La naturaleza de la superficie del material (substrato) sea metálico o no metálico afecta a las características de la capa depositada; es necesario entonces tomar en cuenta la estructura atómica, si el substrato es metálico o su estructura molecular, si es plástico.

En el caso que ocupa este documento, no es necesario ningún paso previo, por tanto el tratamiento previo del substrato no entra dentro de su alcance. Dado que se deposita un metal sobre un óxido, tampoco se tomarán en cuenta aquellos casos propios de depósito en plásticos.

El electrodepósito de metales se caracteriza por utilizar electrolitos acuosos, denominados normalmente baños de electrodeposición o simplemente baños.

### **2.4.1. Componentes del electrolito**

Estos baños son principalmente sales metálicas que contienen el metal a ser depositado, que en la solución (combinados con otros compuestos) se disocian para formar iones (cationes y aniones). Estos iones pueden ser cationes de metales simples, iones complejos positivos o iones de hidrógeno.

El electrolito contiene:

- Sal metálica o metal a ser depositado.
- Ácido o base que promueve la conducción.
- Buffer (permite mantener el pH de la solución constante durante el proceso)

Aditivos varios, para promover el proceso de electrodeposición u optimizar las propiedades del depósito.

- De acuerdo al tipo de depósito, se diferencian en:
- Electrolitos para electrodeposición.
- Electrolitos para *electroless*.

En este documento, se tomarán en cuenta únicamente los baños para electrodeposición.

#### **2.4.1.1. Sales metálicas o metales.**

El metal a ser depositado dependerá del acabado que se le quiere dar al substrato, y solo algunos metales pueden ser electrodepositados a partir de soluciones acuosas(15). Sin embargo, en aplicaciones industriales normalmente se depositan aleaciones, dado que éstas tienen propiedades superiores a las que tiene un metal puro.

En la aplicación de la que es objeto este documento, se deposita níquel, debido a que es el proceso de depósito de metales mejor documentado. En la actualidad en el grupo de trabajo (MNT) también se está estudiando el electrodepósito de otros metales, por ejemplo, plata (Ag) mediante electrodeposición asistida por luz.

#### **2.4.1.2. Compuestos para promover la conducción**

Con el tiempo se ha desarrollado muchos baños para optimizar el depósito de metales. Una manera de clasificarlos es a través de su pH. Según este parámetro, se tienen tres tipos distintos de electrolitos:

- pH menor a 3: Son baños ácidos, comúnmente basados en sales metálicas simples como sulfatos, cloruros, fosfatos o sulfamatos. Estos ácidos además de optimizar la conducción eléctrica, además minimizan los cambios de pH (aunque se requiere un buffer adicional)

- pH aproximadamente igual a 7: Electrolitos neutros, incluyen baños con ácidos o bases débiles. No son muy conductivos, por tanto no son muy utilizados.
- pH mayor a 9: Baños alcalinos, se subdividen a su vez en baños alcalinos con cianuro y baños libres de cianuro.

En cualquiera de los casos, es muy importante mantener constante el pH durante el proceso.

Cada uno de los tipos de baño tiene unas condiciones óptimas que han sido experimentalmente halladas, como el rango de temperatura, el rango de densidad de corriente y la concentración de cada componente.

La elección del baño depende de las necesidades de cada aplicación, es decir, del metal a ser depositado, y de las características del depósito, que serán explicadas más adelante.

#### **2.4.1.3. Aditivos**

El electrolito usualmente contiene aditivos que buscan optimizar el proceso de depósito o sus propiedades. Se utilizan ácidos, bases o sales para mejorar la conductividad del electrolito, estabilizar el pH, mejorar la distribución del depósito, o su brillo, dureza, resistencia a la corrosión, etc.

Es importante notar que éstos aditivos sólo son efectivos en un rango determinado de concentración, fuera del cual se pueden producir problemas en el proceso o en las propiedades del depósito.

Los aditivos pueden ser: agentes abrillantadores para minimizar la rugosidad de la superficie del depósito, agentes de nivelación para minimizar el efecto de la rugosidad de la superficie a recubrir, agentes surfactantes para reducir la tensión de superficie y de este modo reducir las irregularidades producidas por las burbujas de gas de la reacción química, etc.

#### **2.4.2. Propiedades del Electrolito**

El objetivo del electrodeposición será formar una capa densa, uniforme y adherente de recubrimiento metálico. Para ello, las propiedades del electrolito deben ser controladas de manera adecuada.

### 2.4.2.1. Conductancia del electrolito

La corriente eléctrica en un metal fluye gracias al movimiento de electrones libres; en una solución acuosa con iones libres fluye gracias a la migración de estos iones, moléculas ó átomos con una carga positiva o negativa. Los iones libres son entregados por los compuestos que se diluyen en la solución, que pueden estar parcial o totalmente ionizados (16).

La conductancia depende entonces de:

- El grado de disociación de los compuestos de la solución. Se asume que los ácidos inorgánicos, bases y sales metálicas tienen un grado de disociación cercano al 100%.
- Movilidad iónica. Los iones formados por disociación viajan a través de la solución entre el ánodo y el cátodo, gracias al gradiente de potencial establecido por la aplicación de una tensión entre ambos. Los cationes (carga positiva) viajan hacia el cátodo (polarizado negativamente) y los aniones viajan hacia el ánodo (polarizado positivamente). La movilidad iónica se define entonces como la tasa a la que viajan (cm/s) bajo un gradiente de potencial (V/cm)
- Temperatura. La viscosidad de la solución depende de la temperatura de operación.

Se podría pensar que el electrolito se va agotando mientras más iones migran del ánodo al cátodo, y cationes del cátodo al ánodo, pero en la práctica este efecto puede ser despreciado (durante un cierto tiempo de uso de la solución). La convección y la difusión de la solución anulan el agotamiento en la interface de contacto (ambos factores se explicarán más adelante).

Se puede entender la conductancia del electrolito si se la define como la conductancia de un cubo de electrolito (que cumple la ley de Ohm), al que se le aplica un gradiente de tensión, por el que circula una corriente. Se expresa en (mS/cm).

La conductancia de los electrolitos (16) es muy pequeña, comparada con la de los metales. Por ejemplo, el cobre tiene una conductancia  $10^6$  veces más grande que una solución de ácido sulfúrico a 18°C.

Para aumentar la conductancia del electrolito, se suele adicionar cloruro y ácidos para baños ácidos, sólo cloruros para soluciones neutras, e hidróxido de sodio o cianuro para soluciones alcalinas.

Se ha dicho que la conductividad del electrolito depende del grado de disociación (composición del electrolito), de la movilidad iónica y de la temperatura. Ampliando el modelo, se puede decir que si depende de la composición del electrolito, depende además de la carga de cada ión y de su concentración.

Si se analiza la dependencia de la conductividad respecto a la concentración, en (15) se puede ver que aumenta conforme aumenta la concentración hasta un máximo, luego del cual disminuye nuevamente. Esto se explica porque la interacción electrostática entre iones se hace más significativa a partir del máximo, reduciendo la movilidad efectiva de los iones.

Si la concentración es muy baja, es posible que aparezcan ciertos efectos adversos, como una distribución del depósito no uniforme o una generación excesiva de calor debida al paso de la misma corriente ( $I^2R$ ).

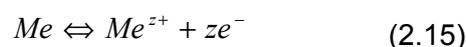
Otras propiedades del electrolito son el *Covering Power*, que es la medida en la cual el electrodepósito puede cubrir toda la superficie de un sustrato con una uniformidad y grosor razonable; *Macro Throwing Power*, la capacidad del electrolito de establecer un depósito completamente uniforme en toda la superficie del sustrato; *Micro Throwing Power*, que es la medida en la que el depósito ocurre en el plano exterior o en la base de los valles.

## 2.5. Depósito electrolítico de metal

Cuando un metal se introduce en un electrolito, se produce una disolución espontánea, donde los átomos del metal dejan la red atómica para formar cationes que migran al electrolito. Como resultado, un exceso de cationes se encuentra en la vecindad del metal, en el electrolito. A este proceso se le denomina disolución anódica. Dado que el metal cede iones cargados positivamente, queda con carga negativa.

Dado que el electrolito tiene cationes en la vecindad del metal y el metal ha quedado cargado negativamente, se produce una atracción electrostática que tiende a llevar nuevamente los cationes al metal.

Este proceso en equilibrio dinámico puede ser representado como:



La flecha en doble sentido indica que el equilibrio es logrado por el proceso en ambas direcciones a la misma velocidad.

La diferencia de potencial que se genera se conoce como diferencia de potencial metal – solución, y tiene valores definidos para cada metal, inmerso en una solución estándar con temperatura y pH definidos:

$$\Delta\phi = \mathcal{E} \frac{Me}{Me^{z+}} \quad (2.16)$$

La fuente de energía principal necesaria para liberar átomos de la red del metal, es la energía liberada por la hidratación de los iones metálicos.

Como ya se dijo antes, el proceso de disolución anódica y de depósito catódico implica un movimiento de carga que constituye una corriente eléctrica anódica o catódica respectivamente:

En equilibrio dinámico:

$$|I_c| = |I_a| = |I^0| \quad (2.17)$$

Si se trata de densidades de corriente:

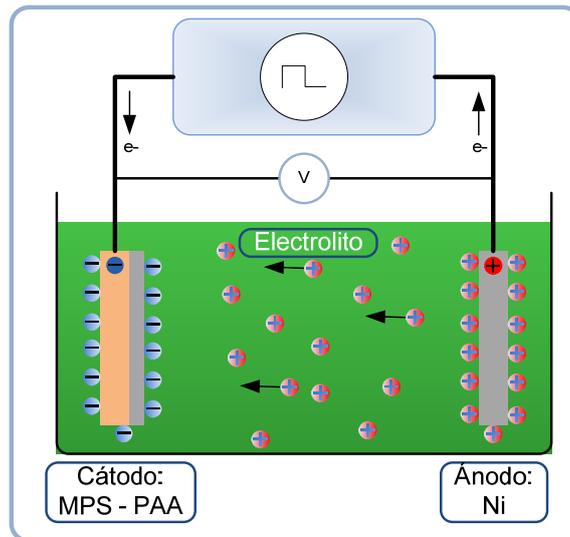
$$|i_c| = |i_a| = |i^0| \quad (2.18)$$

Donde  $i^0$  es la densidad de corriente de intercambio, y se entiende como la tasa a la que el equilibrio dinámico tiene lugar.

Cuando el equilibrio se pierde existen dos posibilidades:

- Si el metal se ha conectado a una fuente de electrones, entonces más electrones fluirán hacia él, se hará más negativo y atraerá más cationes. En este caso, el metal es denominado catiónico y el electrodepósito se produce.
- Si el metal se conecta a un sumidero de electrones (polo positivo de la fuente de alimentación), entonces el metal se cargará positivamente, pues los electrones fluirán del metal a la fuente y la repulsión de cationes se hará mayor. En este caso el metal se denomina aniónico y se produce la disolución aniónica del metal.

Es necesario entonces conectar una fuente de tensión al ánodo y al cátodo. El electrolito cerrará el circuito.



**Fig. 2.9.** Celda electrolítica para el electrodeposito de níquel, con los componentes principales del proceso.

Dado que se tiene una carga fija en cada electrodo, el proceso se llevaba a cabo normalmente utilizando una fuente de DC. Sin embargo, se ha ido demostrando con el paso del tiempo que utilizar fuentes pulsantes puede resultar beneficioso (17) (18).

### 2.5.1. Electrodeposición DC

Los componentes necesarios para una electrodeposición DC (Fig. 2.9):

- El cátodo puede ser:
  - o Metal o aleación.
  - o Semiconductor.
  - o Conductor no metálico (grafito).
  - o Plástico.
- La fuente de tensión de DC.
- El electrolito.
- El ánodo.
- Instrumentos de medida.

De todos los componentes, queda explicar las características del ánodo y el proceso mismo por el que produce el depósito.

El ánodo tiene dos funciones principales. La primera es cerrar el circuito y la segunda es aportar cationes al electrodo, para mantener su neutralidad de carga. No todos los

ánodos cumplen la segunda función, por lo que se diferencian en ánodos “sacrificiales” y ánodos “permanentes”.

En cuanto al electrodepósito, idealmente el proceso que se lleva a cabo en el ánodo debería ser igual y en sentido contrario al proceso que sucede en el cátodo. En la práctica, uno o ambos procesos no son cien por ciento eficientes, por lo que, dependiendo de la aplicación, puede necesitarse de medidas de ajuste.

Recordando la Eq. 2.15:



Si se aplica entre los electrodos un potencial distinto de cero, el equilibrio dinámico se rompe, y dependiendo de la polaridad, el proceso se inclinará a uno u otro lado. El equilibrio entre densidades de corriente cesará y se dará una reacción electroquímica inducida.

El potencial que controla la reacción electroquímica se define como  $\eta$  (sobrepotencial) y es el valor de la energía aplicada para pasar la barrera de activación de energía de la solución:

$$\eta = \left| \mathcal{E} - \mathcal{E}_{Me/Me^{z+}} \right|$$

Si controla la reacción hacia el ánodo, se denomina anódico ( $\eta_a$ ) y si controla la reacción hacia el cátodo, se denomina catódico ( $\eta_c$ ).

### 2.5.1.1. Depósito de capas metálicas

Para depositar capas metálicas, se debe aplicar una tensión entre el ánodo y el cátodo. Una corriente de electrones fluirá entre el ánodo y el cátodo a través del circuito externo.

El ánodo se hará cada vez más positivo y se disolverá anódicamente; los cationes liberados viajarán hacia el cátodo a través de la solución. El circuito se cierra con el flujo de éstos iones cargados (corriente iónica).

La parte crítica del electrodepósito es el mecanismo por el cual los cationes son depositados en el cátodo y el modo en que son repuestos en la solución.

La tasa a la que los iones y los compuestos necesarios para el electrodepósito son depositados a la superficie del cátodo desde la solución, depende de las condiciones hidrodinámicas en y cerca de la superficie del cátodo. Existen tres mecanismos

principales involucrados en la entrega de los iones a la superficie del electrodo, estos son:

- Migración (bajo un gradiente de potencial).
- Difusión (bajo un gradiente de concentración).
- Convección (Movimiento del electrolito en sí mismo).

### **2.5.1.2. Migración**

La tensión aplicada a los electrodos genera un campo eléctrico entre ánodo y cátodo. Si se asume que la conductividad del electrolito es la misma en todos los puntos de la solución, el gradiente de potencial está dado por la tensión en la solución (incluyendo el sobrepotencial en los electrodos), dividido entre la distancia entre electrodos. La magnitud de este gradiente de potencial determina la tasa a la que los iones se moverán en la solución.

La migración se define entonces como el movimiento de iones cargados en la solución bajo un gradiente de potencial. Los valores que tiene son muy pequeños, del orden de pocos micrómetros por segundo, dependiendo de la naturaleza del ión, gradiente, viscosidad, etc. Dada su magnitud, normalmente puede ser despreciada.

### **2.5.1.3. Convección**

Es el movimiento de reactivos, en la solución. También se denomina transporte convectivo de masa, y resulta del movimiento de la solución por agitación, convección o por circulación natural debido a diferencias de temperatura.

Este mecanismo deja de ser importante en la región inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo, en la que se forma una capa líquida conocida como “capa difusa”, en la que el movimiento de los iones se realiza por difusión.

Sin embargo, la convección es importante no sólo porque mueve la solución (con los iones disueltos) hacia la capa difusa, sino porque el grosor de esa capa es determinado por la acción de convección. Como se puede intuir, mientras más fuerte es la agitación, más delgada es la capa difusa.

### 2.5.1.4. Difusión

El mecanismo de la migración se produce debido a un gradiente de potencial, y la convección gracias a un gradiente de posición. En el caso de la difusión, el movimiento se produce gracias a un gradiente de concentración (potencial químico).

La concentración de las especies cargadas en la superficie del electrodo será la misma que en el electrolito en ausencia de un gradiente de potencial, pero cuando fluye una corriente, la concentración en la superficie del electrolito será menor que en la superficie de la capa de difusión (en el electrolito), debido a la tendencia de los iones de moverse de un lugar de mayor concentración a uno de menor concentración (Ley de difusión de Fick). La capa de difusión se conoce como capa de Nernst y su grosor se denota con  $\delta$ .

Cuando no existe convección forzada, es decir en una solución estática,  $\delta$  vale aproximadamente 0.2 mm. Bajo convección forzada, puede llegar a valer 1  $\mu\text{m}$ , dependiendo del grado de agitación de la convección.

### 2.5.2. Electrodeposición por pulsos de corriente

Además de trabajar con corriente continua, se pueden utilizar pulsos de corriente con ciclos de trabajo definido, con offset en DC o sin él, con una corriente AC superpuesta sobre una DC, etc. El periodo de estos pulsos puede ser muy pequeño, dependiendo de la resolución de la fuente que se utilice.

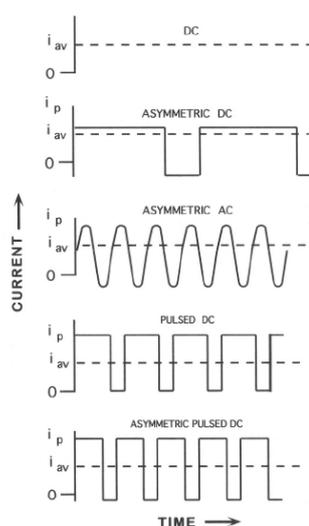


Fig. 2.10. Formas de onda utilizadas en electrodeposición por pulsos de corriente (19).

En el caso que ocupa el proyecto, se utiliza pulsos unipolares (On - Off) con un ciclo de trabajo definido.

El área definida por el tiempo en "On" del pulso define la carga eléctrica que se aplica al sistema, que definirá cuánto de metal se deposita en el cátodo. En esta etapa habrá un gradiente de concentración de cationes en la capa de Nernst, lo que implica una menor presencia de iones en la superficie del cátodo.

El tiempo en "Off" no existe una corriente aplicada, por tanto se vuelve al estado de equilibrio dinámico en el electrolito. Esto implica que la concentración de iones en la capa de difusión (capa de Nernst) vuelve al estado de equilibrio, es decir, la concentración de cationes retorna a su punto más alto (si el tiempo en "off" es lo suficientemente largo).

Se puede observar que cuando se cambia de "Off" a "On" la concentración de cationes será mayor que en el caso de DC (aunque utilice densidades de corrientes mucho menores).

Aún cuando el ciclo de trabajo sea menor al 50%, se pueden obtener tasas de depósito iguales o mayores que las que se lograrían con corriente DC.

La utilización de pulsos de corriente introduce una variable más al proceso de electrodeposición, además de las usuales (temperatura, pH, densidad de corriente, composición del baño y agitación), que puede ser controlada en términos de duración y amplitud de pulso.

## **2.6. Estructuras de níquel positivas y negativas**

Cuando se quiere fabricar una estructura a partir de un molde, se tienen dos opciones:

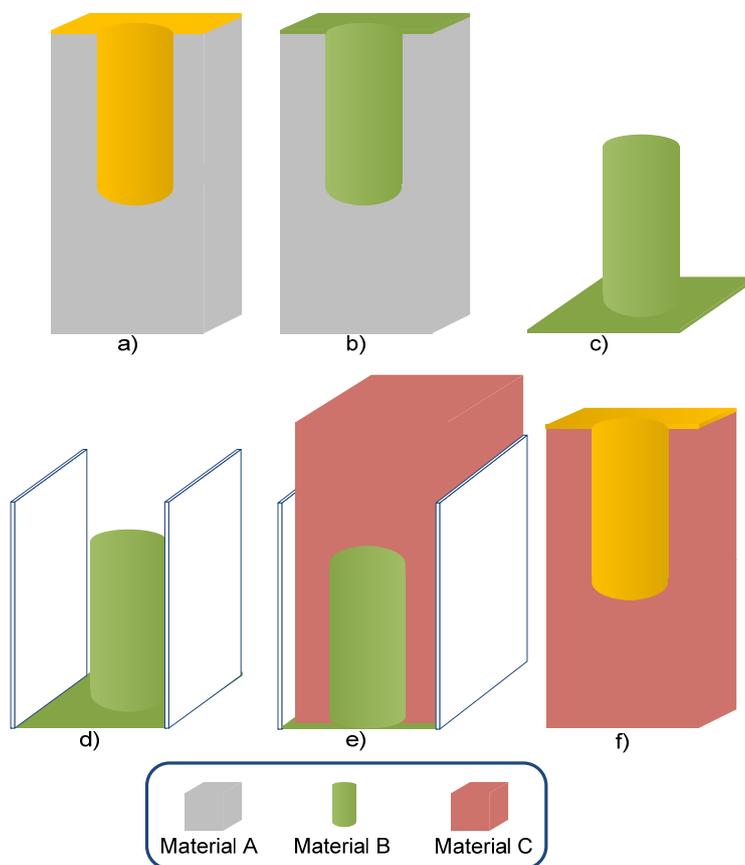
- Que la estructura sea una copia del molde.
- Que la estructura tenga la forma inversa al molde.

En todo el ámbito del documento se llamará estructura positiva a aquella que es una copia exacta del molde, y negativa a la que tiene la forma inversa.

De igual manera que si un argumento se niega dos veces se obtiene el mismo argumento, si se fabrica una estructura a partir de un molde y luego se utiliza ésta como molde, se obtendrá una copia del primer molde. La ventaja está en que la copia del primer molde puede ser de un material distinto al original.

En la Fig. 2.11 se muestra un ejemplo de esta técnica de fabricación. Se desea fabricar una estructura de material C con una forma determinada, pero no es posible fabricarla de manera directa. Entonces se utiliza material A, que puede adquirir la forma que se quiere para la estructura de material C, luego se rellena de material B (como material sacrificial, pero que debe soportar todos los procesos a los que se someten los materiales A y C), con lo que se obtiene una estructura negativa de material B (dicho de otra manera, se obtiene el molde del molde).

Esta estructura de material B se utiliza como molde, al que se rellena de material C. Se quita el material B, y se tiene una estructura de material C con la forma deseada.



**Fig. 2.11.** Fabricación de una estructura positiva. a) Molde de material A. b) Se rellena el molde de material B. c) Se obtiene una copia negativa del molde (estructura negativa) d) Molde de material B. e) Se rellena el molde con material C. f) Estructura de material C, con la misma forma del molde de material A.

## Capítulo 3

### Fabricación

El níquel es uno de los materiales más utilizados como recubrimiento, por sus características. Sin embargo, no es posible fabricar una estructura de níquel macroporoso de la manera en que se obtiene una de silicio. En general, no es posible obtener estructuras macroporosas de metales, debido a que éstos tienden a depositarse en capas compactas y dadas sus características conductoras no pueden fabricarse con ataques electroquímicos. Se han logrado crear pilares de níquel y otros metales y aleaciones en escala nanométrica (20) (21), pero incluso esos procesos no permiten lograr estructuras complejas.

Pero sí pueden fabricarse estructuras de níquel complejas utilizando silicio macroporoso o alúmina porosa como molde (22), en escala micrométrica. En el caso del silicio macroporoso, permite rellenar estructuras cuya forma depende únicamente de su proceso de fabricación.

La formación de estructuras de níquel basadas en Silicio Macroporoso requiere de procesos de preparación previa, desde que la oblea de silicio empieza a ser tratada hasta que la estructura está lista para ser rellenada de metal.

En este capítulo se detallan estos procesos, así como la caracterización del crecimiento de níquel en alúmina porosa y la liberación de las estructuras de níquel luego de ser rellenas.

Las estructuras positivas de níquel requieren procesos distintos (o en distinto orden) que las estructuras negativas. Se explicará cada proceso en función a qué tipo de estructura pertenece.

Durante la fase de experimentación se encontraron varios problemas que a priori no pudieron ser resueltos, debido a la falta de ciertos equipos (una pulidora, por ejemplo), por lo que se buscaron procesos alternativos, que son los que finalmente se incluyen en la fabricación final de las estructuras. Sin embargo, al final del capítulo se detallan éstos problemas y los pasos siguientes para completar la fabricación de las estructuras.

Un cristal fotónico es un material cuyo índice de refracción es una función periódica del espacio. Las estructuras de silicio macroporoso se comportan como cristales fotónicos ya que el índice de refracción varía entre el del Silicio y el del aire. Por sus propiedades ópticas el silicio macroporoso pertenece al grupo de cristales fotónicos dieléctricos. En el caso de las estructuras de níquel, fabricadas usando el silicio macroporoso como molde, el índice de refracción será una función periódica con valores entre el índice de refracción del níquel y el aire (cristales fotónicos metálicos) o si no se elimina el molde de silicio el índice de refracción variará entre el del silicio y el del níquel, en cuyo caso el cristal fotónico que se forma es de tipo metalo-dieléctrico.

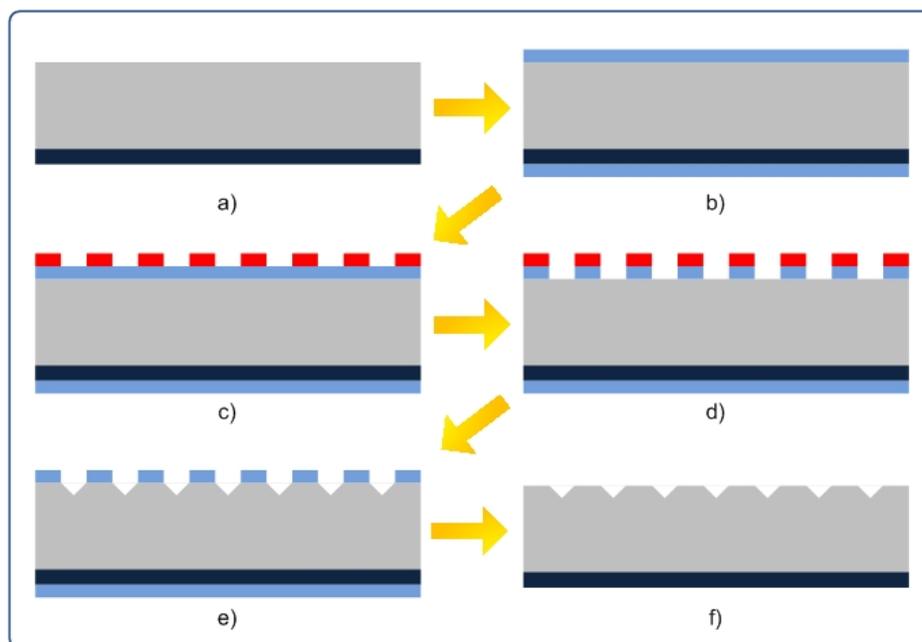
Se han utilizado diversas tecnologías de fabricación de microestructuras, pero no se hace un estudio detallado de cada una debido a la amplitud que llegaría a tener el documento y porque constituyen herramientas necesarias para cumplir los objetivos del proyecto, que han sido estudiadas previamente. Sin embargo, se trata de dejar claro el porqué de la utilización de cada tecnología y los parámetros con los que se ha trabajado.

