

Ismael Pellejero Alcázar

Fabricación de microdispositivos
basados en zeolitas y su aplicación
en sensores y membranas

Departamento

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es

Pina Iritia, María Pilar
Sesé Monclús, Javier

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Tesis Doctoral

**FABRICACIÓN DE MICRODISPOSITIVOS BASADOS EN
ZEOLITAS Y SU APLICACIÓN EN SENsoRES Y MEMBRANAS**

Autor

Ismael Pellejero Alcázar

Director/es

Pina Iritia, María Pilar
Sesé Monclús, Javier

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2012

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

"Fabricación de microdispositivos basados en zeolitas y su aplicación en sensores y membranas"

Memoria para optar al grado de Doctor
por la Universidad de Zaragoza presentada
por:

D. Ismael Pellejero Alcázar

Diciembre, 2011



Dª. María Pilar Pina Irítia, Profesora Titular de Universidad, del Departamento Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza y **D. Javier Sesé Monclús**, Profesor Contratado Doctor, del Departamento Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza.

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada:

“Fabricación de microdispositivos basados en zeolitas y su aplicación en sensores y membranas”

se ha realizado bajo su dirección por **D. Ismael Pellejero Alcázar**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 12 de Diciembre del 2011

Fdo. Prof. Dra. María Pilar Pina

Fdo. Prof. Dr. Javier Sesé

INDICE

Resumen y objetivos	1
1. Introducción	3
1.1 Materiales zeolíticos	3
1.1.1 Antecedentes	3
1.1.2 Generalidades de las zeolitas.....	4
1.1.2.1 Estructura cristalina	4
1.1.2.2 Síntesis de zeolitas	7
1.1.2.3 Estructura MFI.....	10
1.1.3 Propiedades	11
1.1.4 Futuro de los materiales zeolíticos	14
1.2 Fabricación de microdispositivos.....	15
1.2.1 Conceptos básicos.....	15
1.2.2 Micromecanizado.....	17
1.2.3 Técnicas litográficas.....	19
1.2.4 El silicio	22
1.2.5 Depósito y crecimiento de capas	24
1.2.5.1 Capas dieléctricas.....	24
1.2.5.2 Capas conductoras.....	26
1.2.6 Implantación iónica	26
1.2.7 Procesos de grabado	28
1.2.7.1 Grabados por vía seca.....	28
1.2.7.2 Grabados por vía húmeda.....	31
1.3 Aplicaciones de las zeolitas en la microescala	35
1.3.1 Campos de aplicación	35
1.3.2 En sensores de gases y vapores	37
1.3.3 En micromembranas y microrreactores	39
1.4 Sensores de gas basados en micropalancas	42
1.4.1 Clasificación de sensores	42
1.4.2 Características que definen un sensor	44
1.4.3 Sensores básicos resonadores – micropalancas.....	46

1.4.3.1	Principio de transducción.....	47
1.4.3.2	Métodos de detección	48
1.4.3.3	Métodos de actuación	50
1.4.3.4	Comportamiento mecánico	51
2.	Síntesis de zeolitas sobre sustratos silíceos.....	57
2.1	Objetivo del capítulo	57
2.2	Antecedentes de síntesis de capas zeolíticas	57
2.3	Sustratos utilizados	59
2.3.1	Obleas de silicio.....	59
2.3.2	Obleas con óxido de silicio	60
2.3.3	Obleas con nitruro de silicio.....	62
2.4	Síntesis de nanocristales para sembrado.....	62
2.4.1	Síntesis de nanocristales de silicalita (MFI).....	63
2.4.2	Síntesis de nanocristales de zeolita A (LTA)	64
2.4.3	Síntesis de nanocristales de zeolita Y (FAU).....	65
2.5	Siembra de sustratos silíceos	66
2.5.1	Mejora de la unión semilla - soporte	66
2.5.2	Técnica de siembra mediante centrifugación.....	68
2.5.3	Técnica de siembra mediante microgota.....	72
2.6	Síntesis hidrotermal sobre sustratos siliceos.....	73
2.6.1	Síntesis de capas se silicalita y ZSM-5	74
2.6.2	Síntesis de capas de zeolita A.....	77
2.6.3	Síntesis de capas de zeolita Y	78
2.7	Conclusiones de la síntesis de zeolitas.....	79
3.	Microfabricación sobre películas de zeolita	81
3.1	Objetivo del capítulo	81
3.2	Antecedentes en microfabricación sobre zeolitas.....	81
3.3	Proceso fotolitográfico.....	83
3.4	Grabados por vía húmeda.....	84
3.4.1	Grabado mediante ácido fluorhídrico	84
3.4.2	Uso selectivo del ácido fosfórico.....	87

3.4.3	Grabado selectivo en volumen de silicio	88
3.5	Grabados por vía seca.....	89
3.5.1	Grabado por bombardeo iónico de plasma de argón.....	89
3.5.2	Grabado seco mediante plasma reactivo (RIE).....	91
3.6	Conclusiones de la microfabricación	94
4.	Etapa de activación de la capa zeolítica.....	97
4.1	Objetivo del capítulo.....	97
4.2	Formación de defectos durante la activación	97
4.3	Tratamientos de activación estudiados	100
4.3.1	Tratamiento de calcinación estándar en atmósfera controlada ...	100
4.3.2	Tratamiento con ozono.....	101
4.3.3	Tratamiento con plasma de oxígeno	102
4.3.4	Tratamiento mediante <i>Rapid Thermal Processing</i>	103
4.4	Resultados activación	104
4.4.1	Estudio de eliminación del SDA en membranas de silicalita autosostentadas.....	104
4.4.2	Estudio de eliminación del SDA en capas policristalinas de silicalita sobre obleas de silicio	106
4.4.2.1	Análisis FTIR	106
4.4.2.2	Análisis TGA.....	107
4.5	Conclusiones	109
5.	Fabricación de micropalancas de zeolita	111
5.1	Objetivo.....	111
5.2	Proceso de fabricación.....	111
5.2.1	Esquema del proceso de fabricación	111
5.2.2	Liberación mediante ataque seco RIE.....	114
5.2.3	Liberación mediante ataque húmedo con TMAH.....	115
5.3	Evaluación del comportamiento mecánico de la micropalanca.....	117
5.4	Cálculo de las propiedades mecánicas.	121
5.4.1	Sistema óptico utilizado para la medida de la frecuencia de resonancia	121
5.4.2	Obtención de las frecuencias de vibración	122
5.4.3	Determinación del módulo de Young	123

5.5 Ampliación del cálculo de las propiedades mecánicas.....	125
5.5.1 Determinación de los modos y frecuencias de resonancia	125
5.5.2 Caracterización de las propiedades	127
5.5.2.1 Influencia del proceso de eliminación del agente estructurante	128
5.5.2.2 Influencia del ambiente de medida	130
5.5.2.3 Variación de las propiedades mecánicas con respecto a la temperatura	133
5.6 Experimentos de adsorción de gases y vapores	135
5.7 Conclusiones de las micropalancas de zeolita	137
6. Fabricación de micromembranas de zeolita	141
6.1 Motivación y objetivo del capítulo	141
6.2 Proceso de Fabricación	142
6.2.1 Diseños preliminares.....	142
6.2.2 Nuevo diseño y protocolo de fabricación final	145
6.3 Separación con membranas zeolíticas.....	149
6.4 Sistema experimental para medidas de permeación	152
6.5 Resultados de permeación.....	153
6.5.1 Activación in-situ de la membrana.....	153
6.5.2 Separación de mezclas binarias H_2/CO_2	155
6.6 Conclusiones	159
7. Fabricación de micropalancas de silicio con silicalita integrada.....	161
7.1 Objetivo	161
7.2 Descripción general del diseño planteado.....	161
7.2.1 Sistema de actuación	162
7.2.2 Sistema de detección	163
7.3 Proceso de fabricación	164
7.3.1 Descripción de las etapas de fabricación	164
7.3.2 Inspección y visualización de los prototipos fabricados	168
7.3.2.1 Inspección de micropalancas de silicio sin capa de zeolita (obleas 1 y 2)	168

7.3.2.2	Inspección de las micropalancas con capa de silicalita integrada (oblea 3).....	170
7.4	Caracterización mecánica y térmica	172
7.4.1	Sistema experimental de actuación, detección y calefacción	172
7.4.2	Caracterización mecánica	174
7.4.3	Caracterización térmica	176
7.5	Conclusiones	179
8.	Detección de explosivos con micropalancas de silicio funcionalizadas con zeolitas.	181
8.1	Resumen	181
8.2	Detección de explosivos.....	181
8.3	Descripción de los dispositivos utilizados.....	184
8.4	Recubrimientos nanoporosos.....	185
8.4.1	Zeolitas utilizadas.....	185
8.4.2	Funcionalización mediante intercambio iónico	186
8.5	Descripción del procedimiento experimental	189
8.5.1	Descripción del montaje experimental.....	190
8.5.2	Incorporación a las micropalancas.....	191
8.5.3	Cálculo de la cantidad de zeolita depositada.....	192
8.5.4	Medida en continuo de la variación de frecuencia.....	193
8.6	Resultados de detección con palancas milimétricas	196
8.6.1	Resultados preliminares de detección usando QCMs con zeolitas intercambiadas.....	198
8.6.2	Influencia del recubrimiento en el factor de calidad.....	199
8.6.3	Detección de vapores.....	200
8.6.4	Detección de mezclas binarias	203
8.6.5	Comparación polímero – zeolita como capa sensible	205
8.7	Resultados de detección con palancas micrométricas.....	207
8.7.1	Descripción de las micropalancas	208
8.7.2	Detección de vapores de 2-nitrotolueno	209
8.7.3	Presencia de solventes como interferencia	212
8.8	Discusión de los resultados.....	213
8.9	Conclusiones del capítulo	215

9. Conclusiones	217
10. Bibliografía	219
Anexo 1. : Síntesis de zeolitas	243
Anexo 2. : equipos de la sala blanca	247
Anexo 3. : datos de las micropalancas de silicalita medidas.	252
Anexo 4. : Datos micromembranas.....	254
Anexo 5. : Descripción general de los distintos diseños de micropalancas propuestos	256
Anexo 6. Equipos de caracterización	259

RESUMEN Y OBJETIVOS

La investigación motivo de esta Tesis doctoral forma parte de una de las líneas de trabajo que se viene desarrollando desde hace unos años y que tiene por objeto la fabricación de microdispositivos basados en zeolitas. Este trabajo se ha realizado dentro del grupo de investigación NFP (*Nanoporous Films and Particles group*) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza y miembro integrante del Instituto Universitario de Nanociencia en Aragón.

Las zeolitas son materiales microporosos tipo aluminosilicatos hidratados con cationes móviles compensando los defectos de carga de su estructura que presentan, entre otras características, un tamaño de poro de dimensiones moleculares, una elevada capacidad de adsorción de carácter específico, selectividad de tamaño y forma, capacidad de intercambio iónico, actividad catalítica y conductividad iónica. Las propiedades que nos ofrecen las zeolitas, las hacen candidatos ideales para poder utilizarlas en un sinfín de aplicaciones. De hecho, este grupo de investigación avala esta afirmación con una amplia experiencia en síntesis de estos materiales microporosos y sus aplicaciones en procesos de separación, catálisis, sensores o en biotecnología (la liberación controlada de fármacos, agentes de contraste, prótesis biocompatibles, regeneración de tejidos...).

Muchas de las aplicaciones descritas de las zeolitas tienen un gran potencial de progreso en el mundo de la microescala. Los microdispositivos han experimentado un gran auge en las últimas décadas, estando presentes en la mayoría de los sectores de desarrollo actuales. La unión de ambos mundos, zeolita y microdispositivos, supone una expansión considerable de las posibles aplicaciones. Entre estas destacaríamos las múltiples posibilidades de incorporación a los dispositivos *lab-on-a-chip*, ya sea en aplicaciones de detección, microseparación o microrreacción.

El objetivo del trabajo presentado en esta memoria ha sido el desarrollo de nuevos microsistemas zeolíticos. Destacar, a modo resumen, los siguientes apartados en los que se ha trabajado:

- Se ha optimizado el proceso de fabricación de micromembranas de silicalita. Las micromembranas desarrolladas tienen una alta área permeable y se han probado satisfactoriamente para la separación de mezclas CO_2/H_2 , obteniéndose buenos factores de separación.
- Se han microfabricado por primera vez micropalancas de zeolita (en este caso también silicalita). A partir de la detección de la resonancia de las mismas se pudo determinar con gran precisión las propiedades mecánicas de la zeolita (Módulo de Young). Estas micropalancas se han utilizado como sensores de vapores (H_2O , Etanol, Tolueno), reportándose altas sensibilidades de detección.
- Se han estudiado diferentes zeolitas para la detección de explosivos. Para ello se ha desarrollado un sensor másico basado en micropalancas de silicio con

detección piezorresistiva y excitación electromagnética. Como molécula modelo de detección de explosivos se ha utilizado 2-Nitrotolueno. Las micropalancas se han recubierto con las distintas zeolitas que actúan como adsorbente selectivo del analito a detectar. Se ha calculado la sensibilidad, selectividad ideal, tiempos de respuesta y recuperación y límites de detección.

Para la consecución de estos objetivos han sido necesarios una serie de estudios adicionales, también realizados para el desarrollo de esta memoria. Destacar:

- Estudio de la síntesis y del crecimiento de capas policristalinas de zeolita MFI (silicalita y ZSM-5), LTA y FAU sobre obleas de silicio, optimizando las condiciones de síntesis (pH, tiempo de síntesis, temperatura).
- Compatibilización de los procesos de microfabriación en Sala Limpia con los protocolos de síntesis de zeolitas.
- Estudio sistemático sobre las capas de zeolitas crecidas de los distintos procesos de microfabricación utilizados convencionalmente en microfabricación: fotolitografía, húmedos y secos, etc.
- Estudio de diferentes procesos de eliminación del agente estructurante de los poros de la zeolita y compatibilización con las microestructuras desarrolladas.

Parte del trabajo se ha presentado en diversos congresos internacionales y ha sido objeto de publicación en revistas especializadas en la materia. Por orden cronológico:

- *“Development of etching processes for the micropatterning of silicalite films”.* Pellejero, I.; Urbiztundo, M.; Villarroya, M.; Sesé, J.; Pina, M. P.; Santamaría, J. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 114 (1-3), 110-120.
- *“Zeolite-modified cantilevers for the sensing of nitrotoluene vapors”.* Urbiztundo, M. A.; Pellejero, I.; Villarroya, M.; Sesé, J.; Pina, M. P.; Dufour, I.; Santamaría, J., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, 137 (2), 608-616
- *“Optical vibrometer for mechanical properties characterization of silicalite-only cantilever based sensors”.* Agustí, J.; Pellejero, I.; Abadal, G.; Murillo, G.; Urbiztundo, M. A.; Sesé, J.; Villarroya-Gaudó, M.; Pina, M.; Santamaría, J.; Barniol, N., *Microelectronic Engineering* **2010**, 87 (5-8), 1207-1209.
- *“Explosives detection using nanoporous coatings”.* Pina, M.P.; Pellejero, I.; Urbiztundo, M.; Sese, J.; Santamaria, J. In *Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications III*, Orlando, Florida, USA, SPIE: Orlando, Florida, USA, **2011**; pp 803124-16.
- *“Nanoporous Silicalite-only Cantilevers as Micromechanical Sensors: fabrication, resonance response and VOCs sensing performance”.* Pellejero, I.; Agustí, J.; Urbiztundo M.A.; Sesé, J.; Pina M.P.; Santamaría, J; Abadal, G.; *Sensors & Actuators: B. Chemical* (Enviado).

1. INTRODUCCIÓN

1.1 MATERIALES ZEOLÍTICOS

1.1.1 ANTECEDENTES

El nombre de zeolita deriva de la unión de dos palabras griegas “zeo” que significa hervir y “*lithos*” que es piedra. Este nombre fue dado por el químico y gemólogo sueco Axel Fredick Cronstedt en 1756 cuando, investigando un nuevo mineral procedente de una mina de cobre identificado como estilbita, observó que al calentar a la llama este desprendía violentamente agua. Pero cuando el mismo mineral se enfriaba volvía a hidratarse, de manera que se podían realizar ciclos sucesivos de hidratación y secado de manera reversible [¹].

Desde entonces y hasta dos siglos después, se identificaron sólo unos pocos especímenes nuevos de esta familia de minerales estudiados con un enfoque meramente geológico. El despegue en la identificación y estudio de nuevas zeolitas viene asociado a los avances en las técnicas instrumentales de caracterización, especialmente a la difracción de rayos X, que permite conocer la estructura cristalina propia de cada familia zeolítica. En la década de los años treinta, debido al descubrimiento de sus propiedades como tamices moleculares se empiezan a estudiar en detalle sus características únicas para determinadas aplicaciones industriales. Es en 1950 cuando fue sintetizada la primera zeolita por la Union Carbide Corporation de Estados Unidos para su utilización como intercambiador iónico [²]. El empuje definitivo se realiza en los años 70 coincidiendo con la crisis del petróleo. La búsqueda de catalizadores mejores y más selectivos por el proceso de reformado catalítico del petróleo (proceso FCC) dio como resultado la aparición de la zeolita ZSM-5 de la Mobil Oil Company [³]. Durante esta década se descubrieron y sintetizaron muchas de las zeolitas convencionalmente utilizadas y disponibles comercialmente [⁴], y se estudiaron en detalle sus propiedades particulares y posibles aplicaciones.

Es a partir de finales de la década de los 80 cuando se comienzan a desarrollar capas policristalinas zeolíticas para el desarrollo de membranas microporosas aprovechando no sólo sus propiedades específicas de adsorción sino también sus propiedades como tamiz molecular [^{5, 6}]. En 1995, el grupo de investigación en catálisis del profesor Dalmon del CNRS [⁷] desarrollan, a nivel de laboratorio, el primer reactor de membrana catalítica para aplicaciones en reacciones de deshidrogenación, el cual aúna las propiedades de separación con la consabida aplicación catalítica de las zeolitas. Ya en 2001 la empresa Mitsui Company construye, a nivel industrial, la primera planta de deshidratación de alcoholes mediante pervaporación utilizando módulos de membrana de zeolita A [⁸].

El interés en el desarrollo de la síntesis de nuevas zeolitas y materiales relacionados no ha cesado hasta nuestros días como demuestra la reciente publicación por el grupo del profesor Corma del Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia de la síntesis de una zeolita natural muy escasa, la boggsita [⁹]. Esta zeolita, con una topología de tamaño de poro y canales entrecruzados muy característica, abre nuevas e interesantes oportunidades en el

campo de la catálisis. Los nuevos estudios se han centrado en el sentido de aumentar el tamaño de poro de las estructuras, que ha venido de la mano de la utilización nuevos tipos de agentes estructurantes (como en el caso de la boggsita) o de la incorporación/sustitución de nuevos átomos coordinados en la estructura (P, Ti, Al...). De esta manera aparecen nuevos materiales, por ejemplo con estructuras octa-penta-tetra coordinadas (OPTs) [10] como la familia de los titanosilicatos (ETS-10 y la ETS-4) [11], los materiales deslaminados [12, 13], estructuras porosas metal-orgánicos (MOFs) [14], aluminofosfatos (ALPOs) [15], galofosfatos (GaPOs) [16], y materiales mesoporosos tipo M41S [17] y SBA [18] de poro muy grande (hasta 20nm). En este último caso las paredes no son cristalinas y la periodicidad viene dada por la distribución uniforme de los sistemas de poros y cavidades.

1.1.2 GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos IA y IIA, con estructura microporosa en donde se alojan moléculas de agua [19]. Una definición más amplia es la que da el subcomité en zeolitas de IMA CNMMN (International Mineralogical Association. Commission on New Minerals and Mineral Names):

“Las zeolitas se definen como sustancias cristalinas con una estructura caracterizada por una red de tetraedros constituidos por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión. Esta estructura contiene cavidades abiertas en forma de jaulas y canales. Estas se ocupan usualmente por moléculas de agua y cationes extra-estructurales que comúnmente son intercambiables. Los canales son suficientemente grandes para permitir el paso de otras especies. En las fases hidratadas, la deshidratación ocurre a temperaturas por debajo de los 400°C y es, en gran parte, reversible. La estructura puede ser alterada por grupos (OH-, F-) que ocupan el vértice de un tetraedro no compartido con los tetraedros adyacentes” [20].

Las unidades primarias de construcción de la red tridimensional de la estructura son tetraedros en cuyo centro se encuentran los átomos T (T = Si⁴⁺ o Al³⁺, y en menor medida P⁴⁺, Zn²⁺, etc.) y en los vértices átomos de oxígeno. Los tetraedros se unen entre sí formando estructuras que vendrán determinadas por el ángulo T-O-T que presenta más flexibilidad que el que forma el tetraedro unidad. La densidad estructural de este tipo de materiales microporosos puede definirse como el número de tetraedros por cada 1000 Å³, de tal manera que sólo se consideran de tipo zeolítico aquellas estructuras que tienen una densidad estructural inferior a 21 y superior a 11,1.

1.1.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

La fórmula estructural de las zeolitas se basa en la celdilla unidad cristalográfica representada como [19]:

$$M_{x/n}^{n+} \cdot [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot w H_2O$$

Donde M es el catión de compensación de la estructura formada por el aluminosilicato, n es la valencia del catión, y donde hay w moléculas de agua adsorbidas por celdilla unidad.

Todas las estructuras zeolíticas se pueden construir ensamblando una unidad de construcción básica, el tetraedro (TO_4), con un patrón periódico para formar unidades de construcción más complejas. El anillo es el grupo de estas unidades más sencillo. El número de átomos (T) coordinados en el anillo que conforman las cavidades está relacionado con el tamaño de poro de las zeolitas: poro extragrande ($d_{\text{poro}} > 0,9 \text{ nm}$, anillos de 14, 18 ó 20 T), grande ($0,6 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 0,9 \text{ nm}$, anillos de 12 T), mediano ($0,5 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 0,6 \text{ nm}$, anillos de 10 T) y pequeño ($0,3 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 0,5 \text{ nm}$, anillos de 6, 8 ó 9 T) [21] (ver Ilustración 1). Los anillos más comunes contienen 4, 5, 6, 8 10 ó 12 tetraedros, mientras que los de 3, 7 ó 9 tetraedros son muy escasos. Aunque también se han preparado materiales con estos anillos e incluso con formaciones de 14, 18 y de hasta 20 o 30 tetraedros como han demostrado las recientes investigaciones por parte del Instituto de Tecnología Química de Valencia con las nuevas zeolitas ITQ-33, ITQ-37 e ITQ-44 [22-24].

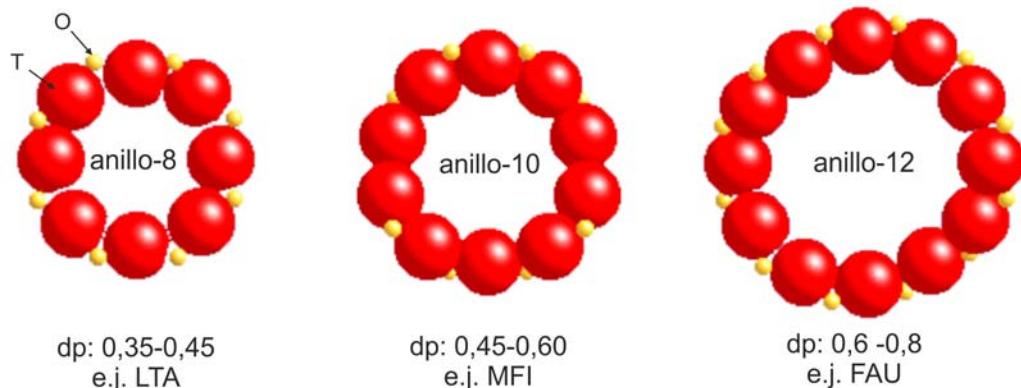


Ilustración 1: Relación entre el número de átomos del anillo y el tamaño de poro de las zeolitas.

El siguiente nivel jerárquico se obtiene construyendo grandes unidades compuestas a partir de anillos que dan lugar a un diverso conjunto de estructuras. Los elementos más significativos de estas estructuras son los que se describen a continuación. Las JAULAS son poliedros cuyos anillos más grandes son demasiados estrechos para permitir el paso de moléculas mayores que el agua, considerándose los anillos de 6 tetraedros el tamaño límite para formarlas. Las CADENAS se consideran poliedros unidimensionales que se encuentran frecuentemente entre las estructuras de las zeolitas. Las CAVIDADES son unidades poliédricas cuya extensión es limitada y que difieren de las jaulas en que contienen ventanas que permiten el paso de moléculas por el interior de la cavidad. Los CANALES son poros que se extienden infinitamente en al menos una dimensión con un mínimo tamaño de apertura (el anillo) que permite la difusión de moléculas a lo largo del poro. En muchas zeolitas los canales se entrecruzan formando sistemas microporosos bi y tridimensionales. Las dimensiones del canal o cavidad constituyen una de las propiedades críticas de los materiales zeolíticos, ya que determinan el tamaño máximo de las moléculas que pueden difundir desde el exterior de los cristales zeolíticos a sus microporos. En la Ilustración 2 se presenta el esquema de la formación de las zeolitas a partir de las unidades fundamentales hasta las distintas estructuras finales.

Los distintos sistemas de poros y cavidades [25] que componen las redes están ordenados por un código de tres letras dado por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, International Zeolite Association)

(<http://www.izastructure.org/databases>). Cada código describe todas las variantes de una estructura con una topología determinada: conectividad de los átomos tetracoordinados, tamaño y forma del poro, dimensiones del sistema de canales, volumen y ordenación de las cajas estructurales y tipo de sitios de intercambio iónico disponibles. En la actualidad el número de estructuras zeolíticas que se han descubierto se eleva hasta 197.

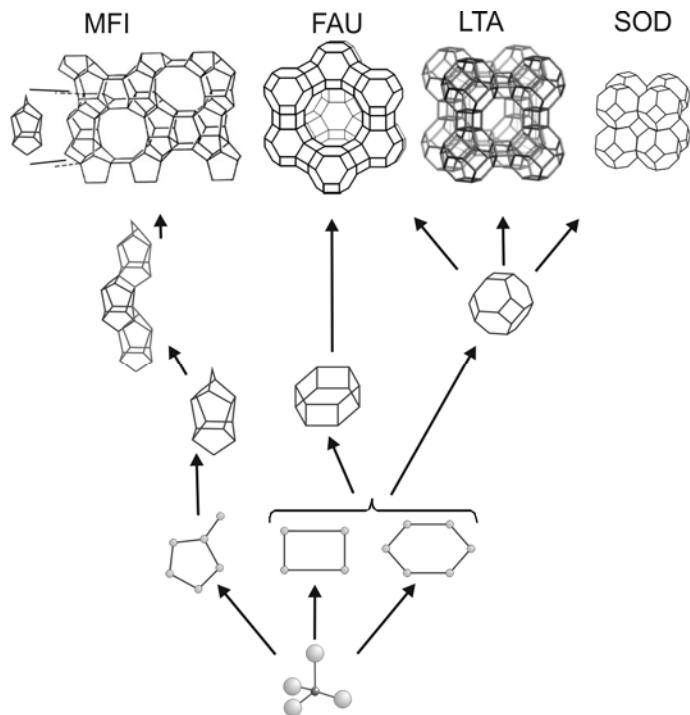


Ilustración 2: Proceso de construcción de zeolitas a partir de las unidades primarias tetraédricas TO_4 . Basado en García y Pérez [26].

Tabla 1: Características estructurales de las zeolitas utilizadas.

Estructuras	Características de los canales: Dimensión (nm)	Densidad estructural (T/1000 Å ³)	Unidades de construcción secundaria	Unidades de construcción primaria	Tamaño del anillo (átomos)
LTA	0,41x0,41 dirección [100] 3-dimensional	12,9	8 o 4-4 o 6-2 o 6 o 1-4-1 o 4	d4R sod lta	8, 6, 4
MFI	0,55x0,51 dirección [100] 0,53x0,56 dirección [010] 3-dimensional	18,4	5-1	mor cas mel mfi	10, 6, 5, 4
FAU	0,74x0,74 dirección [111] 3-dimensional	13,3	6-6 o 6-2 o 6 o 4-2 o 1-4-1 o 4	d6R sod	12, 6, 4

En la Tabla 1 se presentan las propiedades estructurales de las zeolitas utilizadas en este trabajo. Se muestran, para cada una de ellas las características de los canales porosos (dimensión, orientación e interconexión), densidad estructural (“framework density”), número de átomos que constituyen los anillos y la asociación de unidades primarias y secundarias. Como ya se ha comentado, el

análisis por difracción de rayos X (DRX) es la técnica más adecuada para conocer y caracterizar la estructura de cada tipo de zeolita. En la Ilustración 3 se muestran los patrones de difracción de los tres tipos de zeolitas estudiados, señalando los planos cristalográficos (hkl) característicos de cada una de ellas y que permiten su identificación.

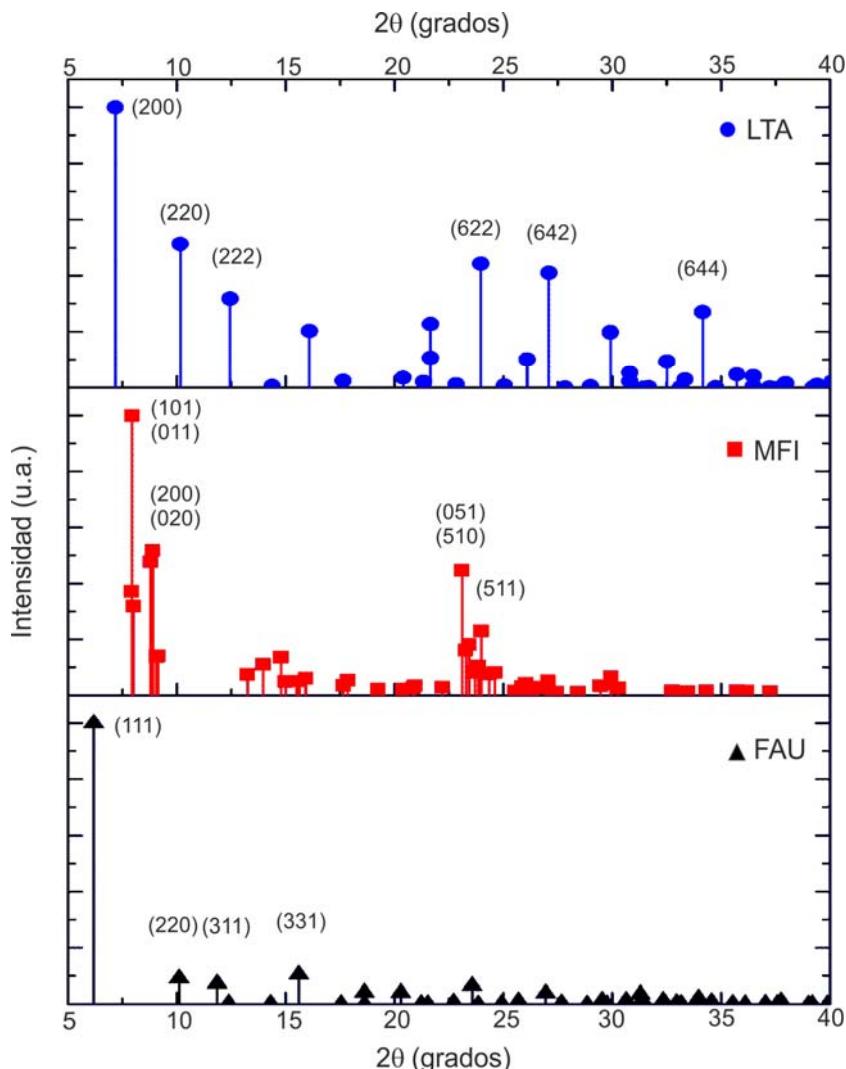


Ilustración 3: Patrón de difracción de Rayos X de las estructuras zeolíticas LTA, MFI y FAU. Se han marcado los principales planos cristalinos (hkl).

1.1.2.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Los primeros trabajos de síntesis de zeolitas en el laboratorio consistían en imitar las condiciones naturales a las que estas se forman, empleando temperaturas elevadas de unos 200°C y altas presiones. En estos trabajos únicamente se utilizaban compuestos inorgánicos en los geles de síntesis como precursores de la fase zeolítica. Es a partir el año 1961 cuando se introducen como reactivos cationes de amonio cuaternario [27]. Estos agentes directores de la estructura o compuestos plantilla permitieron obtener zeolitas de alto contenido en sílice como la zeolita beta (estructura BEA) [28] o la silicalita (estructura MFI), isomorfo de la ZSM-5 pero de relación Si/Al=∞ [29]. Con la utilización de estos compuestos plantillas el número de zeolitas sintéticas obtenidas en laboratorio ha aumentado enormemente.

La síntesis convencional de estos materiales se realiza en condiciones hidrotermales, es decir, utilizando agua como disolvente, a altas temperaturas que pueden llegar a ser superiores a 200°C y bajo presión autógena. También existen protocolos de síntesis en los que el agua se sustituye por líquidos iónicos (síntesis ionotermal) [30] u otros solventes. Otra técnica habitual es la síntesis asistida por vapor o también llamada de gel seco [31, 32]. En este caso, el soporte se siembra con los precursores de la síntesis, y son los vapores del disolvente condesado sobre ellos los que inducen la cristalización del material. En los últimos años se está estudiando ampliamente la síntesis hidrotermal por calentamiento con microondas [33-35]. Esta permite la reducción del tiempo y temperatura de síntesis y una mejor distribución de tamaños de cristal y uniformidad en la estructura obtenida, ya que se aumenta en varios órdenes de magnitud la cinética del proceso.

En paralelo a la aparición de nuevos materiales y estructuras, se ha estado estudiando ampliamente los mecanismos de nucleación y crecimiento que tienen lugar durante la síntesis hidrotermal; si bien hoy en día no están claros todos los procesos que intervienen. En la Ilustración 4 se muestran las etapas generales que se dan durante la síntesis hidrotermal de zeolitas. Las curvas típicas de cristalización de materiales zeolíticos tienen forma sigmoidal. Se distinguen cuatro etapas diferenciadas: inducción es el periodo inicial en la cual los nutrientes se reorganizan en el gel, se van formando núcleos y se van disolviendo, nucleación donde el tamaño de los núcleos se hace lo suficientemente grande como para que sean estables en la disolución, crecimiento cristalino de los núcleos formados y finalmente la fase de agotamiento en donde por la falta de nutrientes se detiene el crecimiento y la formación de nuevos núcleos.

