Caracterización de Silicio Carbono Amorfo Depositado por PECVD para Fabricación de Membranas para Aplicaciones en Biosensores.

Por

Ing. Oscar Mauricio Gelvez Lizarazo.

Tesis sometida como requisito parcial
para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE ELECTRÓNICA

En el

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.

Agosto de 2015

Tonantzintla, Puebla

Supervisada por:

Dra. Claudia Reyes Betanzo

© INAOE 2015

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias en su totalidad o en partes de esta tesis.

Resumen

Este trabajo presenta la caracterización de silicio carbono amorfo hidrogenado depositado por RF-PECVD sobre sustratos de silicio cristalino bajo diferentes parámetros de proceso, permitiendo analizar la variación de la tensión residual, la rugosidad y uniformidad de las películas, siendo estas características importantes en la fabricación de membranas para aplicaciones en biosensores.

La tensión residual fue calculada a partir de la ecuación de Stoney al medir los espesores del sustrato y de la película depositada, además del radio de curvatura del sustrato sin y con material depositado. A partir de los datos obtenidos se determina que, al incrementar la potencia (15 a 30 W) aumenta la tensión residual (-180 a -400 MPa). Aun con baja potencia, la tensión residual es alta, sin embargo mediante un tratamiento térmico a 450 °C en ambiente de N_2 la tensión residual se reduce en un 75%.

Al observar las películas depositadas y medir su espesor en diferentes puntos, se encontró que la uniformidad es mayor cuando se eleva la presión en la cámara de proceso (450 a 900 mTorr), además la rugosidad RMS (0.7-5.1 nm) puede ser controlada por la potencia y presión de depósito, permitiendo obtener un material con excelentes características morfológicas para la adherencia y crecimiento de células específicas.

Para la fabricación de la membrana, se utilizó un proceso que combina el grabado seco utilizando SF_6 como gas precursor con velocidad de grabado de 5.44 µm/min; seguido por un grabado en ambiente húmedo de silicio usando una solución HNA a base de ácido fluorhídrico, ácido nítrico y ácido acético, con velocidad de grabado de hasta 18.6 µm/min.

Finalmente se evaluó la biocompatibilidad del a-SiC:H mediante pruebas de fijación bacteriana utilizando el bacilo *gram* negativo *Escherichia coli enterotoxigénica* (ETEC), permitiendo además, corroborar la no toxicidad y la buena adherencia del agente biológico con el material.

Abstract

In this work, the characterization of hydrogenated amorphous silicon carbide deposited by RF-PECVD on monocrystalline silicon substrates with different process parameters is presented, considering the analysis of the residual stress, the roughness and uniformity of the films which are the most important characteristics in the production of membranes for cell culture.

The residual stress was calculated using Stoney's equation by measuring the thicknesses of the substrate and in the deposited film, in addition to the radius of curvature of the substrate with and without deposited material. From the results it was observed that as power increases (15 to 30 W) a proportional behavior of the residual stress was obtained (-180 to -400 MPa). Even at low power the residual stress is high; however an annealing process at 450 °C in N_2 atmosphere reduces the residual stress by 75%,

It was found that the film uniformity was increased when the pressure rises in the process chamber (450 to 900 mTorr) and finally the RMS roughness (0.7-5.1 nm) can be controlled by the power and pressure, allowing to obtain a material with excellent morphological characteristics for adherence and growth of specific cells.

For the membrane fabrication a combined process was used, a dry etching process with SF_6 as precursor gas with an etch rate of 5.44 µm/min; followed by a wet etching process of silicon with a HNA solution based on hydrofluoric acid, nitric acid and acetic acid with etch rate as high as 18.6 µm/min.

Finally, the a-SiC:H biocompatibility was assessed by testing the bacterial attachment of gram negative bacillus using *Enterotoxigenic Escherichia coli*

(ETEC), proving the non-toxicity and the good adhesion of the biological agents with the material.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para estudios de maestría en el periodo 01 Septiembre 2013 al 31 Agosto 2015.

Al Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) por el apoyo en mis estudios de maestría.

A mi asesora la Dra. Claudia Reyes Betanzo, por su apoyo, entrega, motivación y orientación en la dirección de éste proyecto.

Al Dr. Abdu Orduña Díaz, Dra. Elsa Iracena Castañeda Roldán y a la Ing. Mayra González Quintero por su cooperación y apoyo para el desarrollo de las pruebas de fijación bacteriana con ETEC, realizadas en el laboratorio de patogenicidad microbiana del departamento de Investigaciones Microbiológicas en el Instituto de ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP).

A los docentes del área de microelectrónica Dr. Alfonso Torres, Dr. Peter Halevi, Dr. Reydezel Torres, Dr. Roberto Murphy, Dr Wilfrido Calleja, Dr. Mario Moreno, Dr. Andrey Kosarev, Dr. Oleksandr Malik y Dr. Marco Vásquez, por sentar las bases de la investigación en mi desarrollo profesional a nivel de maestría.

A los técnicos del Laboratorio de Microelectrónica: Adrián Itzmoyotl, Pablo Alarcón, Armando Hernández, Ignacio Juárez, Leticia Tecuapetla, Victor Aca, Juan Manuel Álvarez y Marino Conde, por su colaboración en todos los procesos de fabricación y medición realizados en el presente proyecto.

Dedicatoria.

A Dios todo poderoso, por iluminarme y protegerme en todo momento de la maravillosa vida que me ha brindado.

A mi amada madre María Lucía, por estar pendiente siempre de mí y por darme fortaleza para ir siempre adelante.

A mi padre Carlos Julio, por la formación que me dio y por su apoyo en el inicio de esta maestría.

A mis entrañables hermanos Edith, Kuan, Julio, Tintín y Pachito por su cariño, apoyo y motivación en esta nueva etapa profesional.

A Jacqueline Sánchez mi cuñada, amiga y colega por su gran apoyo, acogida y orientación en la realización de la maestría.

A Isabella Ardila mi gran amor y compañera de vida, quien día a día contribuye a mi crecimiento personal y profesional, manteniendo vivos los sueños en mi vida.

A mis cuñados Oscar, Silvia y Johana mi madrina, por ser ejemplos de vida profesional y por su acompañamiento en esta maestría.

A mis amigos José Luis, Diego Cortés, Luz Sandoval, Alexander Gómez, Freddy Forero, Maryori Fajardo, Diego Pérez con los que compartí alegrías y tristezas durante estos dos años de estudio y brindaron todo su apoyo.

A mis familiares por sus enseñanzas, consejos y apoyos que me han brindado a lo largo de la vida.

Índice general

1. Silicio Carbono Amorfo 16

1.1 Introducción 16

1.2 Estructura del silicio carbono amorfo. 17

1.3 Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma PECVD. 19

1.4 Espectroscopia Infrarroja de vibración 21

2 Caracterización del depósito de a-SiC:H 24

2.1 Introducción 24

2.2 Razón de depósito 24

2.2.1 Introducción 24

2.2.2 Caracterización de razón de depósito de a-SiC:H 25

2.3 Tensión Residual. 30

2.3.1 Introducción. 30

2.3.2 Caracterización de la tensión residual de a-SiC:H. 32

2.3.3 Reducción de la tensión residual por *annealing.* 38

2.4 Rugosidad 40

2.4.1 Introducción 40

2.4.2 Caracterización de rugosidad RMS (Rq) de a-SiC:H. 40

2.5 Uniformidad del depósito. 45

2.5.1 Introducción. 45

2.5.2 Caracterización de la uniformidad en películas de a-SiC:H. 45

2.6 a-SiC:H obtenido por PECVD para fabricación de membranas. 46

3 Fabricación de membranas de a- SiC:H y fijación celular. 50

3.1 Introducción 50

3.2 Fabricación de membranas de a-SiC:H. 50

3.2.1 Técnica de grabado en ambiente seco. 51

3.2.2 Técnica de grabado en ambiente húmedo. 52

3.2.3 Procedimiento experimental. 54
3.3 Simulación de desempeño mecánico de membranas de a-SiC:H. .. 58
3.3.1 Introducción..... 58
3.3.2 Elaboración del modelo en 3D de membranas de a-SiC:H. 59
3.3.3 Simulación de deflexión de membranas de a-SiC:H a partir de esfuerzo aplicado en un modelo en 3D. 62
3.4 Cultivo Celular en a-SiC:H. 65
3.4.1 Introducción..... 65
3.4.2 Escherichia coli enterotoxigénica (ETEC) 66
3.4.3 Procedimiento de Fijación bacteriana, cultivo celular y tinción de Gram. 67
4 Conclusiones. 75
Anexo A. Caracterización óptica y electrónica de a-SiC:H bajo el proceso PECVD...... 77
A.1 Introducción 77
A.2 Caracterización óptica del a-SiC:H obtenido por PECVD. 77
A.3 Conductividad oscura del a-SiC:H obtenido por PECVD. 84

Índice de figuras

Figura 1. Silicio carbono a) cristalino y b) amorfo. 17
Figura 2. Equipo de depósito PECVD MV System..... 20
Figura 3. Espectro FTIR de silicio carbono amorfo obtenido por PECVD. 22
Figura 4. Proceso de litografía para generación de escalones en a-SiC:H... 25
Figura 5. Obtención del escalón de a-SiC:H mediante grabado en ambiente seco con plasma a base de CF_4. 26
Figura 6. Razón de depósito vs potencia aplicada entre electrodos en la obtención de películas de a-SiC:H. 27
Figura 7. Razón de depósito vs presión de la cámara de proceso en la obtención de películas de a-SiC:H. 28
Figura 8. Razón de depósito vs temperatura del sustrato en la obtención de películas de a-SiC:H. 29
Figura 9. Velocidad de depósito vs Flujo de silano (SiH_4) en la obtención de películas de a-SiC:H. 30
Figura 10. Deformación de películas por tensión residual de tipo compresivo. 31
Figura 11. Descripción gráfica de la metodología de medición del radio de curvatura para las obleas de silicio con y sin depósito..... 32
Figura 12. Tensión residual vs potencia aplicada entre electrodos para la obtención de películas de a-SiC:H. 33
Figura 13. Tensión residual vs presión en la cámara de proceso para la obtención de películas de a-SiC:H. 34
Figura 14. Espectro de a-SiC:H obtenido mediante SEM-EDS..... 35
Figura 15. Espectro FTIR de a-SiC:H para diferentes presiones en la cámara del proceso de depósito. 36
Figura 16. Tensión residual vs temperatura del sustrato en la obtención de películas de a-SiC:H. 37

Figura 17. Tensión residual vs flujo de silano ($FSiH_4$) en la obtención de películas de a-SiC:H.. 38
Figura 18. Tensión residual vs potencia aplicada entre electrodos para los procesos con y sin annealing. 39
Figura 19. Tensión residual vs Presión para los proceso con y sin annealing. 40
Figura 20. Morfología de superficies para peliculas de a-SiC:H para (a) 15 W, (b) 22 W y (c) 30 W, y (d) dependencia de Rq en función de la potencia. 41
Figura 21. Morfología de superficie de peliculas a-SiC:H a (a) 450 mTorr, (b) 600 mTorr y (c) 900 mTorr, y (d) dependencia de Rq en función de la presión. 42
Figura 22. Morfología de superficie de peliculas a-SiC:H para (a) 100 °C, (b) 150 °C y (c) 200 °C, y (d) dependencia de Rq en función de la temperatura..... 43
Figura 23. Morfología de superficie de peliculas a-SiC:H para flujos de silano de (a) 25 sscm, (b) 30 sccm y (c) 50 sccm y (d) dependencia de Rq en función del flujo de silano. 44
Figura 24. Superficies de a-SiC:H para (a) 450 mTorr, (b) 600 mTorr, (c) 750 mTorr y (d) 900 mTorr..... 46
Figura 25. Morfología de superficies para peliculas de a-SiC:H para los procesos S. 47
Figura 26. Imágenes de la uniformidad de depósito para muestras de procesos S con (a) 10 W a 120°C, (b) 8 W a 120°C y (c) 10 W a 100°C. 48
Figura 27. Grabado de Silicio cristalino en ambiente seco por plasma CF_4.. 51
Figura 28. Grabado de silicio cristalino en ambiente húmedo obteniendo perfiles anisotrópicos e isotrópicos. 53
Figura 29. Mascarilla con cuadrados de 1 mm^2 y 2 mm^2 para la fabricación de membranas de a-SiC:H..... 54

Figura 30. Proceso inicial para la fabricación de membranas de a-SiC:H. ... 55
Figura 31. Oblea de silicio cristalino con depósito de aluminio como enmascarante para a) antes y b) después del proceso de grabado en ambiente seco con SF_6 56
Figura 32. Membranas de a-SiC:H de a) 1 y 2 mm^2 usando iluminación parte inferior de la muestra, b) 1 mm^2 vista completa, c) 1 mm^2 vista parcial derecha y d) 1 mm^2 vista equina inferior izquierda. 57
Figura 33. Membranas de a-SiC:H de 2 mm^2 usando iluminación parte inferior de la muestra en a) vista equina superior derecha y b) vista equina inferior derecha. 58
Figura 34. Características de a-SiC:H sin tratamiento térmico. 59
Figura 35. Características de a-SiC:H con tratamiento térmico. 60
Figura 36. Sentencias para la fabricación de la membrana a-SiC:H en 3D. . 61
Figura 37. Primera mascarilla: Definición del sustrato (cuadrado exterior en azul de 6 mm^2) y región de grabado para el silicio de 2 mm^2 (cuadrado interno en rojo). 61
Figura 38. Modelo en 3D de una membrana de a-SiC:H de 2 mm^2 en (a) vista superior, (b) corte transversal en vista superior, (c) vista inferior y (d) corte transversal en vista inferior. 62
Figura 39. Malla de 300x300x30 μm^3 para el modelo de membrana de a-SiC:H en 3D. 63
Figura 40. Deformación de membranas de a-SiC:H para una presión aplicada de 6 Torr para el material (a) sin annealing en vista superior, (b) sin annealing en vista inferior, (c) con annealing en vista superior y (d) con annealing en vista inferior. 64
Figura 41. Curvas obtenidas por simulación para la deflexión en función de la presión aplicada para las membranas de a-SiC:H sin y con annealing. 65
Figura 42. Escherichia coli enterotoxigénica (ETEC) tomada con microscopio electrónico de barrido [25]. 67

Figura 43. Celda para medición de densidad óptica de solución bacteriana. 68
Figura 44. Procedimiento de dilución para solución de bacteria ETEC. 69
Figura 45. Depósito de agar LB para cultivo de ETEC. 70
Figura 46. Depósito de ETEC en diferentes concentraciones sobre muestras de a-SiC:H de 1cm^2. 71
Figura 47. Cultivo de E-Coli Etec para dilución -6..... 71
Figura 48. Fijación bacteriana de ETEC en a-SiC:H para dilución -5. 72
Figura 49. Fijación bacteriana de ETEC en a-SiC:H para dilución -4. 72
Figura 50. Fijación bacteriana de ETEC en a-SiC:H para dilución -3. 73
Figura 51. Fijación bacteriana de ETEC en a-SiC:H para dilución -2. 73
Figura 52. Tinción de Gram para ETEC como bacilo Gram negativo 74

Figuras Anexo A.

Figura A 1. Transmitancia vs longitud de onda depósitos de P1-P10..... 78
Figura A 2. Ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) determinada por regresión lineal de los datos $(\alpha E)^{1/2}$ vs Energía para el proceso P9..... 79
Figura A 3. Ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) vs potencia aplicada entre electrodos en la obtención de películas de a-SiC:H. 80
Figura A 4. Ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) vs presión de la cámara de proceso en la obtención de películas de a-SiC:H. 81
Figura A 5. Ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) vs Flujo de silano (SiH_4) en la obtención de películas de a-SiC:H. 82
Figura A 6. Índice de refracción n vs longitud de onda nm para diferentes potencias aplicadas entre electrodos en la obtención de películas de a-SiC:H. 83

Figura A 7. Índice de refracción n vs longitud de onda nm para diferentes presiones de la cámara de proceso en la obtención de películas de a-SiC:H. 83
Figura A 8. Índice de refracción n vs longitud de onda nm para diferentes flujos de silano (SiH_4) en la obtención de películas de a-SiC:H. 84
Figura A 9. Muestra de a-SiC:H depositado sobre vidrio con vías de titanio para mediciones de I vs V..... 85
Figura A 10. Dimensiones de la muestra de a-SiC:H depositado sobre vidrio con vías de titanio..... 85
Figura A 11. Conductividad oscura vs recíproco de la temperatura para películas delgadas de a-SiC:H..... 86

Índice de Tablas

Tabla 1. Longitudes de enlace entre H, Si y C. 18
Tabla 2. Radio covalente y electronegatividad de C, Si e H. 18
Tabla 3. Energías de enlace en kJ/mol a 25 °C. 18
Tabla 4. Posibles enlaces de Si, C e H en el espectro FTIR de a-SiC:H. 23
Tabla 5. Espesor de películas de a-SiC:H para cada depósito PECVD..... 26
Tabla 6. Composición porcentual de muestras con a-SiC:H sobre silicio para diferentes presiones en la cámara de depósito PECVD. 34
Tabla 7. Condiciones para tratamiento térmico de a-SiC:H post-depósito.... 38
Tabla 8. Condiciones de depósito PECVD para obtener a-SiC:H para fabricación de membranas. 47
Tabla 9. Datos de espesor procesos S. 48
Tabla 10. Tensión residual procesos S. 48
Tabla 11. Especificación de soluciones grabantes para Silicio cristalino. 53
Tabla 12. Reactivos para solución grabante de aluminio. 55
Tabla 13. Parámetros de proceso para grabado seco en RIE/ICP 56
Tabla 14. Rango de presión aplicado al modelo de membrana de a-SiC:H. 63

Tablas Anexo A.

Tabla A 1. Energías de activación térmicas de la conducción para los procesos de depósito S1, S2 y S3 de a-SiC:H.....87

1. Silicio Carbono Amorfo

1.1 Introducción

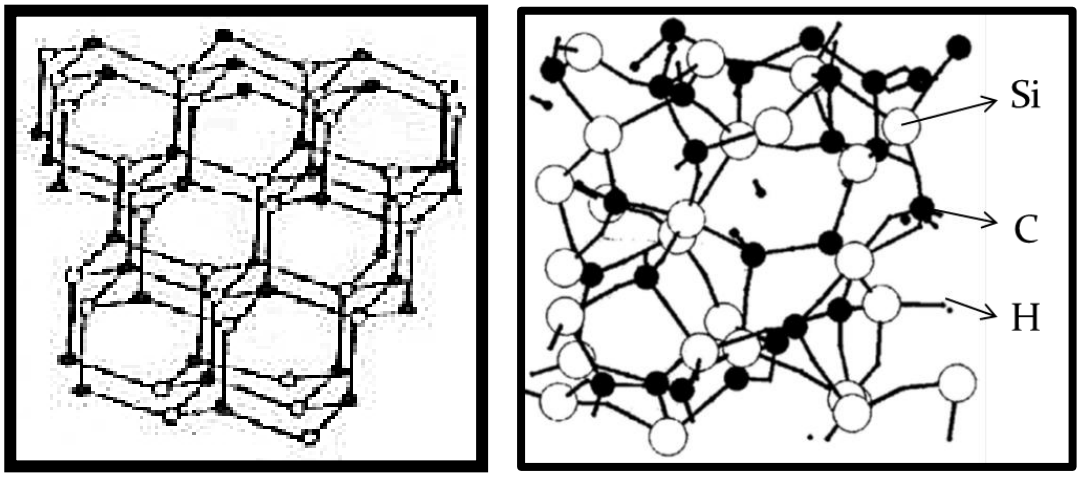
En la actualidad el desarrollo y el progreso de la humanidad están fuertemente ligados al avance de la tecnología, considerando todos los ámbitos como la educación, las comunicaciones, el entretenimiento, la salud y la investigación en todas sus ramas. Específicamente en el sector salud cada día aumenta la necesidad de realizar detección, monitoreo y tratamiento de enfermedades que permitan el estudio y evolución de éstas con el fin de salvaguardar la existencia de la humanidad en el planeta. La tecnología ha permitido avanzar en la creación de biosensores y sistemas biomédicos, cuya fabricación y desempeño están sujetos a los nuevos materiales obtenidos en laboratorio, que garanticen una biocompatibilidad y una multifuncionalidad, por ello es importante investigar y desarrollar nuevos materiales que permitan contribuir al crecimiento tecnológico en el sector salud.

Debido a la complejidad en la producción de biosensores es importante obtener materiales bajo líneas de fabricación de la microelectrónica, por ello se presenta el silicio carbono amorfo que contempla al silicio como base de la industria microelectrónica y el carbono como elemento fundamental en las cadenas orgánicas presentes en los seres vivos. En el presente trabajo se analizan las variables en el proceso de obtención del silicio carbono amorfo con el fin de obtener las características específicas necesarias para la fabricación de membranas con fines de fijación y/o cultivo celular, cuyas aplicaciones pueden darse en biosensores o generación de tejidos para medicina regenerativa entre otras [1, 2].

1.2 Estructura del silicio carbono amorfo.

Existen a nuestro alrededor gran variedad de substancias sólidas cuya estructura puede ser cristalina, policristalina o amorfa, en términos generales un material con estructura no cristalina es un sistema no ordenado, es decir que tienen un orden en la proximidad de la distribución de los átomos, pero no desde un punto de vista lejano [3].

Dentro de los materiales amorfos, la complejidad de estudio es mayor en los formados por más de un átomo como el caso del silicio carbono amorfo, esto se debe en parte a sus enlaces tetraédricos. Dependiendo de la técnica de depósito y de los gases precursores, el material depositado tendrá diferente contenido de hidrógeno y fracción C/Si, esto lleva a obtener estructuras diferentes debidas a la longitud de los enlaces entre los átomos que componen el material (ver figura 1). El desorden del silicio carbono amorfo también se puede analizar al comparar las longitudes de enlace entre los átomos que lo componen como se ilustra en la tabla 1 [4].



a) b)

Figura 1. Silicio carbono a) cristalino y b) amorfo.

Tabla 1. Longitudes de enlace entre H, Si y C.

Enlace	Longitud [10^{-1} nm]	Enlace	Longitud [10^{-1} nm]
C-C	1.54	**C=C**	1.33
C-H (sp^3)	1.09	**C=C (grafito)**	1.42
C-Si	1.87	**C≡C**	1.21
Si-Si (en c-Si)	2.35	**Si-H**	1.48

La longitud de enlace no es el único factor que contribuye al desorden, también es relevante el tamaño atómico de los elementos que hacen parte del material amorfo como se indica en la tabla 2.

Tabla 2. Radio covalente y electronegatividad de C, Si e H.

Átomo	Radio [10^{-1} nm]	Electronegatividad
C	0.77	2.50
Si	1.17	1.74
H	0.28	2.20

En el silicio carbono amorfo depositado se pueden encontrar enlaces Si-H, C-H, Si-C, Si-Si y C-C, estos últimos son termodinámicamente más estables que los demás enlaces en parte debido a la energía de enlaces como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Energías de enlace en kJ/mol a 25 °C.

Átomos	H	C	Si
H	4.36	4.16	323
C	-	3.56	301
Si	-	-	226

Si la cantidad de carbono aumenta en el material, también lo hace el grado de desorden [5, 6], además los enlaces C-H son más estables que los enlaces Si-H lo cual debería conducir a la estabilidad térmica de las películas. Otro dato importante es que a partir de las electronegatividades del silicio y carbono, existe un fortalecimiento entre los enlaces de Si-H si el átomo de silicio está unido a un átomo de carbono (en el lado opuesto, el enlace C-H se debilitará).

El comprender las energías y longitudes de los enlaces entre los diferentes átomos que componen un material, contribuye a la realización de análisis más precisos y a facilitar la comprensión de sus características ópticas, químicas y mecánicas. Particularmente el silicio carbono tiene buena bio-compatibilidad debido a los átomos que lo componen, es de vital importancia que un material usado para crecimiento o fijación celular al realizar contacto con las células no afecte el ente biológico y de esta forma no sea destructivo. El silicio carbono es también resistente a la corrosión, lo cual evita que se oxide con facilidad al contacto del material biológico. El silicio carbono además es resistente a los esfuerzos mecánicos lo cual favorece a obtener estructuras confiables y que en el momento de reproducción celular no sufra daños por las fuerzas de tracción. Además este material permite variación en las propiedades superficiales no solo en el proceso de obtención sino posterior a este.

1.3 Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma PECVD.

En este trabajo se pretende obtener silicio carbono amorfo con alta uniformidad superficial, baja tensión residual y espesor en la escala de los micrómetros que permita la fabricación de membranas que favorezcan el crecimiento celular. Con el fin de satisfacer las necesidades de diseño, se determina el proceso de depósito químico en fase vapor asistido por plasma

o PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) por su siglas en inglés, como técnica para la obtención del silicio carbono amorfo.

El PECVD es una técnica de depósito que utiliza una fuente de radio frecuencia para transferir energía a los gases reactivos permitiendo una mayor razón de depósito en bajas temperaturas, además de tener gran cobertura del escalón [7].

En el presente trabajo se ocupó un sistema MVS (Figura 2), que opera a 13.56 MHz, en el cual las obleas de silicio cristalino son puestas en el electrodo superior al interior de una cámara cerrada bajo condiciones específicas de presión, temperatura y de gases reactivos (también llamados precursores) de metano (CH_4) y silano (SiH_4) además de diluyentes como argón (Ar).

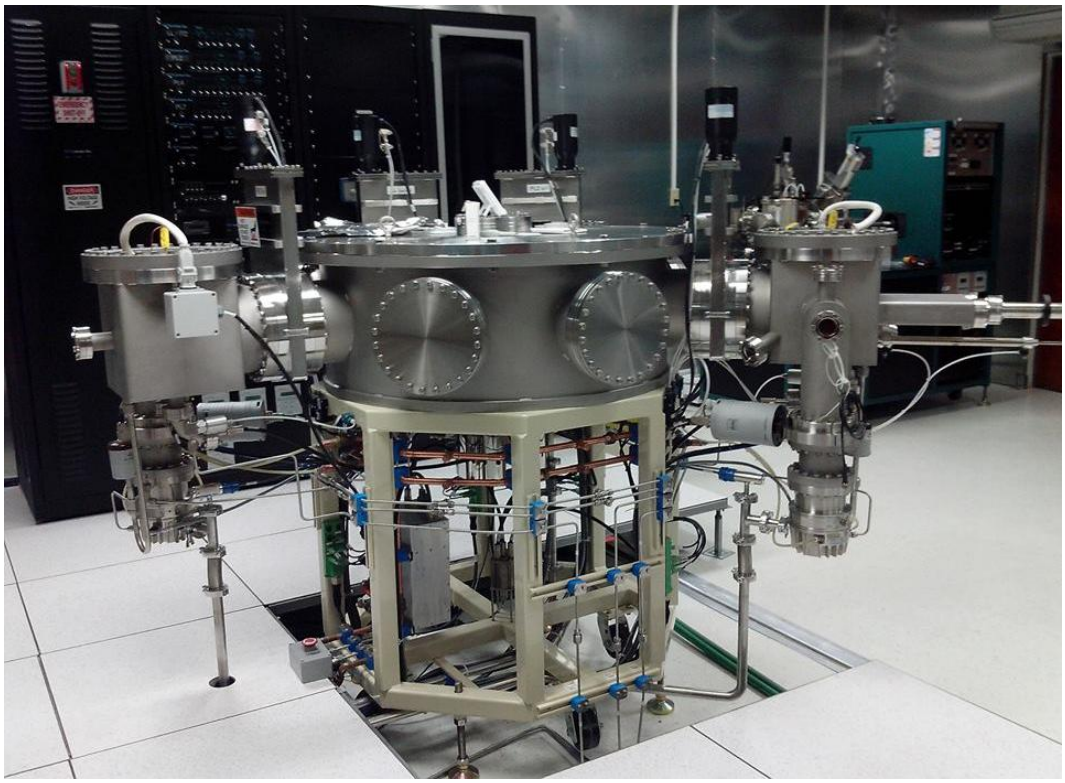


Figura 2. Equipo de depósito PECVD MV System.