La mayoría de los procesos requeridos en la preparación previa se realizan en la Sala Blanca del Grupo de Investigación de Micro y Nano Tecnologías (MNT) del Departamento de Ingeniería Electrónica de la UPC. Algunos procesos específicos se realizan en otros laboratorios con los que colabora. A continuación se detallarán los procesos de preparación previa de las obleas para la fabricación de silicio macroporoso.

### 3.1. Fabricación de Silicio Macroporoso de dos dimensiones

#### 3.1.1. Preparación de la oblea de Silicio

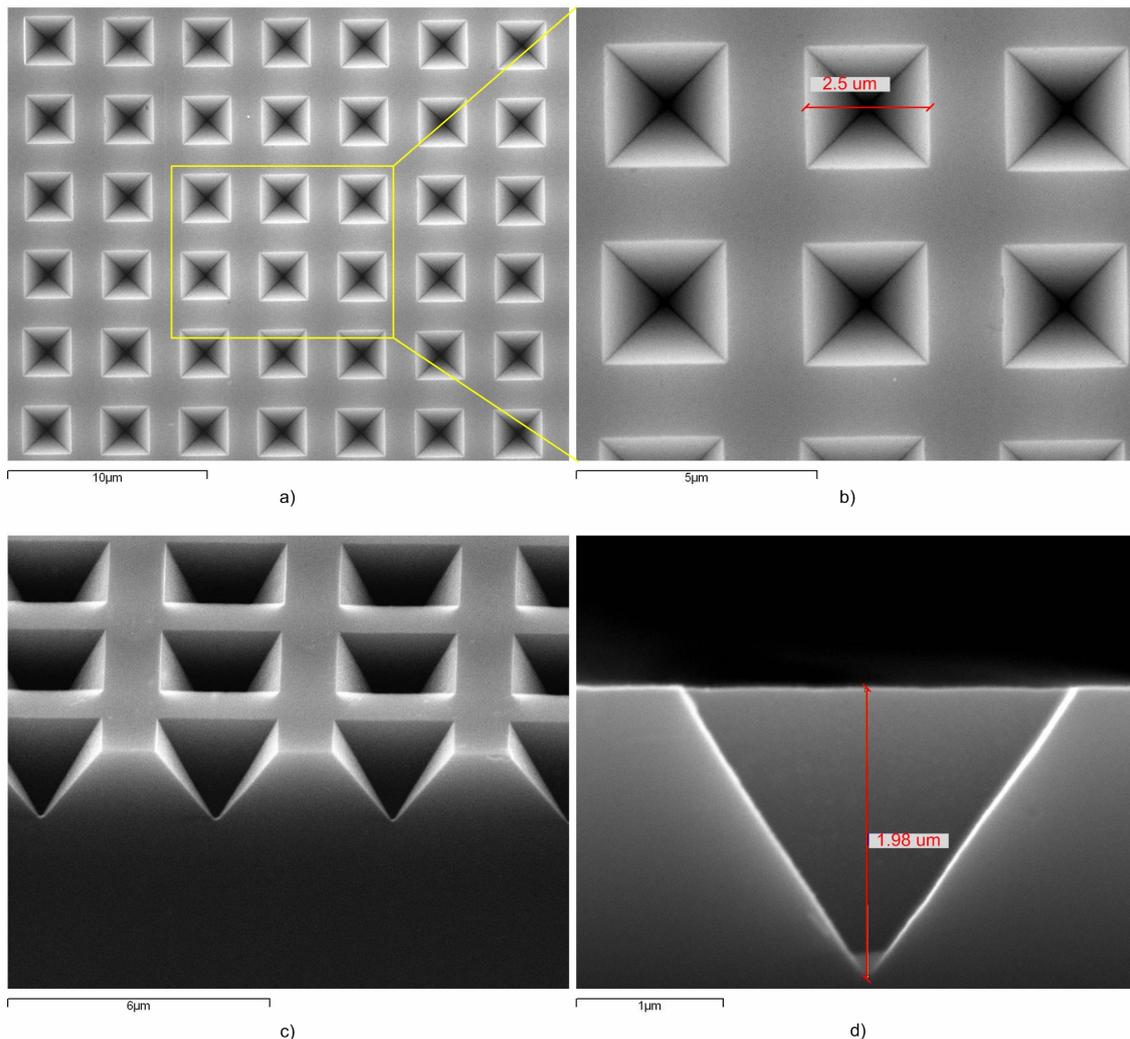
Las obleas de silicio para el ataque electroquímico deben tener las siguientes propiedades: tipo N con orientación cristalina  $\langle 100 \rangle$ , crecimiento “float zone” FZ por el mayor tiempo de vida de los portadores comparado con el crecimiento tipo Czochralski, un tamaño de 4 pulgadas y una resistividad entre 3 y 5  $\Omega \cdot \text{cm}$  que se corresponde a una densidad del dopado del orden de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Esta resistividad es adecuada para realizar distribuciones de poros con una periodicidad (pitch) de 4  $\mu\text{m}$ . Si el pitch debe ser de 2  $\mu\text{m}$ , la resistividad adecuada es alrededor de 1  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Se está buscando reducir el pitch a 0.7  $\mu\text{m}$ , para ello se requerirán obleas de entre 0.1 y 0.5  $\Omega \cdot \text{cm}$ .



**Fig. 3.1.** Esquema de preparación de la oblea de silicio para la formación de silicio macroporoso. a) Implantación iónica. b) Oxidación térmica. c) Litografía. d) Ataque selectivo del óxido de silicio. e) Ataque selectivo del silicio. f) Óxido eliminado.

1. Implantación iónica tipo N. Como se explicó en la teoría, la oblea debe ser de tipo N. Para realizar un contacto óhmico se implanta una capa de alto dopado ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) en la cara posterior de la oblea. Esta capa también sirve como capa pasivante para los huecos porque reduce la recombinación de los portadores en la superficie.

2. Oxidación térmica. Con la oxidación térmica (a temperatura de 1100 C) se crea una capa de  $\text{SiO}_2$  de un grosor aproximado de 110 nm. Esta capa servirá como una capa protectora en el posterior ataque de TMAH (paso 5). El mismo proceso de oxidación también sirve como proceso de recocido de la capa  $\text{N}^+$  dopada permitiendo al dopante difundir en el silicio.
3. Litografía. Se necesita para definir la distribución de los poros. Primero se deposita una capa de resina sensible a luz UV en la cual se grabará el patrón de una máscara con la distribución predefinida. Exponiendo la resina a través de la máscara (en un equipo de litografía óptica) la luz UV cambia la estructura química de la resina solamente en los sitios determinados. Después la resina se somete a un proceso de revelado con el que las zonas de la resina expuestas a la luz se disuelven (resina positiva). Con esto el patrón de la máscara queda grabado en la resina.
4. Ataque selectivo del óxido de silicio. Este paso es necesario para transferir el patrón grabado en la resina en el óxido de silicio. El método utilizado es RIE (Reactive Ion Etching), que ataca el  $\text{SiO}_2$  que no está cubierto por la resina. Con esto el dibujo se transfiere en la capa de óxido de silicio y la capa de resina ya no es necesaria, por tanto se disuelve con acetona.
5. Ataque selectivo del silicio – definición de la posición de los poros. Se realiza un ataque anisotrópico con KOH (hidróxido de potasio) o TMAH (hidróxido de tetramethylamonio), que ataca las zonas del silicio expuestas. Las zonas cubiertas por  $\text{SiO}_2$  no se atacan. De este modo, el dibujo inicial se transfiere a la oblea de silicio. Como el ataque es anisotrópico, es decir, depende de la orientación cristalina se forman pirámides invertidas (los vértices apuntan hacia el silicio). Los poros crecerán en los vértices de las pirámides (Fig. 3.2). La distribución que adquieren los poros en la superficie del silicio depende entonces enteramente de la máscara que se haya aplicado. Así, la red puede ser cuadrada, triangular, hexagonal, etc.
6. Eliminación del óxido. El óxido de silicio ya no es necesario y se elimina con ataque en HF. En este punto, la oblea está lista para entrar en el proceso de formación de los poros.



**Fig. 3.2.** Imagen SEM de las pirámides invertidas formadas con la preparación previa. a) Vista de la superficie luego del ataque selectivo del silicio. b) Detalle de la imagen a). c) Vista a ojo de pájaro de la cara y lado de la muestra. d) Una pirámide invertida.

### 3.1.2. Perfil de corriente para el ataque electroquímico

En el capítulo anterior se definieron las ecuaciones que controlan el crecimiento de los macroporos. Se desea fabricar una estructura 3D uniforme, con poros interconectados entre sí. El perfil modulado más apropiado es el senoidal, por tanto se introducirá un perfil de corriente adecuado para generar este perfil de poros (Fig. 3.3).

A continuación se definen los parámetros de diseño de poros modulados, cuyo fin último es convertirse en poros 3D.

### Parámetros del poro:

- Número de periodos: 30.
- Diámetro mínimo del poro:  $1.7 \mu\text{m}$ .
- Diámetro máximo del poro:  $3.7 \mu\text{m}$ .
- Profundidad de cada periodo:  $4.0 \mu\text{m}$ .
- Profundidad total del poro modulado:  $120 \mu\text{m}$ .

### Parámetros del perfil de corriente:

- Tipo de perfil de corriente: Diente de sierra.
- Relación tiempo de subida/bajada: 2 (2/3 subida, 1/3 bajada)
- Tensión aplicada: 2 V.

### Parámetros del electrolito:

- Concentración de HF: 5 wt. %
- Temperatura de HF:  $15^\circ\text{C}$ .

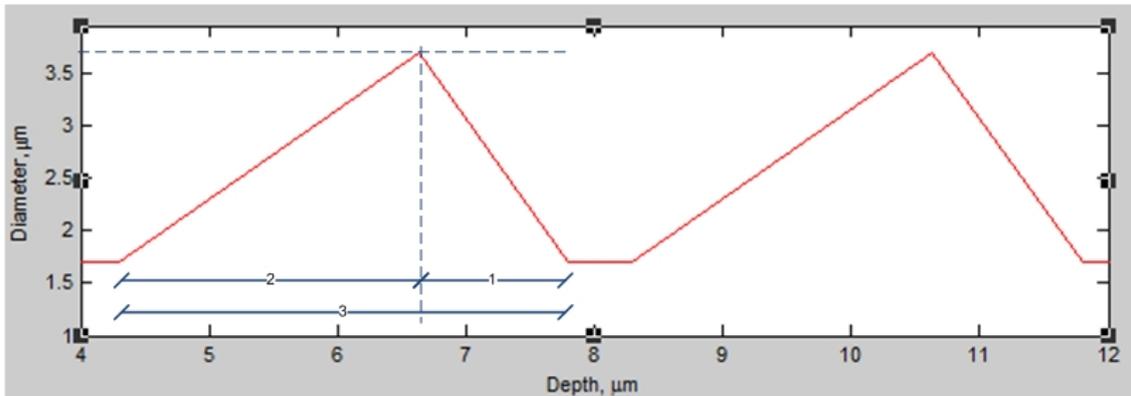


Fig. 3.3. Perfil del diámetro de poro en forma de diente de sierra utilizado para generar perfiles de poros con una forma senoidal.

Para el electrodeposición de níquel se hace necesario crear una membrana, se añade un perfil de corriente que genere un poro de diámetro constante. Esta estructura servirá como soporte mecánico para la estructura 3D completa, ya que esta es extremadamente frágil debido a su elevada porosidad:

### Parámetros del poro:

- Número de periodos: 1.
- Diámetro mínimo del poro: 2.2  $\mu\text{m}$ .
- Diámetro máximo del poro: 2.2  $\mu\text{m}$ .
- Profundidad de cada periodo: 100.0  $\mu\text{m}$ .
- Profundidad total del poro recto: 100  $\mu\text{m}$ .

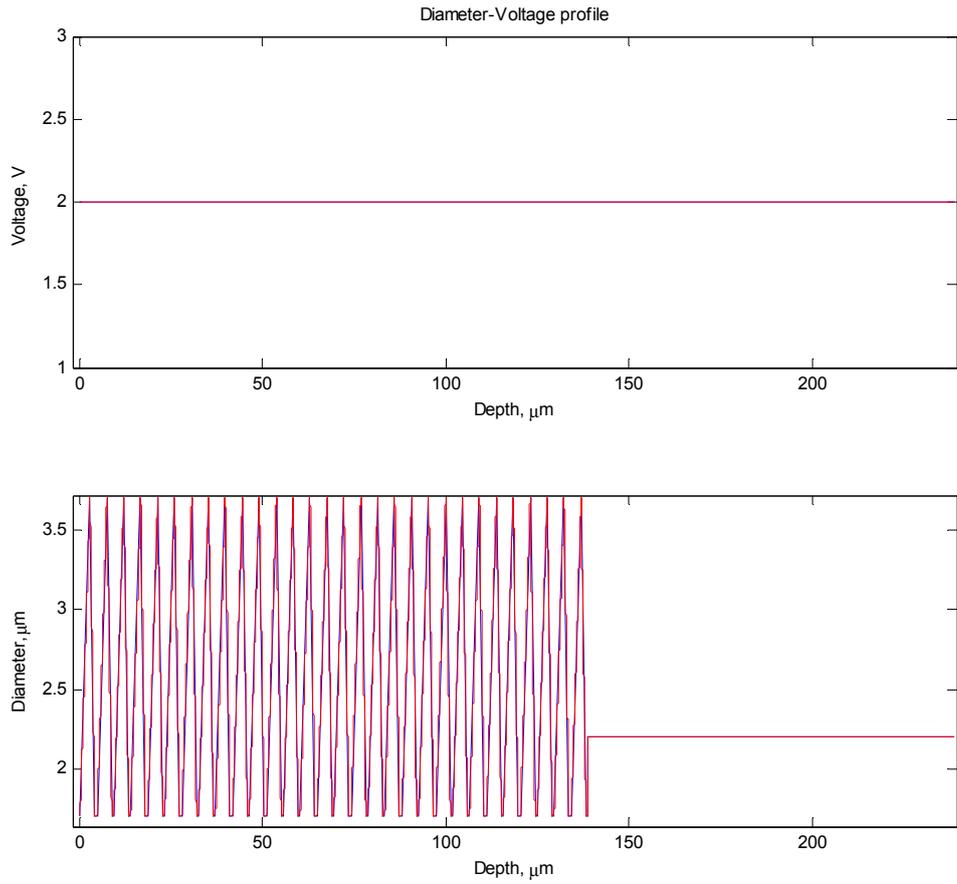
**Parámetros del perfil de corriente:**

- Tipo de perfil de corriente: Constante.
- Tensión aplicada: 2 V.

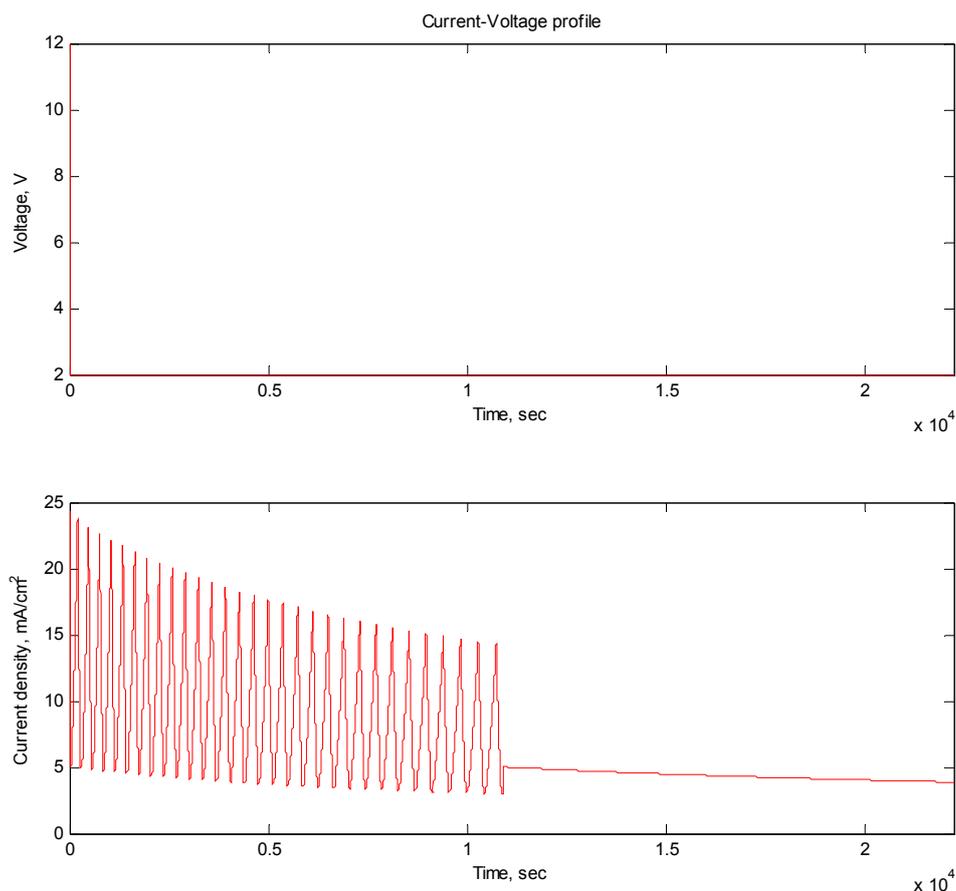
Estos parámetros se introducen en un fichero de Matlab específicamente diseñado que incorpora el modelo cuadrático explicado en el apartado 2.2, para generar un perfil de corriente real, que será exportado a una interfaz de Labview, la que se encargará de controlar el ataque electroquímico en tiempo real. En la Fig. 3.4 se observa el perfil de tensión y diámetro del poro en función de la profundidad, que es en realidad cómo se desea el poro, y en la Fig. 3.5 el resultado obtenido del fichero de Matlab que genera un perfil de densidad de corriente y tensión en función del tiempo de ataque.

Luego de la simulación, el perfil final tiene las características siguientes:

- Profundidad total: 238.9  $\mu\text{m}$ .
- Tiempo total de ataque estimado: 06h10m41s



**Fig. 3.4.** Perfil de tensión y diámetro de poro en función a la profundidad.



**Fig. 3.5.** Perfil de tensión y densidad de corriente en función del tiempo de ataque.

### 3.1.3. Ataque electroquímico

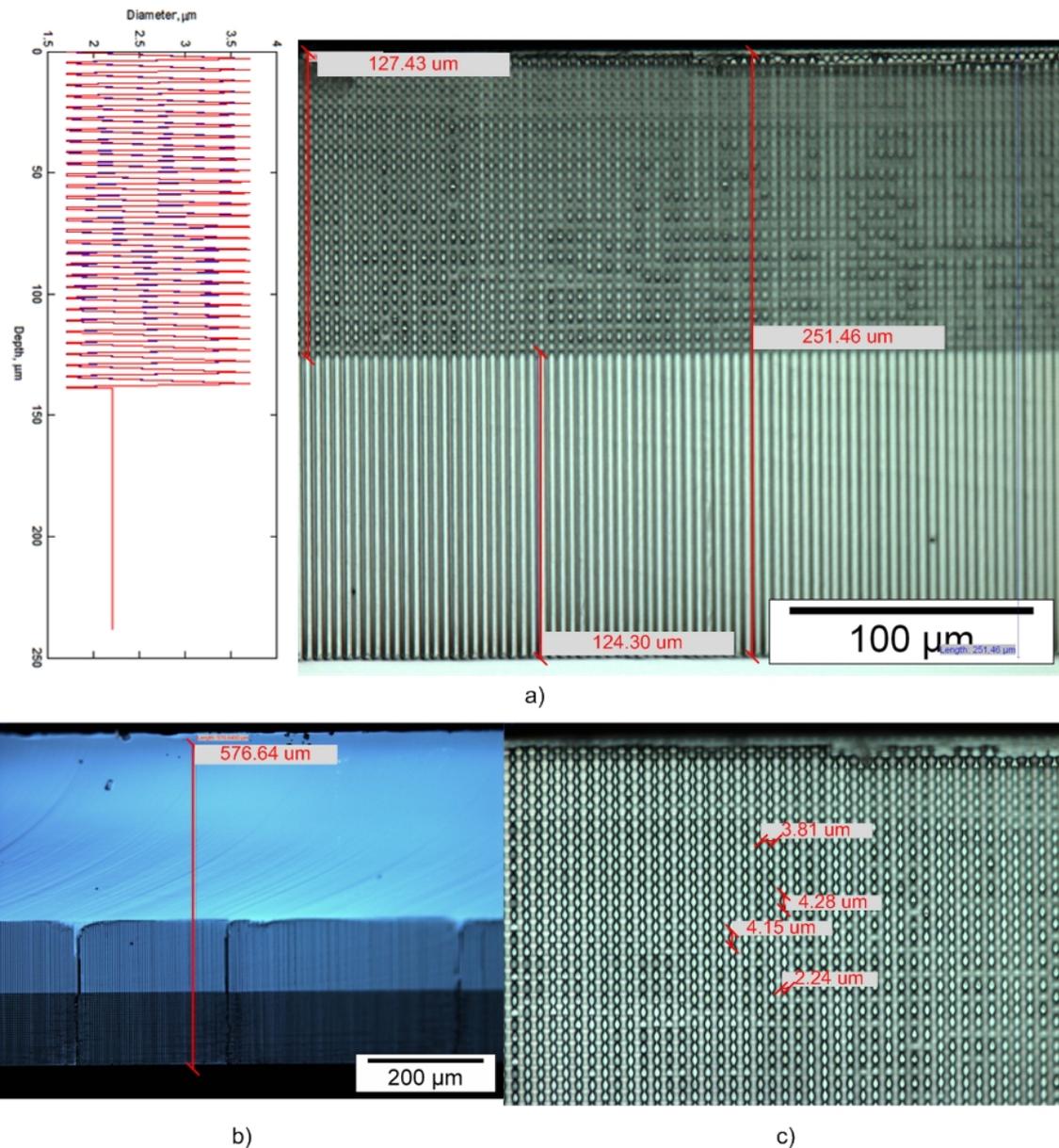
El control del ataque se realiza mediante un programa especialmente diseñado que usa el entorno de programación Labview. El programa controla en tiempo real todos los parámetros del proceso (temperatura, tensión aplicada, corriente fotogenerada) para conseguir el perfil de los poros deseado (en dos dimensiones).

1. Antes de montar la muestra en el sistema de silicio macroporoso se hace un corto ataque de HF al 5 wt.%, para eliminar el óxido nativo. Este ataque es necesario para poder realizar el contacto eléctrico de la oblea con el circuito externo.
2. Montaje de la muestra. La muestra se coloca en una celda electroquímica (de PVC, material inerte al HF en bajas concentraciones (1)) y luego la celda en el setup. La celda electroquímica (donde realmente ocurre la disolución del silicio) está especialmente diseñada

para limitar el flujo de HF solamente por la cara frontal (la cara estructurada) de la oblea y permitir la iluminación por la cara posterior. Así mismo, la celda tiene incorporados los electrodos de contacto con el electrolito y la muestra.

3. La celda electroquímica se conecta al circuito externo de tensión y también al circuito de HF. El electrolito con la temperatura de trabajo ajustada se hace circular constantemente a través de la celda mediante una bomba neumática. El caudal se controla con la presión del aire en la bomba. El ataque es iniciado por el programa del control, que ajusta la intensidad de luz y la tensión aplicada para conseguir el perfil de los poros deseado. El control del ataque es completamente automático.
4. Cuando el ataque ha concluido, se retira la muestra.

En la Fig. 3.6 se puede observar el poro obtenido. Existe una diferencia en la profundidad del perfil generado respecto al perfil deseado. Esto se debe a que la concentración del electrolito disminuye conforme es utilizado. Actualmente, se están haciendo pruebas para introducir un factor de corrección en función del peso de silicio disuelto y la concentración real del electrolito.



**Fig. 3.6.** Imágenes tomadas en un microscopio óptico del perfil de los poros resultantes. a) Comparativa entre el perfil deseado y el perfil obtenido. b) Vista lateral del perfil respecto al grosor de la oblea. c) Poro modulado.

### 3.2. Estructuras de silicio macroporoso de tres dimensiones

La Fig. 3.6 muestra las medidas aproximadas del diámetro de los poros modulados a partir de los cuales se logra una estructura 3D. Como se explicó en el

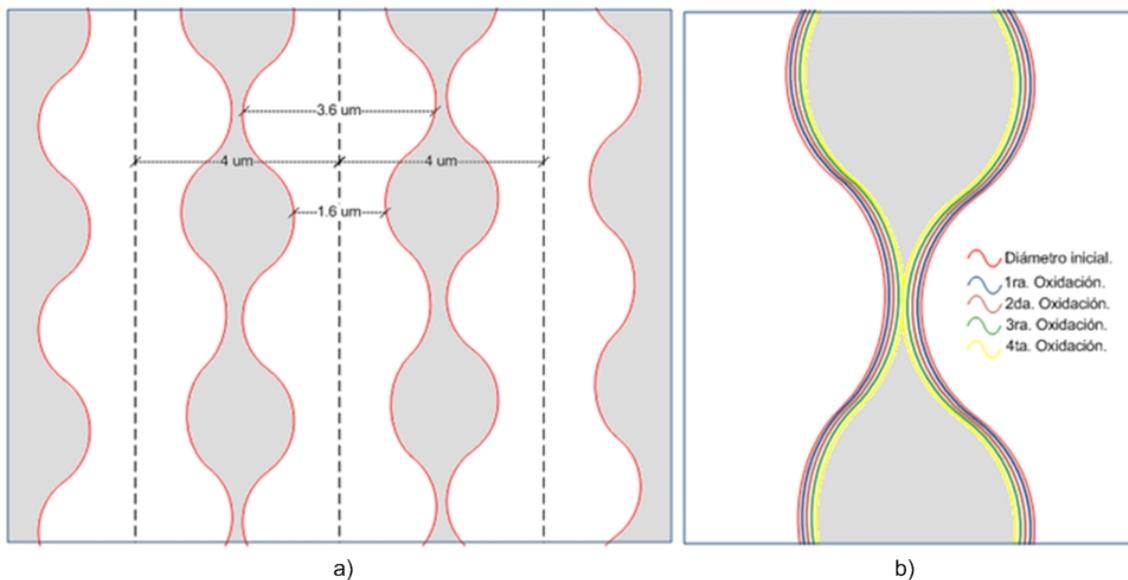
capítulo anterior, las estructuras 3D se obtienen oxidando y quitando el óxido repetidas veces.

Si el diámetro máximo del poro tiene aproximadamente  $3.6\ \mu\text{m}$ , y la distancia entre centros de poros es de  $4\ \mu\text{m}$ , entonces se debe eliminar aproximadamente  $400\ \text{nm}$ .

Todas las oxidaciones (salvo la primera, explicada en Fabricación de la membrana, apartado 3.4.1.1) fueron realizadas con los parámetros siguientes:

- Atmósfera: Oxígeno.
- Tiempo de oxidación: 60 minutos.
- Temperatura:  $1100^{\circ}\text{C}$ .
- Grosor del óxido aproximado:  $112\ \text{nm}$ .