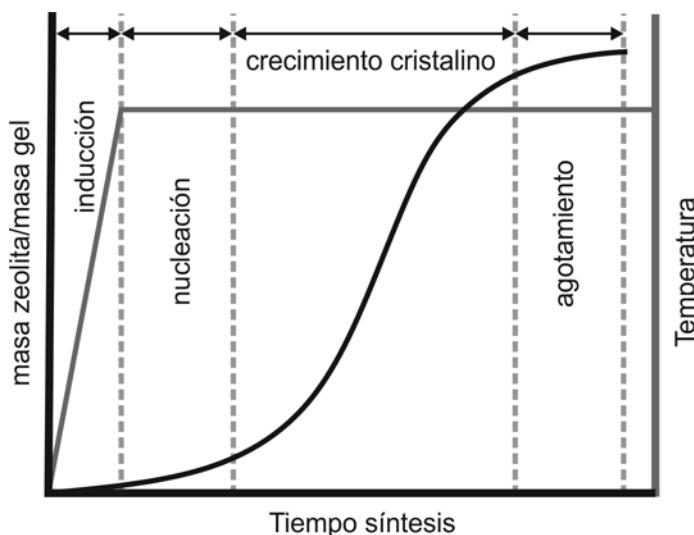


Ilustración 4: Curva típica de cristalización en la síntesis hidrotermal de zeolitas. Etapas que tienen lugar.

Los mecanismos químicos a través de los cuales se produce el ordenamiento del material amorfo del gel a través de la formación y ruptura de los enlaces T–O–T se basan en el papel que juegan los cationes presentes en el sistema. Alrededor de esta “plantillas” se van organizando las unidades de construcción que darán lugar a la estructura cristalina. Burkett y Davis [36-38] estudiaron el proceso de formación de la silicalita (zeolita solamente de silicio) con Tetrapropilamonio (TPA) como agente estructurante, determinando los procesos que tenían lugar a través del seguimiento

de diversos núcleos activos en RMN de estado sólido. Sus resultados (ver Ilustración 5) demostraban la existencia de unidades preorganizadas organo-inorgánicas (unidades primarias), en las cuales las moléculas de TPA adquirían una conformación similar a la que adoptan en la estructura zeolítica final. Inicialmente, la esfera de hidratación hidrofóbica que se forma alrededor de TPA en solución acuosa, es parcial o totalmente sustituida por sílice, proceso que tiene lugar cuando una cantidad suficiente de especies solubles de silicato está disponible. Al aproximarse entre sí, se van liberando moléculas de agua, permitiendo el establecimiento de interacciones de Van der Waals entre las moléculas orgánicas de TPA y las especies de silicato, generando unidades preorganizadas. De este modo, el proceso de nucleación tiene lugar por la agregación y reorganización de los enlaces de estas unidades orgánico-inorgánicas. Posteriormente se irán uniendo más unidades primarias al núcleo formado en el proceso de crecimiento cristalino, dando lugar en último término al cristal de zeolita.

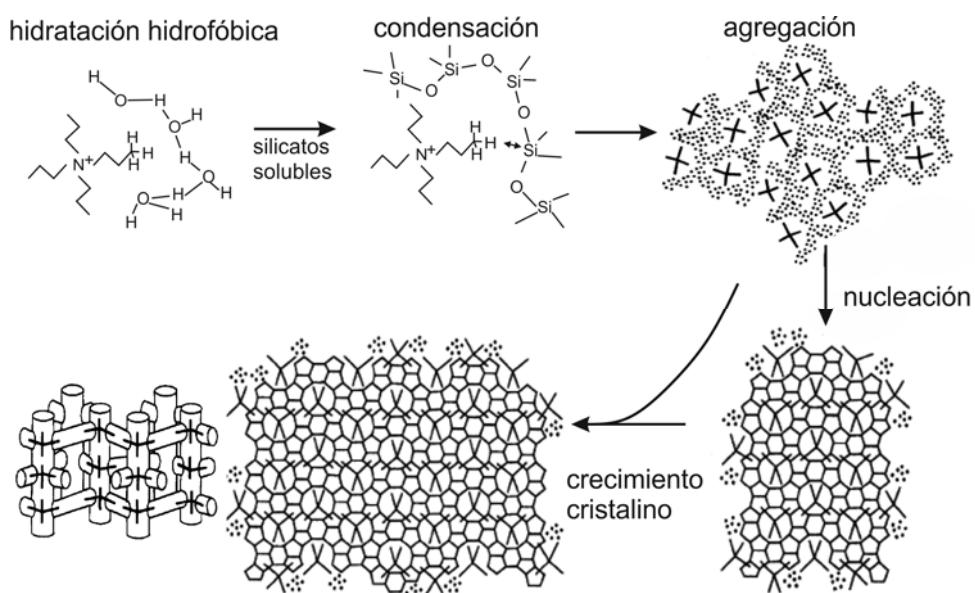


Ilustración 5: Esquema del mecanismo de síntesis para la silicalita utilizando como compuesto director de la estructura el catión TPA. Propuesto por Davis y Burkett [36-38].

Para favorecer el crecimiento cristalino y ayudar en la etapa de nucleación se pueden introducir nanocrystalitos [39] de la zeolita a sintetizar en el seno del gel, acción que habitualmente se denomina SEMBRADO [40-42]. Esta adición es fundamental en la consecución de capas o membranas zeolíticas soportadas sobre diferentes sustratos con una orientación preferencial. En estos casos se siembra el soporte para favorecer el crecimiento cristalino de la capa soportada frente a la nucleación-crecimiento en el seno del gel. Los métodos de siembra más comúnmente utilizados son: i) el de inmersión-recubrimiento “*dip-coating*” [43] especialmente indicado para soportes tubulares y porosos como son los tubos de alúmina sobre los que se sintetizan membranas de zeolitas para aplicaciones clásicas en reacción y/o separación y ii) el de recubrimiento por centrifugación “*spin-coating*” [44] que está indicado para superficies planas como las obleas de silicio utilizadas en microfabricación.

1.1.2.3 ESTRUCTURA MFI.

La zeolita ZSM-5 [45] y en mayor medida su isomorfo desaluminado la silicalita (SIL-1) [29], ambas con estructura MFI, han sido de especial importancia en el trabajo desarrollado, ya que han sido las utilizadas como capas estructurales para los distintos procesos desarrollados.

Esta estructura es una de las más estudiadas debido a la fácil preparación de capas intercresidas y su alta estabilidad térmica y química muy aptas para su aplicación industrial. Presenta un sistema tridimensional poroso con dos tipos de canales: canales rectos ($0,56 \times 0,53$ nm) a lo largo de la dirección **b**, y canales sinusoidales de sección elíptica ($0,55 \times 0,51$ nm) a lo largo de la dirección **a**, ambos interconectados (ver Ilustración 6). En las zeolitas soportadas tipo MFI, la dirección de mayor crecimiento es la **c**, porque la tendencia a crecer con su eje **c** perpendicular a la superficie del soporte se ve termodinámicamente favorecida. Una capa intercresida con orientación “**c**” obliga a las moléculas que penetran a través de los canales sinusoidales a realizar repetidos saltos entre las dos redes de canales, los rectos y los sinusoidales, dificultando el transporte de masa respecto al transporte en la dirección “**b**” [46].

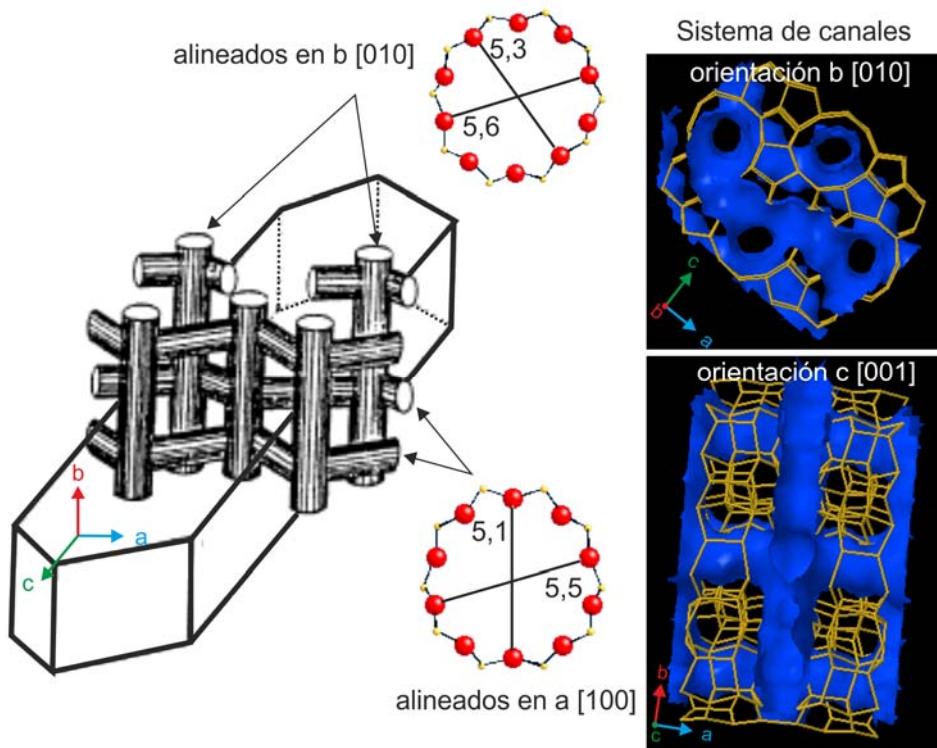


Ilustración 6: Estructura tridimensional y vista de los distintos canales porosos interconectados de la estructura MFI.

Las condiciones de síntesis así como el sembrado previo del soporte van a influir en la orientación de la capa sintetizada [47, 48]. En la Ilustración 7 se muestra el patrón de difracción de rayos X (XRD) de las posibles orientaciones en capas de zeolita tipo MFI. En cada caso se escogerán los picos adecuados que permitan detectar los cambios en la orientación cristalográfica puesto que debido, precisamente a la orientación preferencial, hay algunos picos que no aparecen en el difractograma.

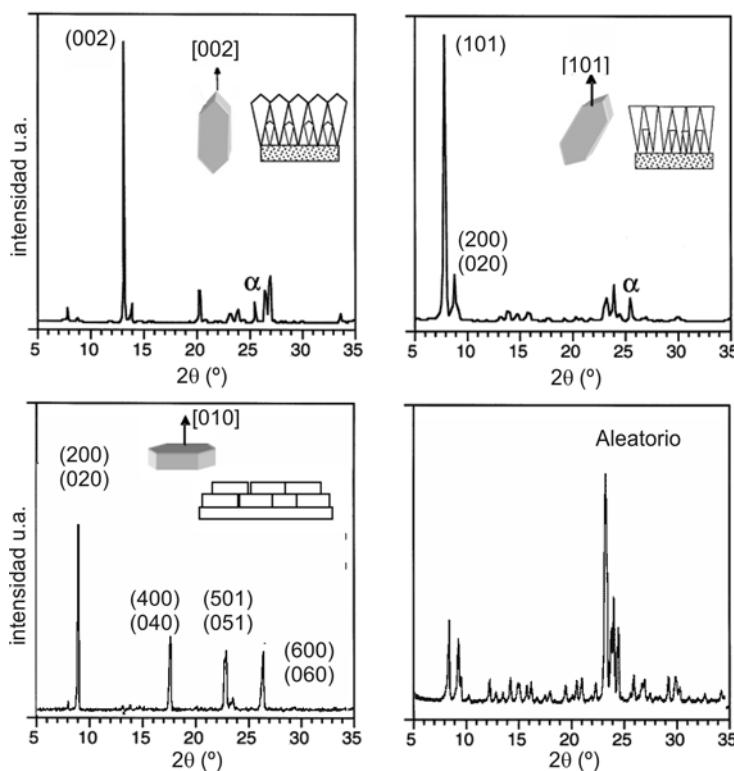


Ilustración 7: Patrón de difracción de rayos X (DRX) de la estructura MFI dependiendo de la orientación de la capa sintetizada, (adaptado de las ref. [48, 49])

1.1.3 PROPIEDADES

Las características generales de las zeolitas dependen básicamente de su estructura y composición química. La DENSIDAD de las zeolitas viene condicionada por la apertura de su estructura tridimensional, así como por la presencia de iones pesados. En general, la densidad es baja, entre 1,9 y 2,3 g/cm³, aunque algunas zeolitas con bario llegan a valores de densidad de 2,8 g/cm³. En cuanto a la DUREZA de las zeolitas suele estar entre 4 y 5 en la escala de Mohs.

A pesar de su estructura abierta, las zeolitas poseen una ALTA ESTABILIDAD TÉRMICA que es mayor cuanto menor es su contenido en aluminio. La temperatura de descomposición para zeolitas con bajo contenido en silicio es alrededor de los 700°C, mientras que las zeolitas completamente silíceas son estables hasta los 1300°C.

El TAMAÑO DE PORO (d_{poro}) determina el tamaño máximo de las moléculas que pueden entrar en su interior y por lo tanto es un aspecto crucial a la hora de usarlas como tamiz molecular. Los canales y cavidades son uniformes y con una distribución estrecha de tamaño, permitiendo el acceso únicamente a moléculas del tamaño adecuado. Según la clasificación de la IZA con respecto a estas dimensiones, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ($d_{\text{poro}} > 0,9$ nm), grande ($0,6 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 0,9$ nm), mediano ($0,5 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 0,6$ nm) y pequeño ($0,3 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 0,5$ nm) [21]. El volumen de poros de las estructuras está entre 0,1 y 0,35 cm³/g. El tamaño máximo de poro es de 2 nm, a partir de este valor la cristalinidad del sistema es energéticamente inestable. Los materiales mesoporosos ($2 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 20$ nm) no tienen una estructura cristalina, ya que sus paredes están formadas por material amorfio y la periodicidad viene determinada por el sistemas de poros y

cavidades. En la Ilustración 8 se muestra la relación entre el tamaño de poro de algunas de las estructuras zeolíticas más características y el diámetro cinético de moléculas gaseosas que son ampliamente estudiadas en separación con membranas y catálisis [50].

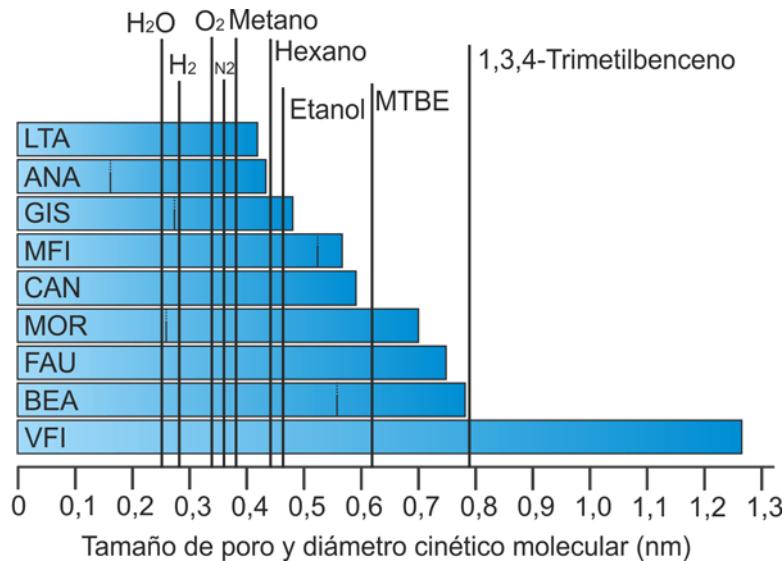


Ilustración 8: Relación entre tamaño de poro efectivo de algunas zeolitas y zeotipos con el diámetro cinético de algunas moléculas gasas.

Elevada SUPERFICIE INTERNA del orden de 300-700 m²/g y alta CAPACIDAD DE ADSORCIÓN que derivan de su estructura ordenada y microporosa. La composición química, en especial la relación Si/Al, influye en la selectividad o afinidad de adsorción hacia determinadas sustancias. Cuando el contenido en aluminio es alto adsorben preferentemente compuestos polares, mientras que si aumenta el contenido en silicio, aumenta el carácter hidrófobo de la zeolita. Hay que destacar que la presencia abundante de grupos silanoles (-Si-OH) contribuye a aumentar la hidrofilia del material debido a las interacciones por puentes de hidrógeno, sobre todo en zeolitas muy silíceas. Se acepta que la transición entre un carácter hidrófilo y un carácter hidrófobo en una zeolita se da para una relación Si/Al = 10 [19], aunque en realidad existe una variación continua de esta característica.

En la Ilustración 9 se pone de manifiesto las propiedades de las zeolitas junto con la de las moléculas que pueden adsorber. Se muestra el tamaño de canal para algunas zeolitas y su relación Si/Al que le dará el carácter hidrófilo o hidrófobo anteriormente mencionado. También se representa la inversa del momento dipolar de algunas moléculas y su diámetro cinético. Así pues, una molécula como la acetona con un carácter polar elevado, está más atraída por zeolitas hidrófilas. Sin embargo, debido al diámetro cinético de esta molécula no entraría en una estructura LTA, en cambio sí lo haría en una estructura BEA, FAU, o MFI. Este gráfico puede ser utilizado para determinar a priori qué zeolitas son adecuadas para la detección de unos compuestos de otros coexistentes en una mezcla real.

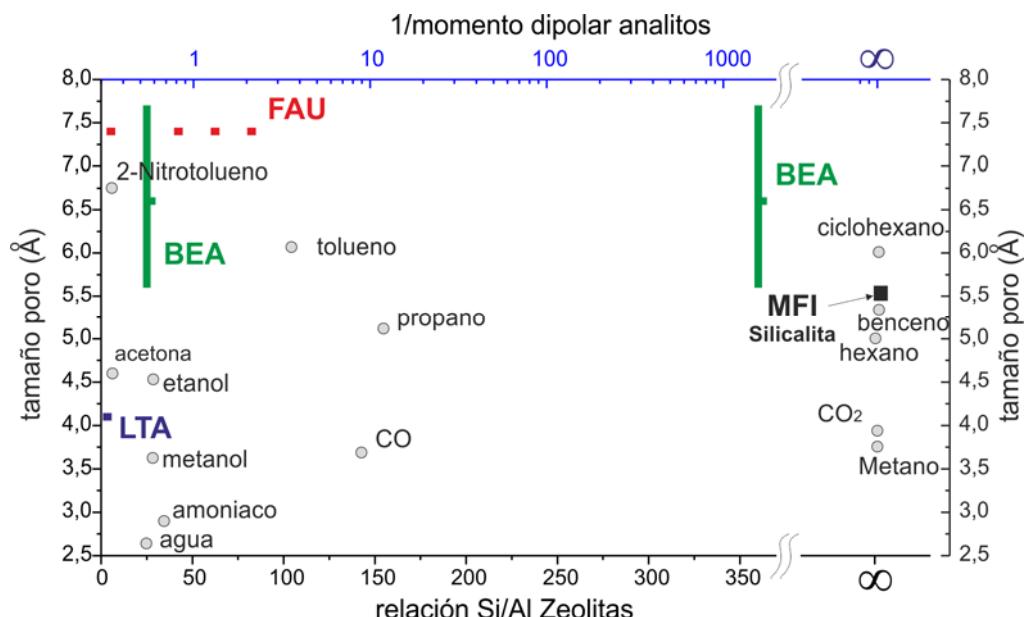


Ilustración 9: Correlación entre las propiedades de las zeolitas y las moléculas a adsorber. A partir de los datos de la ref. [51].

Estos aluminosilicatos presentan SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS susceptibles de ser utilizados en catálisis heterogénea. La actividad de estos materiales microporosos como catalizadores viene determinada por el número de cargas existentes en la red. Estos sitios contienen grupos hidroxilo enlazados a átomos de silicio y aluminio que presentan acidez Bronsted, y oxígenos enlazantes, con propiedades de bases de Lewis [52]. Las zeolitas con baja relación Si/Al contienen gran cantidad de centros ácidos pero son menos estables térmica y químicamente que las de mayor contenido en silicio. Esta capacidad de formar centros ácidos, unida a la elevada superficie específica y las restricciones de tamizado molecular que se impone a reactivos, productos y estados intermedios (selectividad de forma) convierte a estos materiales en catalizadores de multitud de procesos.

La presencia de los cationes de compensación de cargas para neutralizar la red cristalina dota a estas de la capacidad de INTERCAMBIO IÓNICO. El armazón Si/Al-O de la zeolita es rígido, pero los cationes de compensación no son parte integrante de este armazón, poseen gran movilidad y son fácilmente reemplazables por otros cationes. La presencia y posición de los cationes en las zeolitas es importante debido a que las secciones transversales de los anillos y canales de las estructuras puede alterarse al cambiar el tamaño o la carga de los cationes, y esto afecta significativamente al tamaño de las moléculas que pueden adsorberse y difundir. Además, un cambio en la ocupación catiónica modifica la distribución de la carga dentro de las cavidades y, por tanto, también el comportamiento de adsorción, la actividad catalítica y sus propiedades eléctricas. Las zeolitas de alto contenido en aluminio necesitan mayor cantidad de cationes para estabilizar la estructura como es el caso de la zeolita A sódica que se usa como aditivo en detergentes para captar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} que dan la dureza al agua y los intercambia por el Na^+ .

Todas estas propiedades y el conjunto tan amplio de estructuras zeolíticas, así como las posibilidades de modificación alterando la relación Si/Al para una misma estructura o el intercambiando el catión de compensación, han hecho que los

campos de aplicación industrial y de investigación crezcan exponencialmente. A nivel industrial destacan las aplicaciones en catálisis, en separación y purificación de gases y en procesos de intercambio iónico. Las aplicaciones emergentes de estos materiales se describen en el apartado 1.3 de este capítulo.

1.1.4 FUTURO DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS

En los últimos años se han producido importantes avances en la obtención de nuevos sólidos porosos con estructuras ordenadas (*porous-tailored materials*). Estos, aunque no forman parte de la familia de las zeolitas, debido a sus propiedades y características similares, comúnmente se relacionan con ellas, de modo que en algunos casos se les denomina *pseudozeolitas*, *zeotipos*. Estos logros están relacionados con el control del tamaño, forma y uniformidad de los poros que definen la estructura [53, 54]. Dentro de estos materiales relacionados destacarían los sólidos mesoporosos nanoestructurados (esto incluye materiales de la familia M41S: MCM-41, MCM-48), los silicatos cristalinos porosos con estructura interna octa-penta-tetraédrica (OPTs como el ETS-4, ETS-10, etc.), materiales microporosos de poro grande que tienen estructura tipo zeolita pero en la que se ha intercambiado el Si y Al en su composición por otros metales (MeAPOs).

MATERIALES MESOPOROSOS NANOESTRUCTURADOS: La mayor limitación de los cristales microporosos zeolíticos para su aplicación en catálisis es el pequeño tamaño de poro, por ello se han sintetizado materiales mesoporosos ordenados, tales como M41S [17], o SBA-15 [18]. Estos materiales se caracterizan por presentar diámetros de poro entre 2 y 30 nm y por su estrecha distribución de tamaño de poro, que puede controlarse en un rango entre 15 y 100 Å; además poseen un área superficial superior a 700 m²/g y un volumen de poro superior a 0,7 cm³/g. La característica fundamental de estos materiales, y que los diferencia de las zeolitas, es que su ordenamiento se basa en la distribución de poro mientras que las paredes son amorfas. Una de las principales aplicaciones propuestas para estos sólidos mesoporosos es la catálisis [55, 56], si bien también, por su alta capacidad de carga recientemente se han utilizado para encapsular moléculas [57, 58] con vistas a la liberación controlada de fármacos.

TITANOSILICATOS y materiales relacionados con estructura octa-penta-tetraédrica (OPTs): Desde el descubrimiento de la ETS-10 y la ETS-4 a final de los años 80 por Kuznicki [11], la síntesis de titanosilicatos que poseen estructuras construidas a partir de octaedros TiO₆ y tetraedros SiO₄ ha despertado un interés creciente en aplicaciones de catálisis, y membranas para separación de gases y en pilas de combustible [59-61]. Fundamentalmente interesantes son por su basicidad, complementando las propiedades ácidas de las zeolitas clásicas. En general, en la preparación de los titanosilicatos no es necesario el uso de un agente orgánico director de la estructura que, además de costoso, implica la formación de defectos y la pérdida de grupos superficiales activos.

MATERIALES MICROPOROSOS DE PORO GRANDE: En 1988, Davis y cols [62] prepararon un aluminofosfato microporoso cristalino, VPI-5, cuyos poros son canales unidimensionales con morfología circular de un diámetro de 1,27 nm. Posteriormente a este descubrimiento se han sintetizado numerosos materiales de poro grande, que se obtienen cuando más de 12 átomos T forman la circunferencia

del poro como el mencionado VPI-5 (18 átomos), la cloverita (20 átomos) [63], el UTD-1 (14 átomos) [64] o el CIT-5 (14 átomos) [65]. Los materiales basados en sílice (UTD-1 y CIT-5) presentan estabilidades térmicas e hidrotérmicas comparables a las de zeolitas de poros más pequeños, confirmando que la presencia de poros grandes no causa desestabilización de la estructura. Sin embargo algunos de los materiales basados en fósforo exhiben menos estabilidad debido a la coordinación mixta metal-ión y grupos OH terminales presentes en estos minerales. De ahí que parte del énfasis principal en este campo de investigación se esté desviando hacia la síntesis de estos materiales basados en silicio. Por otra parte, el grupo de Corma [66] ha sintetizado la ITQ-21, una zeolita con estructura de poro tridimensional con cavidades de 1,18 nm de anchura, cada una de ellas accesible a través de 6 ventanas circulares de 0,74 nm, que muestra una alta actividad catalítica y sobre todo selectividad por tamaño. Más recientemente publican la ITQ-37 [23] con poros 0,43nm × 1,93 nm lo que le proporciona una alta selectividad de forma (quiralidad), ambas propiedades altamente demandadas petroquímica.

MATERIALES DESLAMINADOS: Llamados también zeolitas deslaminadas, que consiste en separar las capas de la estructura zeolítica por medio de moléculas grandes que hacen de pilares entre ellas, esto permite el acceso de moléculas de tamaño superior al tamaño del poro de la zeolita. Estos materiales han sido utilizados en catálisis (ITQ-2 [12, 13]), en adsorción (ITQ-6 [67]), y en inmovilización de encimas ([ITQ-6 [68]]).

ESTRUCTURAS POROSAS METAL-ORGÁNICO (MOFs): que son estructuras que permiten la coordinación de iones metálicos con moléculas orgánicas, produciendo así estructuras más abiertas. El primer sólido de estas características sintetizado es el MOF-5 que se forma por la coordinación de Zn^{2+} y 1,4- bencendicarboxilato, [14]. Estos materiales tienen un volumen microporoso mayor que el de cualquier zeolita conocida, lo que les confiere una alta capacidad de adsorción, por ejemplo de metano [69]. En su contra, estos materiales poseen una estabilidad térmica limitada y alto coste. Los avances en la investigación de nuevas síntesis, estructuras y propiedades de este tipo de materiales han cobrado importancia en la última década [70-72].

1.2 FABRICACIÓN DE MICRODISPOSITIVOS

1.2.1 CONCEPTOS BÁSICOS

Aprovechando todo el desarrollo de la industria de la microelectrónica se comienza a aplicar esta tecnología de fabricación para concebir nuevos dispositivos o sistemas miniaturizados inteligentes. A este conjunto de técnicas y herramientas se le ha denominado micromecanizado. El objetivo es integrar en un solo chip, no solo el cálculo o computación sino también distintas funciones que permitan al microdispositivo interaccionar con el medio (eléctricas, magnéticas, químicas...).

Actualmente, existen muchas y muy diversas técnicas de micromecanizado. Algunas de estas técnicas han sido desarrolladas y son específicas para la fabricación de microsistemas, como son el proceso LIGA (Litografía, electrodepositión y moldeado) con el que se consiguen microestructuras de alta

relación de aspecto [73]. Sin embargo, el grueso de las técnicas se centran en los estándares desarrollados para el grabado de sustratos de silicio que son la base de la microelectrónica. El libro *Fundamentals of Microfabrication* [74] de M.J. Madou es un buen recopilatorio de las técnicas más habituales y ha constituido la base de referencia utilizada en este trabajo.

Si el desarrollo de microdispositivos engloba el diseño, producción y aplicación de artefactos con alguna dimensión entre 1-100 μm ; en los nanodispositivos la dimensión característica se reduce a valores inferiores a 1 μm . La miniaturización, el cambio de escala, conlleva un incremento en la relación entre la superficie y el volumen de los dispositivos. Este hecho permite que entren en juego una serie de fuerzas e interacciones poco significativas a nivel macro. Por ejemplo, las interacciones electrostáticas a nivel micro, o las fuerzas de interacción atómicas a nivel nano son predominantes frente a la gravedad (masa) o la inercia térmica que dominan a nivel macro. De esta forma, a escala micro y nanométrica se pueden construir estructuras y desarrollar dispositivos impensables de llevar a cabo a la escala macro, que incorporan al mismo tiempo una serie de mejoras como pueden ser [75]: Menor coste de producción, menor consumo energético, menor coste de materiales en la producción, largo tiempo de vida, mayor eficiencia y menor impacto ambiental y fácil estandarización e integración.

El principal ejemplo de estos beneficios se ha visto reflejado en el gran desarrollo experimentado por la microelectrónica. En 1960 se comenzó a implantar esta tecnología para definir, mediante fotolitografía, transistores y resistencias interconectados utilizando líneas delgadas de aluminio sobre el óxido de pasivación, lo que dio lugar al primer circuito integrado. Desde entonces, y por lo menos hasta el momento, se sigue cumpliendo que cada 18 meses se multiplica por 2 el número de transistores en un circuito integrado (Ley de Moore [76]), duplicando así la capacidad de computación.

La nomenclatura utilizada para definir estos sistemas es variante. En EEUU se suele utilizar el término MEMS (*Micro electro-mechanical systems*), sistemas micro electromecánicos; en Europa la definición más usada es Microsistemas (MST); y en Japón, Micromáquinas. A lo largo de este trabajo se ha utilizado el término microdispositivos (*Microdevices*) que engloba todas estas expresiones. Cuando se consigue bajar de escala, se cambia el prefijo Micro- por Nano-.

Por sus propiedades, los campos de aplicación de los microdispositivos son amplios, siendo la automoción, con el perfeccionamiento de acelerómetros en los años 80, y el sector aeroespacial debido al menor peso de los dispositivos (microsatélites), los sectores donde inicialmente se llevó a cabo la implantación industrial. Otra de las aplicaciones industrialmente establecidas es el cuerpo de inyectores de las impresoras de chorro de tinta. Actualmente, es en el sector de la telefonía móvil, videojuegos y robótica donde, especialmente los acelerómetros, están teniendo un gran auge.

Otro de los sectores donde más está creciendo la introducción de microdispositivos es en el sector de salud, sobre todo en biotecnología, medioambiente y alimentación [77]. En el desarrollo de nuevas aplicaciones ha tenido mucho que ver el progreso realizado en microfluídica, necesaria para el manejo de pequeñas cantidades de fluido. Tal es el caso de los dispositivos de

diagnóstico clínico, cultivo celular, replicación genética y otras aplicaciones biológicas [78-81]. Lo que se busca con la miniaturización en estos campos es tener un laboratorio integrado en un solo chip; dispositivos *Lab-on-a-chip* o μ TAS (*micro total analysis systems*). Por ejemplo una plataforma de sensores de gases [82] (narices electrónicas) para la detección gases y vapores.

Otra de las aplicaciones interesantes donde existen múltiples investigaciones abiertas es en los denominados RF-MEMS [83] (MEMS de radiofrecuencia), donde se busca que estos dispositivos sirvan como filtros de radiofrecuencia o interruptores para aplicaciones en telecomunicaciones. En el ámbito energético destaca el desarrollo de nuevas baterías, células fotovoltaicas, micropilas de combustible [84-86] (μ Fuel-Cells) y sobre todo en dispositivos cosechadores de energía [87-89] (*energy harvesting*) que convierten, a través de las vibraciones, el movimiento en electricidad.

1.2.2 MICROMECANIZADO

Las diferentes técnicas de fabricación en nanotecnología se engloban en dos categorías o familias: las técnicas “*top-down*” (de arriba hacia abajo) y las “*bottom-up*” (de abajo hacia arriba) [90] (Ver Ilustración 10). La primera se basa en métodos en los que se busca lo pequeño a partir de lo grande. Es la táctica habitualmente empleada, en donde a partir de un sustrato macro se va grabando el diseño requerido, al igual que un escultor con su cincel va dando forma a la piedra. La segunda aproximación, de abajo hacia arriba, es la verdaderamente revolucionaria y en la que se va a basar todo el desarrollo de la nanotecnología futura [91]. Se puede afirmar que por cada solución de tipo “*top-down*” que ya existe, van a emerger varias posibles soluciones de tipo “*bottom-up*”. Esta vía consiste en crear estructuras complejas a partir de elementos funcionales simples; átomos o moléculas, acercándose a un modo de proceder similar al de la naturaleza (aproximaciones biomiméticas). La llegada de estas técnicas va a requerir más esfuerzo en investigación básica, pudiendo las zeolitas y materiales nanoestructurados jugar un rol importante en su desarrollo.

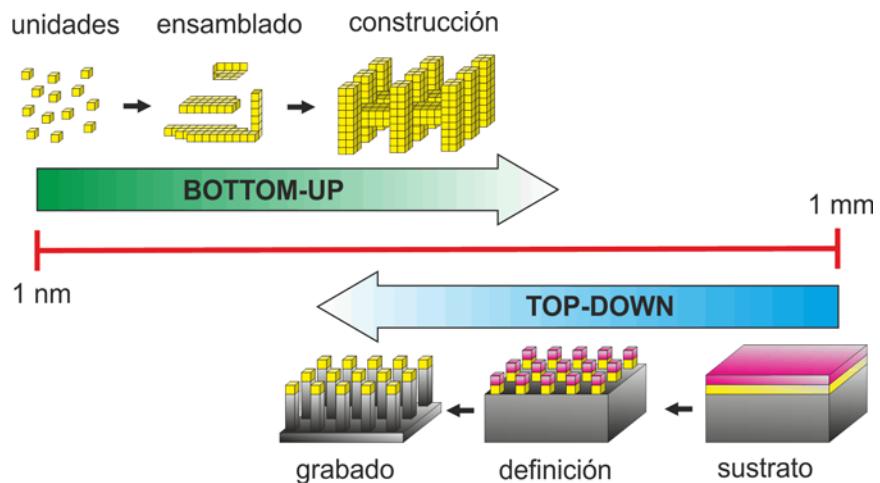


Ilustración 10: Esquema ilustrando las técnicas “*top-down*” y “*bottom-up*”.