La potencia aplicada entre los electrodos, permite generar un plasma en la cámara de proceso, allí las diferentes partículas como electrones, radicales libres, moléculas y átomos excitados, neutros e ionizados además de fragmentos ionizados y neutros colisionan tanto elásticamente (con mayor frecuencia, pero sin transferencia de energía) como inelásticamente en 4 tipos de reacciones:

Ionización: $e- + A \rightarrow A^{+} + 2e-$, donde A es un átomo y $e-$ es un electrón
Excitación: $e- + A \rightarrow A^{*} + e-$, donde A^{*} es un átomo en estado excitado.
Relajación: $A^{*} \rightarrow A + hv$ (fotones).
Disociación: $e- + AB \rightarrow A + B + e-$, donde AB es una molécula [7].

En la generación del plasma los gases de metano (CH_4) y silano (SiH_4) se descomponen en diferentes especies reactivas que se difunden hacia el sustrato donde reaccionan generando así el silicio carbono amorfo.

Las variables de proceso que se pueden controlar son la temperatura aplicada a los sustratos, la presión en la cámara, la razón de flujo de los gases y la potencia aplicada entre los electrodos, con esto es posible diseñar diferentes procesos con el fin de analizar los cambios presentados, en las características de tensión residual, uniformidad y rugosidad, en la superficie de las películas de silicio carbono amorfo.

1.4 Espectroscopia Infrarroja de vibración

La verificación en la obtención de un material en particular, puede ser realizada de diferentes formas, una de ellas es mediante mediciones de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier o FTIR por su sigla en inglés (*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*), donde a partir de las vibraciones de los diferentes tipos de enlace entre los elementos, se genera

un espectro específico de cada material. El espectro FTIR para silicio carbono amorfo (ver figura 3) se encuentra en múltiples publicaciones [5, 8, 9], en las cuales suelen realizarse análisis de los datos proporcionados por las mediciones, manteniendo siempre justificación de la existencia de ciertos valores específicos del compuesto químico.

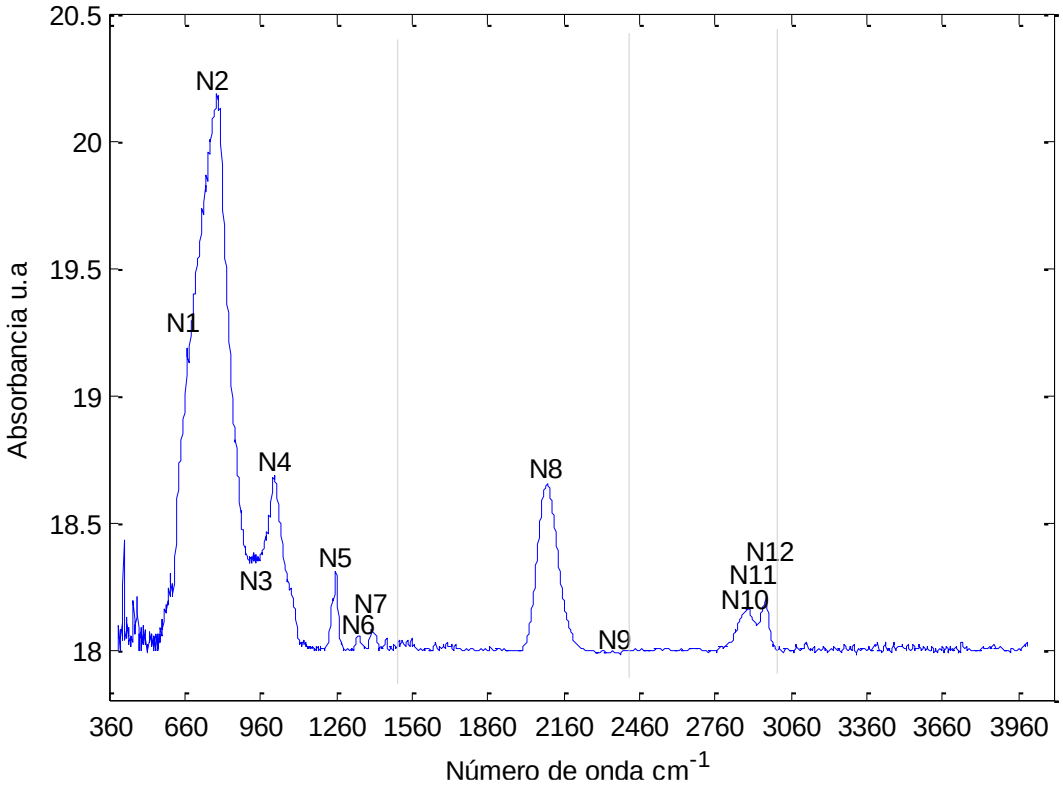


Figura 3. Espectro FTIR de silicio carbono amorfo obtenido por PECVD.

En la figura 3 se especifican 12 tipos de enlace entre los elementos carbono, hidrogeno y silicio, para el espectro FTIR de a-SiC:H, estos enlaces se encuentran en tres bandas de absorción asociadas a los rangos de número de onda de 600-1500 cm^{-1}, 1900-2400 cm^{-1} y 2800-3000 cm^{-1}.

En la primera banda de absorción la incorporación de carbono con silicio determina picos dominantes en N1 y N2 asociados a modos de vibración

stretching para Si-C, además de algunos enlaces Si-H_2 y Si-CH_3. En la segunda banda se observan picos asociados a modos de enlace entre moléculas CSi con hidrógeno. Por último la tercera banda principalmente muestra enlaces entre C-H como los picos N10, N11 y N12. En la tabla 4 se muestran los tipos de enlace que pueden estar presentes en el a-SiC:H especificando los modos de vibración.

Tabla 4. Posibles enlaces de Si, C e H en el espectro FTIR de a-SiC:H.

Pico	**Número de onda [cm^{-1}]**	**Enlace**	**Tipo de enlace y modo de vibración**
N1	670	Si–H_n	*Wagging*
		Si–C	*Stretching*
N2	770	Si–C	*Stretching*
		Si–CH_3	*Rocking and/or Wagging*
N3	850–900	$(Si–H_2)_n$	*Bending*
N4	1000	C–H_n	*Wagging and/or rocking*
N5	1245	Si–CH_3,	*Bending (symmetric)*
N6	1350	Si–CH_3,	*Bending (symmetric)*
		C–H_2	*Wagging*
N7	1400	C–H_2,	*Bending, Scissoring*
-	2000	Si–H,	*Stretching*
-	2090	Si–H_2,	*Stretching*
N8	2060–2100	CSi–H,	*Stretching*
-	2150	CSi–H_2,	*Stretching*
N9	2360	C≡C	-
-	2850	C–H_2,	*Stretching (symmetric)*
N10	2880	C–H_3,	*Stretching (symmetric)*
N11	2910	C–H_2,	*Stretching (asymmetric)*
N12	2950	C–H_3,	*Stretching (asymmetric)*

A partir del espectro FTIR se puede estimar de forma cualitativa la cantidad de hidrógeno incorporado en el material depositado, de esta forma es posible analizar los efectos del hidrógeno en las características de tensión residual y rugosidad.

2 Caracterización del depósito de a-SiC:H.

2.1 Introducción

El presente capítulo muestra la caracterización del a-SiC:H respecto a la tensión residual, rugosidad, uniformidad del depósito y composición química (enfocada a los enlaces presentes entre silicio, carbono e hidrógeno), los análisis realizados son orientados a los posibles cambios de estas características, bajo las variaciones en los parámetros del proceso de depósito PECVD como temperatura del sustrato, presión en la cámara, potencia aplicada entre electrodos y razón de flujo de gases reactivos, además se presenta un análisis de la razón de depósito con el fin de determinar el tiempo necesario para alcanzar un espesor de película del orden de los micrómetros, estructuralmente fundamental en el proceso de fabricación de membranas.

2.2 Razón de depósito

2.2.1 Introducción

La razón de depósito es un parámetro importante en el proceso de obtención del a-SiC:H, debido al control que se debe tener en el mismo. Esta variable del proceso, es analizada considerando las posibles implicaciones en la tensión residual, uniformidad del depósito y rugosidad de las películas obtenidas, además la fabricación de membranas para biosensores requiere de procesos reproducibles, controlables y robustos.

2.2.2 Caracterización de razón de depósito de a-SiC:H.

La caracterización de la razón de depósito en el proceso PECVD para la obtención de a-SiC:H, inicia con mediciones de espesor a las películas obtenidas sobre vidrio (Corning 2947 de 2.5 x 7.5 cm). Para ello se fabrican escalones a partir de dos etapas, en primera instancia se realiza un proceso de fotolitografía (ver Figura 4), en el cual sobre una capa de resina depositada en la película de a-SiC:H, se definen patrones geométricos, estas estructuras son transferidas desde una mascarilla, mediante exposición parcial de rayos UV (sensibilización de la resina) y de realizar posteriormente un revelado (eliminación de la resina sensibilizada).

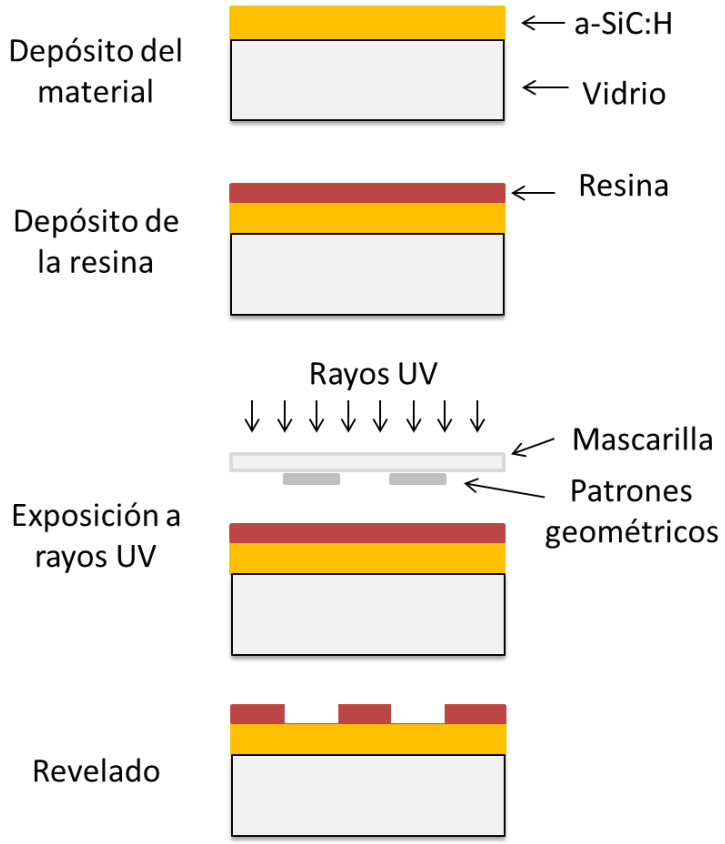


Figura 4. Proceso de litografía para generación de escalones en a-SiC:H.

La segunda etapa involucra un proceso de grabado iónico reactivo o RIE por sus siglas en inglés (*Reactive Ion Etch*), donde las especies reactivas a base de flúor formadas en un plasma a partir de un gas precursor (CF_4), reaccionan con los átomos expuestos de la película de a-SiC:H, esto permite la eliminación del material y la generación de escalones (Figura 5).

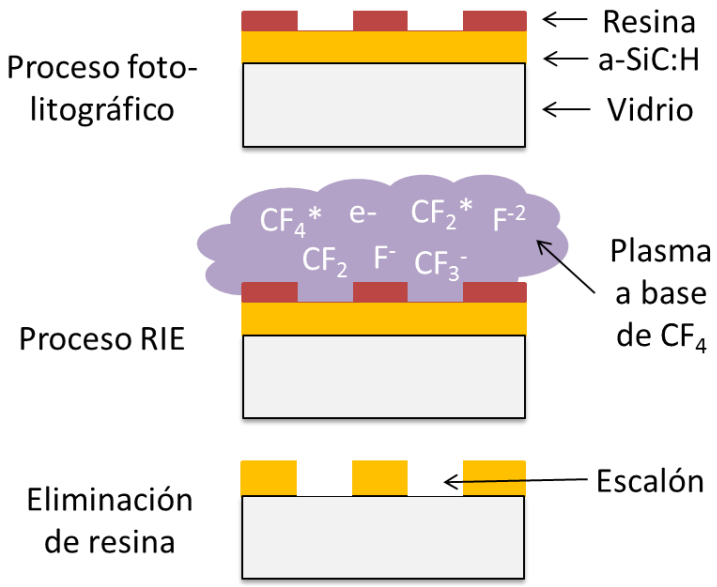


Figura 5. Obtención del escalón de a-SiC:H mediante grabado en ambiente seco con plasma a base de CF_4.

Para la medición de dichas estructuras se utilizó un perfilómetro KLA Tencor P-7, los resultados se presentan en la tabla 5 especificando parámetros del proceso.

Tabla 5. Espesor de películas de a-SiC:H para cada depósito PECVD.

Proceso	F_{CH_4} sccm	F_{SiH_4} sccm	F_{Ar} sccm	Presión mTorr	Potencia W	Temperatura °C	Espesor nm
P1	10	20	100	750	15	200	321.07
P2	10	20	100	750	22	200	383.32
P3	10	20	100	750	30	200	425.72
P4	10	20	100	450	30	200	734.71
P5	10	20	100	600	30	200	555.35

P6	10	20	100	900	30	200	432.85
P7	10	20	100	750	30	150	590.41
P8	10	25	100	750	30	200	416.73
P9	10	30	100	750	30	200	425.33
P10	10	50	100	750	30	200	559.39
P11	10	20	100	750	30	100	320.33

El incremento de la potencia suministrada entre los electrodos al interior de la cámara de proceso, conduce a un aumento de la energía adsorbida por los iones y electrones en el plasma, puesto que solo estas especies siguen a la frecuencia de la señal RF aplicada, favoreciendo el desarrollo de colisiones inelásticas, que a su vez elevan el número de especies reactivas que serán difundidas hacia la superficie de los sustratos, donde reaccionan y permiten la obtención del a-SiC:H con mayor velocidad (ver Figura 6).

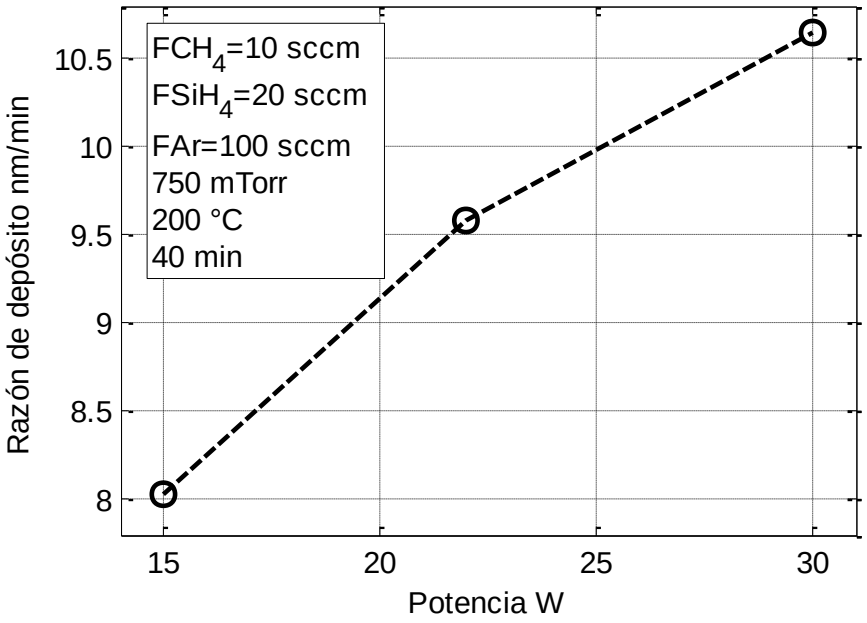


Figura 6. Razón de depósito vs potencia aplicada entre electrodos en la obtención de películas de a-SiC:H.

En la Figura 7 se observa que la razón de depósito disminuye con respecto al incremento de la presión en la cámara de proceso, esto puede deberse a

que en baja presión, la posibilidad de colisiones inelásticas presentes en el plasma es mayor, debido al aumento en la trayectoria libre media entre colisiones. Cuando los electrones o iones adquieren mayor velocidad antes de una colisión, se favorece la generación de radicales libres que forman parte del material depositado, de esta forma la velocidad se ve incrementada.

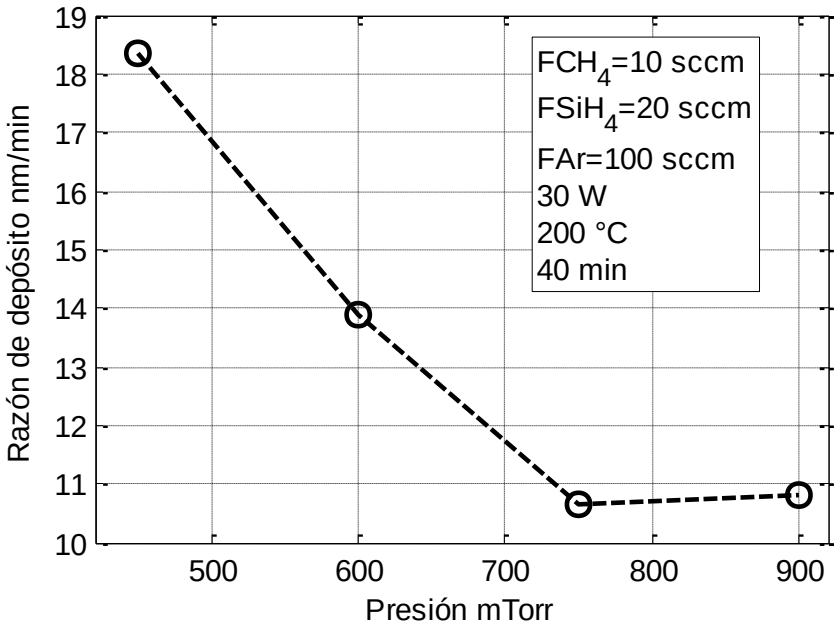


Figura 7. Razón de depósito vs presión de la cámara de proceso en la obtención de películas de a-SiC:H.

En un proceso de depósito PECVD, cuando se involucran moléculas metano (CH_4) y silano (SiH_4) como gases precursores, y se incrementa la temperatura del sustrato, es importante mencionar que la energía suministrada térmicamente, permite a los radicales de estas moléculas, retornar a su estructura química basal (de metano y silano), mediante reacciones químicas reversibles como las ilustradas en las ecuaciones (1) y (2), esto conduce a una disminución de la razón de depósito (ver Figura 8).

$$CH_4 \leftrightarrow CH_{4-x} + xH^+ + xe^- \quad (1)$$

$$SiH_4 \leftrightarrow SiH_{4-x} + xH^+ + xe^- \quad (2)$$

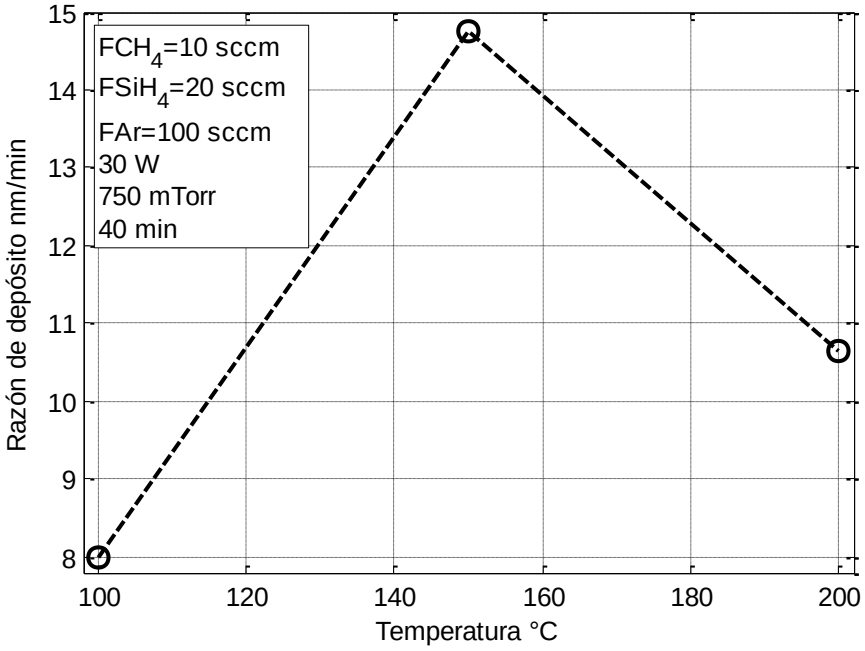


Figura 8. Razón de depósito vs temperatura del sustrato en la obtención de películas de a-SiC:H.

Finalmente en la Figura 9 la razón de depósito tiene un comportamiento creciente con respecto al aumento de la razón de silano introducido en la cámara de proceso, esto puede deberse a que la energía de disociación de silicio-hidrógeno (90kcal/mol) es menor a la de carbono-hidrógeno (104.8 kcal/mol), por consecuencia la cantidad de silicio obtenido por disociaciones puede incrementar. Al tener mayor cantidad de silano (gas precursor de silicio) en la cámara y al ser este adsorbido rápidamente en la superficie del sustrato, la razón de depósito es mayor.

A manera de conclusión, si se desea que la película de a-SiC:H se obtenga rápidamente, se debe contemplar alta potencia aplicada entre electrodos (30 W), baja presión en la cámara de proceso (450 mTorr), temperatura del sustrato alrededor de 150 °C y mantener una razón de flujo de silano en 20 sccm para no elevar de manera súbita la concentración de silicio en la

película, además el tiempo de depósito necesario debe ser como mínimo 120 min para lograr un espesor cercano a los 2 micrómetros.

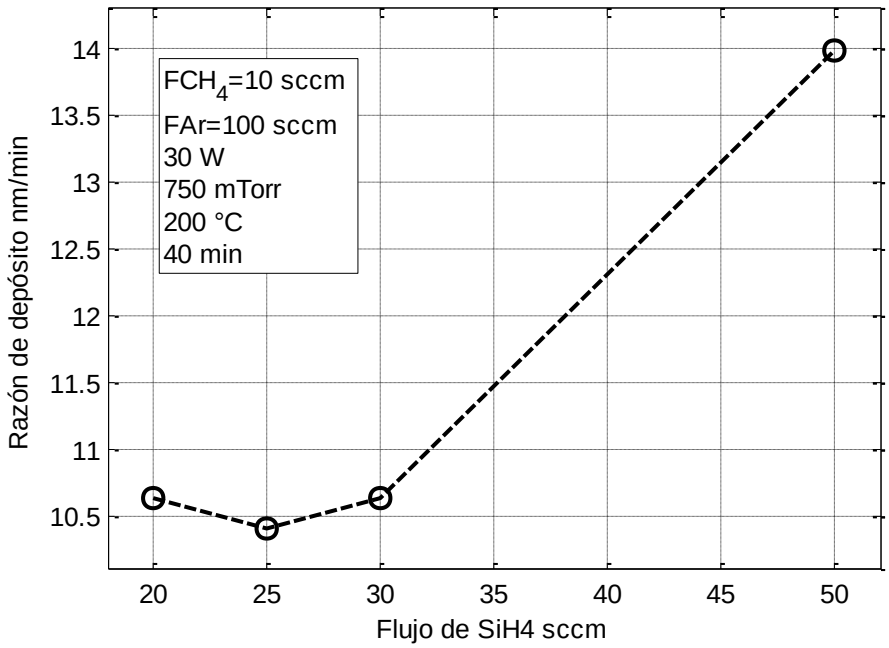


Figura 9. Velocidad de depósito vs Flujo de silano (SiH_4) en la obtención de películas de a-SiC:H.

2.3 Tensión Residual.

2.3.1 Introducción.

La tensión residual es la presión debida a una fuerza aplicada en un área específica; en términos atómicos, la longitud de los enlaces de los elementos que componen un material como carbono, silicio e hidrogeno para el a-SiC:H, pueden ser menores que la longitud de enlaces Si-Si en estado cristalino del sustrato, esto permite un estado de tensión biaxial en la película, sin embargo al estar unida al sustrato, la superposición de las fuerzas de signos opuestos sobre los bordes de la película, suprimen las tracciones normales y producen esfuerzos tangenciales en la interfaz película/sustrato, cerca de los bordes de la película. Estas tensiones tangenciales proporcionan las fuerzas

necesarias para mantener la tensión biaxial en la película y también hacen que el sustrato se doble elásticamente (ver Figura 10) [10].

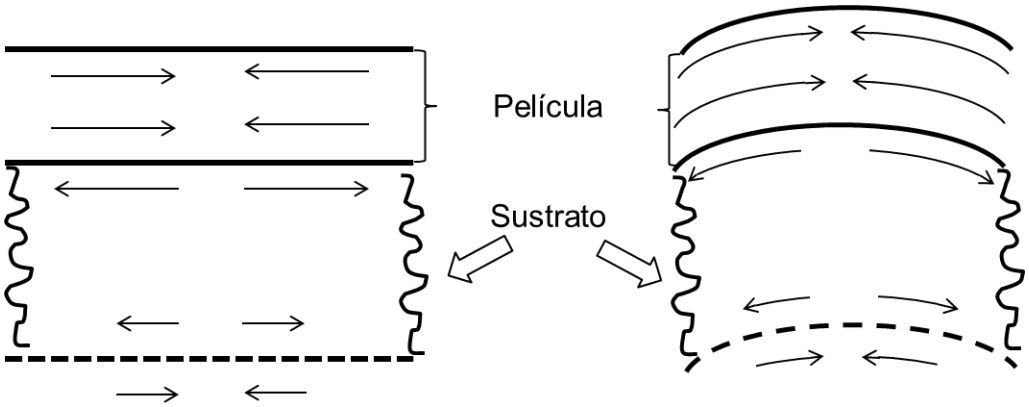


Figura 10. Deformación de películas por tensión residual de tipo compresivo.

En el depósito de películas, se pueden obtener cualquiera de los dos tipos de tensión residual, compresiva con magnitud negativa como se observa en la Figura 10 o por tensión cuyo patrón de curvatura es convexo y de magnitud positiva.

Una de las alternativas para obtener la tensión residual en películas, es mediante la ecuación de Stoney, (ver ecuación (3)), al considerar el radio de curvatura del sustrato sin depósito alguno y con material depositado.

$$S(t_f) = \frac{(Y_S * t_S^2)}{6t_f}\left(\frac{1}{R(t_f)} - \frac{1}{R_0}\right) \tag{3}$$

Donde t_s y t_f son el espesor del sustrato y de la película respectivamente, $R(t_f)$ y R_0 son los radios de curvatura de la película depositada y del sustrato antes del depósito respectivamente, además es importante considerar la orientación cristalográfica del sustrato, puesto que el módulo biaxial Y_S varía respecto a la orientación del sustrato. En el presente trabajo se utilizó como sustrato silicio cristalino (100), con Y_S de 1.805×10^{11} Pa para 300 K [11].

A partir de la ecuación de Stoney se deduce la necesidad de obtener películas con el mayor espesor posible (aproximadamente 2 micrómetros) utilizando sustratos de bajo espesor (como obleas de silicio de 2” con 300 µm de espesor), de esta forma la tensión residual es baja y con ello óptima para la fabricación de membranas.