En total, cada muestra tiene entre cuatro y seis oxidaciones. El grosor de cada capa de óxido se midió en un elipsómetro Plasmos SD 2100, utilizando una muestra de prueba oxidada junto con las muestras de silicio macroporoso.



**Fig. 3.7.** Detalle de poros modulados (la zona de color plomo es silicio). a) Poros modulados antes de ser oxidados, con dimensiones aproximadas en base al perfil deseado y a las medidas obtenidas de muestras de prueba. b) Cada vez que se oxida la estructura, más delgada será la pared de silicio que separa a los poros, hasta que en la cuarta oxidación los poros se interconectan entre sí.

La capa de óxido se quitará mediante un ataque de HF 5 wt.% durante 60 minutos, para asegurar la eliminación completa del óxido dentro de los poros.

### 3.3. Caracterización del ataque de KOH.

La fabricación de la membrana con un ataque húmedo de KOH es uno de los pasos más delicados de todo el proceso, por lo que debe ser caracterizado de manera adecuada.

El control de la profundidad del ataque se realiza por tiempo, por lo que se hace necesario conocer la velocidad de ataque del KOH a la temperatura de trabajo.

Debido a que el ataque de KOH debe eliminar pocos cientos de micras, se hace necesario elegir una concentración y temperatura que permita tener tiempos de ataque razonables.

Pero es necesario que además sea muy selectivo con el silicio (debe proteger los pilares de dióxido de silicio), es decir, la velocidad de ataque al óxido debe ser mucho menor que la de ataque al silicio.

En (23) se hace un estudio muy detallado de las características del KOH. En base a sus resultados, se ha preparado una solución de KOH al 25 wt.%. A esa concentración se obtienen velocidades de ataque elevadas.

La elección de la temperatura de operación es un tanto más complicada, pues a mayor temperatura, más rápido ataca el silicio, y también al óxido. Por tanto se ha decidido utilizar dos temperaturas de operación, una (90°C) con una velocidad de ataque al silicio de 144  $\mu\text{m/h}$  (600 nm/h) para rebajar rápidamente la membrana hasta llegar a los pilares de óxido (tres horas de ataque aproximado, dependiendo de la profundidad de los poros) y otra (60°C) con una velocidad de ataque al silicio mucho menor, 25.9  $\mu\text{m/h}$ , pero más selectiva con el óxido (60 nm/h), lo que permite controlar mejor el ataque.

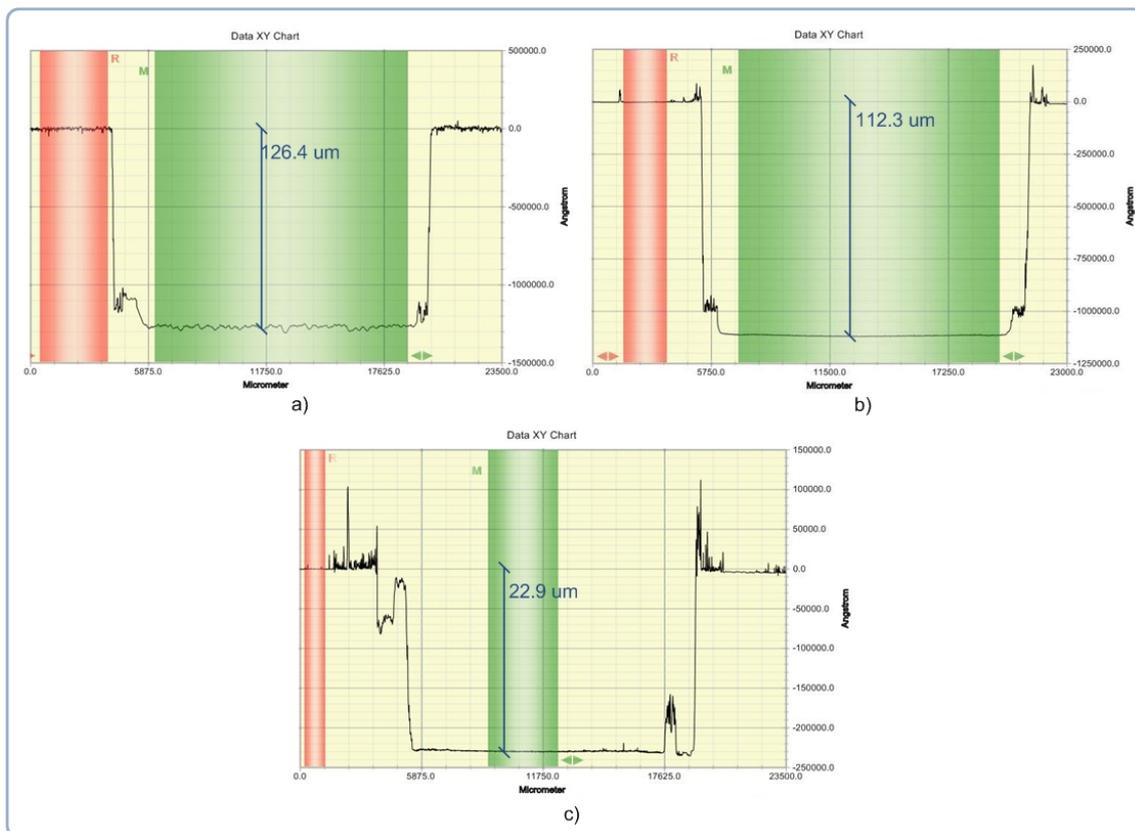
Se han hecho medidas de prueba a la solución a ambas temperaturas, de manera que la velocidad de ataque al silicio real sea conocida. Luego se podrá calcular el tiempo aproximado de ataque para lograr la profundidad deseada.

Se han hecho ataques de una hora a ambas temperaturas. Para 90°C, la profundidad del ataque fue de entre 112 y 126  $\mu\text{m}$  y para 60°C, entre 22 y 26  $\mu\text{m}$ . La diferencia entre medidas realizadas y las medidas de (23) se deben a las variaciones en la temperatura durante el proceso. Algunas de las medidas pueden observarse en la Fig. 3.8. La Fig. 3.8a y Fig. 3.8b muestran dos medidas a 90°C; la primera con una variación bastante pronunciada de la temperatura, entre 88°C y 94°C, la segunda entre 89°C y 91°C. Es importante notar que la superficie atacada presenta mucha más

rugosidad cuando la variación de la temperatura es grande, mientras que si la temperatura se controla de manera adecuada, la rugosidad es casi inexistente.

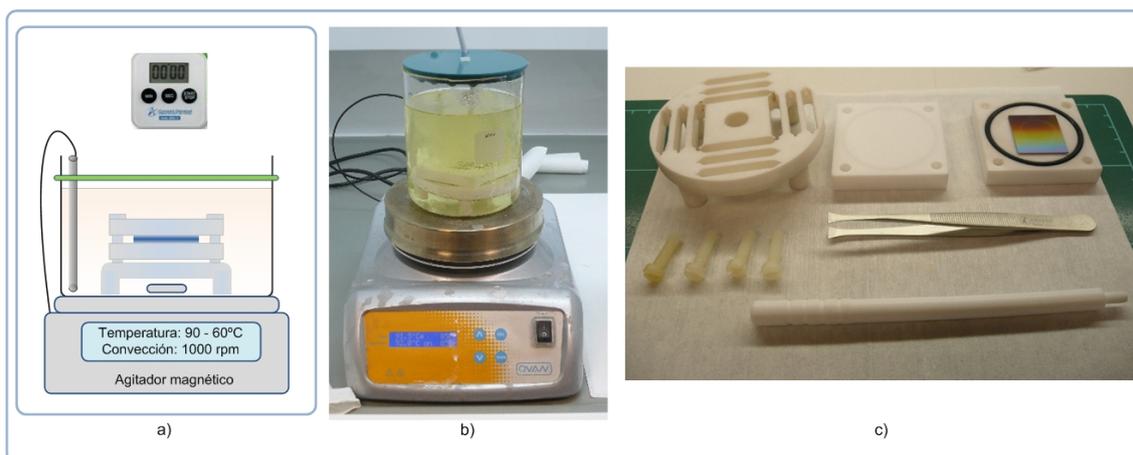
Dado que a 90°C se pretende llegar hasta los pilares de dióxido de silicio, si la rugosidad es tan grande como en Fig. 3.8a, los pilares de ciertas zonas serán alcanzados mucho antes que los del resto de la muestra, lo que implica que el dióxido será atacado más tiempo que el resto. Recuérdese que si los pilares ceden, entonces la muestra puede ser rápidamente destruida.

A 60°C la variación de temperatura no tiene los efectos que presenta a 90°C, la superficie no presenta mucha rugosidad (Fig. 3.8c).



**Fig. 3.8.** Gráficos obtenidos en el perfilómetro *Dektak 150 Surface Profiler*, de tres muestras de prueba para la caracterización de la solución de KOH. a) 90°C (variación entre 88°C y 94°C) b) 90°C (variación entre 89°C y 91°C).

Los picos que se observan en la Fig. 3.8 al borde de la superficie atacada por el KOH son provocados por la junta de EPDM (*ethylene propylene diene M-class rubber*), resistente a ataques alcalinos, que se coloca en la celda para proteger a la oblea (Fig. 3.9c). Estos efectos se deben al diseño de la celda, por lo que se está considerando mejorar el diseño para conseguir un ataque más homogéneo en toda la superficie de la muestra. Serán mayores o menores dependiendo de cuán bien se haya realizado el ajuste de la muestra.



**Fig. 3.9.** Montaje experimental para el ataque de KOH. a) Esquema del montaje. b) Agitador magnético Ovan Micromix con la celda, en funcionamiento. c) Celda en la que se coloca la muestra para el ataque.

El agitador magnético que se utiliza es el Ovan Micromagmix, que controla la convección y la temperatura. El tiempo se controla con un cronómetro digital.

### 3.4. Preparación de la muestra para el electrodeposición de níquel

Las estructuras positivas son copias del molde, mientras que las negativas son las complementarias al molde. Dado que son distintas, requieren de un proceso de preparación ligeramente diferente. Inicialmente, se sigue un proceso común para ambas estructuras, luego del cual se continúa de manera diferente. Primero se detallará el proceso común, para luego explicar los pasos propios de cada estructura.

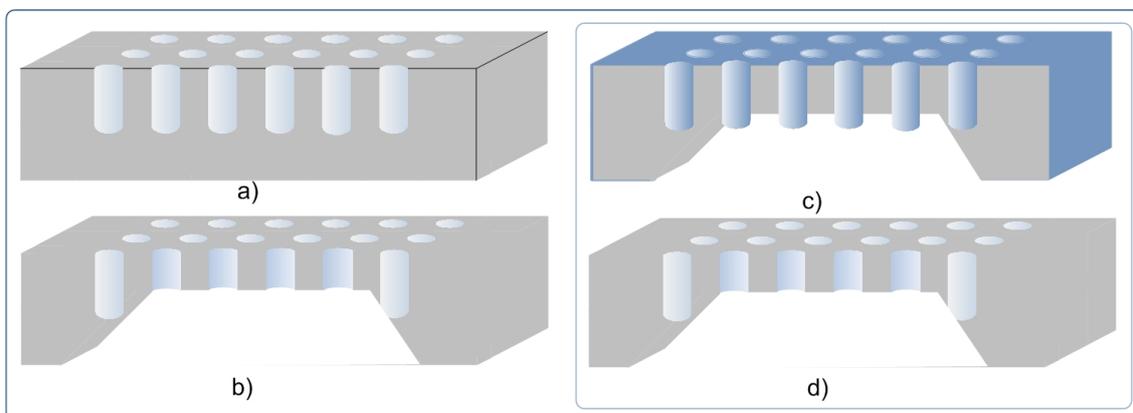
#### 3.4.1. Proceso común para estructuras positivas y negativas

En la Fig. 3.10 se puede observar el proceso que se sigue desde que la muestra de silicio macroporoso está lista hasta que el proceso se diferencia de acuerdo al tipo de estructura.

Partiendo de la estructura de silicio macroporoso, se hace una membrana en la cara posterior de la muestra hasta llegar a los pilares de dióxido de silicio.

Si la estructura es 3D interconectada, entonces se oxida – ataca al óxido las veces necesarias hasta lograr que los poros se interconecten entre sí. También se sigue este proceso si simplemente se desea ensanchar el poro.

Luego de que la estructura de silicio macroporoso tiene la forma deseada, se prepara de acuerdo a si la estructura final de níquel será positiva o negativa.



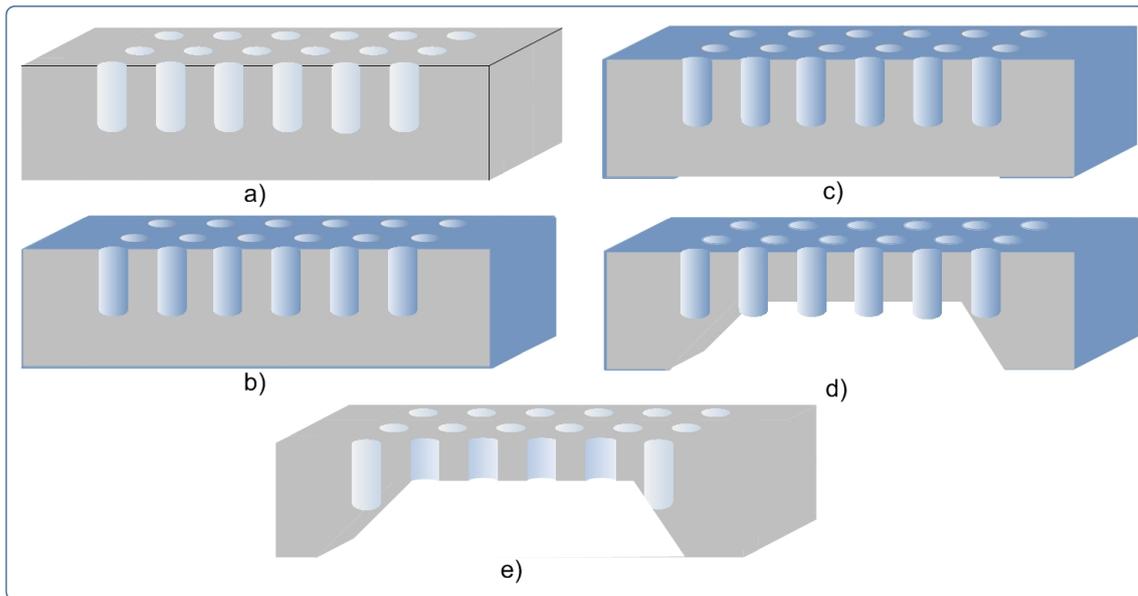
**Fig. 3.10.** Esquema de preparación de una muestra de silicio macroporoso para el electrodeposición de níquel en estructuras negativas. a) Muestra de silicio macroporoso. b) Fabricación de la membrana. c) y d) Si la muestra es 3D, oxidación – ataque al óxido sucesivos.

### 3.4.1.1. Fabricación de la membrana

Si la estructura de níquel final es negativa, entonces se debe fabricar una membrana para permitir que la solución de níquel penetre en los poros por la cara posterior (el contacto de cobre sobre el que crecerá el níquel está en la cara frontal). Si se deposita níquel en la muestra sin membrana, lo que se logrará es una capa de níquel en la superficie frontal que tapaná los poros.

En el caso de que la estructura sea 3D interconectada, es importante que la membrana se fabrique antes de procesarla para convertirla en 3D. Si primero se oxida – ataca al óxido hasta interconectar los poros y luego se hace la membrana, se tiene una mayor probabilidad de perder la muestra debido a que la celda de KOH la somete a tensión mecánica. Cuando es una muestra 2D o una modulada (una gran parte de la muestra es sólida), soporta mejor la tensión.

Si la estructura de níquel es positiva, la membrana será la base que soporte la estructura, además de reducir la resistencia de la muestra cuando se haga el contacto eléctrico. Esto se explicará más adelante.



**Fig. 3.11.** Proceso de fabricación de la membrana. a) Muestra de silicio macroporoso. b) Oxidación de la muestra. c) Apertura de una ventana en el óxido, mediante un ataque de HF. d) Ataque de KOH. e) Ataque de HF, para retirar el óxido restante.

La Fig. 3.11 muestra el proceso a seguir para fabricar la membrana:

Primero se oxida la muestra, pues es necesario proteger los poros del ataque de KOH. En las paredes internas de los poros se forma una capa de óxido que protege la estructura. Se deposita una capa de óxido de aproximadamente 140 nm, en atmósfera de oxígeno, a 1100°C durante 90 minutos. Si se deposita un grosor mayor, el óxido somete a tensión a la muestra y ésta puede quebrarse, si se deposita menos, es posible que el KOH destruya el óxido y ataque el silicio de las paredes de los poros. Ya que la estructura es muy porosa la muestra puede ser fácilmente destruida.

Luego se abre una ventana, a través de un ataque de HF 5 wt.% durante 5 minutos, eliminando el óxido en la cara posterior de la muestra solamente donde se desea crear la membrana.

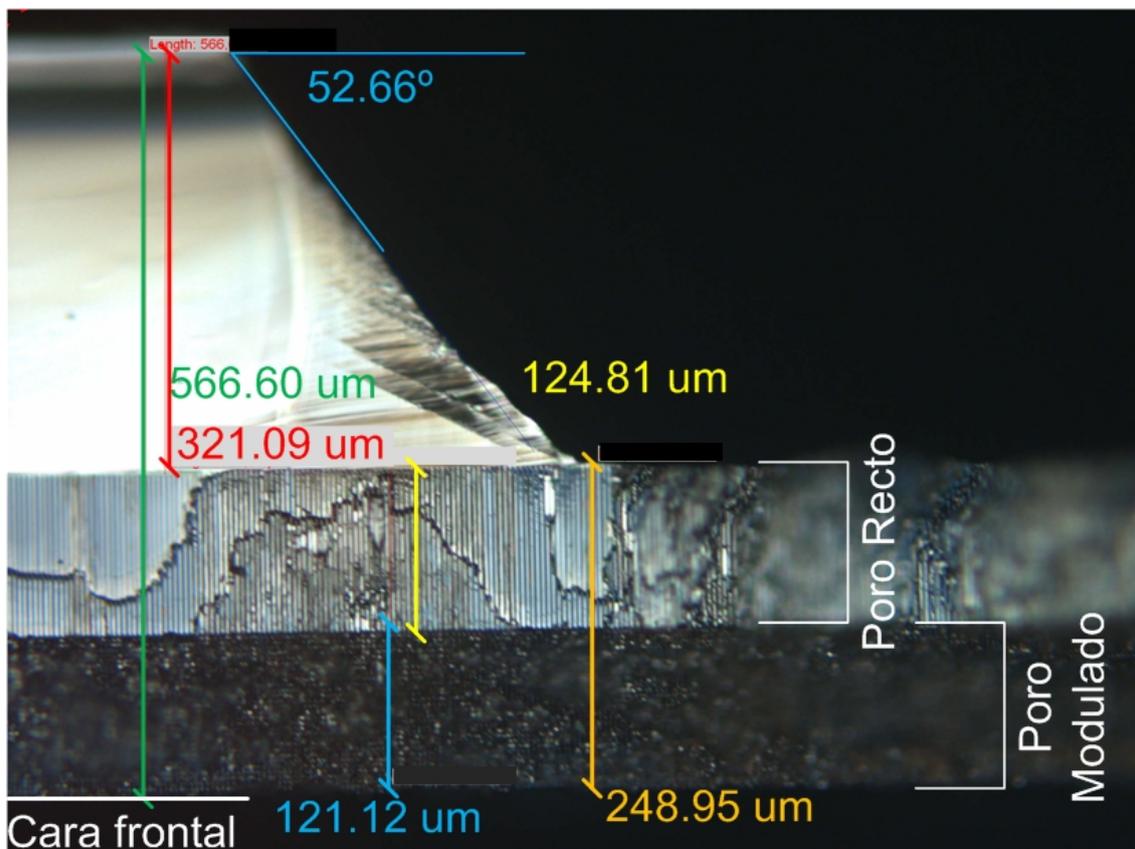
El ataque de KOH se hace en dos pasos. Primero se ataca con KOH a 90°C hasta llegar al poro e inmediatamente se quita la muestra. Luego se coloca en KOH a 60°C hasta que se observa la presencia de pilares de dióxido de silicio (la superficie presenta iridiscencia, debido a la distribución periódica de los poros). Esto se hace para controlar mejor el proceso y reducir la posibilidad de pérdida de la muestra.

Dado que el KOH es selectivo respecto al óxido de silicio, atacará el silicio por la ventana que se formó previamente, hasta llegar a alcanzar el óxido que recubre la

estructura de los poros. En la Fig. 3.13 se pueden observar éstos pilares en diferentes distribuciones de poros.

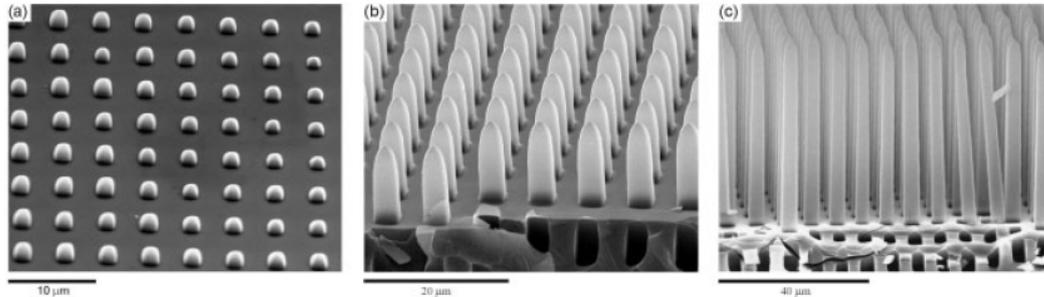
La muestra tiene aproximadamente 570  $\mu\text{m}$  de grosor, y el perfil tiene 120  $\mu\text{m}$  de poro modulado y 120  $\mu\text{m}$  de poro recto. Por tanto, debe atacar aproximadamente 330  $\mu\text{m}$ . La Fig. 3.12 muestra el perfil de una muestra luego del ataque de KOH

Como se comentó previamente, se controla la profundidad de la membrana a partir de la velocidad de ataque del KOH. Al silicio <100> a 90°C es de aproximadamente 112  $\mu\text{m}/\text{h}$ , y a 60°C es de 23  $\mu\text{m}/\text{h}$ . En cuanto al ataque al óxido, a 90°C ronda los 600  $\text{nm}/\text{h}$  y a 60°C, 60  $\text{nm}/\text{h}$ . Sin embargo, debe considerarse que el óxido tiene sólo 140  $\text{nm}$ , así que a 90°C, desde el momento en que empieza a atacar la punta del poro de óxido hasta el momento en que la quiebra pueden pasar pocos minutos. El ataque a 90°C debería detenerse a 02h06m. Como precaución, 20 minutos antes de que se cumpla el tiempo se observa cuidadosamente la muestra, si hay iridiscencia la muestra se retira inmediatamente.



**Fig. 3.12.** Vista lateral de una muestra luego del ataque de KOH, tomada en un microscopio óptico. La exactitud de las medidas está limitada por la resolución del microscopio. Se puede observar que los poros van desde la cara frontal hasta la superficie de la membrana.

Cuando la membrana está lista, se puede continuar con el proceso. A partir de aquí el proceso a seguir depende de si la estructura de níquel será positiva o negativa.



**Fig. 3.13.** Imágenes SEM de los pilares de dióxido de silicio después del ataque de KOH (distribución de poros cuadrada). a) Pilares de dióxido de silicio apenas sobresaliendo del silicio; b) y c) Pilares de mayor tamaño (24).

### 3.4.2. Preparación previa para estructuras negativas

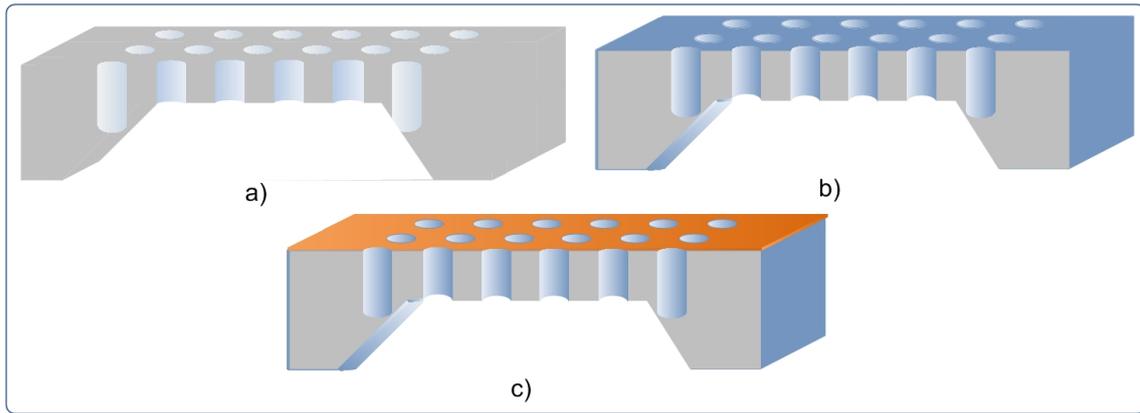
Si la estructura de níquel será la copia inversa del molde de silicio macroporoso, entonces el paso siguiente es colocar el contacto eléctrico, con lo que la muestra estará lista para el electrodeposición de níquel. Recuérdese que la muestra 2D ó 3D debe tener membrana.

#### 3.4.2.1. El contacto eléctrico. Evaporación de Cobre.

Dado que el silicio es semiconductor, si no se lo aísla y no se le coloca un contacto eléctrico, el níquel se depositará en la superficie, bloqueando la entrada a los poros. La Fig. 3.14 ilustra el proceso.

Primero se aísla la estructura, depositándole una capa de óxido con los mismos parámetros utilizados para la capa de óxido en la fabricación de estructuras 3D (apartado 3.2).

Luego se deposita una capa de cobre de 500 nm de grosor, por evaporación a una presión de  $1.1 \times 10^{-5}$  mbar.