Las técnicas de microfabricación y nanofabricación principales siguen la vía “*top-down*”. Existen dos metodologías básicas [74, 92, 93]: el micromecanizado en

VOLUMEN y el micromecanizado en SUPERFICIE. Ambas se basan en etapas de: i) crecimiento o disposición de materiales sobre el sustrato, ii) etapas donde se definen los diseños a fabricar y otras iii) de grabación de los diseños y conformación final. El diagrama esquemático de la Ilustración 11 muestra un ejemplo de un proceso estándar de micromecanizado, donde se utilizan técnicas fotolitográficas como medio de definición de los diseños.

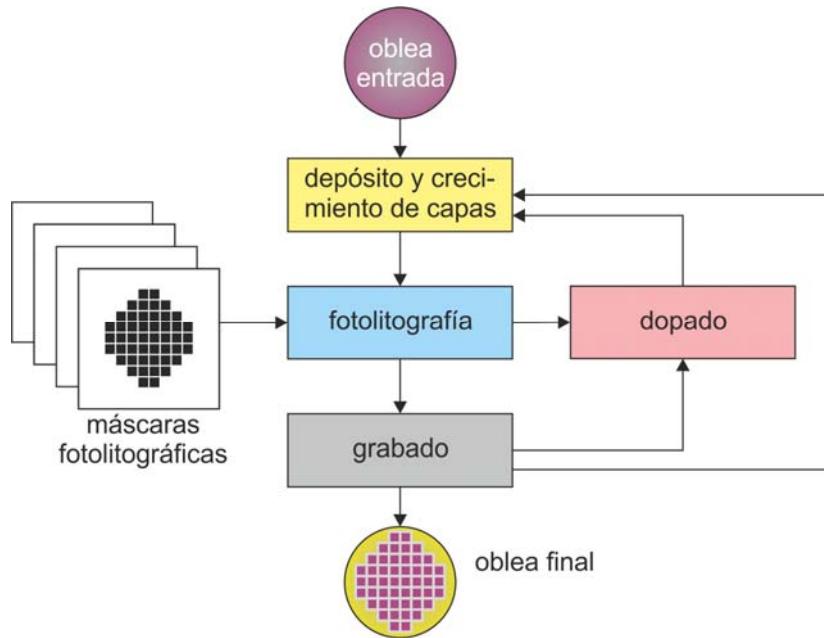


Ilustración 11: Diagrama de flujo de un proceso estándar de microfabricación sobre obleas de silicio por fotolitografía. (Esquema seguido para el desarrollo de las micropalancas expuestas en la sección 7)

La diferencia entre los dos tipos radica en cuál es el sustrato objetivo a grabar. En el micromecanizado en superficie (Ilustración 12a) las estructuras se realizan sobre las capas depositadas, sirviendo la oblea de silicio solamente como sustrato. Para la liberación de las estructuras es necesario eliminar la capa sacrificial que sirve de soporte a la capa estructural. En el ejemplo de la figura el óxido de silicio se elimina mediante HF para liberar la estructura de polisilicio. Por el contrario, en el micromecanizado en volumen, (Ilustración 12b) es el propio sustrato el que se graba para dar forma a la estructura final siendo parte integrante de la misma. En el ejemplo, el Si de la oblea se ataca por vía húmeda un medio básico hasta liberar la estructura previamente diseñada.

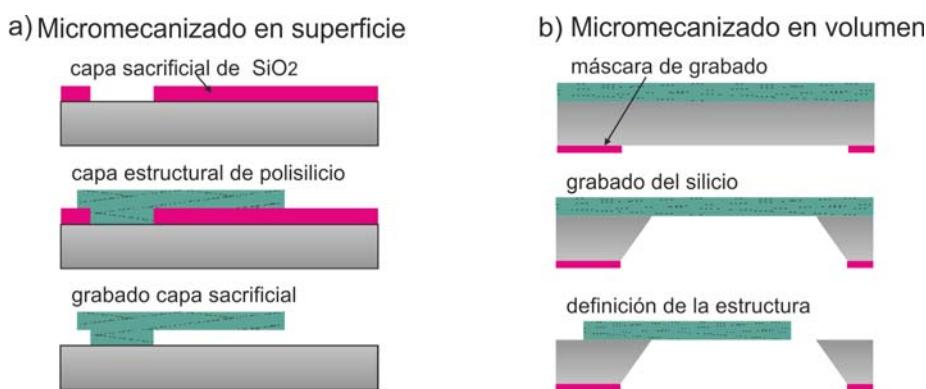


Ilustración 12: Esquema de fabricación de micropalancas utilizando el método de: a) micromecanizado en superficie y b) micromecanizado en volumen.

1.2.3 TÉCNICAS LITOGRÁFICAS.

Etimológicamente litografía significa escritura en piedra (del griego “*lithos*” piedra y “*graphos*” escritura). Consiste en el arte de grabar la piedra para posteriormente, por impresión, reproducir los grabados. Es en el campo de las bellas artes donde se aplicó por primera vez esta técnica, como un método económico de reproducir obras. En 1796, Alois Senefelder [94] descubrió que escribiendo sobre una piedra lisa con grasas o jabones y posteriormente atacándola con agua regia, la zona protegida por la capa hidrófoba no se veía atacada grabando de esta manera el diseño deseado. Posteriormente, depositaba la tinta sobre estos relieves y traspasaba a papel el diseño dibujado.

Pero es en el ámbito de la microelectrónica donde cobra especial importancia [74] ya que es la técnica utilizada para transferir copias de un patrón que representa un circuito eléctrico a una superficie sólida (una oblea de silicio); de tal manera, que se puede reproducir el proceso para obtener múltiples réplicas. Es después de la II Guerra Mundial cuando se empieza a utilizar esta técnica en circuitos electrónicos. En 1981 se consigue construir un gran número de transistores sobre una oblea de silicio mediante foto-grabado con una resolución no inferior a 5 μm . En 1999, Intel desarrolla en sus microprocesadores la tecnología de 0,18 μm utilizando fotolitografía. En la actualidad, existen técnicas fotolitográficas de tipo EUV (Ultra-violeta extremo) con las que se obtienen resoluciones de pocas decenas de nanómetros; llegando en 2011, a la tecnología de 22 nm [95].

Tabla 2: Resolución alcanzable con las distintas técnicas litográficas.

	Tipo de técnica		Resolución (nm)	Longitud de onda (nm)
TÉCNICAS DE PROYECCIÓN	Lámpara de Hg (UV)	Línea G	400	436
		Línea I	300	364
	Láser – ultravioleta profundo (DUV)	KrF	180	248
		ArF	100	193
		F_2	70	157
	Ultravioleta Extremo (EUV)		45	13,4
	Rayos X		50	1-10
TÉCNICAS DE ESCRITURA DIRECTA	Haz de iones		30-50	
	Haz de electrones		40-50	
	Estampación		20-40	
	AFM de pluma bañada		30-50	
	STM/AFM		15	

En general, las técnicas litográficas se agrupan en dos grandes grupos: TÉCNICAS DE PROYECCIÓN y TÉCNICAS DE ESCRITURA DIRECTA. Las primeras utilizan una máscara (plantilla) para definir las estructuras, lo que permite la fabricación en paralelo de varios motivos a la vez. En el segundo grupo de técnicas es el propio elemento grabador el que define el motivo, sin máscara adicional. En

estos casos, el proceso litográfico es en serie, definiendo cada motivo a continuación del anterior. En la Tabla 2 se muestra una clasificación de todas las técnicas litográficas disponibles, indicando las características de cada una junto con su resolución. Se han clasificado atendiendo a si son procesos en los que se utiliza una fuente de luz o no y en función de su longitud de onda.

La LITOGRAFÍA ÓPTICA O FOTOLITOGRAFÍA utiliza la luz como medio de transferencia siendo la técnica de litografía más extendida y la que se ha utilizado para el desarrollo de los dispositivos presentados en este trabajo. Se caracteriza por su alto rendimiento. Es una pieza clave en la industria de los semiconductores, por su aplicación en el procesado de silicio para fabricación de circuitos integrados. Se basa en el cambio de propiedades que experimenta una resina fotosensible, previamente depositada sobre el sustrato, en presencia de la luz. La fotorresina se expone a la luz a través de una máscara patrón, transfiriendo de este modo los motivos a la resina, los cuales tras un proceso de revelado específico quedan definidos completamente. La Ilustración 13 muestra un esquema de los pasos básicos del proceso fotolitográfico estándar. En el caso básico, que es como trabaja el equipo que se dispone en nuestra sala blanca, la máscara de fotolitografía se coloca directamente sobre la oblea; industrialmente entre la máscara y la oblea existe una serie de juegos de lentes para focalizar el diseño realizado y mejorar en resolución.

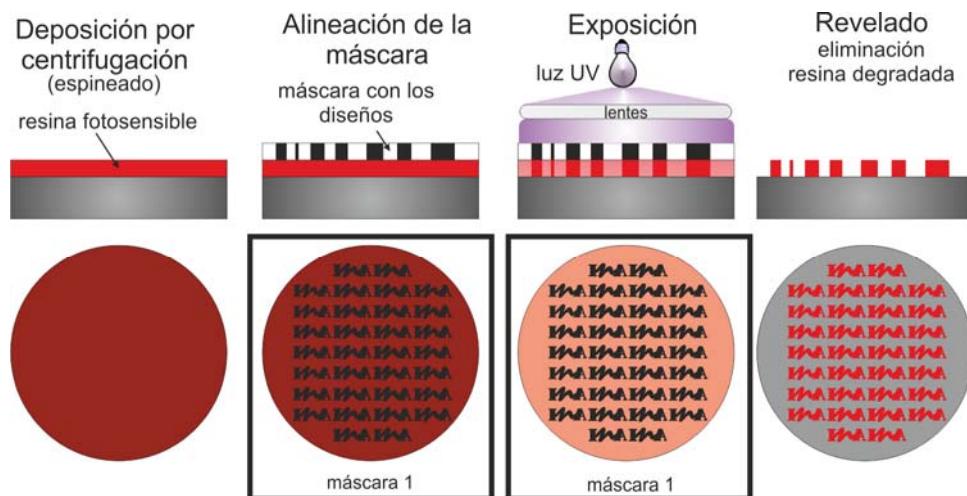


Ilustración 13: Proceso fotolitográfico estándar de lámpara de mercurio (UV), utilizando resina positiva.

Las limitaciones [96] en la resolución de la fotolitografía (R) vienen dadas por la longitud de onda de la luz y de la difracción o refracción que presenta el medio a atravesar que hace que la luz incidente penetre en zonas de la fotorresina que no deberían exponerse. Para corregir este problema se han desarrollado conceptos como corrección óptica de proximidad, máscaras de desfase o sistemas con láser. Estas modificaciones se hacen necesarias cuando se trata de obtener motivos más pequeños que la longitud de onda de la luz. Consisten en diseñar unas máscaras que después de producirse la difracción, graben sobre el silicio, tras calcular las distorsiones debidas a la difracción óptica, el patrón deseado. Otra propuesta es la utilización de litografía por inmersión en donde el medio entre la máscara y la oblea es un líquido con un índice de refracción (n) mayor que uno ($n_{H2O} = 1,4$). La resolución (R) viene dada por la expresión:

$$(Ec. 1) \rightarrow R = K_1 \frac{\lambda}{n \cdot \operatorname{sen} \alpha} = K_1 \frac{\lambda}{NA} \rightarrow R_{H2O} = K_1 \frac{\lambda}{1,4 \cdot NA}$$

Siendo λ la longitud de onda de la luz incidente, n el índice de refracción y α el ángulo de refracción del medio que atraviesa la luz ($NA = n \cdot \operatorname{sen}(\alpha)$) y K_1 es la frecuencia espacial (el número de motivos a definir en una dimensión dada). De esta manera se consigue mejorar la resolución del grabado.

Las técnicas de corrección de difracción tienen un límite. Para longitudes de onda por debajo de los 157 nm las lentes absorben y es necesario utilizar óptica reflectante. Esto se hace necesario por ejemplo al utilizar la litografía con longitudes de onda más cortas: ultravioleta extremo o rayos X. El ultravioleta extremo reduce la longitud de onda un orden de magnitud, actualmente se están fabricando prototipos con longitud de onda de 13 nm. El sistema de exposición en estas longitudes de onda tiene que modificarse, y en lugar de lentes, se usan espejos, lo que implica diseños especiales para las máscaras. Además, estos equipos tienen que trabajar en condiciones de alto vacío que complican los sistemas de exposición.

La litografía mediante rayos X está en el límite de lo que se considera como litografía óptica. Si bien es cierto que la longitud de onda está comprendida entre 1 y 10 nm, los rayos X provienen de un sincrotrón, o de otra fuente de rayos X de alta intensidad y no de una lámpara. Los problemas de este tipo de litografía recaen en la fabricación de las máscaras y sobre todo en el coste de la infraestructura asociada. La ventaja radica en que permite valores de relación de aspecto en los diseños muy altos (espesor/diámetro > 100)

En lo que respecta a las técnicas de escritura directa, las LITOGRÁFIAS POR HAZ DE ELECTRÓNOS (Electron Beam Lithography EBL) o IONES (Focus Ion Beam Lithography FIB) son una buenas técnicas para la fabricación de estructuras de tamaño nanométrico que con la fotolitografía estándar (lámpara de mercurio) no se pueden conseguir. Sin embargo tienen el principal inconveniente de un menor rendimiento (nº de chips/día) que las técnicas de proyección.

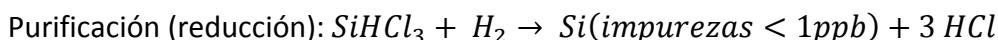
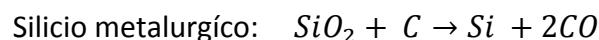
La EBL utiliza un haz de electrones para definir los diseños sobre una capa de resina PMMA (polimetil metacrilato) que servirá de máscara protectora para los procesos de grabado posteriores (grabado húmedo, RIE, etc...). Las ventajas de utilizar haces de electrones en vez de luz, es que pueden focalizarse hasta llegar a tener pocos nanómetros de diámetro y además resultan fáciles de manipular (mediante lentes electromagnéticas) y posicionar con mucha precisión. De ahí que la resolución posible sea del orden de pocos nanómetros.

La principal ventaja que tiene la litografía por haz de iones (FIB) es que se puede utilizar tanto como herramienta litográfica sobre una capa intermedia (generalmente PMMA), como para grabar directamente sobre el sustrato, ya que los iones pueden arrancar directamente los átomos del sustrato. Los iones utilizados son de metales de bajo punto de fusión como Galio, Bismuto, Germanio o Mercurio. La ventaja de no necesitar una máscara adicional hace que sea una buena herramienta de litografía para fabricar prototipos. También se utiliza ampliamente en la reparación de circuitos integrados, dado que permite cortar pistas y depositar nuevos contactos. Junto con esta aplicación también se utiliza para la fabricación de nanodispositivos, preparación de lamelas de muestras para microscopía de transmisión de electrones (TEM) o deposición localizada de materiales.

A parte de las técnicas de litografía que utilizan una fuente radiante (UV, electrones, iones...) se han desarrollado otras técnicas basadas en medios mecánicos como son; i) el uso del microscopio de fuerzas atómicas AFM en donde la punta de la micropalanca está bañada/mojada en un fluido que define el patrón a diseñar [97, 98]; ii) la utilización de moldes previamente diseñados por técnicas clásicas que luego se utilizan para realizar en un solo paso varios motivos por (Nanoimprinting)[99] o estampación (Nanoprinting)[100]

1.2.4 EL SILICIO

Para su utilización en microelectrónica y microfabricación, el silicio tiene que encontrarse en forma cristalina. Los átomos de silicio, como otros elementos del grupo IV-A cristalizan en una estructura cúbica tipo diamante ($\rho_{Si} = 2330 \text{ g/cm}^3$). El silicio de alta pureza que se necesita se obtiene a partir de sílice, la cual se reduce con carbón a alta temperatura (2000°C) dando lugar al silicio llamado metalúrgico (pureza 98%). Posteriormente, este silicio tiene que ser purificado hasta obtener el grado de pureza requerido en aplicaciones de microelectrónica. El proceso de purificación se basa en una oxidación - reducción. En el primer paso se lleva a cabo la oxidación del silicio metalúrgico con HCl (300°C) para obtener triclorosilano ($SiHCl_3$). Posteriormente, el triclorosilano obtenido ($T^a_{ebullición} = 31,8^\circ\text{C}$) se destila repetidamente hasta obtener un producto de una gran pureza. Por último se lleva a cabo la reducción con hidrógeno (1000°C) del triclorosilano de gran pureza. Este último paso es un proceso de deposición química de un vapor CVD (*chemical vapor deposition*) y se le conoce como “proceso Siemens”; el silicio obtenido es depositado sobre barras delgadas de silicio, hasta obtener el espesor de silicio policristalino ultrapuro requerido.



Los sustratos que se utilizan en microfabricación son obleas de silicio monocristalino y el método más utilizado para su fabricación es el método *Czochralski* (ver Ilustración 14).

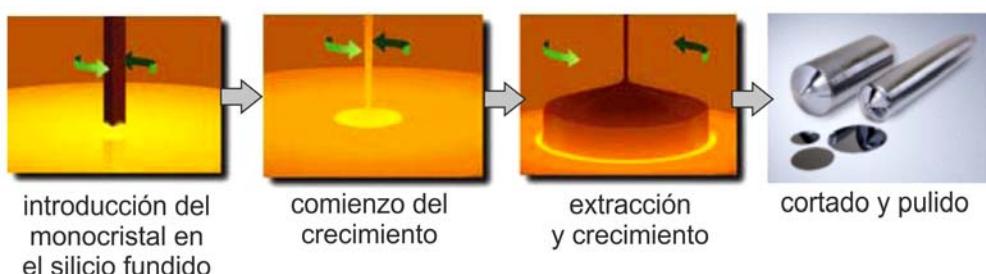


Ilustración 14: Método de fabricación de silicio monocristalino de Czochralski.

Este consiste en introducir una semilla de silicio monocristalino en una magma del silicio altamente purificado, al cual se le ha añadido una serie de impurezas (P, Sb, B o As las más usuales) para darle propiedades semiconductoras. Se hace girar la semilla y el crisol en sentidos contrarios y se va levantando la semilla de manera que el progresivo enfriamiento en la interface sólido-líquido proporciona un Si

monocristalino con la misma orientación cristalina que la semilla pero de mayor diámetro. Las direcciones habituales, siguiendo los índices de Miller, suelen ser la $<100>$ y la $<111>$. Posteriormente la barra se corta con sierras de disco de diamante en obleas que se pulen por uno o los dos lados.

La fabricación y comercialización de obleas de silicio está bien establecida, ya que son las que se usan en la industria de los semiconductores. Las obleas que se pueden adquirir en el mercado oscilan en tamaño desde 1" a 12" de diámetro, de distintas orientaciones $<100>$, $<111>$; y con muy distintos dopados dependiendo de las necesidades de microfabricación y electrónicas. El dopado más usual es con boro (dopado p) o con fósforo (dopado n). En la Ilustración 15 se muestra la manera de marcar el tipo de oblea, tanto en orientación como en dopado. Esta marca consiste en recortar unas zonas de la oblea ("flats").

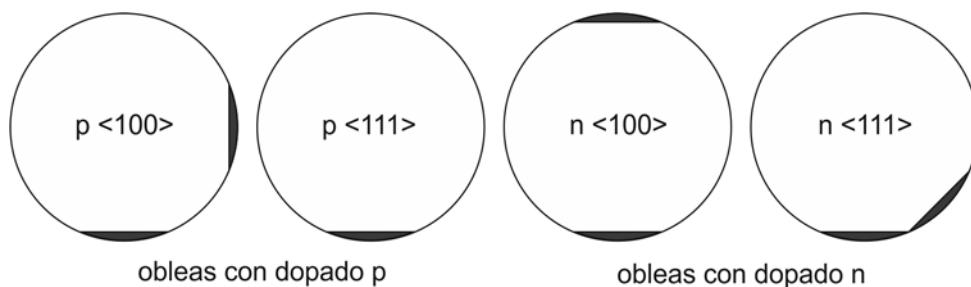


Ilustración 15: Posición de las marcas distintivas realizadas en las obleas para distinguir cada tipo de orientación del cristal y tipo de dopado.

El fundamento de la microelectrónica se basa en que el silicio es un material semiconductor que se dopa para crear excesos o vacantes electrónicas con la consecuente modificación de sus propiedades eléctricas (Ilustración 16). Estos semiconductores dopados llamados extrínsecos pueden ser de dos tipos n y p.

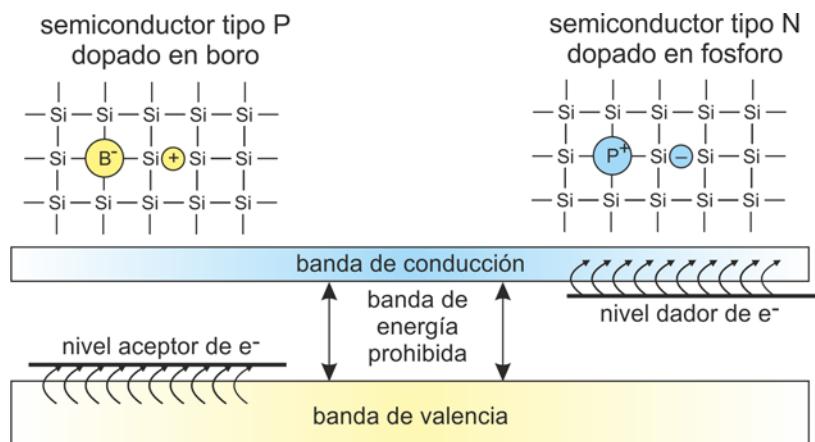


Ilustración 16: Esquema de conducción de los semiconductores dopados en p y en n.

En los semiconductores tipo n, la conductividad se debe a la presencia de un exceso de electrones, mientras que en los p se debe a los huecos electrónicos. Los agentes dopantes más comunes del silicio son el boro (trivalente) y el fósforo (pentavalente) aunque también se pueden encontrar obleas con dopado de arsénico o galio. Los átomos de fósforo contienen un exceso de electrones retenidos por fuerzas relativamente débiles, que pueden ser transferidos a los átomos vecinos, generándose un nivel dado de electrones más próximo a la banda de conducción. Por el contrario, cuando los átomos de silicio se sustituyen por

átomos de boro, estos pueden captar un electrón del átomo de silicio vecino, generándose un nivel aceptor de electrones (huecos electrónicos) más próximo a la banda de valencia. Estos huecos generados en la banda de valencia pueden desplazarse en el material, aumentando la conductividad eléctrica.

Se pueden encontrar obleas tipo p dopadas con mayor cantidad de boro pero confiriendo una resistividad menor. Se denominan tipo p+ y proporcionan una resistividad inferior a $1 \Omega \cdot \text{cm}$ mientras que el dopado normal confiere una resistividad entre $5-10 \Omega \cdot \text{cm}$. Las obleas dopadas con fósforo pueden ser, de la misma forma que las anteriores, tipo n+, cuando la resistividad es menor de $1 \Omega \cdot \text{cm}$, o tipo n- cuando la resistividad está entre $2-10 \Omega \cdot \text{cm}$.

Un tipo especial de obleas de silicio muy utilizadas en la fabricación de microdispositivos son las obleas SOI (silicon on insulator). La oblea en este caso es de tipo sándwich ($\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{Si}$). Por ejemplo, $1 \mu\text{m}$ de silicio donde se fabrican los dispositivos + 500 nm SiO_2 enterrado + $300 \mu\text{m}$ de silicio como sustrato. Esto es especialmente interesante desde el punto de la microelectrónica, debido a que una capa aislante entre los dispositivos y el sustrato hace que se reduzcan capacidades parásitas y se mejora el funcionamiento electrónico [101]. Desde el punto de vista de fabricación de microdispositivos, las obleas SOI resultan muy versátiles, ya que la capa de sílice enterrada suele utilizarse como zona de parada del grabado en volumen. De esta manera se define con gran precisión el espesor de cualquier microestructura grabada en la superficie, por ejemplo una micromembrana o una micropalanca (capítulo 7).

1.2.5 DEPÓSITO Y CRECIMIENTO DE CAPAS

Una vez elegido el sustrato de partida se realiza el crecimiento de distintas capas de materiales que posteriormente serán selectivamente grabados. Estas distintas capas se clasifican dependiendo de sus características dieléctricas o conductoras.

1.2.5.1 CAPAS DIELÉCTRICAS

Las capas dieléctricas tienen el principal objetivo de servir de aislantes en microelectrónica, pero también se utilizan como material estructural del dispositivo o como máscaras protectoras para grabados posteriores.

De entre ellas la principal es el óxido de silicio. El SiO_2 se puede crecer fácilmente por oxidación térmica directa del silicio de la oblea de partida en un horno a alta temperatura ($950^\circ\text{C}-1050^\circ\text{C}$). Aproximadamente la relación es de $2,17 \mu\text{m}$ de SiO_2 por $1\mu\text{m}$ de silicio oxidado. Esta diferencia de densidades hace que este óxido de silicio tenga altas tensiones internas. Como agentes oxidantes se utilizan oxígeno o agua. Las capas obtenidas con oxígeno puro son de una sílice de alta calidad y muy compacta. Sin embargo, debido a problemas difusivos el crecimiento es muy lento, ya que la velocidad de reacción decrece exponencialmente con el espesor de la capa crecida, por lo que solo se consiguen crecer unas decenas de nanómetros. Por otro lado, cuando la oxidación se realiza con agua, el crecimiento es más rápido pero la capa es de peor calidad al ser más porosa. El procedimiento

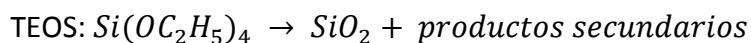
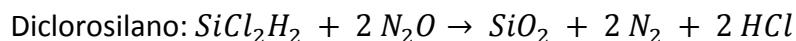
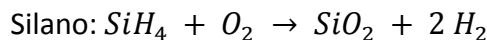
habitual es realizar un óxido mixto tipo sándwich: capa densa +capa porosa +capa densa.

A parte de la oxidación térmica, el óxido de silicio también se puede crecer mediante técnicas de deposición química de un vapor CVD (*Chemical Vapour Deposition*). Existen múltiples variantes de estos procesos que permiten por reacción química en fase gas y posterior deposición el crecimiento de capas de SiO_2 , Si_3N_4 , polisilicio, fosfo-boro silicatos, etc. Las principales técnicas utilizadas son:

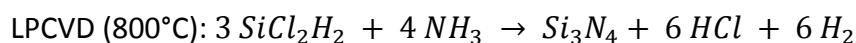
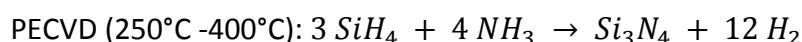
PECVD (*Plasma Enhanced CVD*): Deposición química asistida por plasma. En la que se crea un plasma de los compuestos precursores de la capa como método de síntesis. Esto permite que el crecimiento se lleve a cabo a bajas temperaturas ($<350^\circ\text{C}$)

LPCVD (*Low Pressure CVD*): Deposición química a baja presión. La reacción o descomposición de los gases precursores se lleva a cabo a alta temperatura ($\sim 800^\circ\text{C}$) en un horno y se controla la presión de los gases para evitar reacciones no deseadas y mejorar las propiedades y uniformidad de la capa crecida.

Existen varias reacciones para la formación de óxido de silicio cuyos gases de partida pueden ser silano, diclorosilano o TEOS (tetraetil ortosilicato: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). La elección de un método u otro depende de la temperatura de reacción, siendo la más baja para el silano ($300\text{-}500^\circ\text{C}$) frente a los 900°C para el diclorosilano. El óxido crecido por técnicas CVD es de peor calidad que el térmico, sin embargo, este último está limitado a las etapas iniciales del proceso. Las reacciones correspondientes son:



El nitruro de silicio es principalmente utilizado como máscara protectora en ataques químicos. Para su formación se suelen utilizar técnicas de LPCVD o PECVD a partir de los siguientes procesos, utilizando como precursores silano y diclorosilano:



El nitruro crecido en estas condiciones presenta un gran estrés en su estructura ya que puede tener hidrógeno embebido en la capa. Modelando las condiciones del proceso [102] se puede conseguir reducir estas tensiones favoreciendo la formación de compuestos ternarios SiN_xH_y , evitando el exceso de hidrógeno. En este caso, se sacrifican las dieléctricas en pro del comportamiento químico y mecánico.

A partir de la reacción de descomposición del silano ($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2 \text{H}_2$) en atmósfera reductora (70-80% N_2) y normalmente mediante sistemas de LPCVD se pueden crecer capas altamente uniformes de polisilicio. La temperatura a la que se lleva a cabo esta reacción es entre 600°C y 650°C . Introduciendo gases como el diborano o la fosfina al horno de reacción se pueden llevar a cabo el dopado de la capa para variar sus propiedades eléctricas.

1.2.5.2 CAPAS CONDUCTORAS

La principal función de las capas conductoras es crear todas las interconexiones eléctricas necesarias del microdispositivo. Las dos técnicas utilizadas por excelencia para el crecimiento de capas conductoras metálicas son la evaporación por cañón de electrones y la pulverización catódica (*Sputtering*).

En la evaporación por cañón de electrones se introduce en un crisol el elemento o mezcla a evaporar y se calienta hasta su punto de fusión. La muestra que se quiere recubrir se coloca sobre el crisol a una cierta distancia y se hace alto vacío ($<10^{-5}$ mbar). Cuando se crea una diferencia de potencial (del orden de kV) entre el crisol y la muestra, los átomos sublimados viajan balísticamente hasta impactar sobre el sustrato. El alto vacío es estrictamente necesario para que los electrones no se desvíen y pierdan energía, y así obtener capas altamente muy uniformes.

En la pulverización catódica, los iones de un plasma impactan sobre un blanco del material que se quiere depositar. Estos iones altamente energéticos al chocar contra el material sólido provocan la vaporización de los átomos de la superficie. En frente del vaporizador se coloca el sustrato a recubrir sobre el que se van depositando el material arrancado. En la pulverización catódica las capas no son tan uniformes como en la evaporación pero se consiguen mayores ritmos de crecimiento.

1.2.6 IMPLANTACIÓN IÓNICA

La implantación iónica es un proceso por el cual los iones de un material pueden ser implantados en otro sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas de este último. Esta técnica es aplicada para el dopado del silicio necesario en formación de las uniones PN de un transistor, que constituye la base de la microelectrónica.

A partir de precursores gaseosos de boro, fósforo o arsénico entre otros, se generan los iones a implantar. Dicho iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía y conducidos hasta impactar contra el objetivo. La profundidad del dopado vendrá determinada por la energía del campo utilizado, habitualmente oscilan entre 50 y 200 keV. El número de iones implantados o dosis viene determinado por el producto de la corriente aplicada y del tiempo de implantación.

Como máscara de implantación se suele utilizar capas de óxido de silicio térmico. Una vez grabado el diseño en el óxido de silicio se procede a la implantación iónica, después de la cual se realiza un proceso de recocido para distribuir uniformemente los átomos implantados en la zona deseada. Es en este punto, donde se corre el peligro de contaminación por difusión de contaminantes como iones de Na, K u Au, que se hayan incorporado a la oblea en procesos previos, siendo la utilización de estos elementos prohibida en las salas de microfabricación de microelectrónica (CMOS).

Además de las uniones PN de los transistores, la implantación iónica se utiliza para la fabricación de piezoresistencias. El efecto piezoresistivo se basa en los cambios de la resistencia del material ($\Delta R/R_0$) debido a una deformación mecánica:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = P \cdot \sigma$$

Donde σ es la tensión de deformación (N/m^2) y P es el coeficiente piezoresistivo que depende del material y forma de la piezoresistencia. Esto es propio de los semiconductores ya que debido a las deformaciones inducidas, el ancho de la banda prohibida se reduce, cambiando la resistividad del material. Los materiales piezoresistivos son altamente sensibles ante cambios de geometría (deformaciones). El coeficiente piezoresistivo toma valores del orden de $10^{-11} m^2/N$. Habitualmente se utiliza la técnica de detección piezoresistiva para la lectura del movimiento de elementos resonantes como las micropalancas descritas en el capítulo 7.

En la Ilustración 17 se presentan los datos necesarios para definir un proceso de fabricación de piezoresistencias: se muestra como cambia el coeficiente piezoresistivo (P) en función de la temperatura de trabajo (T) y la concentración de dopantes (N); $P=f(N,T)$ [103, 104]. P aumenta al disminuir la temperatura y la concentración de dopantes. La definición de las piezoresistencias se realiza en dos etapas; i) una en la que se busca el mayor valor del coeficiente piezoresistivo y ii) otra donde se definen los contactos eléctricos de la misma, en la cual se busca una mayor conductividad del material. A modo de ejemplo; con una concentración $N = 10^{19} cm^{-3}$ y asumiendo que la temperatura de trabajo de la resistencia puede variar entre 25 y 150°C tenemos que (zona en verde) el coeficiente piezoresistivo (P) variará entre 0,66 y 0,54 P_0 , (siendo P_0 , el coeficiente piezoresistivo a 25°C y una concentración de dopantes de $10^{16} cm^{-3}$). Con $N = 3 \times 10^{17} cm^{-3}$ el coeficiente piezoresistivo variará entre 0,98 y 0,70 P_0 (zona en rojo). Un dopaje elevado reduce la resistencia de la difusión y del contacto resistencia - metal, pero por otra parte, disminuye el valor del coeficiente piezoresistivo. Para los contactos con el metal se utiliza un dopaje alto, de $10^{19} cm^{-3}$ mientras que para las piezoresistencias se utiliza una concentración menor, de $3 \times 10^{17} cm^{-3}$. De esta manera se favorecen los dos efectos.

