

Diseño y Fabricación de Dispositivos por Litografía de Nanoimpresión.

Yoliano Jarrouj Zoudi

Tutores:

Dr. Francisco Javier González Contreras

Dr. Gabriel González Contreras.

*CIACYT, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona #550, Col. Lomas 2a.
Sección, CP 78210, San Luis Potosí, S.L.P., MÉXICO.*

yulianoj@yahoo.com; javier.gonzalez@uaslp.mx; gabriel.gonzalez@uaslp.mx



Trabajo de grado para optar al título de Maestro en Ciencias Aplicadas del Posgrado de Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Diseño y Fabricación de Dispositivos por Litografía de Nanoimpresión.

Dr. Francisco Javier González
Tutor Académico

Dr. Gabriel González Contreras.
Tutor Académico

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez
Sinodal

Dr. Edgar López Luna.
Sinodal

Septiembre de 2017.

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar a mi esposa y mis hijos por estar allí en los momentos que más los he necesitado. A mis padres, que desde la lejanía han estado pendiente en todo momento.

A mis asesores, Dr. Francisco Javier González Contreras y Dr. Gabriel González Contreras por su continuo apoyo y orientación, así como también por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo, del cual me he sentido sumamente a gusto.

A mis sinodales Dr. Ángel Gabriel Rodríguez y Dr. Edgar López Luna, así como también al Dr. Miguel Ángel Vidal, quienes de forma continua e irrestricta han dado su consejo y orientación.

Al Dr. Samuel Kolosovas, a quien agradezco su orientación y ayuda en abrir nuevos horizontes.

Quisiera agradecer además a todos los amigos y compañeros de trabajo del CIACYT, quienes siempre me han extendido la mano.

RESUMEN

En la presente investigación se muestra el diseño y fabricación de dispositivos nanotecnológicos empleando la litografía por nanoimpresión (NIL). La NIL es una técnica de fabricación que utiliza la fuerza mecánica para imprimir un patrón a escala nanométrica logrando conseguir resoluciones mucho más pequeñas que otras técnicas litográficas. La NIL es un proceso de bajo costo, alto rendimiento y alta resolución. Su limitación está sujeta a la mínima dimensión del molde, de forma que al ser un proceso de contacto es necesario la fabricación del molde por otra técnica litográfica como lo es la litografía por haz de electrones (EBL). Se evaluó primeramente la fabricación de moldes para la impresión de resonadores y biosensores, para luego realizar la fabricación de nanocapacitores 3D empleando dos técnicas diferentes. Se presentan las simulaciones de diferentes arreglos para los nanocapacitores, así como la comparación de los valores de capacitancias calculados de forma experimental, analítica y numérica.

Como trabajo futuro se propone la fabricación de nanocapacitores 3D con el uso de la litografía por nanoimpresión como técnica más novedosa, rápida y eficiente, así mismo para la aplicación de estos dispositivos sobre sustratos flexibles.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
CAPÍTULO 1:	6
Introducción.....	6
1.1 FUNDAMENTO TEÓRICO:	8
1.1.1.- PILAS DE COMBUSTIBLE.....	11
1.1.2.- BATERÍAS.....	12
1.1.3.- CONDENSADORES	14
1.1.3.2 Clasificación de los condensadores:	17
1.1.3.3 Energía de un condensador:.....	18
1.1.3.4 Dieléctricos.....	19
1.1.3.5 Efecto de un dieléctrico en un condensador:.....	24
1.1.3.6 Tipos de dieléctrico utilizados en condensadores	26
1.1.4.- SUPERCONDENSADORES:	28
1.1.4.1 Clasificación de supercondensadores	30
1.1.4.2 Ventajas de los supercondensadores respecto de las baterías.....	31
1.1.4.3 Aplicaciones de los supercondensadores:	31
1.1.4.4 Estrategias para el aumento de la densidad de energía de los EDLCs.....	33
1.1.4.5 Fabricación de supercondensadores:	35
CAPÍTULO 2:	39
Técnicas de Nanofabricación.....	39
2.1 TIPOS DE NANOLITOGRAFÍA:	40
CAPÍTULO 3:	45
Litografía por Nanoimpresión.	45
3.1 LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN.....	45
3.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA NIL.....	46
3.3 TIPOS DE SISTEMA DE LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN:	47
3.4 APLICACIONES DE LA LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN.....	51
3.5 SISTEMA DE LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN POR EXPOSICIÓN A UV (UV-NIL)	53
3.5.1 PROCESO DE FABRICACIÓN POR MEDIO DE LA UV-NIL.....	54
3.6 PROCESO DE FABRICACIÓN DEL MOLDE PARA UV-NIL POR MEDIO DE LITOGRAFÍA POR HAZ DE ELECTRONES (EBL):	63

3.6.1 PROCESO DE GRABADO POR MEDIO DE EBL	63
CAPÍTULO 4:	67
Pruebas Preliminares	67
4.1 PRUEBAS DE RESINAS PARA NANOIMPRESIÓN	67
4.2 FABRICACIÓN DE MOLDES PARA NANOIMPRESIÓN	70
4.2.1 MOLDE PARA RESONADOR:	70
4.2.2 MOLDE PARA BIOSENSOR:	71
4.3 PRUEBAS DE ATAQUE QUÍMICO CON Kr	72
CAPÍTULO 5:	73
Fabricación de Condensadores 3D	73
5.1 SIMULACIÓN DE CAPACITORES 3D:	78
5.2 CÁLCULO ANALÍTICO DE CAPACITORES 3D:	89
5.3 CÁLCULO EXPERIMENTAL DE CAPACITANCIAS	93
5.3.1 TABLA DE COMPARACIÓN:.....	104
5.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS ANALÍTICOS Y SIMULADOS:	105
CAPÍTULO 6:	112
Conclusiones y trabajo futuro	112
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

CAPÍTULO 1:

Introducción

La revolución de la nanotecnología ha abierto numerosos campos de estudio y aplicaciones, no solamente en la creación de nuevos dispositivos cada vez más diminutos como los microprocesadores, microcontroladores, biochips, MEMs (de acuerdo a la Ley de Moore) sino en nuevas áreas como la medicina, industria farmacéutica, tecnología de los materiales, energías renovables, entre otros, abarcando un gran abanico de aplicaciones. Desde los fundamentos establecidos por Richard Feymann para la nanotecnología a comienzos de los años 60's, gran parte de la comunidad científica se ha abocado a la tarea de aprovechar las aplicaciones a escalas nano para nuevos desarrollos. Sin embargo, el estudio de los fenómenos a escalas nanométricas requiere a su vez de nuevas tecnologías que permitan visualizar, manipular e interactuar con las partículas elementales de la materia, cuyas leyes se rigen por la mecánica cuántica.

Uno de los mayores desafíos de la ciencia es la búsqueda de nuevas fuentes de energías limpias, así como también el desarrollo de nuevos dispositivos de almacenamiento, lo que ha llevado a la invención de nuevas baterías, con menores tiempos de carga y mayores de descarga, sin embargo, las limitaciones en el número de ciclos útiles de las baterías ha desviado la atención

hacia el desarrollo de otros dispositivos de almacenamiento como los condensadores, los cuales poseen tiempos de carga y descarga sumamente cortos, pero con grandes aportaciones de energía. Por ello, la consecución de niveles de energía más elevados permite el empleo de estos dispositivos en un número mayor de aplicaciones. El incremento energético de estos condensadores está basado en el aumento de la capacidad de los mismos, bien por la ampliación de los niveles de voltaje o la mejora simultánea de sus parámetros físicos. Por otro lado, la necesidad de incrementar la densidad energética de los condensadores ha motivado la investigación en el desarrollo de supercondensadores, que son capaces de proporcionar paralelamente una alta capacidad y potencia.

Actualmente la fabricación de estos dispositivos a escalas nanométricas emplea técnicas litográficas, tales como: litografía por haz de electrones (EBL), fotolitografía basadas en UV, litografía EUV (Extremo Ultra Violeta), sistema de litografía por interferencia láser, Litografía por haz de iones, litografía por nanoimpresión, entre otras. Cada técnica presenta ventajas y desventajas, por ejemplo, el obtener mejor resolución involucra mayores costos y tiempo para reproducir el dispositivo tal es el caso de las técnicas litográficas por electrones o iones, mientras que las técnicas que emplean fotones, como las ópticas, la reproducción de dispositivos son de forma rápida pero pierde en resolución.

La litografía por nanoimpresión (NIL) es una técnica que fue desarrollada por el ingeniero Stephen Chou de la universidad de Princeton a finales de los 90, como herramienta para miniaturizar circuitos integrados. Por su alto desempeño, bajo costo y alta resolución, se ha convertido en una técnica sumamente estudiada y aplicada. La NIL tiene varias técnicas, siendo las fundamentales: la litografía térmica (Hot Embossing Lithography) y la basada en UV (UV-NIL). No obstante, existen muchas variaciones desarrolladas como la impresión a rollo (ampliamente desarrollada para la producción en masa), impresión directa asistida por láser, impresión litográfica revertida, entre otras.

El proceso de la UV-NIL se puede resumir en los siguientes pasos: depósito de la resina en el sustrato (spin-coating), alineación del sustrato con el molde, impresión del molde en el sustrato, transferencia del patrón, eliminación de compuesto sobrante (Etching), metalización y eliminación de la resina (Lift-Off).

Mientras que la resolución de otras técnicas litográficas está limitada por fenómenos como la difracción de la luz o la dispersión del haz de electrones, la NIL depende principalmente del tamaño mínimo del molde. Es por ello que para esta investigación se fabricaron los moldes por medio de Litografía por Haz de Electrones, que permite obtener muy buenas resoluciones por debajo de los 50nm.

El objetivo principal de esta investigación es la fabricación de dispositivos mediante la Litografía por Nanoimpresión sobre sustratos duros y flexibles, tales como biosensores, nanoantenas, condensadores, entre otros.

Entre los objetivos específicos para la investigación se mencionan los siguientes:

- Revisión bibliográfica sobre la litografía por nanoimpresión basada en UV, así como del manual del fabricante del equipo.
- Evaluación y pruebas preliminares del equipo de nanoimpresión.
- Estudio y fabricación de moldes por medio de Litografía por Haz de Electrones, empleando sustratos de vidrio y cuarzo.
- Fabricación de dispositivos a escalas nanométricas sobre sustratos duros, como silicio, vidrio, cuarzo.

En esta investigación se propone el diseño y fabricación de dispositivos nanotecnológicos mediante novedosas técnicas de litografías tales como la Litografía por Haz de electrones y Litografía por nanoimpresión. Se presentan varios modelos de condensadores 3D, se propone el modo de cálculo de la capacitancia de forma analítica del modelo, así como su simulación por medio de un software basado en elemento finito. Finalmente, se muestran cual es la mejor diseño y las propuestas para su fabricación. Esta investigación está conformada por 5 capítulos, estructurados de la siguiente forma: Capítulo I: Introducción, Capítulo II: Técnicas de Nanofabricación, Capítulo III: Litografía por Nanoimpresión, Capítulo IV: Dispositivo Resonador, Capítulo V: Biosensor, Capítulo VI: Condensador 3D y Capítulo VII: Conclusiones y trabajo futuro.

1.1 FUNDAMENTO TEÓRICO:

En la actualidad la demanda de energía va en arduo crecimiento, aunado a los problemas medioambientales que ha producido la quema de combustibles fósiles para la producción de

energía, ha impulsado de forma acelerada el desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento de energía. Ello con la intención de realizar un aprovechamiento más eficaz de la energía de la actual red eléctrica, pues el almacenamiento durante los periodos de bajo consumo y activación durante los picos de demanda, permite justamente realizar un equilibrado consumo de energía durante el tiempo de mayor demanda energética, asimismo, los picos en las demandas pudieran ser suplidos por medio de nuevas fuentes de energía renovable, la cual pudiera eficazmente ser almacenada y empleada por medio de estos dispositivos de almacenamiento. Por otra parte, la gran demanda en el uso de productos electrónicos y la creciente proliferación de nuevas aplicaciones tales como vehículos eléctricos, sistemas de alimentación ininterrumpida, celdas solares, cuyo funcionamiento exige el empleo de sistemas de almacenamiento de energía más pequeños, pero a su vez potentes y eficaces, que sean fabricados a de componentes químicos no contaminantes. Actualmente en entre los sistemas más estudiados se encuentran los condensadores, las baterías y las pilas de combustible. En la Figura 1.1 se muestra el “Diagrama Ragone” [1], en la cual aparecen estos dispositivos de conversión y almacenamiento de energía, en términos de sus energías y potencias específicas. Como se observa en la figura, los supercondensadores cubren el espacio existente entre los condensadores tradicionales y las baterías, ya que presentan simultáneamente altos valores de densidad de energía y potencia. De forma que comparados con los condensadores convencionales, la energía específica de los supercondensadores es varios órdenes de magnitud mayor, siendo capaces de almacenar entre 10 y 1000 veces más energía, y con propiedades físicas excepcionales, es decir, con menor peso y volumen, ello en contraposición de proporcionar menor densidad de potencia. Ahora, comparados con las baterías y las pilas de combustible, los supercondensadores tienen mayor densidad de potencia, aunque su densidad de energía es menor. Estas características hacen de los supercondensadores extremadamente versátiles tanto para trabajar como dispositivos de suministro de energía de forma aislada, como en combinación con baterías u otros sistemas de generación o almacenamiento de energía eléctrica, en sistemas híbridos.

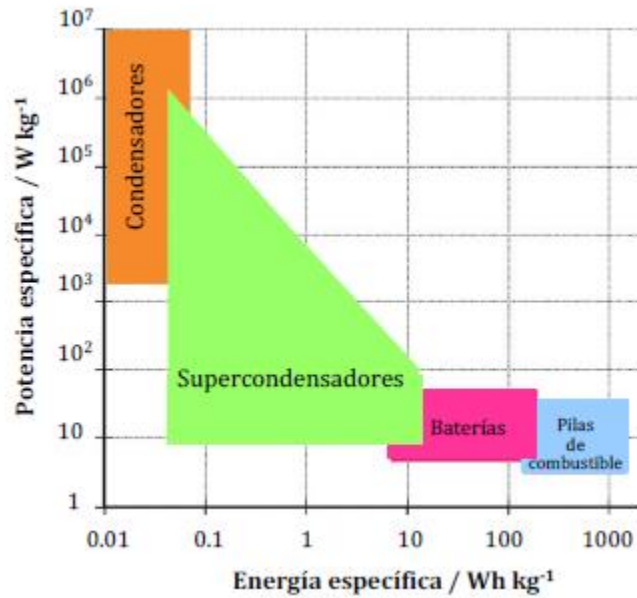


Figura 1.1: Potencia vs Energía específica de los distintos tipos de dispositivos de almacenamiento de energía.

En la Tabla 1.1 se muestra una comparación entre las propiedades de una batería, un condensador convencional y supercondensador.

	Condensador convencional	Supercondensador	Batería
Tiempo de carga	$10^{-3} - 10^{-6} s$	0,3 - 30 s	1 - 5 h
Tiempo de descarga	$10^{-3} - 10^{-6} s$	0,3 - 30 s	0,3 - 3 h
Densidad de energía (Wh kg ⁻¹)	< 0,1	1 - 10	10 ~ 150
Densidad de potencia (Wh kg ⁻¹)	> 10 000	~ 10 000	50 - 200
Eficiencia	~ 1,0	0,85 - 0,98	0,7 - 0,85
Ciclabilidad	> 500 000	> 100 000	500 - 2000

Tabla 1.1: Comparación entre el condensador convencional, batería y supercondensador.

A continuación se presentan las principales características de los distintos sistemas de almacenamiento y generación de energía mostrados en el diagrama Ragone (ver figura 1.1).

1.1.1.- PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de transformar directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica. Están formadas por una capa difusora, una capa activa, los reactivos (un combustible y un comburente), los terminales del ánodo y del cátodo, y la membrana o electrolito que los separa. Estos sistemas se clasifican en función de su rango de temperatura de funcionamiento y del tipo de electrolito empleado. En la Tabla 1.2 se presentan los tipos más comunes de pilas de combustible utilizadas en la actualidad [1].

	Baja T ^a		Media T ^a		Alta T ^a	
	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana de polímero sólido	Membrana de polímero sólido	Solución alcalina	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Óxido sólido
Temperatura de trabajo (°C)	60-80	50-120	100-120	200-250	600-700	800-1000
Combustible	Hidrógeno	Metanol	Hidrógeno	Hidrógeno Gas natural	Gas natural	Gas natural

Tabla 1.2: Diferentes tipos de pilas de combustibles.

El principio de funcionamiento en el que se basan estos dispositivos incluye dos reacciones químicas: la oxidación del combustible (por lo general hidrógeno) en el ánodo, que produce iones cargados positivamente y electrones, y la reducción del comburente (generalmente oxígeno), en el cátodo en una reacción que implica estos iones para generar agua y, en ocasiones, CO₂. La figura 1.2 muestra un esquema típico de una pila de combustible de hidrógeno.

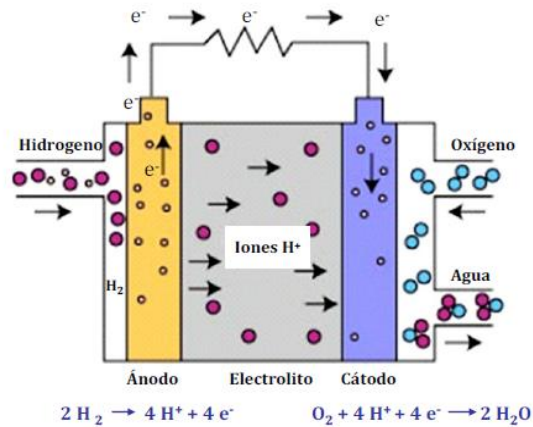


Figura 1.2: Esquema de una pila de combustible

Las aplicaciones de las pilas de combustible están prácticamente orientadas aquellas donde se requiere de energía eléctrica en cualquier rango de potencia desde dispositivos portátiles tales como: teléfonos móviles, ordenadores hasta vehículos de transporte (bicicletas, barcos, autos, aeronaves, instalaciones remotas (como estaciones meteorológicas) o cogeneración energética. Sin embargo, las pilas de combustible constituyen una tecnología emergente, donde su principal desafío lo representa la producción y almacenamiento del hidrógeno, que hace que estos sistemas no puedan competir en la actualidad con las tecnologías convencionales por sus elevados costos. No obstante, la naturaleza ilimitada del hidrógeno como recurso, así como la no emisión de contaminantes, ha logrado que esta tecnología sea una de las alternativas potenciales para su estudio e investigación [2].

1.1.2.- BATERÍAS

Una batería es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía liberada por una reacción electroquímica en energía eléctrica. La unidad básica de una batería es la celda. Los elementos básicos de una celda son: un ánodo, un cátodo, un electrolito y un separador (Figura 1.3).

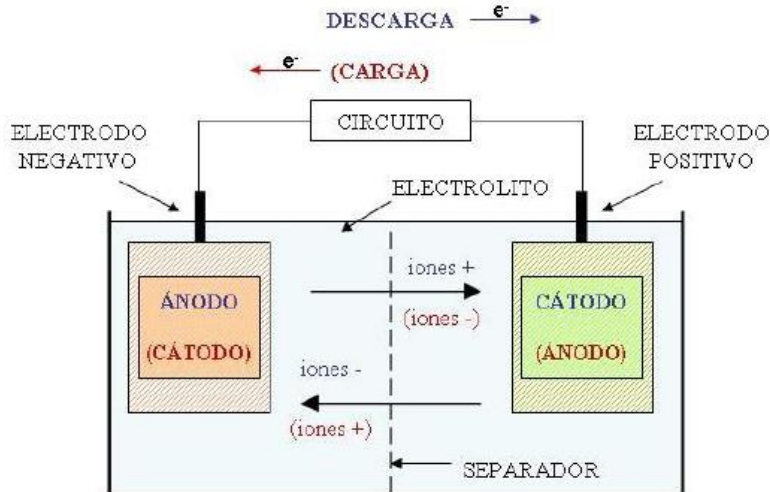


Figura 1.3: esquema de una batería.

El ánodo o electrodo negativo es el elemento que se oxida durante la descarga, mientras que el cátodo se reduce, de forma que el ánodo aporta los electrones al circuito. Normalmente el ánodo, por ser el elemento que se oxida, está formado por un metal base, como plomo, litio o cadmio. El cátodo o electrodo positivo se reduce durante la descarga, aceptando electrones del circuito. Típicamente está compuesto por un óxido metálico como, por ejemplo el dióxido de plomo u óxido de níquel. El electrolito es un conductor iónico que permite el desplazamiento de iones entre ambos electrodos. El electrolito es una solución acuosa de un ácido, una base o una sal. Finalmente, el separador es un elemento fundamental en la celda, debido a que proporciona aislamiento eléctrico entre el ánodo y el cátodo.

En general, las baterías se clasifican en dos grupos: baterías primarias y baterías secundarias. Las baterías primarias, denominadas pilas, no pueden ser recargadas, de forma que se agotan tras el proceso de descarga. El campo de aplicación de estas baterías son aquellas que requieren baja potencia, tales como equipos electrónicos pequeños, como: audífonos, calculadoras, controles remotos, entre otros.

Por el contrario, las baterías secundarias tienen un proceso de conversión de energía química en energía eléctrica de forma reversible, esto es, una vez descargado, el dispositivo puede recargarse de nuevo mediante la aplicación de una corriente de signo contrario a la del proceso de descarga. Debido a esta característica se les denomina baterías recargables o acumuladores. Estas baterías se comercializan ampliamente y cuentan con un amplio margen de capacidades así como un rango extenso de temperaturas. El sistema más antiguo, el acumulador de plomo-

ácido, constituye una parte muy importante del mercado mundial de las baterías, siendo empleado en numerosas aplicaciones, entre las que destaca su uso en vehículos con motor de combustión interna. Sin embargo, presenta desventajas como un elevado peso, baja energía específica, pocos ciclos de vida útil (500 a 600 ciclos de carga-descarga), alta toxicidad del plomo y la necesidad de un mantenimiento periódico. Esto ha traído como consecuencia la aparición de otros acumuladores con mejores prestaciones, como son las baterías de níquel-cadmio. Las cuales presentan una energía específica superior y han sido ampliamente comercializadas, aunque también contienen un elemento altamente contaminante, el cadmio. Por lo que han dado lugar al estudio de nuevos elementos para la fabricación de acumuladores. Como las baterías de ion-litio, las cuales proporcionan una densidad de energía elevada ($> 140 \text{ Wh/kg}$), mayor voltaje por cada celda secundaria (aproximadamente 4 V/celda) y una buena tasa de ciclos de vida útil. Sin embargo, debido a inconvenientes tales como la aparición de problemas de pasivado en la superficie del electrodo y precios relativamente altos, solo han sido empleadas con mucho éxito en aplicaciones de bajas energías, como cámaras digitales, ordenadores portátiles y teléfonos móviles.

1.1.3.- CONDENSADORES

Un condensador eléctrico (también conocido como capacitor) es un dispositivo eléctrico pasivo, empleado ampliamente por su capacidad de almacenar energía teniendo un campo eléctrico entre sus conductores. Está formado por un par de superficies conductoras, por lo general de forma de láminas o placas, y separados por un medio dieléctrico material o el vacío. Su diseño se realiza teniendo la influencia total del campo eléctrico, esto es, que todas las líneas de campo que salen de una superficie van a parar a la otra superficie. Los conductores al estar sometidos a una diferencia de potencial adquieren una determinada carga eléctrica, positiva en una de ellas y negativa en la otra. De forma que al estar sometidos a una diferencia de potencial se genera un campo eléctrico entre las placas del condensador.

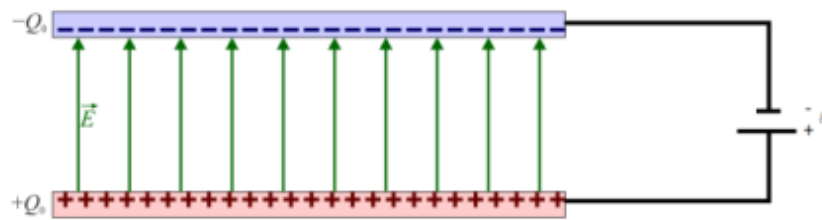


Figura 1.4: Esquema de un condensador de placas paralelas

El descubrimiento del condensador se remonta a finales de 1745, cuando Ewald Georg von Kleist observó que la carga eléctrica podía ser “almacenada” conectando un generador electrostático a un volumen de agua en el interior de una jarra de vidrio. En este caso la mano de Von Kleist y el agua actuaban como los conductores del condensador y el frasco como el dieléctrico, Von Kleist fue sacudido al tocar el alambre por una poderosa chispa, por lo que dedujo correctamente que la carga eléctrica se almacenaba en ese dispositivo [3].

Al año siguiente, el físico holandés Pieter van Musschenbroek inventó un condensador similar que fue llamado botella de Leyden (por la Universidad de Leiden donde trabajaba). También él quedó impresionado por la fuerza de la descarga que este aparato proporcionaba.

Fue Daniel Galath el primero en combinar varias botellas de Leyden en paralelo logrando formar una "batería" para incrementar la capacidad de almacenamiento de carga. Asimismo, en 1749 Benjamín Franklin realizó investigaciones de la botella de Leyden, llegando a la conclusión de que la carga se almacenaba no en el agua, sino en el borde del cristal. También acuñó el término "batería". Gracias al descubrimiento de Franklin las botellas de Leyden posteriores se confeccionaron recubriendo el interior y el exterior de los frascos con una hoja de metal, dejando un espacio en la boca para evitar la formación de arcos entre las láminas. La primera unidad de medida de la capacitancia fue denominada "tarro", equivalente a 1,11 nanofaradios. A partir de estos experimentos de Galath se empezó a estudiar la inductancia o medida de la oposición a un cambio de corriente de un inductor que almacena energía en presencia de un campo magnético [3].

Desde los inicios de la electricidad se utilizaron para los condensadores materiales no conductores como vidrio, porcelana, papel y mica en función de aislantes o dieléctricos. En los primeros años de Guillermo Marconi se usaron condensadores de porcelana para los aparatos inalámbricos de transmisión, mientras que para la recepción se usaron pequeños condensadores de mica en los circuitos resonantes. Estos último, los condensadores de mica, fueron inventados en 1909 por William Dubilier. Antes de la Segunda Guerra Mundial, la mica era el dieléctrico para los condensadores más común en los Estados Unidos.

Charles Pollak (nacido como Karol Pollak) fue el inventor de los primeros condensadores electrolíticos. En 1896 patentó el "condensador líquido eléctrico con electrodos de aluminio".

Para la década de 1950 fueron inventados por los Laboratorios Bell los electrolitos sólidos para condensadores de tantalio como un condensador de apoyo de baja tensión, miniaturizado y más fiable, para complementar la nueva invención del transistor.

Ya con el desarrollo de materiales plásticos, la industria comenzó a reemplazar el condensador con películas de polímero delgadas. Logrando incrementar los valores de capacitancia en los mismos, y por ende sus aplicaciones en el mercado.

1.1.3.1 Funcionamiento del capacitor:

La carga almacenada en cada una de las placas del condensador es proporcional a la diferencia de potencial entre las mismas, siendo la constante de proporcionalidad la capacidad o capacitancia C . Esta se expresa en Faradios (F) en el Sistema Internacional de Unidades y está definida por la ecuación

$$C = \frac{q}{\Delta V} \quad (1)$$

Donde Q es la magnitud de la carga sobre cada placa y ΔV , la diferencia de potencial entre las mismas.

En cuanto al aspecto constructivo, tanto la forma de las placas o armaduras como la naturaleza del material dieléctrico son sumamente variables. Existen condensadores formados por placas, usualmente de aluminio, separadas por aire, materiales cerámicos, mica, poliéster, papel o por una capa de óxido de aluminio obtenido por medio de la electrólisis.

1.1.3.2 Clasificación de los condensadores:

Los condensadores pueden ser clasificados en tres categorías: electrostáticos, electrolíticos y electroquímicos. Un condensador electrostático o de placas paralelas emplea un material aislante (mica, cerámica, porcelana, teflón) como dieléctrico. El campo eléctrico entre las placas metálicas de este tipo de condensador es uniforme, por lo que la capacidad es proporcional a la constante dieléctrica del medio y a la superficie de las láminas, e inversamente proporcional a la distancia entre ellas, de acuerdo con la ecuación en la que A es la superficie de cada placa, d la distancia que las separa y ϵ_r la permitividad relativa del dieléctrico.

$$C = \frac{\epsilon_r A}{d} \quad (2)$$

Los condensadores electrolíticos son similares a los condensadores electrostáticos, con la diferencia de que presentan un electrolito conductor (generalmente, ácido bórico o borato de sodio) entre ambas placas metálicas (usualmente, láminas de aluminio), el cual mantiene la conexión en serie entre los dos condensadores, y una delgada capa de óxido sobre estas, que actúa como el dieléctrico. Esta configuración conduce a una mayor capacidad por unidad de volumen. Sin embargo, estos sistemas presentan el riesgo de la posible disolución parcial o total de la capa aislante de óxido en el caso de que la polaridad del sistema se invierta, originando un cortocircuito.

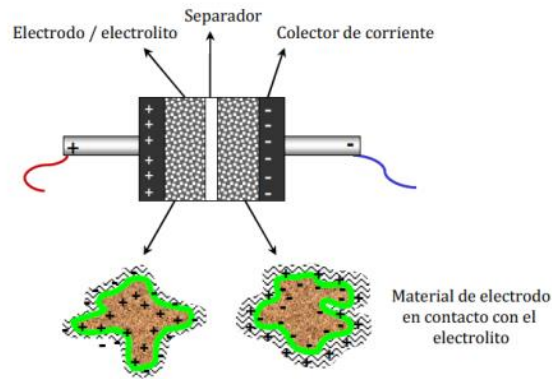


Figura 1.5: Esquema de un condensador electrolítico

Los condensadores electroquímicos se caracterizan por el empleo de electrodos porosos de elevada superficie, contruidos a partir de un material de carbono (normalmente, carbón activado), y aislados entre sí por un papel separador impregnado con un electrolito. Son los que mayor capacidad alcanzan por unidad de volumen, de 20-200 veces más que un condensador convencional y, gracias al principio de funcionamiento que los rige, también son capaces de proporcionar esta energía de manera muy rápida. Por ello, estos sistemas electroquímicos representan una alternativa o complemento a sistemas de producción o almacenamiento de energía tales como pilas de combustible o baterías.

1.1.3.3 Energía de un condensador:

Dentro de un condensador cuando aumenta la diferencia de potencial entre sus terminales, el condensador almacena carga eléctrica debido a la presencia de un campo eléctrico en su interior; cuando el campo eléctrico \vec{E} disminuye, el condensador devuelve dicha carga al circuito.

Es posible calcular la energía almacenada en el condensador a partir de los valores de la diferencia de potencial al cual está sometido así como de su capacitancia, esto es,

$$\epsilon = \int_{q_1}^{q_2} V dq = \int_{q_1}^{q_2} \frac{Q}{C} dq = \frac{Q^2}{2C} = \frac{1}{2} (C(\Delta V))^2 = \frac{1}{2} C (V_2 - V_1)^2 \quad (3)$$

Donde ϵ representa la energía del condensador.

1.1.3.4 Dieléctricos

Teóricamente los dieléctricos o aislantes pertenecen al grupo de materiales cuya conductividad eléctrica es muy baja o nula. De acuerdo a la teoría de Bandas, el aislante o dieléctrico presenta un estado en que las bandas de valencia y de conducción cuentan con un arreglo electrónico lleno para uno y vacío para el otro, estando separadas por un incremento de energía tan grande que los electrones requieren de elevados niveles de energía para pasar de la banda valencia a la de conducción. A esta brecha también se le conoce como banda prohibida, la cual se define como la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, que en el caso de los materiales semiconductores la brecha de esta banda (band gap) es pequeña, mientras que en los materiales aislantes es muy grande.

Por su parte la conductividad eléctrica depende en gran medida de la anchura del gap. Los únicos portadores útiles para conducir electricidad son los electrones, que tienen suficiente energía térmica para poder saltar la banda prohibida, de manera que para los materiales conductores los electrones de valencia saltan la banda prohibida al estar sometidos a un campo eléctrico externo, produciendo aceleraciones en los mismos y con ello corrientes eléctricas.

En el caso de los materiales semiconductores, los electrones pueden alcanzar esta banda cuando reciben suficiente energía, generalmente debido a la excitación térmica.

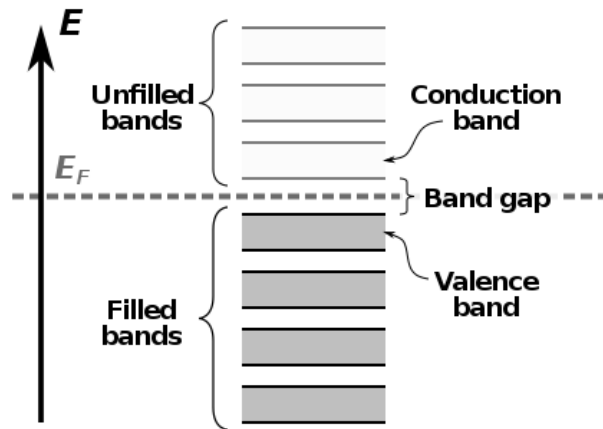


Figura 1.6: Esquema de la brecha entre la banda de valencia y la de conducción.

Para los materiales dieléctricos, la acción de un campo eléctrico exterior puede provocar el desplazamiento de cargas o polarización en su interior, con la aparición consiguiente de un campo eléctrico en su interior. Este mismo fenómeno puede producirse en ciertos materiales piezoeléctricos por la acción de esfuerzos mecánicos (piezoelectricidad). En la mayor parte de los materiales ambos efectos son reversibles, de forma que al cesar la causa que ha dado origen al campo eléctrico, este desaparece. Sin embargo, en otros materiales como los ferroeléctricos, la polarización conserva un cierto valor, en ausencia de campo eléctrico exterior. Dicho principio es ampliamente estudiado precisamente para incrementar la permitividad de los materiales.

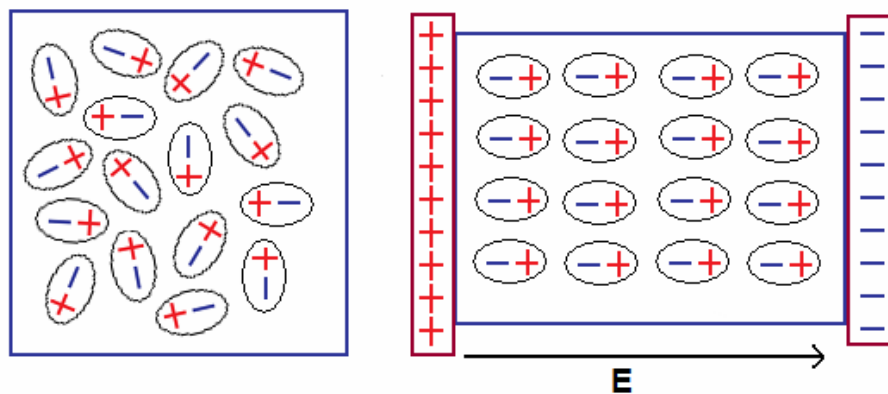


Figura 1.7: Esquema de la polarización en el interior de un dieléctrico al someterse a la acción de un campo eléctrico externo.