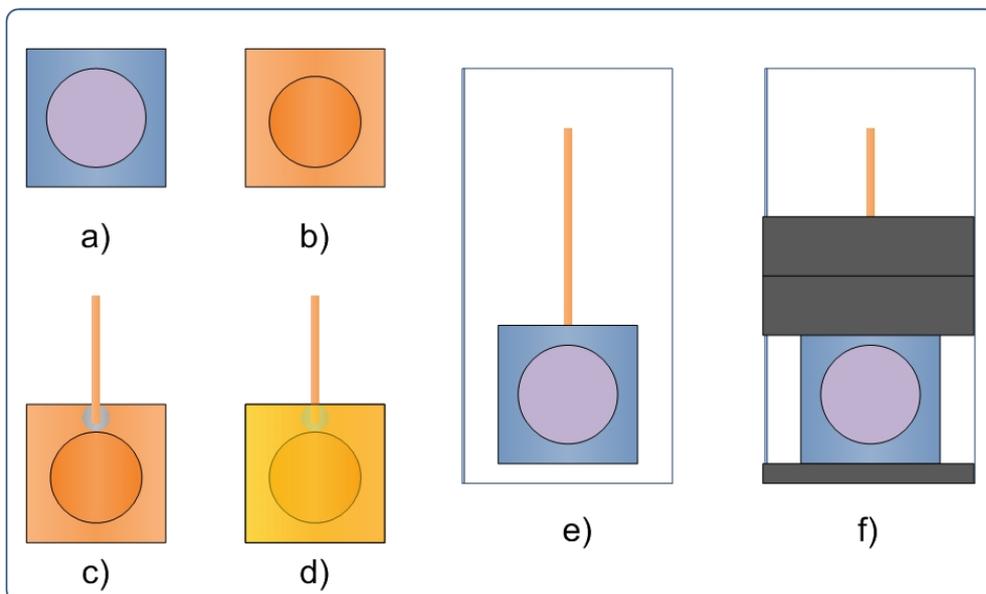


**Fig. 3.14.** Esquema de evaporación de cobre. a) Muestra de silicio macroporoso con membrana. b) Se oxida la muestra. c) Se evapora la capa de cobre.

Luego de que la muestra está lista, debe colocarse el soporte con el que se introducirá en el electrolito. El proceso completo está en la Fig. 3.15.

Es necesario proteger con cinta kapton la cara posterior, porque de otra manera crecerá níquel en ambas caras de la capa de cobre (en algunas aplicaciones, esto es deseable, por tanto este paso no se realiza).

Finalmente se asegura la muestra a un portaobjetos, que se introducirá en el electrolito.



**Fig. 3.15.** Esquema de preparado del soporte de la muestra. a) La muestra, cara frontal. b) La muestra, cara posterior, con la capa de cobre. c) Se coloca una gota de soldadura de plata y se pega el electrodo de cobre. d) Se protege la cara posterior con cinta kapton. e) Se coloca la muestra sobre un portaobjetos. f) Se asegura la muestra al portaobjetos.

### 3.4.3. Preparación de la muestra para estructuras positivas

Si la estructura de níquel será positiva (misma forma que el molde de silicio), entonces luego de que la estructura de silicio macroporoso 2D ó 3D tiene membrana, se sigue el proceso que se muestra en la Fig. 3.16.

Se debe rellenar el molde con un material sacrificial, que soporte todos los ataques a los que se somete la muestra, y que luego pueda ser removido con relativa facilidad.

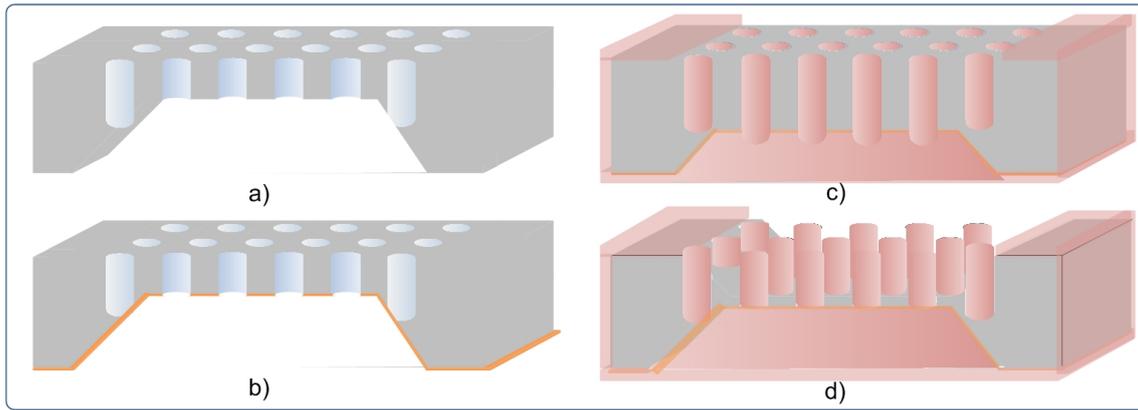
Se decidió utilizar un polímero, debido a que no requería de un tratamiento complicado. Entre los polímeros posibles, se eligió PDMS (*Polydimethylsiloxane*) por sus características, ya que añadiendo ciertos compuestos sus características ópticas y eléctricas pueden ser modificadas.

Además se puede utilizar en microfluídica (25)(26), como biosensor (27), etc., lo que haría posible aprovechar las estructuras de PDMS en futuras aplicaciones.

Luego de rellenar la estructura con PDMS, debe atacarse el silicio de la cara superior, para liberar la estructura de PDMS.

Aquí se debe hacer una observación importante. El contacto eléctrico en este tipo de estructuras puede ser la cara posterior de la muestra, que como se recordará tiene un alto dopado  $n$ . Esta capa tiene pocos micrómetros de grosor, y en la fabricación de la membrana el KOH ha atacado la cara posterior, por lo que esta capa es disuelta, entonces el contacto es el propio silicio utilizado para el crecimiento de los poros que es moderadamente dopado. Por tanto, se tendría un mal contacto eléctrico, y el electrodeposición de níquel no se produciría, o la capa resultante sería muy poco uniforme.

Por tanto es necesario evaporar una capa de cobre en la cara posterior de la muestra, que serviría para crear el contacto eléctrico e iniciar el crecimiento del níquel. Dado que los mejores resultados se obtienen con la capa de cobre, es muy recomendable hacerlo.



**Fig. 3.16.** Esquema de preparación de la muestra para estructuras de níquel positivas. a) Muestra 2D ó 3D de silicio macroporoso con membrana. b) Evaporación de una capa de cobre en la cara posterior. c) Relleno de PDMS. d) Ataque al silicio para liberar la estructura de PDMS.

La evaporación de cobre se realiza con los mismos parámetros utilizados en el apartado 3.4.2.1, cuidando de evaporar en la cara posterior.

### 3.4.3.1. Relleno de la estructura de silicio macroporoso con PDMS

Luego de que la capa de cobre ha sido evaporada, se continúa con el paso siguiente, rellenar la estructura de silicio macroporoso con PDMS (Fig. 3.14).

El PDMS utilizado es Sylgard 184. El elastómero se mezcló en proporción 10:1 con su agente de cura (28).

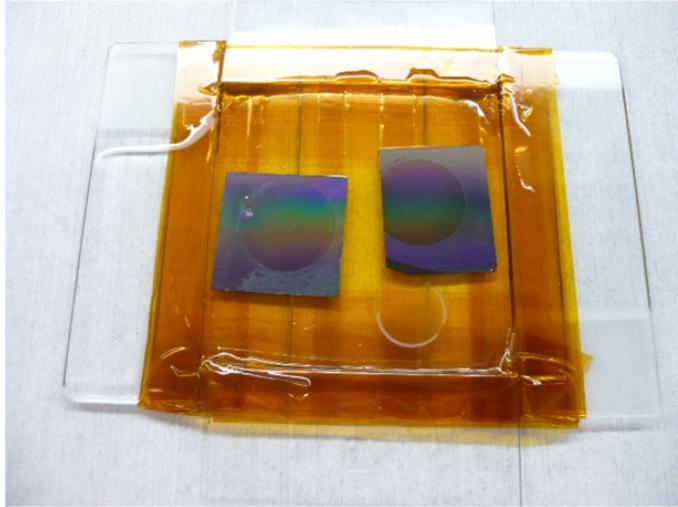
Cuando se han mezclado ambos compuestos, es necesario quitar todas las burbujas de aire de la mezcla, para asegurarse de que el relleno será sólo de PDMS y que en lo posible, no contendrá burbujas de ningún tipo o tamaño.

Para ello, se coloca la mezcla en una cámara de vacío durante al menos 20 minutos, a  $10^{-1}$  mbar.

Luego se echa la mezcla sobre la muestra, en el dispositivo diseñado para PDMS, de manera que la cubra completamente, como se muestra en la Fig. 3.17. El PDMS es transparente, pero llega a cubrir por ambas caras a la muestra.

Se coloca nuevamente en la cámara de vacío para que el PDMS penetre en los poros de la muestra, durante al menos 30 minutos. Si se coloca menos tiempo, en realidad se consiguen tubos huecos de PDMS, como se verá en el siguiente capítulo.

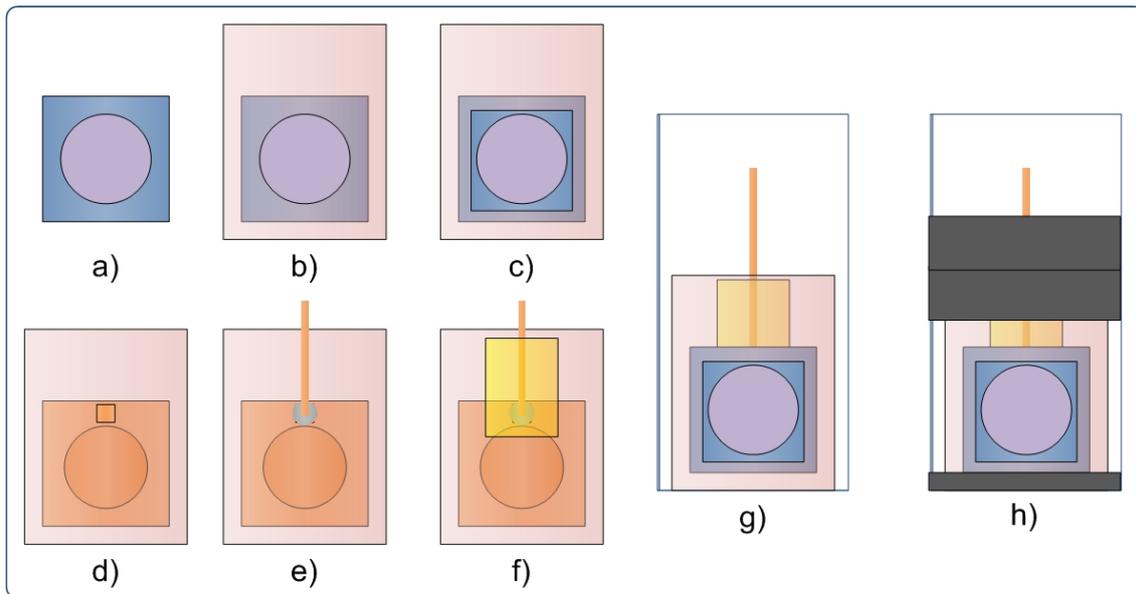
Finalmente, el dispositivo se coloca en el horno a 115°C durante 7 minutos, para endurecer el polímero.



**Fig. 3.17.** Dispositivo experimental para relleno de PDMS. Se observan dos muestras de silicio macroporoso protegidas por ambas caras con PDMS.

Dado que ambas caras han sido cubiertas por el PDMS, es necesario liberar la cara frontal, haciendo un corte sobre esa cara, y retirando con cuidado la capa de PDMS. Es cierto que los pilares están conectados a esta cara, pero si se retira con cuidado, el corte en los pilares es bastante uniforme. Luego la muestra debe ser preparada para el paso siguiente. El proceso completo se muestra en la Fig. 3.18.

Es necesario abrir una pequeña ventana en la capa de PDMS de la cara posterior de la muestra, para poder conectar un electrodo de cobre, con soldadura de plata. Este contacto debe ser protegido con cinta kapton, pues el PDMS es muy flexible, y cualquier movimiento en los procesos restantes podría cortar la conexión.



**Fig. 3.18.** Esquema de preparación de la muestra para el ataque al silicio de la cara frontal. a) Muestra de silicio macroporoso 2D ó 3D con membrana en la cara posterior. b) Relleno de PDMS. c) Se abre una ventana en el PDMS (cara frontal) d) En la cara posterior, se abre una pequeña ventana en el PDMS. e) Se coloca una gota de soldadura de plata y se pega el contacto de cobre. f) Se protege el contacto con cinta kapton. g) Se coloca la muestra sobre un portaobjetos. h) Se asegura la muestra al portaobjetos con cinta eléctrica o kapton.

### 3.4.3.2. Ataque a la cara frontal para liberar la estructura de PDMS

Luego de que se ha quitado la capa de PDMS de la cara frontal de la muestra, es necesario liberar la estructura, atacando al silicio con KOH (Fig. 3.14d).

La muestra ha sido preparada como se observa en la Fig. 3.18h.

Es importante notar que no se quita todo el silicio, pues juntamente con la capa de cobre, será el contacto eléctrico a partir del cual el níquel se depositará.

Dado que el volumen de silicio se ha reducido notablemente y el área de ataque ha aumentado, el ataque aún a temperatura ambiente será muy rápido.

Es decir, cuando se hizo la membrana en la cara posterior, el área a la que atacaba el KOH tenía un valor cercano a  $2 \text{ cm}^2$ . Ahora que el silicio es poroso, el área de ataque es la que presenta la entrada del poro multiplicado por la cantidad de poros, más la zona entre poros.

En profundidad (y en una muestra porosa), la velocidad de ataque a temperatura ambiente ( $22^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$ ) del KOH es de aproximadamente dos

micrómetros por minuto. A partir de este dato se calcula el tiempo de ataque para conseguir una profundidad determinada. No se ha hecho un estudio profundo al respecto.



**Fig. 3.19.** Dos muestras con PDMS, atacadas con KOH en la superficie frontal. a) Estructura 3D con membrana en la cara posterior. b) Estructura 2D sin membrana en la cara posterior. En ambos casos, la capa de PDMS que queda en la superficie limita la zona en la que el KOH ataca al silicio. Las burbujas son el resultado del ataque.

Finalmente, la muestra está lista para el depósito de níquel.

## 3.5. Electrodeposición

### 3.5.1. Características del proceso

Se utilizan pulsos de corriente para el electrodepósito, cuyo ciclo de trabajo depende del tiempo que se desee depositar níquel y del tiempo que se pretende dar para que la concentración de cationes se reponga en la superficie del cátodo. Este proceso es controlado por una interface en Labview.

Se ha demostrado que el electrodepósito en corriente directa en medios porosos es inestable (17), y no permite un relleno uniforme de los poros, por lo que se prefirió utilizar pulsos de corriente a pesar de que el proceso toma tiempos mucho mayores. El tiempo largo entre dos electrodeposiciones (ciclo de trabajo 1/15, en un

periodo de 300 ms) permite que la concentración de iones se refresque en la interface de electrodeposición, de manera que el electrolito no se agota en el poro y el pH se mantiene constante, por lo que se mejora la homogeneidad del depósito (18).

#### **Componentes del electrolito:**

- Sulfamato de níquel al 60%. Sal metálica simple que contiene los cationes de níquel que serán depositados en el electrodo de cobre. Es un baño ácido, con un pH de 4.
- Ácido Bórico. Buffer que mantiene el pH de la solución constante (dentro de un rango determinado).
- Cloruro de Níquel. Aumenta la conductancia del electrolito, aporta cationes y facilita la disolución anódica (15).
- Ánodo de Níquel al 99%. Cumple con las dos funciones de un ánodo, cerrar el circuito y aportar cationes a la solución.
- Cátodo. La muestra de silicio macroporoso (o alúmina porosa) con una superficie conductora.

El níquel además actúa como agente de nivelación.

#### **Condiciones del proceso:**

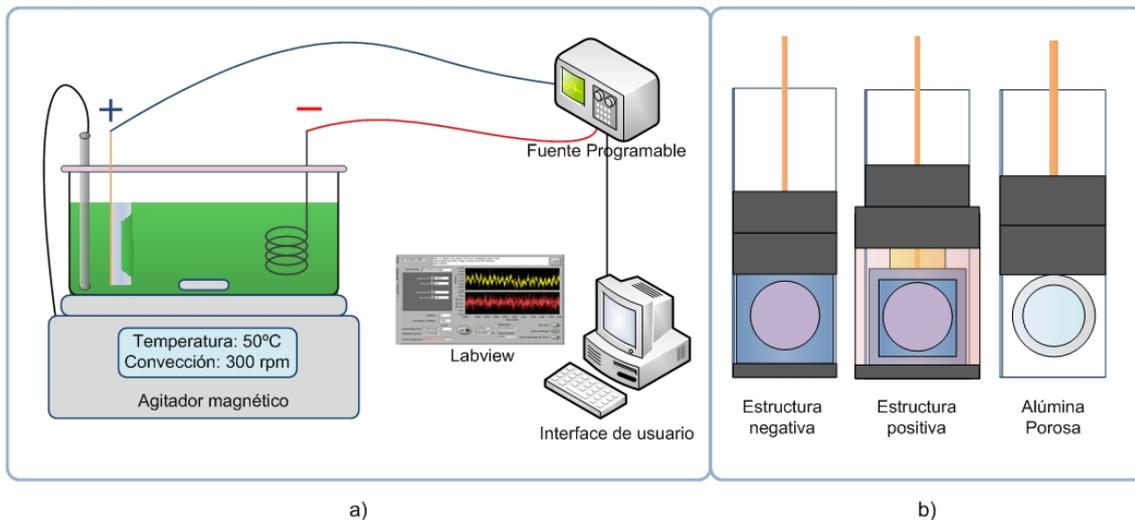
- Temperatura de operación:  $50 \pm 2$  °C. Es la temperatura óptima de trabajo del electrolito.
- Velocidad de convección: 300 rpm.
- Densidad de Corriente: Dependiendo del grosor y tiempo del depósito, entre 40 mA/cm<sup>2</sup> y 80 mA/cm<sup>2</sup>.
- Ciclo de trabajo: 1/15, Periodo: 300 ms.
- pH: 3.8 – 4.1.

#### **Montaje experimental**

En la Fig. 3.20a se muestra el montaje experimental (set - up) utilizado para el electrodeposición. Consta de:

- Un ordenador personal con sistema operativo Windows, que corre la interface de usuario basada en Labview.
- Una fuente programable, Keithley 2601, que controla el electrodeposición, hace las medidas de tensión y corriente y pasa los datos a la interface de Labview.

- Un agitador magnético, Ovan Micromagmix, que controla la velocidad de convección y la temperatura del electrolito, con una sonda de temperatura.
- El ánodo de níquel.
- El cátodo, que será la muestra a rellenar con níquel (Fig. 3.20b).



**Fig. 3.20.** a) Montaje experimental utilizado para el electrodeposición de níquel en silicio macroporoso y alúmina porosa. b) Los tres posibles cátodos utilizados, de acuerdo a cuál será la estructura de níquel resultante.

### 3.5.2. Caracterización del crecimiento de níquel en alúmina porosa

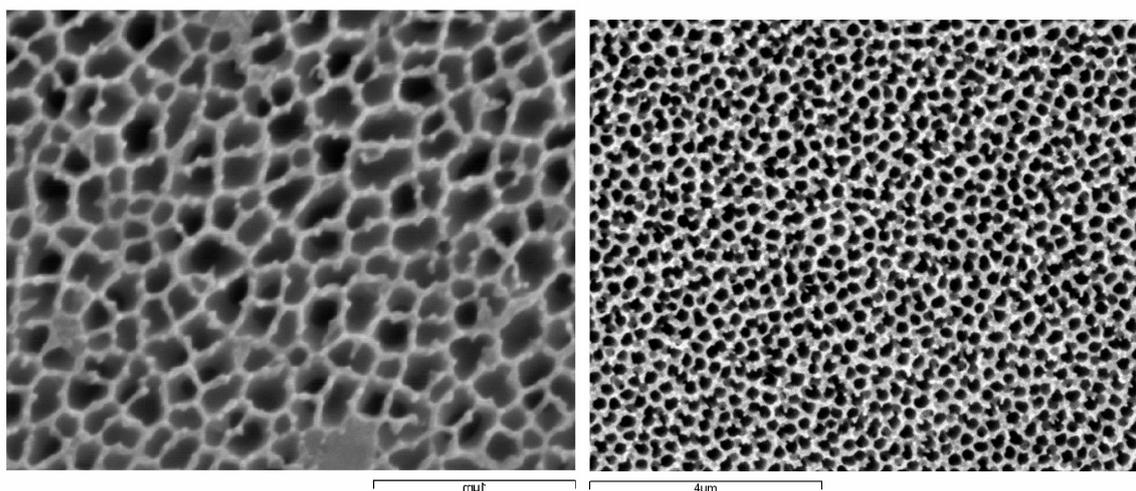
Así como es necesario conocer la relación entre el tiempo de ataque electroquímico y la profundidad del poro generado, o la velocidad de ataque de un baño de KOH, es importante conocer la tasa de crecimiento de níquel en estructuras porosas.

Como se ha podido observar en los apartados anteriores, preparar una muestra de silicio macroporoso para electrodeposición de níquel es un proceso largo y laborioso, con muchos pasos intermedios. Caracterizar un proceso significa la pérdida de las muestras utilizadas, pues deben ser cortadas y observadas tanto en un microscopio óptico como en SEM.

Se ha optado por utilizar alúmina porosa para la caracterización del crecimiento de níquel, debido a que son membranas similares a las membranas de silicio. Los poros tienen menos de una micra de diámetro. No es importante la uniformidad de los

poros, porque lo que interesa es hallar la tasa media de depósito sin importar su forma. Lo importante es la tasa de depósito en medios porosos ya que la difusión de electrolito puede ser limitada por el tamaño de los poros.

Dado que la alúmina no es conductora, es necesario evaporar cobre en una de sus caras, con los mismos parámetros utilizados en silicio macroporoso.



**Fig. 3.21.** Imágenes SEM de la superficie porosa de la alúmina porosa.

El depósito de níquel en cualquier sustrato conductor, depende de las características del electrolito, de la densidad de corriente aplicada y del tiempo de depósito.

Las características del electrolito se mantuvieron lo más constantes posibles, de manera tal que sea posible controlar el depósito de níquel a partir de la densidad de corriente aplicada o del tiempo del proceso.

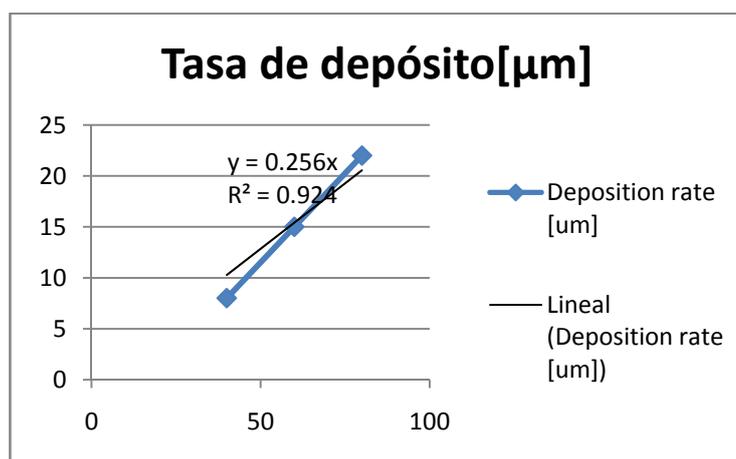
La caracterización del depósito de níquel se hizo manteniendo una de éstas dos variables constante y variando la otra.

### **3.5.3. Tasa de depósito en función de la densidad de corriente aplicada**

La densidad de corriente se varió entre  $40 \text{ mA/cm}^2$  y  $80 \text{ mA/cm}^2$ , manteniendo el tiempo de depósito constante (cinco minutos). La corriente que debe aplicarse a la alúmina (y al silicio macroporoso) tiene valores menores a  $300 \text{ mA}$  a  $50^\circ\text{C}$ , los tiempos de depósito son aceptables y las tensiones que se alcanzan no superan los  $5 \text{ V}$ .

A continuación, se muestran los resultados de tres muestras significativas, una para cada densidad de corriente. El resto de las pruebas obtuvieron resultados muy similares a éstas. Las medidas fueron tomadas a partir de imágenes obtenidas en un equipo SEM.

Tasa de depósito en función del tiempo, densidad de corriente constante.						
Muestra	Densidad de Corriente [A/cm <sup>2</sup> ]	Ton [ms]	Toff [ms]	Tiempo de depósito [min]	Tiempo total de proceso [min]	Deposition rate [um]
PAA_5min_40mA	40	20	280	5	75	<b>8.0</b>
PAA_5min_60mA	60	20	280	5	75	<b>15.0</b>
PAA_5min_80mA	80	20	280	5	75	<b>22.0</b>



**Fig. 3.22.** Tasa de depósito [μm] vs. Densidad de Corriente [A/cm<sup>2</sup>]. Esta relación demuestra ser lineal.

En la Fig. 3.22 se puede observar una relación lineal entre la tasa de depósito y la densidad de corriente, a partir de la cual se obtiene una ecuación lineal que servirá para determinar la corriente que debe aplicarse (para un tiempo de depósito de cinco minutos) para obtener un grosor determinado de níquel.