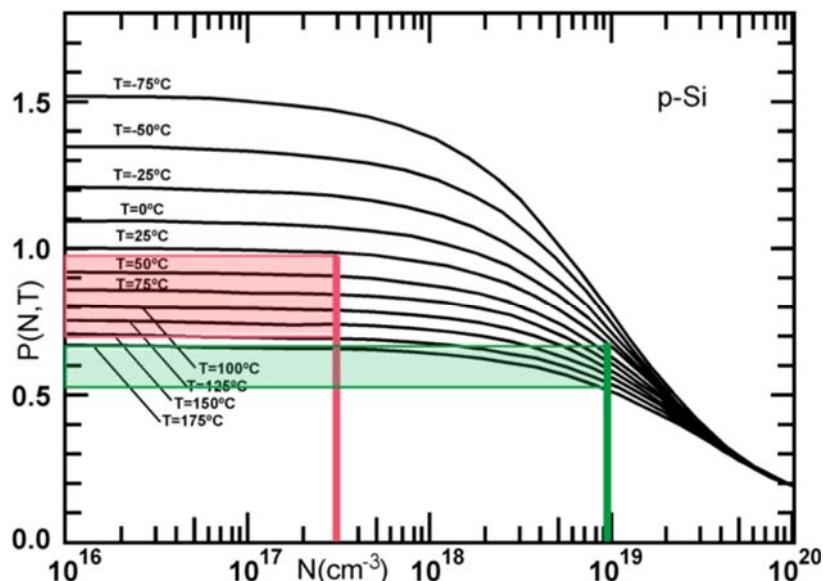


Ilustración 17: Cambios relativos del coeficiente piezoresistivo (P) en función de la temperatura (T) y la concentración de dopantes (N), basado en la ref. [103]. En rojo, dopaje adecuado para las piezoresistencias y en verde dopaje adecuado para los contactos entre piezoresistencia y metal.

1.2.7 PROCESOS DE GRABADO

Durante el proceso litográfico se aplican diferentes técnicas con el objetivo de grabar los motivos sobre el sustrato. Por grabado se entiende la eliminación total o parcial de una capa de forma selectiva. La selectividad de grabado vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{velocidad de ataque capa objetivo}}{\text{velocidad de ataque capa máscara de grabado}}$$

Eligiendo un tipo de grabado u otro que maximice este valor. Los trabajos publicados por Williams y cols [105, 106] son un buen resumen de los distintos procesos (velocidades de ataque, selectividades...) que habitualmente se utilizan en microfabricación.

Los grabados son clasificados en función del tipo de proceso utilizado, distinguiéndose entre grabados por vía húmeda y grabados en seco. En los grabados húmedos el reactivo es líquido y el ataque implica una reacción química. Este tipo de grabado, combinando correctamente la máscara y el sustrato utilizados, permite una selectividad muy elevada. Dependiendo del sustrato que se desee atacar se utilizaran unos reactivos u otros, con sus respectivas condiciones de temperatura y tiempos de exposición. Los grabados secos, por contraposición, no implican inmersión de los sustratos en medio líquido. En líneas generales, el grabado seco permite un mejor control de las dimensiones, aunque la superficie atacada puede sufrir modificaciones en sus propiedades eléctricas o en su estructura cristalina.

1.2.7.1 GRABADOS POR VÍA SECA

Los grabados por vía seca que se han utilizado en este trabajo se basan en el ataque por medio de un plasma de un gas que es acelerado sobre el sustrato. Son dos: el BOMBARDEO IÓNICO “ION BEAM MILLING” y el ataque con PLASMA REACTIVO “REACTIVE ION ETCHING RIE”.

Para la fabricación del plasma pueden utilizarse dos tipos de fuentes de energía, una de corriente continua y otra de radio frecuencia RF. Estas fuentes provocan una diferencia de potencial, corriente continua, o una diferencia de potencial de radio frecuencia. En el primer caso, los iones del gas presente en una celda cerrada y a vacío se ionizan a causa de la diferencia de voltaje suministrado. Este flujo de electrones va a producir una ruptura de las moléculas del gas introducido, haciendo que éstas se ionicen pero manteniendo globalmente la carga quasi neutra. Utilizando una excitación por radio frecuencia se crean también iones ionizados a consecuencia del movimiento provocado por las ondas. El equipo utilizado en este trabajo utiliza un plasma producido por RF a 13,56 MHz de frecuencia.

En el BOMBARDEO IÓNICO el ataque tiene únicamente componente física. El grabado de la capa es debido al impacto y desgaste que los iones del gas causan al soporte, normalmente se utilizan iones de Ar u otros átomos grandes. En la Ilustración 18a se muestra un esquema de un equipo utilizado para este tipo grabado seco.

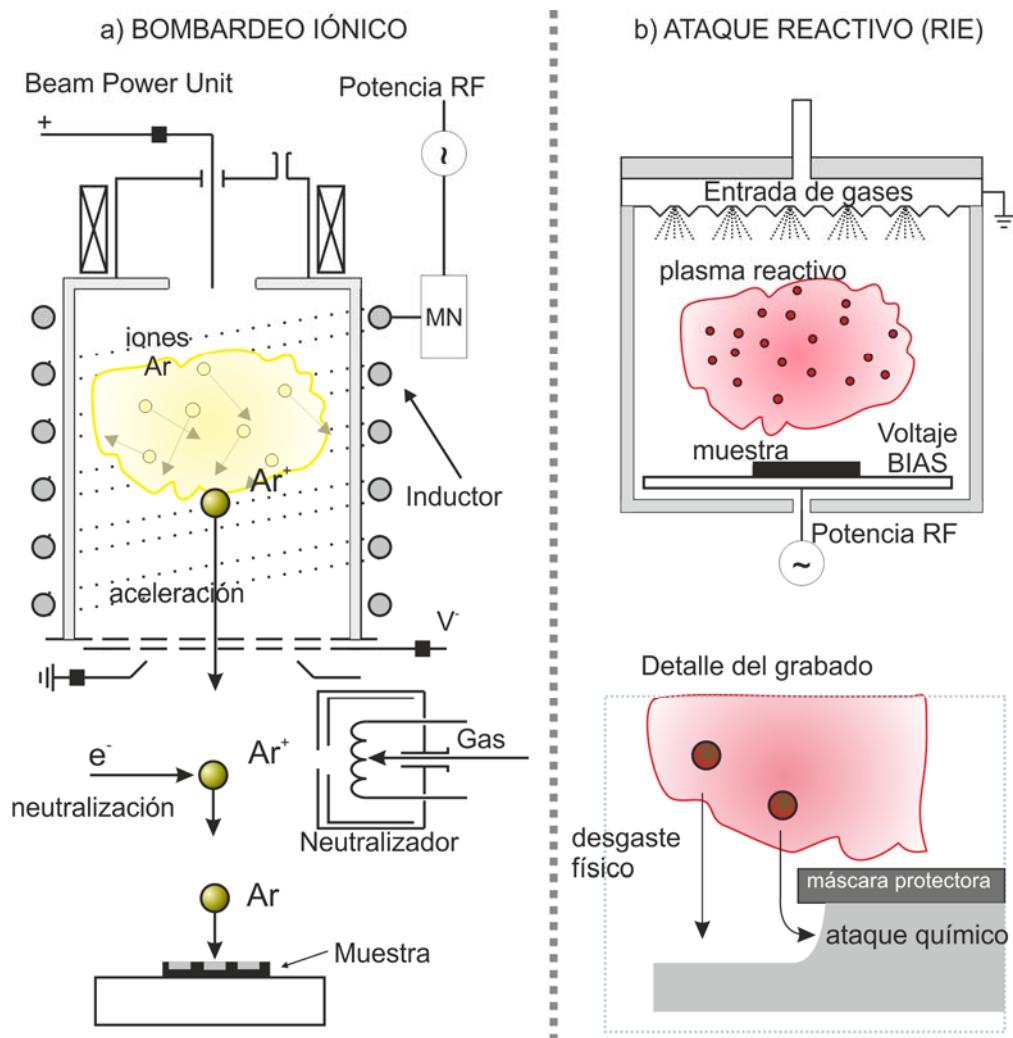


Ilustración 18: Esquema de montaje experimental para grabado seco utilizando bombardeo iónico.

Mediante una bobina que rodea el espacio de cabeza, una fuente de radio frecuencia crea el plasma del gas que se introduce en la cámara, en este caso argón. El plasma contiene iones de argón cargados positivamente y electrones libres, y son acelerados por la diferencia de potencial entre la carga positiva que poseen y la primera placa conectada a tierra. Estos iones se aceleran por segunda vez en la siguiente placa conectada a un voltaje negativo para posteriormente frenarlos de forma suave con la última placa conectada a tierra. Los iones acelerados y cargados se neutralizan mediante la unión con electrones libres para formar átomos neutros, de nuevo con alta energía cinética. Esta energía se invierte en un desgaste puramente físico del sustrato colocado en el portamuestras.

Los ritmos de ataque suelen ser relativamente lentos comparados con otras técnicas de grabado, como el RIE, del orden de 40 nm/h ^[106]. Esta es una técnica usualmente utilizada para cuando se requiere un control importante del grabado. Las variables que definen el proceso son, el voltaje de aceleración y la densidad de corriente de iones. El voltaje se fija y la corriente depende de la presión de la cámara, la potencia de radio frecuencia y el flujo del gas. En relación a la presión de la cámara, se requiere un alto vacío del orden de 10^{-4} mbar, para que los iones viajen balísticamente y no se desvíen de su trayectoria.

Para el grabado seco utilizando PLASMA REACTIVO (RIE) no es necesario un cabezal de aceleración y neutralización de iones, en la Ilustración 18b se muestra el esquema de este tipo de equipos. Se introducen los gases de proceso a la cámara de muestra mediante unos difusores por la parte superior y se genera un plasma entre el difusor y la muestra. El portamuestras está conectado a la fuente de RF, generándose entre el soporte y la muestra un potencial denominado V_{bias} que provoca la aceleración de los iones hacia la muestra.

Los gases que se utilizan, al formarse el plasma, generan iones y radicales altamente reactivos que penetran por difusión en la muestra atacándola químicamente. Al haber una corriente de aceleración, parte del grabado que se produce tiene una componente de ataque físico similar al bombardeo iónico. En el detalle de la Ilustración 18b, pueden verse la contribución de los dos ataques, el químico por difusión de las especies reactivas en la muestra y el desgaste físico por impacto balístico. Las variables que se controlan en este proceso son, la presión de la cámara, el caudal del gas, la potencia de RF y el voltaje V_{bias} que aunque no pueda controlarse directamente indica la aceleración que tienen los iones contra la muestra.

En la Tabla 3 se muestran las características de los grabados RIE para el ataque a los sustratos más comúnmente utilizados en microfabricación [105, 106]. Se muestra la composición de los plasmas utilizados y el ritmo de ataque. Las velocidades de grabado compiladas en la tabla son orientativas, ya que dependen altamente de las variables del proceso. También se remarca el tipo de máscara protectora más habitual para cada ataque y la selectividad que se consigue. Como se observa, se suelen utilizar gases que al ionizarse forman radicales altamente reactivos, como SF_6 o CF_4 para sustratos silíceos, Cl_2 para el ataque a metales y O_2 para eliminar los compuestos orgánicos. Aparte de la velocidad, ajustando las condiciones también se puede modelar la isotropía o anisotropía del ataque [107-109], haciendo que predomine la componente química (isótropo) o la física (anisótropo).

Tabla 3: Procesos de grabado RIE más comúnmente utilizados en microfabricación y sus características. (Condiciones del grabado y datos de velocidades de ataque de las ref. [105, 106]).

Material a grabar	Plasma	Velocidad grabado (nm/min)	Máscara	Selectividad ataque
Si	SF_6 (+ O_2)	500-1500	Resina	~ 10:1
	$CF_4 + O_2$	~ 100	Metales (Cr, Al)	> 100:1
SiO_2	$CF_4 + CHF_3$	~ 200-600	Resina	~ 10:1
	$CF_4 + O_2$	~ 50	Metales (Cr, Al)	> 50:1
Si_3N_4	$CF_4 + CHF_3$	~100-200	Resina	~ 10:1
	SF_6 (+ O_2)		Metales (Cr, Al)	> 50:1
Al	Cl_2 (+ $CHCl_3$)	~600	Si_3N_4 SiO_2	~ 10:1
Resina	O_2	~300	Metales (Cr, Al)	~ ∞

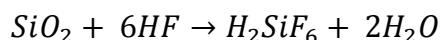
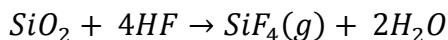
Una variante del RIE es el RIE profundo (Deep-RIE, DRIE) [110]. Basado en el mismo fundamento, es una técnica que permite una alta anisotropía, lográndose altas relaciones de aspecto por lo que se utiliza en el mecanizado en volumen del

silicio. La principal diferencia con el RIE estándar radica en que se consigue una alta direccionalidad del ataque mediante dos vías complementarias. La primera consiste en enfriar el sustrato hasta temperaturas criogénicas [111] por lo que la reacción química se ve altamente desfavorecida, y por lo tanto aumenta la anisotropía del grabado. La segunda opción consiste en pasivar el silicio, ya sea introduciendo O₂ para favorecer la formación de compuestos SiO_xF_y que se depositan en las paredes y evitan el sobreataque o depositando un compuesto inerte como el C₄F₈ [112].

1.2.7.2 GRABADOS POR VÍA HÚMEDA

Los grabados húmedos se realizan por reacción química del reactivo líquido con el sustrato/capa a atacar. El ataque se puede controlar ajustando el tiempo y la temperatura a la que se lleva la reacción. Tras el ataque se lava la muestra por inmersión en agua desionizada y se seca. Con los grabados húmedos se consigue mayor selectividad que con los grabados por vía seca, ya que las selectividades impuestas por las reacciones químicas son elevadas. Además, en general el grabado húmedo no suele afectar a las características eléctricas de los materiales, ni tampoco alteran su estructura cristalina. A diferencia de los grabados secos que presentan alta anisotropía del ataque; la mayoría de grabados químicos son isótropos, a excepción del ataque básico al silicio donde existen diferentes velocidades de ataque dependiendo de la orientación de los planos cristalinos.

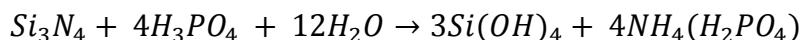
Los principales agentes de grabado húmedo son disoluciones ácidas o básicas. Entre los ÁCIDOS uno de los más utilizados es el ácido fluorhídrico. El HF es el principal medio para grabar capas de SiO₂ [113, 114].



Las velocidades de ataque cuando se utiliza HF concentrado (>40%) son muy altas, de entre 0,5 y 3 μm/min, por lo que se utiliza en la liberación de estructuras en el micromecanizado en superficie cuando la capa sacrificial es de sílice. También se suele utilizar HF en fase vapor [115], los ritmos de ataque son ligeramente menores pero se evita el pegado (*sticking effect* [116]) de las estructuras liberadas al sustrato. Este es un serio problema en el mecanizado en superficie y surge al eliminar en medio húmedo la capa sacrificial. Cuando el líquido se está evaporando para el secado, la tensión superficial de la gota puede ser lo suficientemente grande como para doblar las estructuras y hacer que se peguen al sustrato. Para controlar mejor el ritmo de ataque y evitar el despegado de la resina protectora se utilizan disoluciones tamponadas (NH₄F/HF) "buffer-HF" (BHF), obteniendo velocidades inferiores del orden de nm/min. El ritmo de ataque también es altamente dependiente del método de crecimiento de la capa [117], siendo el más resistente, aunque también fácilmente atacado, el óxido térmico frente al óxido crecido por PECVD.

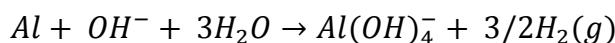
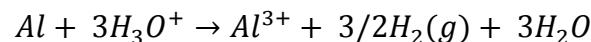
El HF concentrado también se utiliza para grabar capas de nitruro de silicio (SiN_x). La velocidad de ataque al nitruro es menor que para el óxido, si bien también dependerá de la calidad de la capa a grabar [114]. Así, para nitruro de alta densidad crecido por LPCVD los ritmos de ataque son muy bajos del orden de 10 nm/min, mientras que si el nitruro es crecido por deposición PECVD, estos ritmos son un

orden de magnitud mayores, en torno a los 100 nm/min. El medio de ataque específico para el grabado de SiN_x es el ácido ortofosfórico [118].

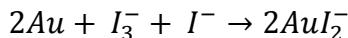


Este no ataca al óxido de silicio por lo que se suele utilizar como medio selectivo de grabado. Este tipo de grabado, a diferencia del grabado HF que se realiza a temperatura ambiente, se lleva a cabo en condiciones de ebullición (>185°C) para aumentar el ritmo del ataque.

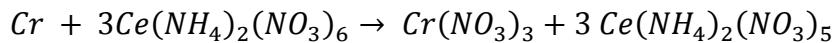
En lo que respecta al grabado de capas de metales, existen múltiples reactivos específicos para cada elemento [119]. El aluminio es fácilmente atacable por disoluciones de HF o básicas. Una mezcla de disolución H₃PO₄: HNO₃ : CH₃COOH : H₂O = 73 %: 3.1 % : 3.3 % : 20.6 % permite un mejor control y selectividad del proceso de grabado:



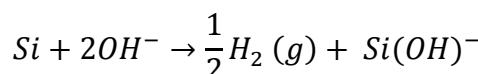
Para el oro se pueden utilizar disoluciones de ácido nítrico (agua regia: HCl + HNO₃ o HF + HNO₃) o bien la reacción con el yodo en disolución, donde se añade KI para favorecer la disolución del AuI:



Para el cromo se utilizan mezclas específicas de ácido perclórico y nitrato de cerio (HClO₄ + Ce (NH₄)₂(NO₃)₆ que favorece la formación de nitrato de cromo. El ácido perclórico se añade para elevar el pH de la disolución y mejorar la selectividad con respecto a otros metales, como por ejemplo el Al.



Los medios BÁSICOS atacan selectivamente el silicio siendo los agentes químicos más utilizados disoluciones de KOH o de hidróxido de tetrametilamonio TMAH [120]. Este último presenta unas menores velocidades de ataque pero es compatible con la tecnología CMOS [121], y lo que es más importante para el desarrollo de este trabajo, no ataca la capa de zeolita en las condiciones de grabado.



Debido a la estructura cristalina del silicio, este tipo de ataque presenta anisotropía en la velocidad de grabado, mostrando distintas velocidades de ataque dependiendo del plano cristalino. La dirección principal de grabado [122] es sobre el plano cristalino <100> mientras que la velocidad sobre el plano <111> es mucho menor. La selectividad entre planos es altamente dependiente de las condiciones del ataque (concentración y temperatura) y principalmente del reactivo utilizado, siendo bastante menor para el TMAH que para el KOH [123]. Por lo general, las resinas fotosensibles son degradadas rápidamente por medios básicos. Así pues es necesario un paso previo de mecanizado de una máscara protectora de óxido de silicio o de nitruro de silicio de alta densidad cuyas velocidades de ataque son del orden de 1000 y 10000 veces menor que para el silicio [74, 124].

Por la anisotropía del ataque, este tipo de grabado es ampliamente utilizado para la fabricación de microsistemas y es la base del micromecanizado en volumen. En la Ilustración 19 e Ilustración 20 se muestran el mecanismo de grabado y algunos de los ejemplos más comunes de mecanizado en volumen como son la fabricación de membranas, palancas, o puntas de AFM.

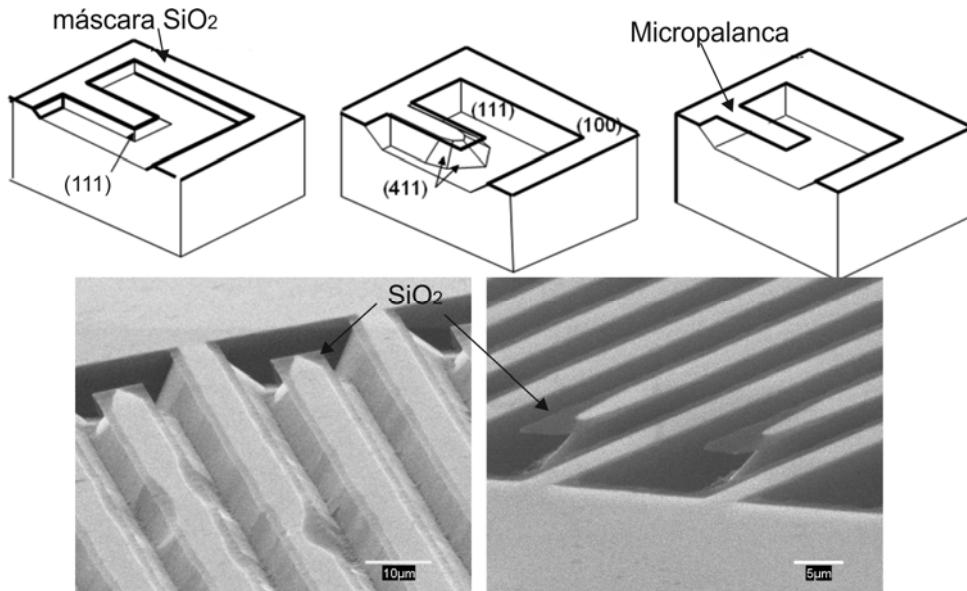


Ilustración 19: Proceso de fabricación de una micropalanca utilizando mecanizado en volumen mediante ataque anisotrópico con KOH. En este caso imágenes del proceso usando óxido de silicio como máscara.

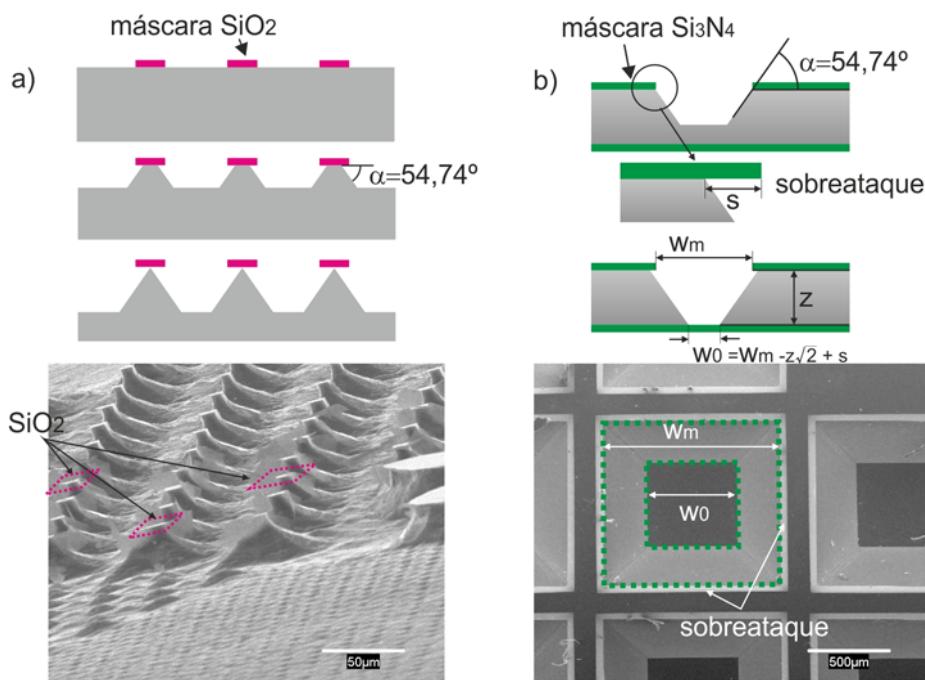


Ilustración 20: Proceso de grabado del silicio monocristalino de orientación $<100>$ mediante ataque húmedo básico con KOH. a) Pasos para la formación de una micropunta, b) fabricación de una micromembrana.

El ángulo que presentan los planos $<100>$ y $<111>$ del silicio es de $\alpha = 54,74^\circ$. Esta consideración hay que tenerla en cuenta a la hora de proyectar el diseño a

realizar. Para el caso del área libre de una micromembrana viene dado por la expresión (Ilustración 20):

$$(Ec. 2) w_0 = w_m - 2 \cdot z \cdot \cotang(54,74) = w_m - z\sqrt{2}$$

Siendo z el espesor de la oblea, w_m la apertura de la máscara y w_0 la apertura obtenida. A esto último hay que añadir el grado de sobreataque por debajo de la máscara (s) que está determinado por las condiciones y medio de reacción y que también condicionará el diseño.

Al medio básico de reacción se pueden añadir una serie de aditivos como el isopropanol, surfactantes, disoluciones tamponadas... para influir en las velocidades o selectividades del proceso o para mejorar el acabado superficial (suavizado) [125-130]. Así mismo, es conocido que sobre el silicio altamente dopado en boro (p++) la velocidad del grabado es mucho más lenta, por lo que cuando se desea este tipo de micromecanizado hay que elegir obleas de alta resistividad $> 1 \Omega \cdot \text{cm}$ o dopadas en n. Este efecto se utiliza para evitar que se ataquen zonas de la oblea, como por ejemplo para en la liberación o definición de piezoresistencias [131], o algo más habitual es dopar altamente con boro zonas de la oblea [132, 133] que hagan de zona de parada consiguiendo controlar fácilmente el avance de la reacción al igual que ocurre en las obleas SOI.

A modo de resumen en la Tabla 4 se recogen las características de los distintos grabados húmedos que comúnmente son utilizados en microfabricación. Para cada tipo de grabado se muestra la máscara protectora a utilizar así como la selectividad que presenta. Las velocidades de grabado dependen altamente de la temperatura de reacción y de la concentración de reactivo, estas se muestra entre paréntesis al lado de la velocidad.

Tabla 4: Procesos de grabado por vía húmeda más comúnmente utilizados en microfabricación y sus características. (Datos de velocidad reportados de las ref. [74, 106, 114, 119, 123]).

Sustrato a grabar	Reactivos de ataque	Velocidad de reacción (nm/min)	Máscara	Selectividad
Si <100>	KOH	1400 (80°C/20%)	Si ₃ N ₄	~ 10000:1
		450 (60°C /20%)		
		1100 (80°C/40%)		
	TMAH	800 (80°C/20%)	SiO ₂	~ 1000:1
		570 (80°C /10%)		
		280 (60°C/10%)		
SiO ₂ (Térmico-PECVD)	HF (conc.) BHF	~500-2000 ~100-400	Resina Si ₃ N ₄	> 50:1
Si ₃ N ₄ (LPCVD-PECVD)	HF (conc.) H ₃ PO ₄ (conc.)	~10-100 ~5-20	Resina SiO ₂	> 50:1
Al	H ₃ PO ₄ + HNO ₃	~300 (40°C/70%)	Resina	---
Au	HCl + HNO ₃ K _i + I ₂ + H ₂ O	>1000 ~1000	Resina	---

1.3 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS EN LA MICROESCALA

1.3.1 CAMPOS DE APLICACIÓN

Si bien la aplicación por excelencia de las zeolitas es en el campo de la catálisis donde destacan en procesos industriales a gran escala, la posibilidad de crecer capas uniformes de diferentes zeolitas sobre soportes muy diversos y con una amplia variedad de estructuras ha abierto un amplio abanico de posibilidades de aplicación. En particular, en la pequeña y micro escala [134, 135] es donde se han desarrollado nuevas aplicaciones emergentes, siendo dos las principales áreas tecnológicas de nuestro interés: i) membranas y capas para separación/reacción, y ii) recubrimientos funcionales sobre diversos sustratos. La Ilustración 21 es un buen esquema de las nuevas posibilidades que surgen del cambio de escala. El esquema se ha dividido en cuatro partes dependiendo de la funcionalidad que tiene la zeolita o el recubrimiento zeolítico dentro de la aplicación. La rama de tratamiento de gases o líquidos, y más en concreto sensores y micromembranas, ha sido la que se ha desarrollado en este trabajo. Del resto de líneas, se pueden destacar alguna de las aplicaciones que actualmente se están llevando a cabo en nuestros laboratorios como son: los recubrimientos bactericidas, la liberación controlada de fármacos y el desarrollo de membranas protónicas híbridas para pilas de combustibles.

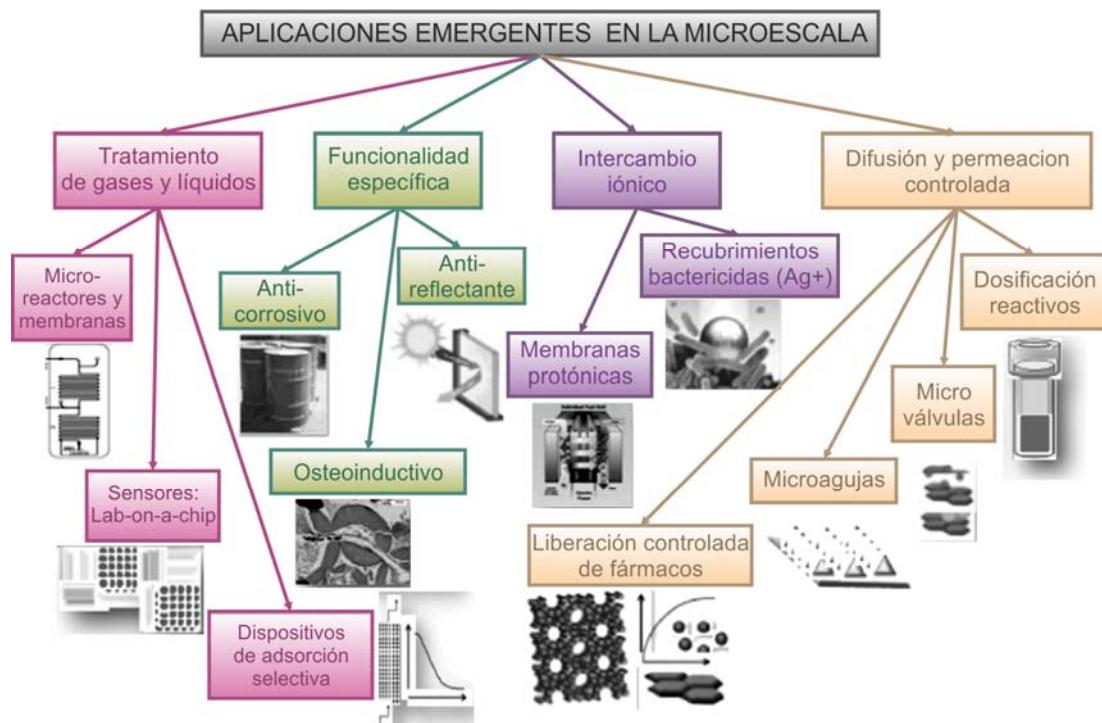


Ilustración 21: Esquema de las diferentes aplicaciones emergentes de recubrimientos zeolíticos en el ámbito de la microescala. Adaptado de la ref. [135].

La aplicación en sensores químicos ha sido una de las más auge ha tenido, dentro del área de la microescala. A principio de los noventa, unido al desarrollo y preparación de membranas y capas de zeolitas para separación y reacción (reactores de membrana) se empiezan a incorporar estos materiales a sistemas electrónicos, en especial a aquellos destinados a sensores de gases [136-138]. El objetivo es aprovechar las altas capacidades adsorbentes y selectivas de las zeolitas

para proporcionar especificidad a diferentes tipos de transductores. Uno de los primeros ejemplos es en sensores resonantes tipo microbalanzas de cuarzo (*quartz crystal microbalance QCM*). Destacar el trabajo de Yan y Bein [139] para sensado de etanol en fase gas, en el cual se functionaliza un QCM con silicalita para dotar a este de selectividad. Esta zeolita es altamente organofílica, lo que permite la adsorción específica de etanol frente a agua y mediante la propiedad de tamizado molecular permite la discriminación de moléculas grandes, como el iso-octano de diámetro cinético mucho mayor que el poro zeolítico.

Desde entonces se continúan aprovechando estas propiedades de los materiales zeolíticos en sensores con distintos principios de transducción, como por ejemplo: i) sobre condensadores interdigitados [140, 141] donde dependiendo de las moléculas adsorbidas cambia la carga almacenada del condensador, ii) sobre óxidos metálicos [142-144], utilizando las zeolitas como filtros moleculares para evitar interferencia, iii) sobre dispositivos SAW (*Surface Acoustic Wave*) [145, 146] y iv) como recubrimientos en micropalancas resonantes [147-150], el cual ha sido de especial interés en el trabajo desarrollado.

Además de incorporar las zeolitas a los microdispositivos fabricados y junto con el desarrollo de las tecnologías de microfabricación, aparecen nuevas aplicaciones en la micro escala [134]. Existen desde mediados de los 90 diversos trabajos en los que se sintetizan capas de zeolita sobre obleas de silicio controlando la orientación de crecimiento del cristal [151-153]. Estos mismos métodos, ligeramente adaptados, se siguen utilizando en la actualidad para la fabricación de capas de zeolita con propiedades catalíticas para utilizarlas en microrreactores y microseparadores [154-161]. En la Ilustración 22 se muestran algunos de los ejemplos adaptados de la bibliografía sobre la incorporación de zeolitas en distintos tipos de microdispositivos: sensores, membranas y microrreactores.

A parte de los ejemplos expuestos en los párrafos anteriores, en donde la zeolita actúa como fase activa aprovechando sus propiedades catalíticas, de adsorción selectiva y de tamizado molecular; existen numerosos estudios donde proponen la utilización de zeolitas como nuevos materiales de baja constante dieléctrica (*low-k materials*) [162, 163]. La industria de la microelectrónica está poniendo todo su empeño en el estudio de nuevos materiales *low-k*, los cuales sustituirán la capa pasivante estándar de SiO_2 denso (constante dieléctrica 3,9). Esto permitirá un mayor empaquetamiento del número de transistores por chip, objetivo clave en el desarrollo de la próxima generación de microprocesadores. Las zeolitas que cumplen las propiedades de *low-k* son las que tienen relación $\text{Si}/\text{Al}=\infty$, llamadas *Pure Silica Zeolites* (PSZ). Este comportamiento se debe a que al no poseer aluminio en su estructura, no contienen cationes móviles ni defectos de carga que aumentarían la conductividad del material. La red microporosa uniforme y continua permite que la constante dieléctrica sea de 1,5 - 2 para cristales discretos y menor de 3 para capas intercresidas [164, 165], manteniendo las buenas propiedades mecánicas y térmicas. El principal reto en este ámbito está ligado a la fabricación de capas dieléctricas zeolíticas que posean los altos grados de uniformidad, baja rugosidad y pequeño espesor requeridos en la fabricación de microcircuitos.