2.3.2 Caracterización de la tensión residual de a-SiC:H.

En la caracterización de la tensión residual, se realizaron mediciones del radio de curvatura a lo largo de la oblea de silicio para una longitud de 4 cm rotando la oblea de silicio cada 10° (ver Figura 11), el equipo utilizado para dichas mediciones fue un perfilómetro KLA Tencor P-7, tanto al sustrato antes del depósito como a las películas depositadas sobre silicio cristalino, posteriormente se efectuó el cálculo de la tensión residual a partir de la ecuación de Stoney.

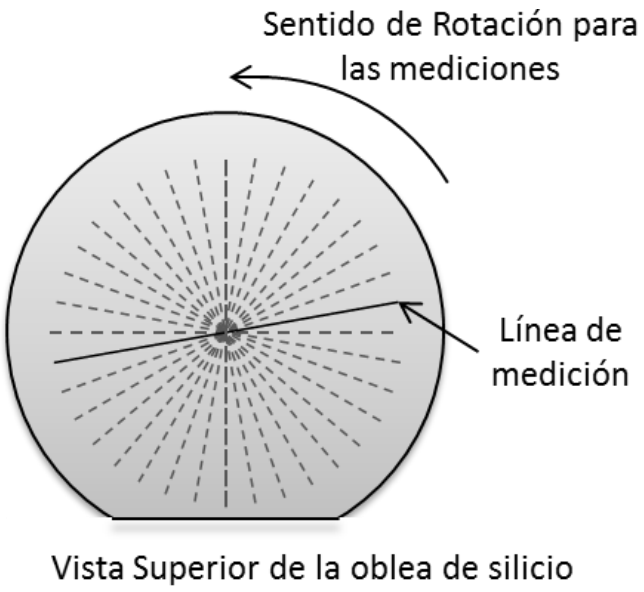


Figura 11. Descripción gráfica de la metodología de medición del radio de curvatura para las obleas de silicio con y sin depósito.

En el proceso PECVD al aumentar la razón de depósito mediante incrementos de la potencia aplicada entre electrodos (ver Figura 6), permite que las longitudes de migración en la superficie del sustrato sean cortas. Cuando se inicia la formación de la película, si los átomos no logran posicionarse en sitios energéticamente más estables, la estructura resultante tendrá valores mayores en la tensión residual como se observa en Figura 12.

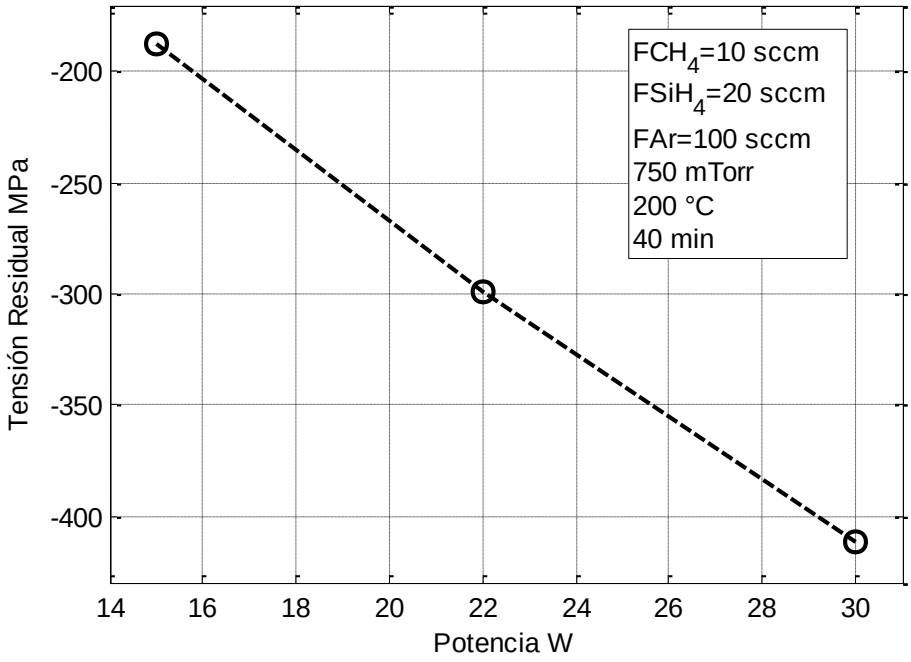


Figura 12. Tensión residual vs potencia aplicada entre electrodos para la obtención de películas de a-SiC:H.

A partir de la Figura 13 se infiere que la tendencia de la tensión residual es de aumentar cuando se incrementa considerablemente la presión, esto puede deberse a que la uniformidad se ve disminuida en bajas presiones por la rápida adsorción de átomos en la superficie del sustrato, esto se da cuando la velocidad de migración de los átomos en la superficie es baja, por lo que lleva al material a ser amorfo además de generar compresión debido a la irregularidad en las distancias de enlace entre los átomos de carbono y silicio.

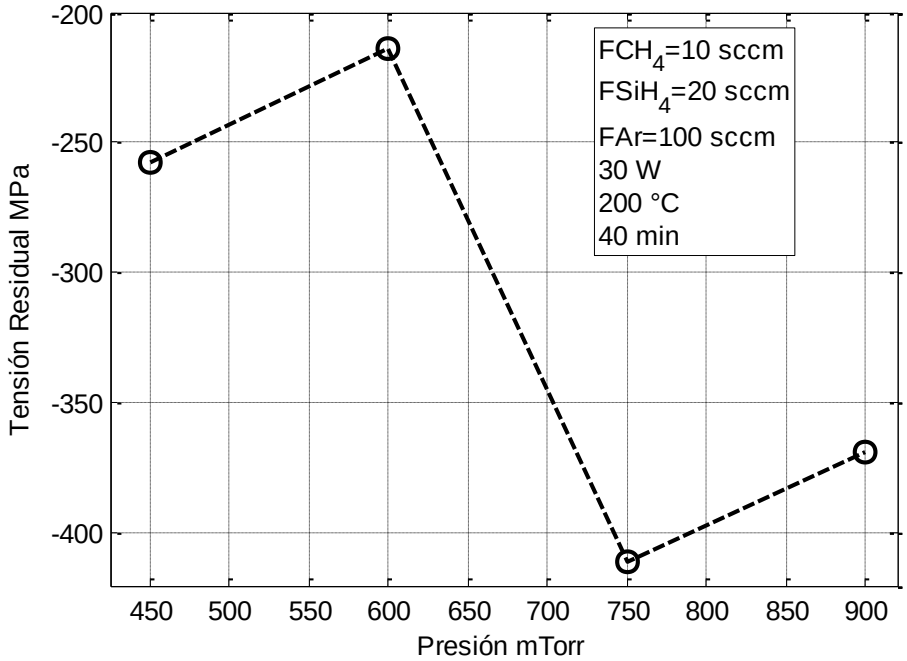


Figura 13. Tensión residual vs presión en la cámara de proceso para la obtención de películas de a-SiC:H.

Con el fin de comprender mejor el comportamiento de la Figura 13, se realizaron mediciones de composición química a partir de microscopía electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscopy*) utilizando la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X o EDS por sus siglas en inglés (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), los resultados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición porcentual de muestras con a-SiC:H sobre silicio para diferentes presiones en la cámara de depósito PECVD.

Elemento	Porcentaje en Masa			Porcentaje atómico		
	450 mTorr	**600 mTorr**	**750 mTorr**	**450 mTorr**	**600 mTorr**	**750 mTorr**
Si	74.41	76.66	75.28	55.52	58.52	56.67
C	25.19	22.93	24.29	43.95	40.92	42.76
O	0.4	0.41	0.43	0.53	0.55	0.56

Aun cuando las concentraciones de silicio y carbono en el material depositado se mantienen cuasi constantes como se observa en la tabla 6 y en el espectro de energía dispersiva por rayos X de una muestra de a-SiC:H (Figura 14), la incorporación de hidrógeno muestra variaciones de enlaces, para los diferentes procesos de depósito variando la presión de la cámara. Específicamente la cantidad de hidrogeno aumenta al incrementar la presión como se muestra en las curvas de FTIR (Figura 15), para los picos N2 (Si–CH_3), N4 (C–H_n), N8 (CSi–H_2) y N9 (C–H_3).

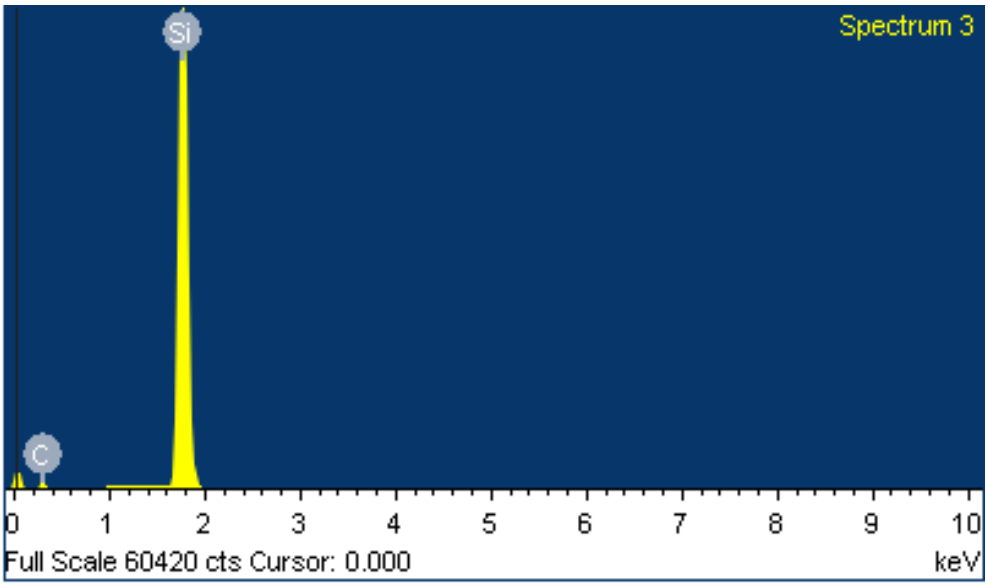


Figura 14. Espectro de a-SiC:H obtenido mediante SEM-EDS.

El incremento en la cantidad de hidrogeno en el material, permite a los diferentes enlaces incompletos (*dangling bonds*) relacionados a los átomos de silicio y carbono completarse realizando de esta forma el proceso de pasivación, lo anterior permite la reducción en la longitud de los enlaces entre los elementos que componen el a-SiC:H, de esta manera la tensión residual tenderá a ser de tipo compresivo.

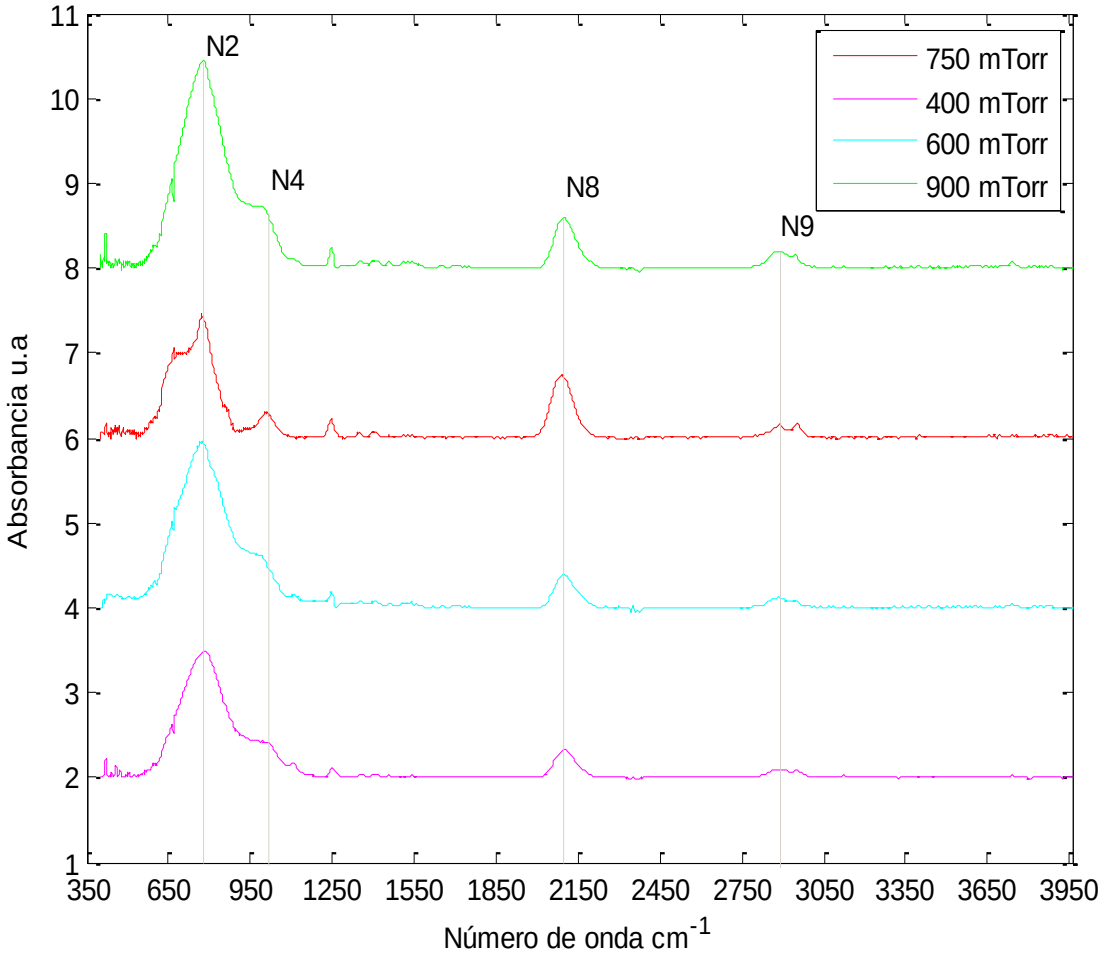


Figura 15. Espectro FTIR de a-SiC:H para diferentes presiones en la cámara del proceso de depósito.

Respecto a la temperatura del sustrato, al incrementarse ésta favorece la migración de especies reactivas en su superficie, logrando que estas se ubiquen en sitios energéticamente más estables, reduciendo la tensión residual de la película depositada (ver Figura 16).

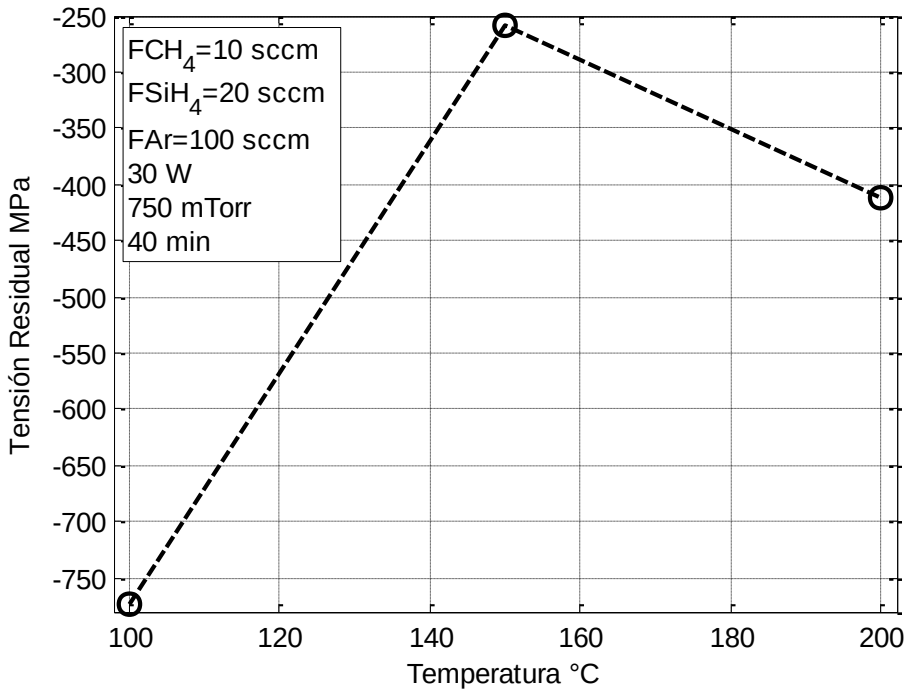


Figura 16. Tensión residual vs temperatura del sustrato en la obtención de películas de a-SiC:H.

Por otra parte, al momento de aumentar la concentración de silano en la cámara de proceso, se incrementa la posibilidad de incorporación de silicio en el a-SiC:H depositado sobre silicio cristalino, de esta forma las longitudes de enlace en el material se hacen más grandes con respecto a las presentes en el sustrato, así los efectos del esfuerzo tangencial en la interfaz sustrato/película se incrementan, elevando de esta manera la tensión residual compresiva (ver Figura 17).

A partir de los resultados y análisis para la tensión residual, el proceso de depósito debe realizarse con baja potencia aplicada entre electrodos (<15 W), alta presión en la cámara (>900 mTorr), 30 sccm de razón de flujo de gas silano y temperaturas de sustrato cercanas a los 150 °C.

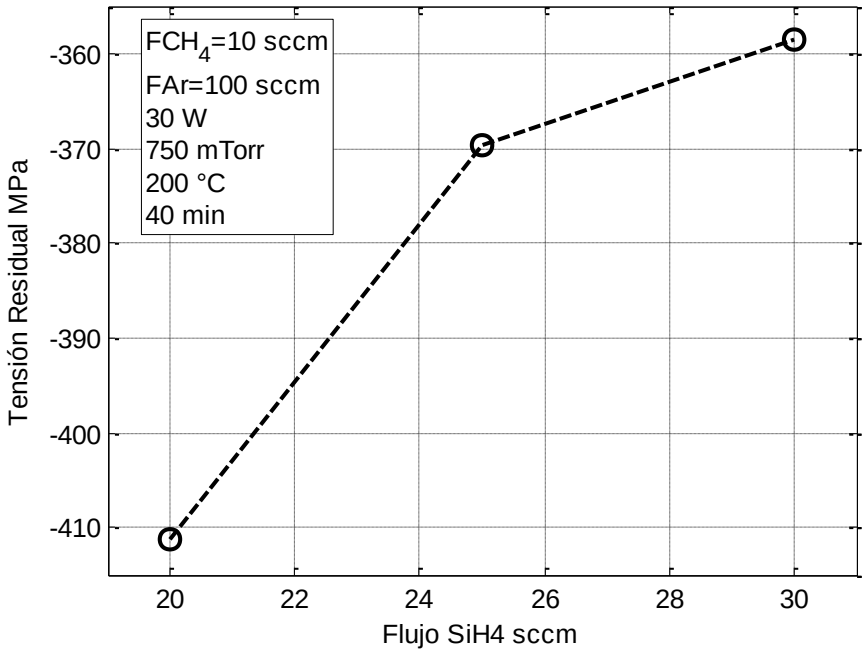


Figura 17. Tensión residual vs flujo de silano ($FSiH_4$) en la obtención de películas de a-SiC:H..

2.3.3 Reducción de la tensión residual por *annealing.*

La tensión residual varía con respecto a cada parámetro del proceso de depósito PECVD como se determinó en la sección anterior, sin embargo, la dificultad de obtener una película con baja tensión residual alrededor de -100 Mpa de tipo compresivo, conduce a buscar alternativas para reducir la tensión residual post-depósito. Una de las formas en que se puede lograr lo anterior, es mediante un tratamiento térmico o *annealing* [12], por ello se plantearon 3 procesos con el fin de determinar la temperatura óptima para reducir la tensión residual (ver tabla 7).

Tabla 7. Condiciones para tratamiento térmico de a-SiC:H post-depósito.

Proceso	F_{N_2} [sccm]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
T1	30	350	40
T2	30	450	40
T3	30	550	40

El proceso de *annealing* fue realizado a 10 muestras de a-SiC:H, posteriormente se efectuaron mediciones de radio de curvatura para determinar la tensión residual *post-annealing,* los datos obtenidos se ilustran en las figuras 18 (en función de la potencia) y 19 (en función de la presión).

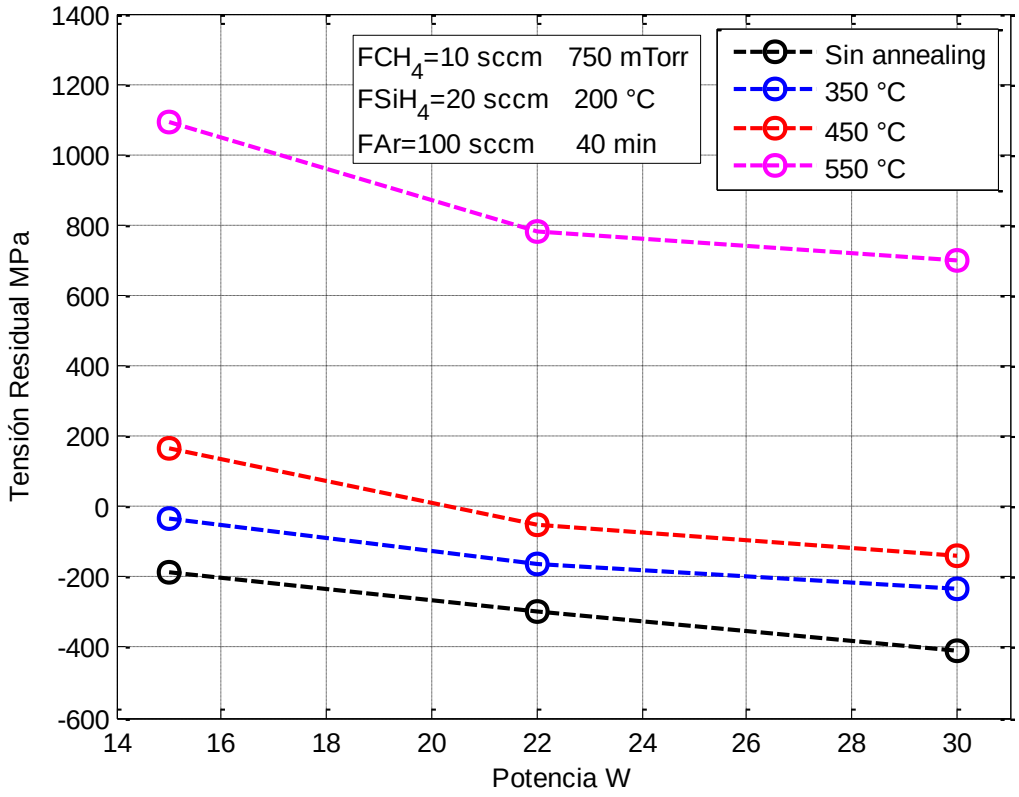


Figura 18. Tensión residual vs potencia aplicada entre electrodos para los procesos con y sin *annealing*.

La Figura 18 ilustra una disminución de la tensión residual de tipo compresivo al incrementar la temperatura del *annealing.* Para procesos con baja potencia aplicada entre electrodos (aproximadamente 15 W), la mejor opción para obtener una película con baja tensión residual es realizar un *annealing* a 350 °C para películas de a-SiC:H. Sin embargo la mejor temperatura de tratamiento térmico para procesos con altas presiones de depósito (cercanas a 900 mTorr) es de 450 °C, como se puede observar en la Figura 19.

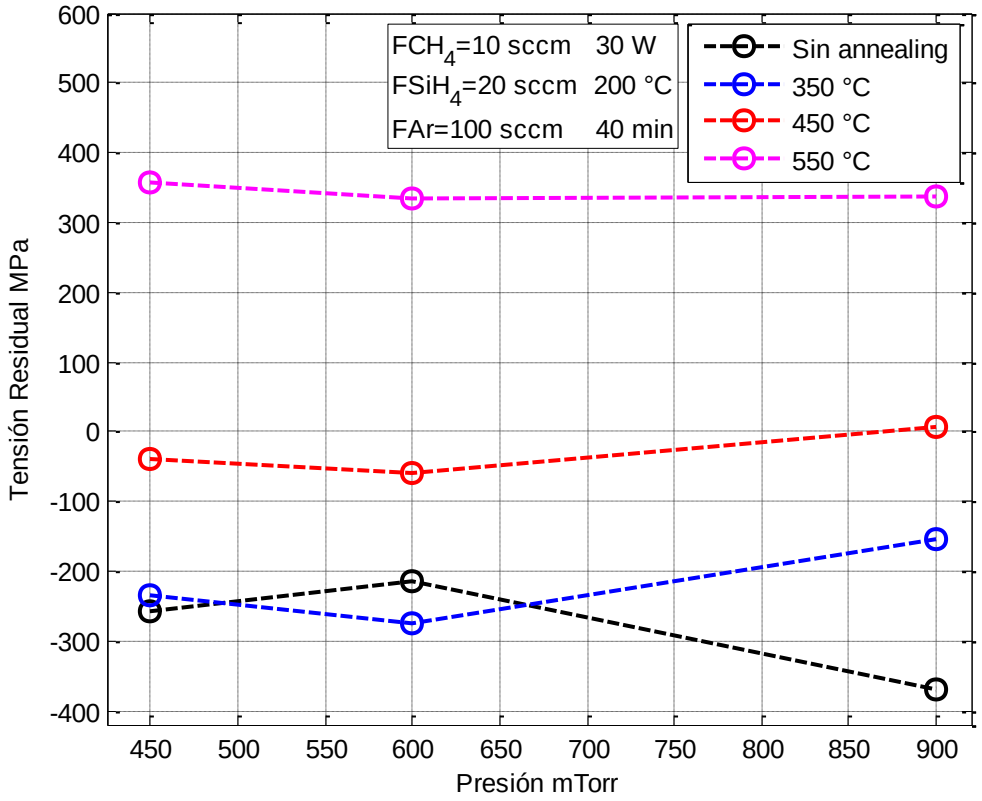


Figura 19. Tensión residual vs Presión para los proceso con y sin *annealing*.

2.4 Rugosidad

2.4.1 Introducción

La rugosidad se define mecánicamente como el conjunto de irregularidades que posee una superficie [13], particularmente esta característica morfológica, permite analizar el acople entre células y nuevos materiales fabricados, con fines de fijación celular, crecimiento de tejidos animales o de biosensores, por ello es importante realizar una caracterización para a-SiC:H que permita el desarrollo de nuevos biosensores.

2.4.2 Caracterización de rugosidad RMS (Rq) de a-SiC:H.

La raíz cuadrática media de la rugosidad de una superficie (Rq), se puede determinar mediante un microscopio de fuerza atómica o AFM por sus siglas

en inglés (*Atomic Force Microscope*). En el presente trabajo se utilizó un equipo *Nanosurf EasyScan* DFM para la medición del Rq en las películas de a-SiC:H depositadas por la técnica de PECVD y el software WSxM para el posterior procesamiento de los datos así como la generación de las imágenes de las superficies de cada muestra. A partir de las mediciones de la rugosidad se determinó que, elevar la potencia aplicada entre electrodos en el proceso PECVD, conduce a un incremento de Rq, esto puede deberse al aumento en la energía con la cual los iones presentes en el plasma, bombardean la superficie del material en la etapa de depósito, los efectos de dichos eventos son percibidos en la Figura 20.