Los dieléctricos se utilizan ampliamente, por su polarización, en condensadores; así como también como aislantes en equipos eléctricos, conductores, transductores piezoeléctricos, amplificadores dieléctricos, elementos memorizadores, entre otros. Pueden estar sometidos a campos eléctricos estáticos o alternos, de baja o muy alta frecuencia. Su comportamiento varía en función de la temperatura, presión, frecuencia, tipo de enlace, estructura cristalina, defectos estructurales, fases presentes y otros. Las principales características tecnológicas que los definen son la constante dieléctrica o permitividad, conductividad y rigidez dieléctrica.

La permitividad o constante dieléctrica es una constante física que describe cómo un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio. La permitividad está determinada por la tendencia de un material a polarizarse ante la presencia de un campo eléctrico externo y de esa forma anular parcialmente el campo interno del material. Está directamente relacionada con la susceptibilidad eléctrica. De forma que esta propiedad es aprovechada por ejemplo en un condensador, puesto que una alta permitividad hace que la misma cantidad de carga eléctrica se almacene con un

campo eléctrico menor y, por ende, a un potencial menor, llevando a una mayor capacidad del dispositivo. La permitividad del vacío es de $8,8541878176 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{Nm}^2$.

En electromagnetismo se define el campo de desplazamiento eléctrico \vec{D} , como el campo eléctrico \vec{E} multiplicado por la permitividad eléctrica del medio ϵ . De este modo \vec{D} sólo es inducido por las cargas libres y no por las cargas dipolares. La relación de ambos campos (para medios lineales) con la permitividad es

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (4)$$

Donde ϵ es un escalar si el medio es isótropo o un tensor de segundo orden en otros casos.

La permitividad, tomada en función de la frecuencia, puede tomar valores reales o complejos. Generalmente no es una constante ya que puede variar con la posición en el medio, la frecuencia del campo aplicado, la humedad o la temperatura, entre otros parámetros. En un medio no lineal, la permitividad puede depender de la magnitud del campo eléctrico.

Permitividad absoluta y relativa

La permitividad de un material se da normalmente en relación con la del vacío, denominándose permitividad relativa, ϵ_r (también llamada constante dieléctrica en algunos casos). La permitividad absoluta se calcula multiplicando la permitividad relativa por la del vacío:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 = (1 + \chi_e) \epsilon_0 \quad (5)$$

Donde χ_e es la susceptibilidad eléctrica del material. En la siguiente tabla 1.3 se muestran las permitividades relativas de algunos dieléctricos.

Material	ϵ_r (o constante dieléctrica k)	Material	ϵ_r (o constante dieléctrica k)
Aceite mineral	2,7	Cuarzo	4,5
Aceite	2,8	PVC	de 30 a 40
Agua destilada	80	Baquelita	5
Caucho	de 2,1 a 2,9	Vidrio	de 5,6 a 10
Acetona	191	Mica	5,4
Aire	1,00058986 \pm 0.00000050	Al ₂ O ₃	5,9
Papel	1,5	TiO ₃	100
Papel parafinado	3,7	BaTiO ₃	100-270
Parafina	2,1	PMN Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	10000 y mas

Tabla 1.3: Permitividades eléctricas de algunos materiales.

La permitividad en los medios

En el caso común de un medio isótropo, \vec{D} y \vec{E} son vectores paralelos y ϵ es un escalar, pero en medios anisótropos, ϵ es un tensor de rango 2. De forma que la permitividad eléctrica ϵ y la permeabilidad magnética del medio μ determinan la velocidad de fase v de radiación electromagnética dentro del mismo:

$$\epsilon\mu = \frac{1}{v^2} \quad (6)$$

En el caso particular del vacío, tenemos que $\epsilon=8,8541878176 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{Nm}^2$ y $\mu= 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$. De forma que v sería la velocidad de la luz.

De este modo cuando un campo eléctrico es aplicado a un medio, una corriente fluye. La corriente total que pasa por un material real está compuesta de dos partes: una corriente de conducción y una de desplazamiento. La corriente de desplazamiento puede interpretarse como la respuesta elástica del material al campo eléctrico aplicado. De forma que al aumentar la magnitud del campo

eléctrico, la corriente de desplazamiento es almacenada en el material, y cuando la intensidad del campo disminuye, el material libera la corriente. El desplazamiento eléctrico se puede separar entre una contribución del vacío y una del material:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} (1 + \chi) \quad (7)$$

Donde \vec{P} es la polarización del medio y χ es la susceptibilidad eléctrica. Se deduce que la permitividad relativa y la susceptibilidad de un material están relacionadas por medio de la expresión:

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad (8)$$

Saturación Dieléctrica:

La saturación dieléctrica, se refiere a la propiedad que tiene un dieléctrico cuando es empleado dentro de un condensador, ya que al aumentar el campo eléctrico la alineación de los dipolos eléctricos internos hace que por el dieléctrico fluya una pequeña corriente de carga, a la vez que las placas han alcanzado el potencial final, de manera que si se sigue incrementando el campo eléctrico externo, el dieléctrico se saturará, esto es, que no conseguirá incrementar la polarización inducida, de modo que la polarización ha alcanzado el valor de saturación y los dominios adquieren la misma orientación del campo eléctrico. Ahora, si se sigue aumentando el voltaje en el condensador, entonces por el dieléctrico comenzará a incrementarse la corriente de carga, de modo que se cortocircuitan las placas, llegando al punto de ruptura del dieléctrico, a este valor de tensión, se le llama rigidez dieléctrica, y representa precisamente una constante eléctrica muy importante en los dieléctricos.

Por otro lado, si se disminuye la intensidad del campo hasta anularlo, el material retiene gran parte de la polarización inducida, recibiendo el nombre de polarización remanente. El material se comporta como un dipolo permanente, aunque no exista campo polarizante. El valor remanente es menor que el de saturación debido a que algunos dominios se desalinean como consecuencia del desorden térmico, que se opone al efecto de orientación unidireccional.

1.1.3.5 Efecto de un dieléctrico en un condensador:

De acuerdo a la Teoría Molecular de las cargas inducidas, las moléculas de un dieléctrico pueden clasificarse en polares y no polares. Las moléculas como H_2 , N_2 , O_2 , etc. son no polares, de forma que las moléculas son simétricas y el centro de distribución de las cargas positivas coincide con el de las negativas. Por el contrario, las moléculas N_2O y H_2O no son simétricas y los centros de distribución de carga no coinciden.

Bajo la influencia de un campo eléctrico, las cargas de una molécula no polar llegan a desplazarse como se indica en la figura 1.8, las cargas positivas experimentan una fuerza en el sentido del campo y las negativas en sentido contrario al campo. La separación de equilibrio se establece cuando la fuerza eléctrica se compensa con la fuerza recuperadora (como si un muelle uniese los dos tipos de cargas). Este tipo de dipolos formados a partir de moléculas no polares se denominan dipolos inducidos.

Las moléculas polares o dipolos permanentes de un dieléctrico están orientados al azar cuando no existe campo eléctrico, como se indica en la figura 1.8. Bajo la acción de un campo eléctrico, se produce cierto grado de orientación. Cuanto más intenso es el campo, tanto mayor es el número de dipolos que se orientan en la dirección del campo.

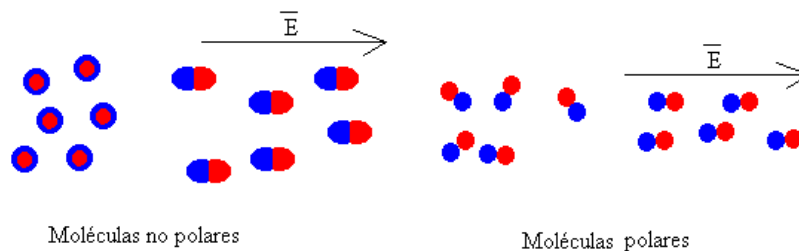


Figura 1.8: Esquema de la alineación de las moléculas en el interior de un dieléctrico al someterse a la acción de un campo eléctrico externo

Sean polares o no polares las moléculas de un dieléctrico, el efecto neto de un campo exterior se encuentra representado en la figura. Al lado de la placa positiva del condensador, tenemos carga inducida negativa y al lado de la placa negativa del condensador, tenemos carga inducida positiva.

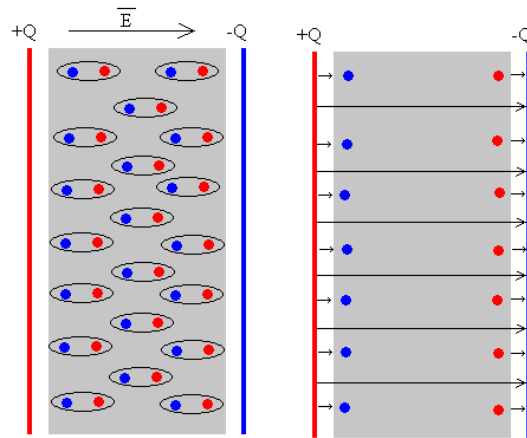


Figura 1.9: Esquema de la alineación de las moléculas en el interior de un dieléctrico al someterse a la acción de un campo eléctrico externo

Como vemos en la figura, debido a la presencia de las cargas inducidas el campo eléctrico entre las placas de un condensador con dieléctrico \vec{E} es menor que si estuviese vacío \vec{E}_0 . Algunas de las líneas de campo que abandonan la placa positiva penetran en el dieléctrico y llegan a la placa negativa, otras terminan en las cargas inducidas. El campo y la diferencia de potencial disminuyen en proporción inversa a su constante dieléctrica, esto es $k = \epsilon/\epsilon_0$ y $E = E_0/k$

En resumen, la introducción de un dieléctrico en un condensador aislado, tiene las siguientes consecuencias:

- Disminuye el campo eléctrico entre las placas del condensador.
- Disminuye la diferencia de potencial entre las placas del condensador, en una relación V_i/k .
- Aumenta la diferencia de potencial máxima que el condensador es capaz de resistir sin que salte una chispa entre las placas (ruptura dieléctrica).
- Aumento por tanto de la capacidad eléctrica del condensador en k veces.
- La carga no se ve afectada, ya que permanece la misma que ha sido cargada cuando el condensador estuvo sometido a un voltaje.

Normalmente un dieléctrico se vuelve conductor cuando se sobrepasa el campo de ruptura del dieléctrico. Esta tensión máxima se denomina rigidez dieléctrica. Es decir, si se incrementa mucho el campo eléctrico que pasa por el dieléctrico convertiremos dicho material en un conductor, produciendo la ruptura del mismo y por ende falla el dispositivo.

Ahora, la capacitancia con un dieléctrico llenando todo el interior del condensador (plano-paralelo) está dado por:

$$C = \frac{k\epsilon_r A}{d} \quad (9)$$

Donde k representa la permitividad del dieléctrico dentro del condensador.

1.1.3.6 Tipos de dieléctrico utilizados en condensadores

- **Condensadores de aire.** Se trata de condensadores, normalmente de placas paralelas, con dieléctrico de aire y encapsulados en vidrio. Como la permitividad eléctrica relativa es $\epsilon_{0=1}$, sólo permite valores de capacidad muy pequeños. Se empleó con mucho éxito en la radio y empleos de radar, puesto que al carecer de pérdidas y no poseer polarización del dieléctrico, funcionaron bien a elevadas frecuencias.
- **Condensadores de mica.** La mica posee varias propiedades físicas y eléctricas que la hacen adecuada para su uso como dieléctrico en condensadores: bajas pérdidas, exfoliación en láminas finas, altas temperaturas y no se degrada por oxidación ni por la humedad. Estos condensadores funcionan bien en altas frecuencias y soportan tensiones elevadas, en contraparte con costos y se han visto gradualmente sustituidos por otros tipos de dieléctricos mucho más económicos.
- **Condensadores de papel.** El dieléctrico es papel parafinado, baquelizado o sometido a algún otro tratamiento que reduce su higroscopia y aumenta el aislamiento. Se utilizan dos cintas de papel para evitar los poros que pueden presentar.
- **Condensadores auto regenerables.** Los condensadores auto regenerables poseen como dieléctrico papel, pero la armadura se realiza depositando aluminio sobre el papel. Ante una situación de sobrecarga que supere la rigidez dieléctrica del papel, este se rompe en algún punto, produciéndose un cortocircuito entre las armaduras, pero este corto provoca una alta densidad de corriente por las armaduras en la zona de la rotura, de forma que esta corriente funde la fina capa de aluminio que rodea al cortocircuito, restableciendo el aislamiento entre las armaduras.
- **Condensadores de poliéster.** Está formado por láminas delgadas de poliéster sobre las que se deposita aluminio, que forma las armaduras. Se apilan estas láminas y se conectan por los extremos. Del mismo modo, también se encuentran condensadores de policarbonato y polipropileno.

- **Condensadores de poliestireno** también conocidos comúnmente como *Styroflex* (marca registrada por la empresa Siemens). Es otro tipo de condensadores de plástico, muy utilizado para la radio, por lograr estabilidad en los circuitos resonantes.
- **Condensadores cerámicos.** Utiliza cerámicas de varios tipos para formar el dieléctrico. Existen diferentes tipos formados por una sola lámina de dieléctrico, pero también los hay formados por láminas apiladas. Dependiendo del tipo, funcionan a distintas frecuencias, llegando hasta las microondas. En la actualidad los dieléctricos basados en materiales cerámicos compuestos son los que se más están siendo estudiados y empleados para la fabricación de los supercondensadores ya que han logrado obtenerse permitividades por encima de 10000. Tal es el caso del PMN ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)
- **Condensadores síncronos.** En realidad se trata de un motor síncrono que se comporta como un condensador. Es empleado en la industrial por contar con factor de potencia (FP) muy alto (casi del orden de la unidad) que contribuye especialmente en reducir la potencia reactiva en las redes eléctricas industriales.
- **Dieléctrico variable.** Este tipo de condensador tiene una armadura móvil que gira en torno a un eje, permitiendo que se introduzca más o menos dentro de la otra. El perfil de la armadura suele ser tal que la variación de capacidad es proporcional al logaritmo del ángulo que gira el eje. Estos capacitores son empleados para variar las capacitancias de forma controlada, por lo que se emplean en la industria eléctrica para mejorar el FP de las redes eléctricas.
- **Condensadores de ajuste.** Son tipos especiales de condensadores variables. Las armaduras son semicirculares, pudiendo girar una de ellas en torno al centro, variando así la capacidad. Similar al capacitor con dieléctrico variable es empleado para para mejorar el FP de las redes eléctricas.

Aplicaciones de los condensadores

- Baterías, por su cualidad de almacenar energía.
- Memorias, por la misma cualidad.
- Filtros.
- Fuentes de alimentación.
- Adaptación de impedancias, haciéndolas resonar a una frecuencia dada con otros componentes.
- Modulador AM-FM, en conjunto con un diodo.
- Osciladores de todos los tipos.

- El flash de las cámaras fotográficas.
- Tubos fluorescentes.
- Compensación del factor de potencia en redes eléctricas.
- Arranque de motores monofásicos de fase troncada.
- Mantener corriente en el circuito y evitar caídas de tensión.

1.1.4.- SUPERCONDENSADORES:

Los supercondensadores, también conocidos como condensadores electroquímicos de doble capa, pseudocapacitores, ultracapacitores o simplemente EDLC por sus siglas en inglés, son dispositivos electroquímicos capaces de sustentar una densidad de energía inusualmente alta en comparación con los condensadores normales, presentando una capacidad miles de veces mayor que la de los condensadores electrolíticos de alta capacidad.

Mientras que un típico condensador electrolítico tiene una capacidad de decenas de miliFaradios (mF), la de un supercapacitor del mismo tamaño será de varios faradios, o sea alrededor de dos o tres órdenes de magnitud mayor, pero generalmente con una menor tensión de trabajo. Los EDLC comerciales de mayor tamaño cuentan con capacidades tan elevadas como 5000 F, alcanzando densidades de energía de hasta 30 Wh/kg (unas 500 veces menos que la gasolina).

El primer supercondensador fue patentado en 1957 por el ingeniero eléctrico H. E. Becker para la General Electric Company, y estaba basado en el principio de aumento del área de las placas sustituyendo el dieléctrico entre las placas por un material poroso de carbono en una disolución electrolítica, produciendo un aumento en el área de las placas y por tanto en la capacidad.

El primer supercondensador comercial lo fabricó Standard Oil of Ohio (SOHIO) en 1969, con una interfaz de carbono y solución electrolítica de sal de tetralquilamonio. En los siguientes veinte años fueron utilizados para el desarrollo de los primeros magnetoscopios, respaldos de memoria para computadoras y cámaras de alta tecnología; usando para ello interfases de carbono con placas de aluminio en plasma.

A final de los ochenta, se desarrolló el primer supercondensador de un faradio, pero no fue sino hasta finales de los noventa cuando compañías rusas presentaron el primer supercondensador que superaba los cien faradios.

El primer éxito para obtener supercondensadores rentables fue el uso de dióxido de rutenio por Conway [4] y sus colaboradores en 1991, ya que fue el primer supercondensador que presentó una baja resistencia interna. Estos dispositivos generaron un gran interés debido a su aplicación a automóviles híbridos, por lo que se impulsó su investigación en todo el mundo. Una de las investigaciones más importantes fue la iniciada en 1998 por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (con vigencia hasta la fecha) en la que están experimentando el diseño de ultracapacitores con nuevos materiales tales como el grafeno, perovskita, entre otros, así como orientar la investigación hacia las aplicaciones en autos híbridos y su uso en sistemas de energía solar y energía eólica.

Actualmente los supercondensadores comerciales son de base carbono con un electrolito de metal alcalino o alcalinotérreo. Los principales productores de supercondensadores son las empresas Panasonic y Maxwell Technologies. Donde los diseños están orientados a sistemas de potencia para la estabilización de voltaje, con supercondensadores de entre 1500 y 3000 faradios, con un peso que va del kilo y medio a los tres kilogramos.



Figura 1.10: Modelo de un ultracapacitor

1.1.4.1 Clasificación de supercondensadores

Los supercondensadores actualmente se clasifican de acuerdo con los materiales de los que se encuentran elaborados. Actualmente se distinguen en cuatro tipos de acuerdo con Zhou [5] y Dinh– Nguyen [6]

a. Supercondensadores electrolíticos de entre caras de carbono de doble capa

Utilizan hidróxido de sodio y potasio o ácido sulfúrico. En ellos la disolución se disocia en iones positivos de sodio o potasio, que ante la presencia de voltaje por aumento de la atracción entre cargas se acumula una mayor energía eléctrica.

b. Supercondensadores no electrolíticos de entre caras de carbono de doble capa

Los principales son los que son elaborados como aerogeles, soles, nanotubos de carbono y carbón activado. Los soles son dispersiones de partículas sólidas en líquido que se encuentran indefinidamente en movimiento browniano. En cambio un gel es un sólido que posee una gran cantidad de líquido y una estructura que permite que se encuentren ambas fases combinadas. El sol posee formación de un material homogéneo muy poroso que permite una alta capacitancia. Si el sol es combinado con la interfaz de carbono se calcula que puede alcanzarse una capacitancia de 400 faradios por gramo [7].

c. Supercondensadores acuosos de óxido de doble capa con pseudocapacitancia redox

Los principales son los de óxido de litio, dióxido de rutenio, dióxido de iridio, óxido de cobalto y dióxido de manganeso. Se han hecho investigaciones donde se han alcanzado capacitancias de 400 F/g con óxido de rutenio. Los supercondensadores más rentables de alrededor de 50 F/g se han logrado con óxido de níquel. Una forma alternativa para generar la estructura porosa es la adición de óxido de litio a un metal como el platino; a este material se le agrega ácido para retirar el litio y mantener la estructura porosa de escala nanométrica.

d. Supercondensadores de polímeros conductores

Se define como polímero conductor como una sustancia orgánica que conduce la electricidad de manera parecida a la de un metal, buena reversibilidad entre estado conductor y no conductor y flexibilidad mecánica. Los principales son los de politiofeno, polipirrol y polianilina. Tienen una densidad de energía mayor a 500 Watts por kilogramo, y aún se estudian sus propiedades de capacitancia.

Los supercondensadores a diferencia de las baterías, que utilizan reacciones químicas para almacenar energía, generalmente almacenan energía a través de la separación física de las

cargas eléctricas. Todos los súper-condensadores consisten en dos electrodos sumergidos en un líquido conductor o polímero conductor llamado electrolito [8].

1.1.4.2 Ventajas de los supercondensadores respecto de las baterías

- Gran período de operación, llegando hasta aproximadamente 20 años de operación.
- Capacidad de manejar altos valores de corriente.
- Valor de carga fácil de monitorear y de controlar.
- Alta eficiencia, alrededor del 98%.
- Gran rango de tensión, con un rango que va desde varios milivoltios hasta kilovoltios.
- Facilidad de mantenimiento.
- Mayores tasas de carga y descarga (alta densidad de potencia).
- Mayor duración del ciclo (> 100 000 ciclos). Los supercapacitores pueden cargarse y descargarse sin perder rendimiento.
- Materiales con baja toxicidad.
- Operación en un amplio rango de temperaturas.
- Bajo costo por ciclo.

No obstante, también presenta algunas desventajas:

- Mayor tasa de autodescarga.
- Menor densidad de energía.
- Regulación de voltaje deficiente.
- Alto costo inicial.

1.1.4.3 Aplicaciones de los supercondensadores:

La vida útil de un supercondensador disminuye conforme aumenta su capacitancia, no obstante existen dispositivos que superan una vida útil de veinte años con pérdidas en el voltaje suministrado de alrededor de un voltio. Debido a estas propiedades de vida útil y manejo de tensión y corriente los supercondensadores han sido utilizados en diversas aplicaciones.

Los EDLCs tienen una variedad de aplicaciones comerciales, en especial en suavización (supresión de picos y armónicos) y/o mejora de energía y los dispositivos de carga momentánea. Dentro de sus primeros usos cabe destacar como fuente de energía para el arranque de motores de grandes potencias como por ejemplo en tanques de guerra y submarinos. Debido a los reducidos costos de producción, han comenzado a aparecer en camiones diésel y en locomotoras. Por su tamaño y peso reducido, los EDLCs, se están adaptando para almacenar electricidad en vehículos eléctricos.

A continuación se detallan las grandes aplicaciones que tienen los EDLCs:

Automóviles híbridos

Por su alta eficiencia los EDLCs son un elemento prometedor para el desarrollo de medios de transporte que combinen la energía solar con la proveniente de combustibles fósiles. Su aprovechamiento se debe fundamentalmente a que permiten una mejor descarga de energía durante la aceleración del vehículo. Por ejemplo en el año 2000 la NASA realizó pruebas para los nuevos autobuses de transporte con el uso de condensadores se podía acelerar a 157 pies (48 m) en 10 segundos con el mínimo de pérdidas de energía.

Un desarrollo importante es el uso de supercondensadores en la unidad de apoyo auxiliar en vehículos automotores. En la actualidad se están estudiando la posibilidad de emplear supercondensadores de grafeno en conjunto con baterías en autos eléctricos como respaldo y aumento de la potencia de salida.

Apoyo energético

Muchos diseños eléctricos requieren de ciclos donde en una etapa se requiera una baja descarga de energía y otros de una alta descarga, como por ejemplo en el arranque de motores de alta potencia, puesto que durante el arranque de un motor se requiere de una alta demanda de energía para vencer la inercia de las partes móviles. Esta demanda requiere de sistemas que permitan una regulación precisa de la energía suministrada y una alta capacidad de almacenamiento de energía. De esta manera los supercondensadores suministran la energía necesaria sin necesidad de sobrecargar la red eléctrica.

En aplicaciones de sistemas fotovoltaicos es necesario estabilizar la tensión suministrado por las celdas, por lo que se utilizan supercondensadores dispuestos en paralelo para estabilizar el suministro de energía eléctrica.

Almacenamiento de energía

Uno de los usos más extendidos de supercondensadores es su uso en sistemas micro electrónicos como: memorias de computadoras, relojes y cámaras de alta precisión. Su uso permite mantener el funcionamiento de los dispositivos durante horas e incluso días. Una aplicación estudiada ampliamente en la actualidad es el uso de supercondensadores en sistemas UPS unido a sistemas de transferencia de energía acoplados por inducción (ICPT). Se utilizan para facilitar la transferencia de energía, hacer más eficiente la carga de energía eléctrica, permitiendo el aislamiento de los sistemas UPS para el funcionamiento de sistemas eléctricos.

Sistemas de transferencia de potencia

Las propiedades de los supercondensadores son de gran importancia para la transferencia de energía. Los sistemas STATCOM (Compensadores Estáticos) son dispositivos de la familia de los sistemas de transmisión de corriente flexible alternante (FACTS), y se utiliza para el control de los picos de tensión en sistemas eléctricos. Cuando se conectan con sistemas de transferencia de potencia a elementos STATCOM, se produce una gran inductancia que produce un incremento en la corriente y picos de tensión, por lo que es necesario tener condensadores de gran capacitancia para compensar este fenómeno. Su uso permite mantener una corriente constante y menores picos de tensión para facilitar la transmisión de la energía eléctrica.

1.1.4.4 Estrategias para el aumento de la densidad de energía de los EDLCs

Los supercapacitores presentan una densidad de energía limitada como consecuencia de su mecanismo electrostático de almacenamiento de carga. Por ello las nuevas tecnologías apuntan hacia el incremento de energía con objeto de adaptarlos a la demanda energética de sus aplicaciones potenciales [8]. Por ejemplo en el campo de la automoción es necesario el incremento de su energía asociada hasta el orden de los 20-30 Wh/kg [9], lo que implica duplicar o triplicar la energía propia de los EDLCs convencionales (que esta entre 5-10 Wh/kg) mantenimiento por supuesto la elevada densidad de potencia y la extensos ciclos de vida útil.

Dado que la energía máxima de un condensador viene dada por la ecuación 3, la densidad de energía almacenada es directamente proporcional tanto al voltaje de operación como a la capacidad del condensador, e inversamente proporcional a la masa total del sistema, ver ecuación 4

$$E_{max} = \frac{CV^2}{2m} \quad (10)$$

En consecuencia, para el incremento de la densidad de energía, es necesario: el incremento de la capacidad y/o la ampliación del voltaje de trabajo.

Incremento de la capacidad

Al considerar la expresión que determina la capacidad de un electrodo de un EDLC, ver ecuación 2, se deduce que para incrementar este parámetro es mediante el aumento de la carga de la doble capa de electrodos con una alta área superficial específica y alta conductividad eléctrica. Este parámetro ha logrado el desarrollado de numerosos materiales de carbono que intentan satisfacer todos los requerimientos pero en la práctica no existe una correspondencia directa entre el área superficial de un material de carbono y el valor de capacidad alcanzado, siendo necesario tener en cuenta otros factores a la hora de estimar la capacidad, entre los que destaca la accesibilidad de los iones a la red porosa.

En la actualidad la incorporación de pseudocapacidad ha sido el mecanismo que ha podido incrementar la capacidad de los EDLCs, mediante:

- Sometiendo al material a un proceso oxidativo con objeto de incrementar sus funcionalidades superficiales.
- La formación de composites carbón/polímero en el conductor.
- La inserción de partículas electro activas de óxidos de metales de transición en el material de carbono.

Ampliación de la ventana de potencial

El aumento de la densidad energética de los EDCLs puede ser también realizado a través de la ampliación del voltaje del dispositivo, el cual, al tener una dependencia cuadrática permite conducir a incrementos superiores en el valor de este parámetro que los conseguidos mediante el aumento de la capacidad. Las estrategias desarrolladas para la ampliación del voltaje de celda abarcan el empleo de electrolitos estables a elevados voltajes y el uso de configuraciones asimétricas, las cuales se detallan a continuación:

- Electrolitos estables a altos valores de voltaje
- Empleo de configuraciones asimétricas

1.1.4.5 Fabricación de supercondensadores:

De acuerdo con Zhou [5] y Dinh– Nguyen [6] existen 4 tipos de supercondensadores. No obstante, existen técnicas muy estudiadas para crear un supercondensador a partir de la estructura convencional de un capacitor electrostático. Una técnica sumamente estudiada y aplicada es la del micro perforado de membranas, como el caso del Óxido de Aluminio Anodizado (AAO), cuya estructura es la réplica de un condensador electrostático convencional pero a tres capas.

Similarmente, han existido intentos de realizar un supercapacitor basándose en las estructuras de los condensadores electrostáticos, incrementando la capacitancia mediante la inserción de dieléctricos con permeabilidades sumamente elevadas, tal es el caso de materiales cerámicos compuestos ferroeléctricos, los cuales han logrado obtener dieléctricos con una constante superior a las de decenas de miles, en efecto, esta novedad ha permitido elevar la capacidad de los condensadores electrostáticos a niveles muy cercanos de los EDCLs . Por otro lado, tal como se describió anteriormente, otro método para elevar la capacitancia es precisamente la reducción de la separación entre los electrodos, de forma que los avances en materia de nanotecnología han permitido reducir este a varios nanómetros de espesor, lo que ha conllevado al incremento significativo de la capacitancia. A continuación se presentan algunos esfuerzos por crear un supercondensador electrostático:

Banerjee, P., et al [10], presentaron un modelo de supercapacitor en capas metal-aislante-metal, denominado condensador nanotubular MIM, por medio del micro perforado de membranas de aluminio con la técnica del AAO, y crecimiento metálico por medio de depósito de capas atómicas o ALD. Logrando obtener capacidades por el orden de las centenas de microfaradios por cm², con poros de 10um de profundidad y 50 nm de radio, en la membrana de aluminio y espesor del aislamiento de 6.7 nm. En la figura 1.11 se muestra la mejora en la fabricación del condensador.

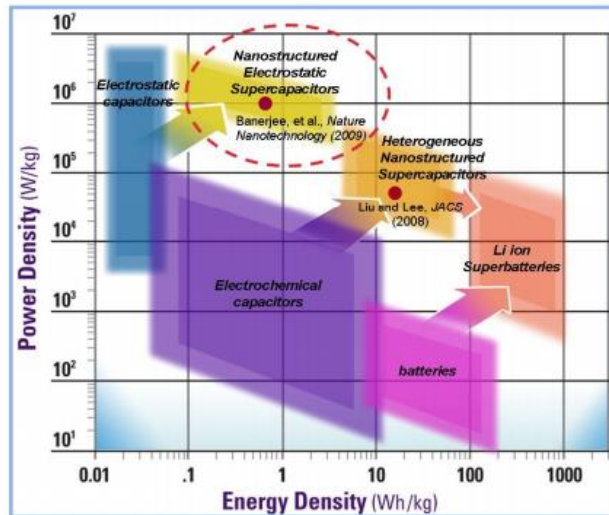


Figura 1.11: Esquema donde se indica la densidad de energía obtenida por Banerjee, P., et al [10] y su mejora en trabajos anteriores.

En la figura 1.12 se detalla el esquema del proceso de AAO, donde se aprecia el arreglo en forma de panal de abeja, con un alto grado de orden geométrico, con control de la profundidad del nanoporo y del diámetro del mismo.

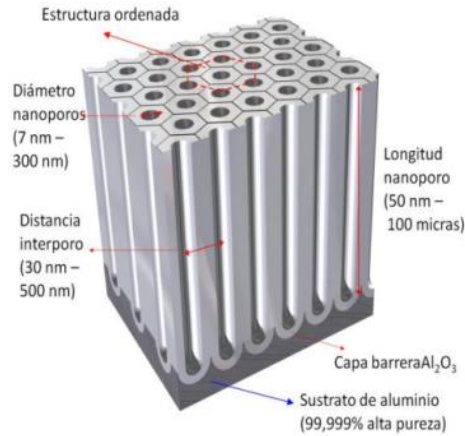


Figura 1.12: Esquema del anodizado del aluminio.

Similarmente Klootwijk, et al [11], con la misma técnica basada en el AAO y ALD, lograron construir un condensador nanotubular MIM con capacidades de hasta 44uF por cm², empleando poros de 30um de profundidad y aislamiento de 10nm.

Por su parte, Fangming Han, et al [12] diseñaron un nanocapacitor en 3D siguiendo las mismas técnicas, obteniendo capacitancias de 47 uF/cm² espesor del dieléctrico de 6um y 68 uF/cm² para 10um de espesor.

Desde finales de los años 90 muchos investigadores han tratado de fabricar nanocondensadores mediante el uso de técnicas de nanolitografía, como litografía por haz de electrones [13]. Empleando técnicas de micro perforación controlada como el ataque químico por plasma (Reactive Ion Etching RIE) o el DRIE, que son técnicas con mejor anisotropía [14].

Los procesos de grabado con de gran relación de aspecto o poros grabados en silicio se desarrollaron originalmente en los años 80 para miniaturizar el condensador de almacenamiento para aplicaciones de DRAM.

Entre estos procesos, podemos encontrar grabado electroquímico en electrolitos basados en HF desarrollado por Siemens en 1996 y DRIE (Deep Reactive Ion Etching) por Philips Research en 2001 [15]. Que demostraron capacitancias específicas de 125 nF / mm² (relación de aspecto 85)

y 30 nF / mm² (relación de aspecto 20) con la pila dieléctrica estándar ONO (SiO₂ / Si₃N₄ / SiO₂) [16].

La densidad de los patrones así como la geometría de los patrones: agujeros o pilares, forma cuadrada o redonda [17] son parámetros importantes para optimizar la capacitancia específica. Se entiende fácilmente que el mejor factor de empaque es proporcionado por una disposición hexagonal de patrones. En términos de patrones, los trípodes fueron adoptados por Philips Research / NXP [18], ya que se pueden colocar fácilmente en un arreglo hexagonal y ofrecer una mejora.

P. Kleimann, realiza una comparación de varios trabajos mediante las técnicas de ataque químico controlado [19].

Institution [Ref]	Configuration	Stack	V _{max} (V)	C (nF/mm ²)	ESR (Ω)	Advantages	Disadvantages
Philips [16]]	Res 3D by DRIE	n ⁺ -polySi/ONO/n ⁺ Si	30	25	0.145	Standard, conformal dielectrics CMOS compatible	Limited specific capacitance
Philips [22]	Res 3D by DRIE	TiN/Al ₂ O ₃ (x3)	6	440	10	CMOS compatible	High number of ALD layers and process steps (high cost)
Univ. [28]	Mary 3D by AAO	TiN/Al ₂ O ₃	4	1000 (<100 Hz)	Not given	Very low profile (<10 μm)	Very thin layers leading to low breakdown / high ESR Not CMOS compatible
This work	3D by EE	n ⁺ -polySi /ON/n ⁺ Si	8	700	20	Standard, conformal dielectrics Low number of steps CMOS compatible	Substrate resistivity to tune

* ONO and polySi stacks are deposited through thermal oxidation or CVD; TiN/Al₂O₃ stacks are deposited by ALD.

Tabla 1.4: Diferentes técnicas y valores de capacitancias [19]

Por otro lado, en esta investigación se propone la fabricación de dispositivos a escalas nanométricas, mediante diferentes técnicas de nanolitografía entre los que se destacan los condensadores 3D. De modo que en los siguientes capítulos se detalla el fundamento teórico y práctico de las diferentes técnicas empleadas.

CAPÍTULO 2:

Técnicas de Nanofabricación

La nanolitografía o litografía a escalas nanométricas, se refiere a la fabricación de microestructuras con un tamaño de escala que ronda los nanómetros. Esto implica la existencia de patrones en los que, al menos, una de sus dimensiones longitudinales es del tamaño de átomos individuales y es aproximadamente del orden de 100 nm.