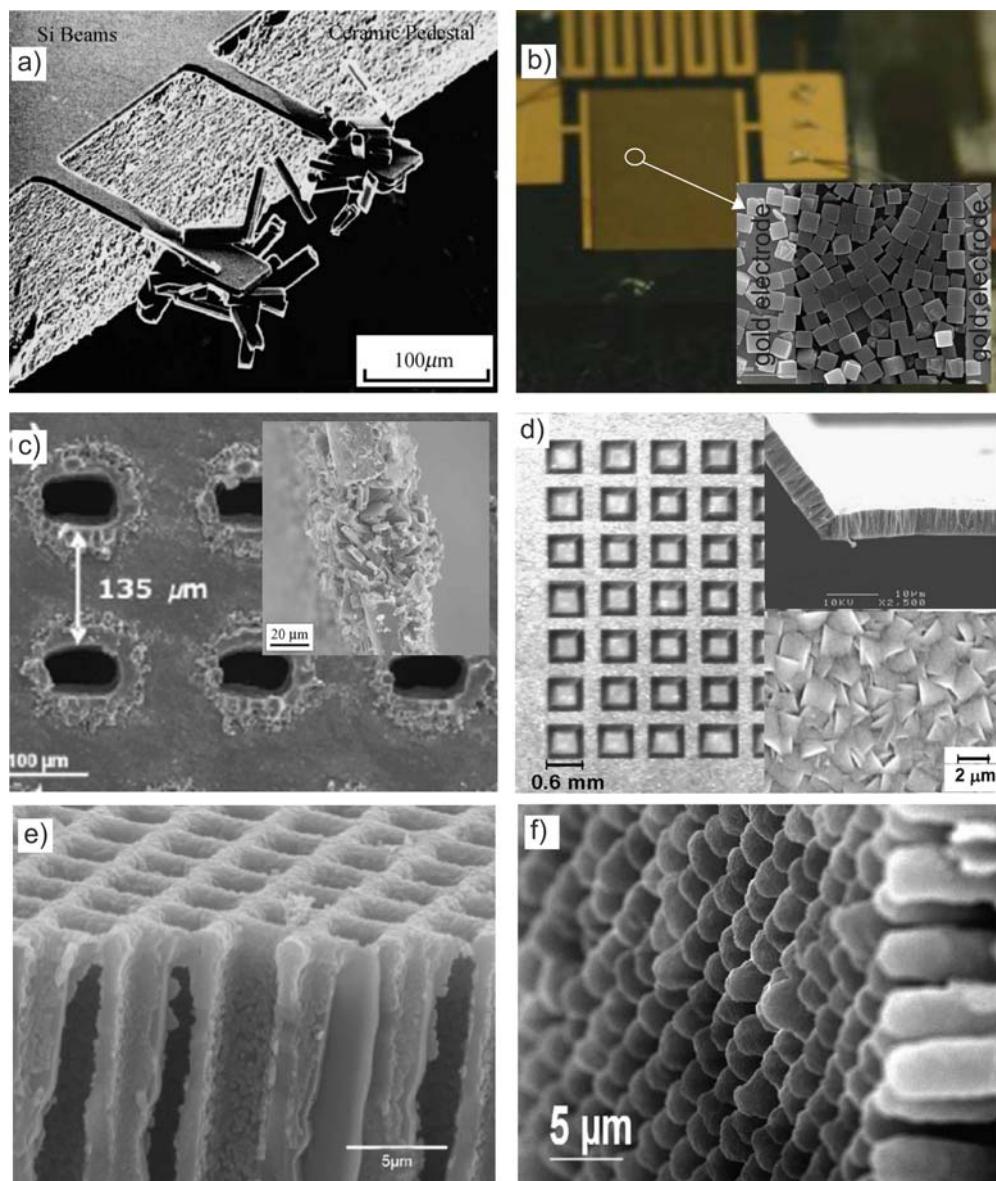


Ilustración 22: Aplicaciones de las zeolitas en microescala. a) Micropalancas de silicio modificadas con cristales de zeolita pegados con resina epoxi [149]. b) Sensor capacitor interdigitado funcionalizado con zeolita A [141]. c) micromembrana de silicalita sobre placa de acero microperforada por laser [160]. d) micromembranas autosostentadas de ZSM-5 fabricadas en silicio [157, 166]. e) y f) recubrimientos de silicalita sobre soportes microestructurados de silicio con elevada relación de aspecto para microrreactores [158].

1.3.2 EN SENSORES DE GASES Y VAPORES

La incorporación de las zeolitas a los sensores de gases se realiza para mejorar la sensibilidad y selectividad de los dispositivos [137]. El objetivo es aprovechar algunas de sus propiedades más importantes, como son: la capacidad de encapsulación de moléculas dentro de la estructura, excelente adsorción selectiva o como filtros moleculares. Así pues, en algunos sensores, la zeolita actúa como elemento activo (ver Ilustración 23 izq.); por ejemplo en la adsorción selectiva de moléculas de un determinado gas en un sensor másico. En otros, la capa zeolítica es un elemento auxiliar (ver Ilustración 23 parte dcha.) que aporta al sensor alguna característica deseada, como por ejemplo de servir de filtro molecular en un sensor semiconductor de óxido de estaño.

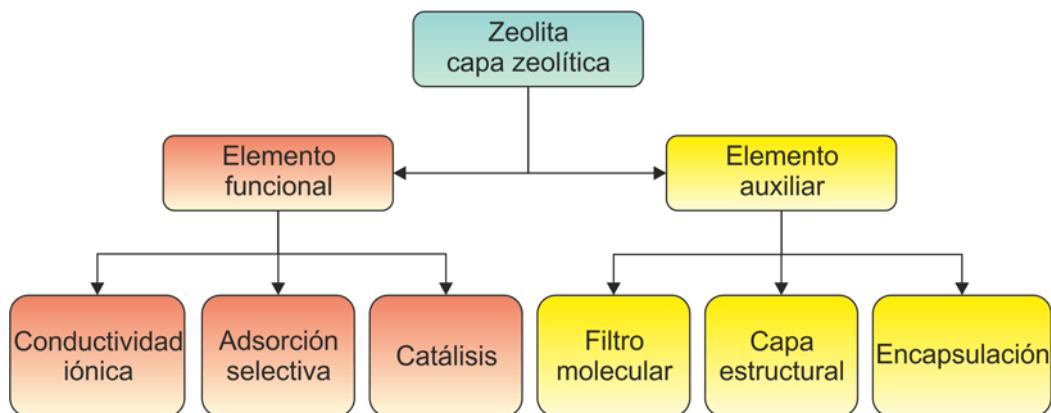


Ilustración 23: Clasificación de sensores de gases basados en zeolitas, dependiendo de la funcionalidad de la capa zeolítica. (Adaptado ref. [138]).

En la Tabla 5 se recogen ejemplos de la literatura sobre el uso de zeolitas en sensores [137, 138]. Se distingue entre la funcionalidad de la zeolita, ya sea como un recubrimiento de cristales discretos o como una capa intercrescida y el tipo de sensor donde se ha incorporado. Gran parte de las aplicaciones se focalizan en sensores de humedad y de compuestos orgánicos. Esto es debido a la capacidad de las zeolitas de ajustar su hidrofilicidad cambiando la relación Si/Al de la estructura, lo cual permite modelar la afinidad del sensor por compuestos polares o apolares dependiendo de la zeolita elegida. A esta ventaja se le suma la posibilidad de intercambio iónico, que permite incorporar diferentes cationes a la estructura para mejorar la selectividad al analito objetivo. En esta tabla también se incluyen algunos de los dispositivos desarrollados por nuestro grupo de investigación como son:

(i) Un sensor óptico de humedad basado en el solvatocromismo del Rojo de Nilo, donde el colorante está inmovilizado en las supercajas de la zeolita Y [167]. En este caso la zeolita cumple con dos misiones fundamentales; por un lado evita la degradación fototérmica del compuesto orgánico encapsulado y por otro adsorbe selectivamente las moléculas de agua, ya que se ha utilizado una zeolita altamente hidrofílica (relación Si/Al =3)

(ii) Sensores de etanol basados en semiconductores de óxido de estaño modificados con capas intercrescidas de silicalita y zeolita A [143, 168]. En este caso la membrana zeolítica actúa como tamiz molecular, disminuyendo e incluso suprimiendo las interferencias producidas por los otros compuestos orgánicos presentes en la mezcla, mejorando significativamente la selectividad hacia el alcohol.

(iii) Sensor de humedad de tipo capacitivo [141] (ver Ilustración 22b). Sobre un interdigitado se han depositado zeolitas con diferentes relaciones Si/Al. El comportamiento del sensor con respecto a la humedad se ha relacionado con las propiedades eléctricas de las zeolitas (permitividad relativa), que a su vez es una función de la relación Si / Al.

Sensores másicos basados en (iv) microbalanzas de cuarzo (QCM) [169] y (v) en micropalancas de silicio [150, 170]. El recubrimiento zeolítico adsorbe selectivamente un analito la mezcla gaseosa haciendo variar la resonancia del transductor. En este tipo de sensores se ha basado gran parte del trabajo desarrollado y se introduce más ampliamente en la sección 1.4.

Tabla 5: Incorporación de zeolitas en sensores de gases. (i), (ii), (iii), (iv) y (v) trabajos desarrollados por nuestro grupo de investigación.

Funcionalidad zeolita	Tipo de sensor		Tipo de material	Gas / Vapor	Ref.
Adsorbente selectivo	Sensor másico	QCM	AlPO ₄ -18	C ₃ H ₈ / H ₂ O	(iv)[¹⁶⁹]
		QCM	LTA	H ₂ O	[¹⁷¹]
		Micropalanca	Cobalto-BEA	Nitroderivados / aromáticos/ C ₂ H ₅ OH	(v)[¹⁵⁰]
		Micropalanca	MFI	Freón	[^{148, 172}]
Conductividad iónica	Capacitivo - interdigitado	FAU, LTA, MFI		H ₂ O	(iii)[¹⁴¹]
		MFI		CH ₄ , C ₃ H ₆	[¹⁷³]
Catalítica	Potenciométrico	MFI/Fe		NH ₃ , NO	[¹⁷⁴]
	Quimioluminiscencia	FAU/Cs		C ₆ H ₁₄	[¹⁷⁵]
Filtro molecular	Semiconductores de óxido de estaño	MFI, LTA		H ₂ O , H ₂ , CO, CH ₄ , C ₃ H ₈ & C ₂ H ₅ OH	(ii)[¹⁶⁸]
		MFI		C ₂ H ₄ , H ₂ O	[¹⁴⁴]
		LTA, FAU		C ₆ H ₁₄ , C ₂ H ₅ OH	[¹⁴²]
Capa estructural	Semiconductores	SnO ₂ /MCM-41		H ₂ , CO, CH ₄	[¹⁷⁶]
Encapsulación	Optoquímicos	FAU/Rojo de Nilo		H ₂ O, C ₆ H ₁₄	(i)[¹⁶⁷]
		MOR/Azul metíleno		H ₂ O	[¹⁷⁷]
	Capacitivo	FAU/cristales líquidos		H ₂ O	[¹⁷⁸]

Las ventajas de poder ajustar la porosidad, capacidad de adsorción y la actividad catalítica hacen a las zeolitas candidatos ideales para su aplicación en sentido de gases y vapores. Aunque muchas investigaciones todavía se centran en el uso de zeolitas como simples elementos auxiliares, tales como filtros moleculares o para encapsular compuestos, el esfuerzo se centra en la explotación de las propiedades intrínsecas del material con el fin de desarrollar nuevos elementos sensores altamente selectivos.

1.3.3 EN MICROMEMBRANAS Y MICRORREACTORES

Una de las aplicaciones más interesantes para las zeolitas y cuya importancia sigue en alza es en los procesos de separación con membranas. Esto se ve reflejado en un creciente número de publicaciones científicas desde hace ya 20 años [^{21, 46, 136, 179, 180}]. A pesar de ello la única aplicación industrial de membranas de zeolita es en pervaporación [⁸] para la separación de agua de alcoholes utilizando membranas de zeolita A. Existe también un gran interés en el uso de capas zeolíticas como material catalítico en reactores estructurados [¹⁸¹⁻¹⁸³] y en reactores de membrana [¹⁸⁴].

Estos últimos aportan grandes ventajas, ya que aúnan los procesos de separación y reacción en un mismo dispositivo; y lo que es más importante, en algunas situaciones es posible mejorar la conversión y selectividad al producto deseado frente al proceso clásico.

La miniaturización abre muchas nuevas oportunidades en estos campos ya que presenta una serie de ventajas tanto desde el punto de vista de diseño y de operación que no se dan a escala macroscópica [155, 185, 186]. Algunas de estas ventajas derivan de un mejor control de la temperatura, condiciones de reacción y mezcla de reactivos que implican mayor eficiencia en los procesos de transferencia de materia y calor y mayor velocidad global de reacción. Las sinergias derivadas de la combinación del concepto de miniaturización y de recubrimientos zeolíticos, son manifiestas. Por un lado, a la alta superficie específica de las zeolitas se une una alta relación superficie-volumen de los microrreactores, por lo que se consiguen altas superficies de contacto sólido – fluido. Por otro, al reducir las dimensiones características, la posibilidad de que se produzcan defectos en la capa va a ser menor, mejorando las propiedades de separación. Todo esto unido a que las diferentes técnicas de microfabricación permiten muy novedosos diseños y nuevos materiales, lo que abre un campo enorme de nuevos estudios en aplicaciones muy diferentes.

Una de las ventajas más interesantes que se consigue con la miniaturización en tecnología de membranas es la eliminación del soporte. Son pocos los autores que han preparado membranas autosostentadas a tamaño macroscópico [187], debido a que el soporte confiere a la membrana unas excelentes propiedades de resistencia mecánica, facilitando su manipulación. Sin embargo las micromembranas tienen mucha mayor relación área/volumen que las membranas tradicionales lo que permite estructuras autosostentadas mecánicamente resistentes debido a la menor contribución de las fuerzas macroscópicas. El carácter autosostentado mencionado supone que no existe anisotropía en la transferencia de materia debida a la porosidad heterogénea del soporte, la capa zeolítica está directamente en contacto con el permeado y el retenido, por lo que se mejora sustancialmente el flujo a su través.

A finales de los noventa, den Exter y cols. [152] presentaron la preparación de monocapas de silicalita orientadas sobre obleas de silicio, que tras un proceso de microfabricación, se transforman en micromembranas autosostentadas. A principio de los 2000, el grupo liderado por el profesor Yeung, presenta una serie de publicaciones donde describe detalladamente distintos procesos de microfabricación sobre capas de zeolita MFI crecidas sobre obleas de silicio, con el objetivo de desarrollar micromembranas y microrreactores [154, 156, 188]. Estos autores han fabricado micromembranas silicalita y ZSM-5 con diferente relación Si/Al [157, 166, 189] con áreas de 260 μm x 260 μm y espesores de 5 μm . Al ser autosostentadas, tienen alto rendimiento en la permeación de gases permanentes (He, H₂, Ar y N₂) e hidrocarburos (CH₄ y n-C₄H₁₀) mostrando que el tamaño regular de la micromembrana zeolítica juega un papel decisivo. Por otro lado, Mateo y cols [160, 190] desarrollan micromembranas de silicalita, de aproximadamente 80 μm de diámetro sobre láminas de acero (75 μm de espesor) microperforadas por laser. Estas micromembranas fueron probadas en la separación propano / N₂ obteniéndose un factor de separación de 46, con una alta permeación de propano

5×10^{-6} (mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹), lo que vuelve a poner en valor el efecto beneficioso de la eliminación del soporte.

Es en el campo energético, para la purificación de hidrógeno y en pilas de combustible donde las micromembranas zeolíticas pueden tener el mejor campo de aplicación. La obtención de hidrógeno de alta pureza es necesaria para su uso en pilas de combustible y otras aplicaciones energéticas portátiles. Actualmente existen interesantes publicaciones de microdispositivos basados en membranas de paladio [191-195] para este fin. La sustitución de estas capas de paladio por membranas de zeolita (del tipo MFI o LTA) [196] o híbridas zeolita-paladio [197] puede suponer un gran avance en el área de las membranas inorgánicas y sus aplicaciones a la microescala. Yeung y cols [159, 198] proponen la utilización de sus micromembranas de ZSM-5 como membranas protónicas en pilas de combustible.

En lo que respecta a la ingeniería de microrreacción, uno de los diseños de microrreactor más ampliamente utilizados consiste en un soporte plano con canales cilíndricos mecanizados. Rebrov y cols. [199, 200] prepararon capas de ZSM-5 sobre los canales (500 μm de ancho) de un microrreactor de acero inoxidable, para lo cual recubrían previamente los canales con el correspondiente agente estructurante de la síntesis zeolítica para favorecer la adherencia de la capa de zeolita. Estos microrreactores de membrana se aplicaron para la reducción selectiva de NO con NH₃, consiguiendo un alto rendimiento para esa reacción. Con este tipo de reactores se ha trabajado ampliamente en nuestro grupo de trabajo para la reacción de oxidación selectiva del CO en mezclas con alto contenido de H₂ (SELOX) [161, 201]. Al comparar resultados en términos de conversión y selectividades se consiguen mejoras debido a un mejor contacto fluido – sólido y una mejor distribución del catalizador.

También por esta vía se han funcionalizado microrreactores fabricados en silicio. Una vez microfabricado el canal en la oblea de silicio se procede al crecimiento de la capa de zeolita. [202]. Estos dispositivos se han aplicado a reacciones limitadas por el equilibrio, como la condensación de Knoevenagel de benzaldeído y etilclianoacetato, utilizando faujasita intercambiada con cesio como catalizador con micromembranas de ZSM-5 [203]. La misma configuración, se ha empleado por Wan y cols. [202] para la epoxidación de 1-penteno con Titanio-sicalita como catalizador.

Para seguir mejorando en la eficiencia el parámetro más importante es conseguir una alta relación superficie- volumen, para ello hacen falta reactores altamente microestructurados como los que proponen Urbiztondo y cols [158] (ver Ilustración 22 e y f) en donde con un recubrimiento zeolítico se consiguen relaciones de más de 400.000 m²/m³. Los nuevos avances en este campo deben ir ligados al desarrollo de un microfluídica adecuada que permita la correcta interacción con el fluido a lo largo de todo el microrreactor, minimizando el bypass y los volúmenes muertos. En este sentido cabe destacar las posibilidades de recubrimiento con zeolitas de microestructuras de resinas poliméricas habitualmente utilizadas en microfluídica como la SU-8. De esta forma, se permiten nuevos diseños y se mejora la integración con otros microdispositivos como sensores, microvalvulas o microdispensadores en un mismo chip.

1.4 SENSORES DE GAS BASADOS EN MICROPALANCAS

Uno de los campos donde los microsistemas han evolucionado notablemente y donde tienen amplias perspectivas de crecimiento futuro es en el ámbito de los sensores [204, 205]. De especial interés para nosotros son los sensores de gases y vapores. Actualmente, la investigación no se encuentra centrada tanto en el desarrollo de sensores cada vez más sensibles, sino en la mejora de la selectividad para la detección en mezclas multicomponentes, mediante funciones de reconocimiento molecular. Es en este escenario donde las zeolitas, por sus propiedades intrínsecas están desempeñando un rol importante en el desarrollo de una nueva generación de dispositivos no solo para detección sino también para pretratamiento y manipulación de la muestra.

1.4.1 CLASIFICACIÓN DE SENSORES

Como sensor se entiende a un dispositivo que detecta una determinada acción externa, temperatura, presión, etc., y la convierten de tal manera que puede ser entendida por un observador o por un instrumento. En términos más técnicos, los sensores son sistemas que perciben una señal o energía de entrada y la convierten en una señal o energía de salida. De forma habitual puede considerarse que un sensor (ver Ilustración 24) está constituido de: a) un elemento de detección que es la parte sensible a la señal externa, (ej: un cambio de concentración de un gas o de presión) y b) un elemento transductor que transforma esa interacción entre el elemento de detección y la perturbación externa en una señal que puede procesarse, transmitirse y/o almacenarse, y que por lo general, es de tipo eléctrico [206].

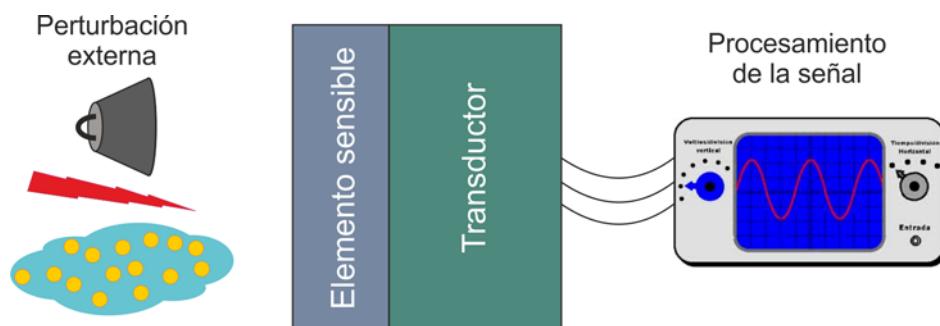


Ilustración 24: Esquema representativo de las partes de un sensor.

Habitualmente se utiliza la analogía entre el proceso de reconocimiento molecular con el olfato; y el sensor, la nariz. En este órgano se encuentra alojada la pituitaria amarilla y dentro de ésta el epitelio olfativo constituido por un grupo de células nerviosas con pelos microscópicos llamados cilios recubiertos de receptores sensibles a las moléculas del olor. Estos cilios constituirían lo que llamamos elemento sensible; las moléculas responsables del olor se detectarán por los cilios y esta señal se traducirá por las células nerviosas del epitelio olfativo (elemento transductor) en un impulso eléctrico, el cual se transmite al cerebro (unidad central), donde posteriormente se procesaría la señal y se envía la orden a seguir.

El tipo de sensor varía dependiendo del criterio de clasificación elegido. En general y atendiendo a la señal de entrada, los sensores se pueden clasificar en sensores físicos y químicos. Los sensores físicos responden a magnitudes físicas

como presión, velocidad, temperatura, etc. Los sensores químicos proporcionan información de los cambios químicos del medio, como composición, reactividad, potencial eléctrico etc. Dentro de estos, se incluyen los biosensores, los cuales miden parámetros biológicos y bioquímicos, aunque por sus características particulares e importancia para muchos autores constituyen por si solos una tercera familia en la clasificación.

Una clasificación más amplia es la que resulta de contestar a las siguientes preguntas [207] (ver Tabla 6):

- ¿Cuál es la propiedad medida?
- ¿Cuál es el fundamento del transductor?
- ¿Qué interacción existe entre la perturbación y el elemento sensible?
- ¿Cuál es la naturaleza del elemento sensible?

Tabla 6: Clasificación de los sensores atendiendo a las distintas propiedades.

Propiedad medida	Fundamento del transductor	Tipo de interacción	Naturaleza del elemento sensible
Acústico	Biológico	Biológico	Inorgánico
Biológico		Químico	Orgánico
Químico		Calor, temperatura	Biológico
Eléctrico	Químico	Eléctrico, magnético o electromagnético	Conductor
Magnético			Aislante
Mecánico		Desplazamiento mecánico u onda	Semiconductor
Óptico	Físico		Líquido
De Radiación		Radiactividad, radiación	Gas
Térmico			Plasma

Así pues, siguiendo esta clasificación, un sensor de gases y vapores basado en palancas resonadoras con una capa sensible adsorbente se definiría como:

- ¿Cuál es la propiedad medida?
 - Composición de la fase gaseosa, sensor de tipo químico.
- ¿Qué tipo de fenómeno tiene lugar en el elemento transductor?
 - Tipo químico ya que se produce una adsorción del analito en la superficie del elemento sensible.
- ¿Qué tipo de interacción existe entre el medio y el sensor?
 - La detección va ligada a un cambio en la frecuencia de vibración de la palanca, por lo tanto sería de tipo cambio mecánico.
- ¿Cuál es la naturaleza del sensor?

- Que está relacionado con la naturaleza de la capa sensible, si el recubrimiento es de un polímero estaría dentro de los de tipo orgánico y si fuera una zeolita estaría en los inorgánicos.

De todos los tipos de sensores existentes, los que nos interesan para nuestra investigación son los sensores químicos de gas, que son dispositivos que detectan moléculas de gas y producen una señal eléctrica en consonancia con la calidad y/o cantidad del gas presente. Las tecnologías actuales de detección, análisis y resolución de mezclas gaseosas se pueden dividir en tres grandes familias: sistemas analítica espectroscópicos, sensores ópticos y sensores de estado sólido [206].

Los sistemas ESPECTROSCÓPICOS se basan en el análisis directo de las propiedades fundamentales del gas, como la masa molecular o el espectro vibracional. La cromatografía de gases o la espectrometría de masas son dos ejemplos de estos sistemas, también el análisis por infrarrojos, adsorción atómica... Los equipos basados en este tipo de sistemas analizan de forma cuantitativa y poseen una precisión elevada, pero son también muy costosos, complejos, poco versátiles y que requieren unas condiciones de operación muy estandarizadas, por lo que su uso está limitado a aplicaciones de laboratorio y al análisis de procesos muy concretos. Por otro lado, están los SENSORES ÓPTICOS, los cuales se basan en medidas del espectro de absorción, difracción u otra propiedad asociada después de estimular con luz a una determinada longitud de onda. Son dispositivos que se utilizan principalmente en procesos industriales y control medioambiental. Por último, los SENSORES DE ESTADO SÓLIDO se basan en cambios físicos o químicos del material sensible después de su exposición a un gas. Las tecnologías actuales de microfabricación y la facilidad de acondicionar la señal resultante hacen que estos sensores tengan un coste bajo. Sin embargo, no presentan buena selectividad haciendo necesaria la utilización de materiales sensibles y/o filtros, siendo este punto donde las zeolitas juegan un papel importante. Dependiendo de la naturaleza del sensor y la propiedad medida, los sensores de estado sólido se podrían clasificar de la siguiente manera:

1. Sensores semiconductores; resistencia eléctrica.
2. Capacitivos; capacidad
3. Sensores FET (Field Effect Transistors); potencial, corriente.
4. Sensores calorimétricos; calor de reacción, calor de adsorción.
5. Sensores optoquímicos y fotométricos; constantes ópticas, frecuencia, intensidad de la luz.
6. Sensores másicos; cambios en la frecuencia de resonancia producidos por un aumento en la masa.
7. Sensores electroquímicos; voltaje y corriente

1.4.2 CARACTERÍSTICAS QUE DEFINEN UN SENSOR

La SENSIBILIDAD de un sensor se define como el cambio en la señal que se mide por unidad del estímulo que la provoca. Por ejemplo, para el caso concreto de los sensores másicos de gases tipo micropalanca, donde se mide la concentración de analito mediante el cambio en su frecuencia de resonancia, la sensibilidad sería

el cambio de frecuencia por unidad de concentración de analito y se podría expresar en Hz/ppmV o unidad análoga de $[\text{frecuencia}] \cdot [\text{concentración}]^{-1}$. Esta sensibilidad no es un valor que necesariamente presente una respuesta lineal a la concentración. De hecho, el valor de la sensibilidad aumenta conforme se disminuye la concentración de analito. Por lo tanto, para establecer un valor único de sensibilidad se calculan las distintas sensibilidades para cada concentración y se ajusta a una función dependiente de la concentración, la sensibilidad viene definida como la derivada de la función de ajuste cuando la concentración tiende a cero.

Además, en algunos sensores, como en el caso de las micropalancas, se debe diferenciar entre la sensibilidad propia del transductor (resolución teórica $[\text{frecuencia}] \cdot [\text{masa}]^{-1}$) y la sensibilidad provocada por unidad de estímulo ($[\text{frecuencia}] \cdot [\text{concentración}]^{-1}$). Así pues, la resolución teórica del transductor vendrá definida por la ecuación que describe su movimiento oscilante, determinada por la frecuencia de resonancia, dimensiones y propiedades del material (densidad y módulo de Young), pero que no relaciona la respuesta del sensor con la concentración de la fase gas. El diseño influirá sobre el valor de la constante elástica y el coeficiente de amortiguamiento del sistema; aspectos que inciden directamente en su curva de resonancia (factor de calidad). Por otro lado la sensibilidad al gas del sensor, transductor más capa sensible, está condicionada a las propiedades adsorbentes y selectivas de los materiales sensibles utilizados.

El LÍMITE DE DETECCIÓN se define como la cantidad mínima de analito que puede ser detectada. De modo más general, el cambio mínimo que se debe producir en un estímulo para observar una variación en la respuesta. En muchos casos esta variación de la respuesta debe ser superior a tres veces el ruido registrado, de modo que se asegure que el cambio ha sido consecuencia de una perturbación [208]. Esto determinará la capacidad del dispositivo para detectar el analito en bajas concentraciones.

La SELECTIVIDAD de un sensor se define como la capacidad de un sensor de detectar un estímulo, la presencia de un determinado gas por ejemplo, sin verse afectado por la existencia de otros gases interferentes en el medio. La principal dificultad inherente a la detección de analitos presentes en mezclas reales multicomponentes radica en la enorme variedad de gases existentes, así como la semejanza en las propiedades químicas de aquellos con el mismo grupo funcional. De tal modo que, muchos sensores no son específicos para un gas en particular, sino que lo son para una familia de ellos (alcoholes, aromáticos, ácidos, aldehídos, hidrocarburos, etc.)

El TIEMPO DE RESPUESTA se define como el tiempo que tarda un sensor en llegar a un porcentaje determinado de la señal máxima medible cuando este se expone a una intensidad constante de estímulo, por ejemplo a una concentración determinada de un gas dado. Este parámetro puede ser el limitante en aplicaciones que requieran tiempos de respuestas muy cortos, como podrían ser la detección de compuestos con riesgo nuclear, radiológico, biológico y químico (NRBQ).

La ESTABILIDAD DE LA SEÑAL de salida o respuesta para un estímulo constante va a estar condicionada fundamentalmente por el fenómeno de transducción, el tipo de señal de salida generada y la instrumentación utilizada para su medida, que tendrá su propia estabilidad de señal. De esta manera la calidad de

la respuesta vendrá determinada por la deriva y el ruido de la señal. La DERIVA es desvío de la trayectoria real de la señal con respecto al tiempo y suele estar influenciada por alguna otra variable que no es objeto de medida pero a la cual el transductor también es sensible, como por ejemplo la temperatura (deriva térmica). La deriva puede ser fácilmente eliminada restando a la señal obtenida la señal de un sensor de referencia. Por otro lado, el RUIDO es la fluctuación aleatoria que sufre la señal debido a las perturbaciones registradas, como por ejemplo en procesos de adsorción – desorción del analito que harán que la señal fluctúe debido al equilibrio físico-químico producido en el sensor. La relación entre la señal registrada y el ruido que le afecta (S/N) es uno de los parámetros más importantes que definen la calidad de la señal, la cual condiciona el límite de detección del sensor. En la mayor parte de los casos, la señal de salida es de tipo eléctrico, resistencias, capacidades, impedancias, etc. Estas señales permiten obtener sensibilidades muy altas por el fenómeno de transducción y se pueden amplificar, lo que las hacen más versátiles y más utilizadas.

Por último, las medidas con ambientes corrosivos, a altas temperaturas, en condiciones poco favorables van a afectar a esta estabilidad y por supuesto al TIEMPO DE VIDA del sensor. Este nuevo parámetro es importante a la hora de buscar sensores para aplicaciones que requieran un gran número de horas de trabajo y en condiciones concretas.

1.4.3 SENSORES MÁSICOS RESONADORES — MICROPALANCAS

Dentro de esta familia de sensores másicos resonadores se encuentran las microbalanzas de cuarzo (QCM *quartz crystal microbalance*) que se basan en el efecto piezoelectrónico del cuarzo. Cuando el cristal de cuarzo se somete a un campo eléctrico la estructura interna se deforma. Se aplica una corriente alterna a los electrodos dibujados en ambas caras de un cristal de cuarzo, haciendo resonar la estructura. Cuando, sobre el cristal se deposita una masa, la frecuencia disminuye, siendo esta variación de la frecuencia proporcional a la masa depositada por medio de la ecuación de Sauerbrey.

Los sensores de onda acústica (SAW *surface acoustic wave*) constituyen otro tipo de sensor másico ampliamente utilizado y que también consiste en un cristal piezoelectrónico sobre el que se sitúa un transductor interdigitado. Este genera una onda superficial a una frecuencia y es detectado por otro transductor similar enfrentado que mide la variación de la onda (en desfase y amplitud) que se propaga debido a la interacción con el medio donde se encuentra presente el gas a detectar.

Por último, dentro de esta familia se encuentran los sensores basados en estructuras resonantes que pueden ser del tipo palanca (también llamados voladizo o viga) en la que un extremo está anclado a la estructura y el otro libre, tipo puente o cuerda con los dos extremos anclados y tipo plato o disco con varios anclajes donde el movimiento resonante siempre es en el mismo plano. (Ilustración 25).