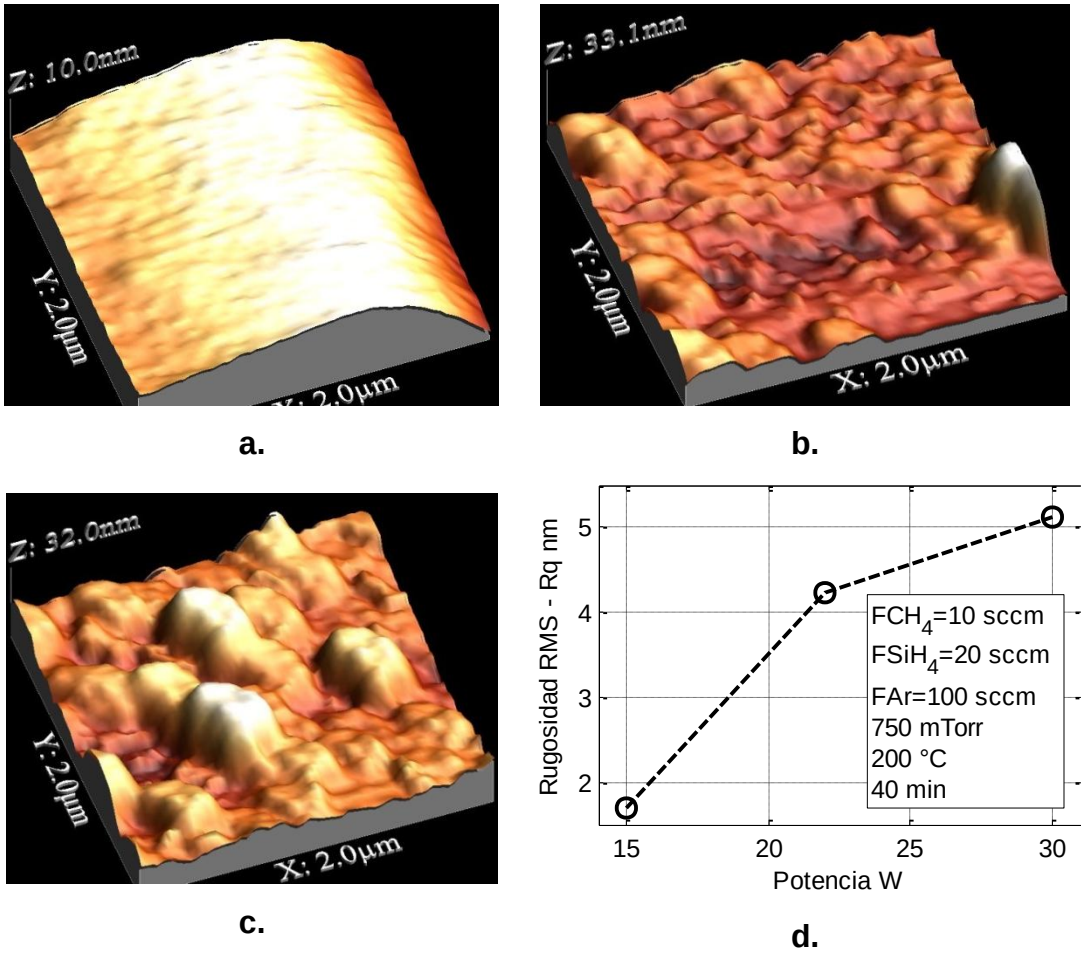


Figura 20. Morfología de superficies para peliculas de a-SiC:H para (a) 15 W, (b) 22 W y (c) 30 W, y (d) dependencia de Rq en función de la potencia.

Ahora al incrementar la presión en la cámara de depósito PECVD se aumenta el numero de colisiones inelasticas favoreciendo a la disociación de las moleculas de metano y silano, esto permite que los nucleos formados en las primeras fases del depósito sean menores y de esta forma la textura del material se suavice (ver Figura 21).

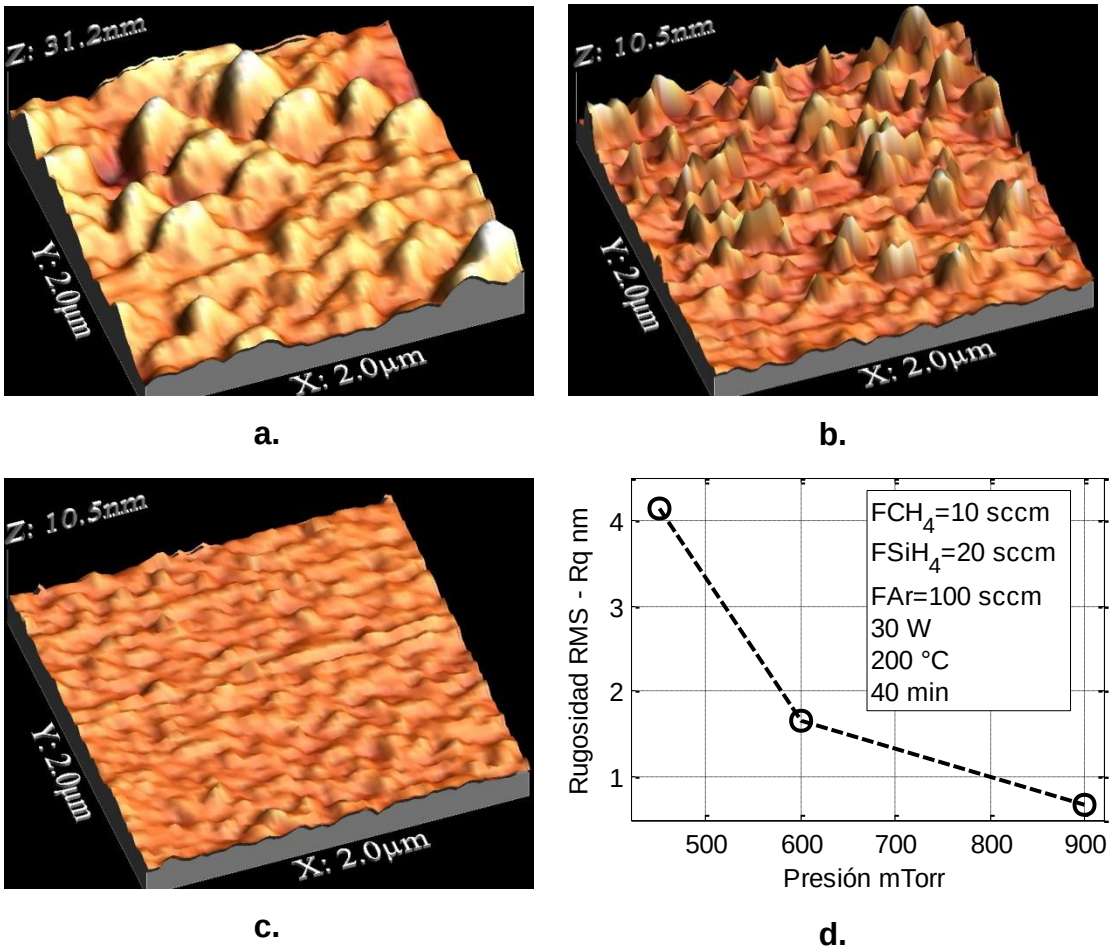


Figura 21. Morfología de superficie de peliculas a-SiC:H a (a) 450 mTorr, (b) 600 mTorr y (c) 900 mTorr, y (d) dependencia de Rq en función de la presión.

Durante el crecimiento inicial, las altas temperaturas permiten la formación de núcleos más grandes, esto hace que la superficie posea una textura más rugosa que si los tamaños de los núcleos fuesen más pequeños como lo es en bajas temperaturas, esto se observa en la Figura 22.

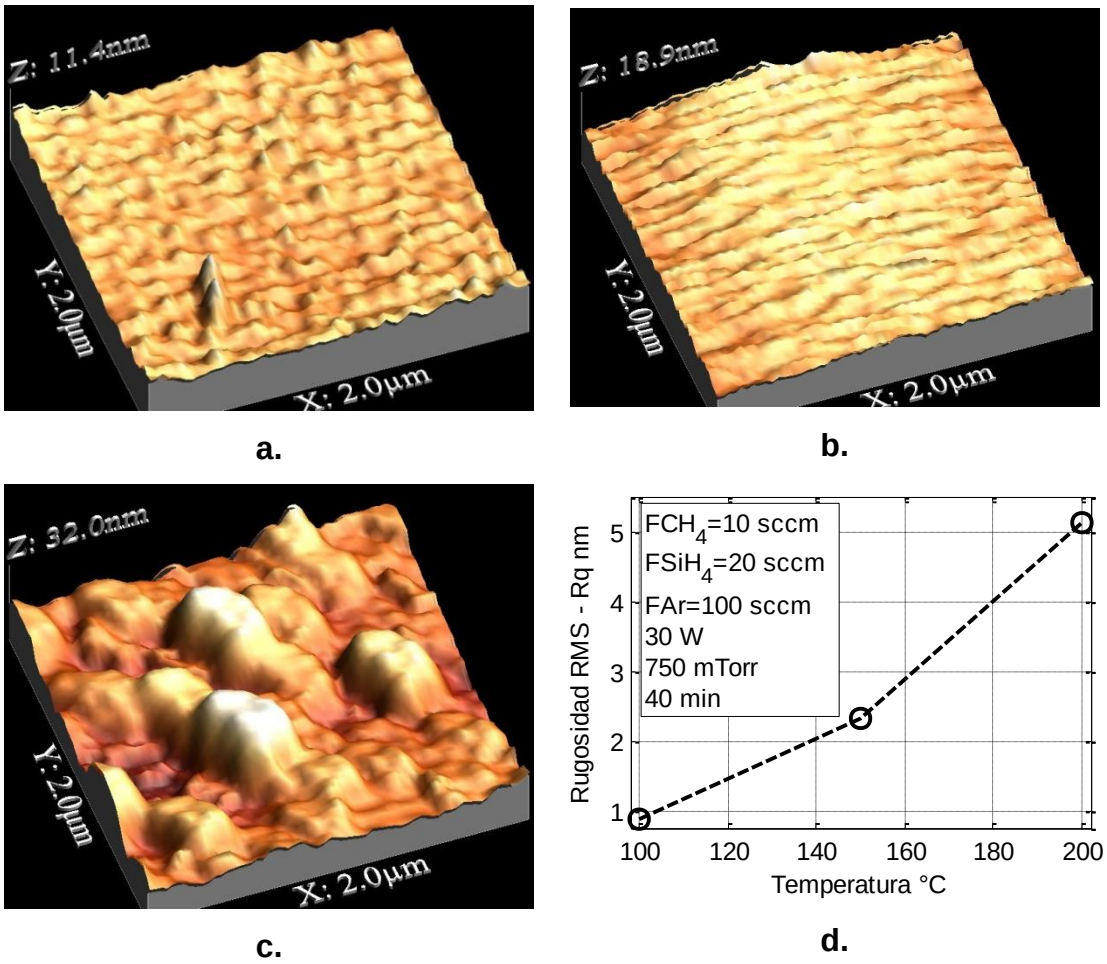


Figura 22. Morfología de superficie de peliculas a-SiC:H para (a) 100 °C, (b) 150 °C y (c) 200 °C, y (d) dependencia de Rq en función de la temperatura.

La rugosidad RMS del a-SiC:H se eleva con el incremento de silicio incorporado, siendo el flujo de silano la variable a considerar, puesto que al variar el flujo de 25 sccm a 50 sccm la Rq se encuentra entre 0.60333 y 0.79545, respectivamente.

Este incremento puede deberse al aumento en la cantidad de silicio que favorece a una relación Si/C mayor, además, que la uniformidad se vea afectada por posibles áreas de alta concentración de silicio con respecto a regiones con enlaces Si-C.

Finalmente se observa que la rugosidad puede ser controlada por los parámetros del depósito PECVD y que para las condiciones presentadas en cada una de las figuras, el rango de medición se encuentra entre 0.59822 nm y 5.1157 nm. El tamaño de las células que se pondrán en contacto con el material de a-SiC:H determinan la rugosidad, buscando mejorar adherencia y tal vez estabilidad para su crecimiento o interacción (ver Figura 23).

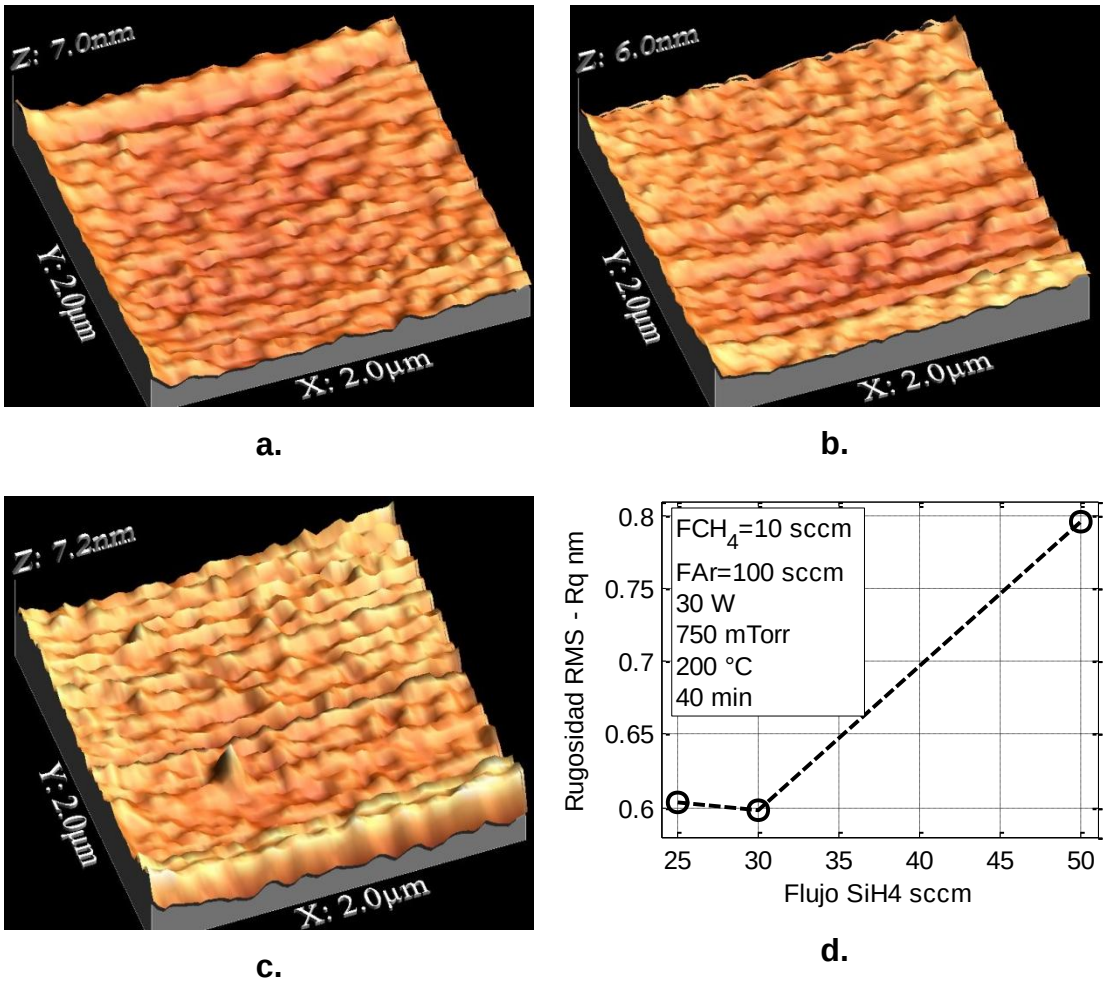


Figura 23. Morfología de superficie de peliculas a-SiC:H para flujos de silano de (a) 25 sscm, (b) 30 sccm y (c) 50 sccm y (d) dependencia de Rq en función del flujo de silano.

2.5 Uniformidad del depósito.

2.5.1 Introducción.

La uniformidad en el depósito de un material puede ser perceptible, debido al color que presenta en toda la superficie. Cuando hay variación en el espesor del material, la luz reflejada en la superficie permite observar cambios en el color.

2.5.2 Caracterización de la uniformidad en películas de a-SiC:H.

El parámetro más relevante en la variación de la uniformidad en las películas de a-SiC:H depositado mediante PECVD es la presión en la cámara de proceso [14], como se observa en la Figura 24.

El análisis presentado en la sección 2.2 entre la razón de depósito y la presión utilizada en la cámara de proceso concuerda con los resultados de la uniformidad, ya que en altas presiones la velocidad de formación de la película es baja, esto permite que las especies reactivas puedan migrar a sitios energéticamente más favorables y así la película es más uniforme.

La uniformidad de las películas de a-SiC:H es de vital importancia para la fabricación de membranas, debido a que las características de cada membrana obtenida, deben ser lo más similares posible para determinar un proceso de fabricación reproducible y confiable.

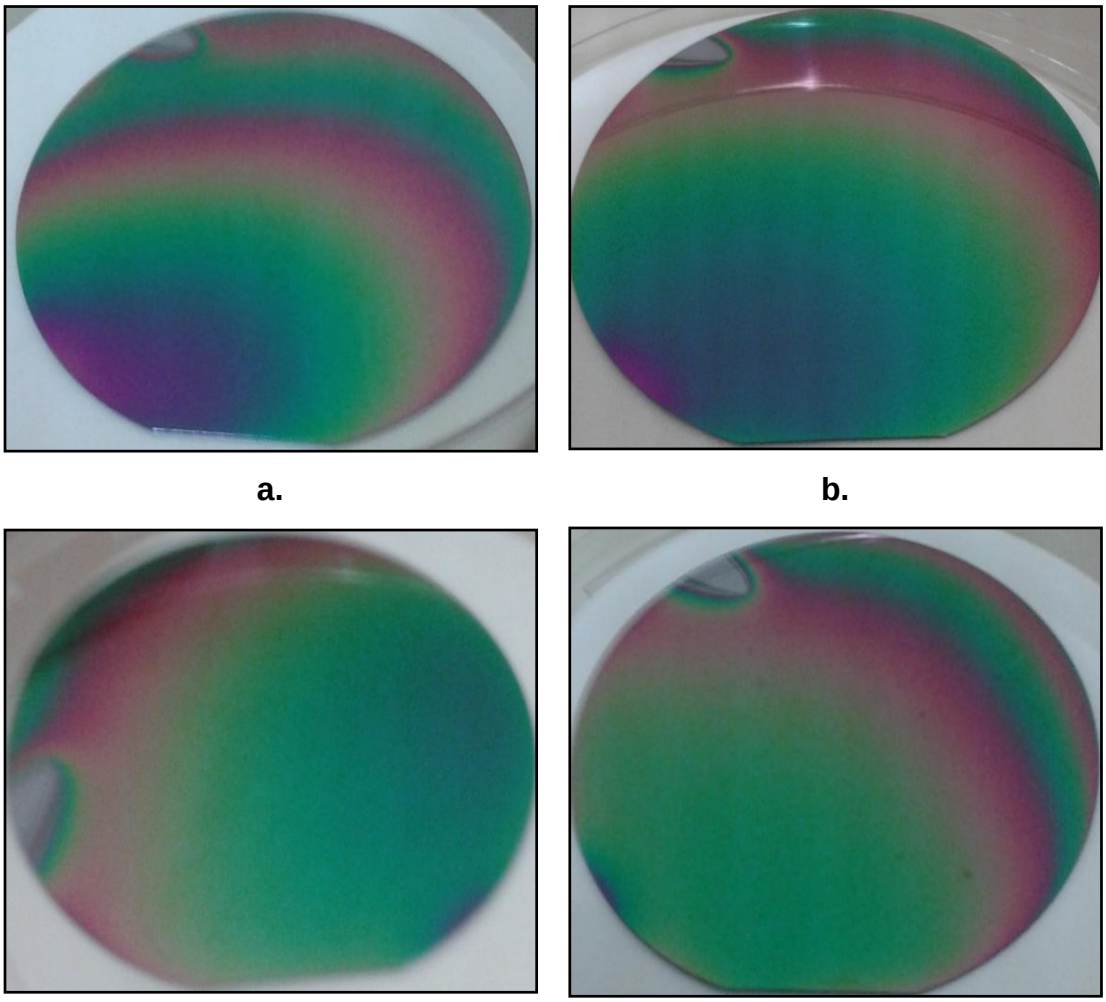


Figura 24. Superficies de a-SiC:H para (a) 450 mTorr, (b) 600 mTorr, (c) 750 mTorr y (d) 900 mTorr.

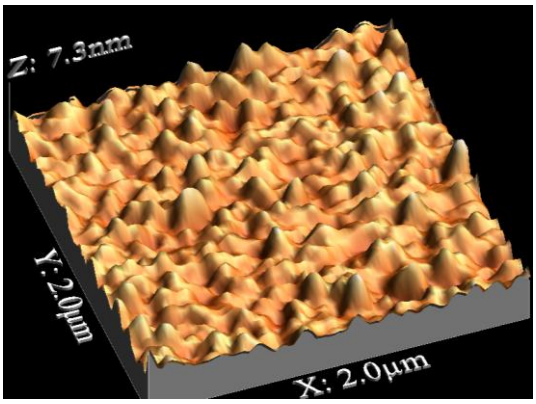
2.6 a-SiC:H obtenido por PECVD para fabricación de membranas.

A partir de todos los análisis realizados para la tensión residual, rugosidad, uniformidad y razón de depósito, se establecieron 3 nuevos procesos de depósito de a-SiC:H (ver Tabla 8), con el fin de obtener la menor tensión residual y la mayor uniformidad, características fundamentales para la fabricación de membranas.

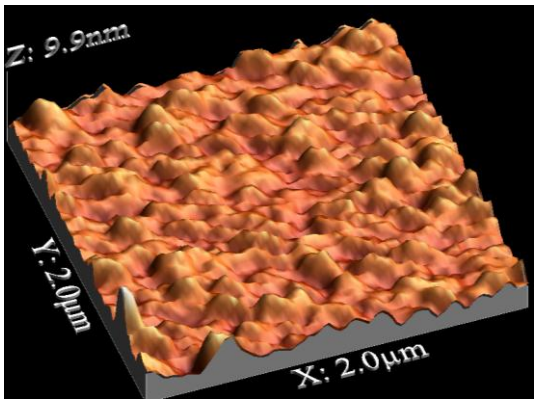
Tabla 8. Condiciones de depósito PECVD para obtener a-SiC:H para fabricación de membranas.

Proceso	F_{CH_4} sccm	F_{SiH_4} sccm	F_{Ar} sccm	Presión mTorr	Potencia W	Temperatura °C	Tiempo min
S1	10	20	100	1100	10	120	40
S2	10	20	100	1100	8	120	40
S3	10	20	100	1100	10	100	40

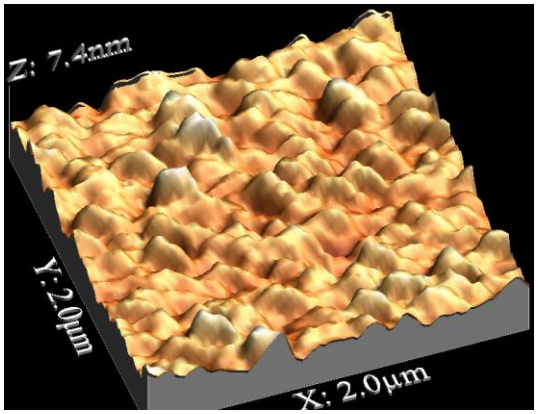
Realizados los depósitos, se inició nuevamente con la medición del espesor de las películas (ver Tabla 9) a partir de escalones formados por una etapa de fotolitografía y grabado seco con CF_4, además se determinó la rugosidad por medio del AFM (ver Figura 25).



Rq = 0.7726 nm (10 W, 120°C)



Rq = 0.9436 nm (8 W, 120°C)



Rq = 0.8633 nm (10 W, 100°C)

Figura 25. Morfología de superficies para peliculas de a-SiC:H para los procesos S.

Tabla 9. Datos de espesor procesos S.

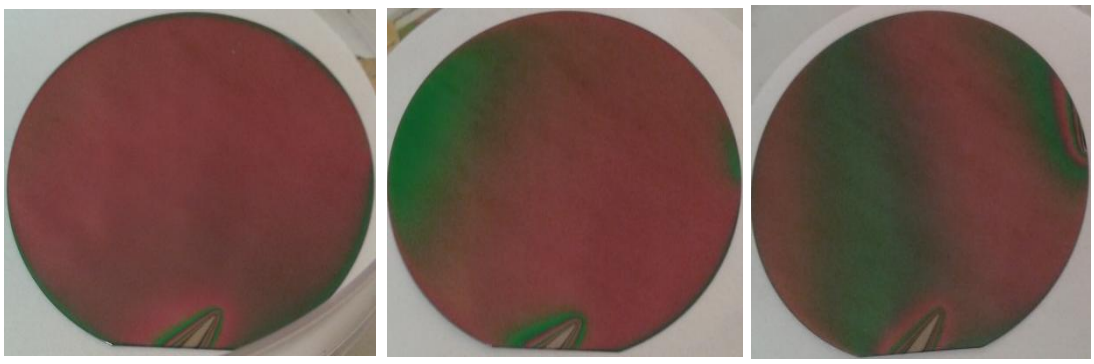
Medición	S1	S2	S3
Espesor [nm]	723.23	653.64	399.06

Con los datos del espesor tanto de la película depositada como del sustrato utilizado y mediante mediciones del radio de curvatura se procede a determinar la tensión residual cuyos resultados se muestran en Tabla 10.

Tabla 10. Tensión residual procesos S.

Medición	S1	S2	S3
Tensión Residual MPa	-414.21	-464.81	-331.85

Los procesos S tienen una alta tensión residual de tipo compresivo, sin embargo la mejoría en la uniformidad es notable, no solo por aumentar la presión de la cámara de proceso sino también por disminuir la potencia aplicada entre electrodos (ver Figura 26).



a. **b.** **c.**

Figura 26. Imágenes de la uniformidad de depósito para muestras de procesos S con (a) 10 W a 120°C, (b) 8 W a 120°C y (c) 10 W a 100°C.

Debido a la necesidad de tener una alta uniformidad se toma como proceso óptimo el S1 para la fabricación de membranas, además para disminuir la tensión residual, se realiza un tratamiento térmico a una temperatura de 450 °C (a partir las figuras 18 y 19), durante 40 minutos en ambiente de

nitrógeno, mediante el cual se obtiene una reducción del 74.99%, dando como tensión residual -103.59 MPa.

Finalmente se logra trabajar con a-SiC:H de alta uniformidad en el depósito, baja tensión residual (aproximadamente -100 MPa obtenida por un tratamiento térmico a 450 °C) y una baja rugosidad (0.77 nm) que satisfacen las necesidades en la fabricación de membranas para aplicaciones de biosensores.

3 Fabricación de membranas de a- SiC:H y fijación celular.

3.1 Introducción

El presente capítulo muestra el proceso para la fabricación de membranas, mediante el uso de dos técnicas de grabado de silicio, haciendo hincapié en las ventajas y desventajas de cada una de ellas, además se realiza una simulación de tipo mecánica para la estructura de la membrana contribuyendo al análisis de la tensión residual, finalmente se presenta el planteamiento, justificación y resultados del experimento de fijación celular enfocado en el ámbito bacteriano.

3.2 Fabricación de membranas de a-SiC:H.

Los biosensores basados en membranas permiten la detección de diferentes organismos unicelulares a partir de cambios en las características mecánicas, ópticas, eléctricas o combinación de estas. Actualmente la investigación de nuevos materiales para la fabricación de biosensores se encuentra en alto desarrollo, particularmente el a-SiC:H se presenta como una alternativa debido a la facilidad de obtención y a la posibilidad de variar sus características como el *band gap* óptico, índice de refracción [15], tensión residual y rugosidad como se determinó en el capítulo anterior.

La fabricación de membranas se realiza mediante la eliminación parcial de sustrato en regiones geométricas específicas, con la finalidad de obtener una estructura suspendida de a-SiC:H. Para lograr esto es necesario utilizar técnicas de grabado de silicio las cuales se realizan en ambiente seco o húmedo como se explica en las siguientes subsecciones.