La nanolitografía se ha usado desde la era de la fabricación de circuitos integrados de semiconductores, o sistemas nanoelectromecánicos, conocidos como NEMS, precisamente para miniaturizar los circuitos electrónicos.

2.1 TIPOS DE NANOLITOGRAFÍA:

Existe una manera sencilla de clasificar los tipos de nanolitografías, y es precisamente mediante el proceso de exposición, ésta es, con o sin máscara. En la litografía con máscara, se utiliza una plantilla o máscara, con áreas opacas y áreas transparentes, dependiendo del patrón que se quiera grabar con la resina fotosensible, la plantilla es colocada entre la resina fotosensible y una fuente de luz, la cual protege solo en las partes deseadas a la resina fotosensible de la exposición de la fuente de luz. Por el contrario, en la litografía sin máscara, no se utiliza ninguna plantilla entre la resina y la fuente de exposición, para ello se utilizan diferentes técnicas para dirigir la fuente solo a las partes deseadas de la resina.

Entre los tipos de nanolitografías mas empleadas se mencionan:

1.- La litografía óptica, ha sido la técnica predominante en el uso de patrones desde el comienzo de la era de los semiconductores, es capaz de producir patrones ligeramente por debajo de los 100 nm, usando longitudes de onda muy cortas (unos 193 nm). Este tipo de litografía requiere el uso de inmersión líquida y una multitud de mejoras en la tecnología de fotomáscara, además de la corrección óptica por proximidad (Optical Proximity Correction u OPC) para llegar a detalles por debajo de 50 nm.

2.- Litografía de escaneo por sonda (Scanning Probe Lithographies o SPL) presenta una prometedora herramienta para la producción de patrones en la escala de los nanómetros. Puesto que los átomos individuales se pueden manipular usando la punta de un microscopio de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscope o STM). La nanolitografía de descenso de sonda es la primera tecnología comercial de tipo SPL disponible, basada en el microscopio de fuerza atómica.

3.- Litografía por haz de iones: muy parecido al de haz de electrones solo que utiliza un haz de iones que impacta directamente sobre el material; generalmente se usan iones de Hidrógeno H⁺, por ser los iones de menor peso y pueden penetrar una gran distancia en el material, pero también son muy usados los iones de Galio Ga⁺, ya que se han desarrollado fuentes de estos iones que tienen una densidad de flujo muy alta. Los iones, al ser partículas como los electrones, tienen difracción despreciable, pero a diferencia de los electrones, poseen mucha mayor masa, por lo tanto tienen mucha mayor energía y provocan cambios tanto físicos, como químicos en la región del material donde impactan, y estos cambios son los que son aprovechados para modificar el material solo en las áreas deseadas, así es como se realiza este tipo de litografía.

4.- Litografía por haz de electrones: La más usada de las técnicas nanolitográficas sin máscara es la litografía de escritura directa por haces de electrones (Electrón Beam lithography o EBL). En esta técnica, el uso de un haz de electrones imprime un patrón, usualmente sobre una resina de polímero por lo general PMMA (Polimetil-metacrilato). Debido a que se realiza incidiendo un haz de electrones sobre la resina fotosensible, el patrón es trazado en la resina fotosensible punto por punto, es por eso que tiene una resolución muy alta, pero el proceso es demasiado lento como para usarse en una producción de volumen muy alto. La gran ventaja de este proceso es que la difracción de los electrones es despreciable, y que se puede enfocar fácilmente el haz de electrones en cualquier punto de la resina con un campo magnético o electrostático. No obstante, en esta técnica existe un fenómeno conocido como Efecto de Proximidad de Campo, el cual se refiere al retorno de los electrones incididos y que pueden producir alteraciones en el diseño original del patrón. El efecto de proximidad en la litografía por haz de electrones (EBL) es el fenómeno en el que la distribución de la dosis de exposición, es más ancha que el patrón escaneado, debido a las interacciones de los electrones primarios con la resina y el sustrato. Esto hace que la resina fuera del patrón establecido reciba una dosis no nula.

El proceso de dispersión se debe a las interacciones electrón-electrón que desvían los electrones primarios, provenientes del haz, con un ángulo típicamente pequeño, ensanchando así el haz en la resina (y aún más en el sustrato). La mayoría de los electrones no se detienen en la resina sino que penetran en el sustrato. Estos electrones todavía pueden contribuir a la exposición en la resina mediante la dispersión, causando subsecuentes procesos no elásticos o de mayor exposición.

En general este efecto está determinado por el grosor de la resina y sus compuestos, así como del material del sustrato y la energía del haz primario. Una capa delgada con baja densidad de electrones reducirá la dispersión, así mismo un sustrato de material ligero (núcleos ligeros) reducirá la retrodispersión. No obstante, cuando la litografía por haz de electrones se realiza sobre sustratos con películas "pesadas", tales como revestimientos de oro, el efecto se incrementará significativamente. De modo que el aumento de la energía del haz reducirá la anchura de dispersión hacia adelante, pero como el haz penetra más profundamente en el sustrato, el ancho de retrodispersión aumentará, de forma que en estructuras pequeñas no se

ven afectadas. Por lo que el aumento de la energía del haz de electrones, permite un mayor nivel de penetración sobre el sustrato de forma que el efecto se ve recudido.

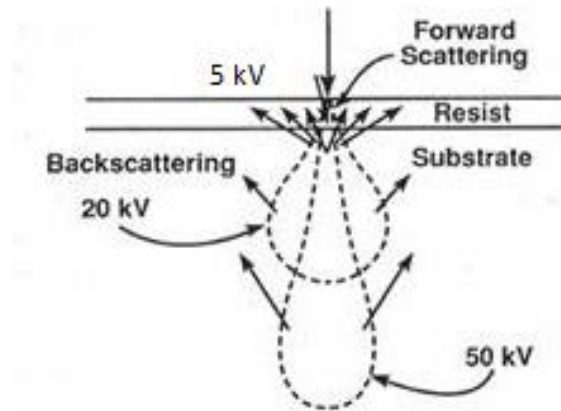


Figura 2.1: Esquema del efecto de proximidad para distintos niveles de voltaje del haz de electrones.

5.- Litografía de nanoimpresión (Nanoimprint Lithography o NIL) es una técnica de fabricación que utiliza la fuerza mecánica para imprimir un patrón a escala nanométrica, siendo capaz de conseguir resoluciones mucho más pequeñas que la litografía óptica. La litografía por nanoimpresión es un proceso de bajo costo, alto rendimiento y alta resolución [20]. A diferencia de las técnicas litográficas ópticas, que crean patrón mediante el uso de fotones o electrones para modificar las propiedades químicas y físicas de la resina sobre el sustrato, la NIL se basa en la deformación mecánica directa del polímero por lo que puede alcanzar resoluciones más allá de las limitaciones establecidas por la difracción de luz o el haz de dispersión de las técnicas litográficas convencionales, de forma que las limitantes de este proceso se basan en las fuerzas mecánicas que interactúan entre el molde y el polímero tales como las Fuerzas de Van der Waals y de fricción. El aprovechamiento de la NIL ha sido punta de lanza para grandes compañías, las cuales han apostado al desarrollo tecnológico de la NIL para mejorar la resolución y producción en masa de dispositivos.

La NIL tiene varias técnicas, siendo las fundamentales: la litografía térmica (Hot Embossing Lithography) y la basada en UV (UV-based Nanoimprint Lithography). No obstante, existen muchas variaciones desarrolladas como la impresión a rollo (ampliamente desarrollada para la producción en masa), impresión directa asistida por láser, impresión litográfica revertida, entre otras. En esta investigación empleamos la técnica de nanoimpresión basada en UV (UV-NIL),

con el fin de desarrollar dispositivos nanotecnológicos de forma rápida, extensa y con alta resolución.

El proceso de la UV-NIL se puede resumir en los siguientes pasos: depósito de la resina en el sustrato (spin-coating), alineación del sustrato con el molde, impresión del molde en el sustrato, transferencia del patrón, eliminación de compuesto sobrante (Etching), metalización y eliminación de la resina (Lift-Off).

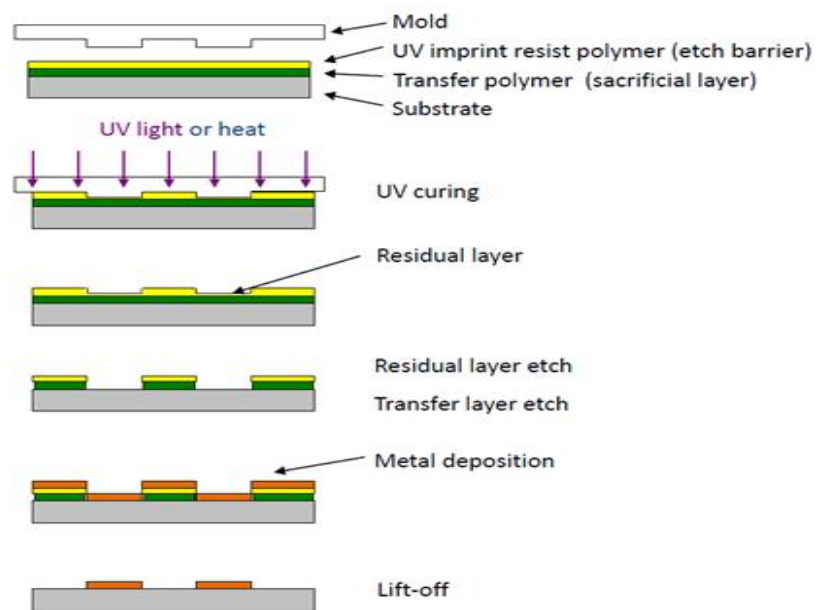


Figura 2.2: Esquema del proceso de nanoimpresión por UV-NIL

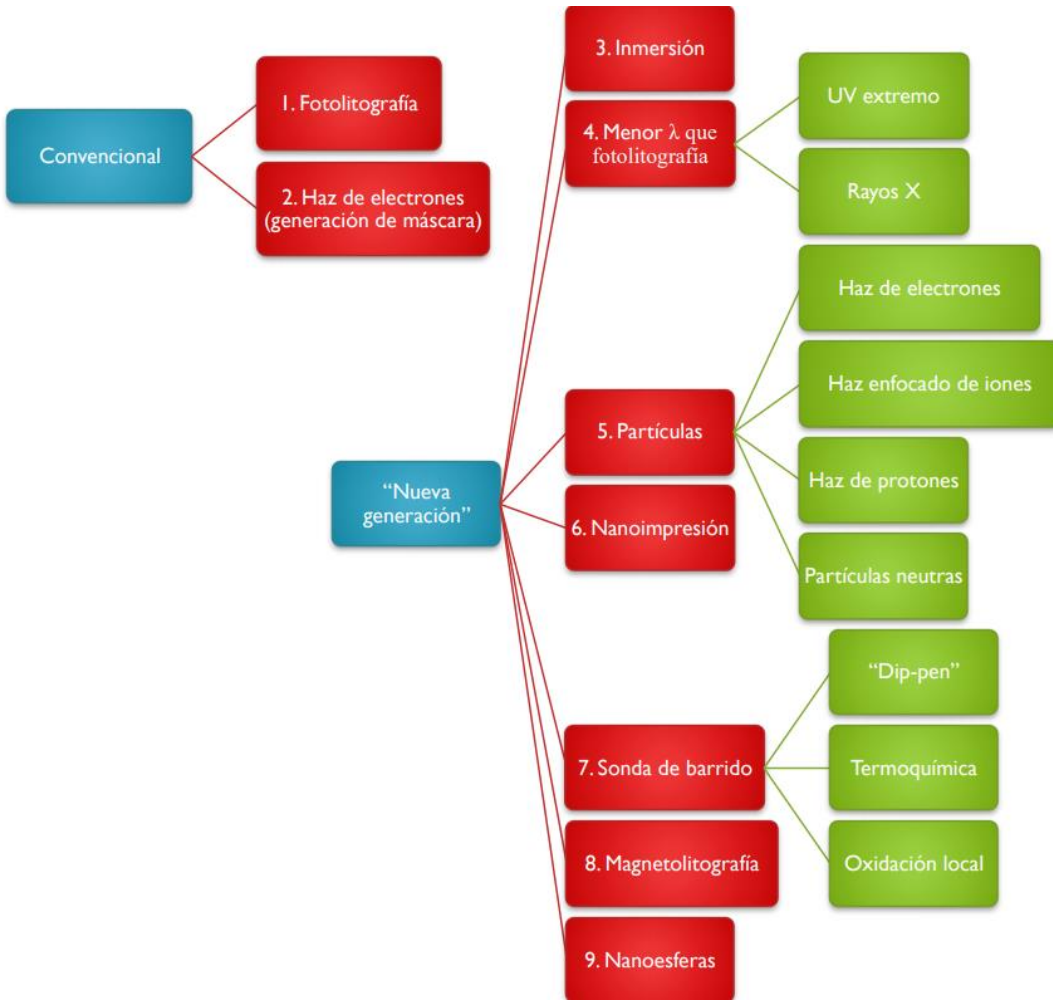


Figura 2.3. Esquema de los diferentes tipos de litografías

CAPÍTULO 3:

Litografía por Nanoimpresión.

3.1 LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN.

La litografía por nanoimpresión es una técnica de fabricación que utiliza la fuerza mecánica para imprimir un patrón a escala nanométrica siendo capaz de conseguir características mucho más pequeñas que otros tipos de litografía. La técnica fue desarrollada por el ingeniero universitario de Princeton Stephen Chou, como herramienta para miniaturizar los circuitos integrados [20].

La litografía por nanoimpresión (NIL) es un procedimiento de fabricación de bajo costo, alto rendimiento y alta resolución. A diferencia de las técnicas litográficas tradicionalmente ópticas, que crean patrón mediante el uso de fotones o electrones para modificar las propiedades químicas y físicas de la capa, la NIL se basa en la deformación mecánica directa y por lo tanto puede alcanzar más allá de las limitaciones establecidas por difracción de luz o el haz de dispersión que se encuentran en las técnicas litográficas convencionales [21].

La resolución de NIL depende principalmente del tamaño mínimo del molde, característica que puede ser fabricada mediante otras técnicas litográficas, tales como litografía por haz de electrones.

3.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA NIL

Ventajas:

- Proceso de bajo costo.
- Alto rendimiento.
- Alta resolución.
- No cuenta con limitaciones de resolución por la difracción de luz o el haz de dispersión.
- Proceso de impresión sumamente rápido.
- Extensible a grandes dimensiones.
- Proceso de fabricación sumamente sencillo.
- Aplicable en una amplia gama de materiales tanto en sustratos duros como en flexibles.
- Producción en masa de dispositivos.

Desventajas

- Las resinas y moldes deben contar con una elasticidad que le permita expandirse por todo el molde sin perder sus propiedades físicas (alto Módulo de Young).
- Los moldes y las resinas deben presentar bajos índices de expansión térmica y contar con altos índices para soportar torsión y tracción.
- Las fuerzas de adhesión (Fuerzas de Van der Waals) y de fricción entre la resina y el sustrato deben ser mínimas, precisamente para evitar la adhesión y lograr la separación entre estas. En muchos casos se deben emplear resinas antiadherentes (anti-sticking resist).
- Molde difícil de fabricar, puesto que requiere ser fabricado por otras técnicas litográficas y el mismo debe ser transparente a la longitud de onda de la luz UV empleada.
- Los moldes flexibles resisten pocas impresiones (varias decenas).
- Los moldes requieren de muy buen acabado.
- Se requiere el uso de ambientes controlados para evitar daño en el patrón a imprimir.

En comparación con otras técnicas litográficas se presenta la siguiente figura:

	Electron Beam Lithography	Extreme UV Lithography	Scanning Probe Lithography	Nanoprinting
Spatial Resolution	✓	✗	✓	✓
Feasibility	✓	✓	✓	✓
Throughput	✗	✓	✗	✓
Cost	✗	✗	✗	✓

Figura 3.1: Tabla comparativa de la NIL con otras técnicas litográficas

3.3 TIPOS DE SISTEMA DE LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN:

En la actualidad, existe una gran variedad de tipos de procesos NIL, pero dos de ellos son los más importantes y fundamentales: litografía de nanoimpresión térmica (T-NIL), y la litografía de nanoimpresión UV (UV-NIL). Ambas han demostrado una resolución por debajo de los 10 nm. En un proceso T-NIL estándar, se aplica una capa fina de resina de impresión (polímero termoplástico) sobre el sustrato, seguidamente, el molde, que tiene patrones topológicos predefinidos, se pone en contacto con el sustrato y se presionan juntos bajo cierta presión. Seguidamente se calienta por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero y se presiona. Después de enfriarse, el molde se separa del sustrato realizando la transferencia de patrones desde el molde a la resina. En UV-NIL, el proceso es muy similar, pero con ciertas diferencias como por ejemplo: que la resina es un fotopolímero líquido, curable a exposiciones de luz ultravioleta, la cual convierte la resina de líquida a sólida al estar expuesta a UV y no a cambios térmicos, el molde para UV-NIL debe ser transparente a UV mientras que para T-NIL no necesariamente debe serlo, otras diferencias es que mientras que UV-NIL puede realizarse a temperatura ambiente y a baja presión, la T-NIL debe hacerse a altas temperaturas y en algunos casos a altas presiones [22].

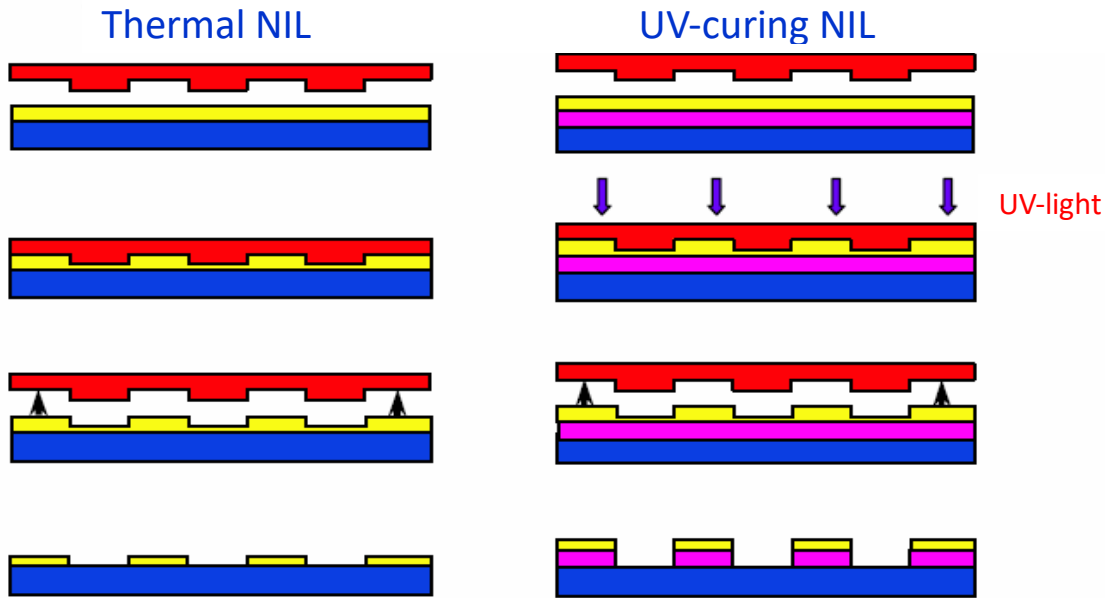


Figura 3.2: Esquema del proceso de T-NIL y UV-NIL

Asimismo, en los últimos años, se han propuesto e investigado una serie de nuevos procesos, tales como NIL inversa, UV-NIL blanda, Impresión directa asistida por láser (LADI), nanoimpresión química, NIL asistida por campo eléctrico, impresión rollo a rollo, entre otras, que apuntan a implementar la fabricación de micro / nano estructuras con gran superficie, en 3D, con alto rendimiento, alta resolución, libre de defectos y para hacer directamente diversas estructuras funcionales. Entre los procesos más estudiados se mencionan:

NIL Combinada (T-NIL y UV-NIL): permite simultáneamente la combinación térmica y UV-NIL, permitiendo una secuencia de impresión completa en pre-polímeros termoplásticos curables por UV realizada a temperatura constante. Con esta técnica se evitan los problemas relacionados con el desajuste de la expansión térmica entre el molde y el sustrato. El método permite el uso de polímeros UV-curables. Se han logrado imprimir características de 17 nm [23].

NIL Inversa: Para el proceso NIL inverso, una película de polímero se aplica primero sobre el molde (en vez de sustrato), el polímero llenará las regiones de los patrones de relieve en la superficie. Esto significa que se forma una réplica del dibujo del molde en la película del polímero, simplemente por recubrimiento por centrifugación (Spin-Coating). Posteriormente, esta película

se puede transferir desde el molde al sustrato, y se obtienen estructuras con los arreglos. La clave para la transferencia reside en el hecho de que el molde tiene una energía superficial inferior a la del sustrato y, por tanto, la película de polímero tiene mejor adherencia al sustrato de forma que puede desprenderse del molde. El proceso tiene la capacidad de construir las micro/nanoestructuras tridimensionales y multicapas [24].

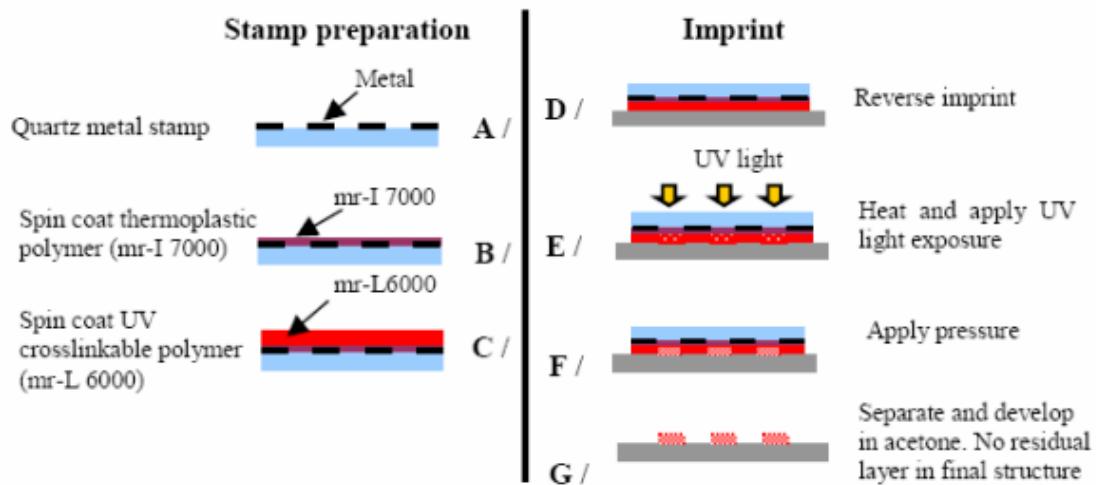


Figura 3.3: Esquema del proceso de NIL inverso.

Impresión directa asistida por láser (LADI): es una técnica rápida para modelar nanoestructuras que no requieren grabado. LADI se basa en el siguiente principio: un único impulso de láser excimer, que funde una fina capa superficial de los materiales, y se moldea un molde en la capa líquida resultante, como se muestra en la figura 3.4. Se ha utilizado para hacer nanoestructuras en Silicio y metales con una resolución superior a 10 nm. LADI ofrece modelado directo sin grabado para semiconductores compuestos que son difíciles de grabar. Usando este método, se han impreso patrones de silicio en grades áreas con resolución debajo de 10 nanómetros en tiempos por debajo de 250 nanosegundos. El método también puede usarse con una superficie de moldeo plana para planarizar el sustrato. La alta resolución y velocidad de LADI podría abrir una variedad de aplicaciones y extenderse a otros materiales y técnicas de procesamiento (Chou al., 2002) [25].

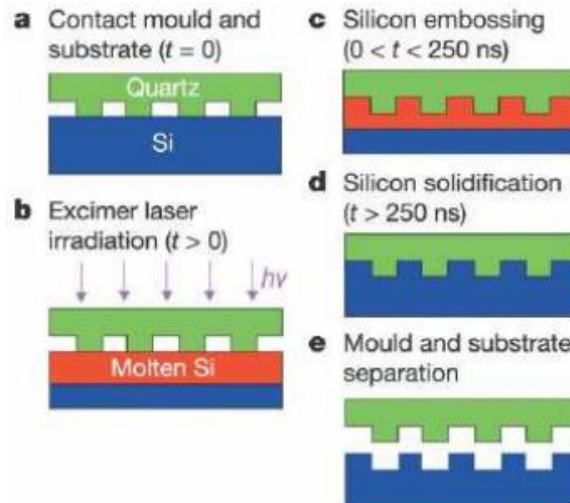


Figura 3.4: Esquema del proceso LADI.

Impresión Rollo a Rollo: Para los procesos NIL convencionales, uno de los problemas más importantes es que no se puede mejorar el rendimiento en el modelado de un producto de gran superficie a bajo costo, ello porque no es un proceso continuo. Para superar esta limitación, se ha desarrollado la Litografía de Nanoimpresión por Rollos (R-NIL) y se está convirtiendo en el método de fabricación más potencial para la industrialización del proceso de nanoimpresión, debido a su destacada ventaja de proceso continuo, construcción de sistemas sencillos, alto rendimiento y bajo costo, con menor consumo de energía unitaria, en comparación con otros procesos NIL. La ventaja predominante e única para el R-NIL es que es un proceso continuo con un alto rendimiento para fabricar los patrones en áreas muy grandes. El R-NIL Implica tres etapas esenciales: deposición, modelado y embalaje (ver figura 3.5), dos moldes (molde de rodillos y molde plano) y dos sustratos (sustrato flexible y rígido). Se han demostrado patrones poliméricos de hasta 70nm con impresión continua en un sustrato flexible. La R-NIL es espacial para la fabricación de varios dispositivos ópticos, tales como paneles planos, papeles electrónicos, películas funcionales, paneles solares, etc. (Chang et al., 2006) [26].

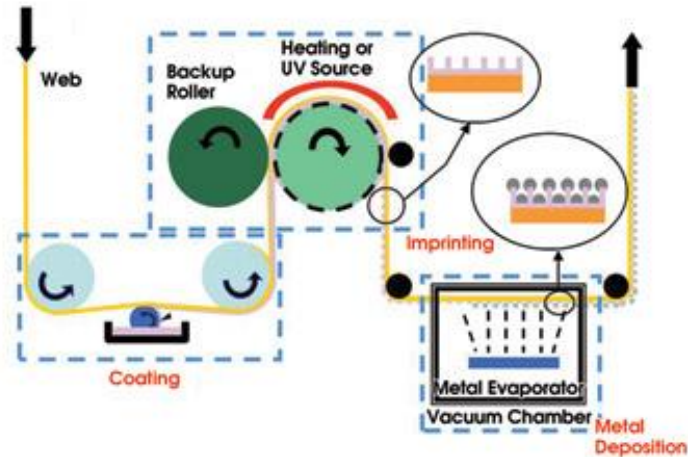


Figura 3.5: Esquema del proceso R-NIL.

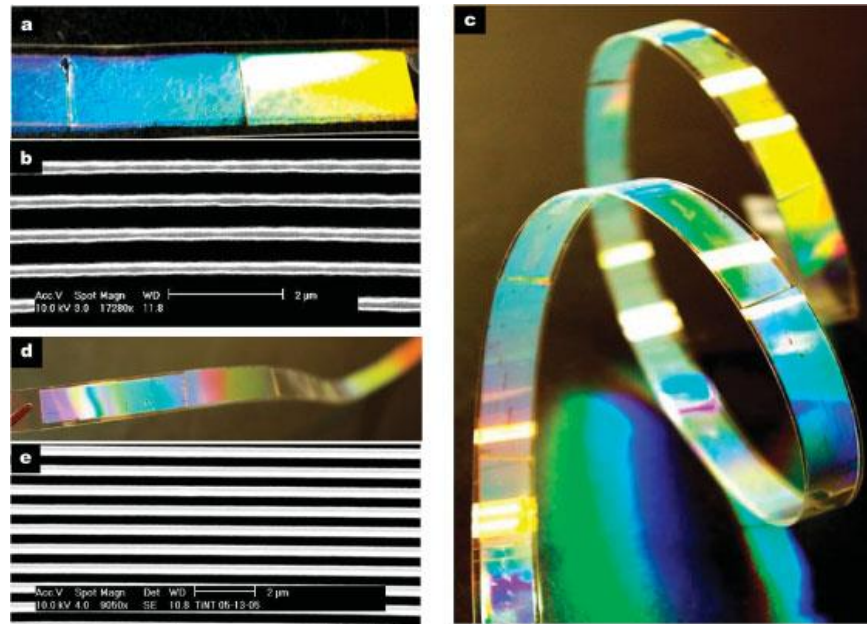


Figura 3.6: Resultados de una Impresión R-NIL [27].

3.4 APLICACIONES DE LA LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN

NIL se ha utilizado para fabricar diversos dispositivos para la nanoelectrónica, nano-optoelectrónica, nanofotónica, componentes ópticos, usos biológicos, etc. Los patrones pueden tomar muchas formas, desde simples patrones rectilíneos para desarrollo de nanocables hasta elementos ópticos para aplicaciones de iluminación general tipo LED. Las aplicaciones de NIL se pueden dividir en dos categorías: aplicaciones de transferencia de patrones y dispositivos

poliméricos. En la primera, las aplicaciones de transferencia de patrones, la estructura de la resina nanoimpresa se utiliza como una capa temporal de enmascaramiento para un paso de transferencia de patrón posterior. En la segunda categoría, los dispositivos poliméricos, el patrón impreso añade funcionalidad a la película polimérica, que es el producto final. El proceso NIL ofrece nuevas posibilidades para formar dispositivos poliméricos con características desde microescala a nanoescala. Las películas de polímeros con nanoescala encuentran una amplia gama de aplicaciones dentro de la óptica, la electrónica y la nano-biotecnología. La aptitud para formar estructuras poliméricas tridimensionales, con superficies curvas y altas relaciones de aspecto, abre el camino para nuevas clases de dispositivos ópticos pasivos basados en polímeros, tales como lentes y placas de zona, cristales fotónicos y óptica polimérica integrada. La técnica NIL permite elegir una amplia gama de polímeros con propiedades ópticas optimizadas y permite el modelado de películas delgadas de materiales orgánicos emisores de luz y polímeros dopados con colorantes láser para crear dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED) y láseres. NIL también es adecuada para crear patrones a nanoescala de películas orgánicas conductoras para la electrónica orgánica [22].

También las aplicaciones actuales de NIL implican principalmente los siguientes campos: medios de almacenamiento magnéticos (disco duro, memoria flash tipo NAND), medios de almacenamiento ópticos (HD-DVD, Blu-Ray), fotónica OLED, LCD, pantalla de emisión de campo, pantalla plana, pantalla orgánica emisora de luz, elementos ópticos (microlentes, rejilla difractiva, guía de ondas, filtros ópticos sintonizables, polarizador de rejilla de nano), dispositivos biológicos (biosensores, Nanoelectrónica (electrónica molecular, puntas AFM), semiconductores de alta gama e interconexiones de alta densidad, otras aplicaciones NEMS / MEMS (célula solar, célula fusible, sensor CNT, etc.). En particular, las técnicas NIL han demostrado actualmente grandes perspectivas comerciales en varios segmentos de mercado, como en unidades de disco duro (HDDs), diodos de alto brillo (LEDs), panel plano, dispositivos macro-electrónicos flexibles, componentes ópticos y dispositivos poliméricos funcionales. Igualmente muchas compañías han apostado a la R-NIL por su producción masiva de dispositivos, gracias a la potencialidad que brinda en el abaratamiento de la fabricación, empresas como HP, Toshiba, Intel, han apostado a la mejora del proceso de R-NIL [28].

3.5 SISTEMA DE LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN POR EXPOSICIÓN A UV (UV-NIL)

En la sección anterior se detalla que la NIL tiene varias técnicas, siendo las fundamentales: la litografía térmica y la basada en UV. En esta investigación se empleó un equipo de UV-NIL, cuyas características de detallan a continuación:

Característica del equipo de nanoimpresión empleado:

- Marca del equipo: EZImprinting
- Modelo: PL400
- Tipo de impresión: Por exposición a UV
- Tamaño máximo del sustrato: hasta 4 pulgadas
- Área de Impresión: hasta 4 pulgadas
- Alineación: en X,Y,Z y Θ , con exactitud de 2 μm .
- Tiempo de exposición a UV: 2-3 minutos.
- Potencia máxima de exposición: 50mW / cm^2
- Presión máxima de operación: 45 psi



Figura 3.7: Equipo de nanoimpresión por UV

A continuación se presenta el proceso de fabricación empleando el equipo descrito

3.5.1 PROCESO DE FABRICACIÓN POR MEDIO DE LA UV-NIL

El proceso de la UV-NIL está constituido por: depósito de la resina en el sustrato (spin-coating), alineación del sustrato con el molde, impresión del molde en el sustrato, transferencia del patrón, eliminación de compuesto sobrante (Etching), metalización y eliminación de la resina (Lift-Off). Se detallan cada uno de estos pasos:

1.- Depósito de la resina en el sustrato (spin-coating): previo al depósito de resina sobre el sustrato, es necesario realizar una selección y limpieza del mismo, ello para garantizar un adecuado depósito de resina y buena calidad en el producto terminado. La limpieza del sustrato se realiza por medio de un enjuague con acetona, alcohol isopropílico y secado con nitrógeno. Dependiendo del tipo de sustrato y las dimensiones del diseño a reproducir pudiera ser necesaria una limpieza mucho más exhaustiva y profunda, empleado soluciones ácidas como la “Solución Piraña” (proporción 3:1 de peróxido de oxígeno y ácido sulfúrico), así como también un secado empleando el Hotplate, entre otras.

Limpio el sustrato, se coloca la muestra sobre el Mandril (chuck) del Spin-coating, Seguidamente se coloca la resina sobre el sustrato, que luego se hace girar a gran velocidad (previamente prefijada en el equipo y acorde al grosor de la película a depositar) para esparcir el fluido por la fuerza centrífuga ejercida sobre la resina. El espesor depende de una combinación de la velocidad de giro y la viscosidad de la resina, normalmente los fabricantes suministran la Data-Sheet de las resinas donde se encuentra información de la velocidad vs el espesor esperado.

Durante el proceso de spin-coating existen cuatro etapas:

- Depósito del material sobre el sustrato.
- Aceleración del sustrato hasta la velocidad requerida.
- El sustrato se hace girar a una velocidad constante, donde las fuerzas de viscosidad del fluido deciden el espesor y por último.
- El solvente se evapora hasta que el recubrimiento es uniforme a lo largo del sustrato.

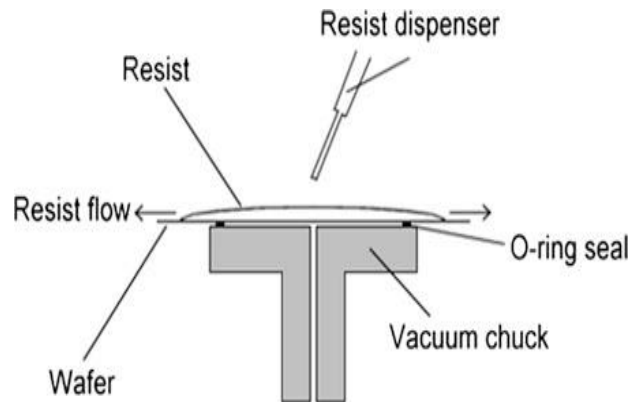


Figura 3.8: Equipo de Spin-Coating y detalle del proceso

Para la nanoimpresión se empleó la resina I-UVP del fabricante EZimprinting, cuya velocidad de giro está fijada en 5000 RPM, por un tiempo de 7 seg, o 4000 RPM por 45 segundos, para ambos valores se obtiene un espesor en la película de resina de 100 nm.