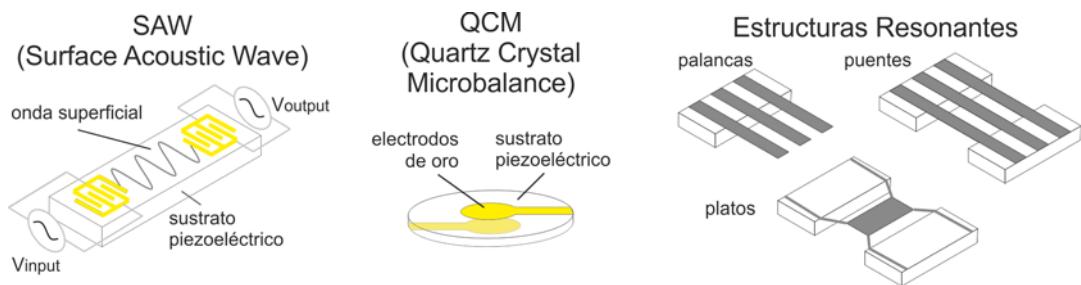


Ilustración 25: Esquema de tres tipos de resonadores másicos

Es las micropalancas donde se enfoca gran parte del trabajo aquí presentado y los que inicialmente. La fabricación y uso de micropalancas micrométricas estuvo ligada al desarrollo del microscopio de fuerzas atómicas (AFM) en 1986 [209]. Unido a esto en 1990 se fabricaron las primeras micropalancas con puntas de AFM integrados [210, 211], pero no es hasta 1994 cuando Thundat y cols. [212-216] del Oak Ridge National Laboratory (EE.UU.) empiezan a explorar las grandes posibilidades de este tipo de estructuras como posibles sensores de propiedades químicas y físicas. El área de investigación es relativamente nueva, y desde su inicio ha sido cada vez mayor el número de publicaciones y grupos de investigación implicados. A este fenómeno también ha contribuido el avance en las técnicas de fabricación que ha permitido el desarrollo e integración de muy variados sistemas de actuación y detección [217-221] de la señal y con ello el progreso en dispositivos de sensado altamente sensibles y selectivos, de bajo coste, rápida detección, portátiles, de bajo consumo para aplicaciones tan diversas pero demandantes como el diagnóstico clínico, seguridad o vigilancia medioambiental.

1.4.3.1 PRINCIPIO DE TRANSDUCCIÓN

Como se ha comentado anteriormente, a partir de los estudios de Thundat y cols muchos otros grupos, entre los que destacan Lang y cols (IBM Suiza) [222, 223] y Boissen y cols (Universidad Técnica de Dinamarca) [224], comienzan a interesarse por el uso de micropalancas como sensores. Es aquí donde se aborda el hecho de que estos dispositivos responden a estímulos exteriores de muy diversa naturaleza, como por ejemplo, cambio de masa, temperatura, campos electromagnéticos, presión... observándose que las resoluciones que se alcanzan son muy elevadas comparadas con estructuras macroscópicas.

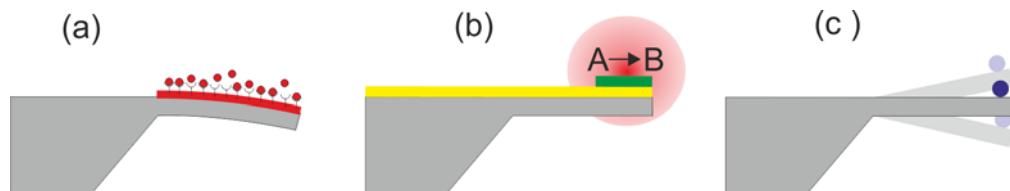


Ilustración 26: Esquema de los tres modos de funcionamiento de un sensor basado en micropalancas. (a) Las moléculas adsorbidas en una de las caras causan un cambio en la tensión superficial que hace que la estructura se refleje. (b) Cambios en las propiedades masivas del material se pueden utilizar detectar cambios de temperatura causados por una reacción química de moléculas adsorbidas en la superficie. (c) Los cambios de masa son registrados por medir los cambios en la frecuencia de resonancia de la micropalanca. Basado en Boisen y Cols. [224].

Los modos de operación de un sensor basado en micropalanca son tres y se centran en monitorizar el cambio de estrés superficial, el estrés de la estructura o cambio de masa de la misma (ver Ilustración 26).

El primer modo de funcionamiento (Ilustración 26a) se basa en medir la deflexión estática de la micropalanca. La flexión de la viga está relacionada con la diferencia en la tensión superficial de ambas caras de la estructura generada como consecuencia de interacciones entre la cara funcionalizada de la palanca y el analito adsorbido sobre ella. Una flexión, por lo tanto, indica que la especie/analito está interaccionando con la superficie. Por ejemplo, si la capa de moléculas adsorbidas se contrae, la micropalanca se va a doblar hacia arriba y si la interacción es repulsiva hacia abajo. Este principio de medición se ha utilizado para detectar en fase líquida el antígeno prostático específico (PSA) [225] o también como herramienta de evaluación de la intensidad de las interacciones entre determinadas bacterias resistentes y los antibióticos [226]. En cualquier caso, es necesaria la funcionalización de una de las dos caras de la micropalanca para generar una tensión superficial.

En el segundo modo de funcionamiento (Ilustración 26b), al igual que en el primero, se mide la deflexión estática de la estructura. En este caso la estructura está formada por dos materiales de propiedades distintas (estructura bicapa). De esta forma, cambios de temperatura, humedad u otra variable que afecte a sus propiedades físicas genera un estrés tensional en la estructura que provoca un cambio en la curvatura de la palanca. Una de las aplicaciones mejor conocidas de las estructuras bicapa es como sensores térmicos [227] donde los materiales que forman la palanca tienen coeficientes de expansión térmica muy distintos. Por ejemplo, micropalancas de Au/SiN se han utilizado para medir cambios de temperatura de tan solo 10^{-5} K lo que permite investigar cambios de fase en cantidades muy pequeñas de muestra [228]. Este mismo efecto se ha utilizado para fabricar un nanointerruptor térmico utilizando una estructura bicapa orgánica/inorgánica [229]. Otro ejemplo podría ser el recubrimiento de la micropalanca con un polímero sensible al ultravioleta, para ser utilizado como sensor de radiación UV [230]. En este caso, el polímero al absorber la radiación cambiaría sus propiedades estructurales provocando el estrés responsable de la deformación observada.

El tercer modo de operación (Ilustración 26c) es un modo dinámico en el que la estructura se encuentra resonando a su frecuencia natural de resonancia. Esta frecuencia depende, entre otros factores, de la masa de la micropalanca y disminuye a medida que la masa aumenta. Por lo tanto, a partir de este cambio de frecuencia observado es posible medir la masa depositada. Utilizando nanohilos de silicio, y en condiciones de ultra alto vacío, se han conseguido resoluciones de masa del rango de atto (10^{-18}) y zepto (10^{-21}) gramos [231, 232]. En este tercer modo de trabajo se basan los sensores de masa resonantes y ha sido el estudiado en el presente trabajo.

1.4.3.2 MÉTODOS DE DETECCIÓN

Para caracterizar el movimiento oscilatorio en la micropalanca y cuantificar la variación de frecuencia frente a un estímulo externo, existen diversos métodos de detección. Los principales que se pueden encontrar en la bibliografía son los basados en la detección óptica, capacitiva y piezoresistiva o piezoelectrónica [224, 233].

Los MÉTODOS ÓPTICOS son de los más ampliamente estudiados y utilizados, especialmente cuando se quiere medir la deflexión de la micropalanca en modo estático. En este trabajo, este método de detección ha sido el utilizado para la caracterización del movimiento de las micropalancas de silicalita descritas en el capítulo 5. En general la mayoría de los métodos de detección óptica, se basan en el principio de detección aplicado en el AFM, donde un láser es focalizado sobre la superficie de la palanca actuando esta como un espejo, que desvía el láser hacia un fotodetector. Cuando la estructura se dobla, el haz se mueve siendo este desplazamiento proporcional al movimiento. En modo dinámico también existen diversas técnicas que permiten determinar la frecuencia y amplitud del movimiento. Estas técnicas están basadas en la interferencia (método interferométrico) [234] entre dos laser, el de referencia y el reflejado en la micropalanca. Estos métodos tienen a su favor que son ampliamente conocidos y pueden ser usados sobre cualquier estructura con tal de que tenga buena calidad óptica. En contra, se puede decir que son métodos difíciles de integrar en el propio chip complicando la miniaturización del sensor. No es hasta 2006 cuando se presenta la primera micropalanca con lectura óptica integrada basada en la desviación que sufre un haz de luz guiado sobre la superficie de la palanca [235]. Uno de los principales inconvenientes es que pueden aparecer distorsiones en la señal debido a por ejemplo: variaciones en el índice de refracción del medio o baja reflectividad de la superficie de la palanca. El tamaño de focalización del láser condiciona el tamaño mínimo de estructura a medir pero esto no es un problema para dimensiones características mayores de 1-2 μm . En los últimos años se ha conseguido notables avances en el desarrollo de sistemas de detección óptica para plataformas multisensoras [221, 236].

EL MÉTODO CAPACITIVO se basa en la medida de la variación de la capacidad de un condensador plano, que está formado por una de las caras de la palanca y un electrodo fijo en el sustrato del chip. Cuando la estructura se mueve varía la capacidad del condensador siendo esta proporcional al movimiento de la micropalanca. Primeramente este método de lectura también se desarrolló para el microscopio AFM [237, 238]. En general la detección capacitiva responde de forma más fiable, con mayor sensibilidad y mayor relación señal/ruido que la detección óptica [239]. Este método de lectura no introduce ninguna capa adicional a la estructura por lo que no afecta a las propiedades mecánicas y permite la detección de estructuras de tamaño nanométrico. Cuando se utiliza para nanopalancas los cambios de capacidad son muy pequeños del rango de los pF [218, 240, 241]. Estos valores son fácilmente apantallados por las capacidades parásitas del sistema. Por eso resulta necesario la amplificación de la señal utilizando microelectrónica integrada, lo que dificulta la fabricación.

Por último, están los métodos basados en la piezoelectricidad y piezorresistencia que presentan algunos materiales. El MÉTODO PIEZOELÉCTRICO ha sido ampliamente utilizado para la actuación de estructuras resonantes como se verá posteriormente, pero también puede ser utilizado para lectura de la resonancia. El efecto piezoelectrónico se basa en que cuando se genera un estrés mecánico en un material piezoelectrónico se crea un potencial eléctrico a su través y viceversa, es decir, cuando se aplica una corriente eléctrica se traduce en un desplazamiento/deformación del material. Este es el principio de actuación/detección en QCMs. Las primeras micropalancas con detección

piezoeléctrica integrada se desarrollaron en 1993 por Itoh y Suga [242], y el material piezoeléctrico utilizado era óxido de zinc [243]. Posteriormente, se ha estudiado la utilización de otros materiales piezoeléctricos como el circonato-titanato de plomo (PZT) [244, 245] o el nitruro de aluminio (AlN) [246]. El principal inconveniente de esta técnica es que la mayoría de los materiales piezoeléctricos son difíciles de depositar y de crecer capas uniformes. Además no todos son compatibles con los estándares requeridos en las salas blancas. Destaca el AlN como el que mejores propiedades y características presenta y además, es compatible con los protocolos estándares de microfabricación. La lectura mediante este método tiene la ventaja de ser fácilmente escalable y con bajo consumo de energía.

El MÉTODO PIEZORRESISTIVO de detección es el que se ha utilizado en la micropalancas de silicio diseñadas y utilizadas en los capítulos 7 y 8 de este trabajo. Cada palanca consta de una resistencia integrada que tiene propiedades piezorresistivas. Los materiales con efecto piezorresistivo tienen la propiedad de que su resistividad es función de la deformación a la que se ven sometidos. Por lo tanto, a partir del cambio en la corriente de alimentación de la piezorresistencia se puede determinar el movimiento de la micropalanca. Los beneficios de este método son varios: puede ser utilizado para aplicaciones en fase líquida y gaseosa, es un método integrado y la lectura se puede realizar a varios sensores a la vez. Además, la técnica es aplicable para mediciones estáticas y dinámicas. Este modo de detección fue inicialmente desarrollado [247, 248] también para su uso en el microscopio de fuerzas atómicas y es a partir del año 2000 [219, 249] cuando es introducida para el desarrollo de sensores y en especial utilizada en sensores de gases. [249-253].

1.4.3.3 MÉTODOS DE ACTUACIÓN

El método de actuación de las estructuras resonantes tiene que estar en consonancia con el método de lectura elegido. En muchas configuraciones experimentales la micropalanca es accionada utilizando una plataforma externa de PIEZOELÉCTRICOS. De este modo, el chip entero donde están los dispositivos se hace vibrar a una frecuencia dada. Este es un método sencillo y fácil de implementar y junto con la detección óptica se emplea frecuentemente para la caracterización de estructuras y diseño preliminar del resonador. La actuación piezoeléctrica y detección óptica han sido los métodos elegidos en este trabajo para el estudio de las propiedades de las micropalancas nanoporosas de silicalita desarrollados en la sección 5.

Sin embargo, la miniaturización e integración de todo el dispositivo, pretende un sistema de actuación que este fabricado en el mismo sensor. A parte de la actuación piezoeléctrica donde el uso del AlN ha permitido la integración del material piezoeléctrico para múltiples aplicaciones en los microsistemas [254-256]; los principios de actuación integrados incluyen la electrostática, térmica y electromagnética.

En la ACTUACIÓN ELECTROSTÁTICA un electrodo cerca de la micropalanca se somete a una tensión alterna con respecto a la de la micropalanca. Esto crea una fuerza periódica electrostática en la palanca. Este tipo de actuación se suele utilizar

en combinación con la detección capacitiva [218, 240, 257] por la fácil integración de las dos técnicas con la microelectrónica.

Para la ACTUACIÓN TÉRMICA, se calienta la estructura mediante energía pulsante, sometiéndola a ciclos de enfriamiento - calentamiento, de tal manera que por el diseño elegido [258] o por los diferentes coeficientes térmicos de los materiales se induce el movimiento oscilatorio. Se puede utilizar por ejemplo como calentador una resistencia integrada [220, 259] o un láser externo [260]. Además, las vibraciones térmicas naturales debido a las fluctuaciones en la temperatura de la estructura (ruido térmico) se puede utilizar [261] como método de actuación.

En la ACTUACIÓN ELECTROMAGNÉTICA la estructura se somete a un campo magnético constante externo y se hace circular a través de una espira diseñada en la micropalanca una corriente alterna. La resultante de las fuerzas de Laplace hará que la palanca oscile periódicamente [250, 262]. La actuación mediante este método y junto con la detección piezoresistiva son la base del diseño de las micropalancas de silicio propuestos en las secciones 7 y 8 para la fabricación de una nariz electrónica que incorpora zeolitas como material sensible.

Como resumen, en la Ilustración 27 se muestran algunas de las combinaciones más frecuentemente utilizadas.

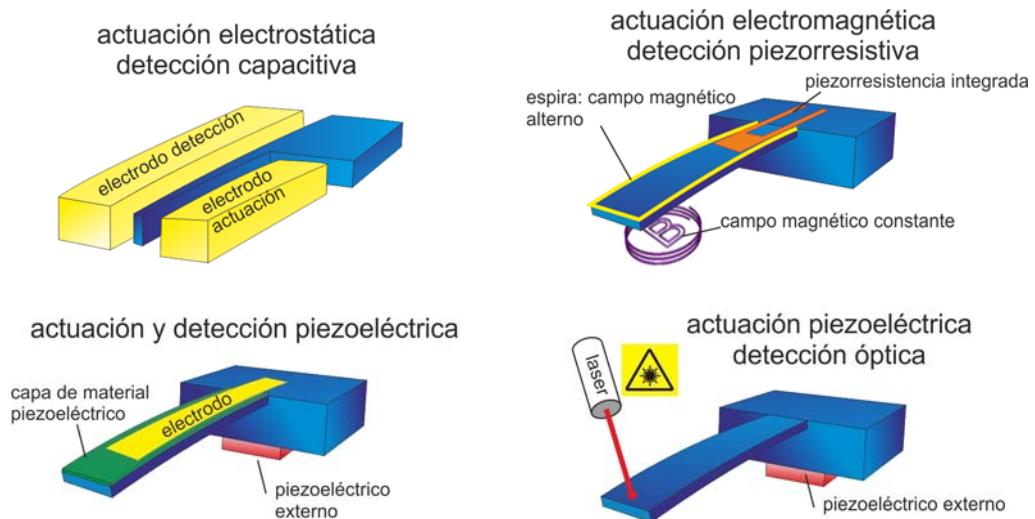


Ilustración 27: Combinación de los métodos de actuación y detección en micropalancas.

1.4.3.4 COMPORTAMIENTO MECÁNICO

El comportamiento mecánico de una micropalanca se basa en el principio de un oscilador armónico forzado y amortiguado. Para una palanca como la del esquema de la Ilustración 28 donde la longitud L es mucho mayor que las otras dimensiones (w = anchura y h = espesor), la inercia rotacional y la deformación se pueden considerar despreciables.

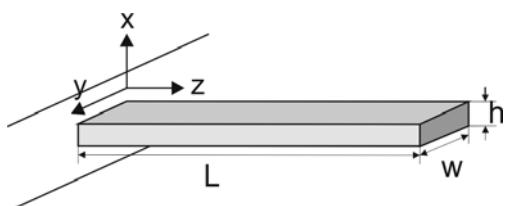


Ilustración 28: Esquema de la geometría de una micropalanca.

Asumiendo un comportamiento lineal, el movimiento de la palanca se puede describir a partir de la ecuación de Euler-Bernoulli:

$$(Ec. 3) \frac{\partial^2 U(z,t)}{\partial t^2} \rho \Gamma + \frac{\partial^4 U(z,t)}{\partial z^4} EI_z = 0.$$

Donde $U(z,t)$ es el desplazamiento en la dirección x, ρ es la densidad, $\Gamma = wh$ es el área transversal, E es el Módulo de Young, e I_z es el momento de inercia para la geometría de la palanca. La solución de la ecuación es un movimiento armónico que puede ser separado en el término dependiente de la posición y el dependiente del tiempo

$$(Ec. 4) U(z,t) = U_n(z) \exp(-i\omega_n t).$$

Donde ω_n es la frecuencia angular del movimiento y n es el modo de vibración. Sustituyendo esta en la (Ec. 3), se obtiene la siguiente expresión:

$$(Ec. 5) \frac{\partial^4 U(z,t)}{\partial z^4} = \kappa^4 U(z,t); \quad \kappa^4 = \frac{\omega^2 \rho \Gamma}{EI_z}.$$

Las soluciones a esta ecuación pueden ser escritas de la siguiente manera

$$(Ec. 6) U_n(z) = A_n (\cos \kappa_n z - \cosh \kappa_n z) + B_n (\sin \kappa_n z - \sinh \kappa_n z)$$

Para una micropalanca donde un extremo está libre y el otro empotrado la ecuación de la frecuencia es:

$$(Ec. 7) 1 + \cos(\kappa_n L) \cdot \cosh(\kappa_n L) = 0$$

y las soluciones para $n = 1, 2, 3, n > 3$ son:

$$\lambda_n = \kappa_n L \rightarrow \lambda_1 = 1,875; \lambda_2 = 4,694; \lambda_3 = 7,848; \lambda_n = (2n - 1)\pi/2. [^{263}].$$

Este resultado implica que la palanca vibra en cada modo con una amplitud diferente en sus puntos. En la Ilustración 29 la amplitud de movimiento máximo que alcanzan los puntos de la estructura para los 4 primeros modos de vibración. Como puede verse hay ciertos puntos donde el movimiento es máximo (picos) y otras zonas donde la amplitud es mínima (nodos). El número de nodos crece con el modo de vibración.

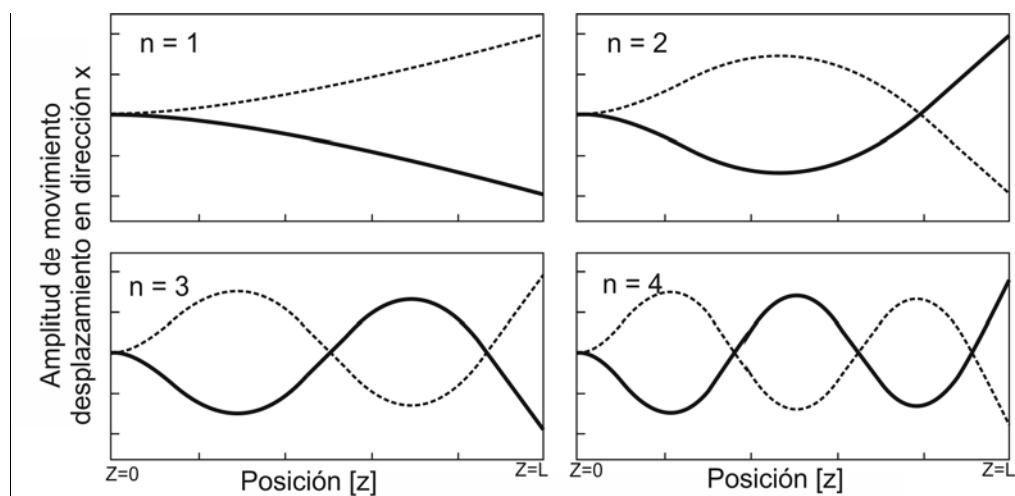


Ilustración 29: Esquema de movimiento de los cuatro primeros modos de vibración verticales de una micropalanca.

La frecuencia de en cada uno de los modos vibracionales se puede calcular a partir de las ecuaciones anteriores. Para una palanca de sección rectangular donde $I_z = h^3 w / 12$ y siendo $\omega_i = 2\pi f_i$ la ecuación resultante es:

$$(Ec. 8) \omega_i = \frac{\lambda_n^2}{L^2} \sqrt{\frac{EI_z}{\rho I}} \rightarrow f_i = \frac{\lambda_n^2}{4\pi\sqrt{3}} \frac{h}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} = r_n \cdot \frac{h}{L^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Agrupando términos, esta ecuación se suele expresar habitualmente como (para el modo fundamental $n=1$, $\lambda_1 = 1,875$):

$$(Ec. 9) f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{eff}}{m_{eff}}}$$

Donde k_{eff} denota al valor efectivo de la constante de muelle del modelo análogo:

$$(Ec. 10) k_{eff} = \frac{Eh^3 w}{4L^3}$$

y m_{eff} es la masa efectiva de la palanca, que en relación con la masa total de la palanca ($m = \rho Lwh$) toma los siguientes valores para el primer modo fundamental:

$$(Ec. 11) m_{eff} = \frac{3}{\lambda_1^4} \cdot m = 0,24 \cdot m$$

De la (Ec. 9) se deduce que un cambio en la masa de la palanca, ya sea por que se haya depositado una pequeña masa o por que se haya adsorbido algún compuesto sobre su superficie, conlleva una disminución de la frecuencia de resonancia, siendo este el principio de transducción de la micropalanca. La relación entre un incremento de masa Δm y una variación de la frecuencia Δf es calculada con la siguiente relación:

$$(Ec. 12) \frac{\Delta f}{f_0} = \sqrt{\frac{1}{[\Delta m/m] + 1}} - 1$$

Desarrollando esta ecuación en series

$$(Ec. 13) \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} + \frac{2}{8} \left(\frac{\Delta m}{m} \right)^2 + \frac{15}{48} \left(\frac{\Delta m}{m} \right)^3 + \dots$$

Cuando $\Delta m/m$ es lo suficientemente pequeña, es decir, para pequeñas variaciones de masa comparadas con la masa de la palanca, la ecuación se puede simplificar

$$(Ec. 14) \frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m}$$

A partir de esta ecuación se determina la sensibilidad de la micropalanca como sensor de masa. La resolución, la menor cantidad de masa detectable viene dada por la variación de frecuencia mínima registrable por el sistema de medida dividido por la sensibilidad de la palanca.

$$(Ec. 15) Sensibilidad [Hz·kg⁻¹] = S = \frac{\Delta f}{\Delta m} = -\frac{1}{2} \frac{f_0}{m}$$

$$(Ec. 16) Resolución [kg] = \Delta m_{min} = S^{-1} \cdot \Delta f_{min}$$

De las ecuaciones anteriores y conociendo las dimensiones y propiedades de la palanca, la variación de masa se puede escribir:

$$(Ec. 17) \Delta m = S^{-1} \cdot \Delta f = \left(-r_n^{-1} \cdot L^3 w \sqrt{\frac{\rho^3}{E}} \right) \cdot \Delta f$$

Para obtener altas sensibilidades la palanca tiene que tener una alta frecuencia de resonancia, que viene dada por pequeñas dimensiones, altos módulos de Young y baja densidad. La resolución, a parte de las propias características de la palanca viene condicionada por el tipo de sistema de lectura elegido y la resolución del mismo (Δf_{min}).

La precisión en la determinación de la resonancia está íntimamente ligada al factor de amortiguamiento de la oscilación. La disipación de energía del sistema se define como la relación entre la energía perdida (E_p) en cada ciclo con la energía aportada al sistema (E_0), y es inversa al factor de calidad (factor Q) del movimiento

$$(Ec. 18) Q = 2\pi \frac{E_0}{E_{perdida \ por \ ciclo}} = \frac{f_0}{\Delta f'}$$

Siendo $\Delta f'$ la anchura del pico. Esta anchura es calculada a las frecuencias en la que la amplitud es $1/\sqrt{2}$ veces la amplitud máxima de movimiento

La amortiguación hace que el pico de resonancia sea más ancho y por lo tanto es más difícil determinar con precisión la frecuencia de resonancia, por lo que aumenta el minimo de cambio de frecuencia detectable, disminuyendo la sensibilidad del sensor (ver Ilustración 30a). Cuanto mejor es la Q del sistema más sensible es el dispositivo. Se podría entender, como el número de ciclos que recorre el sistema oscilante amortiguado hasta que se detiene una vez que se ha eliminado la energía de excitación externa (Ilustración 30b).

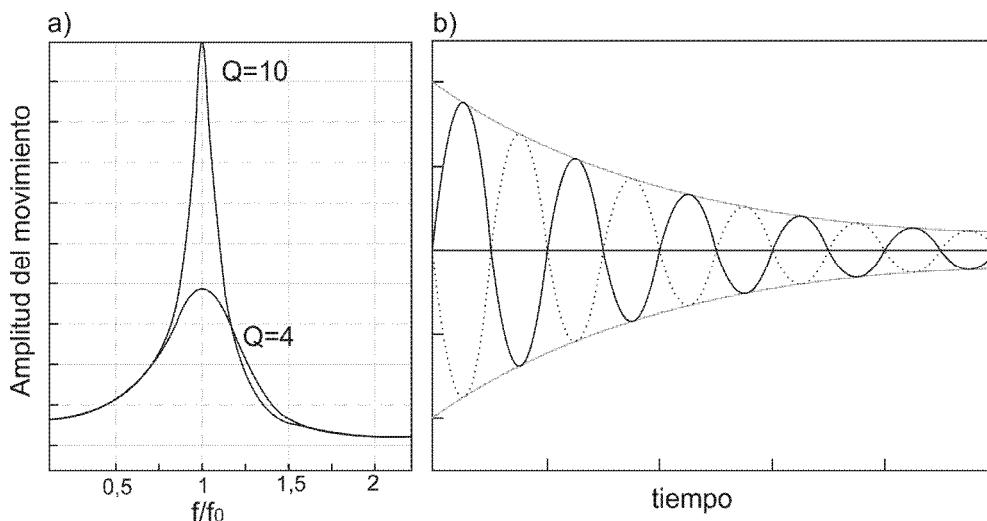


Ilustración 30: Representación del factor de calidad (a) en el dominio de frecuencias y (b) dominio del tiempo una vez eliminada la excitación externa.

La disipación de la energía se produce a través de varios mecanismos intrínsecos a la palanca o al fluido en donde están resonando. Los procesos intrínsecos son, entre otros, debidos al amortiguamiento en el propio material del que está constituida la micropalanca; como interacciones en la red cristalina (interacciones fonón-fonón e interacciones fonón- electrones) o amortiguamiento termo-elástico [264-266]. Dentro de este tipo de pérdidas incluyen las debidas al tipo de diseño realizado, especialmente a una disipación alta de energía en anclaje de la estructura [233, 267, 268]. La disipación extrínseca se produce debido a interacciones

con el medio circundante, presión y viscosidad del fluido o la adsorción-desorción y choque con las moléculas del sistema. La disipación total es la suma de todas las contribuciones del sistema.

$$(Ec. 19) \frac{1}{Q} = \sum \frac{1}{Q_{int}} + \sum \frac{1}{Q_{ext}} = \frac{1}{Q_{fluido}} + \frac{1}{Q_{anclaje}} + \frac{1}{Q_{material}} \dots$$

Hay que destacar que la principal causa de disipación de la energía se debe al amortiguamiento por el fluido donde se hace resonar. A presión atmosférica el amortiguamiento viscoso domina sobre el intrínseco del material siendo los factores de calidad de alrededor de $Q=100$ [269]. Este hecho se amplifica cuando se lleva a cabo en medio líquido donde los Q son menores de 1, y en donde se debe se debe descartar el uso del modo dinámico de detección. Uno de los factores de diseño más importantes para minimizar este efecto es la relación área / volumen de la estructura resonante. En la Ilustración 31 se muestra el efecto en el factor de calidad de la disminución de la presión del fluido donde se hace resonar. La curva se puede dividir en tres regiones dependiendo del amortiguamiento dominante [270]. A altas presiones ($> 1\text{kPa}$) domina la disipación viscosa; pero, conforme disminuye la presión, la viscosidad disminuye y la Q aumenta. A bajas presiones el efecto viscoso desaparece y el amortiguamiento se debe a la disipación de energía por el choque con las moléculas del fluido (efecto molecular). Por último a ultra alto vacío la Q es constante y la disipación es la intrínseca del material o capas de las que está constituida la micropalanca.

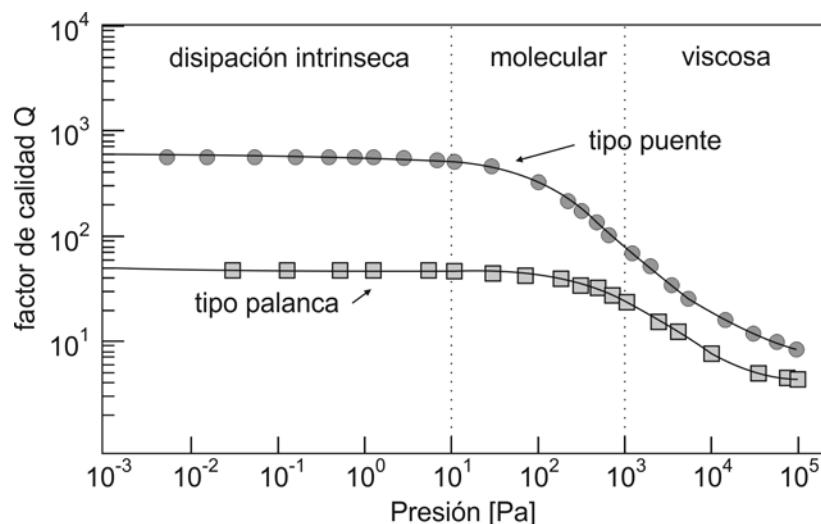


Ilustración 31: Variación del factor de calidad con respecto a la presión del medio para dos tipos de resonadores fabricados de polímero SU-8: micropalanca (anclaje simple) y puente (doble anclaje). Adaptado de Schmid y cols. [270].

2. SÍNTESIS DE ZEOLITAS SOBRE SUSTRADOS SILÍCEOS

2.1 OBJETIVO DEL CAPÍTULO

La finalidad de este capítulo es dar a conocer los distintos tipos de síntesis de películas de zeolita sobre sustratos silíceos que se han estudiado. El objetivo que se plantea es sintetizar capas intercresidas y homogéneas de diversas zeolitas (MFI, LTA y FAU) a nivel de oblea de 3 o 4 pulgadas de diámetro. Poder disponer de capas intercresidas y homogéneas a nivel de oblea es un requisito indispensable a la hora de plantearse un proceso industrial de microfabricación, por lo que el cambio de escala: pasar de la síntesis en chips a síntesis en obleas es un objetivo primordial del trabajo realizado. Por lo tanto ha sido necesaria una optimización tanto de las condiciones de síntesis para preservar la integridad del soporte como de los tiempos, temperaturas y concentraciones de los geles de síntesis en los distintos autoclaves utilizados (ver Anexo 1: tipos de autoclaves). Posteriormente estos recubrimientos serán utilizados como capas estructurales en la microfabricación de los dispositivos microdispositivos descritos en los capítulos 5, 6 y 7 de la presente memoria.

2.2 ANTECEDENTES DE SÍNTESIS DE CAPAS ZEOLITICAS

Las primeras publicaciones acerca de síntesis de capas de zeolita sobre obleas de silicio datan de la década de 1990 [151-153, 271]. La mayoría de los autores se centran en el estudio del crecimiento de capas de zeolita tipo MFI (silicalita y ZSM-5). Este tipo de zeolitas es ampliamente conocido por su facilidad de síntesis en un amplio rango de pH, temperatura y concentraciones sin que se presente otro tipo de estructuras, por lo que, especialmente la silicalita, ha sido una zeolita extensamente utilizada en la investigación de procesos de síntesis sobre muy diversos soportes, principalmente sobre alúmina y acero poroso para su aplicación como membranas en separación de gases.

Normalmente la síntesis sobre soportes rugosos como es la alúmina o el acero poroso da lugar a capas con orientación aleatoria. Una de las ventajas que se obtiene con la síntesis sobre soportes lisos, como son las obleas de silicio, radica en la posibilidad de obtener capas con un alto grado de orientación. Debido a que los poros de la MFI no son iguales en las diferentes orientaciones del cristal, variando la orientación de la capa se puede consigue modular las propiedades adsorbentes o de separación por ejemplo de una membrana (Ilustración 7). La otra ventaja que tiene la utilización de las obleas de silicio es que son la base de la tecnología de microfabricación, así pues, cualquier desarrollo o proceso para fabricar un microdispositivo debe cumplir una serie de condiciones, como es que el sustrato no presente una alta rugosidad y sea plano.

A principios del siglo XXI aparecen las primeras publicaciones de capas de zeolita MFI sobre las que se han llevado a cabo distintos procesos de microfabricación para la fabricación de microrreactores y microseparadores. En este campo destacan los trabajos del grupo del profesor Yeung [154, 156, 188], así como los realizados por el grupo de investigación donde se enmarca este trabajo [272].

Para la consecución de un microdispositivo donde la capa zeolítica estructural se integra en el proceso de microfabricación es necesaria la obtención de capas altamente intercrescidas. La incorporación de cristales discretos no hace que esas capas sean lo suficientemente robustas para permanecer estables en todo un proceso completo de litografía y grabado. Los recubrimientos de superficies con cristales discretos se consiguen mediante distintas técnicas que se han utilizado ampliamente en diversas investigaciones realizadas en nuestros laboratorios [273]. A modo de resumen, estos protocolos para inmovilizar cristales de zeolitas son: el método de inmersión-recubrimiento [274] que sigue las técnicas de recubrimiento de las películas de tipo Langmuir–Blodgett, método “opalo” o método Colvin [275, 276], anclado por enlace covalente [277, 278] y otros métodos de funcionalización de superficies como por ejemplo el uso de PDDA (policloruro de dialil-dimetil-amonio) para variar la carga superficial de los sustratos y favorecer la afinidad oblea-zeolita.