3.2.1 Técnica de grabado en ambiente seco.

El grabado en ambiente seco se desarrolla mediante la interacción de especies reactivas iónicas con los átomos del material a grabar, estos iones se obtienen ya sea en un plasma como en el caso del grabado iónico reactivo o RIE por sus siglas en inglés (*Reactive Ion Etching*) o por bombardeo iónico también conocido como *sputtering*. En el RIE el grabado es realizado por la combinación de mecanismos físicos y químicos que permiten un proceso selectivo, además es independiente de la orientación cristalina del substrato, sin embargo la velocidad del grabado es baja (del orden de nm/min), no obstante este inconveniente se soluciona empleando un reactor de alta densidad de acoplamiento inductivo o ICP por sus siglas en inglés (*Inductively Coupled Plasma*), permitiendo una mayor producción de radicales libres e iones para incrementar la velocidad de grabado [16], típicamente el proceso de grabado en ambiente seco utilizando tetra-fluoruro de carbono CF_4 como gas precursor es descrito en la Figura 27.

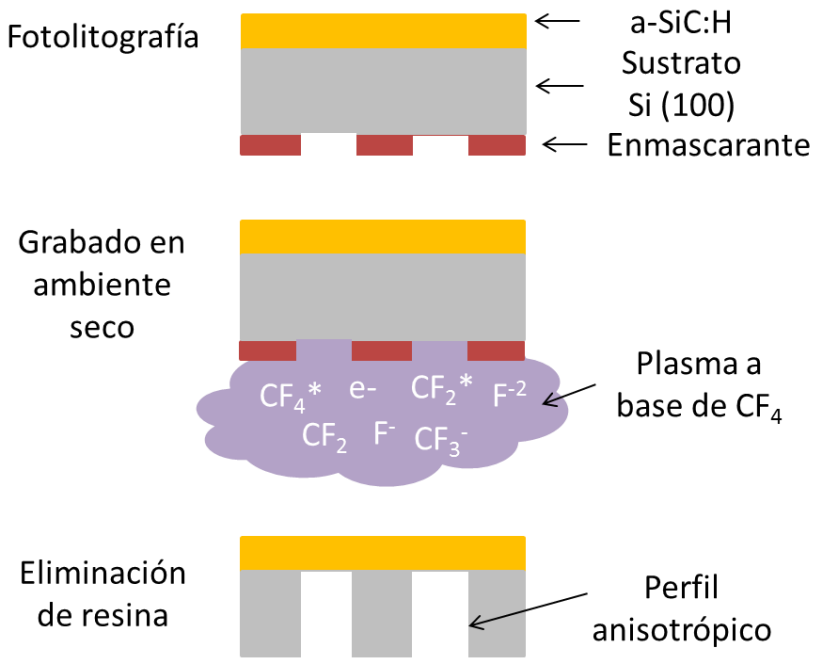


Figura 27. Grabado de Silicio cristalino en ambiente seco por plasma CF_4.

En el grabado de silicio cristalino en ambiente seco se usan compuestos a base de flúor, entre los que se encuentran: tetra-fluoruro de carbono CF_4, hexa-fluoruro de azufre SF_6 y di-cloro-di-flúor-metano CCl_2F_2 entre otros [17, 18]. En la literatura se encuentran algunos trabajos sobre grabado de materiales orgánicos realizados en ambiente seco utilizando oxígeno y flúor [19], determinando que éste último es el mecanismo con mayor promesa para lograr altas velocidades de grabado (del orden de µm/min).

3.2.2 Técnica de grabado en ambiente húmedo.

El proceso de grabado húmedo se caracteriza por reacciones dadas en la superficie del sustrato donde los iones se desplazan a través del líquido con dirección a la superficie a grabar, mediante alguno de los tres mecanismos (o sus combinaciones): Migración, Difusión y Convección. En la actualidad varias sustancias alcalinas son utilizadas para grabar selectivamente el silicio, las más comunes son las soluciones acuosas de:

- ✓ KOH (Hidróxido de Potasio)
- ✓ NaOH (Hidróxido de Sodio)
- ✓ CsOH (Hidróxido de Cesio)
- ✓ RbOH (Hidróxido de Rubidio)
- ✓ NH_4OH (Hidróxido de amonia)
- ✓ TMAH(CH3)4NOH (Tetrametil Amonia Hidróxido)
- ✓ N_2H_4 (Hidrazina)
- ✓ EDA (Etilendiamina)
- ✓ EDP (Etilendiamina Pirocatecol)

De las sustancias listadas, la más usada es el sistema $KOH:H_2O$, debido a su alta selectividad con el silicio, usualmente este grabante se utiliza en concentraciones de 10% hasta 54%, donde una alta razón de grabado se observa con una concentración de 50% la cual es de aproximadamente 1.4 µm/min [20], sin embargo para grabar gran cantidad de silicio, las soluciones acidas tienen mayores velocidades de grabado como la HNA [21] ilustrada en la Tabla 11.

Tabla 11. Especificación de soluciones grabantes para Silicio cristalino.

Compuestos	Volumen Típico	Temperatura °C	Razón de Grabado µm/min	Anisotropía Relación de razón de grabado (100) / (111)	Material de protección
HF HNO_3 CH_3COOH	27 ml 65 ml 8 ml	23-40	19	1:1	-
KOH H_2O	44 g 100 ml	85	1.4	400:1	Si_3N_4 SiO_2

El grabado de silicio en ambiente húmedo puede definir dos perfiles, ya sea anisotrópico o isotrópico como se ilustra en la Figura 28.

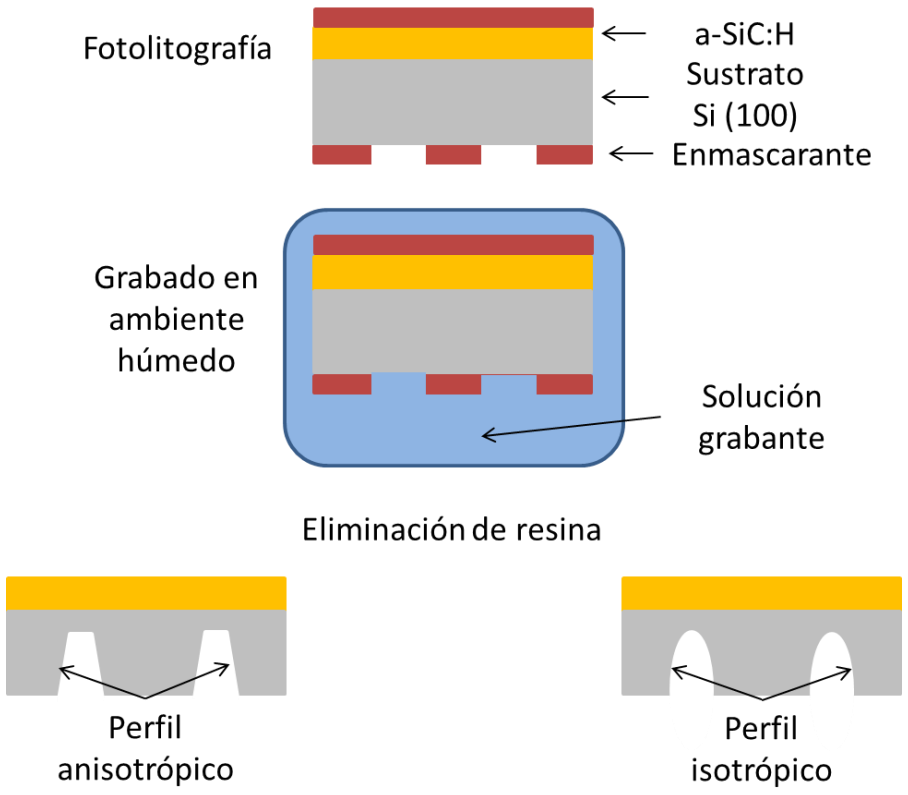


Figura 28. Grabado de silicio cristalino en ambiente húmedo obteniendo perfiles anisotrópicos e isotrópicos.

3.2.3 Procedimiento experimental.

La fabricación de la membrana inicia con el depósito de 1.6 µm de a-SiC:H sobre silicio cristalino con orientación (100) por medio de RF-PECVD con 10 W, 1100 mTorr, 120 °C y con flujos de metano, silano y argón de 10, 20 y 100 sccm respectivamente. Finalizado el depósito se realiza un tratamiento térmico a 450 °C logrando obtener 103.59 MPa de tensión residual.

Posteriormente se depositan 500 nm de aluminio (Al) por medio de evaporación y sobre este metal se realiza un proceso de fotolitografía, en el cual es necesario diseñar una mascarilla contemplando el área deseada de las membranas, específicamente se establecieron cuadrados de 1 mm^2 y 2 mm^2 (ver Figura 29), su distribución se atribuye a la reducción de los posibles efectos de tensión residual alrededor de cada membrana durante la fabricación, permitiéndole a la estructura mantener la estabilidad.

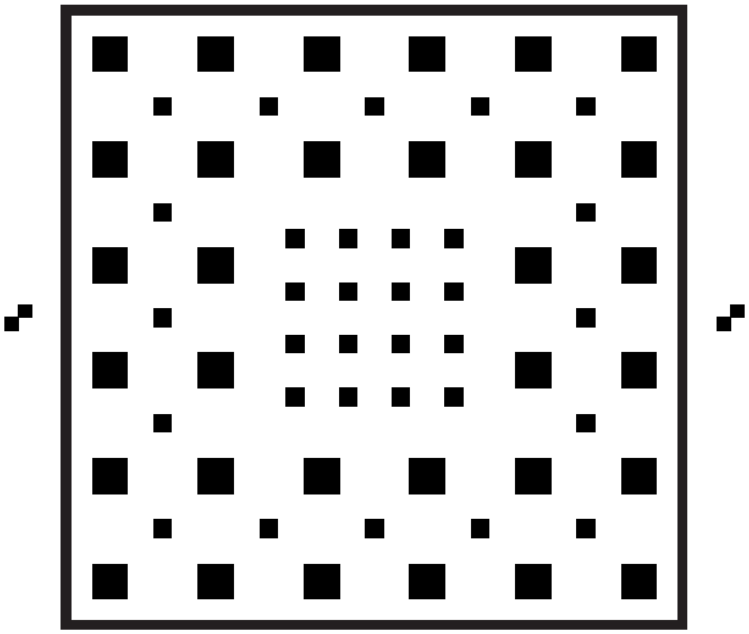


Figura 29. Mascarilla con cuadrados de 1 mm^2 y 2 mm^2 para la fabricación de membranas de a-SiC:H

Con la mascarilla previamente diseñada y fabricada, se procede a realizar el proceso de fotolitografía, para continuar con el grabado en ambiente húmedo mediante la solución presentada en la Tabla 12 durante 7 minutos (para resina AZ1512) o 4 minutos (para resina Map 1275) a 38 °C.

Tabla 12. Reactivos para solución grabante de aluminio.

Reactivos	Formula	Volumen ml
Ácido fosfórico	H_3PO_4	150
Ácido acético	CH_3COOH	44
Ácido nítrico	HNO_3	6

El grabado de aluminio se efectúa solo en las regiones cuadradas que se encuentran expuestas a la solución, lo que se busca es definir las regiones de silicio cristalino que se someterán al grabado seco con SF_6, esta etapa inicial de la fabricación de membranas de a-SiC:H es representada en la Figura 30.

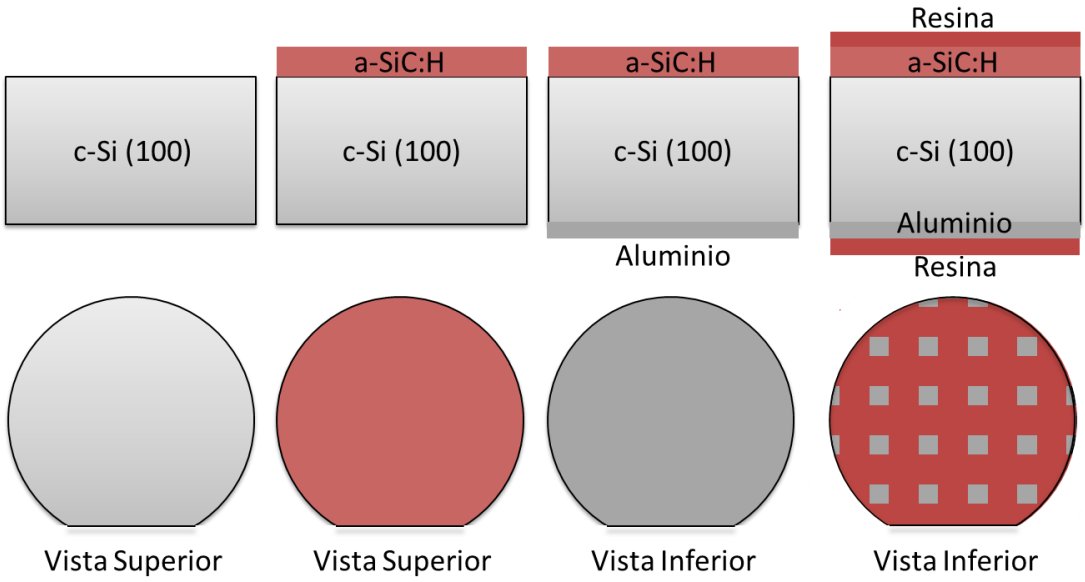
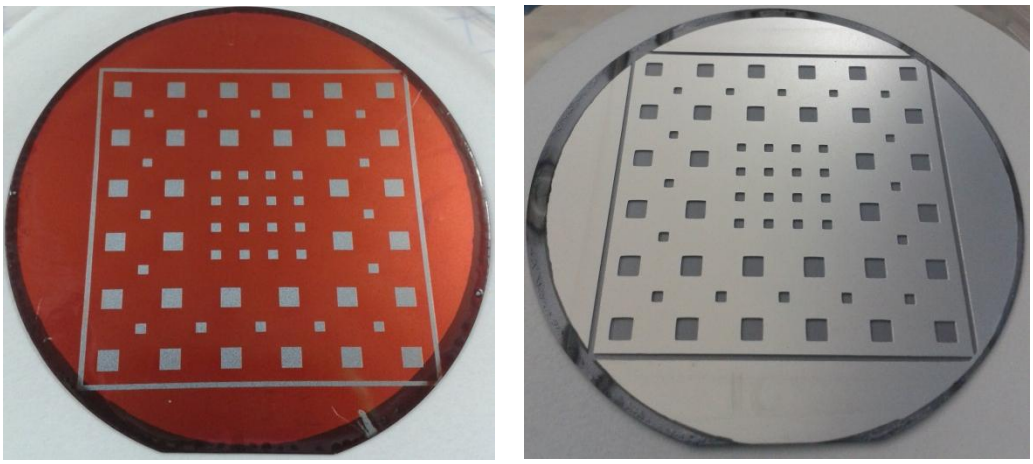


Figura 30. Proceso inicial para la fabricación de membranas de a-SiC:H.

Tras definir las geometrías de las membranas mediante regiones expuestas de silicio cristalino, se procede a iniciar el proceso de grabado seco mediante el equipo RIE-ICP bajo los parámetros de la Tabla 13 (ver Figura 31).

Tabla 13. Parámetros de proceso para grabado seco en RIE/ICP

Parámetro de proceso	Valor
Flujo de SF_6	51.6 sccm
Presión en la cámara	45.5 mTorr
Potencia RIE	200 W
Potencia ICP	500 W
Temperatura del plato	4 °C
Tiempo	15 min



a. **b.**

Figura 31. Oblea de silicio cristalino con depósito de aluminio como enmascarante para a) antes y b) después del proceso de grabado en ambiente seco con SF_6

Es importante mencionar que se deben realizar 3 sesiones de grabado seco debido al tiempo máximo de operación del equipo bajo dichas condiciones (15 min), lo anterior permite mantener la temperatura baja del plato donde son ubicadas las muestras y de esta manera lograr eliminar 260 µm de silicio cristalino.

Para finalizar el proceso de fabricación de membranas de a-SiC:H se efectúa un grabado en ambiente húmedo mediante una solución de HNA durante 1 minuto con 20 segundos, el resultado se observa en las figuras Figura 32 y Figura 33.

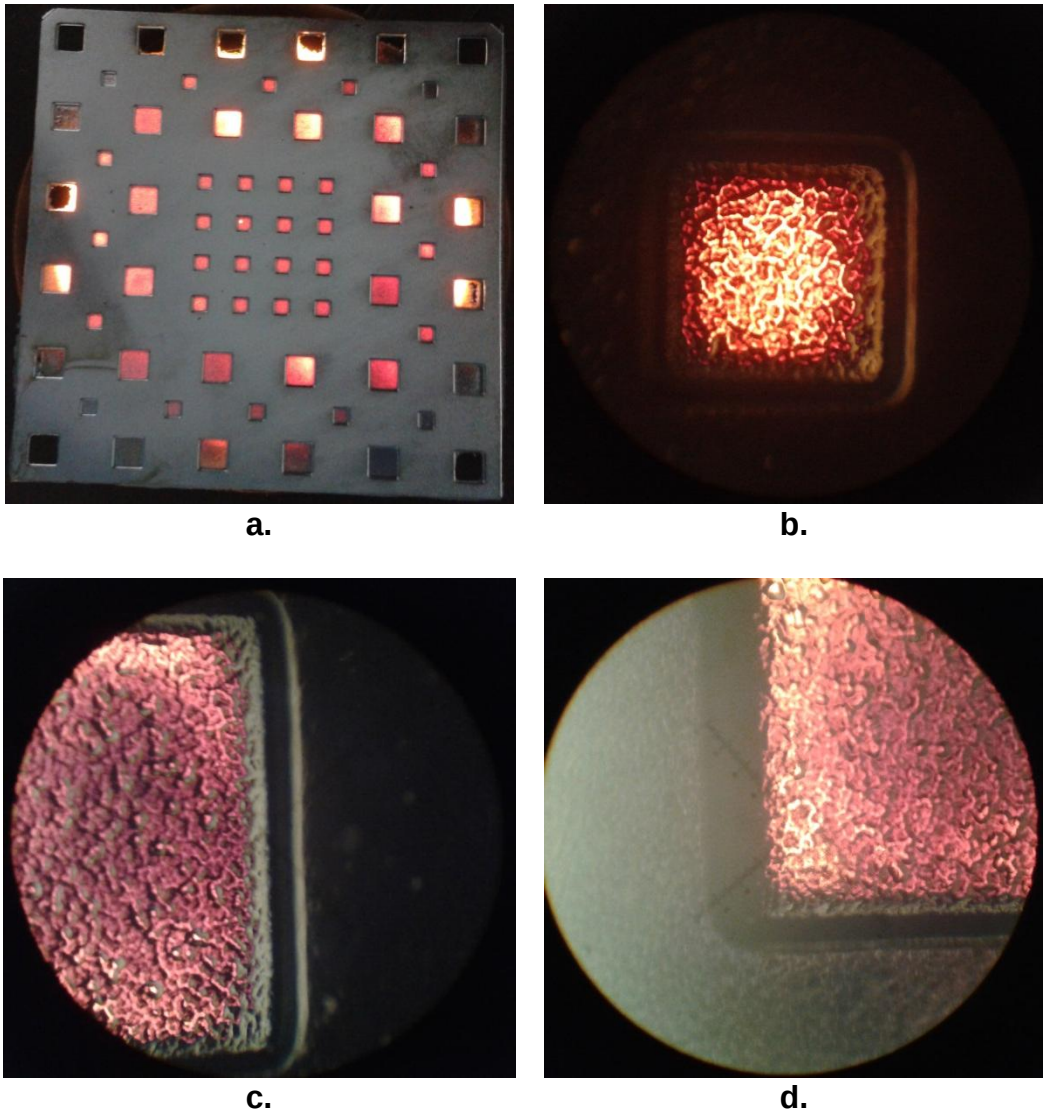
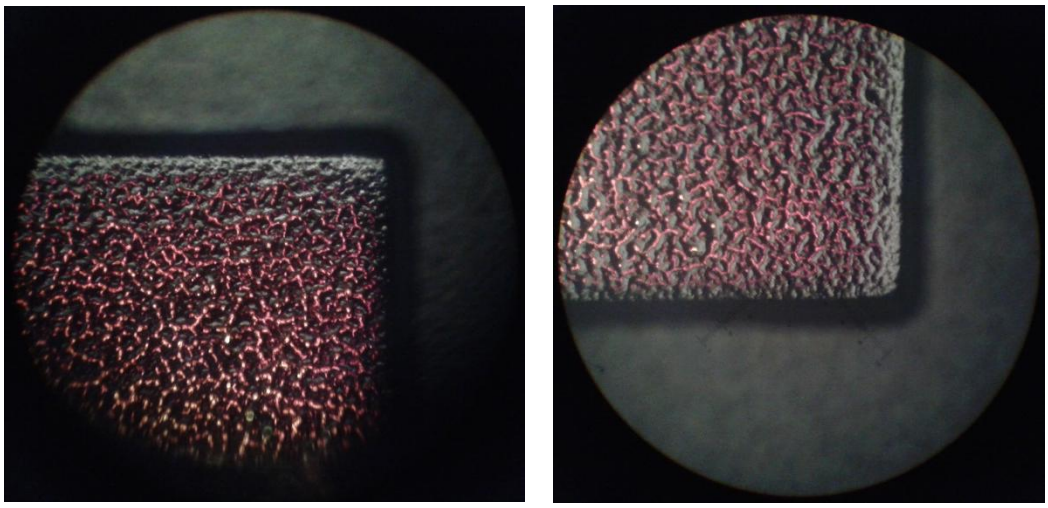


Figura 32. Membranas de a-SiC:H de a) 1 y 2 mm^2 usando iluminación parte inferior de la muestra, b) 1 mm^2 vista completa, c) 1 mm^2 vista parcial derecha y d) 1 mm^2 vista equina inferior izquierda.



a. **b.**

Figura 33. Membranas de a-SiC:H de 2 mm^2 usando iluminación parte inferior de la muestra en a) vista equina superior derecha y b) vista equina inferior derecha.

En las figuras Figura 32 y Figura 33 se pueden observar texturas rugosas en la superficies, debido a la tensión residual del a-SiC:H y a la delgada capa de sustrato remanente del grabado en ambiente húmedo.

3.3 Simulación de desempeño mecánico de membranas de a-SiC:H.

3.3.1 Introducción

Los biosensores fabricados a base de membranas como estructura funcional, pueden ser de varios tipos, entre los que se destacan por variación de impedancia o capacitancia [22], dichos biosensores basan su funcionamiento en la deflexión de una membrana al establecerse un contacto entre el agente biológico a sensar o detectar y la superficie biofuncionalizada de la membrana. Debido a esto es importante realizar simulaciones que permitan determinar curvas de deformación contra esfuerzo aplicado, facilitando el estudio de estos dispositivos en características de desempeño como la

sensibilidad. En la presente sección se muestra la construcción de un modelo en tres dimensiones (3D) de membranas de a-SiC:H en el Software COVENTOR, además de los resultados obtenidos por simulación para esfuerzo aplicado contra deflexión o desplazamiento, considerando al material sin y con tratamiento térmico contribuyendo al análisis de la tensión residual en el desempeño de la membrana.

3.3.2 Elaboración del modelo en 3D de membranas de a-SiC:H.

Para iniciar un proceso de simulación en el Software Coventor es indispensable conocer cada una de las etapas de fabricación del elemento bajo prueba y de esta forma proceder a la creación de un modelo en 3D con el fin de obtener una estructura sobre la cual se aplican diferentes estímulos ya sea de tipo eléctrico, mecánico o electromecánico. Sin embargo nada de lo anterior es posible si no se crea en el software el material a utilizar, por ello es indispensable cargar todas las características propias del a-SiC:H, tanto mecánicas como eléctricas (ver figuras Figura 34 y Figura 35).

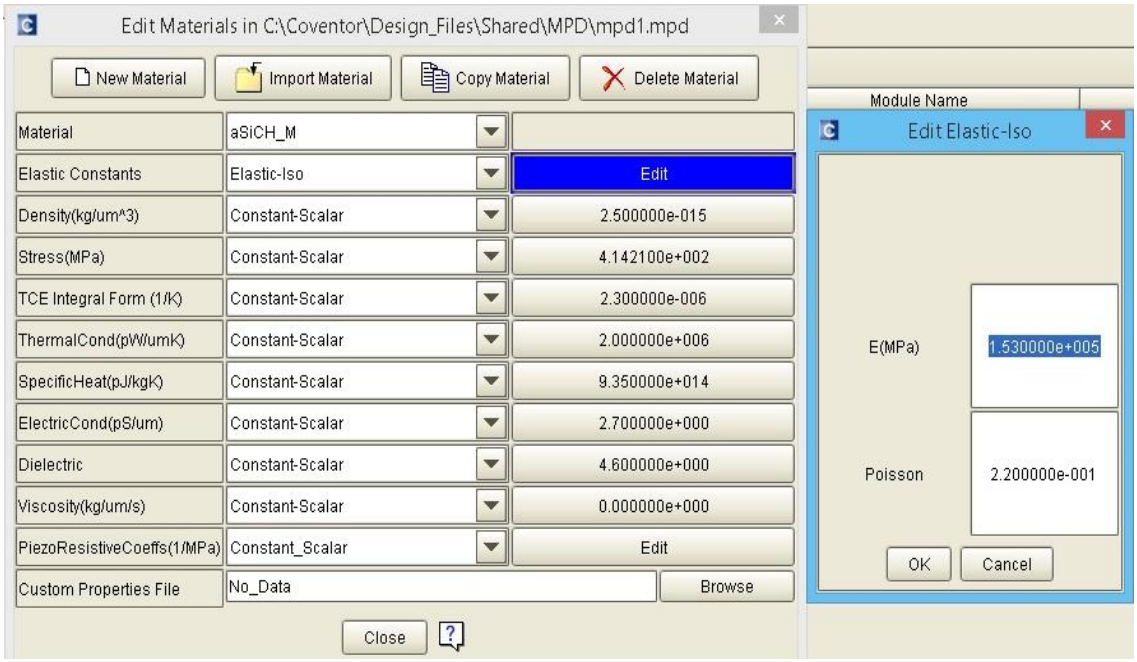


Figura 34. Características de a-SiC:H sin tratamiento térmico.

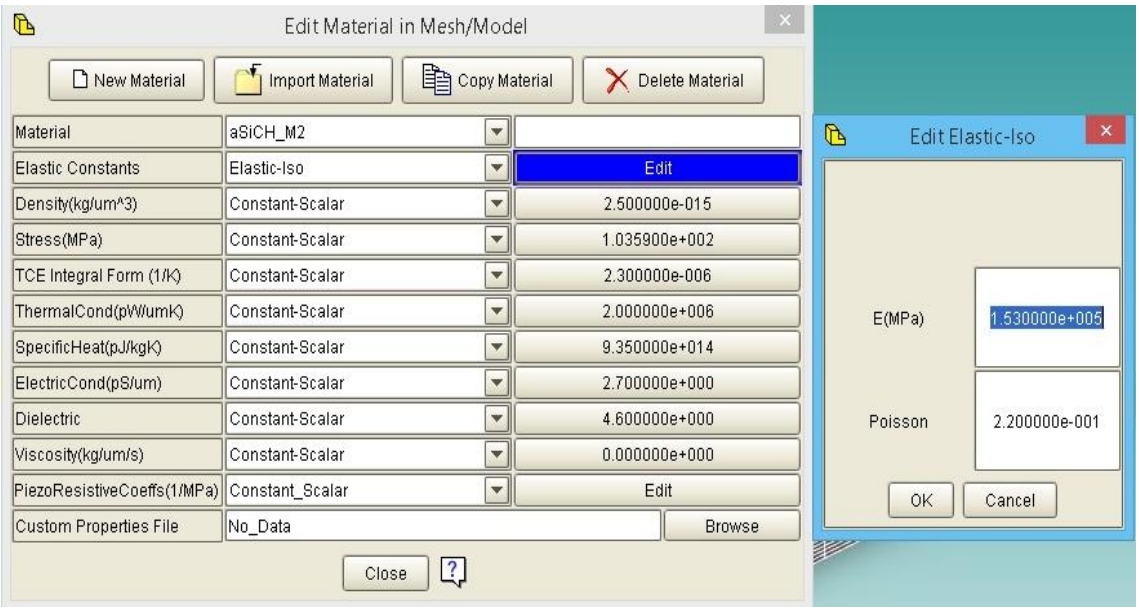
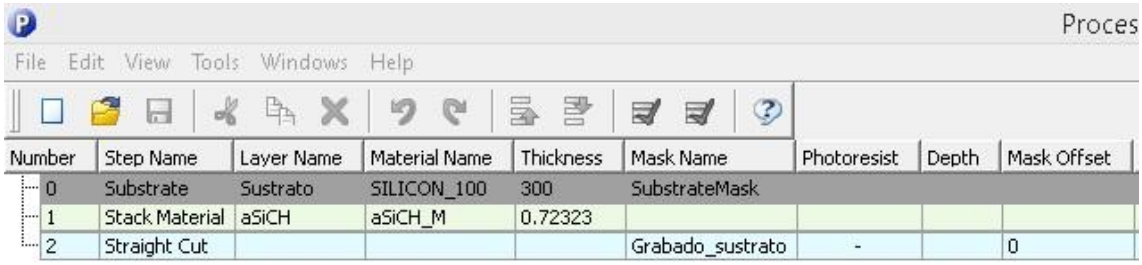


Figura 35. Características de a-SiC:H con tratamiento térmico.