2.- Alineación: La superposición es una técnica fundamental para la litografía de nano-impresión, por ello la alineación debe ser muy precisa. Como la litografía por nanoimpresión es un proceso de contacto, se ha establecido como paso la colocación de marcas en el sustrato y en el molde. A continuación, el molde se mueve hasta superponerse con el sustrato y así crear la alineación entre el molde y el sustrato. Una vez alineado el molde al sustrato se procede a la impresión. Este proceso es un paso crítico para la fabricación de dispositivos de varias capas o de varios materiales. Para el proceso de alineación del equipo de nanoimpresión se cuenta con un módulo que permite realizar la misma en los tres ejes coordenados, así como en el ángulo de inclinación del sustrato. Por otro lado, existen diferentes técnicas para la alineación en la litografía de nanoimpresión, cada una depende intrínsecamente de la resolución que se pretende alcanzar en el proceso, de forma que mientras más pequeño es el dispositivo más precisa debe ser la alineación.

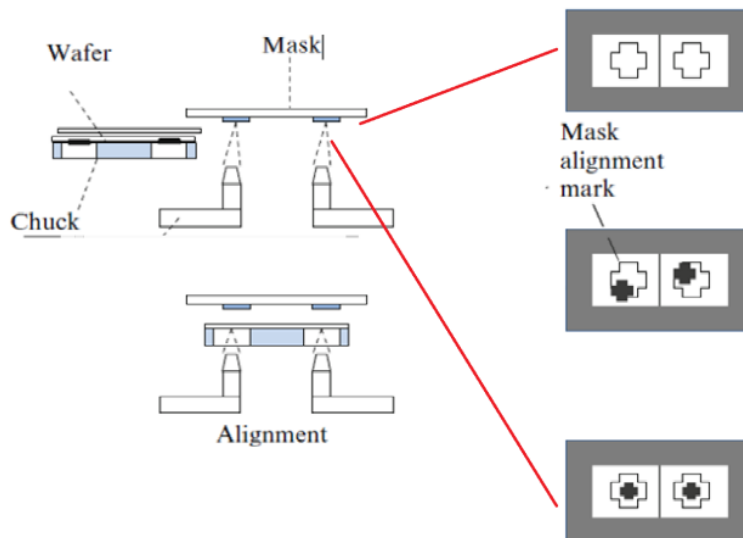


Figura 3.9: Esquema del proceso de alineación.

3.- Impresión del Molde: La base de la tecnología litografía por nanoimpresión UV (UV-NIL) es la reproducción de un molde transparente para la impresión de un patrón sobre la película o resina y después someterse a un proceso de curado por exposición a rayos UV. Los moldes comúnmente usados en UV-NIL es de material duro (cuarzo o vidrio) o material de polímero blando (PDMS).

Para efectuar la impresión del molde sobre el sustrato empleando el equipo de nanoimpresión EZImprinting se describen los siguientes pasos:

- **Configuración del sistema:** Hay parámetros que deben ser revisados y establecidos antes del inicio del proceso de nanoimpresión, tanto para el sistema de nanoimpresión y el alineador tales como:
 - Ajuste la intensidad de la lámpara UV (desde 10 mW/cm² hasta el máximo)
 - Colocar el soporte del molde a la base de la plataforma.
 - Alinear el mandril del sustrato con el del molde.

Los Ajustes recomendados para el equipo son los siguientes:

Parámetro	Ajuste	Descripción
Ps	25-40	Presión de sellado (PSI)
Pi	16	Presión de purgado (PSI)
Pn	1	Tiempo de rampa de subida de impresión (seg)
T1	25-30	Brecha del vacío Sustrato/Molde (seg)
T2	1-2	Tiempo de espera antes del inflado de cámara (seg)
T3	≥ 60	Tiempo mínimo para la impresión antes de exposición a UV

Tabla 3.1: parámetros técnicos para la UV-NIL

Es importante destacar que dichos parámetros deberán ser establecidos para cada tipo de sustrato así como para los moldes. Motivado en medida a que de emplear sustratos delgados deberá ser disminuida la presión de trabajo con el fin de evitar la ruptura del sustrato. Similar caso pasa con el molde.

- **Carga del molde:** Es importante destacar que el molde deberá colocarse centrado al diafragma de silicón, y alinearse con el indicador central del soporte. El anillo externo deberá fijarse a presión asegurándose que la ranura quede en la parte inferior. Igualmente, el molde deberá quedar con el patrón a imprimir hacia arriba.



Figura 3.10: Colocación del molde en la máscara

- **Colocar el soporte de la Máscara:** el soporte es en forma de anillo y el mismo se coloca de forma que se extienda el diafragma de silicón uniformemente.

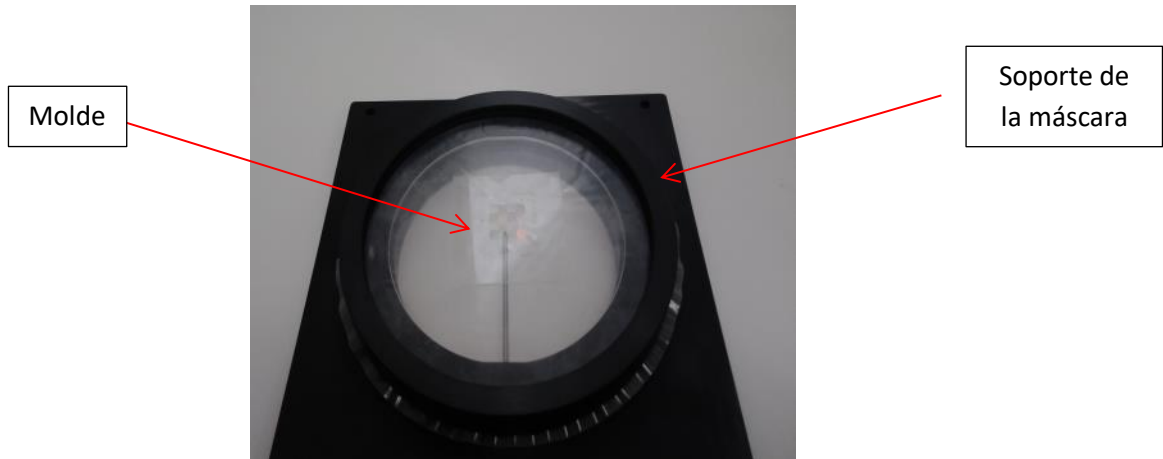


Figura 3.11: Detalle del molde y soporte de la máscara

- **Cargar sustrato:** Se coloca el sustrato en el módulo de nano-impresión.

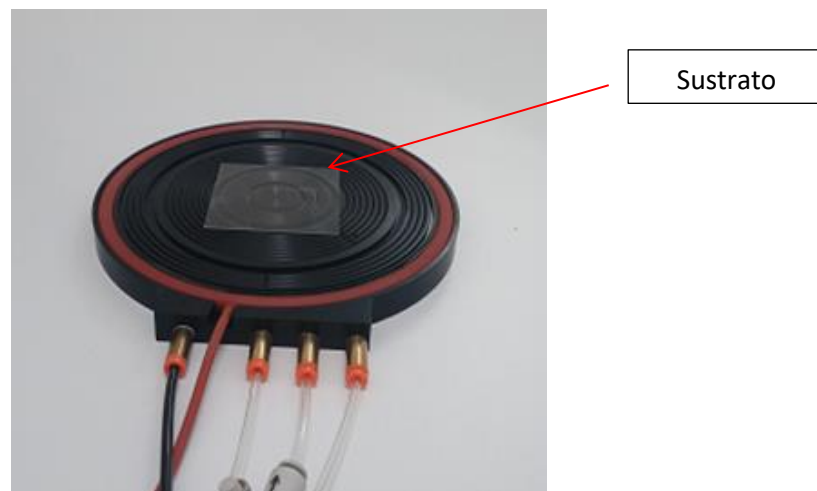


Figura 3.12: Colocación del sustrato sobre la base de campana

- **Fijar el sustrato:** El equipo cuenta con una bomba de vacío la cual tiene por función retener el sustrato. El equipo cuenta con varias válvulas manuales que pueden abrirse o cerrarse para ajustar el sustrato, los mismos se indican con el diámetro adecuado para cada sustrato.

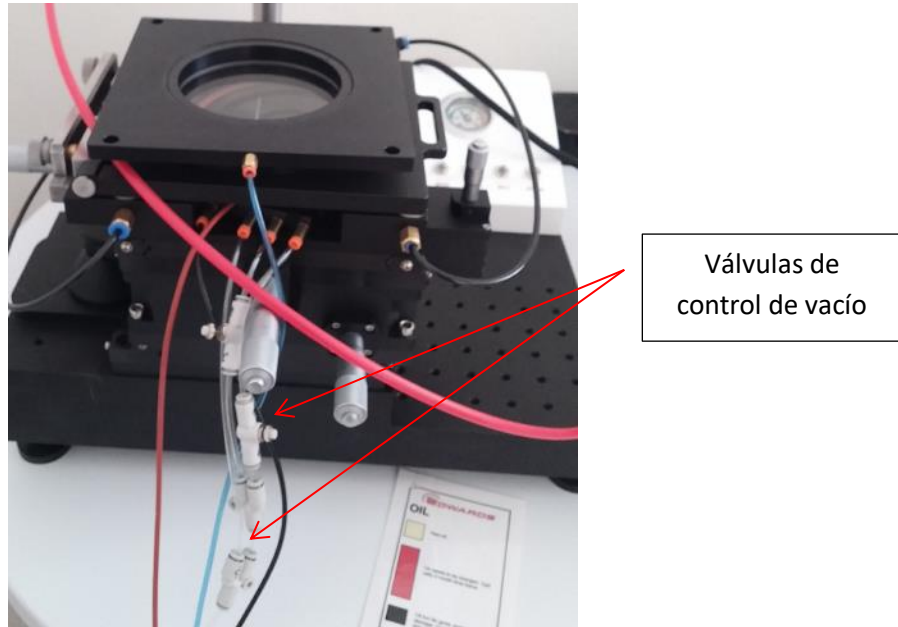


Figura 3.13: Detalle de las válvulas de control de vacío en la cámara

- **Alineación:** La alineación se lleva a cabo como se indicó en el numeral 3.

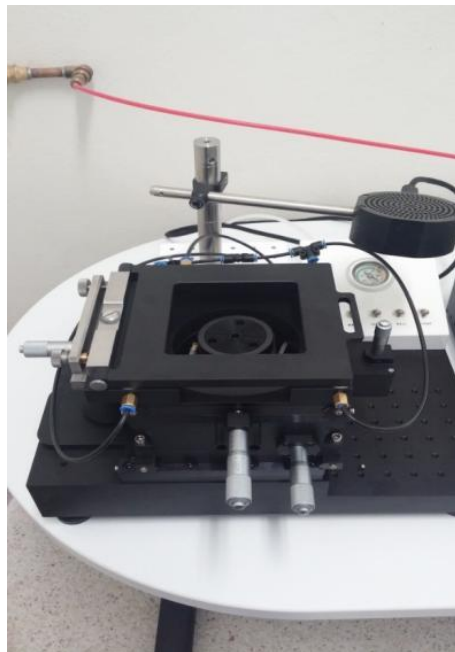


Figura 3.14: Módulo de alineación del equipo

- **Impresión:** La secuencia se controla automáticamente, y el tiempo total es de $T1 + T2 + T3$, indicados en la tabla 4.



Figura 3.15: Vista del proceso de impresión.

- **Exposición:** el proceso indica que debe efectuarse la exposición al UV, el tiempo de exposición dependerá de la transmitancia del molde a la longitud de onda de la luz UV, en este caso 395nm.

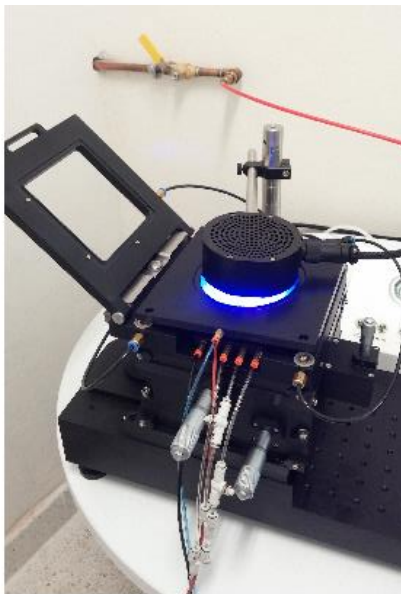


Figura 3.16: Vista del proceso de exposición a UV.

- **Culminación:** Previo al proceso de remoción de la resina sobrante, bien por revelado o Etching (ataque químico) es importante verificar que la impresión se haya efectuado de forma

adecuada, para ello se recurre a visualizar el patrón por medio del microscopio óptico, o en su defecto con el E-Beam.

4.- Transferencia del Patrón: El proceso de transferencia de patrón consta de dos pasos: la litográfica sobre la resina (detallado en el procedimiento anterior) y el posterior ataque químico. El grabado químico húmedo se caracteriza generalmente por una baja anisotropía y alta selectividad. Sin embargo, en el ataque químico es difícil controlar la velocidad de grabado por el ataque, y es propenso a altos niveles de defectos debido a la contaminación de partículas. El grabado en seco se caracteriza por un alto grado de anisotropía, pero la velocidad de ataque es casi independiente del material del sustrato.

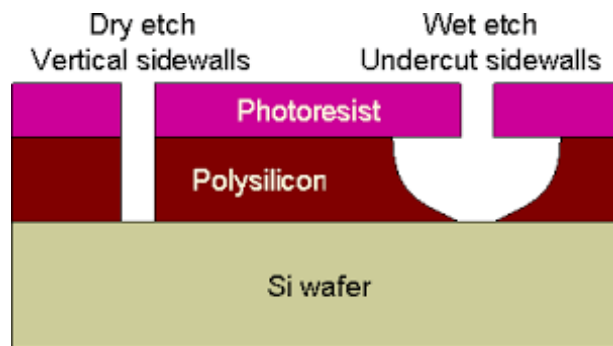


Figura 3.17: Esquema del proceso de ataque químico en seco y húmedo.

5.- Metalización: El proceso de metalización sobre un sustrato puede llevarse a cabo a través de varios métodos siendo los más usados el Sputtering y la evaporación. Posterior al proceso de metalización se expone el sustrato a Lift-Off para la eliminación de la resina y el metal sobrante del proceso de grabado. Normalmente, las resinas son eliminadas por medio de un enjuague con acetona y en algunos casos donde el metal y/o resina este fuertemente adherido se recurre al baño ultrasónico, para someter el sustrato a altas vibraciones para el desprendimiento del material sobrante.



Figura 3.18: Equipo de Sputtering empleado

Parámetros a tomar en cuenta en la Nanoimpresión: Es importante tener en cuenta para el proceso de nano litografía las siguientes variables:

- Las resinas y moldes deben contar con una elasticidad que le permita expandirse por todo el molde sin perder sus propiedades físicas (alto Módulo de Young).
- Los moldes y las resinas deben presentar bajos índices de expansión térmica y contar con altos índices para soportar torsión y tracción.
- Las fuerzas de adhesión (Fuerzas de Van der Waals) y de fricción entre la resina y el sustrato deben ser mínimas, precisamente para evitar la adhesión y lograr la separación entre estas. Se acostumbra a usar resinas con bajos índices de adhesión o emplear resinas que minimicen estos índices (anti-sticking)

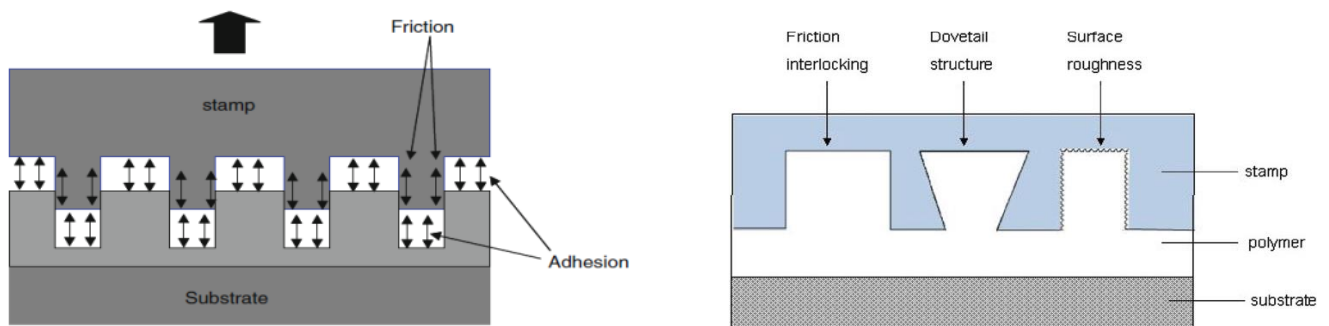


Figura 3.19. Esquema de las fuerzas de fricción y adhesión en UV-NIL.

3.6 PROCESO DE FABRICACIÓN DEL MOLDE PARA UV-NIL POR MEDIO DE LITOGRAFÍA POR HAZ DE ELECTRONES (EBL):

Tal como se mencionó previamente, el proceso de fabricación del molde para UV-NIL requiere el uso de otras técnicas litográficas. Así mismo, el material del molde es un factor determinante para lograr una buena impresión, ello motivado a que no todos los materiales son idóneos para ello, pues como se vio previamente en los parámetros para efectuar la nanoimpresión, es necesario que el molde tenga un alto Módulo de Young, además de que debe presentar bajo índice de expansión térmica y contar con altos índices para soportar torsión y tracción. Asimismo, los moldes deben poseer alta transmitancia en la longitud de onda de la luz para la exposición, de forma que al atravesar el molde pueda endurecer la resina sobre el sustrato, por ello en general se fabrican en materiales transparentes a la luz UV, como vidrio, cuarzo, PDMS, entre otros. Por ello se emplearon moldes de vidrio y cuarzo.

La máxima resolución en la UV-NIL está limitada a la resolución del patrón en el molde, de forma que los mismos se fabrican empleando otra técnica litográfica, que en este caso se efectuaron mediante EBL. No obstante, al ser moldes de materiales aislantes existe la sobrecarga en la superficie del sustrato al ser incidido por el haz de electrones, de forma que para minimizar la sobrecarga de superficie, existen resinas como la PEDOT/PSS, la cual es un polímero metálico que permite el paso de los electrones hasta la resina y minimiza el efecto de sobrecarga. Otra forma para minimizar este efecto es la colocación de una base metálica en el sustrato, precisamente para permitir el flujo de los electrones en la superficie. En esta investigación se emplearon sustratos con depósitos de oro y otros con depósitos de silicio.

Por otro lado, los metales empleados para la fabricación deben contar con las propiedades físicas descritas en el párrafo anterior, de forma que el Níquel es uno de los metales candidatos para la fabricación de moldes, así como el Titanio, Cromo, Wolframio, entre otros. Por ello se fabricaron moldes metalizados en níquel y oro.

3.6.1 PROCESO DE GRABADO POR MEDIO DE EBL.

Para el grabado del molde sobre el sustrato se empleó Litografía por Haz de Electrones, para ello se siguieron los siguientes pasos:

- Diseño gráfico del patrón del molde. Para ello se empleó un software de diseño abierto, DraftSight.
- Se hizo un metalizado de los moldes en una de las caras del sustrato, ello para evitar la sobrecarga del mismo al ser incidido por el haz de electrones. Para ello se metalizaron los sustratos con películas delgadas de silicio u oro.
- Se le deposita una capa de resina PMMA sobre los sustratos mediante Spin-Coating, se usó una velocidad de 1000 RPM, la cual de acuerdo con la DataSheet del fabricante de la resina (Microcheam) [29], se garantiza un espesor de la película de resina de 400nm aproximadamente. En la figura se muestran las curvas de espesor vs RPM del fabricante para el PMMA en Anisol, con una concentración del 4%.

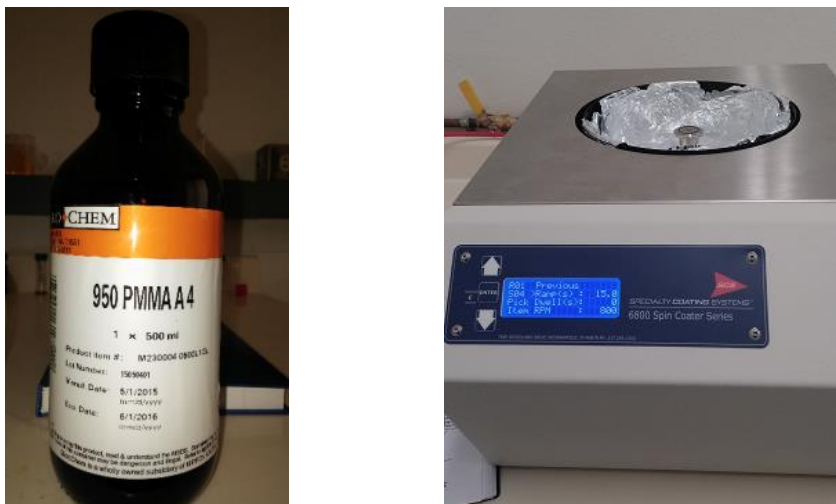


Figura 3.20. Detalle del PMMA empleado en EBL y el Spinner.

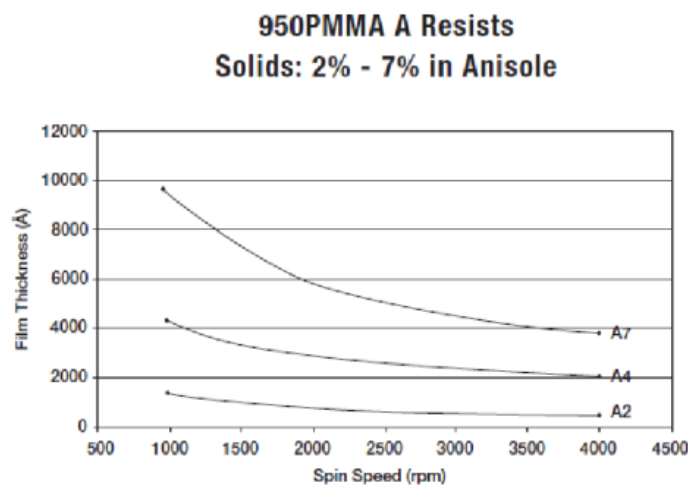


Figura 3.21. Gráfico del Grosor vs RPM para el PMMA 950K, 4% en Anisol.

- Se realiza el proceso de Pre-Bake a 180°C por 60 segundos a los sustratos. Por medio de un Hot-Plate.



Figura 3.22. Hot-Plate empleado para el calentamiento de los sustratos

- Se procede a realizar el grabado por medio del equipo de Litografía por Haz de electrones. Para esto se debe tener la geometría deseada en el programa interfaz del sistema de litografía. En este caso el software ELPHY Quantum. Esta interfaz cuenta con un editor en el cual se pueden realizar diseños sencillos así como algunos más complejos y es posible importar un archivo de imagen creado previamente en el programa de diseño, en este caso DraftSight. Por otro lado, de acuerdo con el tipo de sustrato, grosor de la película de resina, mínima dimensión del diseño, voltaje de grabado, se debe realizar una prueba de dosis, ello con la finalidad de comprobar cual la más adecuada al diseño. En esta investigación se empleó 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ de dosis, con una energía de 30kV.
- Realizado el grabado, se procede al revelado del sustrato, para ello se sumerge el sustrato sobre una solución reveladora compuesta por Metil-Isobutil-Cetona y Alcohol isopropílico (propanol) en relación 1:3, por un tiempo de 75 segundos. Seguidamente se sumerge el sustrato en una solución de alcohol isopropilico por la misma cantidad de tiempo. Cabe mencionar que el proceso de revelado debe ser meticulosamente calculado ya que representa un paso crítico en el grabado, puesto que si el sustrato se sobreexpone a la solución el grabado queda defectuoso, y contrariamente, si se subexpone a la solución entonces el revelador no alcanza a eliminar la resina hasta llegar al sustrato, de manera que el metalizado no llega a tocar el sustrato. En ese sentido, se efectuaron continuas pruebas hasta alcanzar el tiempo de revelado adecuado, que permitiera alcanzar el sustrato sin dañar el arreglo.

- Paso siguiente es el metalizado del arreglo. El proceso de depósito del metal se efectúa por medio del Sputtering o pulverización catódica, y se empleó níquel u oro como metal base por sus excelentes propiedades físicas y eléctricas.
- Seguido del proceso de depósito del metal, se procede a efectuar el Lift-Off para la eliminación de la resina y el metal sobrante del proceso de grabado. Para ello se sumerge el sustrato sobre una solución de acetona, la cual disuelve el PMMA dejando el grabado limpio.
- Por último se somete a un proceso de limpieza de la acetona por medio de una pistola de nitrógeno.

CAPÍTULO 4:

Pruebas Preliminares

En la presente investigación se efectuaron una serie de pruebas de nanoimpresión, primeramente se empleó el molde suministrado por el fabricante del equipo, el mismo consta de cuadrículas con franjas horizontales y verticales de 75 y 150 nm respectivamente. El molde al ser de un material flexible, PDMS, se le denomina “Molde Blando” o Soft-mold, los cuales al tener propiedades flexibles garantizan la impresión sobre un amplio espacio, no obstante, también limita la impresión a unas cuantas decenas de veces. Caso diferente ocurre con los “moldes duros” o Hard-Mold, los cuales al ser de materiales duros garantizan una gran cantidad de impresiones, pero su gran limitante es que condicionan su impresión a pequeñas áreas.

4.1 PRUEBAS DE RESINAS PARA NANOIMPRESIÓN

Se efectuaron pruebas sobre varias resinas, como búsqueda de aquella que permita obtener una mejor resolución en el proceso de nanoimpresión. Para ello se empleó el molde suministrado por el fabricante y moldes hechos de un Disco Compacto, al cual se le extrajo la película metálica,

puesto que el mismo cuenta con franjas circulares concéntricas de 110 nm de profundidad, 690 nm de ancho y separadas 1200 nm [30].

Entre las resinas evaluadas podemos mencionar: PMMA (Polimetilmetacrilato), Microposit SC 1827 y I-UVP, siendo la más versátil y con mejores resultados la resina I-UVP. Asimismo, se tiene previsto el empleo de otros tipos de resinas tales como: Mr-NIL210-100nm, Mr-APS1 (Adhesion Promoter), Mr-UVCur21, todas ellas fabricadas por la empresa MICROCHEAM. Así como también, la resina mr-XNIL26 está en proceso de estudio para su adquisición y proceso de estudio para su utilización puesto que requiere de un ambiente libre de luz UV, para ello es necesario la implementación de filtros especiales en ventanas y luces especiales.



Figura 4.1: Nanoimpresión en I-UVP empleando molde del fabricante

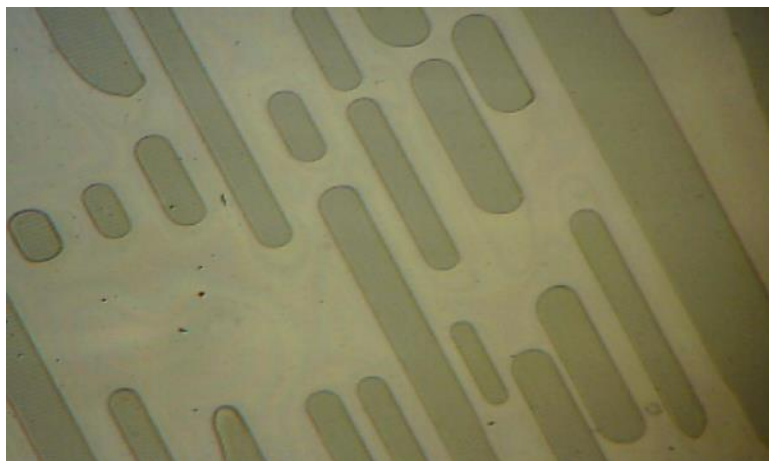


Figura 4.2: Nanoimpresión en PMMA empleando molde de CD. Sustrato de vidrio

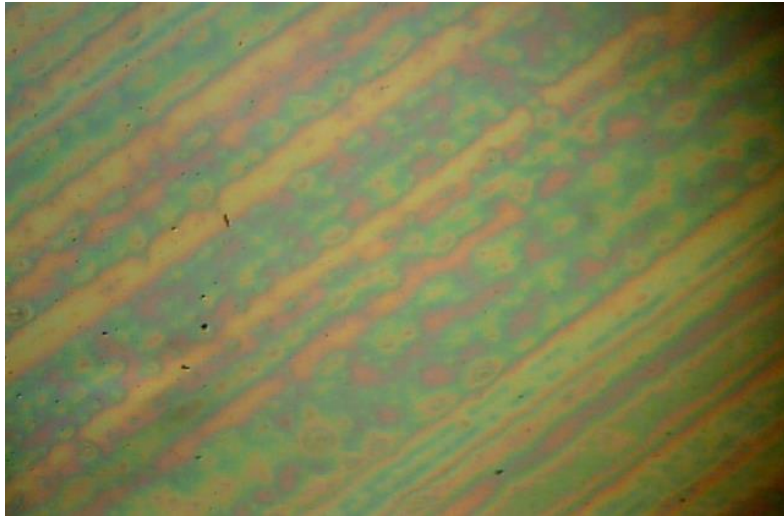


Figura 4.3: Nanoimpresión en resina Microposit SC 1827 empleando molde de CD sobre sustrato de Si

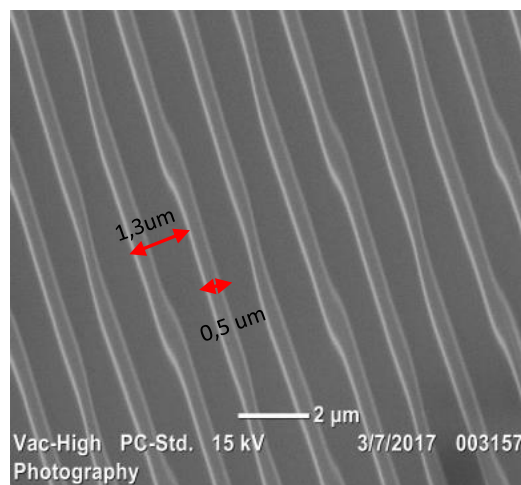
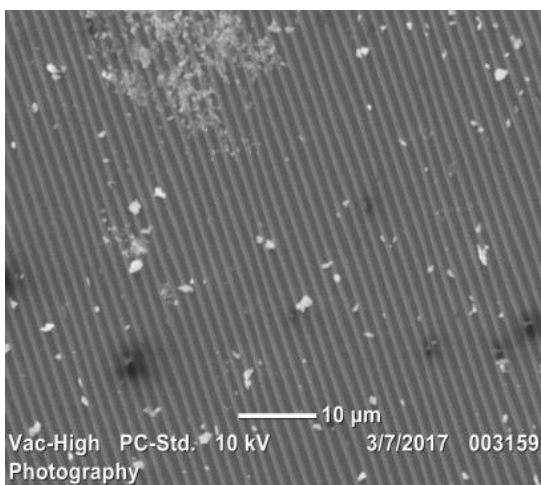
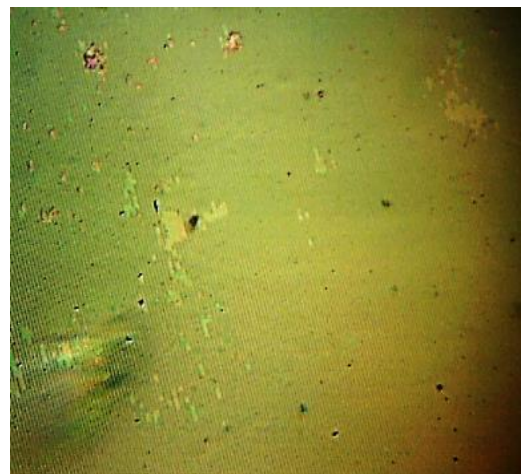


Figura 4.4: Nanoimpresión en resina I-UVP empleando molde de CD sobre sustrato de Si.

4.2 FABRICACIÓN DE MOLDES PARA NANOIMPRESIÓN

Como se indicó en el Capítulo 3, Sección 3.6, para la fabricación de moldes para nanoimpresión se deben emplear otras técnicas litográficas, en esta investigación se empleó el EBL, para el cual se fabricaron los siguientes moldes:

4.2.1 MOLDE PARA RESONADOR:

Se fabricó sobre un sustrato de vidrio, al cual previamente se le había hecho un depósito de silicio en una de sus caras, ello para minimiza el efecto de sobrecarga en la superficie. El arreglo consta de una matriz de 10 x 10 de círculos concéntricos de 35 μm de diámetro, de 2 μm de grosor y separados 2 μm , metalizados en níquel con una película de unos 80nm de altura aproximadamente (ver figura 4.5). Dicho molde fue empleado para realizar nuevas pruebas de nanoimpresión, el objetivo es lograr fabricar un molde en sustrato duro, transparente y con arreglo metálico para imprimir los mismos.

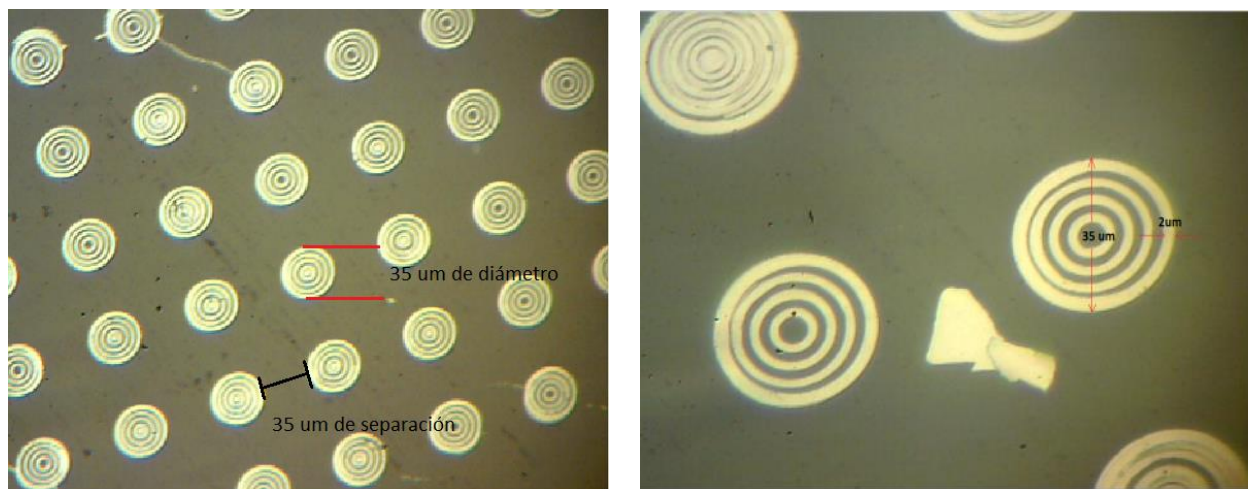


Figura 4.5: Molde fabricado en sustrato de vidrio y metalizado en níquel.