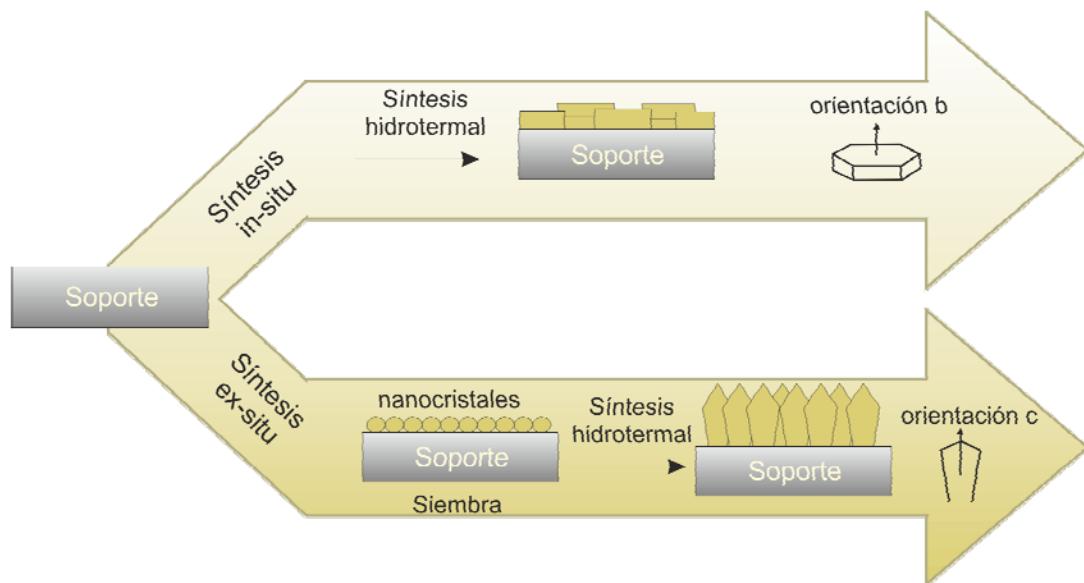
Otra gran ventaja de las capas intercrescidas de zeolita frente a recubrimientos con cristales individuales reside en que aumentan la masa de zeolita depositada por unidad de superficie y las capas policristalinas pueden llegar a constituir una membrana que actué como barrera permeoselectiva para la permeación de ciertas especies (en función de su tamaño, forma y naturaleza) en mayor o menor medida dependiendo del número de defectos intercristalinos presentes. De cualquier manera la selección de un tipo u otro de recubrimiento dependerá de las condiciones de contorno específicas de cada microdispositivo en función de su aplicación final.

Para la preparación de capa policristalinas de zeolita soportadas es necesario realizar la síntesis hidrotermal sobre dichos soportes. Los métodos de síntesis suelen ser agresivos para los soportes utilizados, ya que se utilizan altas temperaturas, en ocasiones hasta 240° C, y valores de pH entre 12 y 14, que atacan disolviendo al silicio del soporte. Para minimizar este efecto, algunos autores utilizan el método de cristalización asistida por vapor [32] donde se evita que el soporte esté en contacto con la disolución básica.

Además del ataque al silicio, el medio de síntesis también puede atacar en mayor o menor medida a otras capas adicionales que previamente hayan sido microfabricadas en la oblea, como pueden ser capas pasivantes o metales, por ejemplo aluminio, que estén formando un circuito eléctrico. Por lo tanto, va a ser necesario realizar un análisis previo acerca de la resistencia química del sustrato en función del pH y temperatura de la síntesis hidrotermal y si fuera necesario plantear el crecimiento de distintas capas de pasivación (óxidos y nitruros de silicio). En caso favorable, se procede a optimizar las condiciones de síntesis, temperatura, tiempo, pH, composiciones del gel, para cada combinación zeolita – soporte y así obtener los recubrimientos deseados sin que se vea afectado el sustrato y los diseños previos realizados en él.

De forma general, la síntesis de capas policristalinas y membranas [49, 187, 279] se puede llevar a cabo “in-situ”, es decir, introduciendo el soporte directamente en el gel con los nutrientes y llevándolo a temperatura de síntesis; o de manera “ex – situ”, es decir, haciendo una siembra previa del soporte con las semillas o núcleos de la zeolita (de tamaño nanométrico) y que posteriormente crecerán dando lugar al recubrimiento deseado. En cualquier caso, la selección de una y otra estrategia será función de la zeolita a sintetizar y del tipo de orientación del cristal deseado.

para la aplicación final. En la Ilustración 32 se muestra para la silicalita (tipo MFI) cómo la elección del método de síntesis da lugar a capas con distinta orientación cristalina.



El método que habitualmente se ha seguido en este trabajo es el que utiliza una siembra previa de cristales nanométricos (síntesis ex-situ). Entre las ventajas caben citar las dos siguientes: por un lado, controlando la siembra, sembrando en aquellos lugares que se desean, se acota la zona en donde va a crecer la zeolita y por otro, al disponer de puntos de nucleación previamente depositados se favorece el crecimiento uniforme y ordenado de la capa. Además, la propia capa de semillas actúa de barrera protectora del soporte frente al ataque básico del medio.

2.3 SUSTRADOS UTILIZADOS

Como se ha comentado en la introducción, los procesos de microfabricación convencionales se basan en la tecnología del silicio. Por lo tanto son los sustratos silíceos los más comúnmente utilizados y sobre los que se ha desarrollado un estudio más amplio de microfabricación. Es por esta razón por la que se han elegido las obleas de silicio como soporte base para realizar las distintas síntesis de zeolita. A continuación se describen más ampliamente los tres tipos de obleas de silicio utilizadas. Sin embargo, existen diferentes tipos de sustratos que dependiendo de la técnica de microfabricación a utilizar podrían ser compatibles con el uso de las zeolitas. Entre estos destacarían el cuarzo, pirex y medios poliméricos como la resina epoxi SU8, el PDMS (poli dimetil siloxano) comúnmente utilizados en dispositivos de microfluídica.

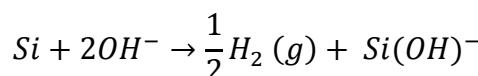
2.3.1 OBLEAS DE SILICIO

Todos los sustratos que se han utilizado en este trabajo han sido obleas de silicio monocristalino con distintos tipos de recubrimientos. Las obleas de silicio utilizadas para esta memoria han sido de orientación $<100>\pm 1$ deg y de 3 o 4

pulgadas de diámetro. El espesor de estas es de $380\pm25\text{ }\mu\text{m}$ para las de tres pulgadas y $525\pm20\text{ }\mu\text{m}$ para las de cuatro. La empresa suministradora ha sido SILTRONIX (www.siltronix.com).

El tipo de dopado de la mayoría ha sido con boro (p) y presentan una resistividad de $1\text{-}20\text{ }\Omega/\text{cm}$. Aunque también se han utilizado de alto dopado (p++) ($0,001\text{-}0,01\text{ }\Omega/\text{cm}$) y dopadas con fosforo (n) de resistividad ($1\text{-}10\text{ }\Omega/\text{cm}$). El tipo de dopado es especialmente importante si en el proceso de fabricación se va a realizar algún tipo de grabado húmedo básico sobre el silicio ya que las velocidades de ataque dependen fuertemente de este. Destacar también, que la orientación cristalográfica de la oblea va a influir en la configuración, velocidades y selectividad de los grabados húmedos a realizar (ver sección 1.2.7.2).

Sobre estas obleas se han conseguido realizar la síntesis hidrotermal de silicalita y distintos recubrimientos de cristales discretos de zeolitas por medio de técnicas físicas (centrifugación e inmersión-recubrimiento) y químicas (enlace covalente). Sin embargo se han probado sin éxito las síntesis de zeolita A (LTA) y zeolita Y (FAU), utilizando diferentes geles y condiciones de síntesis. En ninguno de estos dos casos estudiados se han obtenido capas intercrescidas de estos materiales, lo que puede atribuirse a la disolución parcial de silicio debido a la alta alcalinidad del medio de síntesis según la reacción:



La disolución del silicio de la oblea crea un entorno rico en silicio por lo que se varían localmente las proporciones de nutrientes iniciales del gel precursor, lo cual dificulta la formación de capas de zeolita con baja relación Si/Al como son las tipo LTA y FAU.

2.3.2 OBLEAS CON ÓXIDO DE SILICIO

Para la obtención de capas de zeolitas cuyo protocolo de síntesis exige la utilización de un gel muy básico se ha pasivado el silicio haciendo crecer una capa de óxido de silicio en la superficie de la oblea. Para el crecimiento de la capa pasivante de óxido se puede proceder de dos maneras; mediante una oxidación térmica, en la cual el silicio en presencia de oxígeno, humedad y temperatura se oxida en sus capas superficiales, o mediante el crecimiento de una capa de óxido de silicio por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

a) Mediante oxidación térmica:

Se dispone de un horno tubular (Carbolite) (ver Anexo 1, estufas y hornos) para el crecimiento de capas de óxido de silicio térmico sobre las obleas de diámetro máximo de 3 pulgadas. Se pueden realizar procesos de oxidación seca utilizando mezclas de O_2/N_2 y de oxidación húmeda haciendo pasar una corriente de oxígeno por un borboteador para saturarla de agua. El óxido crecido por vía seca es de mejor calidad (más compacto) que el obtenido por oxidación húmeda [74]; pero tiene una limitación de crecimiento (20 – 30 nm) porque la densidad de la capa crecida impide que el oxígeno difunda hasta el silicio para continuar con su oxidación. El óxido crecido en atmósfera oxidante saturada de agua es menos denso pero permite mayores espesores de capa. Por ello el procedimiento habitual es

crecer un óxido mixto tipo sándwich: óxido vía seca + óxido vía húmeda + capa óxido vía seca.

Las variables del proceso son la composición del gas oxidante y la temperatura del horno. El procedimiento que se ha seguido para crecer una capa de 700 nm de óxido es el siguiente (caudal total de gases 1 L/min):

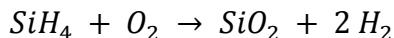
- 60 min a 500° C en atmósfera de N₂.
- 60 min rampa de 500° C hasta 1000°C en atmósfera de 21% O₂ en N₂
- Oxidación seca: 10 min a 1000°C en atmósfera de O₂
- Oxidación húmeda: 150 min a 1000°C en O₂ saturado de agua a 100°C
- Oxidación seca: 10 min a 1000°C en atmósfera de O₂
- Purga del sistema con N₂ 5 min
- Rampa de bajada 100 min hasta 500° C

Aunque el óxido de silicio térmico también se ve atacado por el medio básico de síntesis, en términos generales la resistencia química es unas 1000 veces mejor que para el silicio [74], lo que permitiría, en principio, el crecimiento de capas de zeolita minimizando el ataque superficial.

A parte de las obleas que se han oxidado en nuestros laboratorios también se han dispuesto de obleas comerciales con 1 µm de SiO₂ suministradas por SILTRONIX, (silicio <100>, dopado en boro (p) y resistividad 1-20 Ω/cm).

b) Mediante PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

El PECVD (SISTEC 13,56 MHz,600 W) permite el crecimiento de capas de óxido de silicio, que normalmente se utilizan en microfabricación como aislante eléctrico.



El óxido depositado presenta menor calidad que el obtenido por un proceso de oxidación térmica ya que no existe una interconexión química directa con el sustrato de silicio. Este hecho queda plasmado cuando sobre este tipo de óxido se realiza una síntesis hidrotermal. Como se observa en la Ilustración 33, la mala adherencia hace que la capa de óxido depositada sobre el silicio se vaya despegando durante la síntesis. Debido a las tensiones internas del óxido la capa se quiebra y dobla ha dado lugar a curiosas figuras como las de las imágenes SEM de la ilustración.

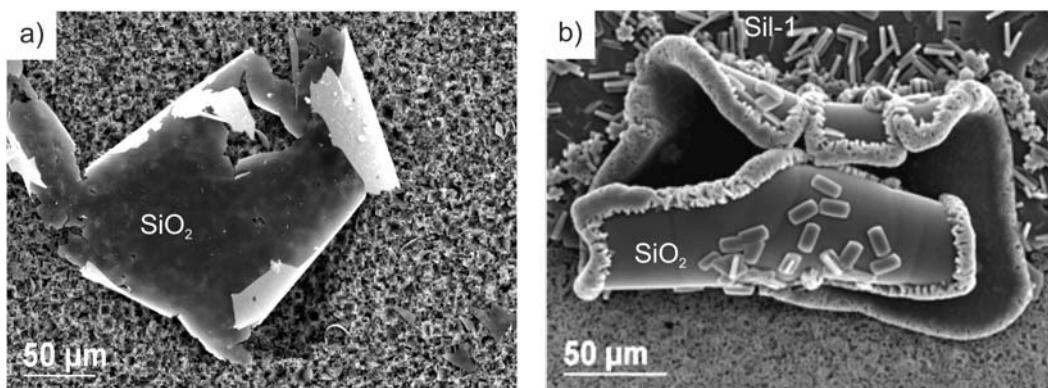


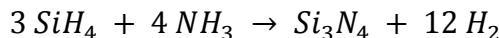
Ilustración 33: Imagen SEM de óxido de silicio depositado sobre silicio, a) después de un ataque en medio básico (pH 12), b) tras una síntesis de 3 h a 165° C de silicalita utilizando el gel de Wang y Yan [49].

En la imagen de la izquierda se puede observar cómo por influencia de un ataque básico (pH 12) la capa de óxido de silicio se ha desprendido y fracturado. Se puede ver en un segundo plano la apariencia del soporte de silicio tras un ataque anisotrópico, característico en forma piramidal. En la segunda foto, se ha formado una capa de silicalita sobre el óxido, pero en algún momento durante la síntesis, la capa, debido al ataque sufrido en su base, se ha desprendido y plegado a la par con el crecimiento de los cristales. Se puede observar también como en la parte superior permanece la capa de silicalita en orientación “b” totalmente crecida, sin embargo, en la parte inferior se ve el soporte de silicio atacado. A la vista de estos resultados, se ha descartado en este trabajo la utilización del óxido de silicio crecido mediante PECVD como capa pasivante de las obleas de silicio.

2.3.3 OBLEAS CON NITRURO DE SILICIO

El nitruro de silicio (SiN_x) es un material especialmente utilizado en la fabricación de microdispositivos como dieléctrico, capas protectora y sobre todo como máscara en ataques básicos. El crecimiento de capas de nitruro se lleva a cabo mediante técnicas CVD (*chemical vapor deposition*); bien sea mediante PECVD o LPCVD (*low pressure chemical vapor deposition*).

Al igual que en el caso del óxido de silicio, se puede depositar nitruro de silicio mediante PECVD. Sin embargo, estas capas así obtenidas, carecían de la adecuada resistencia química frente a los ataques básicos.



Es por esta razón por la que se optó por conseguir obleas comerciales (SILTRONIX) con 1 μm de espesor de nitruro de silicio de bajo estrés crecido por LPCVD (Low pressure chemical vapor deposition) (ver introducción sección 1.2.5.1).

Este tipo de nitruro tiene mayor calidad y densidad que el de PECVD y por lo tanto es altamente resistente a los ataques básicos. El nitruro de silicio crecido en condiciones estequiométricas (Si_3N_4) posee un gran estrés interno, por lo que se eligió nitruro de bajo estrés residual. Variando las condiciones y precursores del plasma se puede variar la relación Si-N (SiN_x) para minimizar las tensiones internas. El hecho de que la capa sea de bajo estrés es importante, ya que en alguno de los diseños que se ha planteado, la capa de nitruro da estabilidad mecánica a la capa zeolítica (ver capítulo 6).

Aunque la resistencia química del nitruro de silicio depende de muchos factores como es la composición y temperatura del plasma precursor, por regla general, el ritmo de ataque en un medio básico con KOH es 10000 veces menor que al silicio y 10 veces menor que al óxido de silicio.

2.4 SÍNTESIS DE NANOCRISTALES PARA SEMBRADO

Como se ha comentado anteriormente, para obtener una capa intercrecida y de la orientación deseada, a veces es necesaria una etapa previa de siembra de cristales nanométricos o semillas, las cuales actúan como punto de nucleación para su posterior crecimiento durante la etapa de síntesis hidrotermal. En lo que a esto respecta, las semillas se pueden fijar al soporte utilizando los mismos métodos

anteriormente comentados para anclar cristales siendo estos enlace covalente, método Colvin, capa sobre capa o centrifugación.

La mayoría de las zeolitas comercialmente disponibles presentan tamaños de partícula de una a varias micras, es decir, demasiado alto para actuar de núcleos de crecimiento en la posterior síntesis. Es por esto, que la síntesis de nanocristales es especialmente interesante. Aparte del uso como semillas, estos nanocristales son por su reducido tamaño y por lo tanto alta relación superficie - volumen, interesantes para otro tipo de aplicaciones como puede ser en recubrimientos de baja conductividad eléctrica (*low k*) para microelectrónica [^{164, 280}].

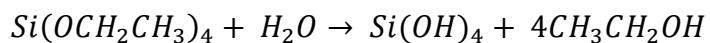
A modo de resumen, para la obtención de cristales nanométricos (semillas) de los diferentes tipos de zeolita, se han utilizado de base las siguientes referencias, con las siguientes composiciones (Tabla 7):

Tabla 7: Tabla resumen composición para síntesis de semillas.

Zeolita	Composición molar	Fuente de Nutrientes	Condiciones síntesis
Sil-1 (MFI)	9TPAOH: 25SiO ₂ : 480H ₂ O: 100EtOH [²⁸¹]	TEOS	100°C 20 h
Zeolita A (LTA)	13,4(TMA) ₂ O: 0,3Na ₂ O: 1,8Al ₂ O ₃ : 11,25SiO ₂ : 700H ₂ O [²⁸²]	Ludox AS30 Isoporpóxido Al	100°C 8 h
Zeolita Y (FAU)	0.15 Na ₂ O : 5.5 (TMA) ₂ O : 2.3 Al ₂ O ₃ : 10 SiO ₂ : 570 H ₂ O [²⁸³]	Ludox HS30 Isoporpóxido Al	100°C 50 h

2.4.1 SÍNTESIS DE NANOCRISTALES DE SILICALITA (MFI).

La preparación de cristales de silicalita (MFI) se realizó siguiendo los trabajos de Mintova, Sterte, Schoeman y colaboradores [^{281, 284, 285}]. Para la elaboración de 50 gramos de gel se prepara en un vaso de polipropileno (de color transparente para poder seguir la síntesis de manera visual) a temperatura ambiente una disolución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), mezclando 29,05 g de disolución 1M de TPAOH con 4,01 g de agua destilada; manteniendo la agitación de la disolución se adiciona gota a gota la fuente de silicio, 16,95 g de TEOS (tetraetil ortosilicato Si(OCH₂CH₃)₄). Se dejan agitando los compuestos durante 24 horas hasta asegurar la evaporación de todo el etanol producido por la hidrólisis del TEOS, tal y como se muestra en la reacción:



Transcurrido este tiempo, el recipiente de síntesis se mantiene en una estufa a 100° C durante aproximadamente 20h. Para asegurarse de que el tamaño final es el adecuado (dimensiones nanométricas), a partir de las 16 horas de síntesis se debe comprobar el color del gel. Inicialmente tiene que presentar una transparencia similar al agua, pero conforme avance la reacción se irá tornando a un color blanco lechoso, punto en el cual se parará la síntesis enfriando el recipiente en agua fría, para de esta manera detener el proceso de cristalización.

Una vez llegado a este punto, se separan las semillas formadas mediante centrifugación a 10000 rpm durante 45 min. El sobrenadante se guarda para medir su valor de pH, las semillas se dispersan de nuevo en agua destilada bajo ultrasonidos durante 15 min y se vuelven a centrifugar a la misma velocidad y tiempo. Se repite este proceso hasta que el valor de pH del sobrenadante alcance el valor deseado. Normalmente se busca un valor de pH neutro en cuyo momento se ha alcanzado una dilución suficiente como para evitar el posible crecimiento de las semillas. Además los cristales se mantienen en el frigorífico hasta su utilización.

Como se ha visto en la sección anterior (siembra por centrifugación), se ha utilizado una dispersión de las semillas de silicalita en etanol. Para ello se procede de la misma manera pero con etanol anhídrico. Se repite el proceso de lavado y centrifugado 4 y 5 veces, para garantizar que se elimina el sobrenadante y la presencia de agua.

En la Ilustración 34 puede verse el espectro de difracción de rayos x con su correspondiente patrón de difracción (<http://www.iza-structure.org/database>). Como se puede observar, las principales bandas de difracción de la muestra coinciden con las del patrón (MFI). En la misma figura puede verse una imagen del microscopio electrónico de transmisión de la muestra. En ella se observa la morfología esférica y el tamaño homogéneo de las partículas, aproximadamente de 100 nm. En detalle en la imagen TEM, también se incluye una imagen de difracción por electrones realizada individualmente a una de estas nanopartículas; la aparición de un patrón cristalino bien definido indica que se trata de un monocrystal.

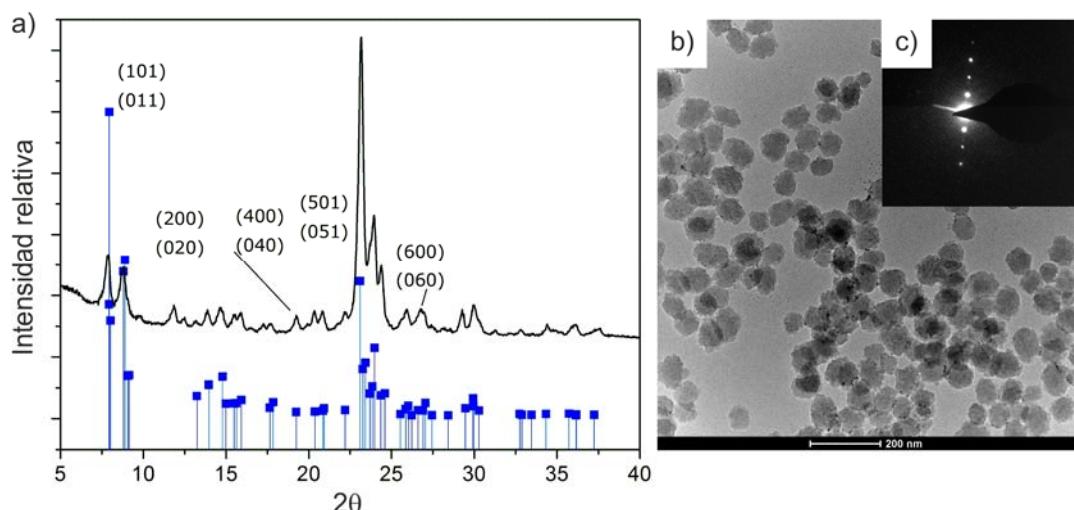


Ilustración 34: a) Difractograma de rayos X de nanocristales de zeolita, puntos azules patrón MFI. b) Imagen TEM de los nanocristales sintetizados del orden de 90-110 nm de diámetro. c) Difracción de electrones de una nanopartícula individual.

2.4.2 SÍNTESIS DE NANOCRISTALES DE ZEOLITA A (LTA)

Para la preparación de los cristales manométricos de zeolita (LTA), se ha adaptado el proceso de preparación del trabajo de Mintova y col. [282], en el cual hacen crecer zeolita A de tamaño entre 40-80 nm a temperatura ambiente.

Para la preparación de unos 100 g de gel se adicionan a temperatura ambiente en un vaso de polipropileno 12,78 g de sílice coloidal LUDOX AS30 (Aldrich) junto con 11,36 g de agua destilada dejando agitar hasta obtener una

mezcla homogénea. Mientras tanto en otro vaso se prepara la segunda disolución, conteniendo 4,26 g de isopropóxido de aluminio $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$ (Aldrich), junto con 28,4 g de hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (TMAH·5H₂O Aldrich), 3,4 g de una disolución 1M de NaOH y 39,76 g de agua destilada. La mezcla se agita fuertemente hasta obtener homogeneidad y se adiciona esta segunda disolución sobre la primera manteniendo agitación permanente.

La disolución resultante se deja agitando durante un tiempo de envejecimiento de 48 h, se introduce en el recipiente de síntesis y se eleva la temperatura de síntesis hasta 100°C durante 8 h. Para la purificación de estos cristales se procede del mismo modo que el seguido con los cristales de silicalita: centrifugado a 10000 rpm, retirada del sobrenadante con medida del valor de pH. Rellenar con agua destilada o con el medio elegido para la dispersión (etanol) y se sónica en ultrasonidos. Se repite el proceso hasta obtener el pH deseado (pH 9).

El tamaño y la polidispersidad de los cristales tras la purificación fueron medidos mediante espectrometría de correlación de fotones (*Photon Correlation Spectroscopy PCS* o *Dynamic Light Scattering DLS*) (Brookhaven Instrument 90 Plus). El tamaño medio es de 140 nm, y su estructura cristalina coincide el patrón de LTA (<http://www.izastructure.org/database>); como puede observarse en la Ilustración 35.

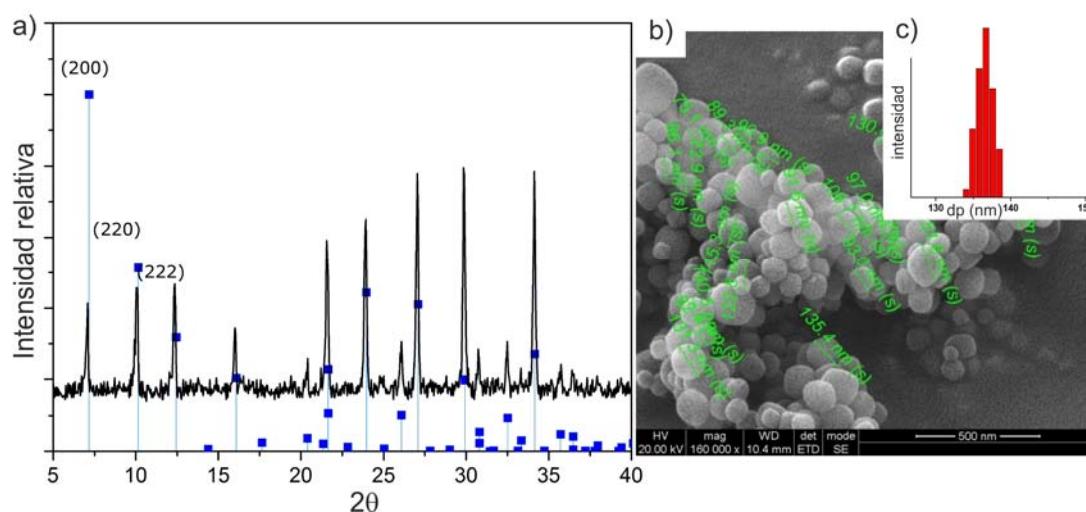


Ilustración 35: a) Difractograma de rayos X para los cristales de zeolita A sintetizados. En azul el patrón LTA. b) Imagen SEM de los nanocristales. c) Medida del tamaño y polidispersidad de la muestra mediante PCS.

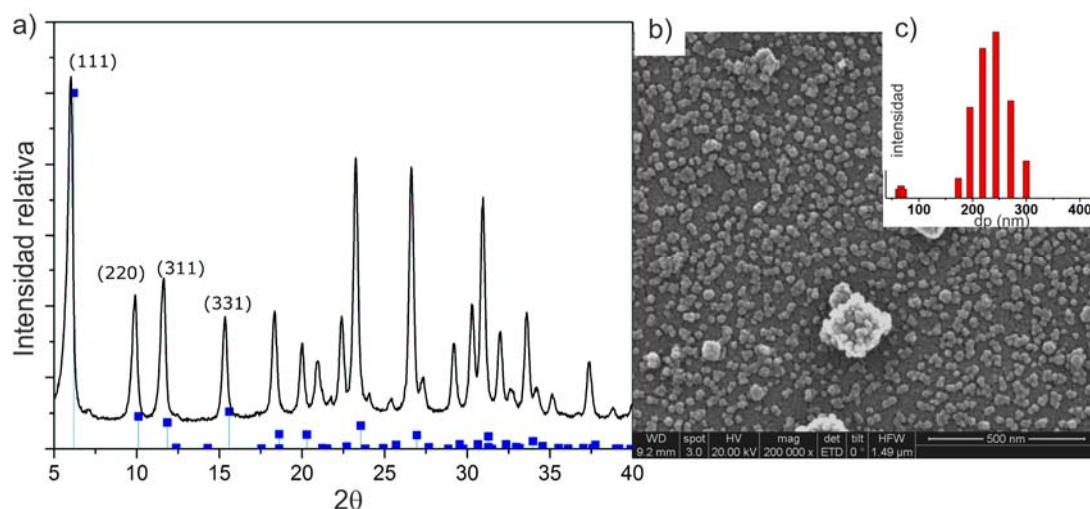
2.4.3 SÍNTESIS DE NANOCRISTALES DE ZEOLITA Y (FAU)

Existen diversos trabajos donde se realiza la síntesis de cristales de zeolita Y (FAU), de tamaño nanométrico [^{283, 286-288}]. En este apartado se ha seguido la publicación de Mintova y cols [²⁶³].

Se preparan 100 gramos de gel para la obtención de cristales de zeolita tipo FAU mezclando 16,29 gr de una disolución de sílice coloidal LUDOX HS30 3,90 gr de isopropóxido de aluminio, 8,36 gr de TMAOH·5H₂O, 0,1 gr de NaOH y 71,36 gr de agua destilada, agitando fuertemente hasta obtener una disolución homogénea. A continuación, en un matraz de fondo redondo, se calienta la disolución hasta 100°C mediante un baño de aceite manteniendo la agitación tanto en la disolución como

en el baño de aceite, manteniendo así la temperatura homogénea. Además, se prepara el sistema mediante un reflujo para recuperar los vapores. Se mantiene en estas condiciones durante 50h. Transcurrido este tiempo, se procede al lavado, centrifugando a 10000 rpm durante 30 minutos y redispersando en agua destilada, repitiendo todas las etapas tantas veces como sea necesario hasta alcanzar el pH deseado (pH 9)

La estructura obtenida se corresponde con el patrón de zeolita Y (<http://www.iza-structure.org/database>) como refleja la Ilustración 36. Sin embargo a la vista de la imagen SEM y en las medidas por de tamaño de partícula se observan dos distribuciones; una minoritaria de cristales de aproximadamente 200 – 300 nm, posiblemente de zeolita A por la forma cubica que presentan y una mayoritaria de pequeños cristales de zeolita Y, de aproximadamente 50 nm de diámetro.



2.5 SIEMBRA DE SUSTRADOS SILÍCEOS

En este trabajo, como se van a estudiar las siembras a nivel de oblea, la técnica de siembra más reproducible ha sido la centrifugación. En aplicaciones donde se pretende la siembra selectiva de una zona de la oblea o de un chip el método más efectivo es la micropunta.

2.5.1 MEJORA DE LA UNIÓN SEMILLA - SOPORTE

El fundamento de las técnicas de sembrado reside en las propiedades superficiales de los materiales. Para obtener capas continuas y altamente homogéneas es imprescindible conocer las propiedades superficiales de los materiales [289], tanto los soportes como los cristales zeolíticos, de modo que la interacción entre ellos sea la adecuada.

Es difícil encontrar superficies que no posean grupos hidroxilos desbalanceados en su superficie, generados por defectos de carga y que por puentes de hidrógeno se unen a moléculas de agua presentes en el ambiente húmedo. Esto es lo que sucede en el caso de las obleas con óxido de silicio (SiO_2) y

nitruro de silicio (SiN_x). Las obleas de silicio también presentan este comportamiento debido a la presencia de una capa de pocos nanómetros (entre 0,8 y 1,2 nm de espesor [290]) de óxido de silicio nativo.

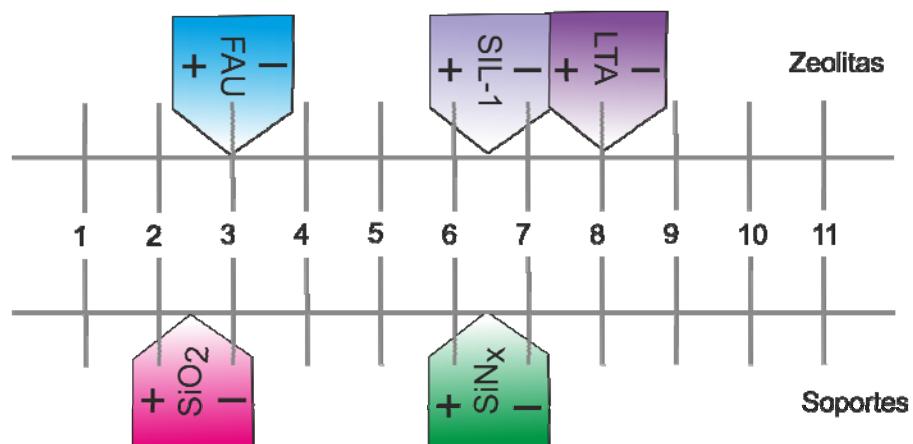


Ilustración 37: Puntos isoeléctricos para distintos soportes y materiales zeolíticos. Esquema para la elección de las mejores condiciones de deposición

Con las zeolitas en estado sólido sucede lo mismo, los átomos superficiales deben de compensar los defectos de carga con grupos OH. Sin embargo, cuando las zeolitas están dispersadas en un solvente (dispersión coloidal), la carga de los cristales va a ser función del pH y del punto isoeléctrico (punto en el cual la carga neta de las partículas es cero), los cuales van a determinar la interacción con las moléculas del solvente [291, 292]. Así pues, la carga de las zeolitas en dispersión y del soporte va a influir considerablemente en la correcta deposición y homogeneidad de la capa de semillas. En la Ilustración 37 se recogen algunos valores de puntos isoeléctricos para los soportes y zeolitas utilizados. El óxido de silicio (presente también en las obleas de silicio debido al óxido de silicio nativo) tiene un punto isoeléctrico muy bajo 1,7 – 3,5, por lo que a pH neutros está cargado negativamente, por otro lado la carga de las obleas con nitruro de silicio va a depender bastante del pH de la disolución de semillas ya que el punto isoeléctrico de este es a pH =6 – 7. Tomando como ejemplo la zeolita FAU sobre un soporte de nitruro de silicio, si se trabaja con pH en el intervalo 3 – 5,2, ambos tienen cargas opuestas y su deposición se verá favorecida. Sin embargo, si se trabaja a pH superiores, ambos están cargados negativamente y será necesario el uso de una sustancia que modifique la superficie del soporte y la cargue positivamente.