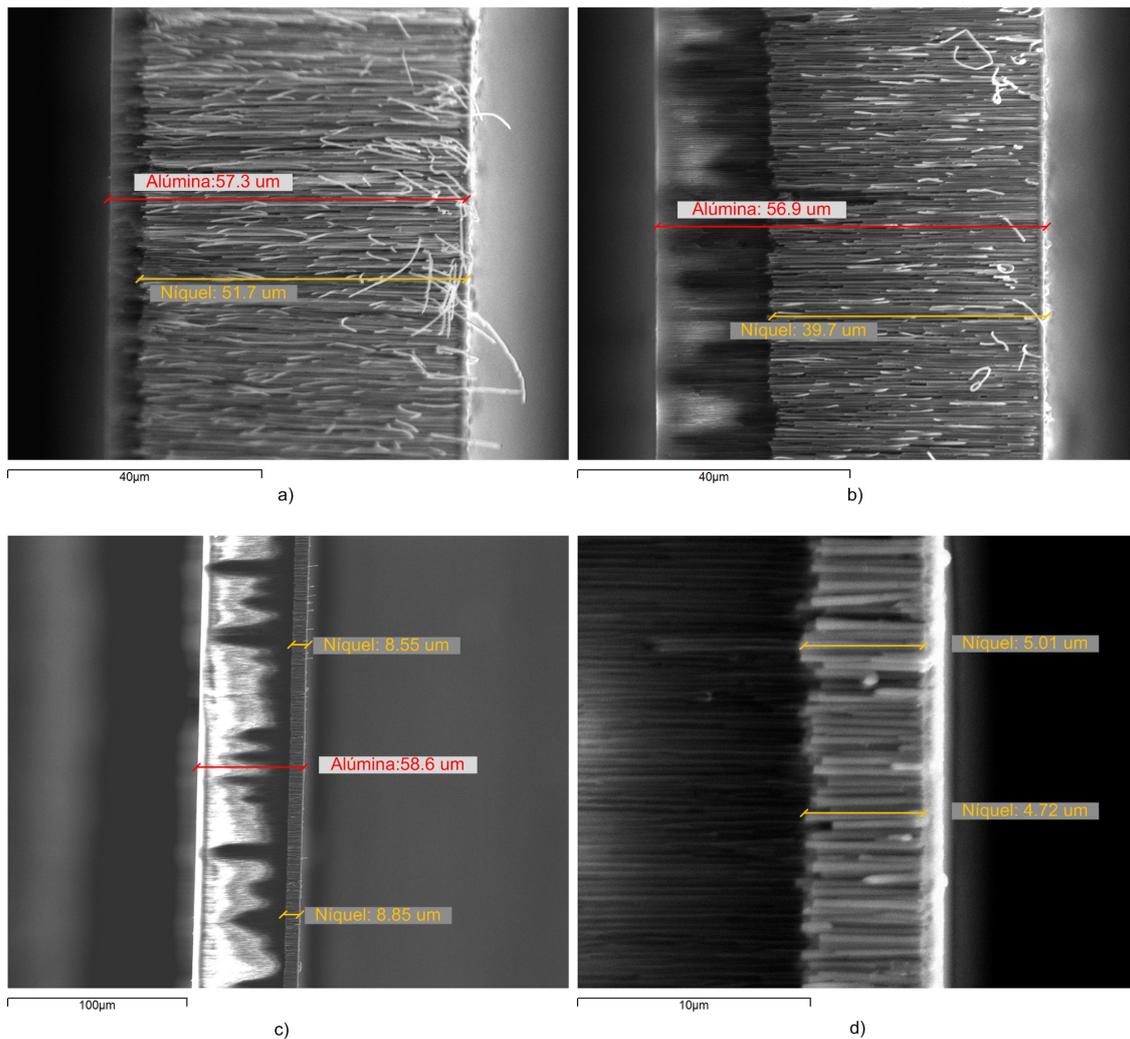


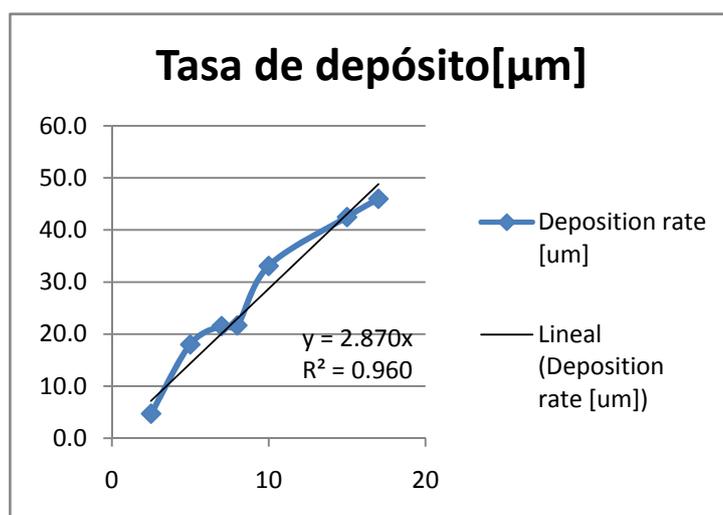
Fig. 3.23. Imágenes laterales SEM de alúmina porosa con pilares de níquel.

### 3.5.4. Tasa de depósito en función del tiempo de proceso

Si se mantiene constante la densidad de corriente, entonces se puede caracterizar el crecimiento de níquel en función al tiempo de depósito. El tiempo de depósito se varió entre 2.5 y 17 minutos, manteniendo la densidad de corriente a  $60 \text{ mA/cm}^2$ .

A continuación, se presentan una muestra por cada tiempo de depósito; el resto de las medidas presentan resultados similares.

Deposition rate vs time, fixed Current density						
Muestra	Densidad de Corriente [A/cm <sup>2</sup> ]	Ton [ms]	Toff [ms]	Tiempo de depósito [min]	Tiempo total de proceso [min]	Deposition rate [um]
PAA_2dot5min_60mA	60	20	280	2.5	37.5	4.7
PAA_5min_60mA	60	20	280	5	75	18.0
PAA_7min_60mA	60	20	280	7	105	21.6
PAA_8min_60mA	60	20	280	8	120	21.7
PAA_10min_60mA	60	20	280	10	150	33.1
PAA_15min_60mA	60	20	280	15	225	42.5
PAA_17min_60mA	60	20	280	17	255	46.0



**Fig. 3.24.** Tasa de depósito [μm] vs. Tiempo de depósito [min]. La relación entre estas dos variables también se ajusta a una recta.

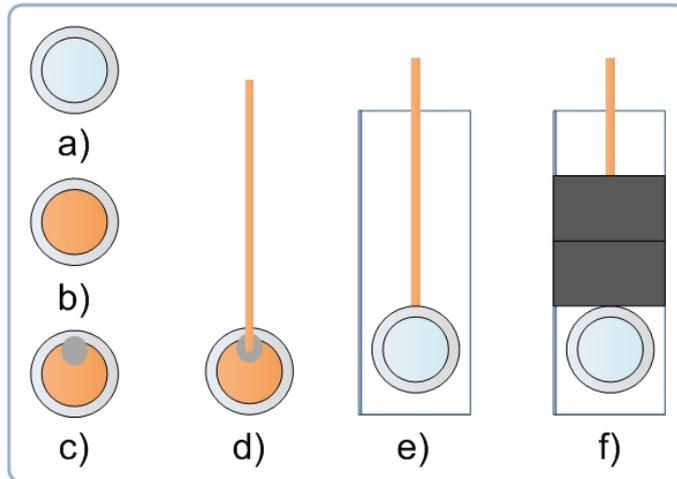
La Fig. 3.24 permite obtener la ecuación de la tasa de depósito en función al tiempo de depósito (a 60 mA/cm<sup>2</sup>).

En las Fig. 3.22 y Fig. 3.24 se nota que los resultados tienen una variación respecto a la línea de tendencia. Esto se debe a la calidad de los contactos, a las variaciones en las propiedades del electrolito y al área real en la que se deposita el níquel.

Como se comentó anteriormente, la alúmina porosa no es conductora, por tanto se le debe depositar una capa conductora de cobre antes del electrodeposición de níquel (con el mismo proceso de evaporación utilizado para el silicio macroporoso). El proceso de preparación de la muestra se puede observar en la Fig. 3.25.

La muestra debe ser conectada con el exterior por medio de un contacto de papel de cobre, que se suelda a la muestra con una gota de soldadura de plata. El

volumen de esta gota determinará la superficie real sobre la que se depositará el níquel, debido a que puede llegar a rellenar completamente los poros en el área en la que se deposita, disminuyendo el área total en la que el níquel se depositará, y aumentando la densidad de corriente real aplicada.



**Fig. 3.25.** Proceso de preparación de la muestra de alúmina porosa para el electrodeposición de níquel. a) Muestra de alúmina porosa. b) Se deposita cobre en la cara frontal de la alúmina porosa. c) Se coloca una gota de poco volumen de soldadura de plata en la menor área posible. d) Inmediatamente se conecta el contacto de papel de cobre. e) Cuando se ha secado la gota de soldadura de plata, se coloca la muestra en un portaobjetos. f) Se protege con cinta eléctrica o kapton la parte del contacto que vaya a estar dentro del electrolito, para evitar que se deposite níquel.

### 3.5.5. Tasa de depósito en función a la densidad de corriente aplicada y al tiempo de proceso

Una vez que la dependencia de la tasa de depósito respecto a la densidad de corriente y al tiempo (por separado) es conocida, es posible obtener una expresión que incluya ambas variables.

Debe considerarse que a menor densidad de corriente, el depósito es más uniforme, pero el tiempo necesario es mayor. Si se quiere reducir el tiempo de proceso se debe utilizar densidades de corriente mayores.

#### Ecuación tasa de depósito vs. Tiempo:

$$Th = At @ J = 60 [mA/cm^2] \quad (3.1)$$

Dado que esta expresión es válida para una densidad de corriente determinada, es posible normalizar cualquier otra densidad de corriente respecto a la referencia:

$$Th = \left(\frac{J}{J_{60}}\right) At \quad (3.2)$$

Donde  $J_{60}$  es 60 mA/cm<sup>2</sup> y A es 2.870 μm/min.

### Ecuación tasa de depósito vs. Densidad de corriente:

$$Th = BJ @ t = 5 [min] \quad (3.3)$$

De la misma manera que en el caso anterior, si se normaliza cualquier tiempo al de referencia se obtiene una expresión válida para cualquier tiempo.

$$Th = \left(\frac{t}{t_5}\right) BJ \quad (3.4)$$

Donde  $t_5$  es 5 min y B es 0.256 μm·cm<sup>2</sup>/mA.

En base a estas ecuaciones es posible crear una tabla para varias densidades de corriente utilizadas y diversos tiempos de ataque. Las condiciones en los que se hicieron las medidas están sombreadas. Todos los valores han sido calculados en función a las ecuaciones (3.2) y (3.4).

Grosor de depósito [μm] en función a la densidad de corriente [mA/cm <sup>2</sup> ] y tiempo [min]											
t [min]	t total [min]	$Th = \left(\frac{J}{J_{60}}\right) At$					$Th = \left(\frac{t}{t_5}\right) BJ$				
		20	40	60	80	100	20	40	60	80	100
1	15	1.0	1.9	2.9	3.8	4.8	1.0	2.0	3.1	4.1	5.1
2	30	1.9	3.8	5.7	7.7	9.6	2.0	4.1	6.1	8.2	10.2
3	45	2.9	5.7	8.6	11.5	14.4	3.1	6.1	9.2	12.3	15.4
4	60	3.8	7.7	11.5	15.3	19.1	4.1	8.2	12.3	16.4	20.5
5	75	4.8	9.6	14.4	19.1	23.9	5.1	10.2	15.4	20.5	25.6
6	90	5.7	11.5	17.2	23.0	28.7	6.1	12.3	18.4	24.6	30.7
7	105	6.7	13.4	20.1	26.8	33.5	7.2	14.3	21.5	28.7	35.8
8	120	7.7	15.3	23.0	30.6	38.3	8.2	16.4	24.6	32.8	41.0
9	135	8.6	17.2	25.8	34.4	43.1	9.2	18.4	27.6	36.9	46.1
10	150	9.6	19.1	28.7	38.3	47.8	10.2	20.5	30.7	41.0	51.2
15	225	14.4	28.7	43.1	57.4	71.8	15.4	30.7	46.1	61.4	76.8
20	300	19.1	38.3	57.4	76.5	95.7	20.5	41.0	61.4	81.9	102.4
25	375	23.9	47.8	71.8	95.7	119.6	25.6	51.2	76.8	102.4	128.0

30	450	28.7	57.4	86.1	114.8	143.5	30.7	61.4	92.2	122.9	153.6
35	525	33.5	67.0	100.5	133.9	167.4	35.8	71.7	107.5	143.4	179.2
40	600	38.3	76.5	114.8	153.1	191.3	41.0	81.9	122.9	163.8	204.8
45	675	43.1	86.1	129.2	172.2	215.3	46.1	92.2	138.2	184.3	230.4
50	750	47.8	95.7	143.5	191.3	239.2	51.2	102.4	153.6	204.8	256.0

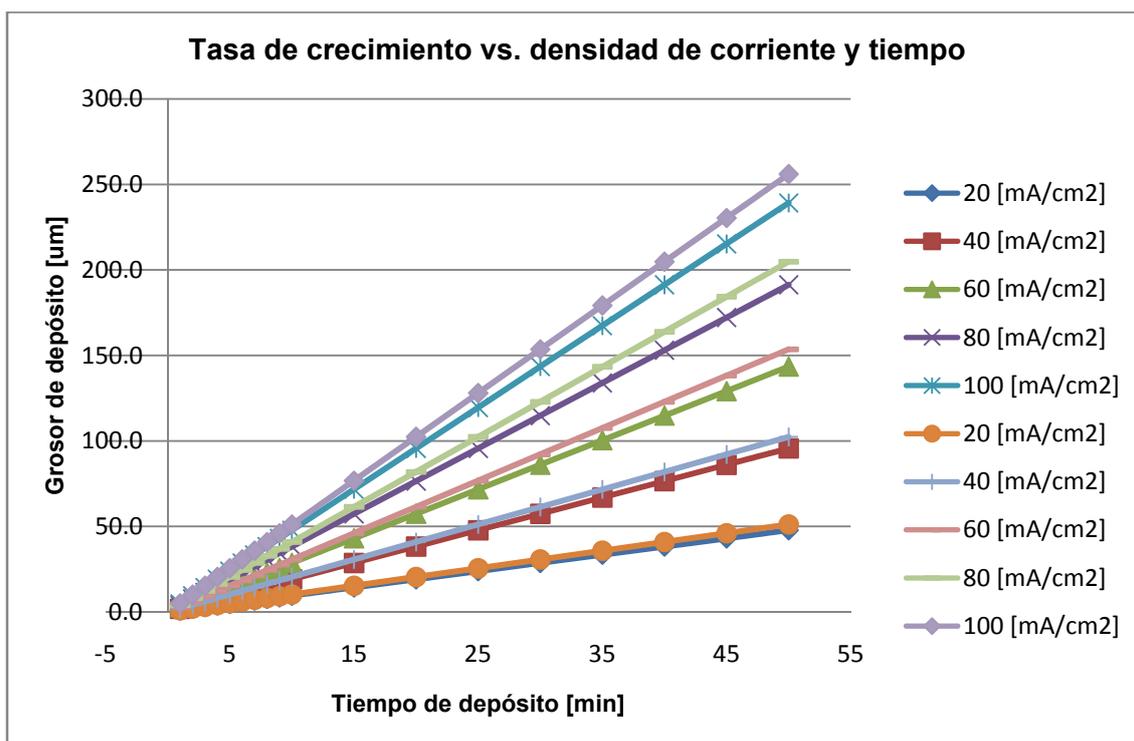


Fig. 3.26. Tasa de crecimiento [ $\mu\text{m}$ ] en función a la densidad de corriente [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ] y tiempo [min].

El programa de Labview con el que se controla el electrodepósito recibe como parámetro la corriente que debe aplicar al circuito. Entonces, cuando se elige una densidad de corriente, es necesario hacer el cálculo siguiente:

$$I = J \cdot A \quad (3.5)$$

Donde  $J$  es la densidad de corriente en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $A$  es el área en la que se depositará el níquel en  $\text{cm}^2$  e  $I$  es la corriente aplicada al circuito, en mA. En lo posible, es mejor utilizar densidades de corriente bajas (Fig. 3.26) debido a que la formación de burbujas de hidrógeno es menor, por tanto la uniformidad del depósito es mayor (29).

### **3.6. Electrodeposición de níquel en silicio macroporoso**

Luego de que se ha caracterizado el crecimiento de níquel en alúmina porosa, es posible depositar níquel en muestras 2D y 3D positivas y negativas.

La finalidad última de estas muestras es que puedan utilizarse como cristales fotónicos, por tanto es necesario rellenar de níquel lo suficiente para que la estructura pueda comportarse como tal. Además, es conveniente depositar algunos periodos más, de manera que sirvan como soporte cuando parte del silicio se quite.

#### **3.6.1. Estructuras de níquel negativas**

Si se trata de una estructura negativa, entonces la membrana de la muestra tendrá al menos 200  $\mu\text{m}$  de grosor, con 30 periodos modulados (aproximadamente 120  $\mu\text{m}$ ) y el resto será poro recto.

El proceso de fabricación está ilustrado en la Fig. 3.27.

Se inicia el proceso con la muestra previamente preparada, es decir, oxidada y con una capa de cobre a manera de electrodo en la cara frontal.

Luego se coloca en el electrolito y se deposita níquel. El grosor mínimo de es de siete periodos de cristal fotónico más otros ocho periodos para el soporte de la estructura, es decir 60  $\mu\text{m}$ . El grosor óptimo es aquel que llega hasta el final de la membrana de silicio, sale por los poros y se deposita en la cara posterior formando una capa de níquel, que servirá de soporte de la estructura; de esta manera, al quitar el silicio no habrá problemas si no se controla bien el ataque de KOH, como se verá más adelante.

Esto significa depositar al menos 200  $\mu\text{m}$  de níquel, lo que significa 50 minutos de depósito a 80  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , ó 750 minutos (12h30m), tiempo total del proceso (Fig. 3.26). A este tiempo debe sumarse el tiempo que tarda la solución en calentarse desde la temperatura ambiente hasta 50°C (más o menos 30 minutos). El proceso debe ser controlado, por tanto debe ser realizado en las horas de trabajo del personal de sala blanca, entre las ocho de la mañana y las seis de la tarde. Claramente, no hay tiempo suficiente en un día para rellenar 200  $\mu\text{m}$ .

En el diseño del perfil de corriente podría reducirse la profundidad del poro a como mínimo 100  $\mu\text{m}$ , pues a las 60  $\mu\text{m}$  de grosor mínimo, debe sumarse unas 30  $\mu\text{m}$  para la fabricación de la membrana (apartado 3.4.1.1), con lo que el grosor óptimo

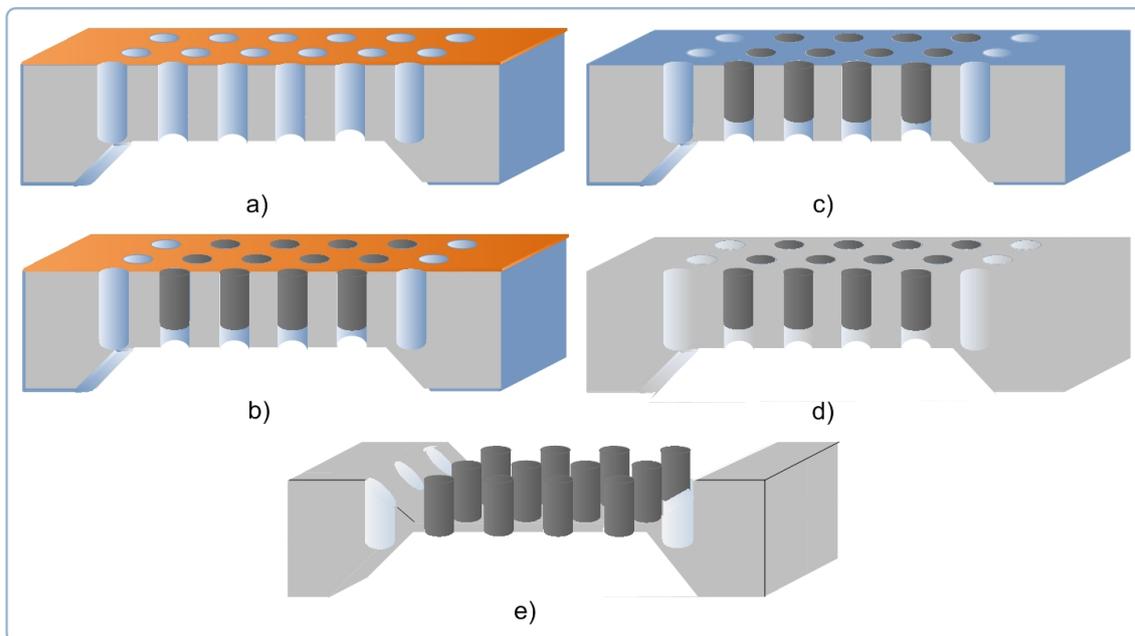
sería de menos de 100  $\mu\text{m}$ , o 25 minutos de depósito (375 minutos, 06h20m). Es un tiempo de ataque razonable.

Sin embargo, en la fabricación de la membrana (apartado 3.4.1.1) debería atacarse más o menos 470  $\mu\text{m}$ , a 112  $\mu\text{m}/\text{h}$ , son 04h12m. Esto trae dos problemas, el primero es que la membrana será más delgada y más débil, podría no resistir los procesos siguientes y que el ataque de KOH es más difícil de controlar que el de níquel.

Por tanto, es importante llegar a un compromiso entre el grosor de la membrana y el depósito de níquel, así que se ha decidido mantener el perfil del poro original, depositar 60  $\mu\text{m}$  de níquel y que sea la capa de silicio restante la que soporte la estructura de níquel.

Luego de que se ha depositado el níquel, se debe quitar la capa de cobre con un ataque selectivo de persulfato sódico. El ataque es muy rápido, cinco minutos es suficiente.

El paso siguiente es quitar el dióxido de silicio, con un ataque de HF 5 wt.% durante una hora.



**Fig. 3.27.** Esquema de fabricación de estructuras de níquel negativas, a partir de una muestra de silicio macroporoso preparada. a) Muestra con cobre depositado en la cara frontal. b) Electrodeposición de níquel. c) Se quita la capa de cobre. d) Se ataca el óxido e) Se abre una membrana en la cara frontal de la muestra. Nótase que no se ha quitado todo el silicio, pues queda una parte que será el soporte de la estructura de níquel.

Finalmente, es necesario liberar la estructura de níquel. Cuando se fabricó la membrana en la cara posterior, se atacó silicio sólido, con un área de ataque igual a la de la ventana abierta en el óxido. En este caso, la superficie de ataque se ha multiplicado por la cantidad de poros en la membrana, por tanto el ataque será mucho más rápido aún con el KOH a temperatura ambiente.

Se debe tener mucho cuidado en este último proceso, debido a que podría perderse la muestra y todo el trabajo previo realizado. Recuérdese que no debe quitarse todo el silicio.

Con una jeringa se coloca una gota de KOH a temperatura ambiente sobre la cara frontal. El ataque empezará inmediatamente y se producirá gran cantidad de burbujas de hidrógeno. Se han hecho algunas medidas (no un estudio profundo), que muestran que el KOH a temperatura ambiente ataca aproximadamente dos micrómetros por minuto (a la estructura porosa), por tanto se necesitaría aproximadamente 15 minutos para liberar 30  $\mu\text{m}$  de níquel. Este tiempo dependerá del tipo de poro que se tenga, por tanto es recomendable que cada 30 segundos se lave la muestra y se observe si los pilares han sido liberados. Cuando se note un ligero desnivel en cara frontal, se sumerge la muestra en abundante agua para limpiar lo que pueda quedar de KOH. El ataque es similar al que se observa en la Fig. 3.19.

### **3.6.2. Estructuras de níquel positivas**

Cuando la muestra está convenientemente preparada, es posible hacer el depósito de níquel.

Es importante conocer cuál es la profundidad aproximada de la estructura de PDMS que se ha dejado libre, para depositar más o menos esa misma altura de níquel, de otra manera el níquel formará una capa en la parte superior de la estructura de PDMS. Puede ser deseable, pero si se trata de cristales fotónicos, no debe suceder.

Las estructuras que se han fabricado tienen entre 20 y 70  $\mu\text{m}$  de profundidad de PDMS libre, por tanto esa será la altura máxima de la estructura de níquel.

Sin embargo, siguiendo el mismo análisis que en las estructuras de níquel negativas, se necesitan siete periodos de cristal fotónico, por tanto sólo se rellenarán

30  $\mu\text{m}$ , no se requiere de soporte, porque el mismo silicio será el soporte (y luego la propia estructura de níquel).

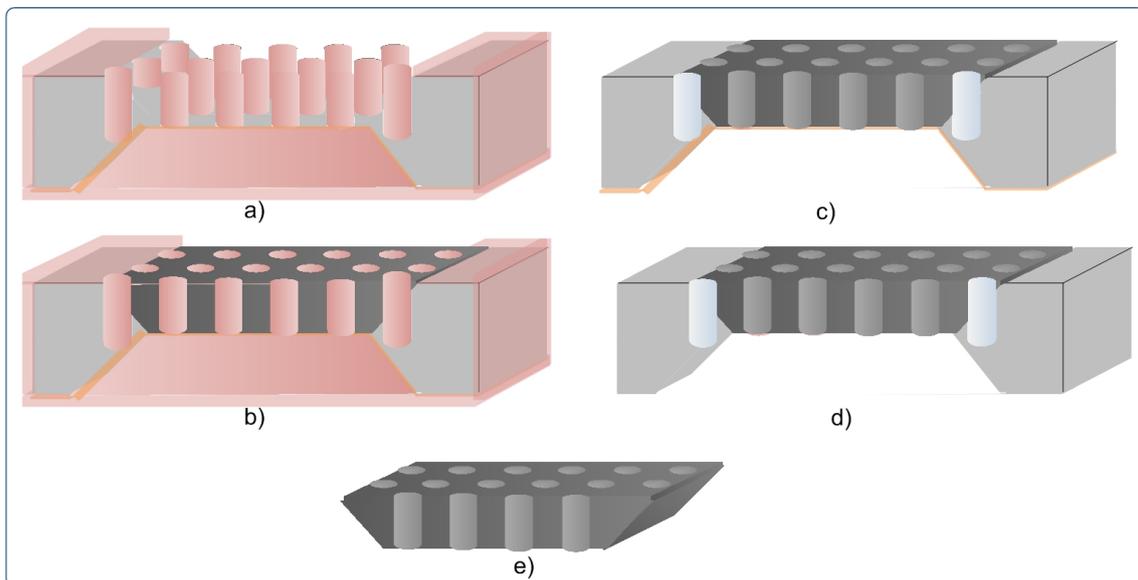
Luego de haber rellenado la estructura, es necesario quitar el PDMS. Para ello, se puede hacer un ataque seco o uno húmedo (28).

El ataque húmedo hace uso de una solución de *tetrabutylammonium fluoride* ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{FN}$ ) en *n-methyl-2-pyrrolidinone* ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ ), en proporción de 3:1. Luego de sumergir la muestra con PDMS se agita, debido a su baja velocidad de ataque.

El ataque seco se hace mediante RIE en un proceso desarrollado por (28) (basado en el uso de flúor), utilizando oxígeno ( $\text{O}_2$ ) and *tetrafluoromethane* ( $\text{CF}_4$ ), en proporción 1:3. La velocidad de ataque es de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  por hora.

Luego de haber quitado el PDMS, se quita la capa de cobre de la misma manera que en las estructuras negativas, y finalmente se ataca el silicio introduciendo la muestra en KOH hasta que se disuelva todo el silicio y la estructura de níquel quede libre.

Lamentablemente no fue posible quitar el PDMS debido a que las pruebas realizadas para las muestras negativas y para la optimización de los procesos tomaron más tiempo del esperado en el desarrollo del trabajo.



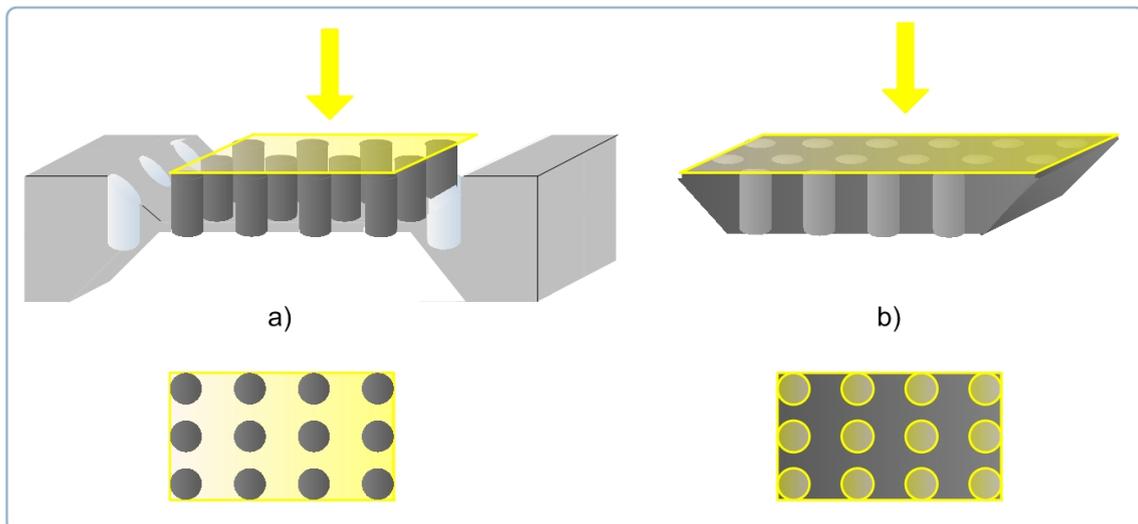
**Fig. 3.28.** Esquema de fabricación de estructuras de níquel positivas, a partir de una muestra de silicio macroporoso preparada. a) Muestra con PDMS preparada. b) Electrodeposición de níquel. c) Se quita el PDMS. d) Se quita la capa de cobre. e) Se quita el silicio.