Al cargar cada característica eléctrica y mecánica del material se puede establecer cada una de las sentencias usadas para la creación del modelo.

1. El software Coventor tiene una opción de diseño, en la cual se definen cada una de las capas y grabados que involucra la fabricación del dispositivo, sin embargo, no se simula el proceso, sino una representación de éste para la obtención de un modelo en 3D.

a. Se define el sustrato (silicio orientación 100) y su espesor de 300 µm.
b. Se define la capa de a-SiC:H mediante la opción *stack material* con un grosor de 0.72323 µm. Nota: el *stack material* hace referencia a capas depositadas sobre todo el sustrato.
c. Se hace uso del comando *straight cut* para el procesos de grabado (material inmediatamente anterior o de cualquiera seleccionado, es importante especificar el tipo de resina teniendo en consideración que el software maneja mascarillas de campo claro (ver Figura 36).



Number	Step Name	Layer Name	Material Name	Thickness	Mask Name	Photoresist	Depth	Mask Offset
0	Substrate	Sustrato	SILICON_100	300	SubstrateMask			
1	Stack Material	aSiCH	aSiCH_M	0.72323				
2	Straight Cut				Grabado_sustrato	-		0

Figura 36. Sentencias para la fabricación de la membrana a-SiC:H en 3D.

2. Después de verificar que todos los pasos del proceso son correctos es necesario realizar las mascarillas que son usadas en el proceso de grabado, esto se desarrolla en la sección de Layout del Coventor como se muestra en la Figura 37.

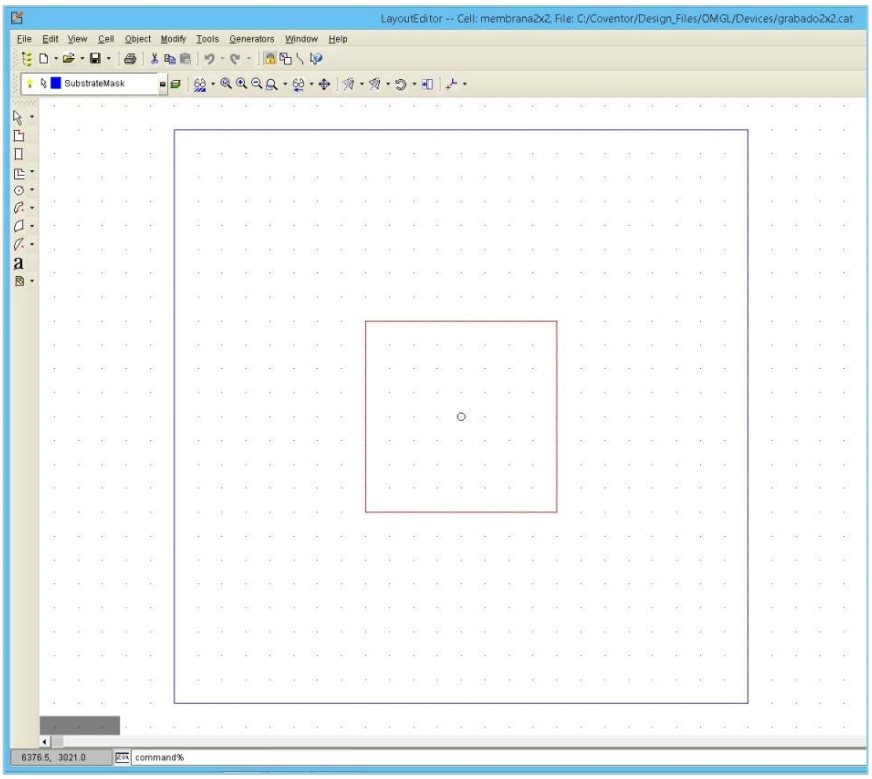


Figura 37. Primera mascarilla: Definición del sustrato (cuadrado exterior en azul de 6 mm^2) y región de grabado para el silicio de 2 mm^2 (cuadrado interno en rojo).

3. Tras definir el proceso de fabricación paso a paso incluyendo cada material a depositar y cada etapa de grabado, junto a las mascarillas en la etapa de Layout finalmente se puede obtener el modelo tridimensional del dispositivo, en la pestaña *Model/Mesh* del Coventor (Figura 38).

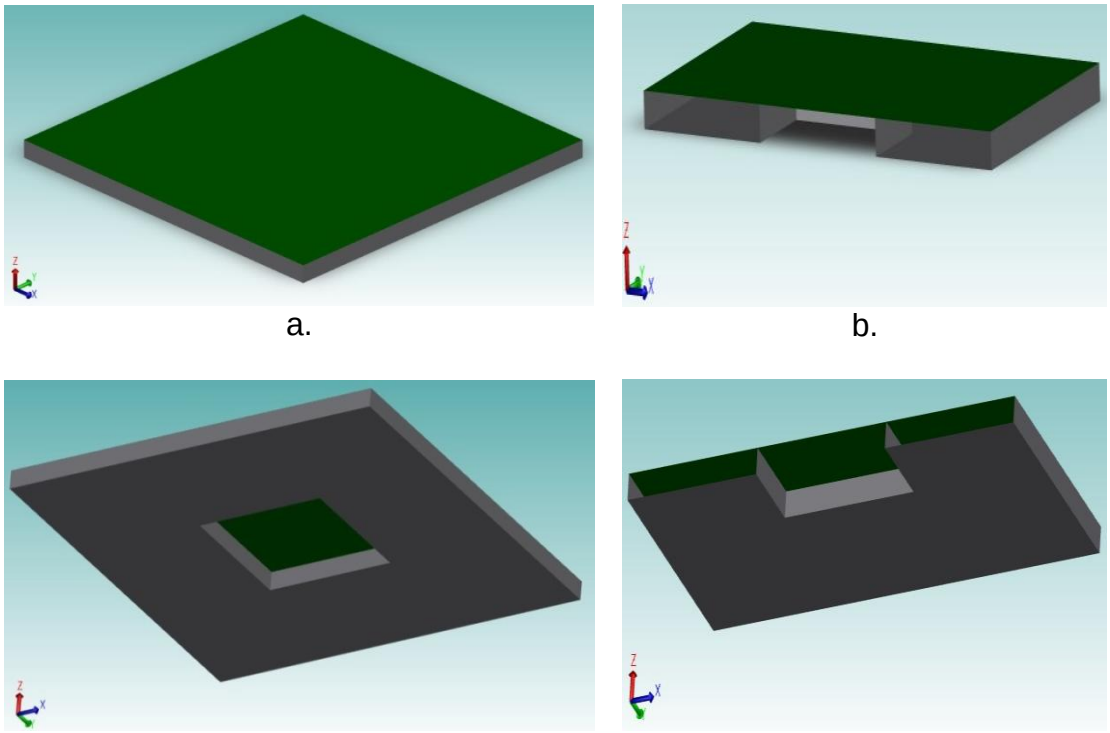
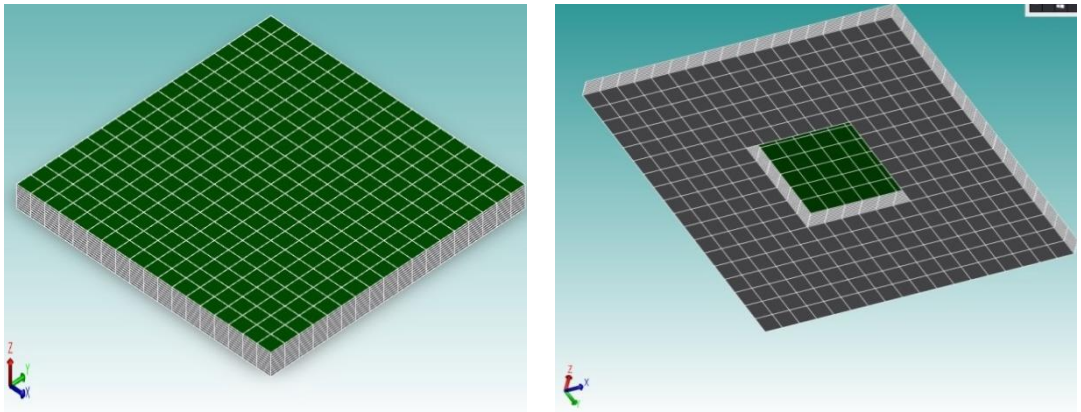


Figura 38. Modelo en 3D de una membrana de a-SiC:H de 2 mm^2 en (a) vista superior, (b) corte transversal en vista superior, (c) vista inferior y (d) corte transversal en vista inferior.

3.3.3 Simulación de deflexión de membranas de a-SiC:H a partir de esfuerzo aplicado en un modelo en 3D.

Posterior a la creación del modelo en 3D del dispositivo a analizar, es necesario determinar cuáles de las capas generadas en las etapas de fabricación o proceso en Coventor se van a utilizar en los procesos de simulación, las demás son ocultadas para tener una mayor facilidad de trabajo, posteriormente se definen los nombres de las caras o elementos de

las capas o estructuras que son vitales en el análisis, además es necesario definir una rejilla o malla (ver Figura 39) que determina la cantidad de nodos o puntos para la realización de los cálculos en el simulador, esto se debe a que el software Coventor trabaja con elementos finitos.



a. b.

Figura 39. Malla de 300x300x30 μm^3 para el modelo de membrana de a-SiC:H en 3D.

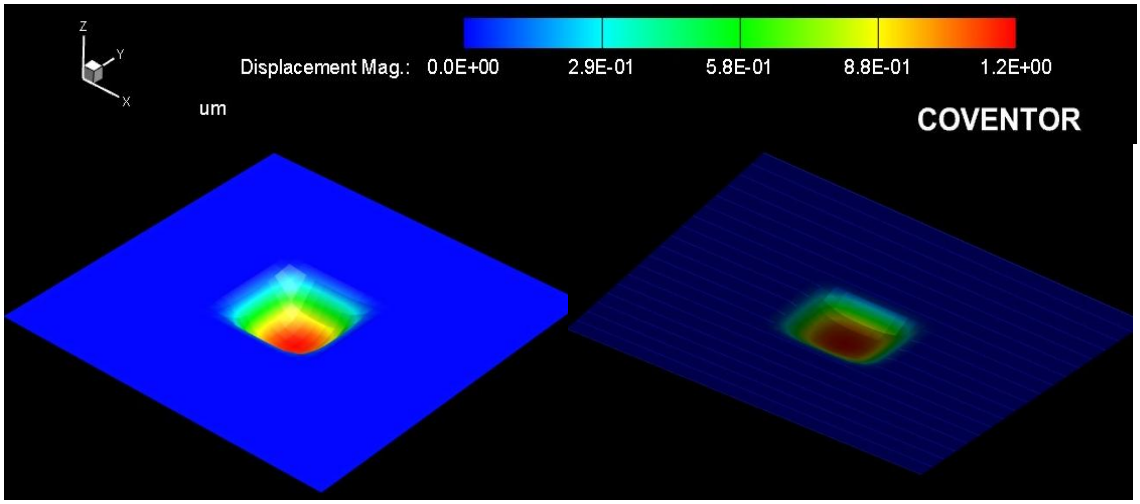
Debido a que la única simulación a realizar es de tipo mecánica, la opción a seleccionar en el Coventor es *MemMech* en el cual es necesario definir cuales estructuras o caras del modelo en 3D deben permanecer fijas y cuales han de ser móviles recibiendo las fuerzas mecánicas (presión en MPa), además se crea una trayectoria determinada para los valores que se desean aplicar (ver Tabla 14).

Tabla 14. Rango de presión aplicado al modelo de membrana de a-SiC:H.

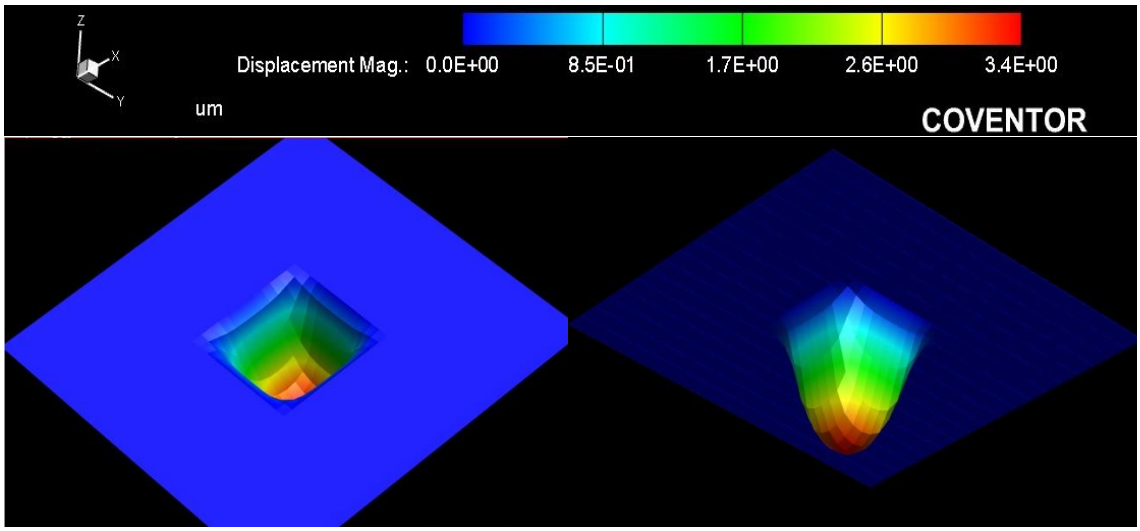
Inicio	Final	Número de pasos
0.0001333224 MPa	0.0010665792 MPa	11

Las simulaciones fueron realizadas para modelos de membrana con a-SiC:H sin y con tratamiento térmico o *annealing*, para valores de tensión residual de -414.21 MPa y -103.59 MPa respectivamente. La Figura 40 presenta las

deformaciones en realidad aumentada para membranas sin *annealing* (a) y (b) y con *annealing* (c) y (d), a partir de la cuales se infiere que el tratamiento térmico permite obtener un material con mayor susceptibilidad a la deflexión por presión favoreciendo posiblemente a la sensibilidad de los biosensores fabricados con a-SiC:H.



a. b.



c. d.

Figura 40. Deformación de membranas de a-SiC:H para una presión aplicada de 6 Torr para el material (a) sin *annealing* en vista superior, (b) sin *annealing* en vista inferior, (c) con *annealing* en vista superior y (d) con *annealing* en vista inferior.

A partir de la Figura 41 se puede deducir que la tensión residual no solo contribuye a una estructura más estable en la fabricación de membranas de a-SiC:H, sino que además favorece la posibilidad de detección de agentes biológicos con pesos reducidos, puesto que la membrana al ser más sensible a la presión que se ejerce sobre ésta, permite una variación eléctrica más fina tras cambios mecánicos en la estructura del biosensor.

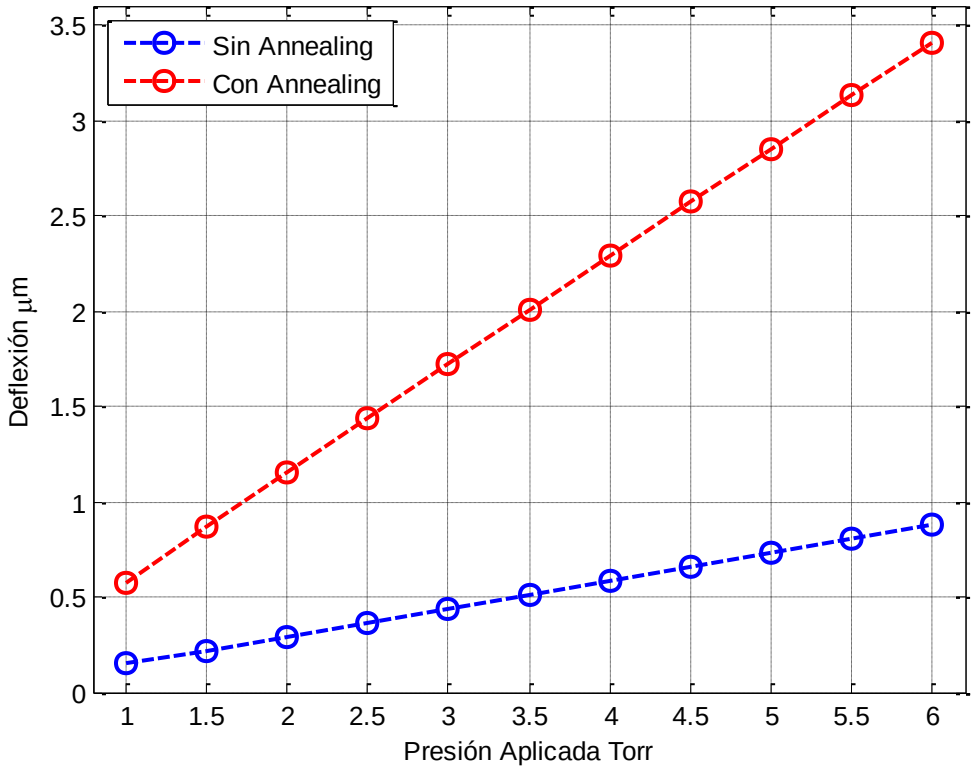


Figura 41. Curvas obtenidas por simulación para la deflexión en función de la presión aplicada para las membranas de a-SiC:H sin y con *annealing*.

3.4 Cultivo Celular en a-SiC:H.

3.4.1 Introducción

El a-SiC:H fue puesto a prueba como material biocompatible mediante el proceso de fijación bacteriana utilizando la cepa *Escherichia coli enterotoxigénica* (ETEC). Este proceso permite identificar si existe toxicidad

por parte del a-SiC:H, además de examinar la adaptación directa del agente biológico con dicho material. Como primera etapa se realiza una extensión en placa, procedimiento efectuado para determinar las unidades formadoras de colonia UFC, en segunda etapa se realiza la fijación bacteriana en muestras de a-SiC:H y finalmente se evalúa el tipo de bacteria por medio de la tinción de Gram.

3.4.2 Escherichia coli enterotoxigénica (ETEC)

La bacteria de *Escherichia coli enterotoxigénica* (ETEC) (ver Figura 42) es un bacilo Gram negativo, anaerobio facultativo de la familia *Enterobacteriaceae*, tribu *Escherichia*, cuya colonización se da en la mucosa del intestino delgado, específicamente en la membrana de las células intestinales, provocando la salida de agua y de iones, siendo su principal mecanismo de patogenicidad la síntesis de alguna o ambas entero-toxinas llamadas toxina termolábil (LT) y toxina termoestable (ST) [23].

Esta batería en particular es importante principalmente en niños menores de dos años, específicamente en los primeros seis meses de vida, la frecuencia de aislamiento de este grupo patógeno de E. coli en niños con diarrea es de 10 a 30%. En los niños en edad escolar y en adultos puede ser asintomática y poco frecuente, sin embargo es la causa más común de diarrea en individuos de países industrializados que viajan a zonas menos desarrolladas del mundo.

La enfermedad tiene un periodo de incubación de 14 a 50 h. El cuadro clínico se caracteriza por diarrea aguda, generalmente sin sangre, sin moco, sin pus y en pocos casos se presentan fiebre y vómito. La diarrea producida por ETEC puede ser leve, breve y auto-limitada pero también puede ser grave. La contaminación fecal de agua y alimentos es la principal fuente de

infección, siendo la dosis infectiva de 10^8 UFC (unidades formadoras de colonias). [24]

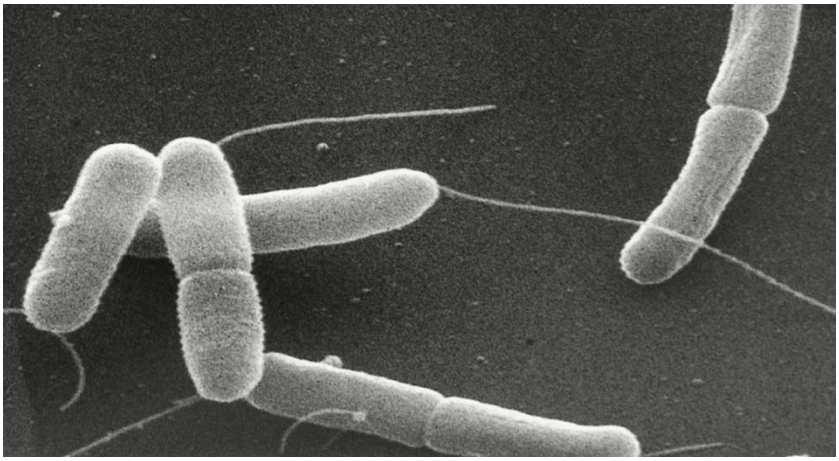


Figura 42. *Escherichia coli enterotoxigénica* (ETEC) tomada con microscopio electrónico de barrido [25].

3.4.3 Procedimiento de Fijación bacteriana, cultivo celular y tinción de Gram.

La extensión en placa inicia con la elaboración de una solución bacteriana en un tubo de ensayo plástico esterilizado, ésta dilución es preparada a partir de 3 ml de agua destilada estéril y la extracción de ETEC de un cultivo previamente preparado en caja Petri, dicha bacteria es tomada mediante un asa esterilizada con fuego, utilizando un mechero Bursten.

La solución bacteriana debe ser caracterizada mediante la densidad óptica D.O, la cual permite determinar si dicha solución se encuentra en condiciones óptimas (D.O = 0.5) para realizar diluciones y con ello el extendido en placa y la prueba de fijación bacteriana.

La D.O se determina mediante un espectrofotómetro a una longitud de onda de 600 nm, específicamente se utilizó un equipo JENWAY 6405 UV/vis. Para

proceder a la toma del dato se debe depositar 2 ml de agua destilada estéril en una celda como se observa en la Figura 43 y posteriormente se introduce en el equipo para realizar calibración o toma de referencia del solvente utilizado en la solución, posteriormente se depositan 2 ml de solución bacteriana en otra celda y en esta ocasión se realiza la medición, específicamente para la solución bacteriana utilizada la D.O es de 0.9, lo cual es óptimo para proceder a la extensión en placa.

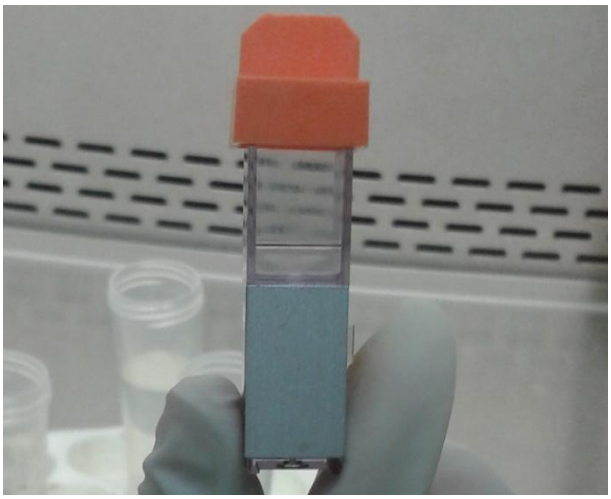


Figura 43. Celda para medición de densidad óptica de solución bacteriana.

A partir de la solución bacteriana se realizan diferentes diluciones como se especifica a continuación:

- ✓ Depositar 900 µl de agua destilada estéril en cada capsula Eppendorf.
- ✓ Etiquetar cada capsula con la dilución específica desde 0 hasta -7.
- ✓ Tomar 100 µl de la solución bacteriana (dilución 0) y depositarlos en la primera capsula de dilución etiquetada como dilución -1 y mezclar hasta obtener una solución homogénea.
- ✓ Extraer 100 µl de la dilución -1 y depositarlos en la siguiente cápsula Eppendorf etiquetada como dilución -2 y continuar este proceso sucesivamente hasta la dilución -7 (ver Figura 44).

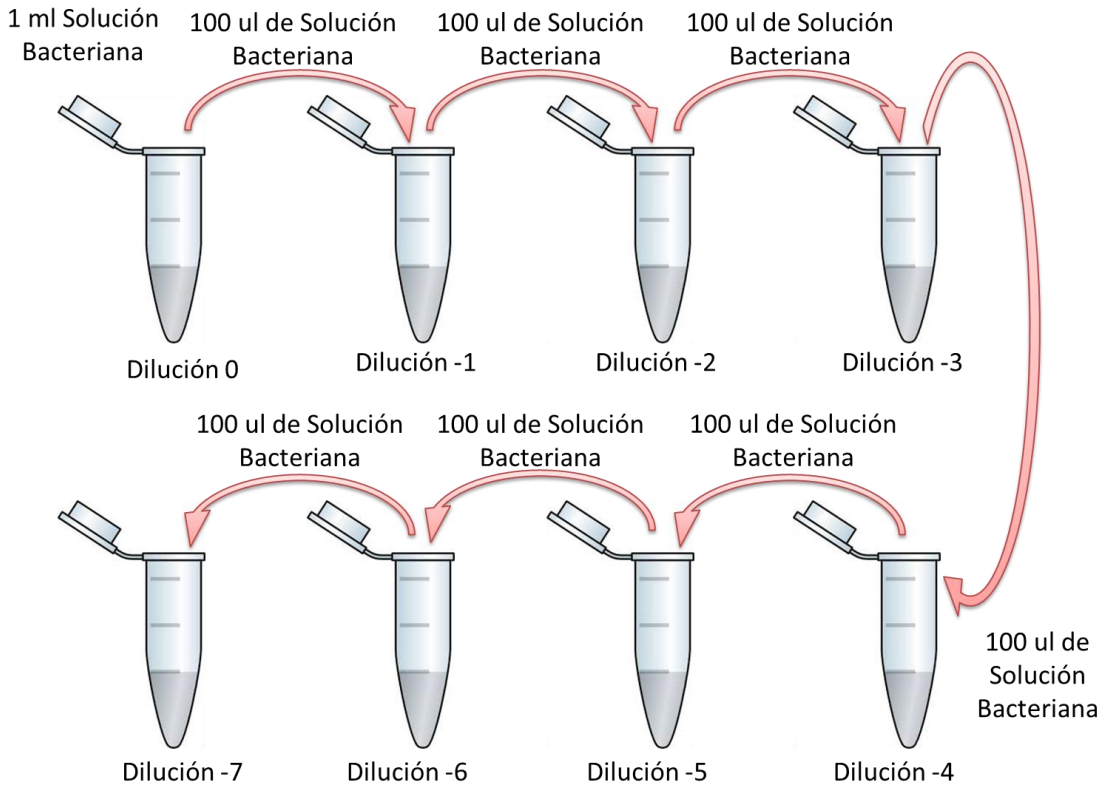


Figura 44. Procedimiento de dilución para solución de bacteria ETEC.