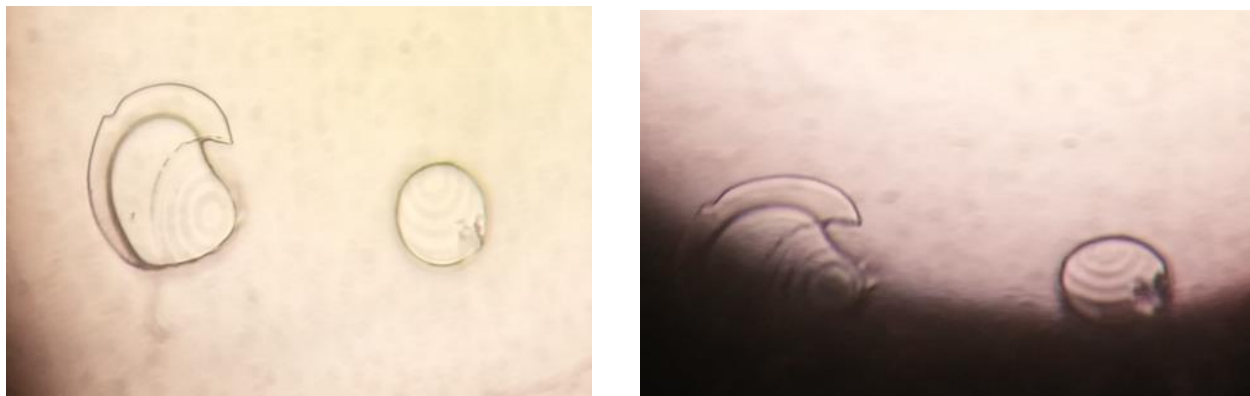


Figura 4.6: Nanoimpresión en resina I-UVP empleando molde de vidrio fabricado.

Las impresiones realizadas empleando el molde fabricado no muestran buenos resultados, la causa pudiera radicar en la irregularidad de la superficie del vidrio. Además, la altura del arreglo del molde es de aproximadamente 80 nm, de forma que cualquier irregularidad en la superficie del sustrato ocasionaría que el molde no realice adecuadamente la impresión.

4.2.2 MOLDE PARA BIOSENSOR:

Por otro lado, también se fabricó el molde de un biosensor, con las siguientes dimensiones: 200 μm de ancho, por 400 μm de altura, con ancho y espesor de los electrodos de 2 μm .

Se fabricó sobre un sustrato de cuarzo, ello motivado a que su superficie es menos irregular que la del vidrio. Al sustrato previamente se le había hecho un depósito de silicio en una de sus caras, ello para minimiza el efecto de sobrecarga en la superficie. El arreglo consta de dos electrodos de 200 brazos, solapados entre si y separador 2 μm . también consta de dos "PADS" de 100 μm x 100 μm para efectuar la conexión eléctrica del mismo. El metalizado se realizó en níquel con una película de unos 120 nm de altura aproximadamente (ver figura 4.7).

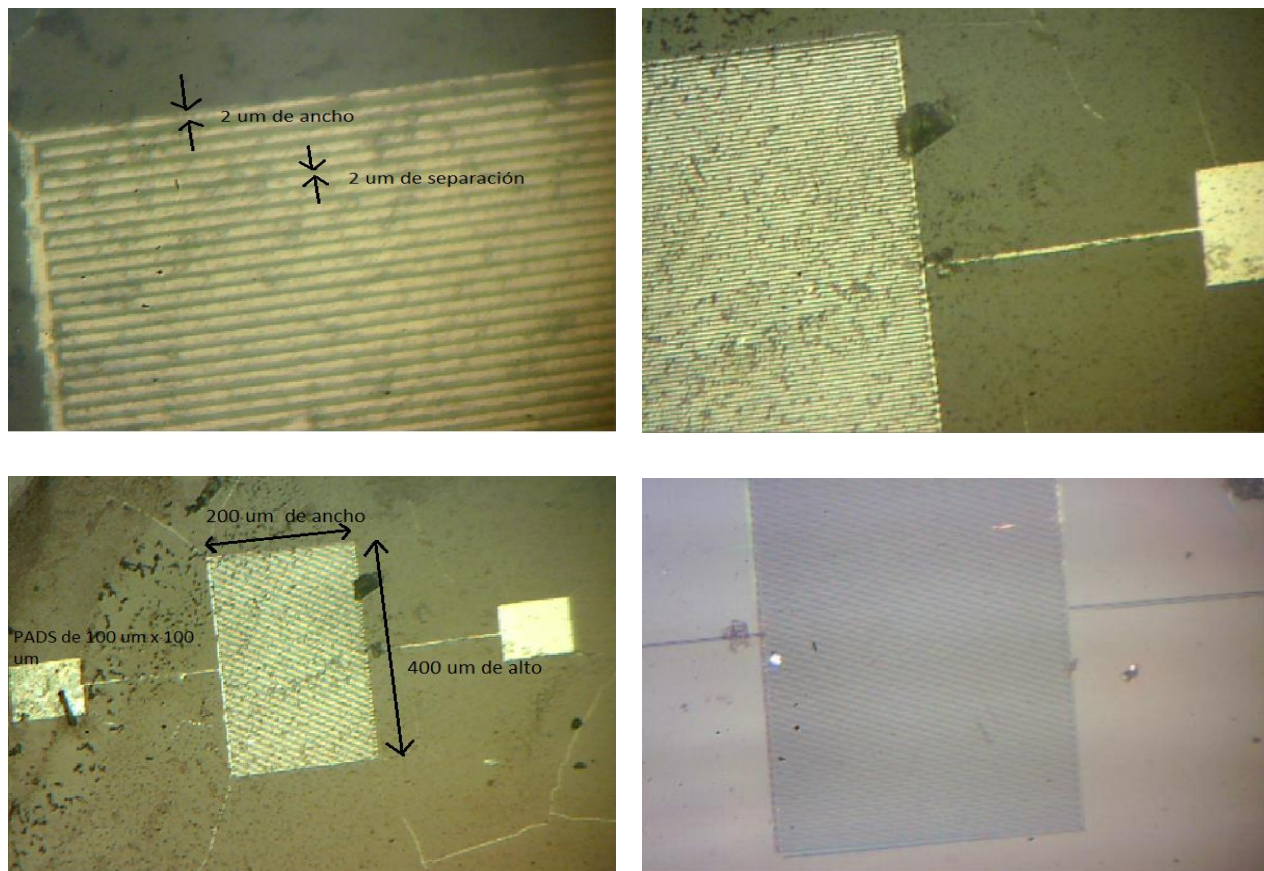


Figura 4.7: Molde de un biosensor fabricado en sustrato de cuarzo y metalizado en níquel

4.3 PRUEBAS DE ATAQUE QUÍMICO CON Kr

Tal como se detalla en el proceso de la nanoimpresión, es importante efectuar un ataque químico (Dry o Wet etching) sobre el sustrato una vez realizada la impresión, ello con la finalidad de eliminar los residuos de resina y lograr un metalizado sobre el sustrato. De forma que se realizaron pruebas de ataque químico por medio de plasma de Kr sobre las resinas para evaluar si ocurría el Etching sobre las mismas.

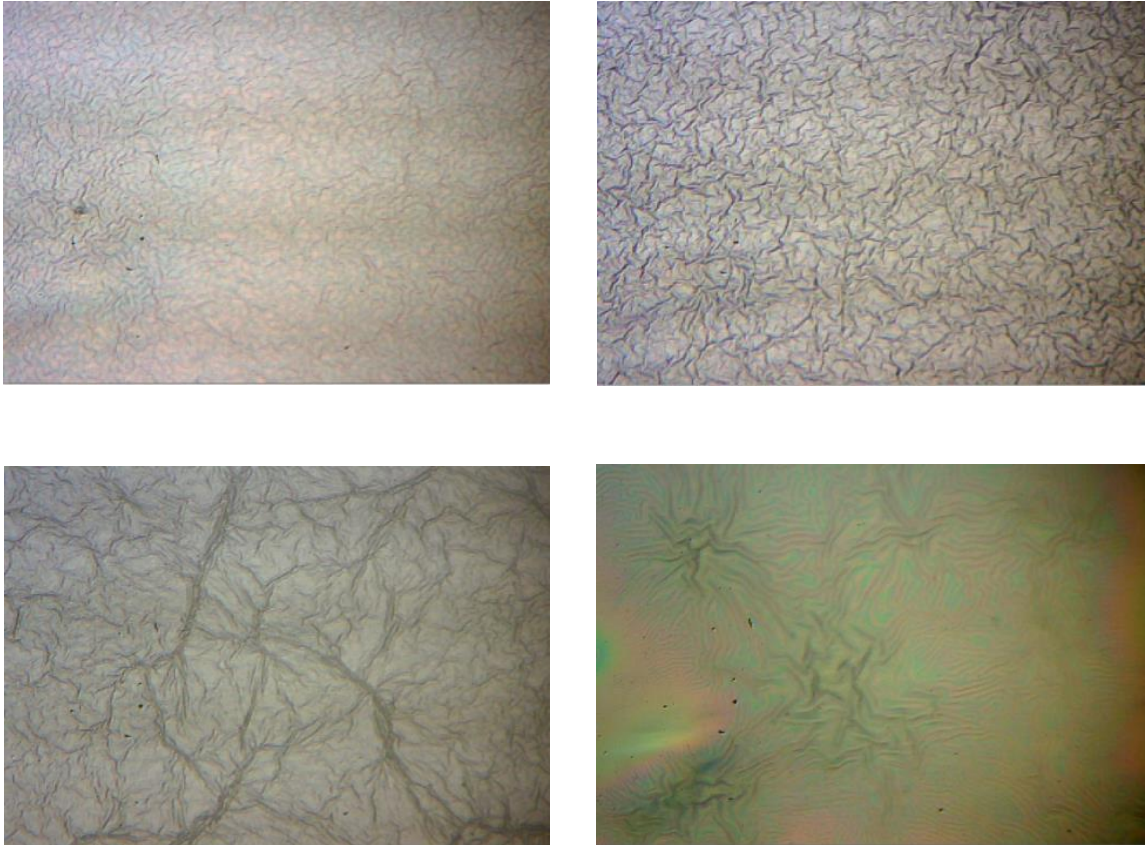


Figura 4.8: Fotografías del ataque químico con Kr sobre la resina I-UVP

Como se puede apreciar en la figura 4.8 no hubo ataque químico sobre la resina, más bien hubo una interacción entre el Kr y la resina. De forma que se pretende realizar pruebas futuras con ataque químico con un gas oxígeno.

CAPÍTULO 5:

Fabricación de Condensadores 3D

Se presentan dos técnicas de fabricación de capacitores en 3D, la primera se basa en realizar un capacitor compuesto por dos electrodos, alineados y separados entre sí por medio del dieléctrico. El segundo consta en la fabricación de un electrodo sobre un sustrato al cual previamente se le ha depositado metal, se diseña un patrón sobre la capa metálica mediante litografía por haz de electrones, se metaliza el patrón y luego se le deposita la resina dieléctrica (PMMA) al cual se le hará nuevamente el patrón superior superponiéndolo al diseño original. A continuación se presentan a detalle cada técnica:

Método 1: Esta técnica consiste en fabricar dos electrodos por separado, en dos sustratos diferentes, para ello el arreglo debe tener las mismas dimensiones, de modo que al alinearlos se pueda crear la geometría 3D del capacitor. De hecho, los arreglos se deben solapar entre sí, de forma que se deben colocar marcas de alineación a cada sustrato. Con esta técnica se garantiza la creación del condensador en 3D, separando los electrodos por un dieléctrico. No obstante, existen muchas limitaciones al respecto, pues al realizar una alineación por medios ópticos se obtienen precisiones máximas del orden de los micrómetros. En efecto, para efectuar dicha

alineación es necesario el uso de micrómetros para el posicionamiento espacial y otro para el giro azimutal de los electrodos, dichos micrómetros están limitados a los pasos mecánicos de sus rodamientos.

Método 2: Esta técnica consiste en fabricar primeramente un electrodo, en un sustrato con una base metálica, mediante EBL, al realizar el metalizado del arreglo, se debe realizar nuevamente la litografía sobre el arreglo previamente fabricado, la idea es que se fijen los puntos donde se efectuó la primera litografía, de forma que los puntos de referencia se emplearán para ubicar los puntos del segundo arreglo, que este caso corresponde al segundo electrodo, de forma que al realizar el grabado se garantice el solapado de un arreglo con el otro. Igualmente, el segundo arreglo debe tener las mismas dimensiones, de modo que al alinearlos se pueda crear la geometría 3D del capacitor. Con esta técnica se garantiza la creación del condensador en 3D. No obstante, esta técnica tiene ciertas limitaciones, por ejemplo se debe contar con mucha experticia para efectuar el alineamiento de dos grabados por medio de EBL, además de que el medio dieléctrico debe ser de un material que no sea fotosensible, ya que al estar expuesto nuevamente al haz de electrones no debe cambiar sus propiedades eléctricas.

Mediante EBL se fabricaron tres distintas configuraciones para los capacitores 3D, las cuales se detallan a continuación:

Modelo 1: Conformado por cilindros de igual radio y separados por la misma distancia, con configuración matricial cuadrada. En la figura 5.1 se detalla el esquema del capacitor, donde los círculos azules corresponden al electrodo superior y el rojo al electrodo inferior.



Figura 5.1: Esquema del capacitor de estructura matricial cuadrada

Para la fabricación de dicho capacitor, primeramente se depositó una base metálica en sobre cada sustrato, de aproximadamente 40nm de espesor. Seguidamente se efectuó el grabado del arreglo de los cilindros con matriz cuadrada y se vuelve a metalizar con oro, esta vez una altura de 100nm aproximadamente. Cabe mencionar que para los mismos se realizaron marcas de alineación las cuales deben quedar fuera de la base metálica para poder ser visualizadas durante el proceso de alineado. Cabe mencionar que dicho capacitor tiene las siguientes dimensiones, Área total 1000 μm x 1000 μm , electrodo superior: Cilindros de 10 μm de diametro, y 10 μm de separacion. Electrodo inferior: Cilindros de 10 μm de diametro, y 20 μm de separacion.

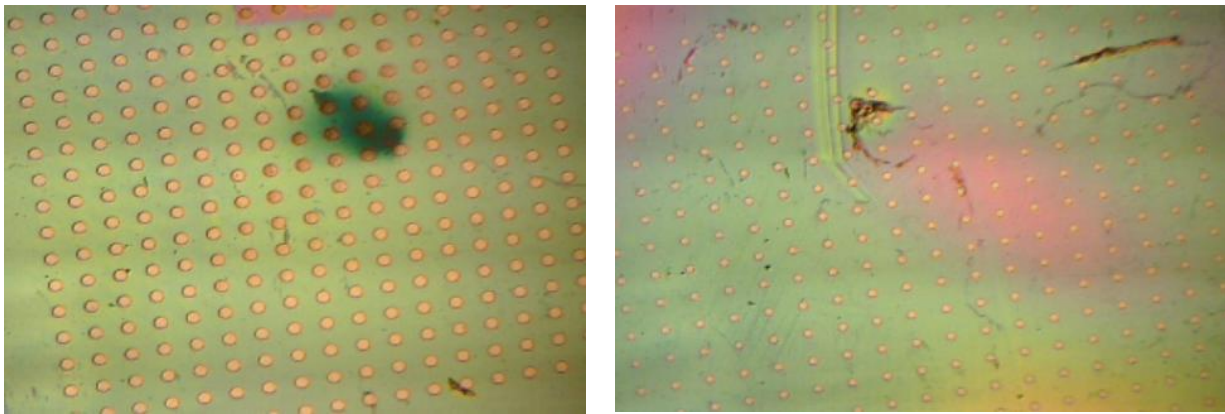


Figura 5.2: capacitor de estructura matricial cuadrada fabricado en vidrio con metalizado en oro. Fotografía izquierda electrodo superior, Fotografía derecha electrodo inferior.

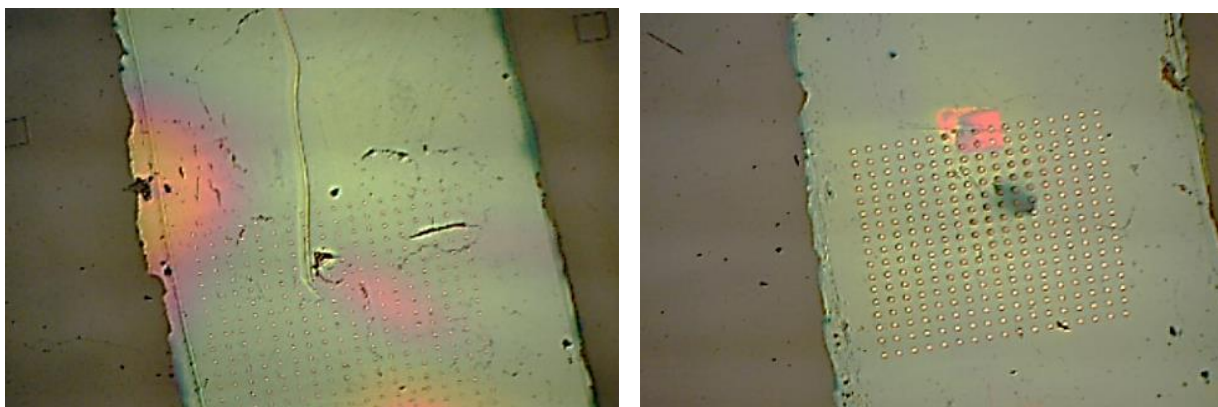


Figura 5.3: Detalles de las marcas de alineación y base metálica del capacitor de estructura matricial cuadrada.

Modelo 2: Conformado por cilindros de igual radio en el electrodo inferior y cilindro del doble de radio para el electrodo superior, con configuración matricial hexagonal. En la figura 5.4 se detalla el esquema del capacitor, donde los círculos azules corresponden al electrodo superior y el rojo al electrodo inferior.

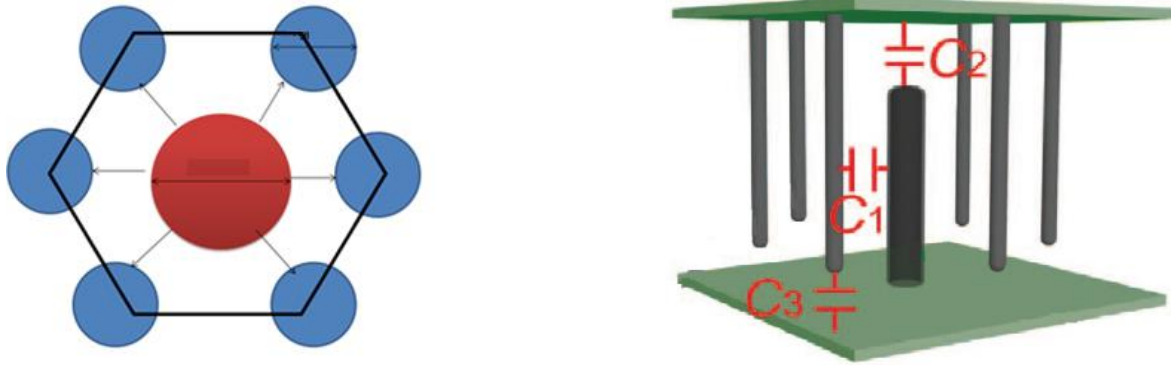


Figura 5.4: Esquema del capacitor de estructura matricial hexagonal

Para la fabricación de dicho capacitor, se realizó de la misma forma que el modelo anterior. Con la diferencia que el Área total $1500\mu\text{m} \times 1500\mu\text{m}$, electrodo superior: Cilindros de $20\mu\text{m}$ de diametro, y $10\mu\text{m}$ de separacion. Electrodo inferior: Cilindros de $10\mu\text{m}$ de diametro, y $20\mu\text{m}$ de separacion.

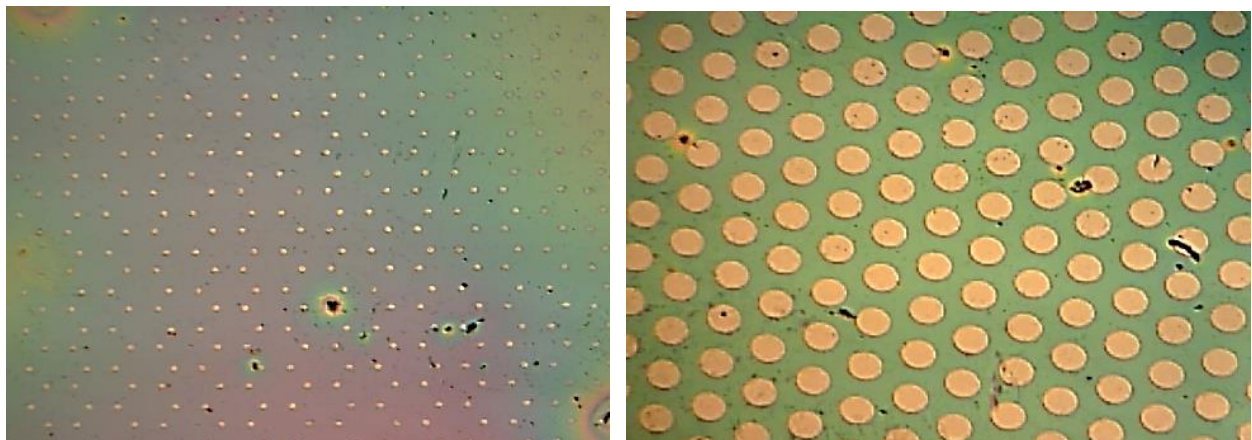


Figura 5.5: capacitor de estructura matricial hexagonal fabricado en vidrio con metalizado en oro. Fotografía izquierda electrodo inferior, fotografía derecha electrodo superior.

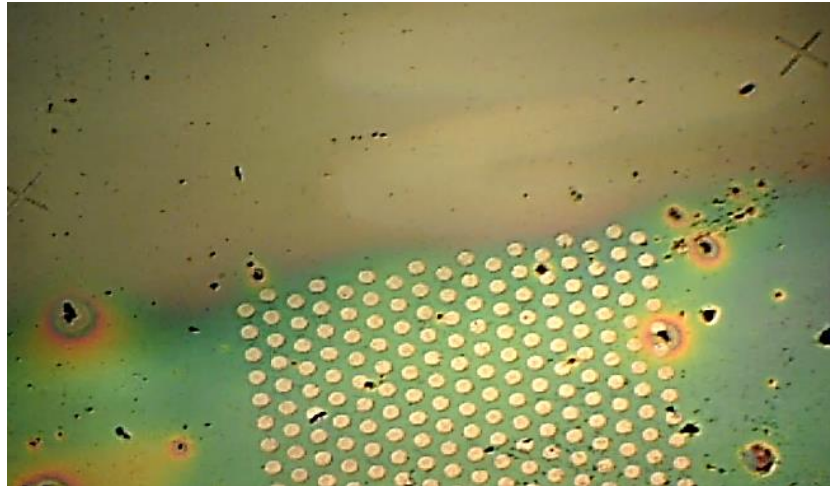


Figura 5.6: Detalles de las marcas de alineación del capacitor de estructura matricial hexagonal.

Modelo 3: Conformado por cilindros huecos y cilindros sólidos, solapados, con arreglo matricial cuadrado y centrado, con la finalidad de que con el arreglo 3D queden concéntricos uno del otro. En la figura 5.7 se detalla el esquema del capacitor.



Figura 5.7: Esquema del capacitor de estructura matricial cuadrada compuesta de cilindros concéntricos.

Para la fabricación de dicho capacitor, se realizó de la misma forma que el modelo anterior. Con la diferencia que el Área total es $1000\mu\text{m} \times 1000\mu\text{m}$, electrodo superior: Cilindros de $50\mu\text{m}$ de diámetro, y $100\mu\text{m}$ de separación. Electrodo inferior: Cilindros de $40\mu\text{m}$ de diámetro, y $100\mu\text{m}$ de separación.

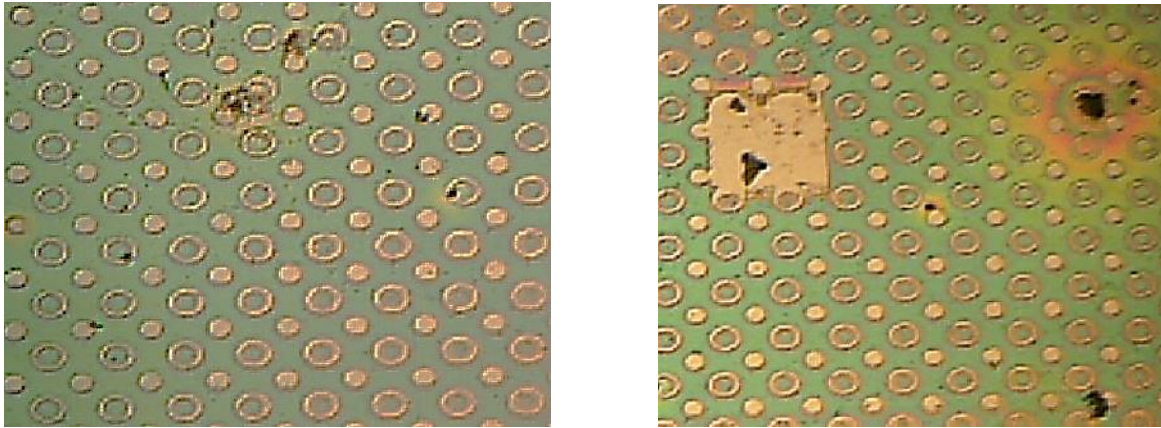


Figura 5.8: capacitor de estructura matricial cuadrada de cilindros huecos y rellenos con metalizado en oro. Figura izquierda electrodo inferior, figura derecha electrodo superior.

5.1 SIMULACIÓN DE CAPACITORES 3D:

En esta sección se presenta la simulación de condensadores 3D mediante un software basado en elemento finito (FEM). El cual representa una herramienta sumamente poderosa para realizar cálculos complejos, así como también para realizar la predicción del comportamiento de ciertos fenómenos físicos. Conforme al paso de los años las actualizaciones de los sistemas de cómputo nos han permitido analizar diseños mucho más complejos incluyendo no solo el enfoque electromagnético sino también el térmico, mecánicos, químicos, entre otros.

Software y metodología de simulación

El software empleado para la simulación de los capacitores es el COMSOL Multiphysics y está basado en el método del elemento finito. Este software facilita en gran medida el modelado de sistemas físicos mediante una interfaz que permite obtener una solución a través de la combinación de distintos fenómenos. El proceso del modelado en este software se define a través de los siguientes pasos:

- La creación de una geometría.
- La creación de un mallado.
- La especiación de una o varias físicas.
- La elección del tipo de solución.
- La visualización de resultados.

En este caso en particular se simularon condensadores con arreglos geométricos en 3D, los cuales al ser del tipo electrostáticos, se elige este tipo de estudio en el software, así como en régimen estacionario. Puesto que no se hará el estudio en el dominio de frecuencias.

Para la simulación de los capacitores se emplearon dimensiones en nanómetros, puesto que el objetivo es verificar de los tres modelos propuestos cual es más factible de fabricar y de caracterizar. Igualmente, del modelo de capacitor 1 y 2 se realizaron versiones modificando las dimensiones de los cilindros interiores del arreglo, ello con la finalidad de comprobar si al tener un área mayor se incrementaría la acumulación de cargas en el mismo.

A continuación se presentan los resultados de las simulaciones efectuadas:

Modelo 1: De este modelo de capacitor se tiene que el radio de los cilindros es de 50nm, con altura de 100 nm y separación de 200 nm entre los mismos, se emplearon dos sustratos de $1 \mu\text{m}^2$ cada uno para representar los electrodos del condensador. Por otro lado, se fijó un electrodo a tierra y el otro se fijó con un voltaje de 5 V. La distancia de separación entre los electrodos es de 150 nm. Se realizaron las simulaciones variando el dieléctrico, para ello se emplearon 4 tipos de dieléctrico. PDMS con una $k=2.7$, Al_2O_3 con una $k=5.75$, HfO_2 con $k=25$ y BaTiO_3 con $k=100$.

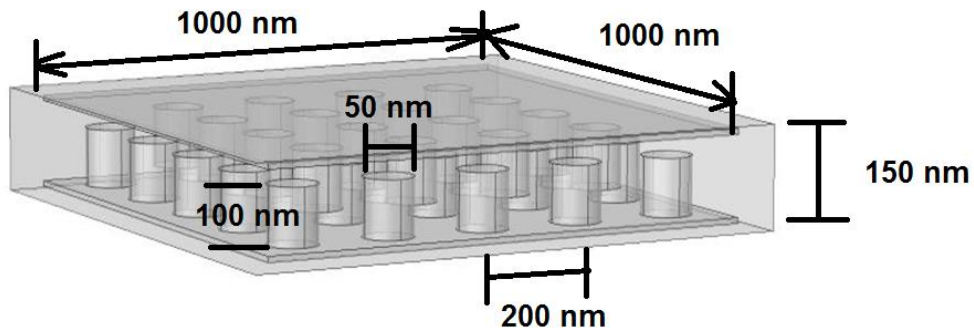


Figura 5.9: Modelo 1 del capacitor de estructura matricial cuadrada

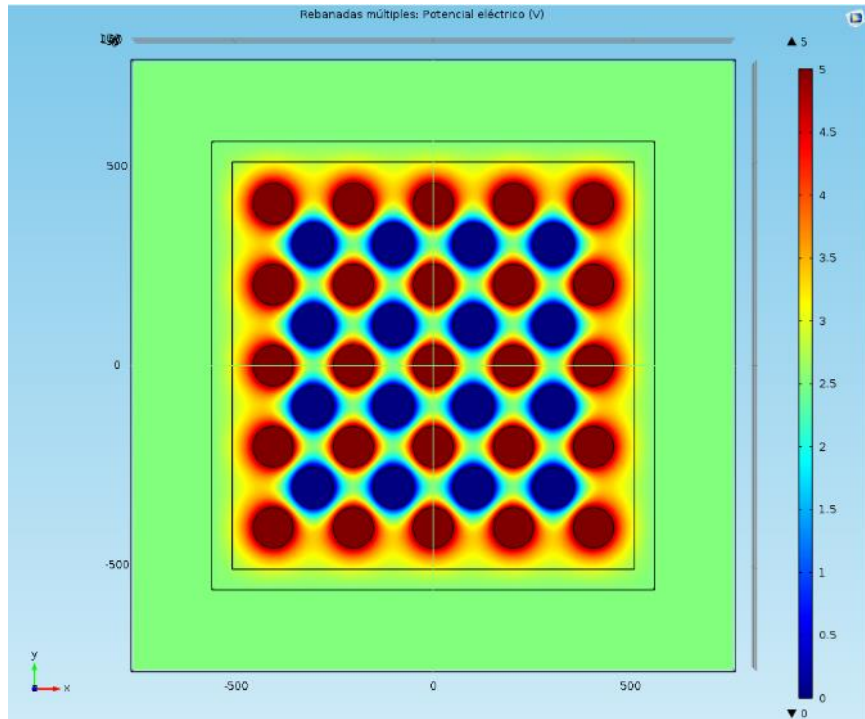


Figura 5.10: Vista del Plano XY del potencial electrostático del capacitor Modelo 1.

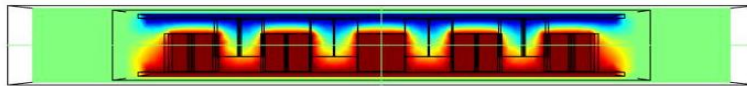


Figura 5.11: Vista de los Plano ZX del potencial del capacitor Modelo 1.

Realizando el cálculo de capacitancias para diferentes dieléctricos se obtiene la siguiente tabla de resultados

Dieléctrico	PDMS	Al ₂ O ₃	HfO ₂	BaTiO ₃
Valor de Capacitancia [F]	1,0027E-15	1,5790E-15	6,8737E-15	2,7449E-14

Modelo 2: Similar al modelo anterior, se incrementó el cilindro interior del arreglo. De este modelo de capacitor se tiene que el radio de los cilindros es de 50nm para el electrodo inferior y 100nm para el superior, con altura de 100 nm y separación de 200 nm entre los mismos, se emplearon dos sustratos de $1 \mu\text{m}^2$ cada uno para representar los electrodos del condensador. Por otro lado, se fijó un electrodo a tierra y el otro se fijó con un voltaje de 5 V. La distancia de separación entre los electrodos es de 150 nm. Se realizaron las simulaciones variando el dieléctrico, para ello se emplearon 4 tipos de dieléctrico. PDMS con una $k=2.7$, Al_2O_3 con una $k=5.75$, HfO_2 con $k=25$ y BaTiO_3 con $k=100$.

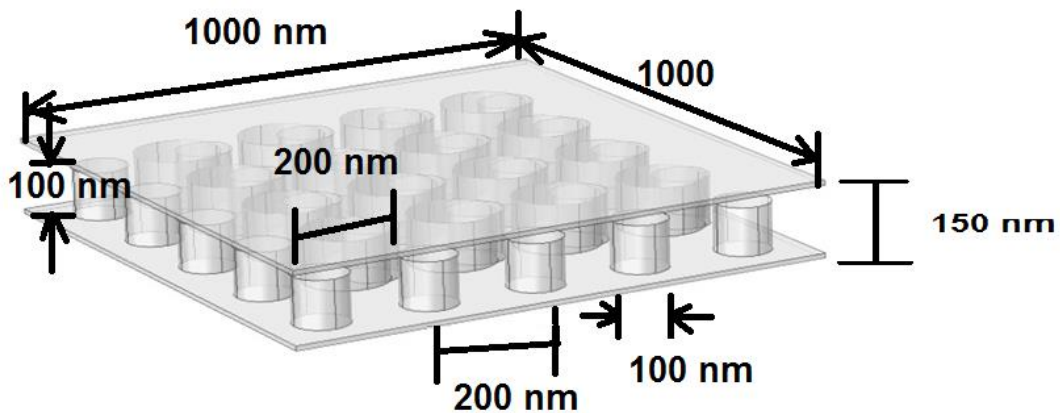


Figura 5.12: Modelo 2 del capacitor de estructura matricial cuadrada

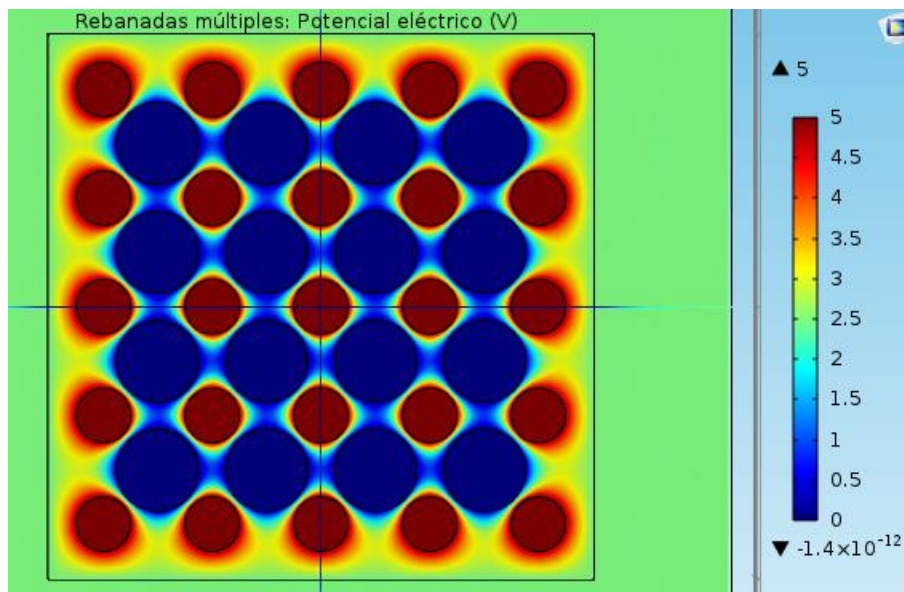


Figura 5.13: Vista del Plano XY del potencial electrostático del capacitor Modelo 2.