### 3.6.3. Utilización de las estructuras de níquel como cristales fotónicos

Las estructuras que se han fabricado, tanto positivas como negativas pueden ser utilizadas en muchas aplicaciones, como se verá en el capítulo siguiente.

Una de éstas son los cristales fotónicos. Para esta aplicación específica, se debe cumplir un requisito, la superficie del cristal fotónico debe ser especular (en la dirección en la que se harán las medidas), o acercarse mucho a ello.

Las únicas medidas ópticas que se hicieron en este proyecto fueron de reflexión. En la Fig. 3.29 se observa la dirección en que se hace la medida y la superficie que la estructura presenta a ésta.



**Fig. 3.29.** Estructuras de níquel utilizadas como cristales fotónicos. a) Negativa. b) Positiva. La flecha amarilla representa la dirección en que se hace la medida. En la figura superior, en ambos casos se muestra la estructura y la superficie que ésta presenta. En la parte inferior, vista de la superficie especular.

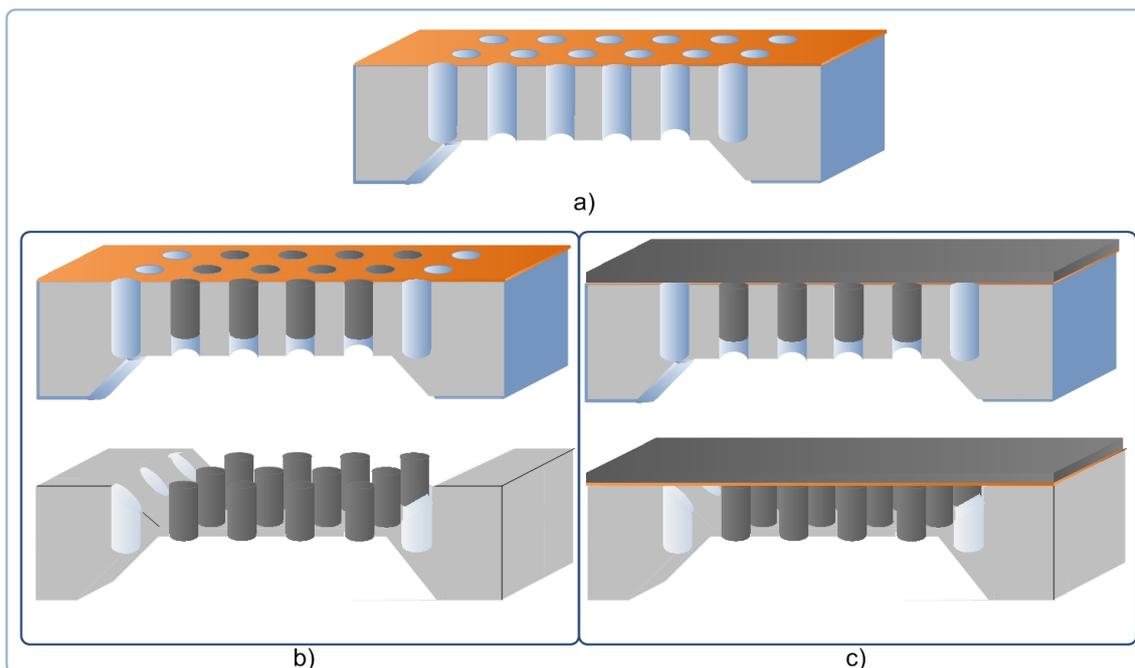
## 3.7. Observación a la fabricación de estructuras

Durante el desarrollo del proyecto se encontraron diversos problemas en varios pasos del proceso de fabricación.

Tomando como ejemplo a las estructuras de níquel negativas, el crecimiento de níquel en ambas caras de la capa de cobre forma un recubrimiento de níquel en la cara frontal, donde se hacen las medidas. Esto puede ser deseable en muchos casos,

pero si se trata de cristales fotónicos, no lo es. Para poder utilizar la estructura como cristal fotónico es necesario que la superficie sea especular, con poros rellenos de níquel, separados por silicio o aire.

En la Fig. 3.27b se observa que el níquel crece únicamente hacia adentro de los poros. Esto es posible gracias a que se coloca cinta kapton sobre la capa de cobre, para evitar que el área entre poros tenga contacto con el electrolito. En la Fig. 3.30c se puede observar lo que sucedería si no se coloca cinta kapton.



**Fig. 3.30.** Esquema de depósito de níquel en las dos caras de la capa de cobre. a) Muestra oxidada y con una capa de cobre. b) Proceso de depósito protegiendo la capa de cobre con cinta kapton, el níquel crece sólo hacia dentro del poro, y cuando se quita el silicio, la estructura de níquel queda libre. c) Si no se protege, se forma una capa de níquel en la cara frontal. Cuando se retira el silicio, la capa de cobre y la de níquel evita que la estructura quede libre, al menos por la cara frontal.

Sin embargo, este problema podría dar lugar a una solución interesante si en lugar de hacer las medidas ópticas en la cara frontal, se las hiciera en la cara posterior, ya que la capa de níquel actuaría como soporte. De hecho, el electrodeposición se hace más sencillo.

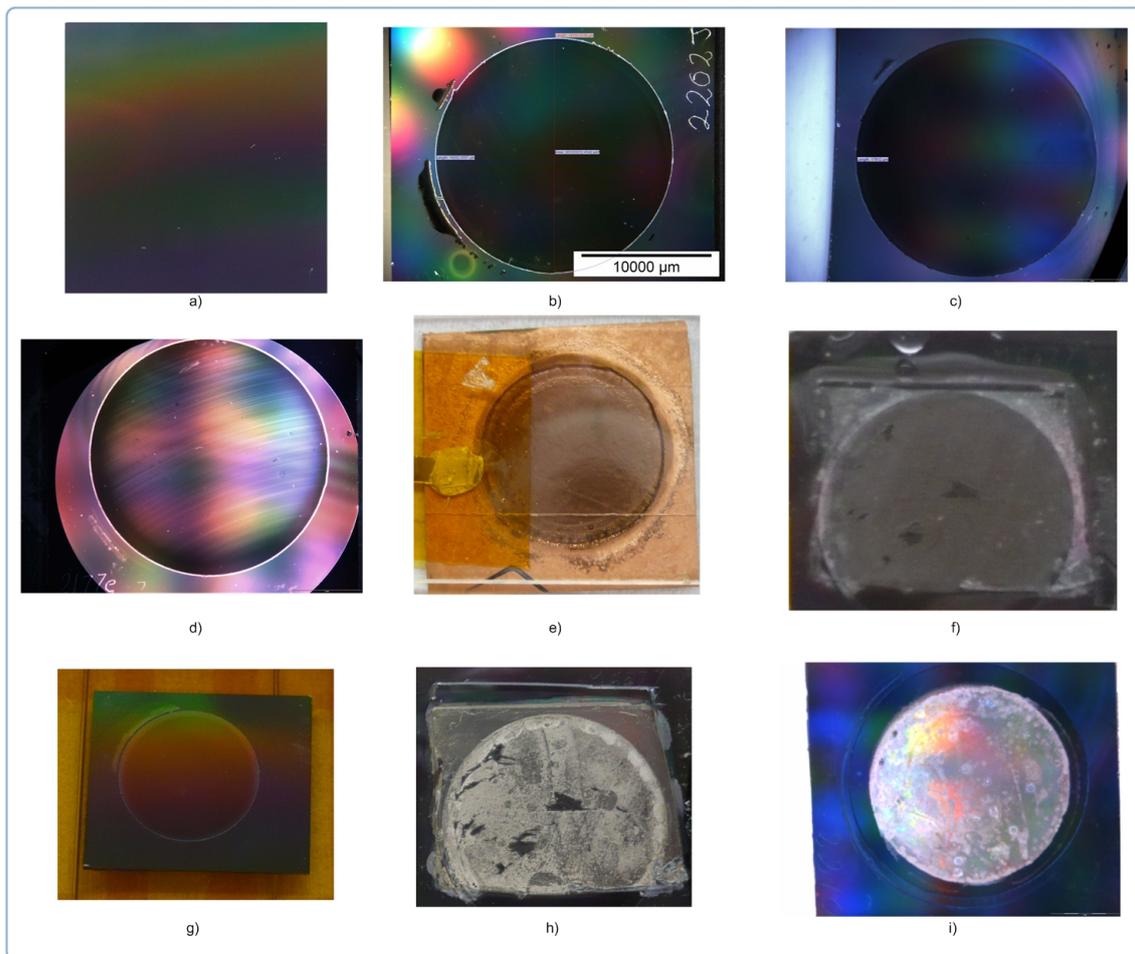
Recuérdese que la cara posterior ha sido atacada con KOH, por tanto la superficie de silicio no es uniforme y que la uniformidad de las estructuras de níquel (como se verá en resultados) no es la mejor en esa cara.

Esto se puede solucionar con un pulido de la cara posterior, e incluso si se decide que las medidas se harán en la cara frontal, el pulido mejorará la uniformidad de la superficie y la hará más especular.

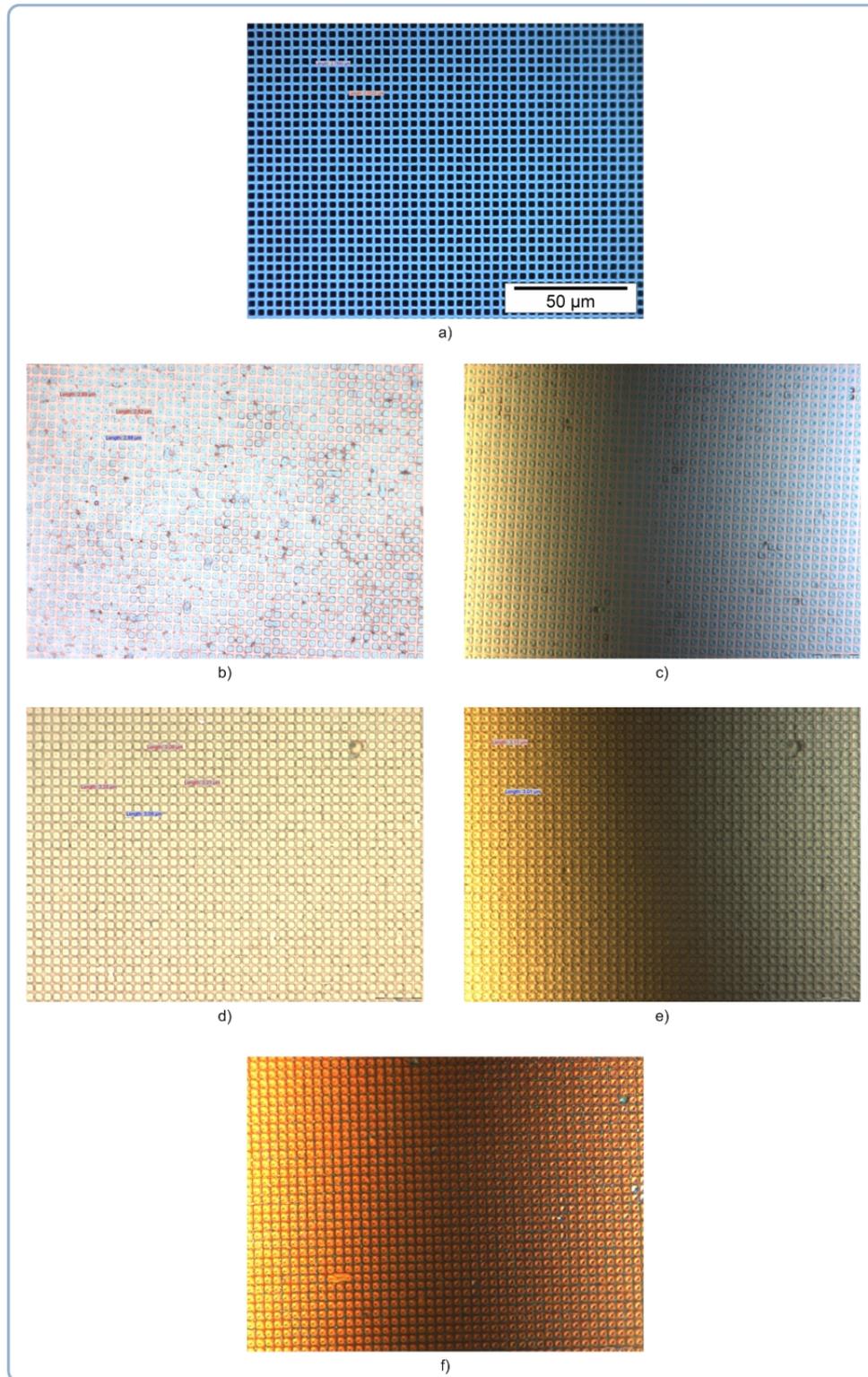
Este razonamiento es válido para las estructuras positivas también. Si se cuenta con una pulidora, se recomienda pulir la cara en la que se harán las medidas ópticas.

Si la estructura no tiene como fin ser un cristal fotónico, dependiendo de su uso será conveniente tener esa capa de níquel como soporte.

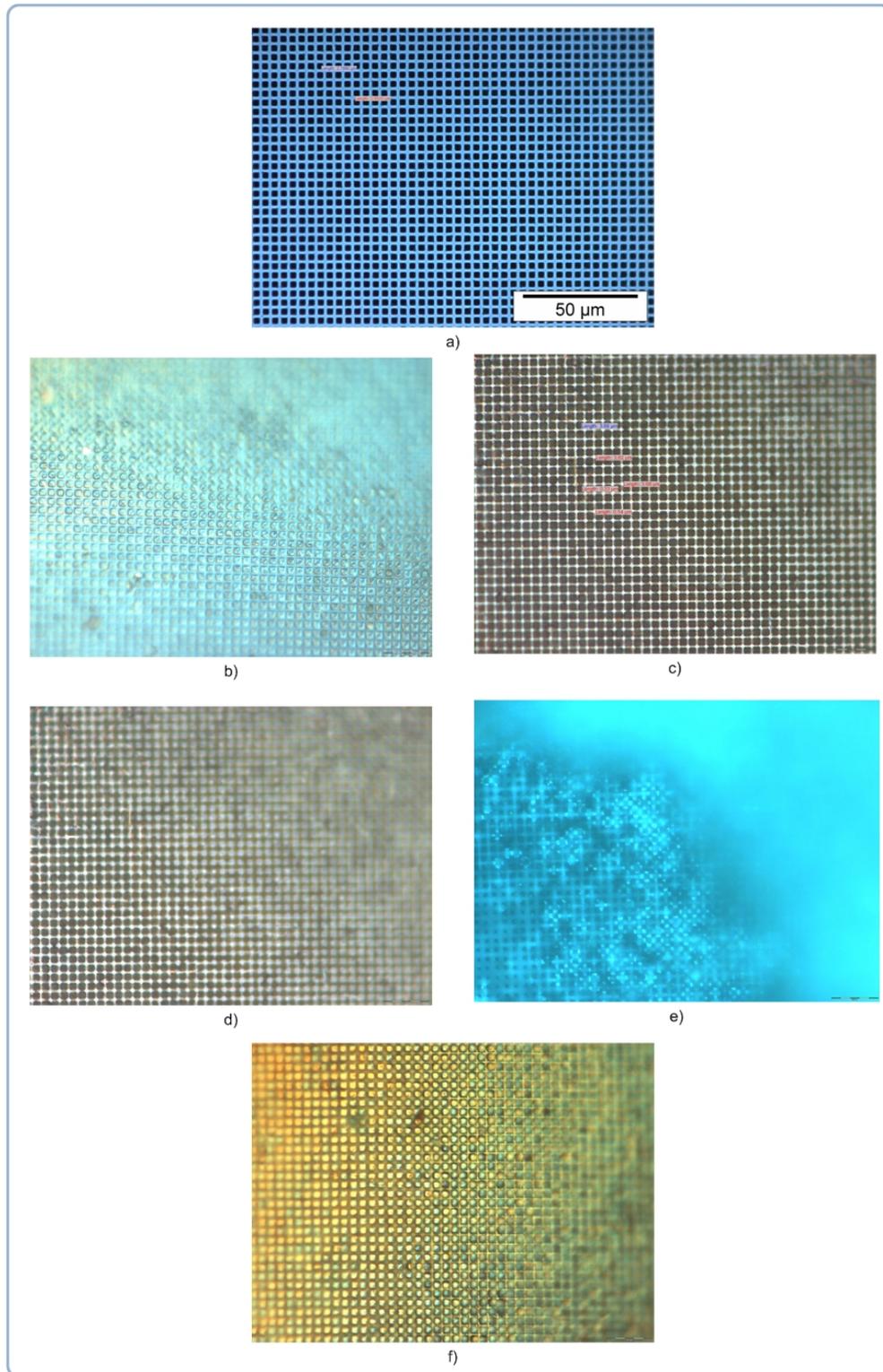
A continuación se muestran imágenes de muestras de silicio luego de cada paso del proceso.



**Fig. 3.31.** a) Muestra de silicio antes del proceso electroquímico que dará lugar a los poros. b) Muestra luego del proceso electroquímico; a partir de aquí es una muestra de silicio macroporoso. c) Muestra oxidada. d) Muestra oxidada, con una capa de cobre en la cara frontal, para estructuras de níquel negativas. e) Muestra sin óxido, con una capa de cobre en la cara posterior, para estructuras de níquel positivas. A la izquierda se puede ver el contacto del papel de cobre y la gota de soldadura de plata protegidas por cinta kapton (ya está recubierta con PDMS). g) La cara frontal de la muestra *f*), en la que la ventana en el PDMS se ha abierto y se ha atacado el silicio. Lo que se ve es la estructura de PDMS liberada. h) La muestra *g*), luego del depósito de níquel. Lo que se ve es la estructura de PDMS y níquel. i) La muestra *d*) luego del depósito de níquel. El cobre ha sido atacado. Dado que en esta estructura prácticamente todo el volumen es de níquel, cuando se le quita el silicio la imagen es prácticamente la misma.



**Fig. 3.32.** Imágenes de la superficie de una muestra durante el proceso de fabricación de una estructura de níquel negativa. a) Antes del electrodeposición de níquel, poros vacíos, malla de silicio. b) y c) Poros rellenos de níquel, malla con capa de cobre. d) y e) Poros rellenos de níquel, malla de silicio sin la capa de cobre. f) Poros rellenos de níquel, con malla de silicio rebajada en profundidad.



**Fig. 3.33.** Imágenes de la superficie de una muestra durante el proceso de fabricación de una estructura de níquel negativa. a) Antes del electrodeposito de níquel, poros vacíos, malla de silicio. Luego del relleno de PDMS, la imagen es similar, debido a que el PDMS es transparente. b) Capa de PDMS arrancada de la cara frontal de la muestra. c) d) y e) Poros rellenos de PDMS, malla de aire, en el fondo la estructura de silicio de soporte. De menos a más profundo el ataque al silicio. f) Poros rellenos de PDMS, malla de níquel.

## **Capítulo 4**

### **Resultados**

En este capítulo se presentan los resultados que se han alcanzado en el proyecto, desde la caracterización del crecimiento de níquel en alúmina porosa, hasta las medidas de reflexión realizadas a las estructuras fabricadas.

Las conclusiones derivadas de los resultados se incluyen también en éste capítulo.

Finalmente, contiene el trabajo futuro a desarrollar en base a los resultados y conclusiones del proyecto, no sólo en la fabricación de cristales fotónicos sino también en otras aplicaciones en las que estructuras con metales, óxidos y semiconductores pueden ser aprovechadas.

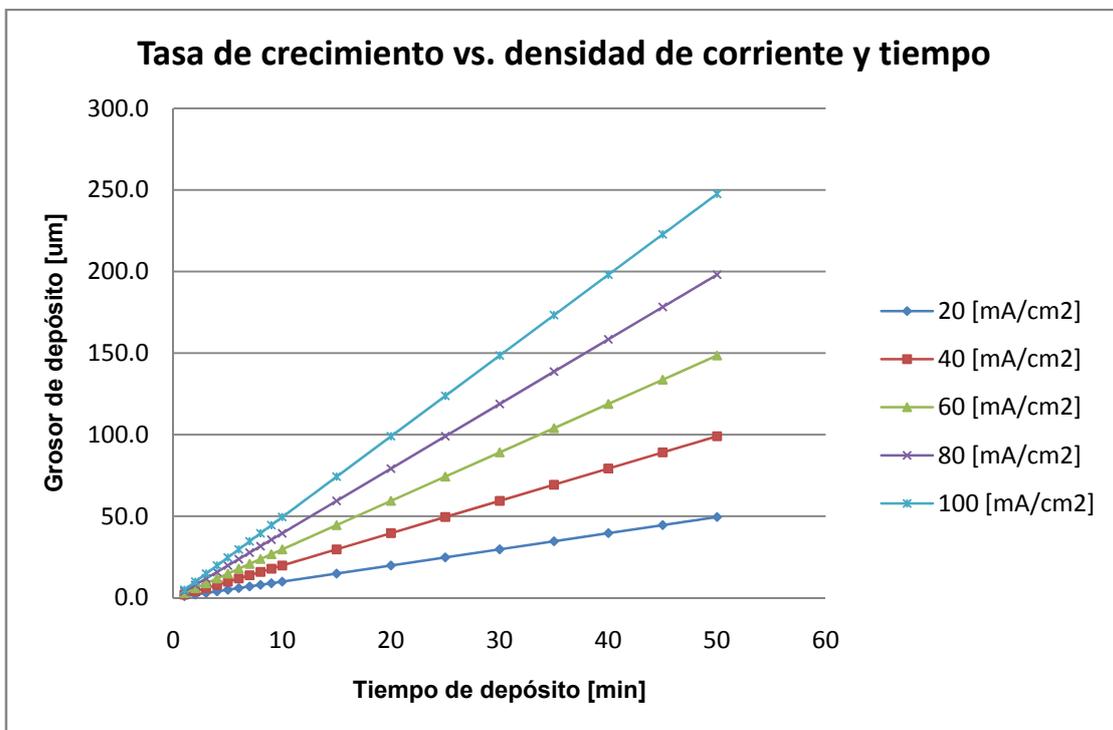
Durante la caracterización del crecimiento de níquel en alúmina porosa, también se han observado aplicaciones que pueden ser interesantes.

## 4.1. Resultados del proyecto

### 4.1.1. Curva de electrodeposición de níquel en función de la densidad de corriente y el tiempo

Para depositar grosores de níquel de manera controlada, es necesario conocer cuál es su dependencia respecto a la densidad de corriente aplicada y al tiempo de depósito. Para ello se utilizó alúmina porosa. En el apartado 3.5 se presentaron las ecuaciones que gobiernan el depósito y las gráficas con las que se puede estimar el tiempo necesario para lograr un grosor de depósito de níquel, con una densidad de corriente determinada. Estos resultados son válidos para silicio macroporoso y para PDMS macroporoso.

Promediando las curvas de la Fig. 3.26, se obtiene la gráfica siguiente:



**Fig. 4.1.** Tasa de crecimiento promedio [ $\mu\text{m}$ ] en función a la densidad de corriente [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ] y tiempo [min].

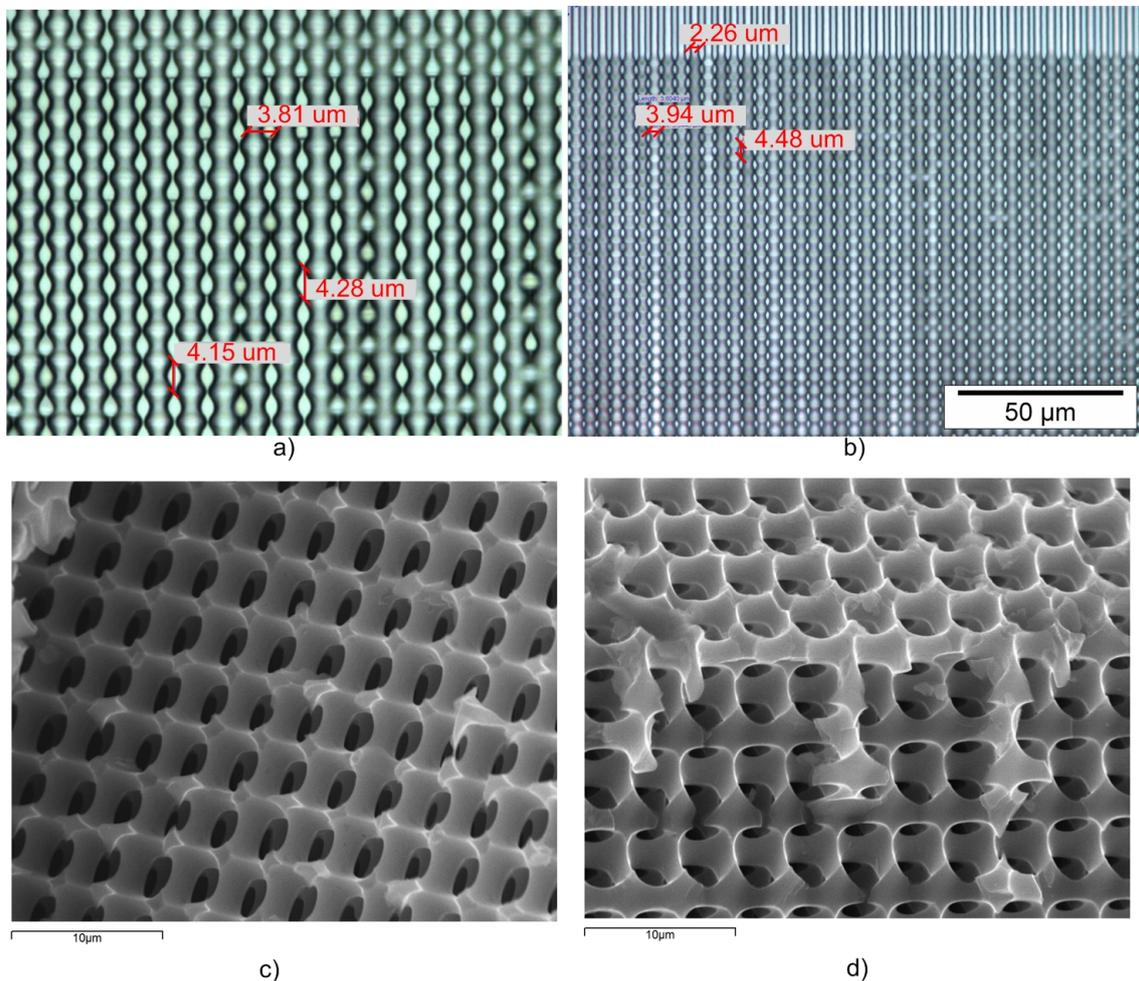
Si la temperatura es  $50 \pm 2$  °C, entonces el error en la estimación es menor al 10%.