Finalmente para realizar el proceso de extensión en placa, se debe elaborar el medio de cultivo Luria Bertani (LB) para cada dilución preparada. Éste medio de cultivo contiene peptona de caseína y extracto de levadura que proporcionan al medio los nutrientes necesarios para el desarrollo óptimo de la mayoría de los microorganismos, su elaboración debe realizarse bajo los siguientes pasos:

I. Depositar 500 ml de agua destilada estéril en un Erlenmeyer de 1 l.
II. Diluir 10 g de Peptona de caseína, 5 g de NaCl, 10 g de extracto de levadura y 20 g de Agar bacteriológico en el Erlenmeyer y agitar hasta obtener una mezcla homogénea.
III. Esterilizar en autoclave a 120 °C y 15 lb durante 20 minutos.

Finalizada la elaboración del medio de cultivo LB, éste se deposita en cajas Petri como se observa en la Figura 45, dejando enfriar hasta solidificarse en gel.

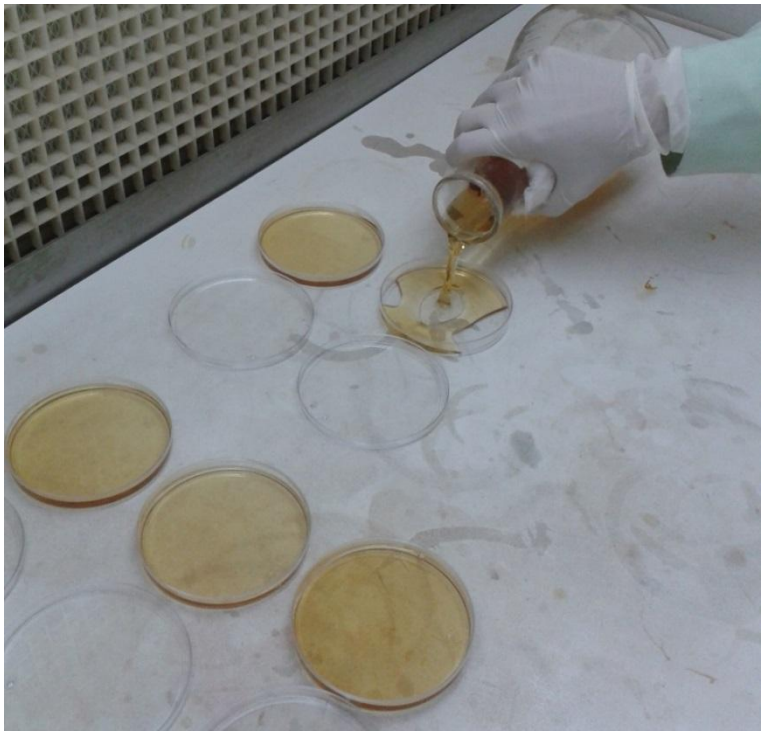


Figura 45. Depósito de agar LB para cultivo de ETEC.

Al tener el medio de cultivo listo se procede a realizar el extendido en placa utilizando una varilla de vidrio en forma de gancho tras depositar 100 µl en las cajas Petri de cada capsula Eppendorf correspondiente a todas las diluciones desde 0 hasta -7.

La prueba de fijación bacteriana inicia en ésta etapa al depositar 200 µl de cada una de las diluciones desde la 0 hasta la -5 en cada muestra de a-SiC:H de 1 cm^2 (ver Figura 46), finalmente se da inicio al cultivo bacteriano en un horno a 37 °C durante 24 horas, tanto de las muestras de a-SiC:H como las del medio de cultivo LB.

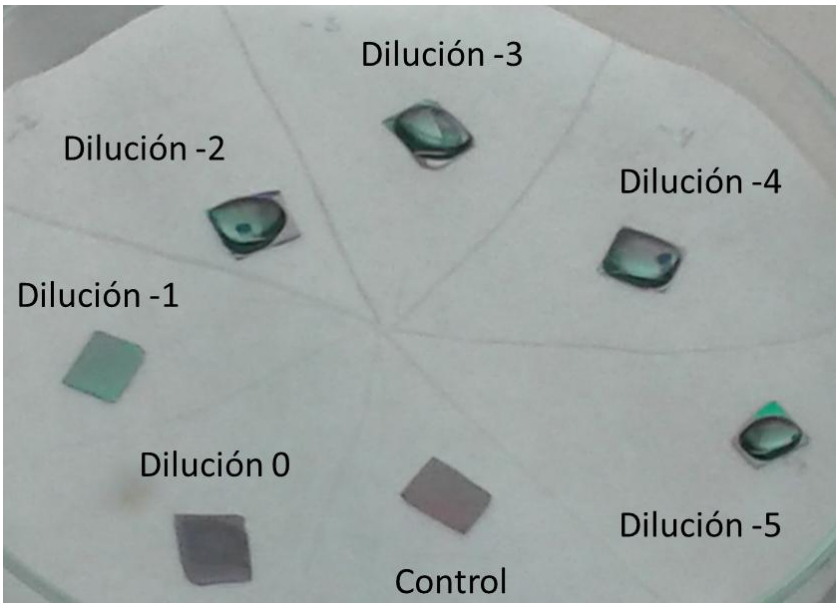


Figura 46. Depósito de ETEC en diferentes concentraciones sobre muestras de a-SiC:H de 1cm^2.

Transcurridas las 24 horas para el proceso de cultivo celular, se extraen las muestras (ver Figura 47) para realizar conteo de unidades formadoras de colonia y determinar la fijación bacteriana por medio de microscopio óptico.

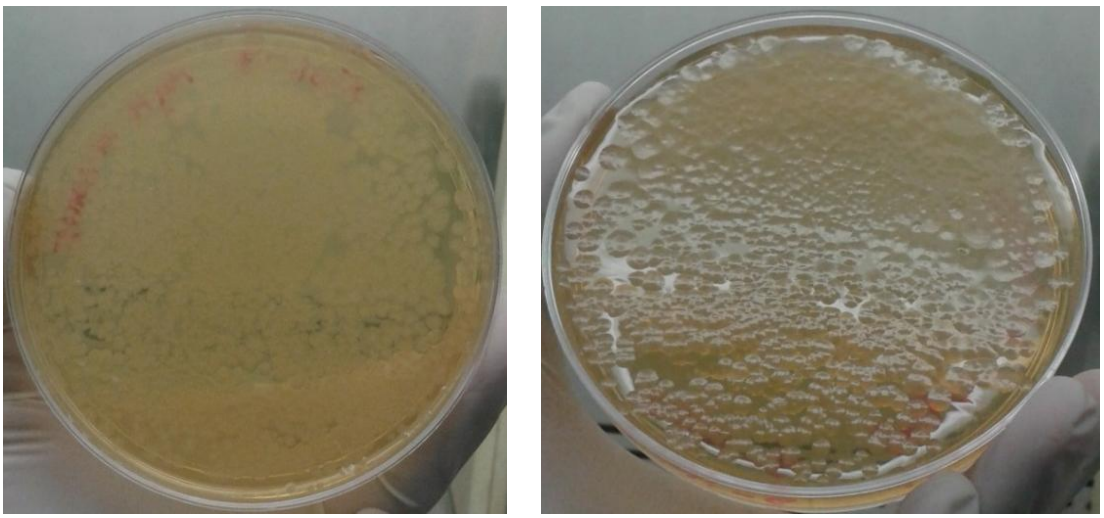


Figura 47. Cultivo de E-Coli Etec para dilución -6.

Al observar el crecimiento de ETEC en las diferentes muestras para dilución desde 0 hasta -6 se concluye que son incontables mientras que la muestra de dilución -7 proporcionó $600x10^7$ UFC cuyo valor elevado permite o favorece a la fijación bacteriana la cual se observa en las figuras Figura 48 a Figura 51.

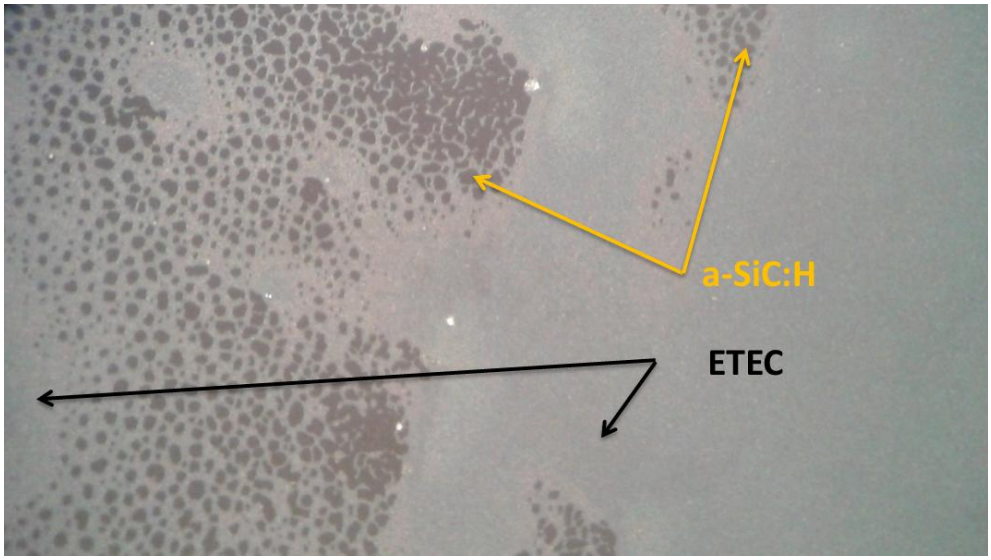


Figura 48. Fijación bacteriana de ETEC en a-SiC:H para dilución -5.

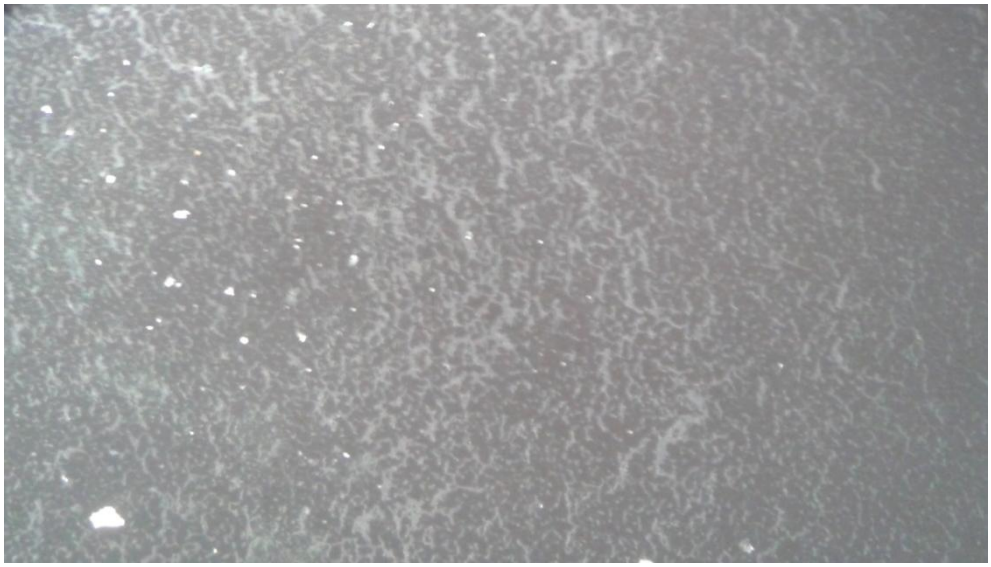


Figura 49. Fijación bacteriana de ETEC en a-SiC:H para dilución -4.

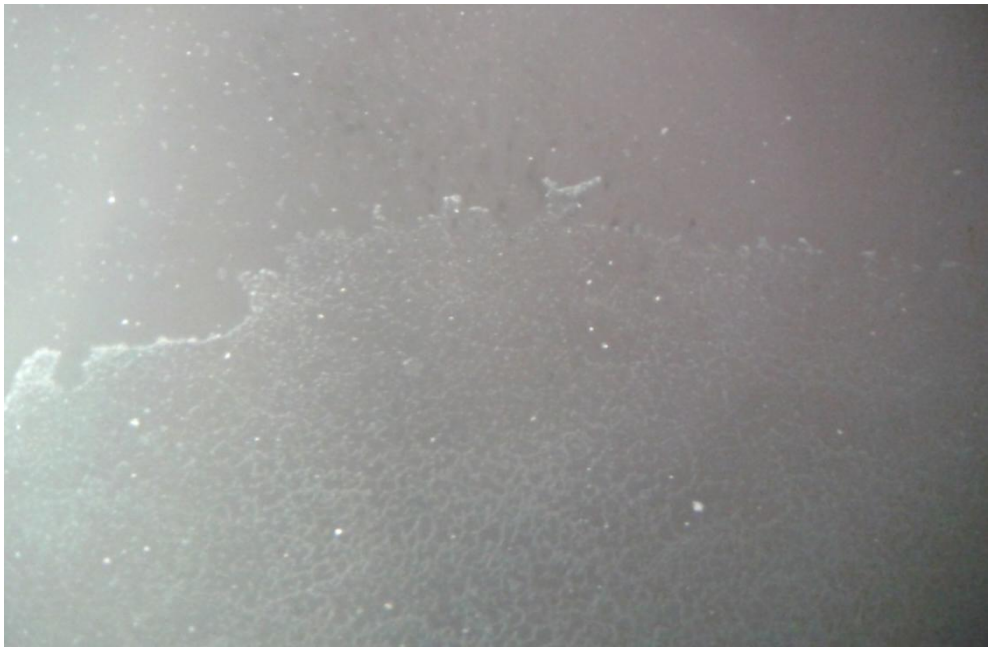


Figura 50. Fijación bacteriana de ETEC en a-SiC:H para dilución -3.

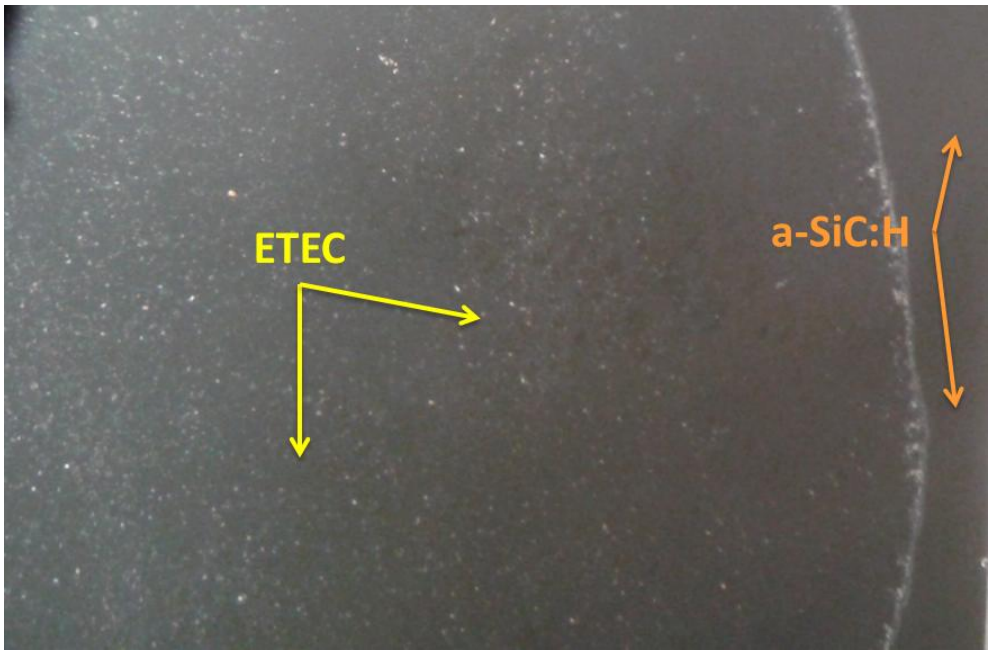


Figura 51. Fijación bacteriana de ETEC en a-SiC:H para dilución -2.

De las figuras Figura 48 a Figura 51 se observa una buena fijación de la bacteria ETEC sobre el sustrato a-SiC:H, además se determinó que no hay efectos tóxicos del material para con el agente biológico, ya que la muerte bacteriana se da 24 horas después de la toma de fotografías de la primera etapa de cultivo y de la fijación, debido a la falta de nutrientes en el sustrato que permita la proliferación.

También se realizó el proceso de tinción de Gram con el fin de corroborar la literatura en la determinación de ETEC como bacilo Gram negativo, al teñirse la bacteria de color rojo como se observa en la figura 11.

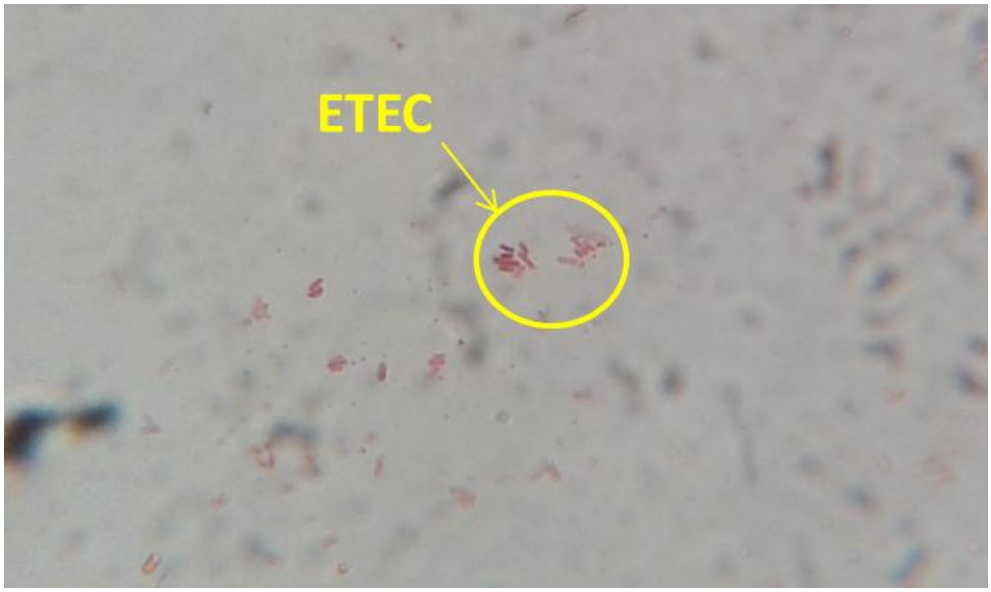


Figura 52. Tinción de Gram para ETEC como bacilo Gram negativo

4 Conclusiones.

- ✓ Las principales características mecánicas para la fabricación de membranas de a-SiC:H para cultivo celular son baja tensión residual y una mayor uniformidad.

- ✓ La tensión residual de las películas a-SiC:H aumenta al incrementar la potencia debido a que se eleva la razón de depósito y esto permite que la velocidad de migración sea menor y los enlaces atómicos sean de menor longitud contribuyendo a la compresión en la interface película sustrato.

- ✓ La uniformidad en las películas depositadas es mayor cuando la presión se incrementa, debido a que el recorrido libre medio entre colisiones y a su vez la energía alcanzada por los iones en el plasma es menor, permitiendo la reducción de la razón de depósito y a su vez que la migración de los átomos es mayor en la formación de la película.

- ✓ La rugosidad de la superficie en las películas obtenidas con alta presión es baja mientras que a potencias elevadas es mayor.

- ✓ Al controlar la rugosidad con la potencia y la presión de la cámara de depósito, es posible determinar un material con excelentes características morfológicas para la adherencia y crecimiento de células específicas.

- ✓ La solución HNA es una buena opción para el grabado de sustratos de silicio cristalino de gran espesor (300 μm) para la fabricación de

membranas de a-SiC:H al considerar su alta razón de grabado (18.6 µm/min) luego de comparar con $KOH:H_2O$.

- ✓ Al aplicar esfuerzos mecánicos entre 1-6 Torr sobre la superficie de membranas de a-SiC:H, la deflexión de es mayor para las estructuras cuyo material ha sido sometido a *annealing* puesto que puede deformarse de 2 a 3.5 veces más que la misma membrana cuyo material no ha sido sometido a *annealing*, lo cual puede favorecer la sensibilidad de bio-sensores basados en membranas fabricadas con este material.

- ✓ Tras realizar pruebas de bio-compatibilidad a partir de fijación celular en a-SiC:H, se observa una buena fijación de la bacteria ETEC sobre el material, adicionando que no hay efectos tóxicos del material para con el agente biológico, ya que la muerte bacteriana se da 24 horas después de la primera etapa de cultivo y de fijación celular, debido a la falta de nutrientes en el sustrato que permita la proliferación.

Anexo A. Caracterización óptica y electrónica de a-SiC:H bajo el proceso PECVD.

A.1 Introducción

El presente anexo muestra una caracterización del a-SiC:H respecto a la transmitancia, ancho de banda de energía prohibida óptica, índice de refracción y conductividad oscura en función de la temperatura, los presentes análisis realizados son orientados a los posibles cambios de estas características, bajo las variaciones del proceso de depósito PECVD como temperatura del sustrato, presión en la cámara, potencia aplicada entre electrodos y razón de flujo de gases reactivos, a partir de los cuales se conduce a la fabricación de a-SiC:H diseñado bajo características específicas para diferentes necesidades de los biosensores existentes.

A.2 Caracterización óptica del a-SiC:H obtenido por PECVD.

Los diferentes procesos de depósito realizados fueron caracterizados para tensión residual, uniformidad y rugosidad, sin embargo es de vital importancia realizar un estudio óptico y electrónico que contribuya a conocer mejor el material y de esta forma aplicarlo en los diferentes dispositivos que requieren de mayor comprensión de dichas propiedades. A partir de lo anterior se realizaron mediciones de transmitancia en el rango UV visible mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 3B, los resultados son presentados en la Figura A 1.

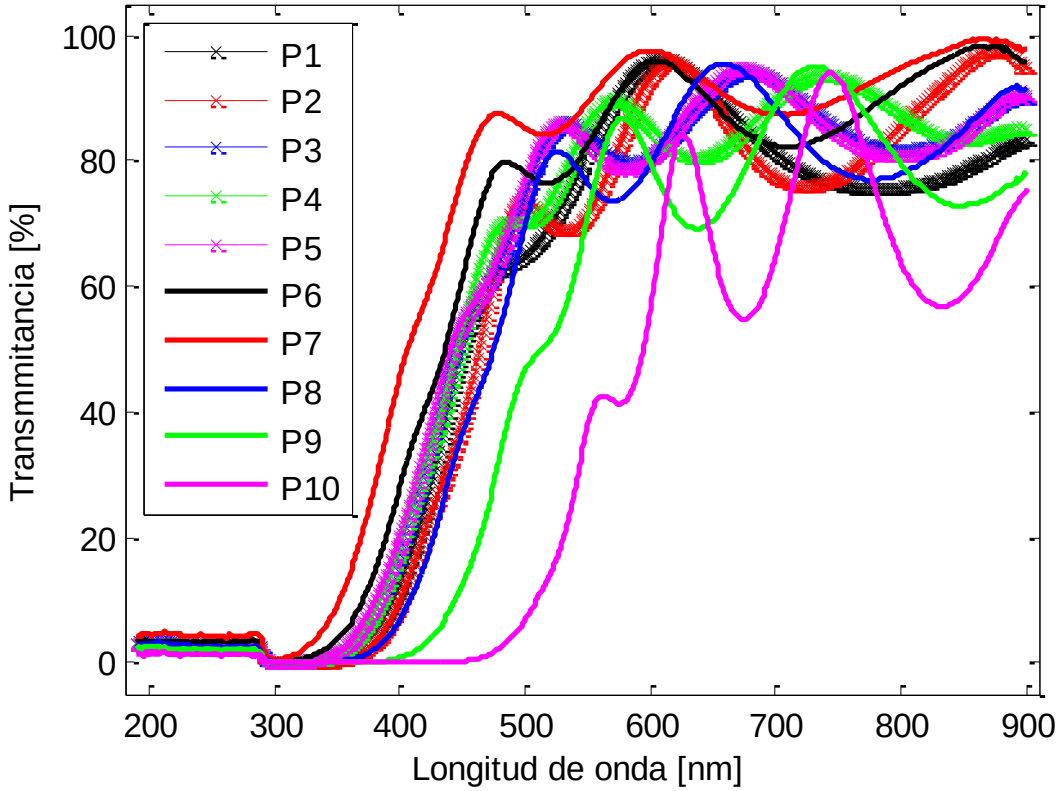


Figura A 1. Transmitancia vs longitud de onda depósitos de P1-P10.

Mediante el software PUMA (*Pointwise Unconstrained Minimization Approach*) [26] se procesan los datos de transmitancia con el fin de obtener el coeficiente de extinción y el índice de refracción. Tras obtener el coeficiente de extinción a partir del procesamiento de los datos de transmitancia en el software PUMA se procede a determinar el coeficiente de absorción según la ecuación A1.

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{A1}$$

Donde $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción, k es el coeficiente de extinción y λ es la longitud de onda absorbida. A partir del coeficiente de absorción en

función de las longitudes de onda se determina el ancho de banda de energía prohibida óptica E_{go} mediante la fórmula de Tauc (ecuación A2).

$$(\alpha hv)^{1/2} = B\left(hv - E_{go}\right) \tag{A2}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, v es la frecuencia y B es la pendiente. Al determinar el punto de corte con el eje de energía hv en la gráfica de la ecuación de Tauc se obtiene el valor del ancho de banda de energía prohibida óptica, como se ilustra en la Figura A 2, de esta forma se obtienen todos los puntos de corte para los procesos P1 a P10

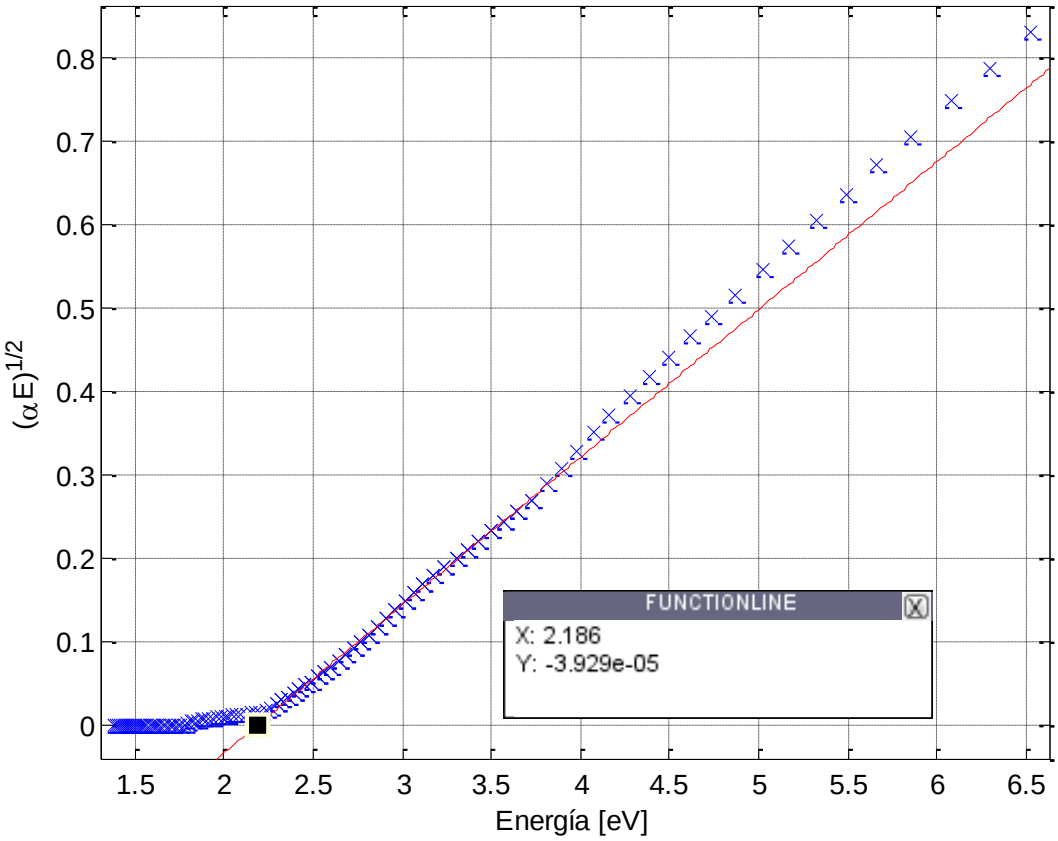


Figura A 2. Ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) determinada por regresión lineal de los datos $(\alpha E)^{1/2}$ vs Energía para el proceso P9.