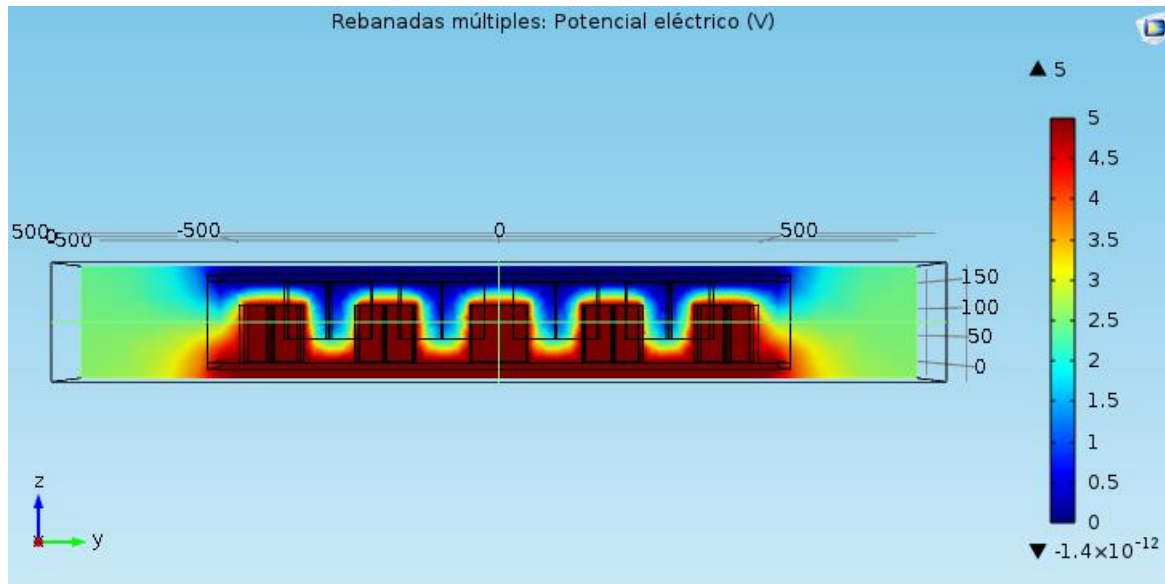


Figura 5.14: Vista del Plano ZY del potencial electrostático del capacitor Modelo 2.

Realizando el cálculo de capacitancias para diferentes dieléctricos se obtiene la siguiente tabla de resultados

Dieléctrico	PDMS	Al ₂ O ₃	HfO ₂	BaTiO ₃
Valor de Capacitancia [F]	1,0981E-15	2,2599E-15	9,8601E-15	3,9395E-14

Modelo 3: De este modelo de capacitor se tiene que el radio de los cilindros es de 50nm para el electrodo inferior y 50 nm para el superior, con altura de 100 nm y separación de 200 nm entre los mismos, se emplearon dos sustratos de 1 μm^2 cada uno para representar los electrodos del condensador. Por otro lado, se fijó un electrodo a tierra y el otro se fijó con un voltaje de 5 V. La distancia de separación entre los electrodos es de 150 nm. Se realizaron las simulaciones variando el dieléctrico, para ello se emplearon 4 tipos de dieléctrico. PDMS con una $k=2.7$, Al₂O₃ con una $k=5.75$, HfO₂ con $k=25$ y BaTiO₃ con $k=100$.

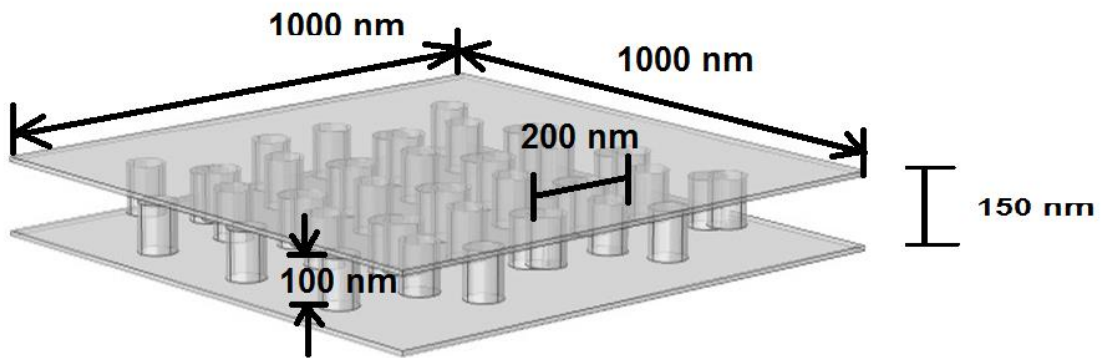


Figura 5.15: Modelo 3 del capacitor de estructura matricial hexagonal

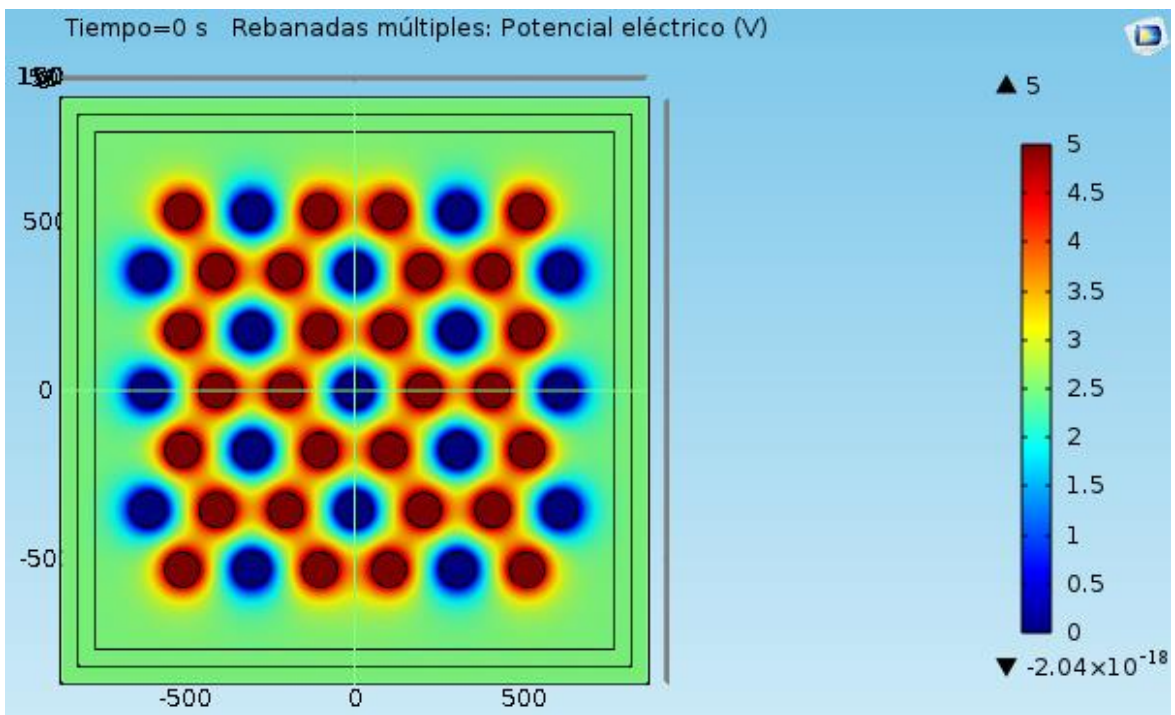


Figura 5.16: Vista del Plano XY del potencial electrostático del capacitor Modelo 3

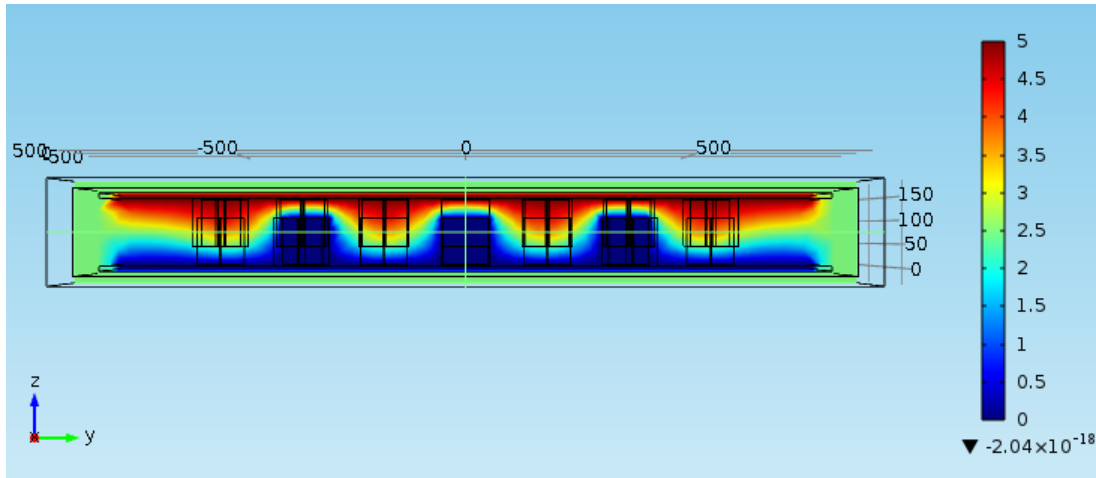


Figura 5.17: Vista del Plano ZY del potencial electrostático del capacitor Modelo 3

Realizando el cálculo de capacitancias para diferentes dieléctricos se obtiene la siguiente tabla de resultados

Dieléctrico	PDMS	Al ₂ O ₃	HfO ₂	BaTiO ₃
Valor de Capacitancia [F]	9,9304E-16	2,0351E-15	8,8522E-15	3,5344E-14

Modelo 4: Este modelo de capacitor es similar al anterior, solo que se incrementó el radio del cilindro interno del arreglo hexagonal. El radio de los cilindros es de 50nm para el electrodo inferior y 100 nm para el superior, con altura de 100 nm y separación de 200 nm entre los mismos, se emplearon dos sustratos de 1 μm^2 cada uno para representar los electrodos del condensador. Por otro lado, se fijó un electrodo a tierra y el otro se fijó con un voltaje de 5 V. La distancia de separación entre los electrodos es de 150 nm. Se realizaron las simulaciones variando el dieléctrico, para ello se emplearon 4 tipos de dieléctrico. PDMS con una $k=2.7$, Al₂O₃ con una $k=5.75$, HfO₂ con $k=25$ y BaTiO₃ con $k=100$

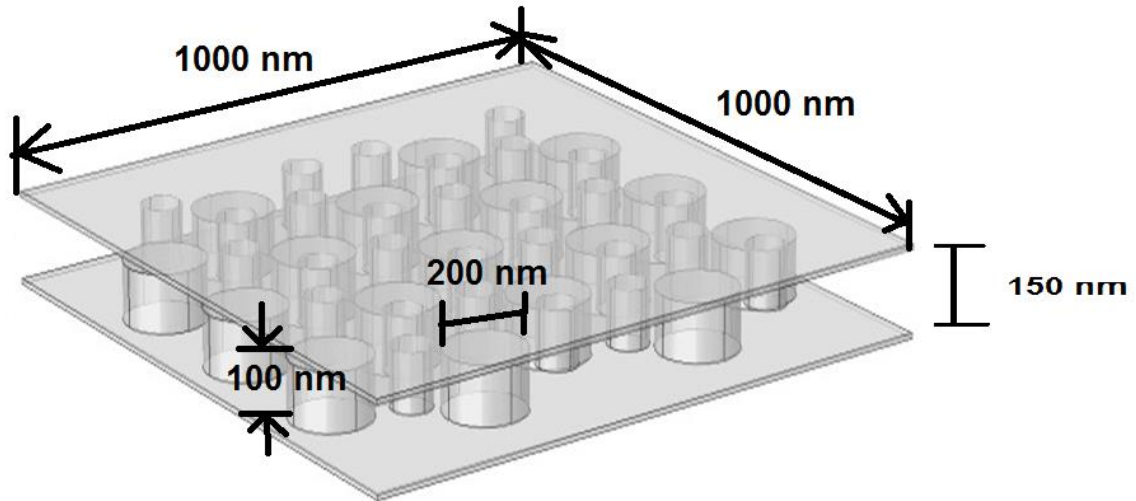


Figura 5.18: Modelo 4 del capacitor de estructura matricial hexagonal.

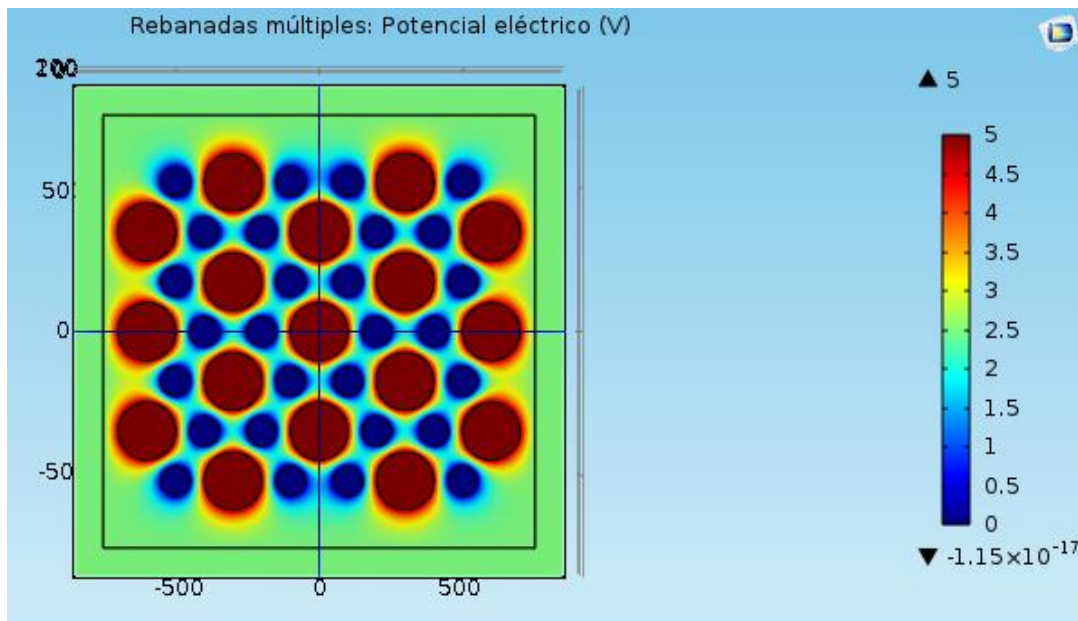


Figura 5.19: Vista del Plano XY del potencial electrostático del capacitor Modelo 4

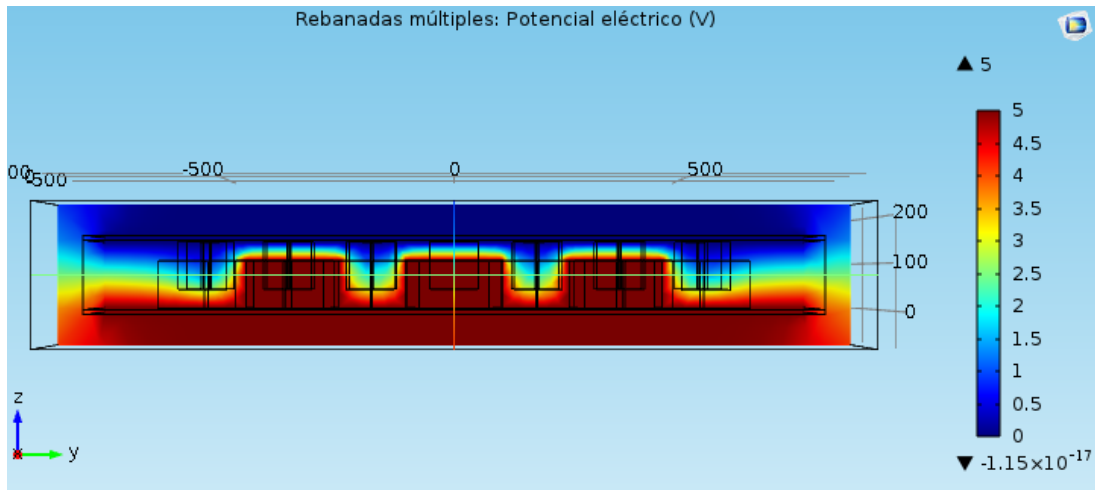


Figura 5.20: Vista del Plano ZY del potencial electrostático del capacitor Modelo 4

Realizando el cálculo de capacitancias para diferentes dieléctricos se obtiene la siguiente tabla de resultados

Dieléctrico	PDMS	Al ₂ O ₃	HfO ₂	BaTiO ₃
Valor de Capacitancia [F]	1,3208E-15	2,7625E-15	1,2038E-14	4,8081E-14

Modelo 5: Este modelo de capacitor consta de un arreglo matricial cuadrado de cilindros huecos y cilindros sólidos, los cuales se solapan con el otro electrodo creando una matriz de cilindros concéntricos. El radio exterior de los cilindros es de 50 nm y 40 nm para el radio interior. El cilindro sólido tiene 30 nm de radio, todos los cilindros tiene una altura de 100 nm y separación de 200 nm entre los mismos, se emplearon dos sustratos de 1 μm^2 cada uno para representar los electrodos del condensador. Por otro lado, se fijó un electrodo a tierra y el otro se fijó con un voltaje de 5 V. La distancia de separación entre los electrodos es de 150 nm. Se realizaron las simulaciones variando el dieléctrico, para ello se emplearon 4 tipos de dieléctrico. PDMS con una $k=2.7$, Al₂O₃ con una $k=5.75$, HfO₂ con $k=25$ y BaTiO₃ con $k=100$

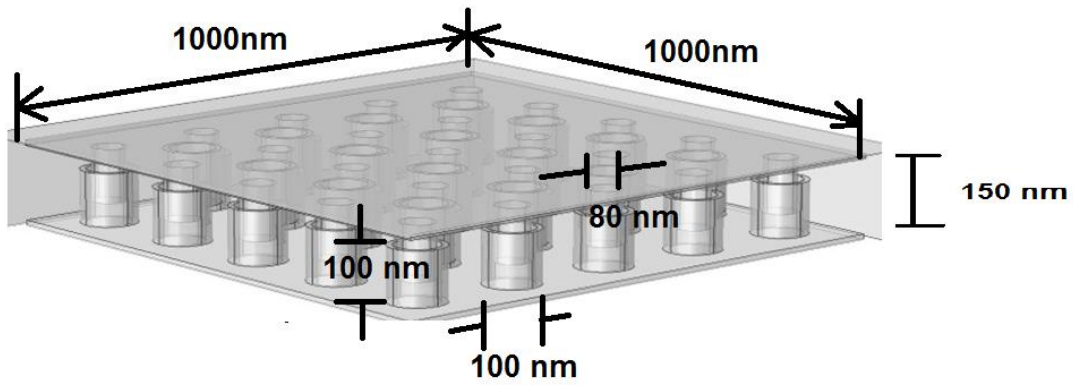


Figura 5.21: Modelo 5 del capacitor de estructura matricial cuadrada de cilindros concéntricos.

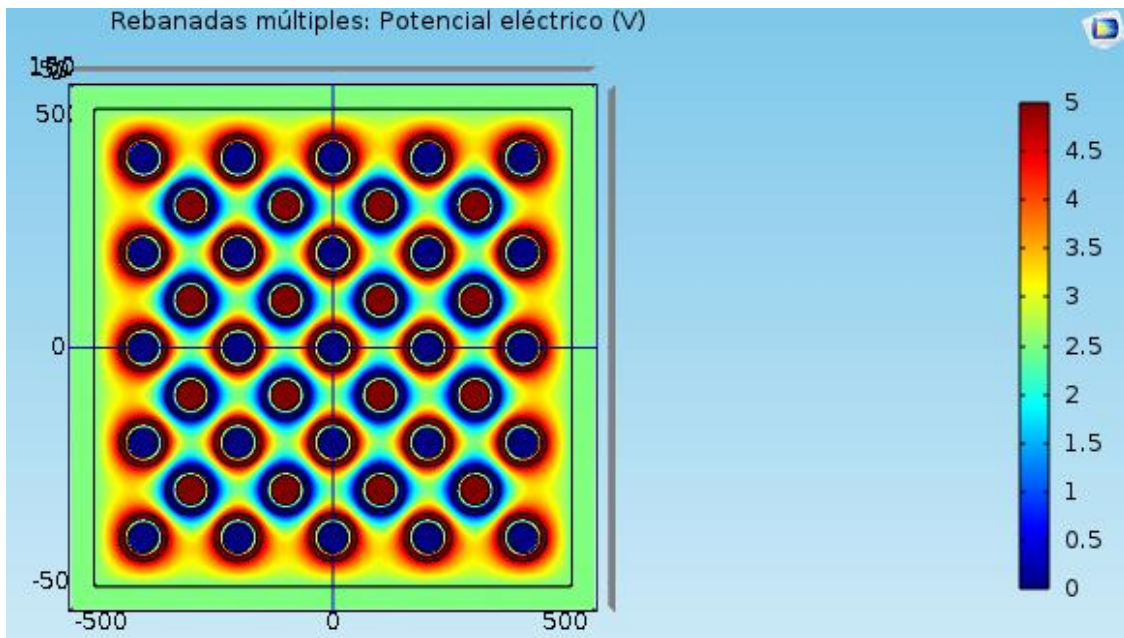


Figura 5.22: Vista del Plano XY del potencial electrostático del capacitor Modelo 5.

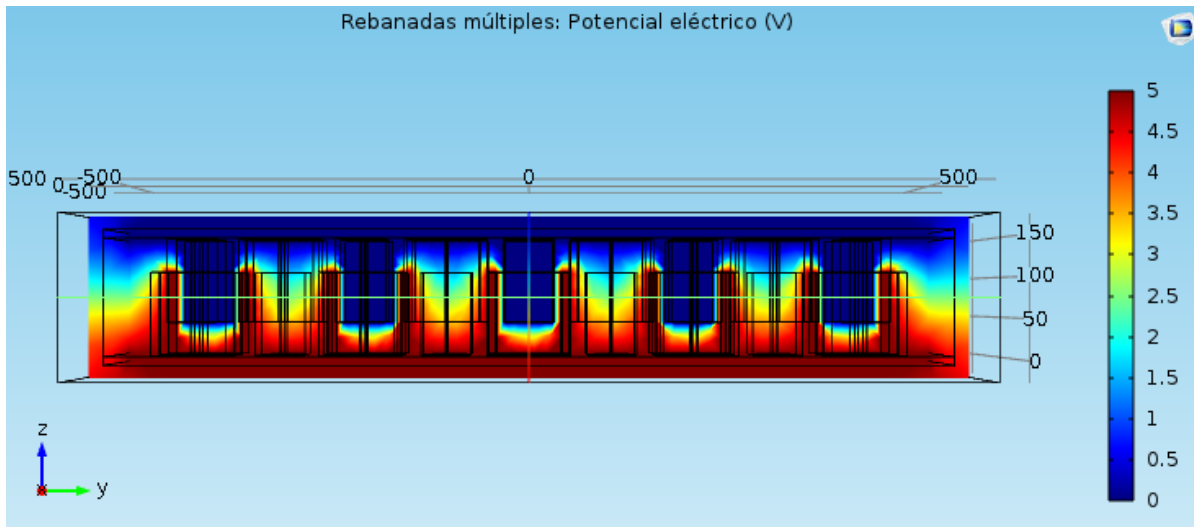


Figura 5.23: Vista del Plano ZY del potencial electrostático del capacitor Modelo 5.

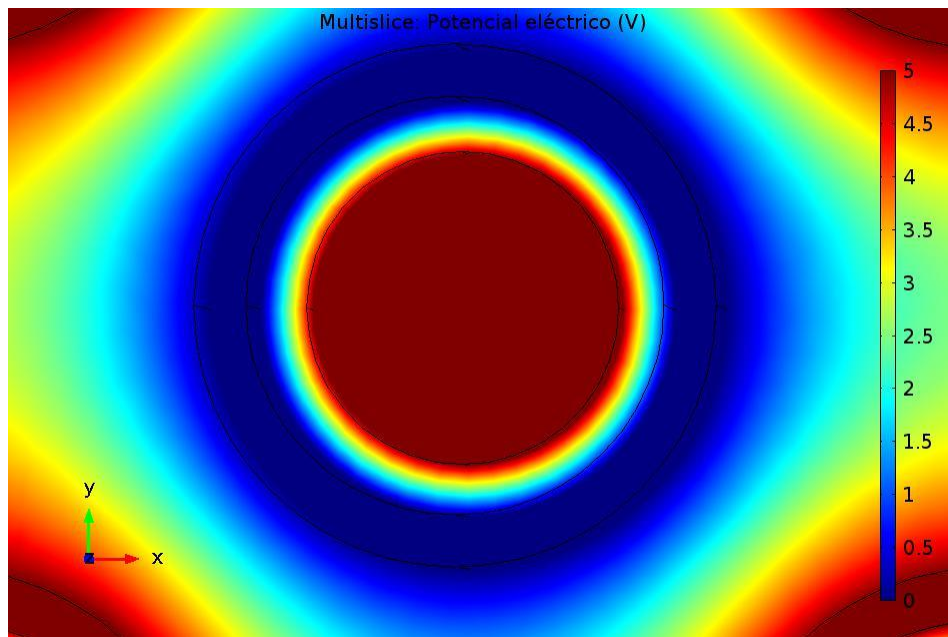


Figura 5.24: Detalle del potencial electrostático dentro del cilindro concéntrico.

Realizando el cálculo de capacitancias para diferentes dieléctricos se obtiene la siguiente tabla de resultados

Dieléctrico	PDMS	Al ₂ O ₃	HfO ₂	BaTiO ₃
Valor de Capacitancia [F]	2,3876E-15	4,9380E-15	2,1624E-14	8,6464E-14

5.2 CÁLCULO ANALÍTICO DE CAPACITORES 3D:

A partir de las ecuaciones descritas por Banerjee, P. et al [10], se puede efectuar el cálculo analítico de la capacitancia de un condensador con configuración en 3D. Los autores describen un método basándose en el modelo de capacitor fabricado a partir de aluminio anodizado. Ver figura 5.25 (adaptación de figura hecha por autor [10])

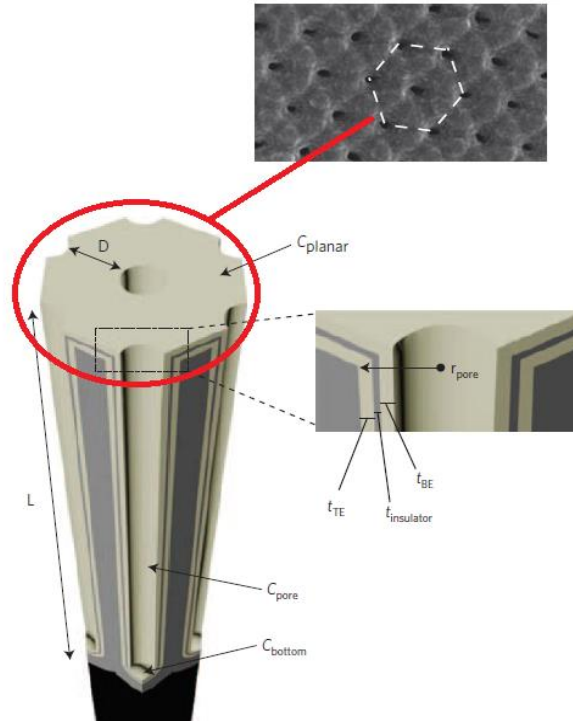


Figura 5.25: Modelo de capacitor con estructura matricial hexagonal.

De donde podemos tomar las siguientes expresiones:

$$C = \alpha(C_{planar} + C_{pore} + C_{bottom}), \quad (11)$$

Donde α representa la densidad del arreglo por unidad de área, además:

$$C_{planar} = \frac{k\epsilon_0}{t_{ins}} [A_p - \pi r_{pore}^2], \quad (12)$$

Con A_p como área planar, dada como $A_p = \frac{\sqrt{3}}{2} (2r_{pore} + D)^2$

$$C_{pore} = \frac{2\pi k\epsilon_0 L}{Ln \left[\frac{r_{pore} - t_{BE}}{r_{pore} - (t_{BE} + t_{ins})} \right]} \quad (13)$$

$$C_{bottom} = k\epsilon_0 \frac{\pi[r_{pore} - (t_{BE} + t_{ins})]^2}{t_{ins}} \quad (14)$$

Para el caso de los modelos de capacitores presentados en esta investigación tenemos:

Modelo 1: De este modelo de capacitor se tiene que $r_{pore} = 50 \text{ nm}$, $t_{ins} = 50 \text{ nm}$, $t_{BE} = 0 \text{ nm}$, $L = 100 \text{ nm}$. Igualmente, al tener una configuración planar cuadrada, el área planar estaría dada como $A_p = \text{base} \times \text{altura} = 200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$. De modo que obtenemos los siguientes valores de capacitancias para los diferentes dieléctricos empleados.

Dieléctrico	PDMS	Al_2O_3	HfO_2	BaTiO_3
Valor de Capacitancia [F]	6,2502E-16	1,2955E-15	5,6820E-15	2,2728E-14

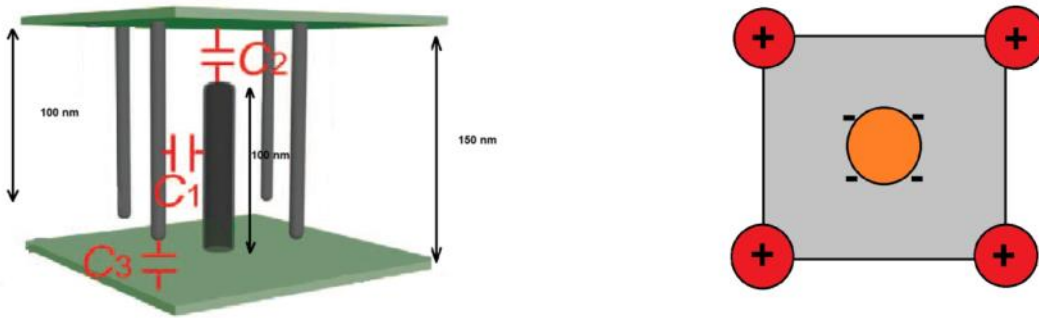


Figura 5.26: Esquema del arreglo de capacitancias modelo 1 y 2

Modelo 2: De este modelo de capacitor se tiene que $r_{pore} = 75 \text{ nm}$, $t_{ins} = 50 \text{ nm}$, $t_{BE} = 0 \text{ nm}$, $L = 100 \text{ nm}$. Igualmente, al tener una configuración planar cuadrada, el área planar estaría dada como $A_p = \text{base} \times \text{altura} = 300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$. De modo que obtenemos los siguientes valores de capacitancias para los diferentes dieléctricos empleados.

Dieléctrico	PDMS	Al_2O_3	HfO_2	BaTiO_3
Valor de Capacitancia [F]	1,1120E-15	2,3049E-15	1,0109E-14	4,0436E-14

Modelo 3: De este modelo de capacitor se tiene que $r_{pore}= 50 \text{ nm}$, $t_{ins}= 50 \text{ nm}$, $t_{BE}=0 \text{ nm}$, $L=100\text{nm}$. Igualmente, al tener una configuración planar hexagonal, el área planar estaría dada como $A_p = \frac{\sqrt{3}}{2} (2r_{pore} + D)^2$ De modo que obtenemos los siguientes valores de capacitancias para los diferentes dieléctricos empleados.

Dieléctrico	PDMS	Al ₂ O ₃	HfO ₂	BaTiO ₃
Valor de Capacitancia [F]	6,9015E-16	1,4305E-15	6,2741E-15	2,5096E-14

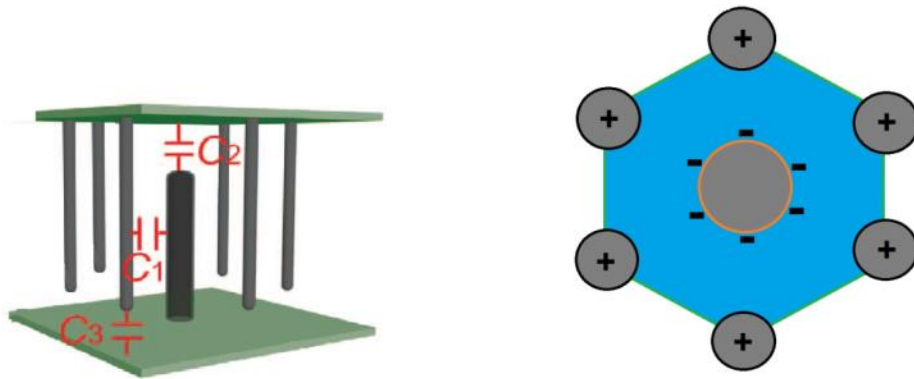


Figura 5.27: Esquema del arreglo de capacitancias modelo 3 y 4

Modelo 4: De este modelo de capacitor se tiene que $r_{pore}= 75 \text{ nm}$, $t_{ins}= 50 \text{ nm}$, $t_{BE}=0 \text{ nm}$, $L=100\text{nm}$. Igualmente, al tener una configuración planar hexagonal, el área planar estaría dada como $A_p = \frac{\sqrt{3}}{2} (2r_{pore} + D)^2$ De modo que obtenemos los siguientes valores de capacitancias para los diferentes dieléctricos empleados.

Dieléctrico	PDMS	Al ₂ O ₃	HfO ₂	BaTiO ₃
Valor de Capacitancia [F]	1,0762E-15	2,2307E-15	9,7839E-15	3,9136E-14

Modelo 5: De este modelo de capacitor, al tener una distribución diferente se tiene que realizar el cálculo de forma distinta, puesto que tienen 4 tipos de capacitancias involucradas, de forma que no solo se calculan las capacitancias anteriores (ver figura 5.28) sino una adicional que corresponde a la capacitancia interna entre los cilindros, de modo que la fórmula 11 quedaría de la forma:

$$C = \alpha(C_{planar} + C_{pore} + C_{bottom} + 5C_{interna}) \quad (15)$$

Donde $C_{interna}$ corresponde a la capacitancia interna de cada arreglo, y como cada uno cuenta con 5 cilindros concéntricos, de modo que $r_{pore}= 50$ nm, $t_{ins}= 50$ nm, $t_{BE}=0$ nm, $L=100$ nm. Los radios internos $r_{int}=40$ nm.