#### 4.1.2. Estructuras de silicio 2D y 3D

Las primeras estructuras que se obtuvieron son los moldes de silicio macroporoso; en primera instancia las estructuras moduladas y luego de las oxidaciones – ataques de HF sucesivos, las estructuras 3D.

La Fig. 4.2 muestra la estructura modulada antes de ser tratada para convertirse en 3D interconectada y el resultado final luego de cuatro oxidaciones – ataques de HF. Las imágenes tomadas en SEM ofrecen una mejor vista del resultado, por lo que se hacen indispensables a la hora de evaluar los resultados de las estructuras.

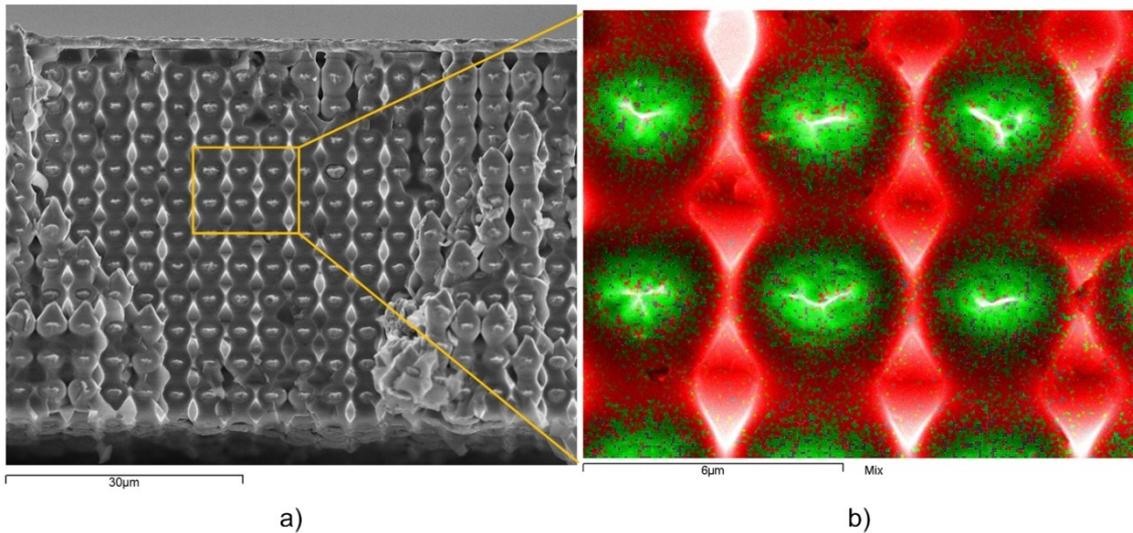
Se han hecho medidas ópticas en este tipo de estructuras, cuyo análisis se puede encontrar en (30).



**Fig. 4.2.** Imágenes de las estructuras de silicio macroporoso. a) Imagen lateral tomada en microscopio óptico de los poros modulados antes de las oxidaciones – ataques de HF sucesivos. b) Imagen lateral de los poros luego de cuatro oxidaciones – ataques de HF. c) y d) Imagen SEM a vista de pájaro de los poros luego de cinco oxidaciones – ataque de HF.

### 4.1.3. Estructuras de níquel – silicio

Si bien el objetivo del proyecto es fabricar estructuras de níquel macroporoso, también se pueden aprovechar las estructuras níquel – silicio. Nótese que un cristal fotónico se caracteriza por tener dos materiales con constantes dieléctricas distintas. En la Fig. 4.3 se puede observar una estructura negativa de níquel, con el molde de silicio macroporoso.



**Fig. 4.3.** Estructura níquel – silicio. a) Imagen SEM de una estructura níquel – silicio. b) Imagen EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), que permite determinar los elementos que componen la muestra. En rojo, silicio y en verde, níquel.

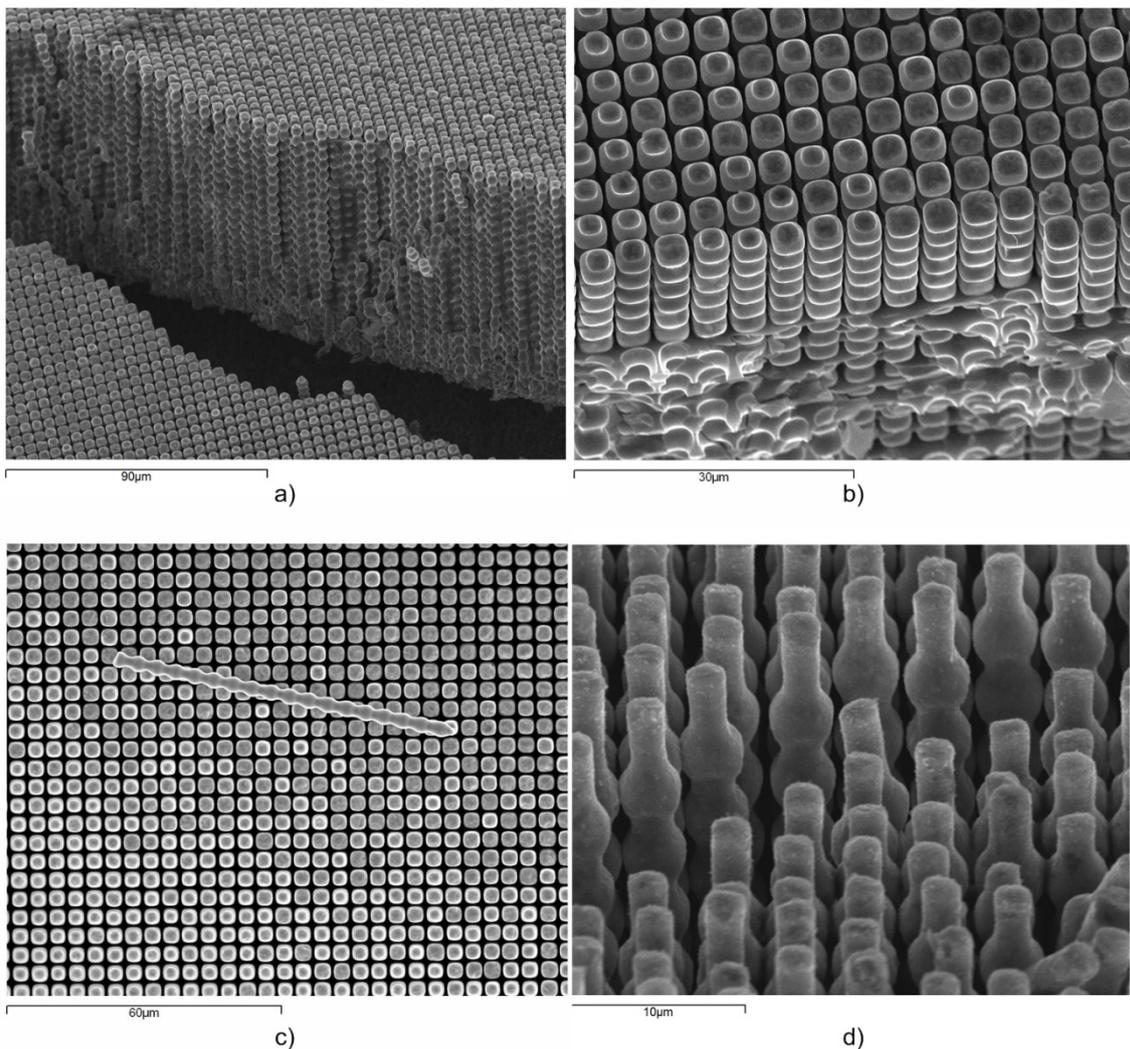
### 4.1.4. Estructuras de níquel

Si bien las estructuras de níquel que se fabricaron tenían como objetivo ser tratadas como cristales fotónicos, el proceso de fabricación puede aprovecharse para obtener estructuras de níquel para otras aplicaciones.

#### 4.1.4.1. Estructuras de níquel negativas

Las estructuras de níquel son el objetivo de este proyecto. En las Fig. 4.4 y Fig. 4.5 se observan dos tipos de estructuras negativas de níquel.

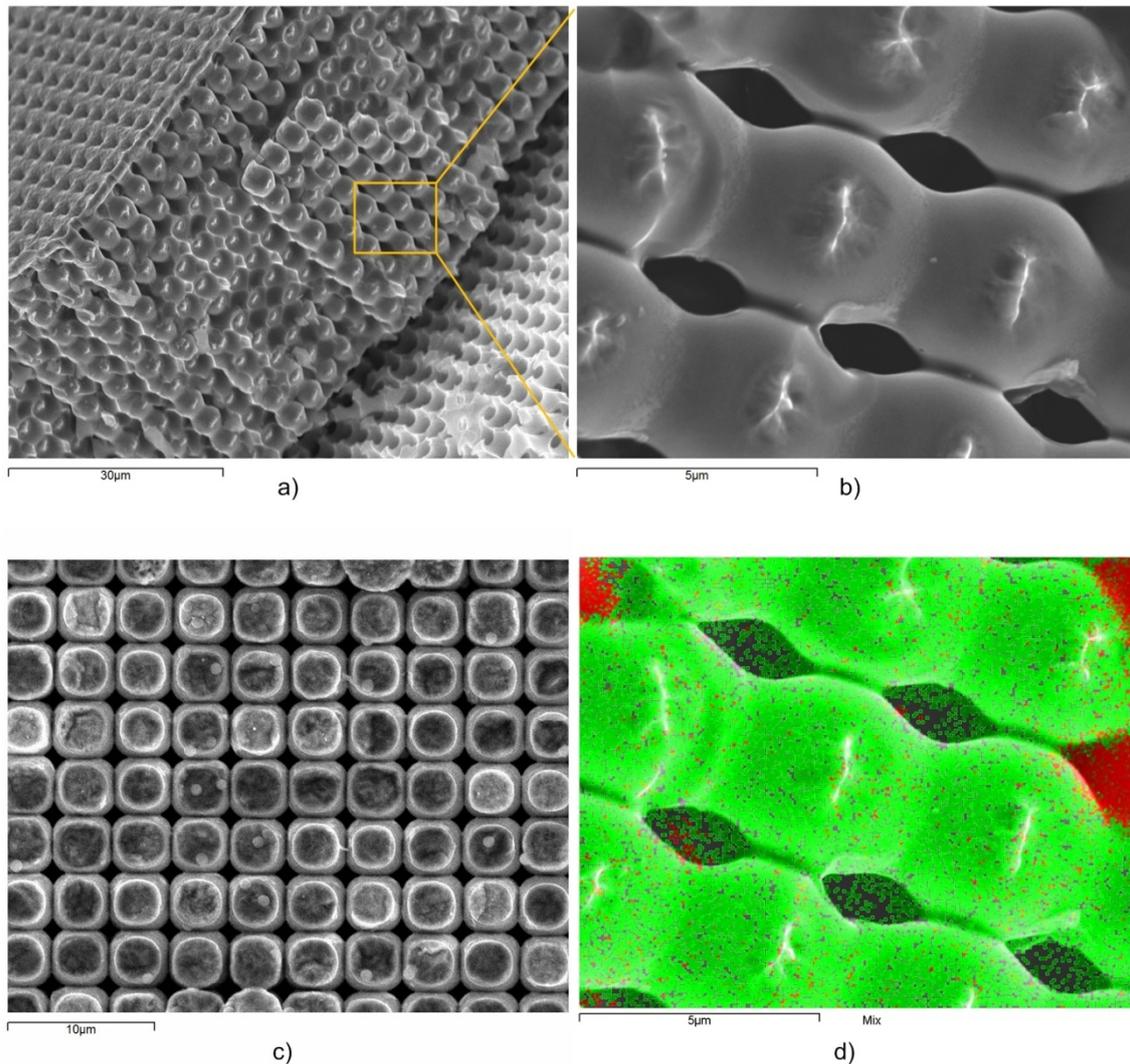
En la Fig. 4.4 se muestran dos estructuras moduladas de níquel con el mismo perfil, sólo que en la Fig. 4.4d el depósito de níquel alcanzó el poro recto. Es interesante notar que en la cara frontal y en profundidad se puede ver claramente la separación entre pilares.



**Fig. 4.4.** Imágenes SEM de una estructura de níquel modulada. a) Vista a ojo de pájaro de la superficie frontal y de un corte lateral. b) Detalle del corte lateral. c) Vista de la superficie de la estructura junto a un pilar de níquel modulado. d) Otra estructura en el depósito de níquel alcanzó el perfil recto del diseño.

En la Fig. 4.5 se muestran imágenes de una muestra 3D interconectada de níquel. A diferencia de las estructuras moduladas de la figura anterior, se puede apreciar tanto en la superficie frontal como en profundidad que los pilares se interconectan entre sí. Cuando la muestra fue partida en dos partes para poder

observarla, en la línea de corte se separaron los pilares adyacentes de cada muestra. La prueba son las zonas más claras de cada periodo, que son las zonas donde estaba la interconexión entre pilares.

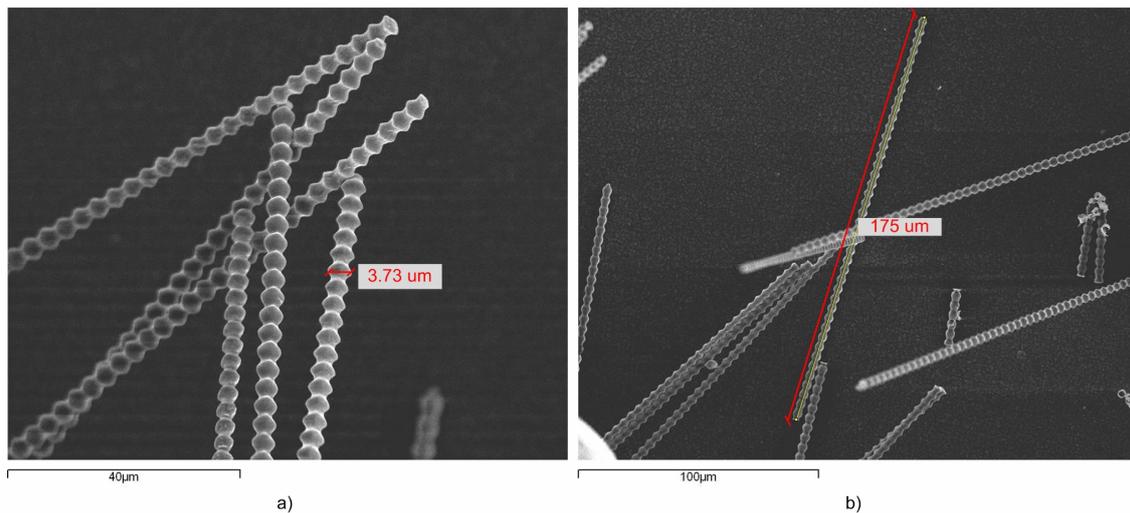


**Fig. 4.5.** Imágenes SEM de una estructura de níquel 3D interconectada. a) Vista de pájaro de la superficie y del corte lateral de la estructura. En la parte inferior derecha se puede ver la parte de silicio que no fue rellenada con níquel ni atacada con KOH. b) Detalle de la estructura, los picos blancos son los puntos de unión que se quebraron al separar cada periodo del periodo adyacente. c) Vista de la cara frontal de la superficie. d) Imagen EDS de la estructura, en verde el níquel y en rojo silicio. Éste aparece porque el análisis se hizo en una zona cercana al final de la estructura de níquel y el inicio de la de silicio.

Para poder observar la estructura de níquel que quedó sin rellenar, no se atacó todo el silicio sino solamente la zona con níquel.

En el análisis EDS se puede observar que toda la estructura es de níquel; aunque en el fondo se observa la estructura de silicio que no ha sido atacada.

También pueden fabricarse pilares rectos o modulados libres, es decir, sin una capa que los sujete y mantenga en su posición. En la Fig. 4.6 se pueden observar pilares modulados libres. En el caso de las estructuras 3D interconectadas esto no es posible, ya que cada pilar está conectado con los pilares vecinos.



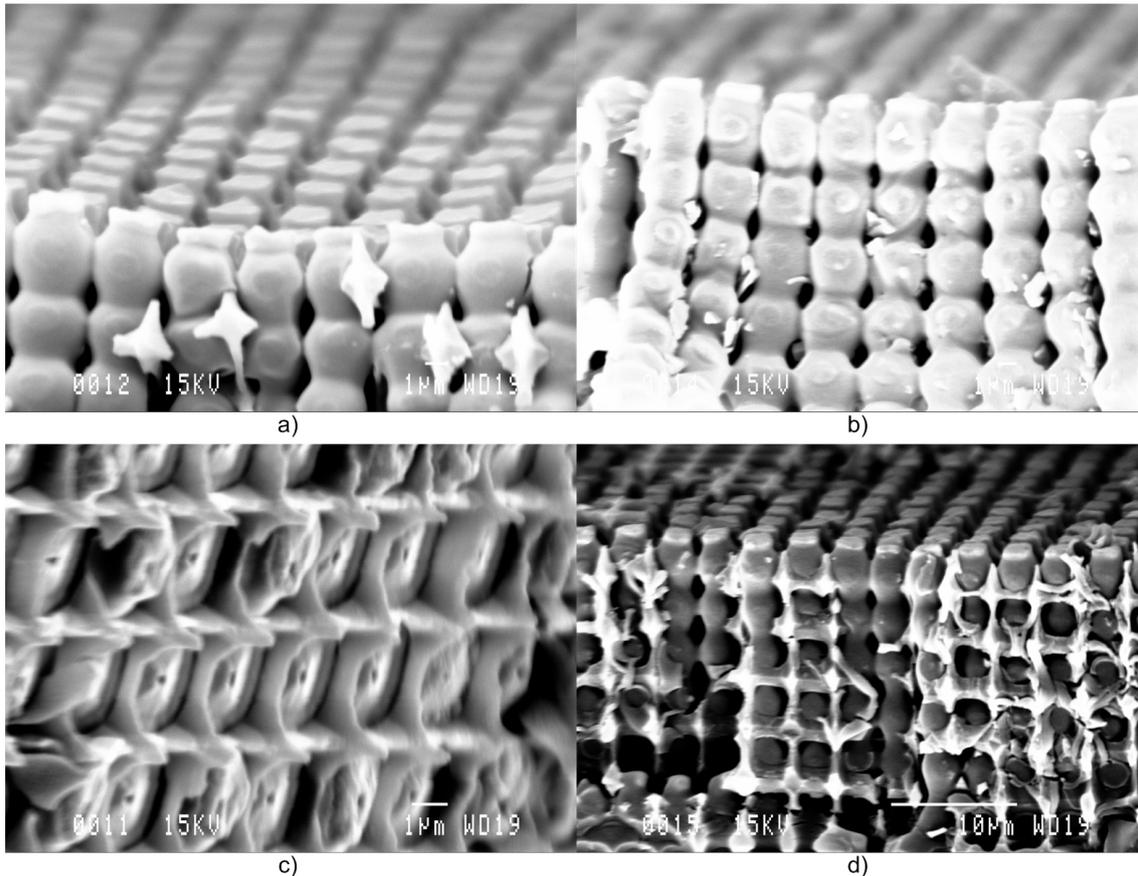
**Fig. 4.6.** Imágenes SEM de pilares modulados de níquel libres, sin una capa que los mantenga en su sitio, como sucede en los casos anteriores.

#### 4.1.4.2. Estructuras de níquel positivas

En las estructuras positivas de níquel no ha sido posible quitar el PDMS debido a que los resultados finales son muy recientes, y no dio tiempo para llevar las muestras al RIE.

Dado que la estructura de níquel positiva ocupa muy poco del volumen total de la muestra, es muy frágil. Cuando se hace el corte de la muestra para poder observarla, la estructura de níquel se quiebra y se arranca.

La Fig. 4.7 muestra el resultado de un corte de una de estas muestras. Como se puede observar, se observan claramente los pilares de PDMS interconectados entre sí y los vestigios de la estructura de níquel. En la muestra de la Fig. 4.7c el níquel creció más allá de la superficie de PDMS, cubriéndola con una capa. Se puede observar que su superficie tiene la forma inversa de la estructura de PDMS.



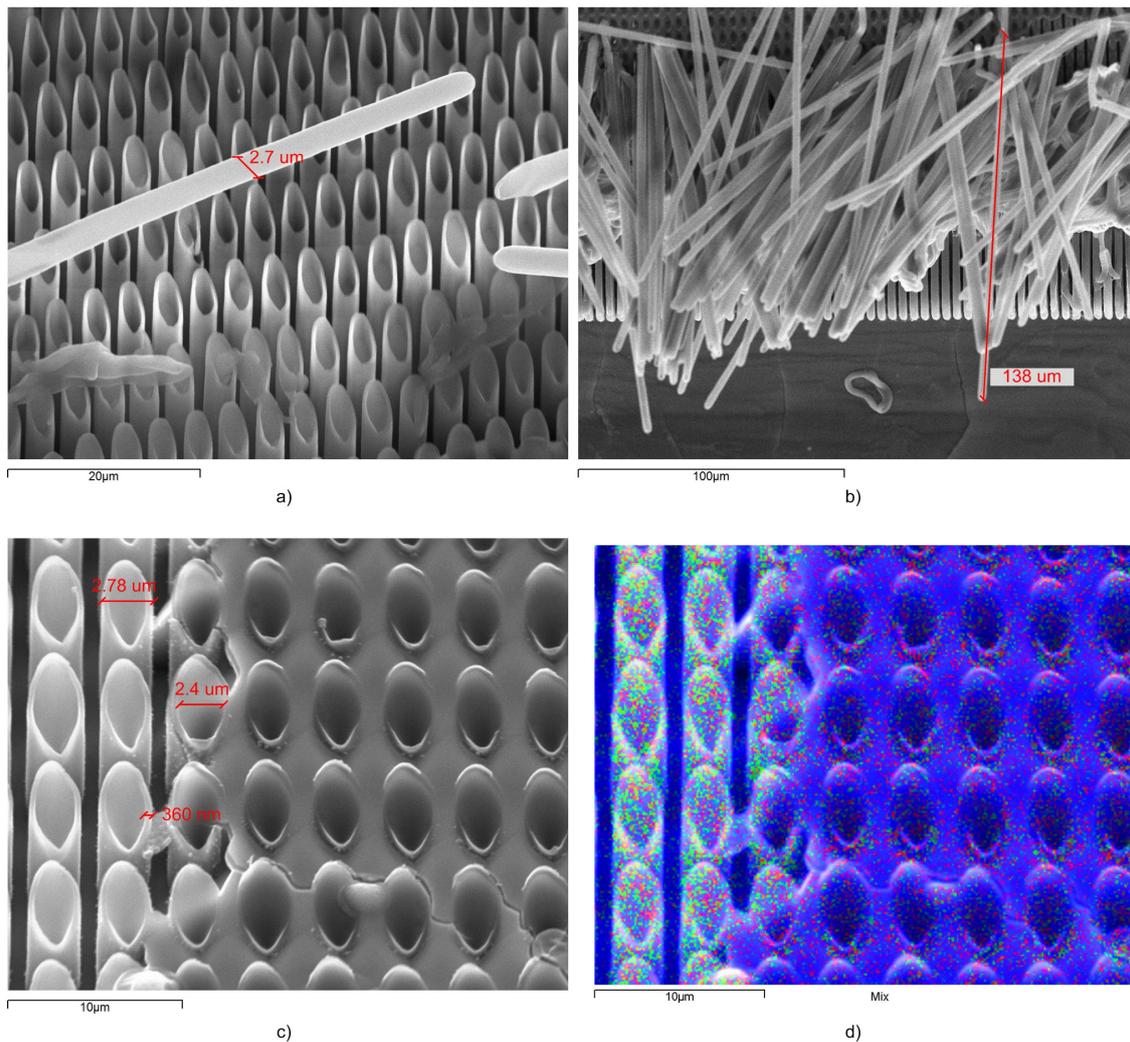
**Fig. 4.7.** Imágenes SEM de una estructura 3D de níquel. a) y b) imágenes laterales de los pilares de PDMS. En el espacio restante se encontraba la estructura de níquel. Las zonas más claras son los pedazos restantes de níquel. c) Imagen de la superficie de la estructura (níquel). Esta zona se arrancó al momento de hacer el corte de la muestra. d) Vista lateral donde se puede observar más claramente la estructura de níquel (la zona más clara) entre los pilares de PDMS.

#### 4.1.5. Estructuras negativas de PDMS

Se pueden crear pilares de PDMS rellenando muestras de silicio macroporoso con poros rectos. Es interesante notar que se pueden lograr pilares completamente rellenos o pilares huecos, a manera de tubos de PDMS.

Esto depende básicamente del tiempo que se deja la muestra en vacío ( $10^{-1}$  mbar). Al principio el PDMS moja la pared de los poros y luego poco a poco el aire que queda es expulsado del poro. Si se deja pocos minutos, se obtienen tubos; si se deja más de 30 minutos, el poro está relleno.

Este resultado puede dar lugar a aplicaciones aprovechando las cualidades del PDMS en microfluídica o en biotecnología. El diámetro interno del tubo de PDMS puede ser menor al diámetro del poro (el molde).



**Fig. 4.8.** Imágenes SEM de pilares de PDMS huecos. a) Vista de pájaro de una zona en la que el PDMS ha sido cortado. b) Vista lateral de un grupo de pilares, en primer plano un grupo desordenado y en el fondo uno ordenado. c) Vista del límite entre pilares de PDMS sin silicio y pilares con silicio. d) Imagen EDS, en azul silicio, en blanco oxígeno y en rojo carbono.

En la Fig. 4.8 se pueden observar pilares de PDMS huecos. Cuando se va a estudiar una muestra en un SEM, es necesario que sea conductora. El PDMS no lo es, por tanto antes de colocarla en el equipo, es necesario recubrirla con una capa de carbono, por eso en el análisis EDS aparece en toda la imagen. Nótese que en la Fig. 4.8d se observa que las dos primeras columnas de la izquierda el tubo de PDMS se cortó en una parte de su largo sin silicio, en cambio en el resto de las columnas se cortó a la altura del silicio.

No sólo se pueden hacer tubos rectos, sino también modulados, dependiendo únicamente del perfil del molde.