En la Figura A 3 el aumento del ancho de banda de energía prohibida óptica dado por el incremento en la potencia del proceso de depósito puede deberse al aumento del bombardeo por parte de los átomos y moléculas ionizadas como de electrones, esto permite una mayor cantidad de carbono incorporado en el material, a su vez el material amorfo obtenido tendrá mayor variación estructural local lo que favorece el incremento en la cantidad de estados localizados, por lo cual crecen las colas del diagrama de densidad de estados, finalmente esto posibilita una menor energía en la transición de estados energéticos [27].

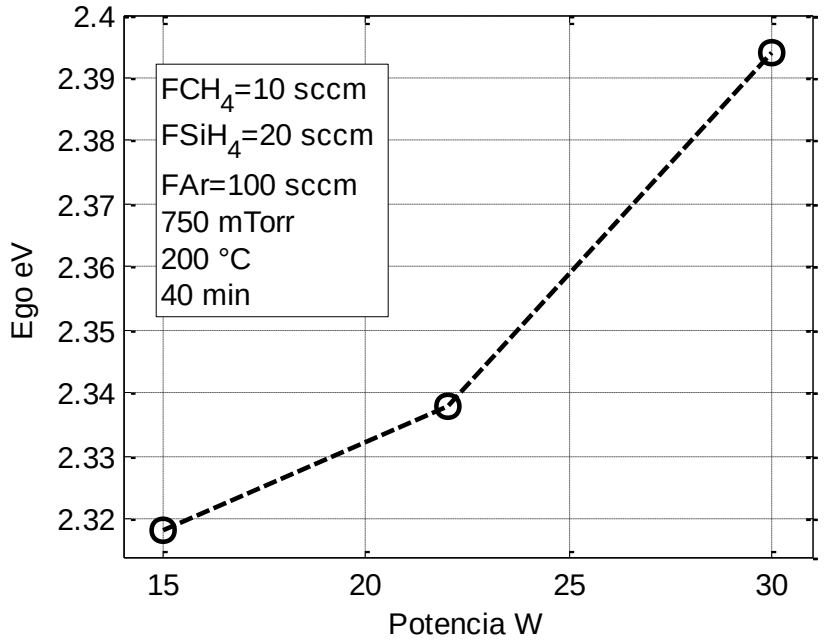


Figura A 3. Ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) vs potencia aplicada entre electrodos en la obtención de películas de a-SiC:H.

La elevación del ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) al incrementar la presión como se observa en la Figura A 4, puede deberse al aumento de las zonas oscuras del plasma donde se dan las colisiones inelásticas que permiten la disociación de las moléculas de silano y metano,

esto favorece el aumento de carbono en el material el cual incrementa el Ego ya que la energía necesaria para que los electrones realicen transiciones entre estados para el carbono amorfo son mayores.

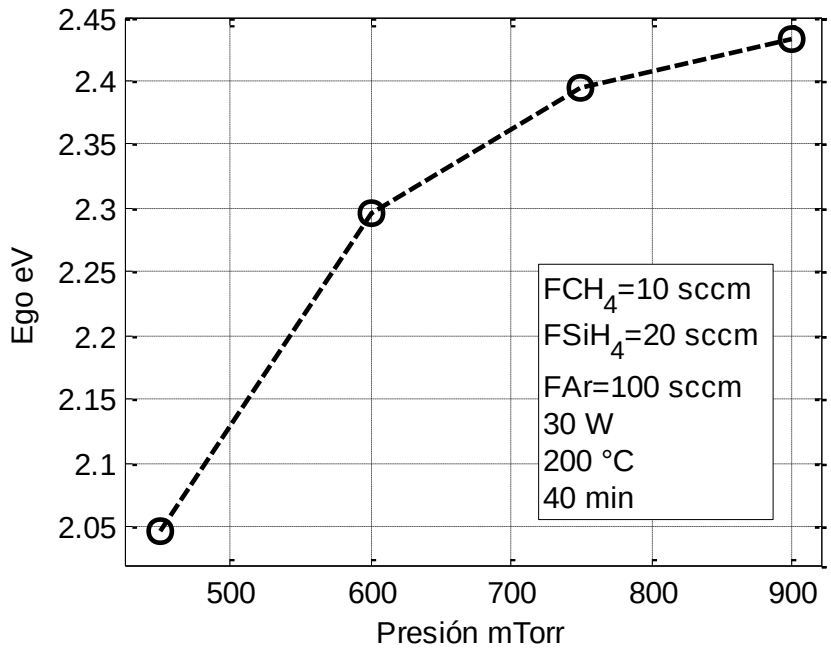


Figura A 4. Ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) vs presión de la cámara de proceso en la obtención de películas de a-SiC:H.

El aumento de ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) de 1.8 a 2.4 al incrementar la temperatura de 150 a 200 °C puede deberse a la pérdida de hidrogeno favoreciendo la formación de enlaces entre carbono-silicio, lo cual conduce a un aumento en la cantidad de carbono en el material.

En la Figura A 5 se observa una disminución del ancho de banda de energía prohibida óptica al elevar la razón de flujo de silano, esto desfavorece al contenido de carbono en el material debido a que la proporción de gases entre silano y metano aumenta y con ello la cantidad de silicio. A causa de lo anterior la cantidad de estados localizados es menor y así la energía

necesaria para que ocurran transiciones de electrones entre estados energéticos es más alta llevando a una reducción del Ego.

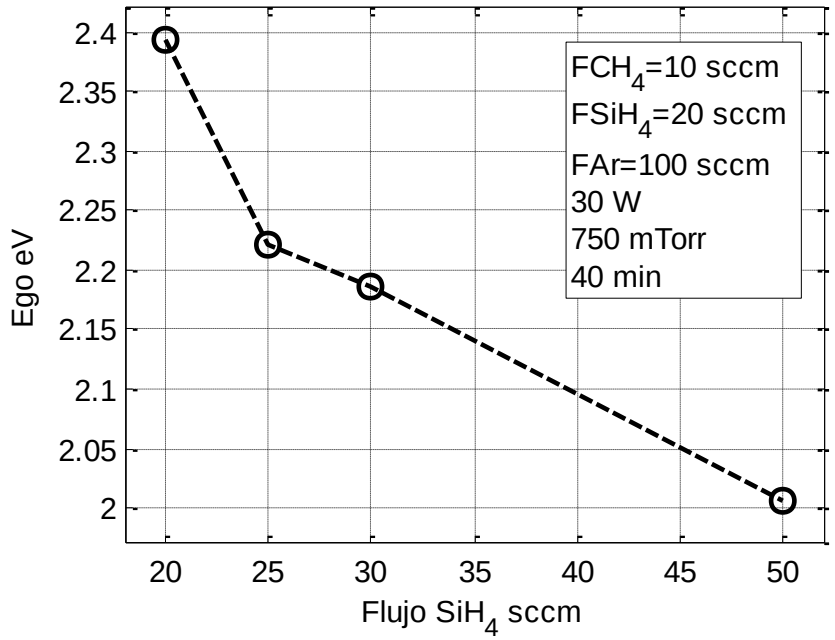


Figura A 5. Ancho de banda de energía prohibida óptica (Ego) vs Flujo de silano (SiH_4) en la obtención de películas de a-SiC:H.

Además de la obtención del ancho de energía prohibida óptico, el procesamiento de transmitancia en el software PUMA permite extraer también el índice de refracción en función de la longitud de onda (ver figuras Figura A 6 a Figura A 8).

La potencia es uno de los parámetros de fabricación que contribuye de manera más directa en el aporte de energía a los átomos ionizados, electrones y moléculas ionizadas, cuyas colisiones inelásticas facilitan la generación de radicales libre de carbono, con ello la posibilidad de que se difunda este elemento en el material es mayor, el índice de refracción se ve afectado directamente con la cantidad de carbono aun cuando las variaciones de composición sean mínimas.

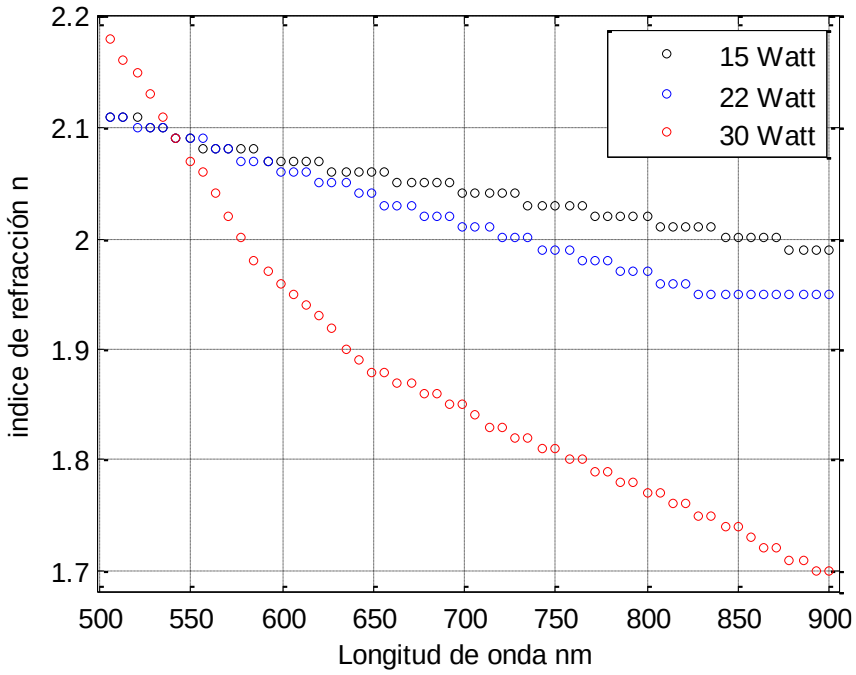


Figura A 6. Índice de refracción n vs longitud de onda nm para diferentes potencias aplicadas entre electrodos en la obtención de películas de a-SiC:H.

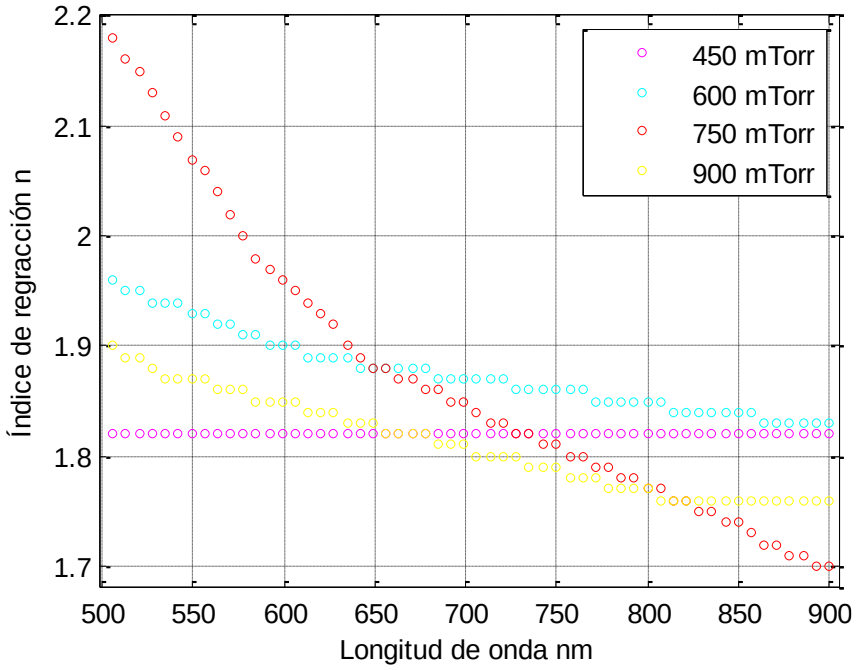


Figura A 7. Índice de refracción n vs longitud de onda nm para diferentes presiones de la cámara de proceso en la obtención de películas de a-SiC:H.

La Figura A 8 muestra indirectamente la influencia del carbono en el índice de refracción del material ya que a mayor cantidad de silicio introducido en la cámara de depósito, menor será la cantidad de carbono en la composición total del material obtenido, esto lleva a que el índice de refracción aumente.

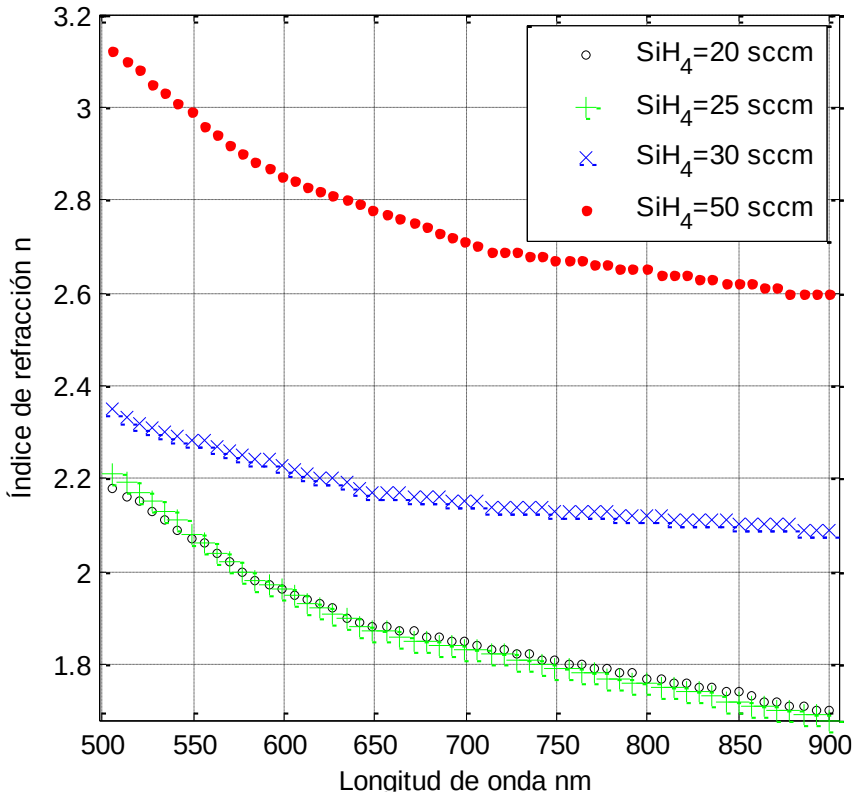


Figura A 8. Índice de refracción n vs longitud de onda nm para diferentes flujos de silano (SiH_4) en la obtención de películas de a-SiC:H.

A.3 Conductividad oscura del a-SiC:H obtenido por PECVD.

El a-SiC:H fue depositado sobre virio con vías de titanio utilizadas como contactos eléctricos (ver Figura A 9), para mediciones de corriente (I) al aplicar voltaje (V) en un rango de temperatura de 300 – 440 K. La conductancia G es determinada mediante la pendiente de las curvas de I vs V y junto a la medición de las dimensiones específicas del material por donde

circula la corriente (ver Figura A 10), se calcula la conductividad oscura del material (ver ecuación A3)

$$\sigma_D = \frac{GB}{t_h A} \tag{A3}$$

Donde σ_D es la conductividad oscura del material, B, A y t_h son el largo, ancho y espesor del material, respectivamente.

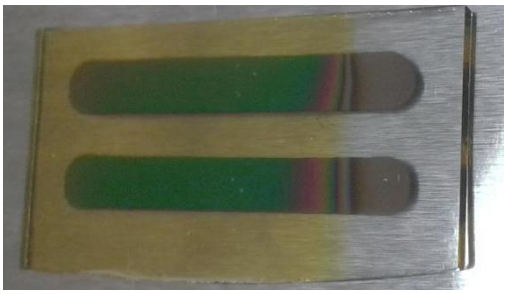


Figura A 9. Muestra de a-SiC:H depositado sobre vidrio con vías de titanio para mediciones de I vs V.

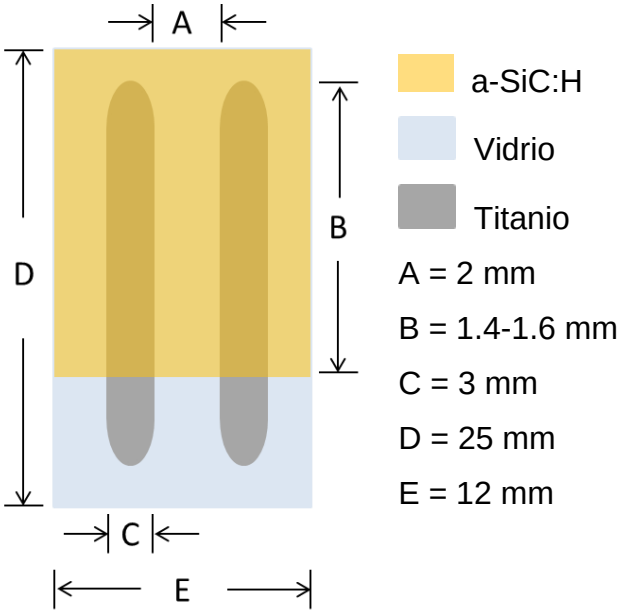


Figura A 10. Dimensiones de la muestra de a-SiC:H depositado sobre vidrio con vías de titanio.

Los cálculos de conductividad oscura para a-SiC:H en función del recíproco de la temperatura para los procesos de depósito de la Tabla 8 en el capítulo 2 son mostrados en la Figura A 11.

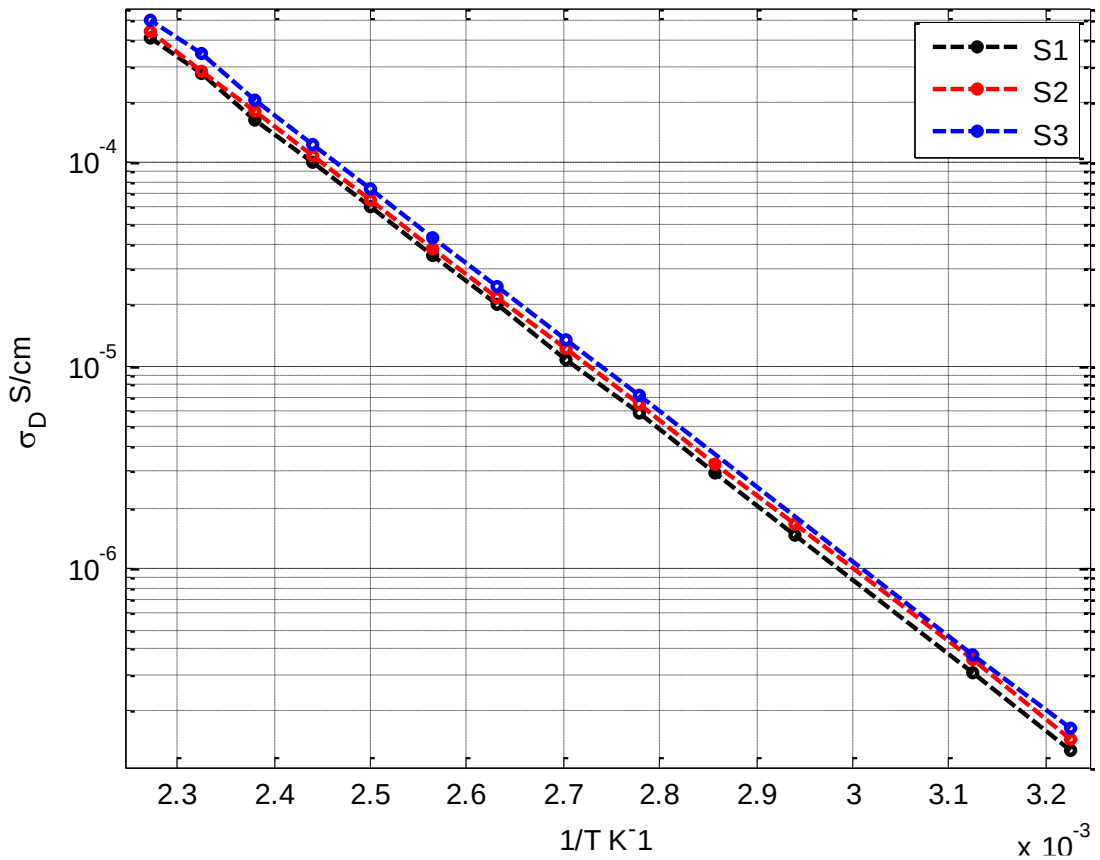


Figura A 11. Conductividad oscura vs recíproco de la temperatura para películas delgadas de a-SiC:H.

El comportamiento de la curva en la Figura A 11 describe el régimen de conducción activado térmicamente del a-SiC:H cuya expresión matemática se observa en la ecuación A4.

$$\sigma_D = \sigma_0 e^{-\frac{E_\sigma}{K_B T}} \tag{A4}$$

Donde σ_0 es el factor pre-exponencial, K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y E_σ es la energía de activación térmica para la conducción, la cual se determina y es mostrada en la para cada proceso de depósito.

Tabla A 1. Energías de activación térmicas de la conducción para los procesos de depósito S1, S2 y S3 de a-SiC:H.

$E_{\sigma S1}$	0.7302
$E_{\sigma S2}$	0.7214
$E_{\sigma S3}$	0.7697

Los datos obtenidos para las energías de activación térmica de la conducción contribuyen a la caracterización del a-SiC:H en el área electrónica.

Bibliografía

[1] L. M. Lechuga, «madrimasd,» Marzo - Abril 2006. [En línea]. Available: http://www.madrimasd.org/revista/revista35/tribuna/tribuna2.asp. [Último acceso: 25 Enero 2015].

[2] G. Duffo, « Instituto Nacional de Educación Tecnológica - INET,» 2011. [En línea]. Available: http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/biometales.pdf. [Último acceso: 22 Enero 2015].

[3] P. V. Pavplov, Física del estado sólido, Moscú: MIR Moscú, 1985.

[4] S. Janz, Amorphous Silicon Carbide for Photovoltaic, Friburgo de Brisgovia: Konstanzer Online-Publikations-System (KOPS), 2006.

[5] K. S. I. A. B. K. B. Akaoglu, «Carbon content influence on the optical constants of hydrogenated,» *Optical Materials ,* vol. 30, nº 3, p. 1257–1267, 2008.

[6] A. G. I. A. B. K. B. Akaoglu, «Influences of carbon content and power density on the uniformity of PECVD grown a-Si_1-x:C_x:H thin films,» *Vacuum ,* vol. 81, nº 4, p. 120–125, 2006.

[7] S. Wolfe, Microchip manufacturing, California USA: LATTICE PRESS, 2004.

[8] G. D. Y. Z. X. Q. H. L. W. S. Elong Chen, «RF-PECVD deposition and optical properties of hydrogenated amorfhous silicon carbide thin films,» *Ceramics International,* vol. 40, nº 5, pp. 9791-9797, 2014.

[9] Y. H. L. Dong S. Kim, «Annealing effects on a-SiC:H and a-SiC:H(F) thin films deposited by PECVD at room temperature,» *Thin Solid Films ,* vol. 261, nº 7, pp. 192-201, 1995.

[10] L. f. a. S.Suresh, Thin Film Material, New York: Cambridge University Press, 2006.

[11] U. v. H. l. U. L. A. P. y. U. G. M. Bicker, «Optical deflection setup for stress measurements in thin films,» *Review of Scientific Instruments,* vol. 69, nº 2, p. 461, 1998.

[12] Y. H. L. Dong S. Kim, «Annealing effects on a-SiC:H and a-SiC:H(F) thin films deposited by PECVD at room temperature.,» *Thin solid films,* vol. 261, nº 13, pp. 192-201, 1995.

[13] N. Larburu Arrizabalaga, de *Máquinas. Prontuario. Técnicas máquinas herramientas.*, Madrid, Thomson Editores, 2004.

[14] B. C. D. P. P. Y. Y. L. Ciprian Iliescu, «PECVD amorphous silicon carbide membranes for cell culturing,» *Sensors and Actuators B,* vol. 129, pp. 404-411, 2008.

[15] P. D. R. Z. G. H. W. W. Yiying Zhang, «Structure and properties of hydrogenated amorphous silicon,» *Journal of Non-Crystalline Solids ,* vol. 354 , nº 17, p. 1435–1439, 2008.

[16] L. Romero, I. Zaldivar Huerta, J. Reynoso Hernández, C. Reyes Betanzo, M. Maya Sánchez y M. Aceves Mijares, «Proceso de grabado seco de silicio monocristalino para aplicaciones en guías de onda coplanares,» *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA,* vol. 56, nº 1, pp. 92-96, 2010.

[17] S. A. M. y. J. S. C. Reyes-Betanzo, «Grabado anisotróico de silicio para aplicación en micromaquinado usando plasmas de SF6/CH4/O2/Ar y SF6/CF4/O2/Ar,» *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA,* vol. 50, p. 203–207, 2004.

[18] V. K. R. KnizikeviWiusa, «Anisotropic etching of silicon in SF6 plasma,» *Vacuum,* vol. 77, pp. 1-4, 2004.

[19] M. E. C. R. G. k. D. S.-L. U. Schmid, «Etching characteristics and mechanical properties od a-SiC:H thin films.,» *Sensors and Actuators A,* vol. 94, pp. 87-94, 2001.

[20] N. I. M. a. K. E. P. GREGORY T. A. KOVACS, «Bulk Micromachining of Silicon,» *PROCEEDINGS OF THE IEEE,* vol. 86, nº 8, pp. 1536 - 1551, 1998.

[21] A. M. a. A. L. Michael Bauhuber, «Isotropic wet chemical etching of deep channels with optical surface quality in silicon with HNA based etching solutions,» *Materials Science in Semiconductor Processing,* vol. 16, pp. 1428-1433, 2013.

[22] Q. F. X. T. T. W. X. H. A. J. Z. M. Shengbo Sang, «PDMS micro-membrane capacitance-type surface stress biosensors for,» *Microelectronic Engineering,* vol. 134, pp. 33-37, 2015.

[23] E. D. M. J. G. W. C. A. B. a. R. V. T. C. B. DALTON, «Outbreaks of enterotoxigenic Escherichia coli infection in American adults: a clinical and epidemiologic pro®le,» *Epidemiol. Infect.,* vol. 123, pp. 9-16, 1999.

[24] G. Rodríguez-Angeles, «Principales características y diagnóstico de los grupos patógenos de Escherichia coli,» *Salud pública Méx.,* vol. 44, nº 5, pp. 464-475, 2002.

[25] T. J. o. U. B. Studies, «Pathogen profile dictionary,» 2010. [En línea]. Available: http://www.ppdictionary.com/bacteria/gnbac/coli_tox.htm. [Último acceso: 10 Mayo 2015].

[26] S. U. o. C.-. D. o. A. M.-D. o. A. P. a. o. S. P.-D. o. C. Science, «Pointwise Unconstrained Minimization Approach,» FAPESP, CAPES and CNPq., 1999. [En línea]. Available: http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/. [Último acceso: 7 Octubre 2014].

[27] A. Á. GARCÍA, «La densidad de estados y el coeficiente de absorción en películas de silicio amorfo hidrogenado intrínseco.,» *Revista Mexicana de Física,* vol. 42, nº 5, pp. 757-775, 1996.