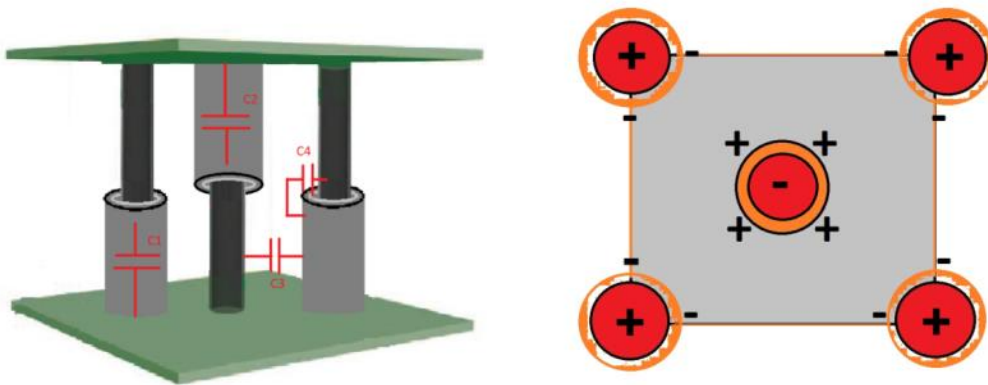


Figura 5.28: Esquema del arreglo y de las capacitancias modelo 5.

Dieléctrico	PDMS	Al ₂ O ₃	HfO ₂	BaTiO ₃
Valor de Capacitancia [F]	3,2292E-15	6,6932E-15	2,9356E-14	1,1742E-13

5.3 CÁLCULO EXPERIMENTAL DE CAPACITANCIAS:

Se efectuaron las mediciones experimentales por medio del equipo KeySight FieldFox N9917A, el cual es un equipo portátil de medición de RF con un rango de medición entre 30 kHz to 18 GHz, para efectuar las mismas se emplean dos puertos del equipo, uno para emisión de la señal y el otro para recepción.



Figura 5.29: Equipo de Medición FieldFox N9917A.

Para realizar la medición de la reactancia capacitiva (impedancia del capacitor en función de la frecuencia), se efectuó primeramente la medición como si fuera una red de dos puertos (ver figura X), se fijó una frecuencia de barrido desde 30kHz a 1 GHz. De donde se realizaron los cálculos de los parámetros de dispersión (valores S), que son los coeficientes de reflexión y transmisión entre la onda incidente y la reflejada. Estos parámetros describen completamente el comportamiento de un dispositivo bajo condiciones lineales en determinado rango de frecuencia. Cada parámetro es caracterizado por magnitud, ganancias o pérdidas en decibeles y fase. Los parámetros S son usados principalmente para redes que operan en radiofrecuencia (RF) y frecuencias de microondas. En este caso se aplican para redes en radiofrecuencias.

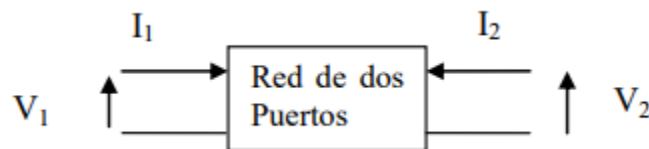


Figura 5.30: Esquema de una red de dos puertos.

Al respecto se efectuaron las mediciones a 9 capacitores, de los cuales solamente en cinco se obtuvo un resultado equivalente a un capacitor. Igualmente, se detalla cada modelo y su resultado.

Capacitor 1: Corresponde a un capacitor con arreglo matricial cuadrado, separados por una capa de 10 nm de dieléctrico de HfO_2 y 150nm de PMMA. El arreglo cuenta con una dimensión de 1000 μm por lado, con metalizado en oro.

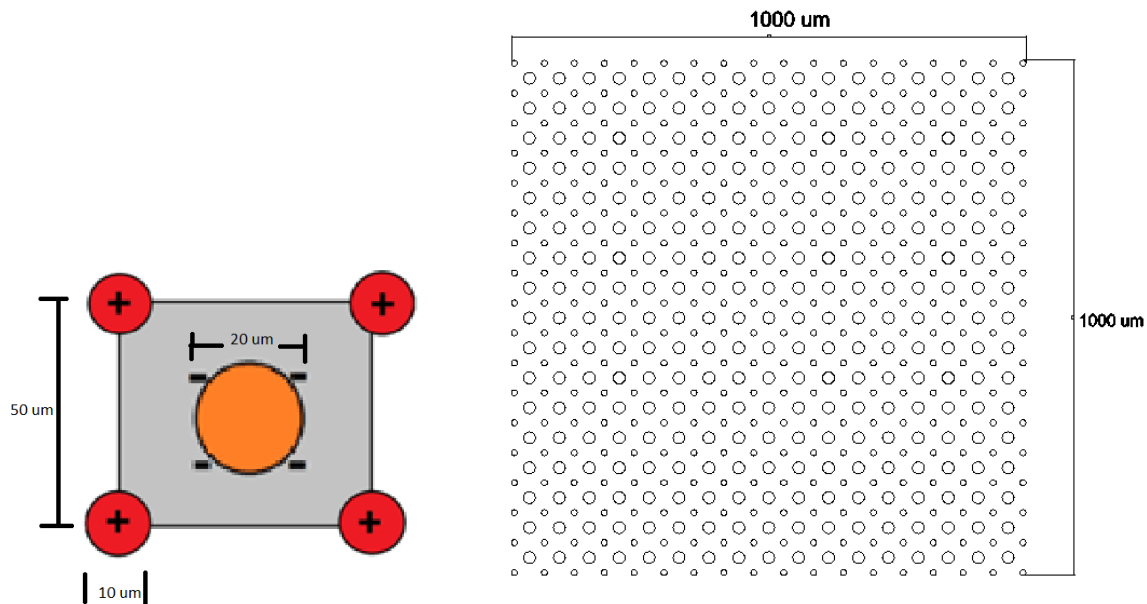


Figura 5.31: Esquema del arreglo del capacitor Modelo 1.

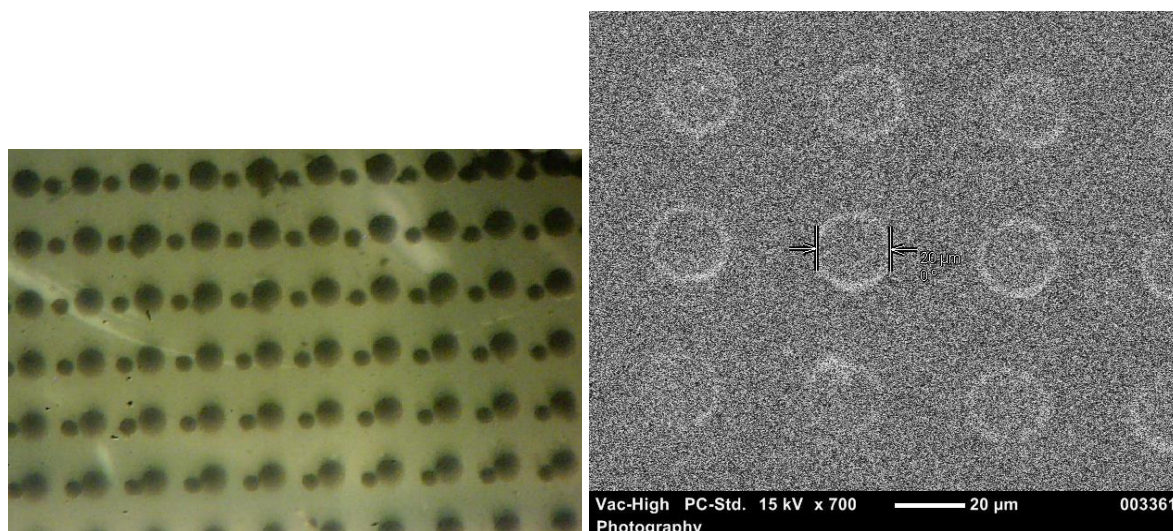


Figura 5.32: Fotografías del capacitor fabricado Modelo 1.

Mediciones de capacitancia: De acuerdo al ajuste efectuado a los datos obtenidos, se pudo obtener una capacitancia de 23.79 pF.

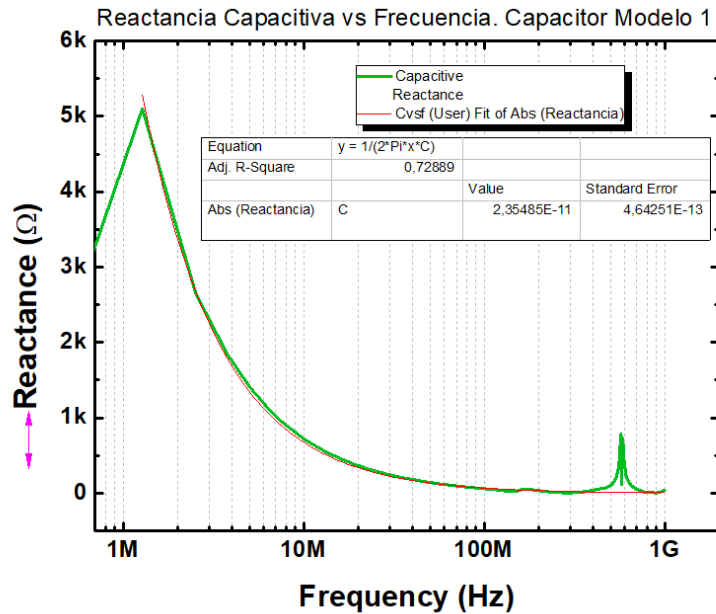


Figura 5.33: Mediciones efectuadas de la reactancia capacitiva.

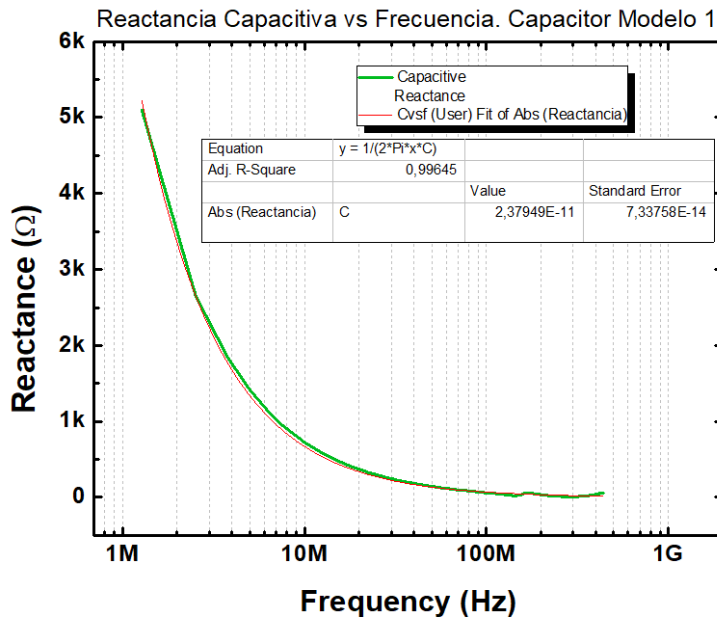


Figura 5.34: Ajuste realizado a las mediciones de la reactancia capacitiva.

En la figura 5.33 se puede apreciar que existe un pico entre 1Mhz y 2 Mhz, el cual corresponde a corrientes de fuga del dispositivo, mientras que el pico mostrado entre los 500Mhz y 800Mhz,

corresponde a ruidos en la señal, por lo que se efectuó un ajuste de la curva de reactancia (figura 5.34). Cabe mencionar que la curva roja en las figuras corresponde a la reactancia teórica definida como $C = \frac{1}{2\pi f X_c}$, donde f corresponde a la frecuencia y X_c a la reactancia capacitiva obtenida.

Capacitor 2: Corresponde a un capacitor con arreglo matricial cuadrado, separados por una capa de 10 nm de dieléctrico de HfO_2 y 150nm de PMMA. El arreglo cuenta con una dimensión de 1000 μm por lado, con metalizado en oro. La diferencia entre este capacitor respecto al del modelo 1, está en el aumento del radio del electrodo central.

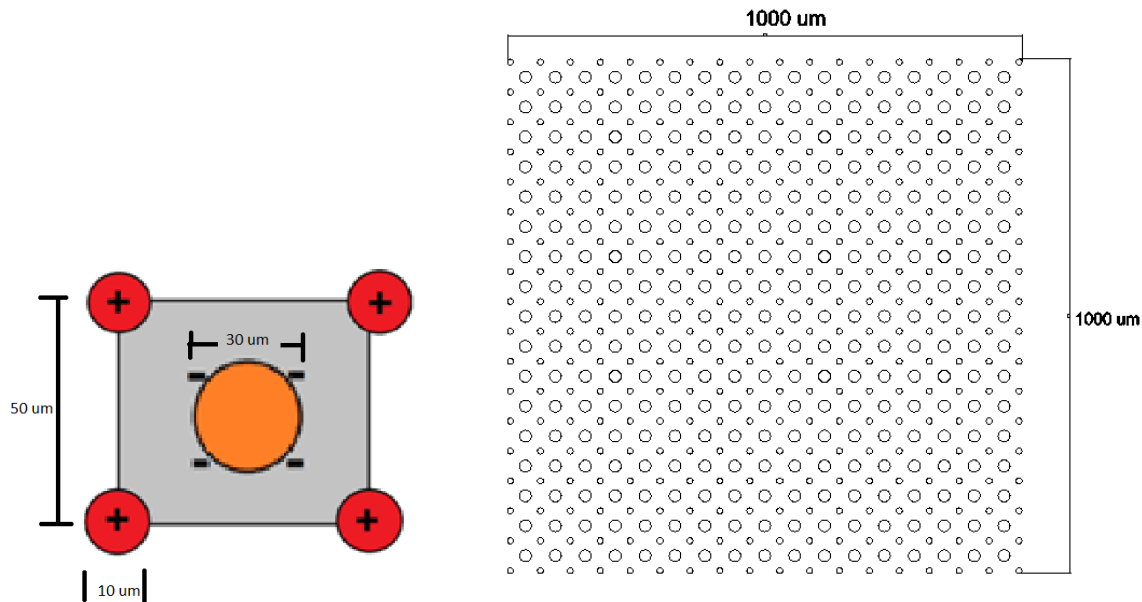


Figura 5.35: Esquema del arreglo del capacitor Modelo 2.

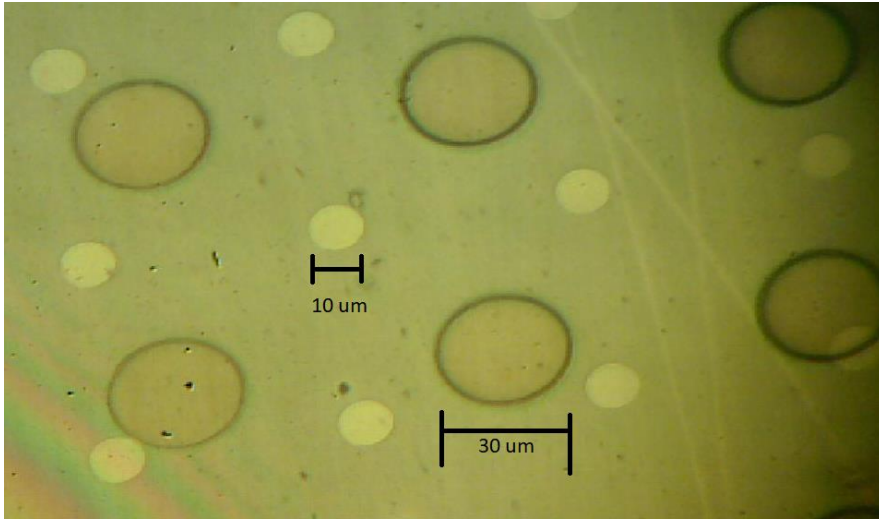


Figura 5.36: Fotografía del capacitor fabricado del Modelo 2.

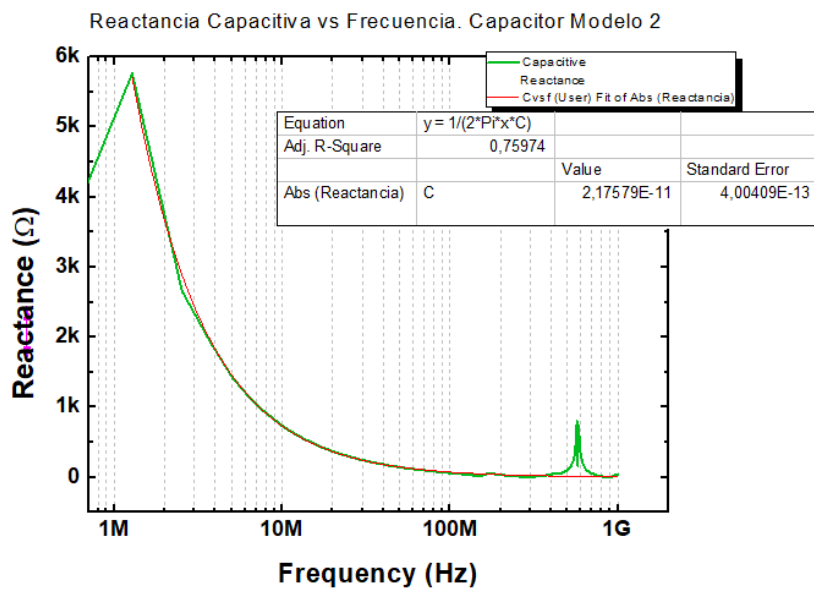


Figura 5.37: Mediciones efectuadas de la reactancia capacitiva.

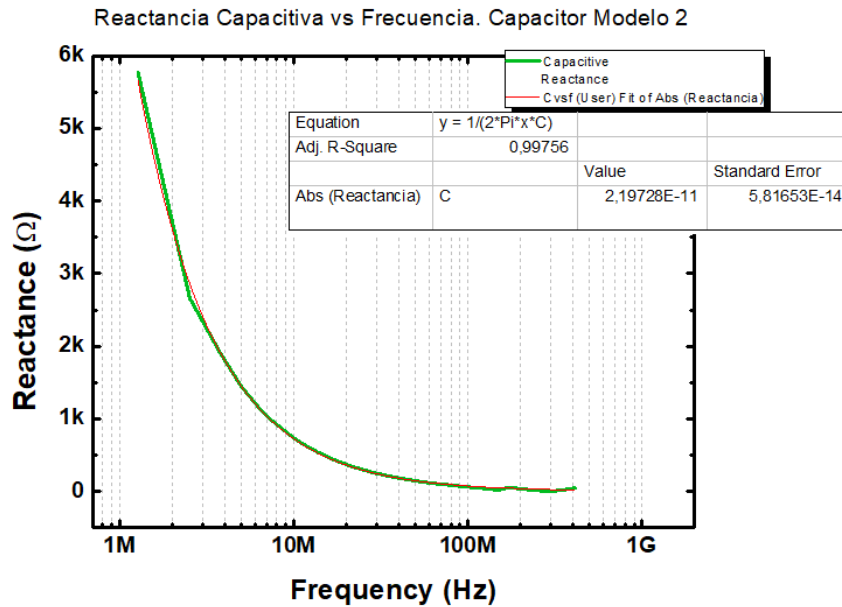


Figura 5.38: Ajuste de la curva de la reactancia capacitiva medida.

Mediciones de capacitancia: De acuerdo al ajuste efectuado a los datos obtenidos, se pudo obtener una capacitancia de 21.97 pF.

En la figura 5.37 se puede apreciar que existe un pico entre 1Mhz y 2 Mhz, el cual corresponde a corrientes de fuga del dispositivo, mientras que el pico mostrado entre los 500Mhz y 700Mhz, corresponde a ruidos en la señal, por lo que se efectuó un ajuste de la curva de reactancia (figura 5.38). Cabe mencionar que la curva roja en las figuras corresponde a la reactancia teórica definida como $X_c = \frac{1}{2\pi f C}$, donde f corresponde a la frecuencia y X_c a la reactancia capacitiva obtenida.

Capacitor 3: Corresponde a un capacitor con arreglo matricial hexagonal, ver figura 5.39. Cabe mencionar que de este modelo de capacitor no se pudo realizar su fabricación, ya que no se pudo realizar adecuadamente la superposición de los electrodos del condensador.

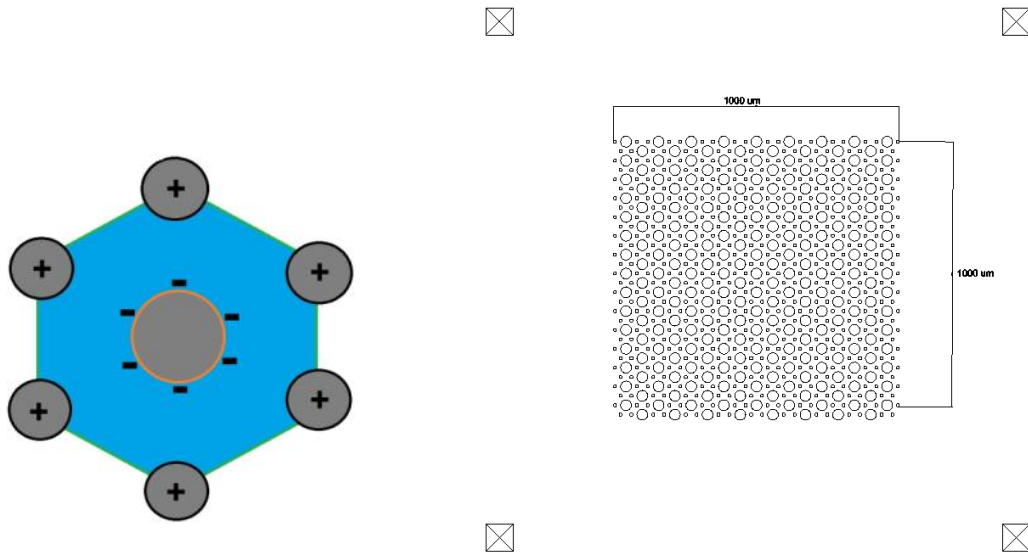


Figura 5.39: Esquema del arreglo del capacitor Modelo 3

Capacitor 4: Corresponde a un capacitor con arreglo matricial hexagonal, ver figura 5.40. Cabe mencionar que de este modelo de capacitor no se pudo realizar su fabricación, ya que no se pudo realizar adecuadamente la superposición de los electrodos del condensador. La diferencia entre este capacitor respecto al del modelo 3, es en el aumento del radio del electrodo central.

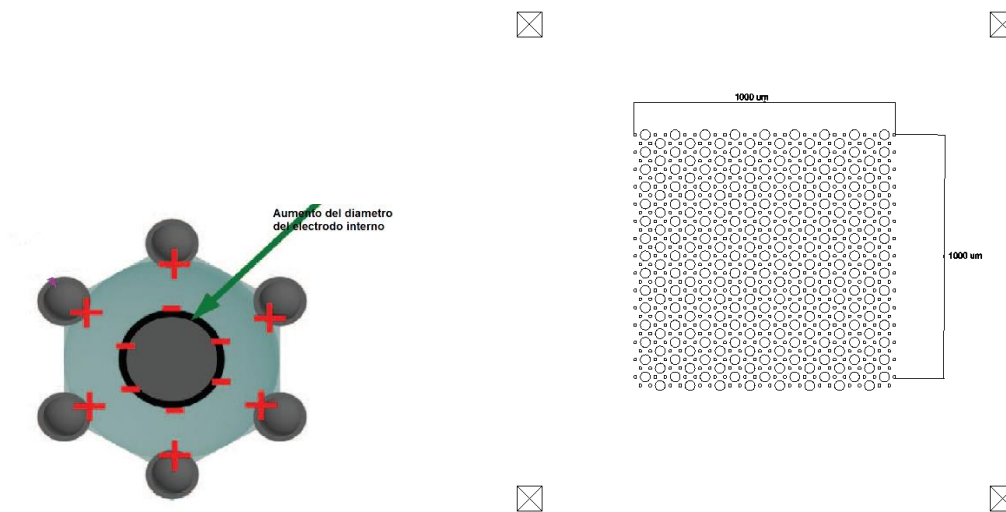


Figura 5.40: Esquema del arreglo del capacitor Modelo 4

Capacitor 5: Corresponde a un capacitor con arreglo matricial cuadrado, ver figura 5.41, separados por una capa de 10 nm de dieléctrico de HfO_2 y 150nm de PMMA. El arreglo cuenta con una dimensión de 1200 μm por lado, con metalizado en oro. De este modelo se fabricaron dos capacitores.

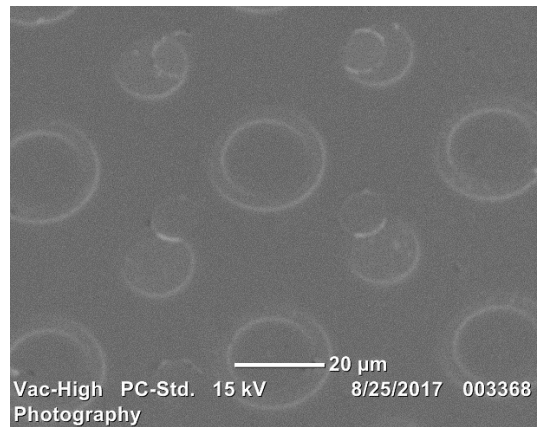
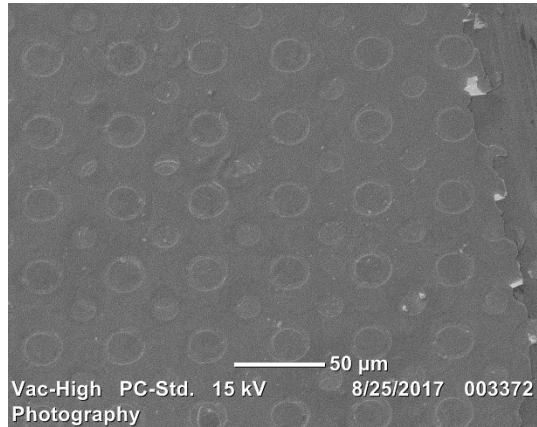


Figura 5.41: Fotografías de los capacitores fabricados

Reactancia Capacitiva vs Frecuencia. Capacitor Modelo 5

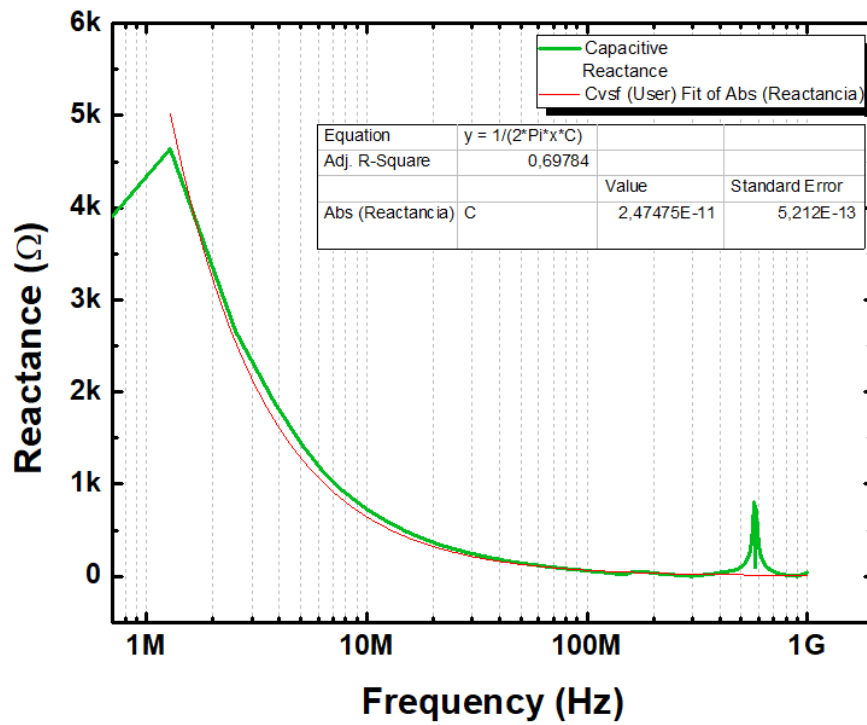


Figura 5.42: reactancia capacitiva del condensador.

Reactancia Capacitiva vs Frecuencia. Capacitor Modelo 5

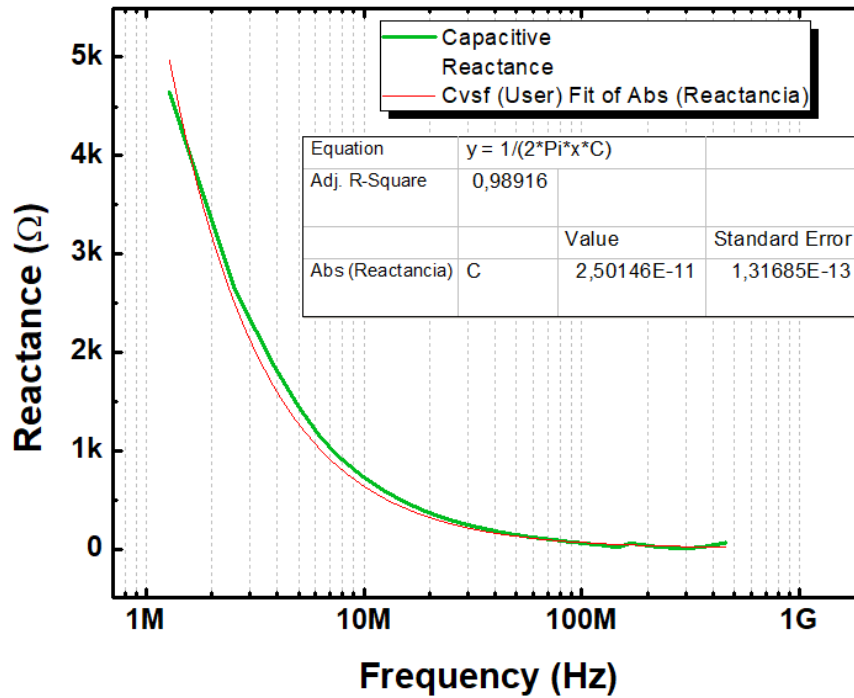


Figura 5.43: Ajuste de la curva de reactancia.

Mediciones de capacitancia: De acuerdo al ajuste efectuado a los datos obtenidos, se pudo obtener una capacitancia de 25.01 pF.

En la figura 5.42 se puede apreciar que existe un pico entre 1Mhz y 2 Mhz, el cual corresponde a corrientes de fuga del dispositivo, mientras que el pico mostrado entre los 600Mhz y 800Mhz, corresponde a ruidos en la señal, por lo que se efectuó un ajuste de la curva de reactancia (figura 5.43). Cabe mencionar que la curva roja en las figuras corresponde a la reactancia teórica definida como $C = \frac{1}{2\pi f X_c}$, donde f corresponde a la frecuencia y X_c a la reactancia capacitiva obtenida.

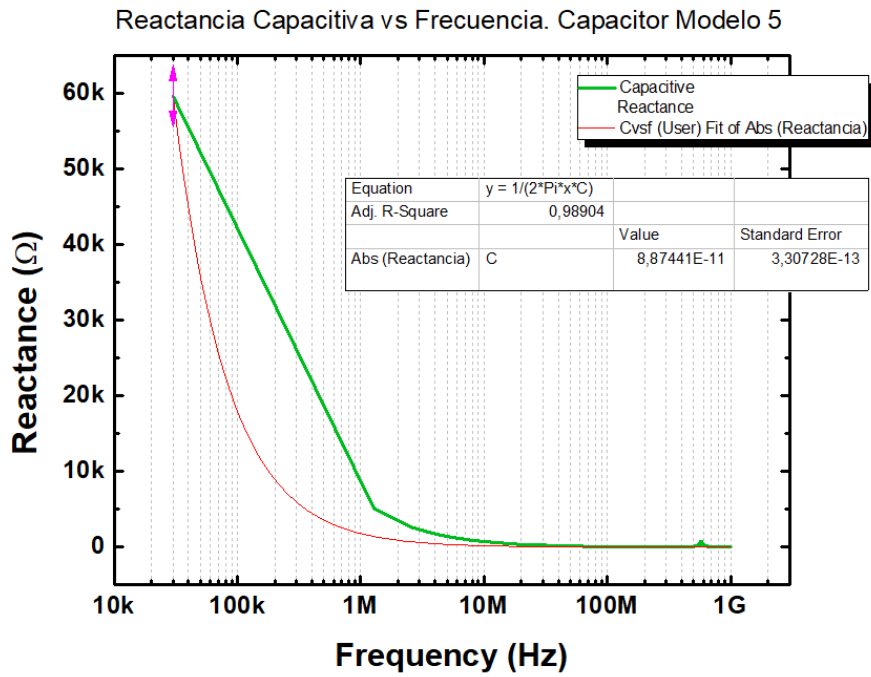


Figura 5.44: reactancia capacitiva del condensador modelo 5.

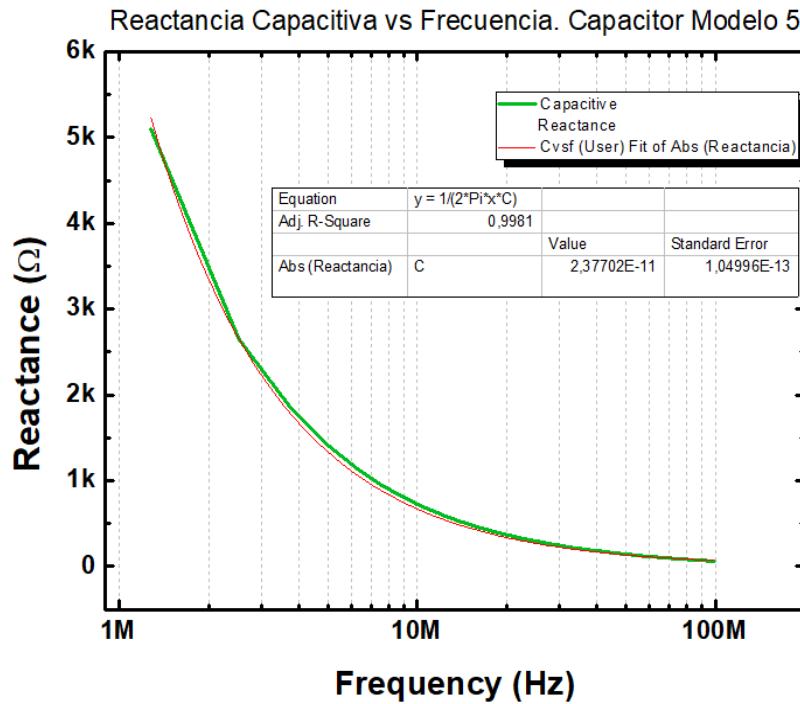


Figura 5.45: ajuste de la curva de reactancia capacitiva del condensador modelo 5.

Mediciones de capacitancia: De acuerdo al ajuste efectuado a los datos obtenidos, se pudo obtener una capacitancia de 23.77 pF.

Capacitor placas paralelas: Este modelo de capacitor se fabricó con la intención de efectuar las comparaciones de las capacitancias entre los distintos modelos, de manera que se evidencie si existe un incremento en los valores de capacitancias de los modelos fabricados. En este caso, corresponde a un capacitor con una capa de 10 nm de dieléctrico de HfO₂ y 150nm de PMMA. El arreglo cuenta con una dimensión de 1000 µm por lado, con metalizado en oro.

Cabe mencionar que las mediciones de capacitancia para este capacitor fueron muy irregulares, de manera que se efectuó un barrido con el objeto de buscar una región de frecuencias donde existiese un ajuste acorde con la curva teórica, de modo que entre los 10 MHz y 100 MHz tenemos dicho ajuste.