Si bien se han fabricado estructuras de PDMS 3D, no se han podido fotografiar debido a que los resultados son recientes, y no hubo tiempo suficiente para llevarlas al SEM. Sin embargo, en la Fig. 4.7a se puede observar la apariencia que tiene una de 3D, si se le quitan los restos de níquel.

#### **4.1.6. Pilares de níquel en alúmina porosa**

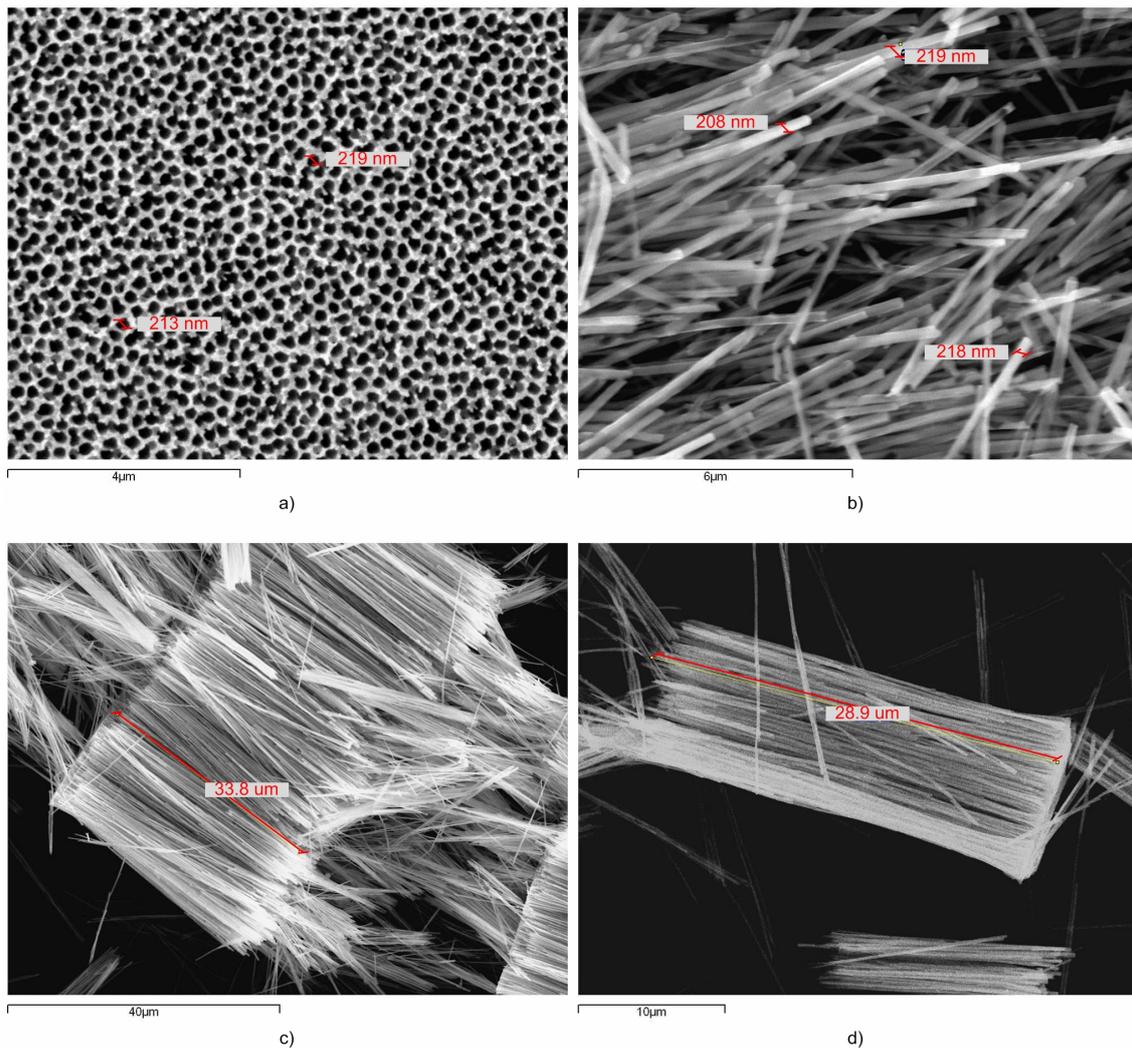
Un producto obtenido cuando se realizó la caracterización del depósito de níquel son los pilares de níquel, que pueden ser liberados atacando la alúmina porosa con hidróxido de sodio 6 M durante 5 minutos, tiempo en el que toda la alúmina desaparece.

Dependiendo del tipo de alúmina porosa, el diámetro que pueden tener los pilares son: 20 nm, 100 nm y 200 nm. El grosor promedio de las membranas es de 60  $\mu\text{m}$ , por tanto ese es el largo máximo de los pilares.

Los pilares pueden crecer dentro de la alúmina con y sin contacto entre ellos, es decir, es posible depositar una capa de níquel en la superficie, de manera que los pilares tengan una base común, de la misma manera que en los pilares de silicio macroporoso.

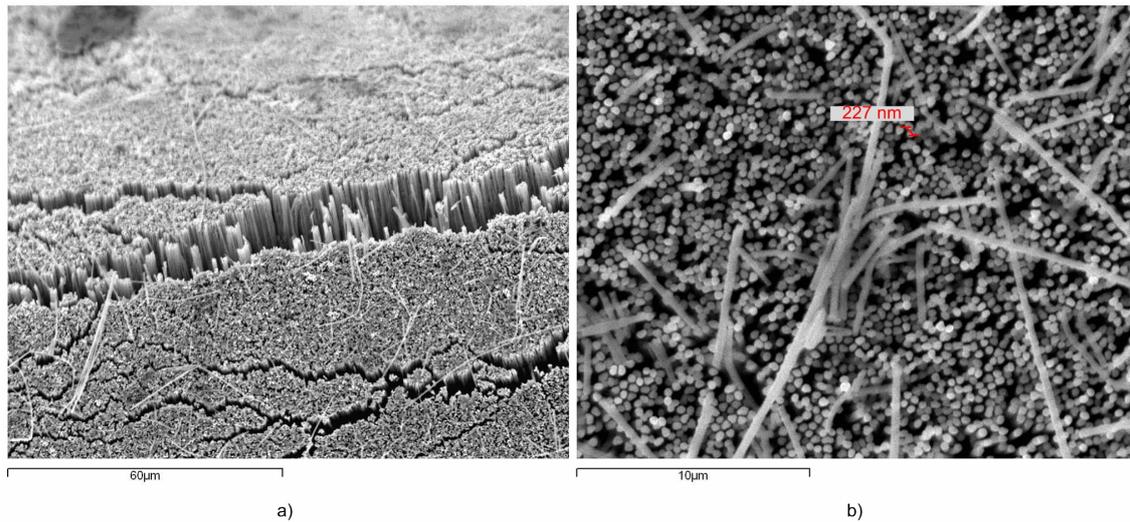
En la Fig. 4.9 se pueden observar pilares de níquel que no tenían una base común, es decir, cuando la alúmina fue disuelta, los pilares quedaron libres en la solución de hidróxido de sodio.

Dado que el níquel es un material ferromagnético, puede colocarse un imán en la base del recipiente que contiene los pilares suspendidos en hidróxido de sodio y retirar la solución.



**Fig. 4.9.** Imágenes SEM de pilares de níquel. a) Vista de la superficie de una muestra de alúmina porosa, en la crecerán los pilares de níquel. b) Vista a ojo de pájaro de pilares de níquel. c) y d) Vista a ojo de pájaro del largo de dos grupos distintos de pilares de níquel depositados en alúmina porosa.

Los pilares también pueden mantener la forma que tomaron en el molde de alúmina porosa, como muestra la Fig. 4.10. Pueden compararse las superficies de la Fig. 4.10b y Fig. 4.9a, la segunda es el molde en el que crece la primera.



**Fig. 4.10.** Imágenes SEM de pilares de níquel. a) Vista a ojo de pájaro de pilares de níquel con una capa común de níquel en la superficie posterior. b) Vista de la superficie frontal de los pilares.

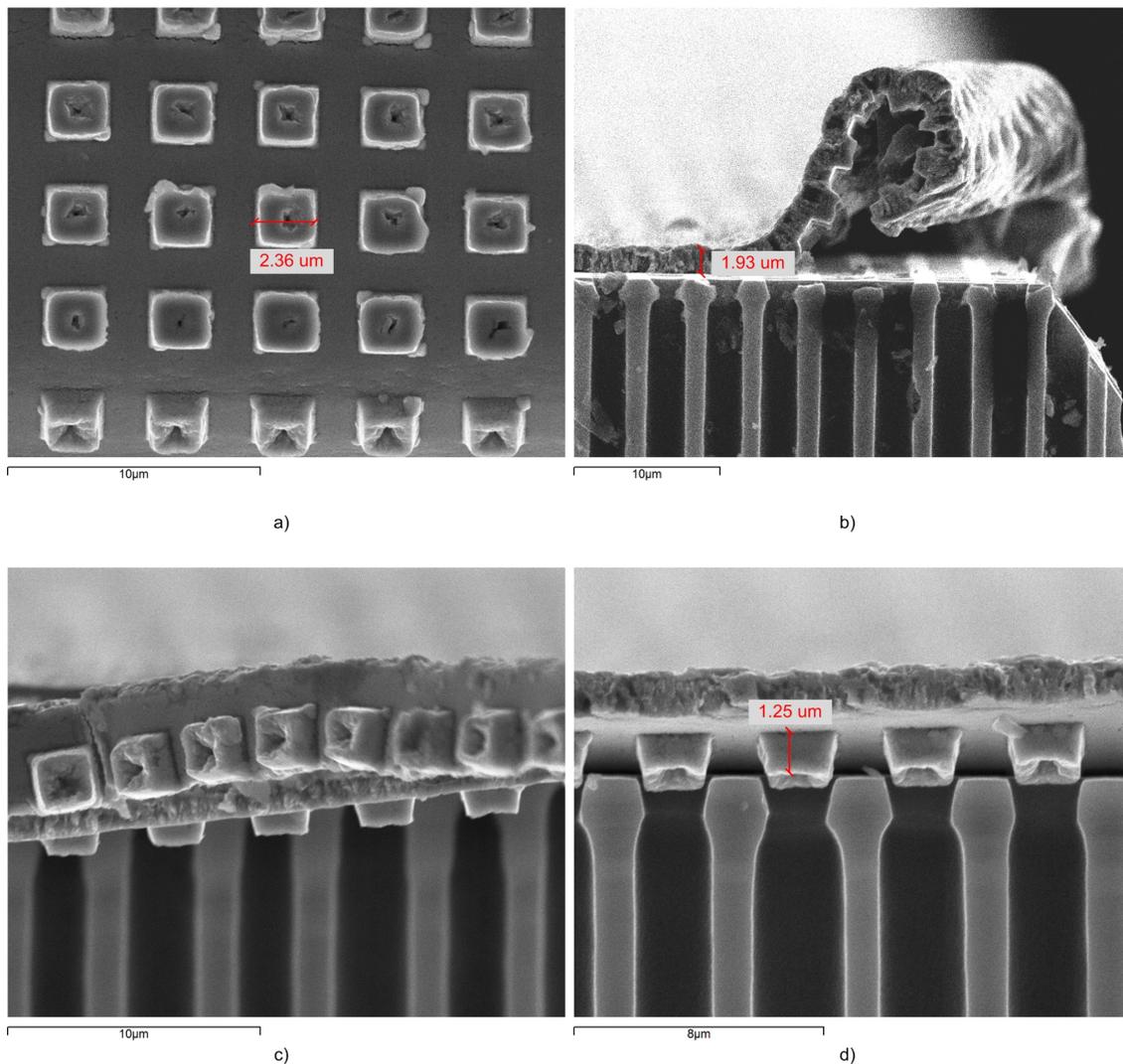
#### **4.1.7. Electrodeposición de una capa de níquel como contacto eléctrico**

Antes de depositar la capa de cobre (en el caso de las estructuras negativas) se oxida la muestra de silicio macroporoso, esto con el objetivo de que esté aislada. Así el contacto eléctrico es la capa de cobre evaporada, y es a partir de ella donde crece el níquel.

Pero si la muestra no se oxida, entonces se polariza, y el depósito no se hace sobre la capa de cobre, sino más bien sobre la cara frontal del silicio macroporoso. Conforme se va depositando níquel en la cara frontal, los poros se van tapando, de manera que la cara frontal tiene una capa de cobre que la cubre completamente.

Uno de los problemas que aparecieron en el desarrollo del proyecto es que la capa de cobre evaporada no tapa completamente el poro, lo que hace que crezca níquel en ambas caras de la capa. Si se quieren hacer pilares libres por ejemplo, o cristales fotónicos, esto no es deseable. La solución que se encontró es proteger la capa de cobre con cinta kapton.

Si se podría lograr que la capa de cobre cubra los poros, mediante el electrodeposito de cobre, entonces podría optimizarse el proceso (29).



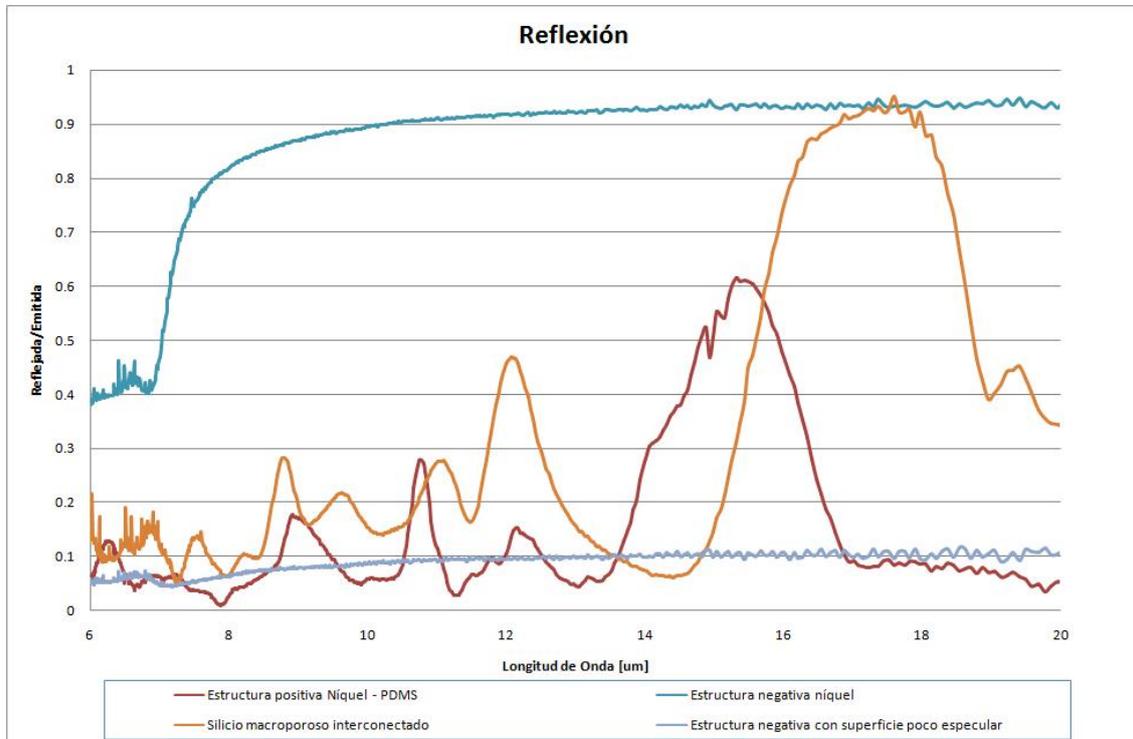
**Fig. 4.11.** Imágenes SEM de una capa de níquel. a) Vista de la cara interna de la capa de níquel que cubre la entrada de los poros. b) Vista lateral de la capa de níquel separada de la muestra de silicio macroporoso. c) y d) Detalle del tapón que se forma en la entrada de cada poro.

#### 4.1.8. Medidas de reflexión de estructuras de silicio y níquel macroporoso

Como se ha visto anteriormente, se ha podido fabricar estructuras de níquel utilizando silicio macroporoso como molde. Una de las aplicaciones de estas estructuras son los cristales fotónicos.

Se han hecho medidas de reflexión a las estructuras fabricadas, para observar su comportamiento como cristal fotónico. Estas medidas confirman que se comporta

como un cristal fotónico, pero como se comentó en el Capítulo 1, la simulación de ésta estructura no entra dentro el alcance del proyecto.



**Fig. 4.12. Medidas de reflexión realizadas a cuatro estructuras diferentes.**

En la Fig. 4.12 se observan las medidas realizadas a las muestras fabricadas. La estructura de silicio macroporoso 3D interconectado fue oxidada cuatro veces, tiene una banda prohibida en la franja esperada (6).

La estructura negativa de níquel presenta una banda prohibida mucho más grande que la de la muestra anterior; se comporta como si fuera completamente sólida, debido a que el volumen que ocupa en la estructura es muy grande respecto al del aire.

La estructura positiva de níquel – PDMS muestra una banda prohibida desplazada respecto a la del silicio macroporoso. Esta muestra no refleja tanto como las otras debido a que la estructura de PDMS sobresale respecto a la de níquel, por lo tanto no tiene una superficie especular.

La cuarta estructura es negativa de níquel, pero la medida se hizo en la cara posterior de la muestra, donde la superficie ha sido atacada por KOH. La superficie es rugosa, nada especular, por eso refleja una porción tan pequeña de la luz recibida. Su respuesta debería ser la misma que la estructura de níquel negativa.

Ahora es necesario simular estructuras de níquel, y una vez que éstas cumplan con los parámetros de diseño, deberán fabricarse con el proceso elaborado en este proyecto.

## **4.2. Conclusiones**

Los resultados obtenidos del trabajo han permitido llegar a las conclusiones siguientes:

La fabricación de silicio macroporoso requiere de la caracterización del proceso electroquímico y del diseño del perfil de corriente necesario para fabricar estructuras con poros lisos o modulados.

Las obleas de silicio destinadas a la fabricación de silicio macroporoso deben cumplir una serie de condiciones para que los poros obtenidos sean uniformes. Antes de estar listas para el proceso electroquímico, las obleas deben ser sometidas a un proceso de preparación previo.

No es posible obtener estructuras de silicio macroporoso 3D utilizando solamente el proceso electroquímico. Es necesario realizar un tratamiento posterior para conseguir que una muestra con poros modulados se convierta en una 3D.

Se ha demostrado que la utilización de silicio macroporoso como molde da lugar a estructuras homogéneas y repetibles.

La fabricación de las estructuras de silicio macroporoso requiere de la utilización de tecnologías de fabricación de microsistemas, tales como micromecanizado de superficie (evaporación, oxidación, RIE), micromecanizado de volumen (ataque isotrópico, HF y anisotrópico, KOH).

Se ha caracterizado el crecimiento de níquel en estructuras porosas, y se ha demostrado que el depósito es uniforme en toda la superficie, dentro de un rango aceptable de error.

Es posible fabricar estructuras de níquel 2D y 3D, tanto positivas como negativas a partir de un molde de silicio macroporoso.

Dado que se ha fabricado varias muestras por cada proceso, y los resultados conseguidos son similares (con un pequeño porcentaje de error), los resultados son repetibles.

Ahora que se tiene un proceso de fabricación probado, se puede empezar a simular estructuras de níquel, a partir del rango de frecuencia en el que se desea que esté la banda prohibida del cristal fotónico

Se puede controlar el crecimiento de pilares de níquel en alúmina porosa.

El PDMS es resistente a todos los procesos a los que se somete la muestra (HF, KOH, baño electrolítico), por tanto es un material adecuado (como material sacrificial) para la fabricación de estructuras positivas.

Las estructuras de PDMS pueden tener diversas aplicaciones, gracias a las características del material. Pueden conseguirse estructuras huecas o completamente rellenas.

El crecimiento de níquel en medios porosos ha sido caracterizado en detalle.

Es posible fabricar pilares libres, rectos o modulados de níquel en moldes de silicio macroporoso o alúmina porosa, es decir, sin interconexión entre ellos o sobre una capa de níquel que los sustente.

### **4.3. Trabajo futuro**

Durante el desarrollo del proyecto, surgieron ideas que por limitaciones de tiempo no pudieron ser llevadas a cabo que en su momento. Al finalizarlo, también han surgido propuestas de trabajo futuro, que pueden ser desarrolladas a partir de la bibliografía existente y de los resultados y conclusiones que aporta este documento.

Hay también procesos que no pudieron ser completados en el tiempo limitado que se tenía para concluir el proyecto, que sin duda arrojarán resultados muy interesantes.

Todas estas ideas, propuestas y procesos han sido resumidos aquí como posibilidades de trabajo futuro, tanto para la realización de proyectos finales de carrera como para aplicaciones que pueden dar lugar a artículos.

Las muestras de alúmina porosa rellenas de níquel pueden dar lugar a sensores de diversas variables, dado que se modificarían las características de la alúmina porosa. De esta manera, podría comportarse como sensor de gases, temperatura, humedad, etc.

La combinación de níquel y silicio puede dar lugar a dispositivos que aprovechen las características de ambos materiales.

Al final del proyecto se han hecho pruebas rellenando alúmina porosa con PDMS, y aunque no se han podido obtener imágenes SEM, mediante un microscopio óptico se puede apreciar pilares de PDMS, por lo que podría pensarse en aplicaciones de microfluídica, por ejemplo.

Hasta ahora se han rellenado estructuras regulares, donde los poros se repiten ordenadamente en toda la muestra. Utilizando técnicas de fabricación, podría modificarse la uniformidad de las estructuras.

Uno de los problemas más recurrentes, es que al cortar la muestra para llevarla al SEM el corte es muy malo, debido a que la cristalinidad de la muestra se pierde. Cuando la muestra es sólo de silicio, es muy sencillo cortarla, pero cuando tiene níquel o PDMS, es mucho más complicado. El corte con láser podría dar buenos resultados.

Lamentablemente no se ha tenido el tiempo suficiente como para hacer pruebas en el RIE; quitar el PDMS y dejar libres las estructuras de níquel. Dado que el proceso de preparación de estructuras de níquel con PDMS está probado, queda fabricarlas y liberar las muestras.

## Bibliografía

1. V. Lehmann, "*Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*", Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
2. D. R. Turner, "*Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions*", J. Electrochem. Soc., Vol. 105, 1958.
3. V. Lehmann, H. Föll, "*Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon*", J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1990.
4. D. Everett, "*IUPAC, Manual of Symbol and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I*", Pure Appl. Chem., Vol. 31, 1972.
5. T. Trifonov, "Photonic Band Gap Analysis and Fabrication of Macroporous Silicon by Electrochemical Etching.", Doctoral Thesis, URV, 2004.
6. T. Trifonov, M. Garín, A. Rodríguez, R. Alcubilla, "*Optical properties of 3D macroporous silicon structures*", Porous Semiconductors: Science and Technology, Mallorca – España, 2008.
7. V. Lehmann, "*The Physics of macropore formation in low doped n-type silicon*", Journal Electrochemical Society, Vol. 140, 1993.
8. V. Lehmann, "*The physics of macroporous silicon formation*", Thin Solid Films, No. 255, 1995.
9. M. Garín, T. Trifonov, A. Rodríguez, R. Alcubilla, "*Infrared thermal emission in macroporous silicon three-dimensional*", Applied Physics Letters, Vol. 91, 2007.
10. T. Trifonov, A. Rodríguez, L. F. Marsal, J. Pallarès, R. Alcubilla, "*Macroporous silicon: A versatile material for 3D structure fabrication*", Sensors and Actuators, Vol. A 141, 2008.
11. J. Joannopoulos, S. Johnson, J. Winn, R. Meade, "*Photonic Crystals, Molding the Flow of Light*", 2<sup>nd</sup> Ed., New Jersey: Princeton University Press, 2008.
12. T. Trifonov, A. Rodríguez, L. F. Marsal, J. Pallarès, R. Alcubilla, "*Analysis of photonic band gaps in two-dimensional photonic crystals with rods covered by a thin interfacial layer*", Physical Review, Vol. A 70, 2004.
13. K. Zdeněk, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, T. Trifonov, A. Rodríguez, R. Alcubilla, L. Marsal, "*Characterization of 2D macroporous silicon photonic crystals: Improving the photonic band identification in angular-dependent reflection spectroscopy in the mid-IR*", Materials Science and Engineering, Vol. 147, 2008.

14. T. Trifonov, A. Rodríguez, L. F. Marsal, J. Pallarès, R. Alcubilla, "Fabrication of two- and three-dimensional photonic crystals by electrochemical etching of silicon", *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 2, 2005.
15. N. Kanani, "Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice", Oxford : Elsevier, 2004.
16. K. Popov, S. Djokic, B. Grgur, "Fundamental Aspects of Electrometallurgy", New York : Kluwer Academic Publishers, 2002.
17. K. Nielsch, F. Müller, A. Li, U. Gösele, "Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition", *Advanced Materials*, Vol. 12, 2000.
18. K. Nielsch, F. Müller, G. Liu, R. Wehrspohn, U. Gösele, "Magnetic Nanowire Arrays obtained by electrodeposition in ordered alumina templates", *Advanced Materials*, Vol. 12, 2000.
19. R. Brown, "RF/Microwave Hybrids: Basics, Materials and Processes", Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003.
20. A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. Bennett, J. Xu, "Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition", *Applied Physics Letters*, Vol. 79, 2001.
21. I. Rahman, K. Razeeb, M. Rahman, M. Kamruzzaman, "Fabrication and characterization of nickel nanowires deposited on metal substrate", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 262, 2003.
22. Y. Lin, X. Ting., B. Cheng, B. Geng, L. Zhang, "Ordered nickel oxide nanowire arrays and their optical absorption", *Chemical Physics Letters*, Vol. 380, 2003.
23. H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel, "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 137, 1990.
24. J. Lee, C. Park, G. Whitesides, "Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices", *Analytical Chemistry*, Vol. 23, 2003.
25. J. McDonald, D. Duffy, J. Anderson, D. Chiu, H. Wu, O. Schueller, G. Whitesides, "Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)", Vol. 21, 1999.
26. J. Lötters, W. Olthuis, P. Veltink, P. Bergveld, "The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 7, 1997.
27. J. Garra, T. Long, J. Currie, T. Schneider, R. White, M. Paranjape, "Dry etching of polydimethylsiloxane for microfluidic systems", *Journal of Vacuum Science & Technology*, Vol. 20, 2002.

28. M. Jeske, J. Schultze, M. Thönissen, H. Münder, "*Electrodeposition of metals into porous silicon*", Thin Solids Film, 1995.
29. M. Garín, T. Trifonov, A. Rodríguez, R. Alcubilla, "*Infrared thermal emission in macroporous silicon three-dimensional*", Applied Physics Letters, Vol. 91, 2007.
30. T. Trifonov, A. Rodríguez, F. Servera, L. F. Marsal, J. Pallarès, and R. Alcubilla, "*High-aspect-ratio silicon dioxide pillars*", Vol. 8, 2005.