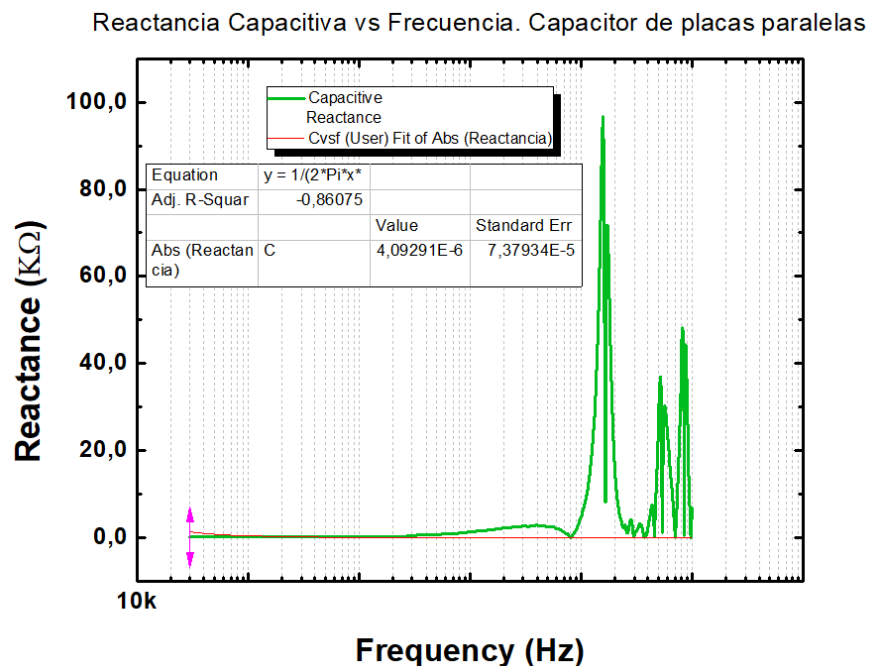


Figura 5.46: reactancia capacitiva del condensador de placas paralelas.

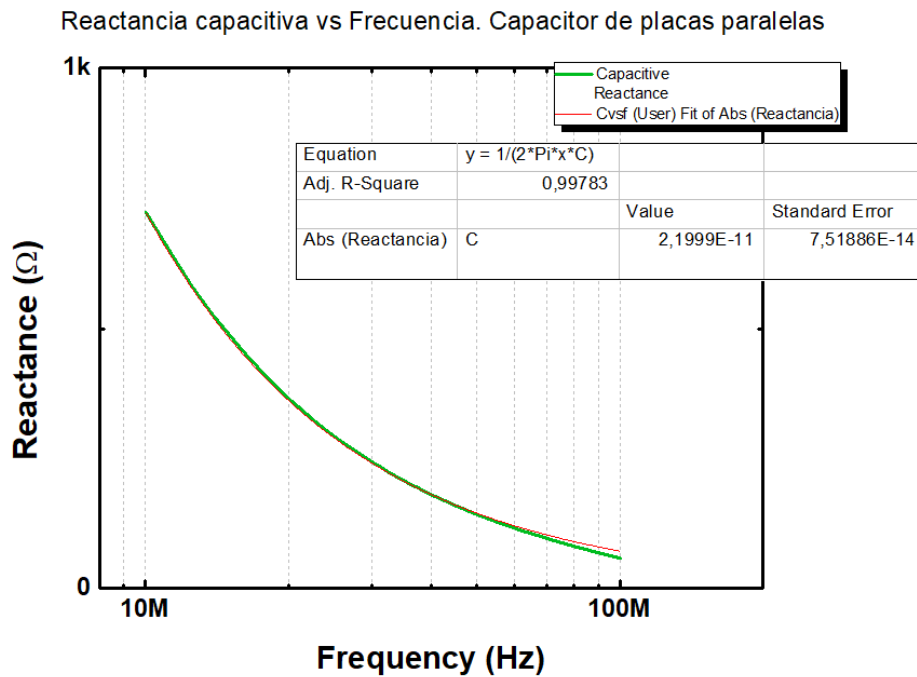


Figura 5.47: ajuste de la curva de reactancia capacitiva del condensador de placas paralelas

Mediciones de capacitancia: De acuerdo al ajuste efectuado a los datos obtenidos, se pudo obtener una capacitancia de 21.99 pF.

5.3.1 TABLA DE COMPARACIÓN

De los resultados obtenidos de los capacitores podemos realizar una tabla comparativa para evaluar los incrementos de las capacitancias entre los diferentes modelos de capacitores contra el de placas paralelas, así obtenemos lo siguiente:

	Capacitor 1	Capacitor 2	Capacitor 5	Capacitor 5
VALOR [F]	2,38E-11	2,20E-11	2,50E-11	2,37E-11
INCREMENTO	7,94%	0,32%	12,45%	7,59%

De modo que para dichos modelos de capacitores se puede apreciar que existe un incremento máximo de 12.45% correspondiente al capacitor 5, el cual es del modelo 5.

5.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS ANALÍTICOS Y SIMULADOS:

Visto los resultados anteriores, podemos realizar los siguientes gráficos de comparación entre los valores simulados y los calculados de forma analítica, de forma que tenemos:

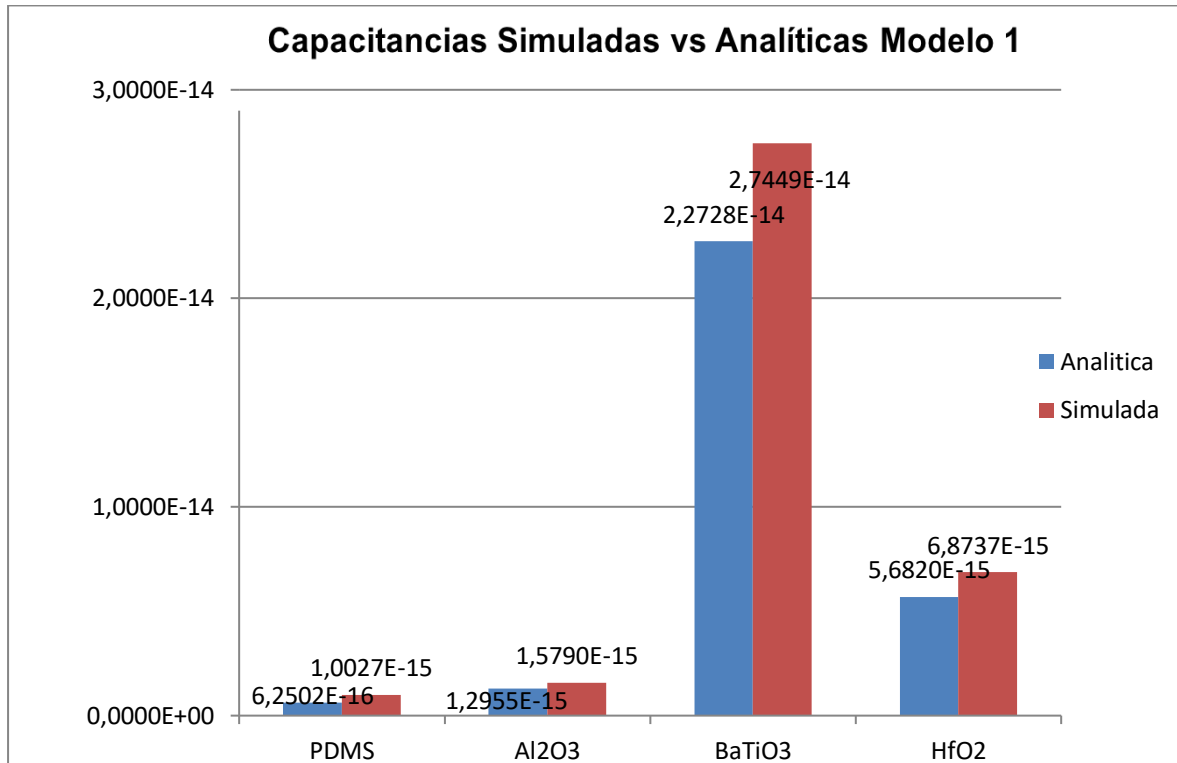


Figura 5.48: Gráfico comparativo capacitancia analítica vs simulada. Modelo 1

Donde se pueden apreciar las variaciones entre los valores de capacitancias para los diferentes dieléctricos.

PDMS	37,66%
Al ₂ O ₃	17,95%
BaTiO ₃	17,20%
HfO ₂	17,34%

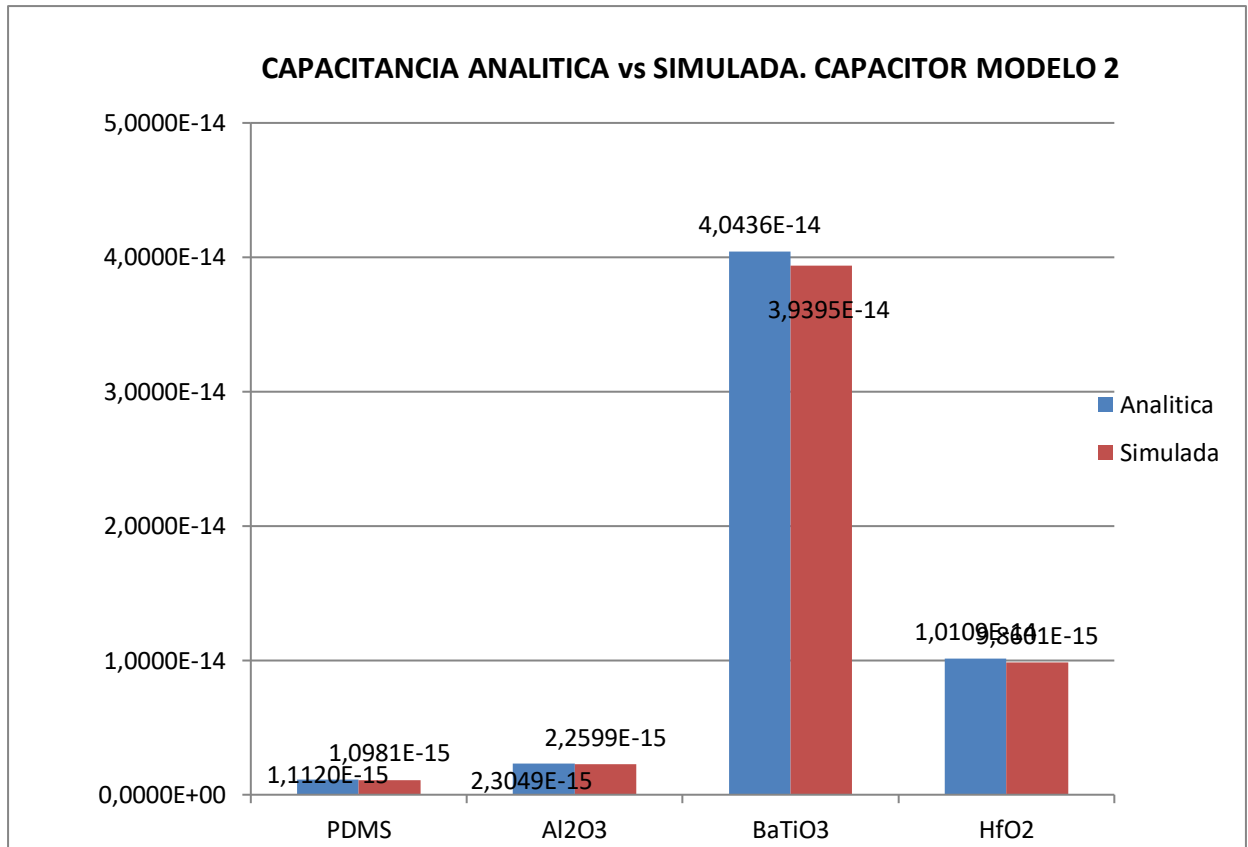


Figura 5.49: Gráfico comparativo capacitancia analítica vs simulada. Modelo 2

Donde se pueden apreciar las variaciones entre los valores de capacitancias para los diferentes dieléctricos.

PDMS	1,25%
Al2O3	1,95%
BaTiO3	2,58%
HfO2	2,53%

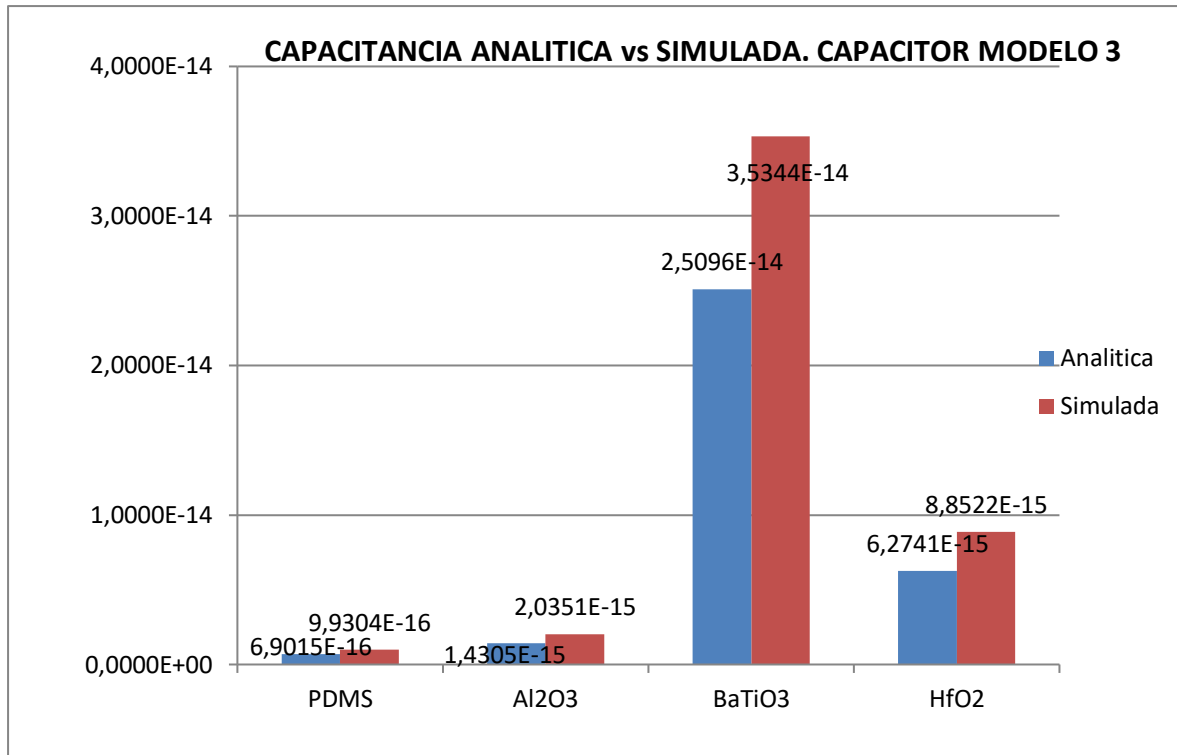


Figura 5.50: Gráfico comparativo capacitancia analítica vs simulada. Modelo 3

Donde se pueden apreciar las variaciones entre los valores de capacitancias para los diferentes dieléctricos.

PDMS	30,50%
Al2O3	29,71%
BaTiO3	28,99%
HfO2	29,12%

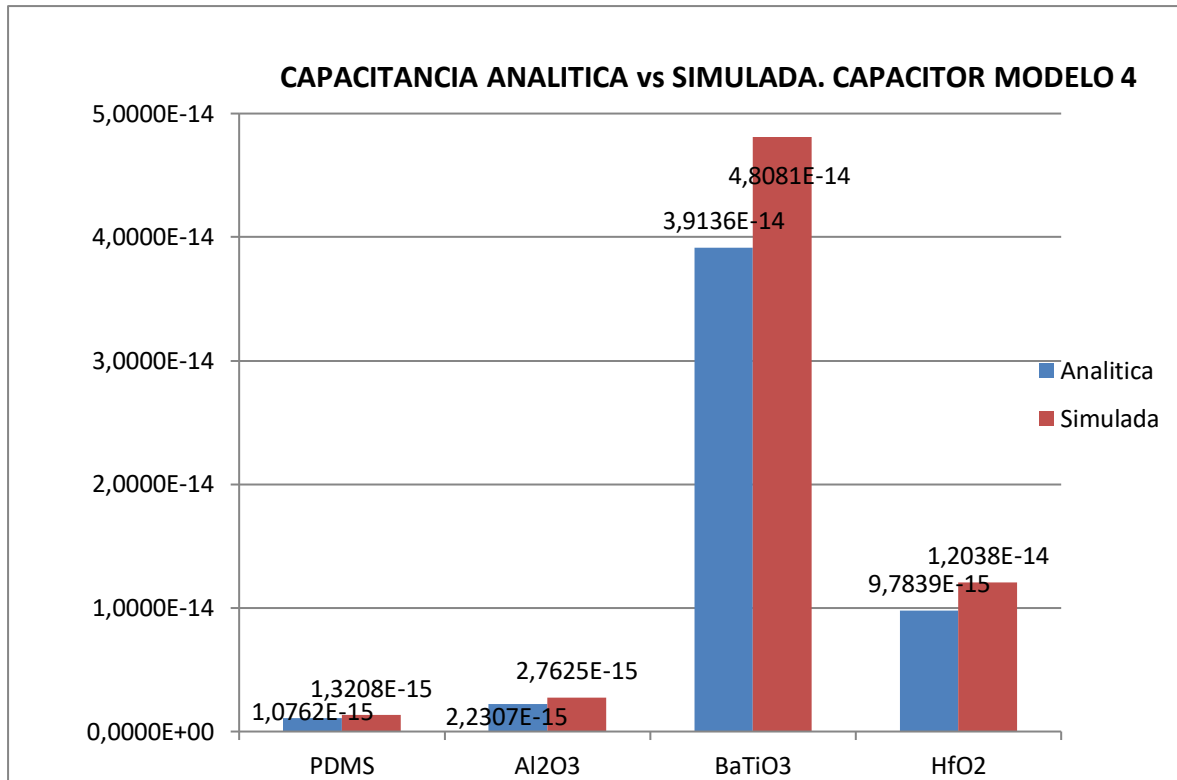


Figura 5.51: Gráfico comparativo capacitancia analítica vs simulada. Modelo 4

Donde se pueden apreciar las variaciones entre los valores de capacitancias para los diferentes dieléctricos.

PDMS	18,52%
Al2O3	19,25%
BaTiO3	18,60%
HfO2	18,72%

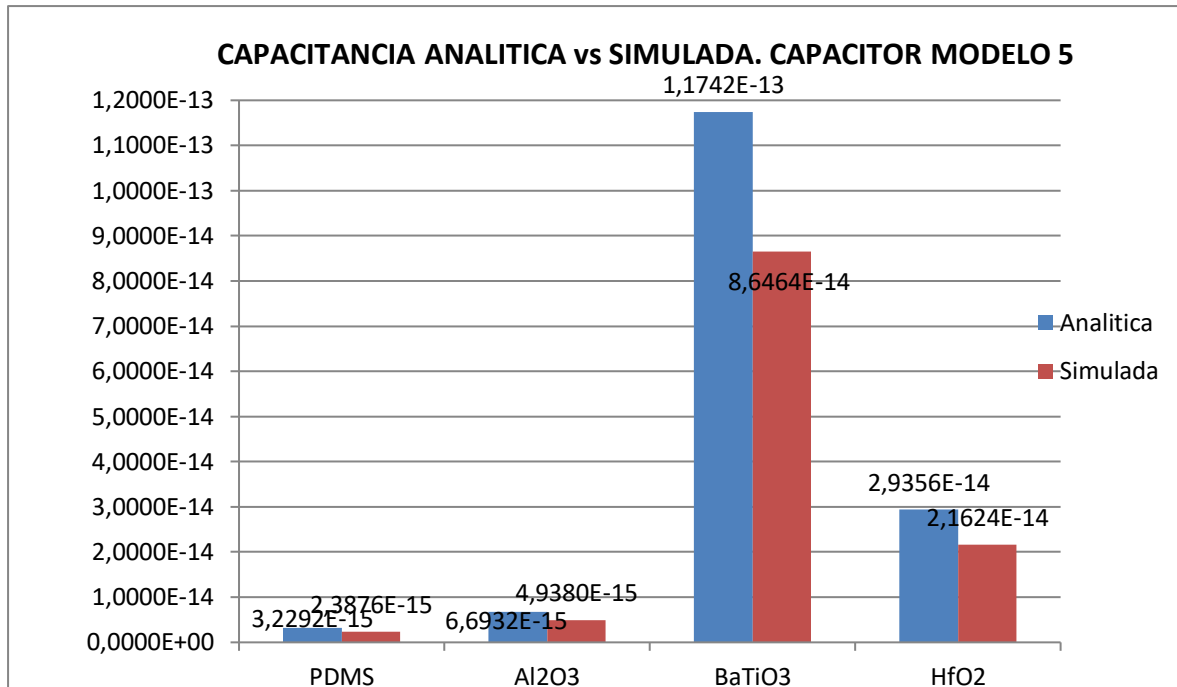


Figura 5.52: Gráfico comparativo capacitancia analítica vs simulada. Modelo 4

Donde se pueden apreciar las variaciones entre los valores de capacitancias para los diferentes dieléctricos.

PDMS	26,06%
Al2O3	26,22%
BaTiO3	26,37%
HfO2	26,34%

Por otro lado se hizo una comparación de los valores de capacitancias analíticas y simuladas con un condensador de placas paralelas con la separación de 50 nm, que es precisamente la separación mínima entre los electrodos, ello con la intención de verificar si realmente el diseño en 3D del capacitor, influye de manera significativa en la capacitancia. Al respecto se aplicó la siguiente expresión:

$$\% \text{ incremento} = \frac{C_T - C_A}{C_T}, \quad (16)$$

Y similarmente:

$$\% \text{ incremento} = \frac{C_T - C_S}{C_T} \quad (17)$$

Donde C_T es la capacitancia teórica de un capacitor de placas paralelas, C_A es la capacitancia analítica, y C_S es la simulada.

De donde se obtuvo los siguientes resultados:

Modelo 1	Placas Paralelas	% mejora analítica	% mejora simulada
PDMS	4,93E-16	21,11%	50,82%
Al2O3	1,02E-15	21,11%	35,27%
BaTiO3	1,79E-14	21,11%	34,68%
HfO2	4,48E-15	21,11%	34,79%
Modelo 2	Placas Paralelas	% mejora analítica	% mejora simulada
PDMS	4,93E-16	55,66%	122,72%
Al2O3	1,02E-15	55,66%	121,12%
BaTiO3	1,79E-14	55,66%	119,72%
HfO2	4,48E-15	55,66%	119,97%
Modelo 3	Placas Paralelas	% mejora analítica	% mejora simulada
PDMS	7,37E-16	6,30%	34,82%
Al2O3	1,53E-15	6,30%	33,30%
BaTiO3	2,68E-14	6,30%	31,96%
HfO2	6,70E-15	6,30%	32,20%
Modelo 4	Placas Paralelas	% mejora analítica	% mejora simulada
PDMS	7,37E-16	46,12%	79,32%
Al2O3	1,53E-15	46,12%	80,95%

BaTiO3	2,68E-14	46,12%	79,51%
HfO2	6,70E-15	46,12%	79,77%
Modelo 5	Placas Paralelas	% mejora analítica	% mejora simulada
PDMS	4,93E-16	554,91%	384,24%
Al2O3	1,02E-15	554,91%	383,18%
BaTiO3	1,79E-14	554,91%	382,24%
HfO2	4,48E-15	554,91%	382,41%

De donde se puede observar que en los capacitores 2, 4 y 5 es donde existe mayor tasa de crecimiento de la capacitancia, precisamente donde hubo un incremento en el radio interior del electrodo. Ello motivado a que a menor distancia la interacción electrostática es mayor, por lo que incrementa la acumulación de carga en los electrodos y por ende la capacitancia.

CAPÍTULO 6:

Conclusiones y trabajo futuro

Entre las conclusiones más relevantes de la investigación se mencionan las siguientes:

- Se efectuaron las pruebas preliminares del equipo de nanoimpresión, imprimiendo sobre sustratos de vidrio y empleando el molde suministrado por el fabricante.
- Se hicieron pruebas de impresión para varios tipos de resinas como PMMA, Microposit SC 1827 e I-UVP, usando como molde un CD, los mismos fueron impresos sobre sustratos de vidrio y silicio obteniéndose excelentes impresiones solamente para la resina I-UVP (suministrada por el fabricante).
- Se fabricó un molde por medio del EBL, empleando sustrato de vidrio y metalizado en níquel. Las impresiones realizadas con el mismo no muestran buenos resultados, la causa pudiera radicar en la irregularidad de la superficie del vidrio. Se propone la fabricación en sustratos de cuarzo y vidrios ópticos.

- Se fabricó un molde para la impresión de un biosensor sobre un sustrato de cuarzo, con metalizado en níquel. No obstante, no se obtuvieron buenos resultados de la nanoimpresión con el mismo.
- Se tiene proyectado la fabricación de dispositivos sobre sustratos flexibles, tales como PDMS, Poliamida, entre otros, así como también la fabricación de dispositivos sobre sustratos grandes, ya que el equipo permite fabricar hasta en sustratos de 4 pulgadas.
- Se fabricaron 3 modelos de capacitores en sustratos de vidrio con metalizado en oro. No obstante, dichos arreglos están por el orden de los micrómetros, ya que el equipo de alineación tiene un límite de hasta 2 μm . Queda a posterior realizar un arreglo en el orden de los nanómetros y efectuar las pruebas de medición de la capacitancia de los mismos, para ello se propone el empleo de motores piezoeléctricos, los cuales pueden llegar a tener precisión en el orden de los nanómetros, de forma que permitiría la alineación de los capacitores a escalas muy pequeñas.
- De las dos técnicas realizadas para la fabricación de condensadores la segunda presenta mejor resolución y mejor superposición de los electrodos, ello motivado a que la alineación se efectúa directamente con el equipo de EBL.
- Se efectuaron las simulación a los tres modelos de capacitores y dos variantes adicionales de los mismos, incrementando el diámetro del arreglo interno para comprobar si con ello la capacitancia se ve incrementada, por lo que se comprobó que la misma aumenta en 43.93% en el caso del arreglo cuadrado y en 35.87% en el caso del arreglo hexagonal.
- Se realizó una comparación de los valores teóricos de los capacitores modelados a los fines de comprobar de los 5 modelos cuales incrementan su capacitancia al realizar un arreglo en 3D, comprobándose que los modelos 2, 4 y 5 son los que más contribuyen a incrementar la capacitancia. Precisamente los modelos 2 y 4 son aquellos donde al incrementarse el radio interno del electrodo mostraron incremento en la capacitancia, ello porque al disminuir la distancia entre los electrodos, hay mayor concentración de cargas entre los mismos, ya que la fuerza eléctrica entre ellos se ve incrementada.
- Se evidenció que entre los valores teóricos en comparación con los valores experimentales medidos, existe una diferencia entre 28,7% y 48%.

- Queda como trabajo futuro la modificación del capacitor modelo 5, aumentando el radio de cilindros concéntricos e incrementando el valor del dieléctrico, puesto que fue el capacitor con mayor capacitancia. De hecho, también quedaría la fabricación del mismo, mediante EBL a escalas manométricas y su posterior caracterización.
- Igualmente se debe verificar la factibilidad de emplear la fabricación de estos condensadores a mayor escala mediante la litografía por nanoimpresión así como extender su fabricación a sustratos flexibles.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Roldán Luna, Silvia María. SUPERCONDENSADORES BASADOS EN ELECTROLITOS REDOX ACTIVOS, Tesis Doctoral, 2013. UNIVERSIDAD DE OVIEDO

[2] M. Conte, A. Iocobazzi, M. Ronchetti, R. Vellone, J. Power Sources 100 (2001) 171.

[3] https://es.wikipedia.org/wiki/Condensador_eléctrico. Disponible en Línea.

[4] Conway, B. E. 1999, Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications.

[5] Zhou C (2006) Carbon nanotube based electrochemical supercondensadors. Georgia : Georgia Institute of Technology.

[6] Dinh – Nguyen B (2003) Performance of supercondensadors as energy storage alternatives. Long Beach: California State University Long Beach.

[7] Lin C (1998) Sol gel derived electrode materials for supercondensador application. University of South Carolina.

[8] Technical Documents. Gamry Instruments. Testing Super-Capacitors. 2015. www.gamry.com

[9] J. R. Miller, "Operation and Exploitation of Electrochemical Capacitor Technology". Prime Pacific Rim Meeting on electrochemical and solid-state science, 2012.

[10] Banerjee, P., et al., Nanotubular metalinsulator-metal capacitor arrays for energy storage. Nature Nanotechnology, 2009.

[11] J. H. Klootwijk, K. B. Jinesh, W. Dekkers, J. F. Verhoeven, F. C. van den Heuvel, H.-D. Kim, D. Blin, M. A. Verheijen, R. Weemaes, M. Kaiser, J. Ruigrok, y F. Roozeboom, "Ultrahigh capacitance density for multiple ALD-grown MIM capacitor stacks in 3-D silicon,"IEEE Electron Device Lett., vol. 29, no. 7, 2008, pp. 740-742.

[12] Fangming Han, Guowen Meng, Fei Zhou, Li Song, Xinhua Li, Xiaoye Hu, Xiaoguang Zhu, Bing Wu y Bingqing Wei. Dielectric capacitors with three-dimensional nanoscale interdigital electrodes for energy storage.

[13] Hiratani, Masahiko; Okazaki, Choichiro; Hasegawa, Haruhiro; Sugii, Nobuyuki; Tarut Yoshinobu; Takagi, Kazumas. Fabrication of Pb(Zr, Ti)O₃ Microscopic Capacitors by Electron Beam Lithography Japanese Journal of Applied Physics, vol. 36, issue Part 1, No. 8, pp. 5219-5220.

[14] Magali Brunet, Pascal Kleimann. High-density 3D capacitors for Power Systems on-Chip: evaluation of a technology based on silicon submicrometer pore arrays formed by electrochemical etching.

[15] V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, y J. Willer, "A novel capacitor technology based on porous silicon," Thin Solid Films, vol. 276, no. 1/2, 1996, pp. 138-142.

[16] F. Roozeboom, R. J. G. Elfrink, T. G. S. M. Rijks, J. F. C. M. Verhoeven, A. Kemmeren, y J. E. A. M. van den Meerakker, "Highdensity, low loss MOS Capacitors for Integrated RF decoupling," Symp. Microelectron., 2001, pp. 477-483.

[17] G. Laffite, M. Roumanie, C. Gourgon, C. Perret, J. Boussey, P. Kleimann, J. of Electrochem. Soc., vol. 158, no. 1, 2011, D10-D14. Formation of submicrometer pore arrays by electrochemical etching of silicon and nanoimprint lithography

[18] J. I. Sohn, Y-S.Kim, C. Nam, B. K. Cho y T-Y.Seong, "Fabrication of high-density arrays of individually isolated nanocapacitors using anodic aluminum oxide templates and carbon nanotubes," Appl. Phys. Lett., vol. 87.

[19] P. Kleimann, J.Linnros, R. Juhasz, "Formation of three-dimensional microstructures by electrochemical etching of silicon", Appl. Phys. Lett.vol. 79, 2001, p. 1727.

[20] Stephen Chou, Y., Krauss, R. & Renstrom, J. (1995). Imprint of sub 25 nm vias and trenches in polymers, Appl Phys Lett., 67, 21, 3114-6

[21] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, Wei Zhang, Lingjie Guo, y Lei Zhuang. Sub-10 nm imprint lithography and applications.

[22] Nanoimprint Lithography. Hongbo Lan y Yucheng Ding. Disponible en <http://www.intechopen.com/books/lithography/nanoimprintlithography>.

- [23] Key Technologies, <http://www.obducat.com/Default.aspx?ID=187>, 2009.
- [24] Kehagias, N.; Chansin, G.; Reboud, V.; et al. (2006). Submicron three-dimensional structures fabricated by reverse contact UV nanoimprint lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 24, 3002-3005
- [25] Chou, Y.; Keimel, C. & Gu, J. (2002). Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon, *Nature*, 417, 835-837
- [26] Chang, C., Yang, S. & Sheh, J. (2006). A roller embossing process for rapid fabrication of microlens arrays on glass substrates, *Microsystem Technologies.*, 12, 8, 754-759.
- [27] Bo Cui, ECE, University of Waterloo. ECE 730: Fabrication in the nanoscale: principles, technology and applications. <http://ece.uwaterloo.ca/~bcui/>.
- [28] Ahn, S. & Guo, J. (2008). High-speed roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrates, *Adv. Mater.*, 20, 2044–2049
- [29] NANO PMMA and Copolymer DataSheet Microcheam.
- [30] Viswanathan Meenakshi, Yelizaveta Babayan, y Teri W. Odom, Benchtop Nanoscale Patterning Using Soft Lithography. *Journal of Chemical Education*. Vol. 84 No. 11 November 2007.
- [31] Zhou, W. (2013). *Nanoimprint Lithography: An Enabling Process for Nanofabrication*. Shanghai, República Popular China. Springer
- [32] Pradana, A. (2014). *UV nanoimprint lithography for fabrication of 1-D photonic crystal slabs and their application in OLEDs (tesis doctoral)*. Universidad de Kiel, Kiel, Alemania.
- [33] Tomi, Haatainen (2011). *Stamp fabrication by step and stamp nanoimprinting. (tesis doctoral)*. Universidad de Aalto. Espoo, Finlandia
- [34] Hongbo, L. *Soft UV Nanoimprint Lithography and Its Applications [en línea]*. Nanomanufacturing and Nano-Optoelectronics Lab, Qingdao Technological University, Qingdao, China.
- [35] B. Kwon & Jong H. Kim, *Importance of Molds for Nanoimprint Lithography: Hard, Soft, and Hybrid Molds*. Hindawi Publishing Corporation.
- [36] Fabian, R. & Stephen, C. *Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics*. *Proceedings of the IEEE* | Vol. 96, No. 2, February 2008.
- [37] Lee MJ, Lee NY, Lim JR, Kim JB, Kim M, Baik HK, Kim YS (2006) Antiadhesion surface treatments of molds for high-resolution unconventional lithography. *Adv Mater* 18:3115–3119.

- [38] Okada M, Kang YJ, Nakamatsu IM, Kanda K, Haruyama Y, Matsui S (2009) Characterization of nanoimprint resin and antisticking layer by scanning probe microscopy. *J Photopolymer SciTechnol* 22:167–169.
- [39] Truffier-Boutry D, Beaurain A, Galand R, Pelissier B, Boussey J, Zelsmann M (2010) XPS study of the degradation mechanism of fluorinated anti-sticking treatments used in UV nanoimprint lithography. *Microelectron Eng* 87:122–124
- [40] Beck M, Graczyk M, Maximov I, Sarwe EL, Ling TGI, Keil M (2002) Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography. *Microelectron Eng* 61–62:441–448.
- [41] Konijn M (2005) Multilevel nanoengineering for imprint lithography. Dissertation, University of Canterbury. Tesis doctoral.
- [42] L. Jay Guo. *Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements*. 2007.
- [43] D. Li, L. J. Guo, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 63 513.
- [44] Tomi Haatainen. *Stamp fabrication by step and stamp nanoimprinting*. Tesis doctoral. 2011.
- [45] Hong, S.-H., Hwang, J.-Y., Lee, H., Lee, H.-C. and Choi, K.-W. UV nanoimprint using flexible polymer template and substrate. *Microelectron. Eng.* 86 (2009), pp. 295–298.