A parte de la carga inicial de las superficies, la naturaleza de las mismas puede ser modificada para mejorar la unión zeolita con el soporte. Se utilizan compuestos que se adhieren a la superficie pero que al mismo tiempo modifican su naturaleza para enlazar a la zeolita. Para funcionalizar las superficies se han seguido dos vías, mediante organosilanos [281, 293, 294] como el MPTS (mercaptopropil trimetoxisilano) y polímeros catiónicos [295, 296] como el PDDA (policloruro de dialildimiel amonio).

El MPTS es un compuesto orgánico que posee grupos $-\text{O-CH}_3$, que se pueden enlazar con uniones tipo Si-O-Si , y un grupo tiol $-\text{SH}$ al final del alcano. De la reacción entre el soporte y el agente se obtiene una monocapa de grupos Si-O^- que dan un carácter negativo a la superficie del soporte. De ahí que sea utilizado ampliamente para cambiar o asignar carga negativa a los soportes, con el fin de unir por fuerzas de tipo electrostático partículas con carga positiva [47, 281, 293] (ver

Ilustración 38a). Las condiciones utilizadas en este trabajo han sido: inmersión del soporte en una disolución 10 mM de MPTS durante 3 horas a temperatura ambiente. Este tiempo asegura la funcionalización del soporte. Después, la oblea es introducida durante 15 horas en una disolución 0,1 M de HCl para producir la hidrólisis del MPTS de la superficie. Por último, se lava el sustrato con etanol para retirar el exceso. Una vez funcionalizado el soporte se realiza la siembra. Es necesario un tratamiento térmico a 300° C durante 1 h, para cimentar la capa formada y dar más estabilidad al conjunto.

Por otro lado, el PDDA [295, 296] es un polielectrolito que favorece la interacción iónica aportando carga positiva al soporte y favoreciendo las uniones iónicas con las cargas negativas de las zeolitas. En el esquema de la Ilustración 38b, el PDDA modifica la carga de la superficie del soporte de negativa a positiva, favoreciendo la deposición de los cristales de zeolita cargados negativamente.

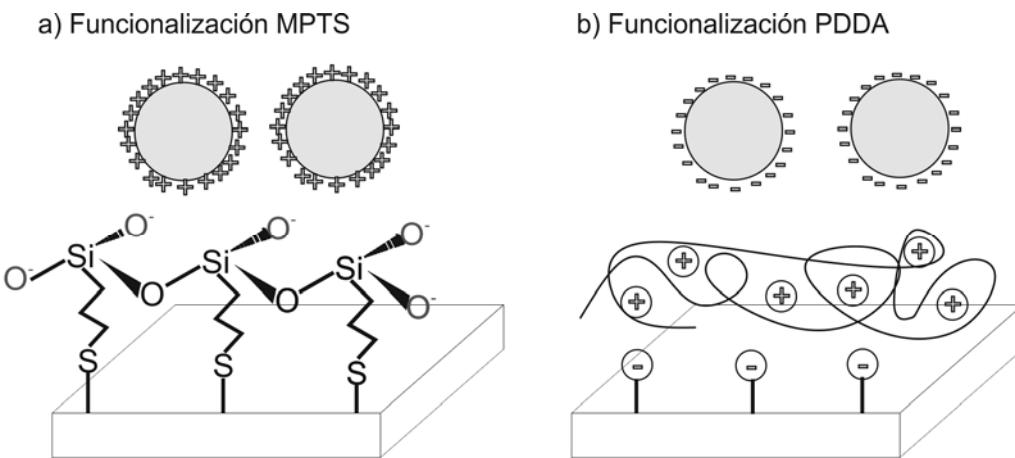


Ilustración 38: a) Moléculas de MPTS unidas a la superficie con partículas positivas unidas electrostáticamente. b) Polielectrolito PDDA aportando carga positiva al soporte para favorecer la unión a partículas cargadas negativamente.

2.5.2 TÉCNICA DE SIEMBRA MEDIANTE CENTRIFUGACIÓN

La técnica de deposición por *spin-coating* o centrifugación es ampliamente utilizada en fotolitografía para obtener recubrimientos de espesor uniforme de las resinas fotosensibles. Esta técnica, como su nombre indica, consiste en hacer girar el sustrato a altas velocidades angulares (dependiendo del tamaño del soporte hasta 10000 rpm), eliminando el exceso de solvente y de partículas por centrifugación y reteniendo sobre el sustrato una capa más o menos espesa (dependiente principalmente de la velocidad de giro y de la concentración de la dispersión) de las partículas deseadas. Esta técnica es ampliamente utilizada por su reproducibilidad para obtener una buena siembra sobre las obleas de silicio [297-300].

El primer paso consiste en la preparación de la suspensión de cristales a depositar. El tamaño de los cristales que se pueden depositar es hasta unas 2-3 μm , aunque se ha trabajado principalmente con nanocristales no superiores a 200 nm. El siguiente paso consiste en depositar una cantidad adecuada de suspensión de cristales sobre el soporte colocado en el *spin-coater* (ver Anexo 2). Con una jeringuilla u otro tipo de dispensador se cubre la superficie del sustrato. La rampa de aceleración se selecciona de modo que permita homogéneamente la dispersión sobre el sustrato. La velocidad final de giro a debe permitir la total eliminación del

disolvente de la suspensión y de ella dependerá el espesor de la capa de cristales depositados. Regulando las condiciones de operación se consigue una capa homogénea (ver Ilustración 39).

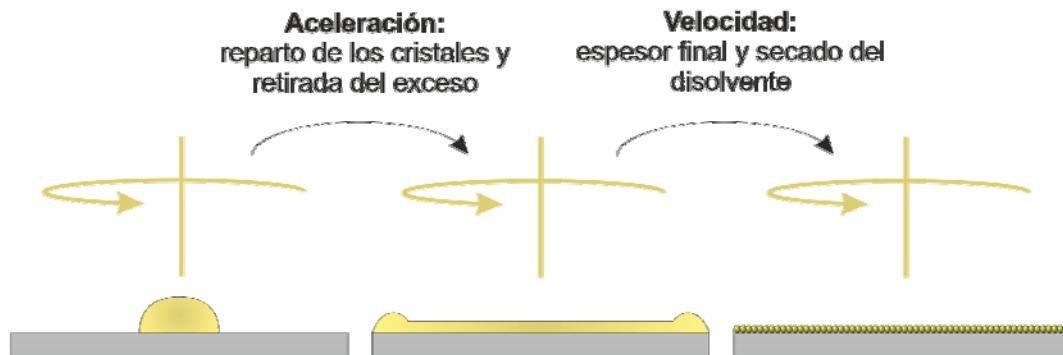


Ilustración 39: Esquema del proceso de recubrimiento por centrifugación.

Siguiendo esta metodología de trabajo, se han realizado experimentos para distintas zeolitas (MFI, LTA y FAU) en los que se ha variado la velocidad de giro, la concentración de las semillas y el tipo de solvente (agua, etanol e isopropanol) en el que se realiza la dispersión. El proceso de centrifugación se repite las veces necesarias hasta conseguir una capa homogénea y continua sobre toda la oblea. En determinados casos se ha cambiado la carga del soporte para mejorar la adhesión de las semillas mediante compuestos como el MPTS y el PDDA.

En primer lugar se probó la siembra de silicalita utilizando una dispersión coloidal de semillas en agua ($\text{pH} = 6$), se variaron las velocidades de giro (1000 – 6000 rpm) pero no se obtuvo una capa homogénea en toda la oblea, por lo que se decidió funcionalizar la superficie de la oblea con MPTS para mejorar la adhesión. En la Ilustración 40 se puede ver el efecto de esta funcionalización del soporte. Las imágenes correspondientes al apartado a, corresponde a una única siembra sin la utilización del promotor de adhesión, se obtuvo una monocapa pero como se ha comentado esta no es uniforme en todo el diámetro de la oblea. En el apartado b, se ha utilizado el MPTS y se ha repetido el depósito de nanocristales 3 veces; y por último, el apartado c, es el resultado de realizar el protocolo de siembra con MPTS 9 veces, con el cual se ha conseguido una capa de hasta 2 μm de espesor formada por cristales discretos de 80 nm. Aunque la adhesión es mucho mejor que cuando no se utiliza el promotor, se observó que a nivel de oblea, continúa habiendo zonas con siembra deficiente.

Debido a que las dispersiones en agua no dieron un buen resultado, se optó por dispersiones en etanol e isopropanol [44, 301]. Los mejores resultados se han obtenido utilizando como disolvente etanol anhídrido y sin necesidad de promotor de adhesión. Sin embargo, se observó que existía poca reproducibilidad en el proceso, llegándose a la conclusión que la humedad ambiente era un factor clave a tener en cuenta. Se realizaron ensayos en distintos días con humedades diferentes (la sala en donde se realizaba el proceso de centrifugación no contaba con ambiente controlado de humedad), observándose que cuando la humedad era alta, superior al 60-70% el grado de óptimo recubrimiento era bastante pobre (ver Ilustración 41a). La superficie expuesta de las obleas de silicio tiene una capa de muy pocos nanómetros de óxido de silicio nativo, por lo que el agua de la humedad ambiente

puede estar condensando los grupos hidroxilos de la superficie del sustrato impidiendo la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los cristales zeolíticos y la superficie de la oblea. Para evitar esta aleatoriedad se incluyó una etapa previa de calentamiento del sustrato (150°C durante 10 min.). De esta manera se elimina el agua ligada a la superficie y se mejora considerablemente el grado de recubrimiento de la oblea (ver Ilustración 41b), incluso con solo una etapa de centrifugado.

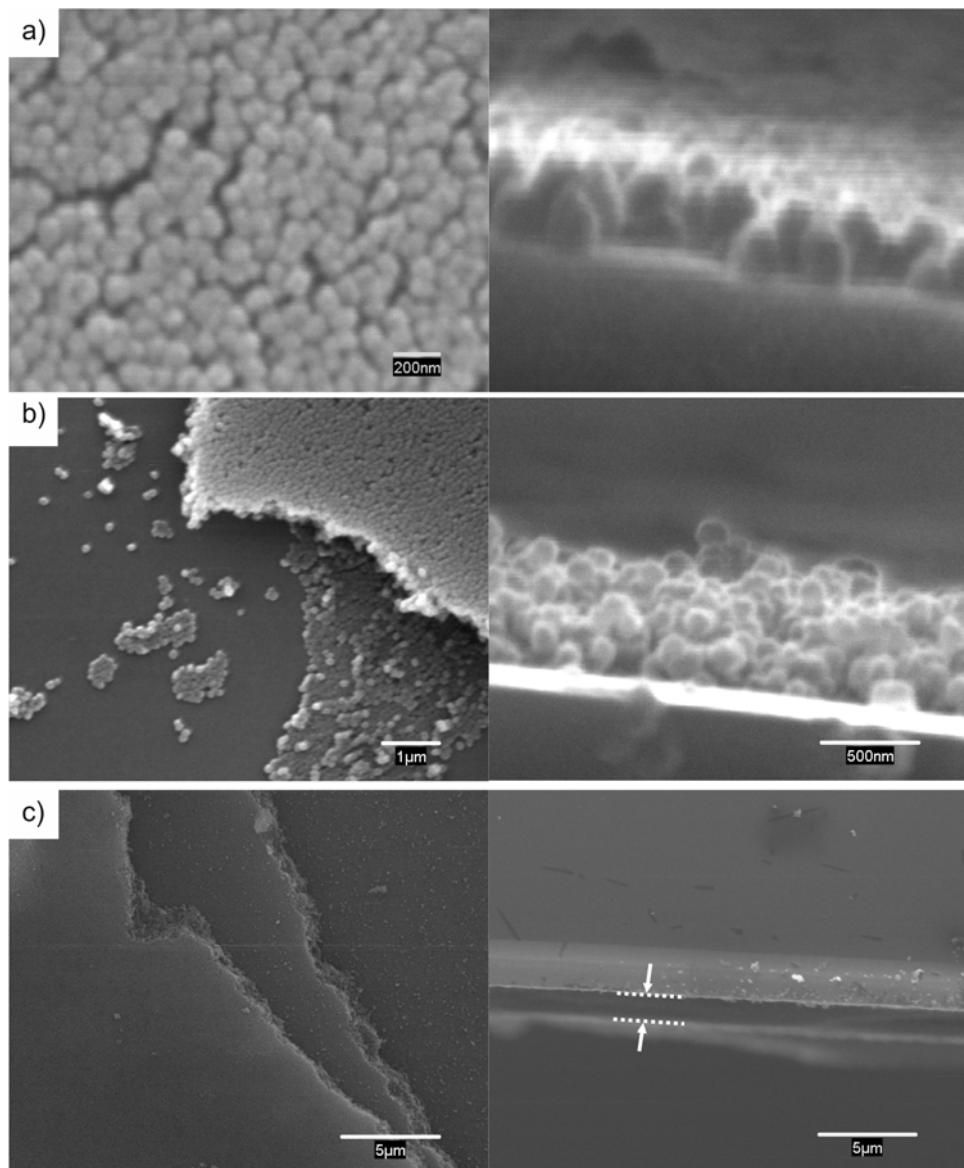


Ilustración 40: Vista de planta y perfil del recubrimiento de nanocrstales de silicalita sobre oblea de silicio mediante centrifugación a) Monocapa obtenida sin MPTS y un solo ciclo de depósito de cristales, b) Multicapa obtenida con 3 ciclos de cristales utilizando MPTS, c) Multicapa de 2 μm obtenida con 9 ciclos de siembra utilizando MPTS.

A modo de conclusión, se resumen las condiciones óptimas de siembra para la silicalita coloidal:

- Limpieza previa (Solo con agua desionizada y ultrasonidos).
- Dispersión de semillas de silicalita en etanol anhidro al 4% wt.
- Calentamiento previo del sustrato: 10 min; 150 °C

- Condiciones de centrifugación; aceleración, 500 rpm durante 10 s; seguido de 50 s a 2000 rpm.

Con este protocolo se han conseguido siembras homogéneas de silicalita sobre superficies de hasta 4 pulgadas de diámetro de los diferentes sustratos utilizados (oblea de Si, oblea de Si + SiO₂ y oblea de Si + SiN_x)

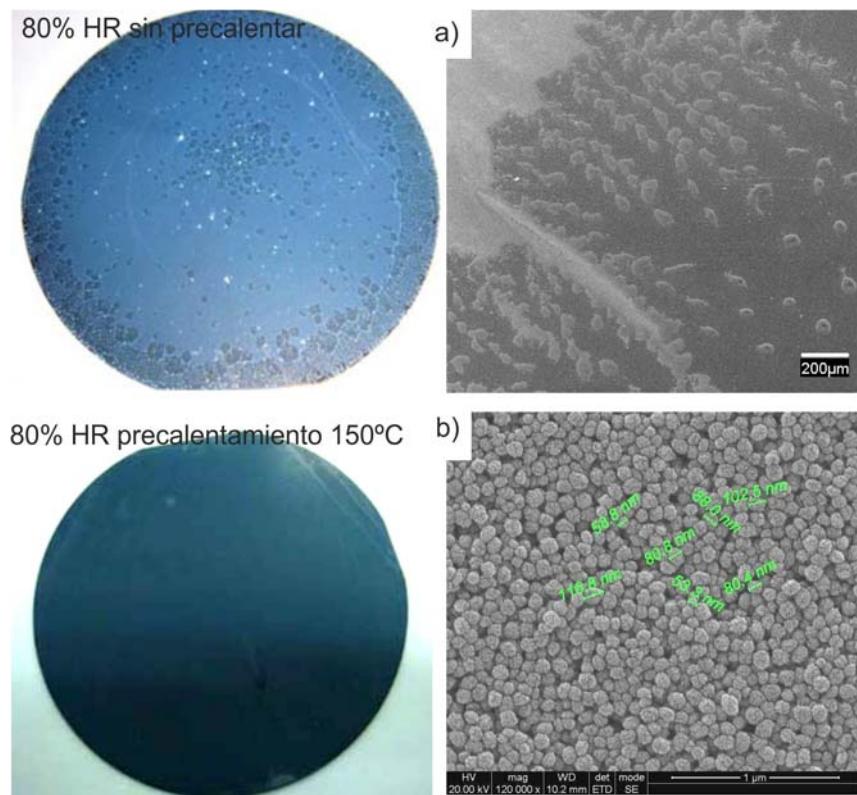


Ilustración 41: Comparativa entre obleas de Si de 3 pulgadas sembrada 1 vez con semillas de silicalita; efecto del calentamiento previo del sustrato. a): sin calentamiento previo donde se observan zonas mal sembradas (detalle imagen SEM de las acumulaciones). b) Prealentamiento a 150°C durante 10 min. (Detalle de Imagen SEM de la capa homogénea de siembra en toda la oblea).

Este mismo protocolo se probó para las siembras de zeolitas LTA y FAU sobre obleas con capa de nitruro de silicio y con capa de óxido de silicio, sin embargo los resultados no fueron satisfactorios, por lo que se decidió utilizar un agente de adhesión. Las dispersiones en agua de las semillas de partida tienen un pH bastante básico: pH LTA = 9,8 y pH FAU = 11,4, por lo que, observando la Ilustración 37 va a ser necesario la utilización de PDDA para modificar la carga del soporte de negativa a positiva. La composición de la disolución de PDDA es de 1 mg/mL y 0.5M de NaCl. El soporte se sumerge en dicha disolución homogénea durante 60 minutos. Transcurrido este tiempo, se extrae el soporte y se seca al aire. Una vez seco, se procede a la siembra del mismo por centrifugación a 2000 rpm.

Los resultados obtenidos se muestran en la Ilustración 42. Las imágenes del apartado a corresponden a la siembra de zeolita A sobre óxido de silicio, se observa que a primera vista el grado de cubrimiento y la homogeneidad del mismo es alta, sin embargo, la imagen del microscopio de barrido muestra que existen zonas no uniformemente cubiertas, y zonas con mayor acumulación de semilla. En el caso de la zeolita Y (apartado b) la siembra se ha llevado a cabo sobre nitruro de silicio. El resultado es similar al caso anterior, la oblea se ha sembrado pero la calidad del

recubrimiento no es buena y poco uniforme. Aunque estas dos siembras son de menor calidad que las obtenidas con la silicalita, en ambos casos, controlando las condiciones de síntesis se ha conseguido el crecimiento de capas de ambas zeolitas.

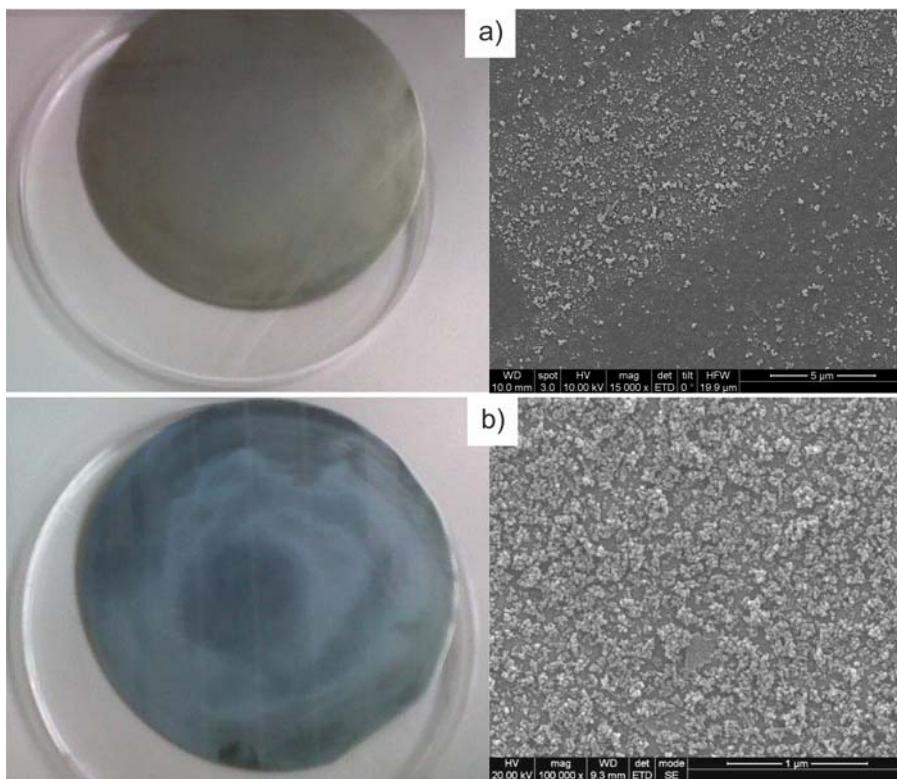


Ilustración 42: Siembras utilizando PDPA para adecuar la carga superficial del soporte: a) zeolita A (LTA) sobre óxido de silicio y b) zeolita Y (FAU) sobre nitróvo de silicio.

2.5.3 TÉCNICA DE SIEMBRA MEDIANTE MICROGOTA

La gran ventaja de depositar microgotas es su sencillez. Consiste simplemente, en dejar sobre el sustrato una gota de dimensiones micrométricas de una suspensión de cristales o de semillas de zeolita. Para conseguir una homogeneidad y estabilidad en la dispersión de los cristales, el tamaño de estos no debería superar un cierto tamaño, para evitar que precipiten rápidamente antes de que la gota se evapore. Ya sea para funcionalizar algún dispositivo o para sembrar selectivamente alguna zona, en este trabajo se ha operado con tamaños de cristal inferiores a 1 μm . En la Ilustración 43 se muestra la evolución de una microgota con el tiempo. Se puede apreciar cómo las partículas dispersas (inferiores a 1 micra) se van acumulando en las zonas de receso de la interfase, vértices de la gota, dejando una multicapa cuando el disolvente se ha evaporado en su totalidad. Para evitar acumulaciones de los cristales hay que elegir correctamente el disolvente utilizado y la concentración de los cristales, ya que en este proceso el parámetro más importante es el ángulo de mojado entre la gota y la superficie.

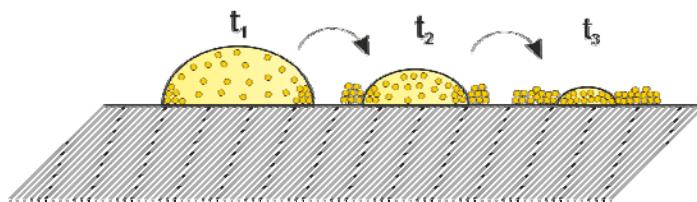


Ilustración 43: Detalle de la evolución en la evaporación de una microgota a lo largo del tiempo

El primer paso de este método, consiste en la preparación de una dispersión de cristales al 1% en peso en etanol anhidro. Posteriormente mediante una micropipeta manual se descargan los microlitros necesarios de la dispersión. También se ha utilizado un microdispensador con cabezal piezoeléctrico (Microdrop Technologies www.microdrop.de) que proporciona gotas de hasta 70 μm de diámetro para suspensiones con las propiedades reológicas adecuadas. Debido a las especificaciones de operación del cabezal piezoeléctrico se han utilizado solamente dispersiones diluidas de nanocristales en agua. El posicionamiento del microdispensador se realiza mediante tres micrómetros que permiten mover el dispositivo en los tres ejes X, Y y Z. Utilizando una cámara CCD, se puede posicionar la gota sobre la zona del sustrato o chip que se desee. En la Ilustración 44 se muestra un ejemplo donde se ha utilizado para la funcionalización de micropalancas de silicio con zeolitas.

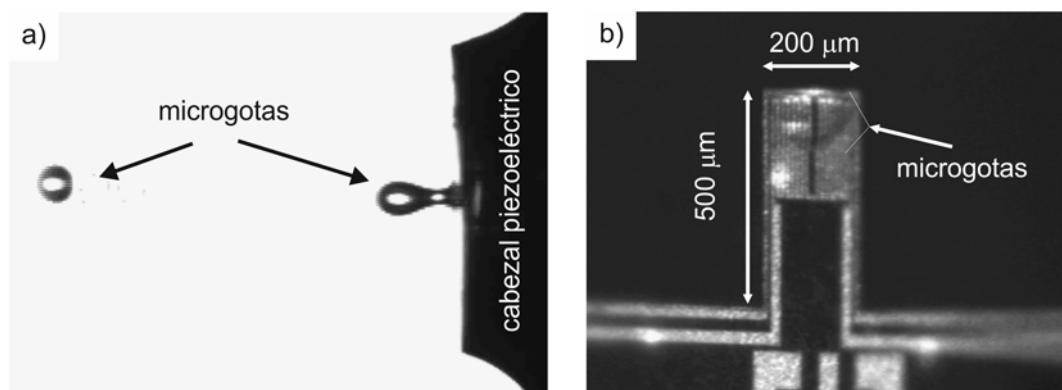


Ilustración 44: a) Imagen de dos microgotas de 70 μm de diámetro saliendo a través del cabezal piezoeléctrico (tomada mediante luz estroboscópica). b) Una micropalanca de 200 μm de anchura cuando se han depositado 2 microgotas justo en el extremo.

2.6 SÍNTESIS HIDROTERMAL SOBRE SUSTRATOS SILICEOS

Como se ha comentado anteriormente, para llevar a cabo la síntesis hidrotermal se utilizan distintos valores de temperatura, desde 90°C hasta 240°C. En consecuencia, se generan altas presiones autógenas debido a la composición acuosa del gel; por tanto, se requieren de autoclaves. Estos reactores tienen un cuerpo de acero inoxidable y como sistema de seguridad, disponen de un disco de ruptura para aliviar la presión en caso necesario. En el interior de estos cuerpos de acero se alojan los vasos de teflón donde se introduce el gel y el soporte.

La colocación del soporte, normalmente obleas de 3 o 4 pulgadas se realiza con la cara donde se quiere hacer la síntesis hacia abajo, formando un ángulo de unos 45°, de esta manera se evita que los cristales que crecen en el seno de la fase homogénea precipiten sobre la cara deseada. La cara dorso, que está orientada hacia arriba, se protege para evitar el ensuciamiento de los cristales mediante una resina protectora (ProTEK®B3, Brewer Science) (ver Anexo 2: protocolos sala blanca) adecuada para la alta temperatura y pH de la síntesis.

Debido al tamaño y masa de los autoclaves para obleas, lo cual implica una considerable inercia térmica, estos son precalentados en la estufa antes de la síntesis, para de este modo alcanzar, una vez con el gel, la temperatura de síntesis seleccionada en menor tiempo. Se dispone de distintos diseños que se adaptan según el tamaño del soporte, desde chip individuales (50 mL), otro para obleas de 3

pulgadas (500 mL) y uno mayor para obleas de 4 pulgadas (1,5 L). En el Anexo 1 se explican con más detalle los recipientes de síntesis y autoclaves utilizados.

Previamente a la síntesis sobre obleas, se realizaron distintos ensayos sobre trozos de las mismas (aprox 2x2 cm²) de cara a obtener las condiciones adecuadas de síntesis. En la Tabla 8 se muestra las referencias seguidas y la composición del gel de síntesis para la síntesis secundaria de capas de zeolitas. Destacar que en el caso de crecimiento de silicalita en orientación “b” no es necesaria la etapa de presembrado, es decir, síntesis “in situ”.

Tabla 8: Tabla resumen síntesis de zeolitas sobre soportes silíceos.

Zeolita	Composición molar	Fuente de Nutrientes	Condiciones síntesis
SIL-1 “c” (MFI)	40 SiO ₂ : 2 -10TPAOH:20000H ₂ O [¹⁵⁶]	TEOS	pH 11 130°C 72 h
SIL-1 “b” (MFI)	10 SiO ₂ : 3,2TPAOH: 1650H ₂ O [⁴⁹]	TEOS	pH 12 200°C 4 h
ZSM-5 “c” (MFI)	40 SiO ₂ : 1,6 Al ₂ O ₃ : 10 NaOH: TPAOH: 20000H ₂ O [¹⁵⁷]	TEOS Isopropóxido Al	pH 12 200°C 48 h
Zeolita A (LTA)	2,8 Na ₂ O :2,7 SiO ₂ :1 Al ₂ O ₃ :0,05 (TMA) ₂ O :347 H ₂ O [³⁰²]	Ludox SM30 Na ₂ Al ₂ O ₄	pH 13 90°C 7,5 h
Zeolita Y (FAU)	14 Na ₂ O :10 SiO ₂ :1 Al ₂ O ₃ :1200 H ₂ O [^{302, 303}]	Ludox AS40 Na ₂ Al ₂ O ₄	pH 13 90°C 8 h

2.6.1 SÍNTESIS DE CAPAS SE SILICALITA Y ZSM-5

Para la síntesis de la Silicalita con orientación “c” se siembra el soporte con los cristales nanométricos anteriormente sintetizados y se prepara el gel a partir de la receta desarrollada por Chau y col [¹⁵⁶]. Variando la cantidad de agente estructurante (TPAOH) en el gel precursor se han conseguido crecer capas de distinto espesor, así pues para el gel con una relación TEOS/TPAOH = 20 la capa crecida es de 4,5 µm de espesor, mientras que con el gel con TEOS/TPAOH = 4 se consigue una capa 8 µm. Para la obtención de 50 g de gel de síntesis hidrotermal con relación TEOS/TPAOH = 20, se mezclan 0,27 g de disolución 1M de TPAOH con 48,6 g de agua, una vez disuelto se añaden 1,12 g de TEOS gota a gota y se deja envejecer 12 h. La superficie previamente sembrada se mantiene en contacto con el gel en un autoclave a 130°C durante 72h. En el caso del gel de relación TEOS/TPAOH = 4 las cantidades a mezclar son: 1,31 g de disolución 1M de TPAOH con 47,5 g de agua, una vez disuelto se añaden 1,44 g de TEOS.

Para las capas de silicalita con orientación “b” [⁴⁹] se prepara una disolución con 5 g de TPAOH 1M con 41,73 g de agua. Tras agitar, se añaden gota a gota 3,27 g de TEOS envejeciendo con agitación durante 4 h. Posteriormente, se lleva a cabo la síntesis hidrotermal del soporte sin sembrar a 200°C durante 3 h y en autoclave.

Las síntesis de ZSM-5 en orientación “c”, con una relación Si/Al= 12,5 [157] se obtiene siguiendo el mismo método que para la silicalita en esta orientación, pero cambiando el gel precursor por uno con contenido de aluminio. Así pues, el gel de síntesis se ha conseguido mezclando 0,4 de NaOH (10%), sobre 48,64 g de agua; añadiendo posteriormente 0,14 g de TPAOH 1M, y 0,03 g de isopropóxido de aluminio. Una vez disuelto, se le adiciona 1,14 g de TEOS y se deja envejecer durante 12 h. Finalmente el soporte previamente sembrado con semillas de silicalita, se lleva a síntesis hidrotermal a 130° C durante 2 días. Aunque el gel precursor es bastante diluido, la mayor basicidad del medio (pH 12) hace que en este caso la síntesis se haya realizado sobre obleas de silicio con capa de óxido de silicio para evitar el ataque del sustrato. La capa obtenida en esta síntesis es de 4 μm de espesor.

En la Ilustración 45 se muestran las imágenes de las distintas síntesis descritas de MFI en orientación “c”. En el apartado a se puede ver una capa de silicalita crecida en orientación “c” según la receta descrita anteriormente. El apartado b es el mismo proceso pero al gel de síntesis se ha añadido solo una quinta parte del agente estructurante (TPAOH), por lo que la relación molar con la fuente de silicio que es el TEOS es menor, dando lugar a capas de menor espesor. El apartado c muestra la capa crecida de ZSM-5 de 4 μm de espesor. Finalmente el apartado d es la vista superior de la capa de silicalita donde se observan las cúpulas características de la orientación.

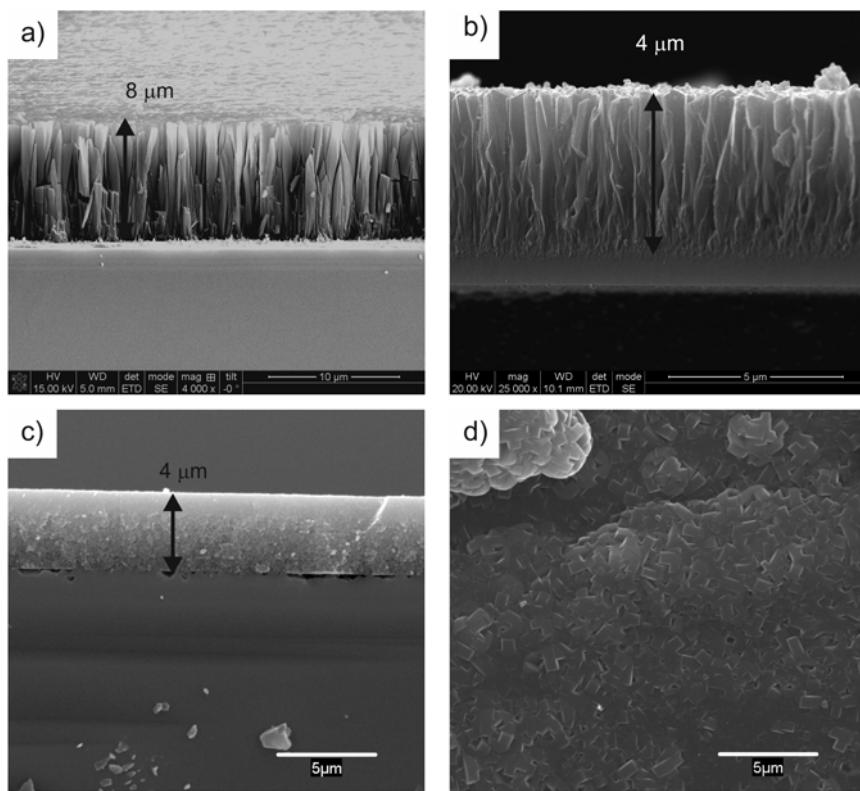
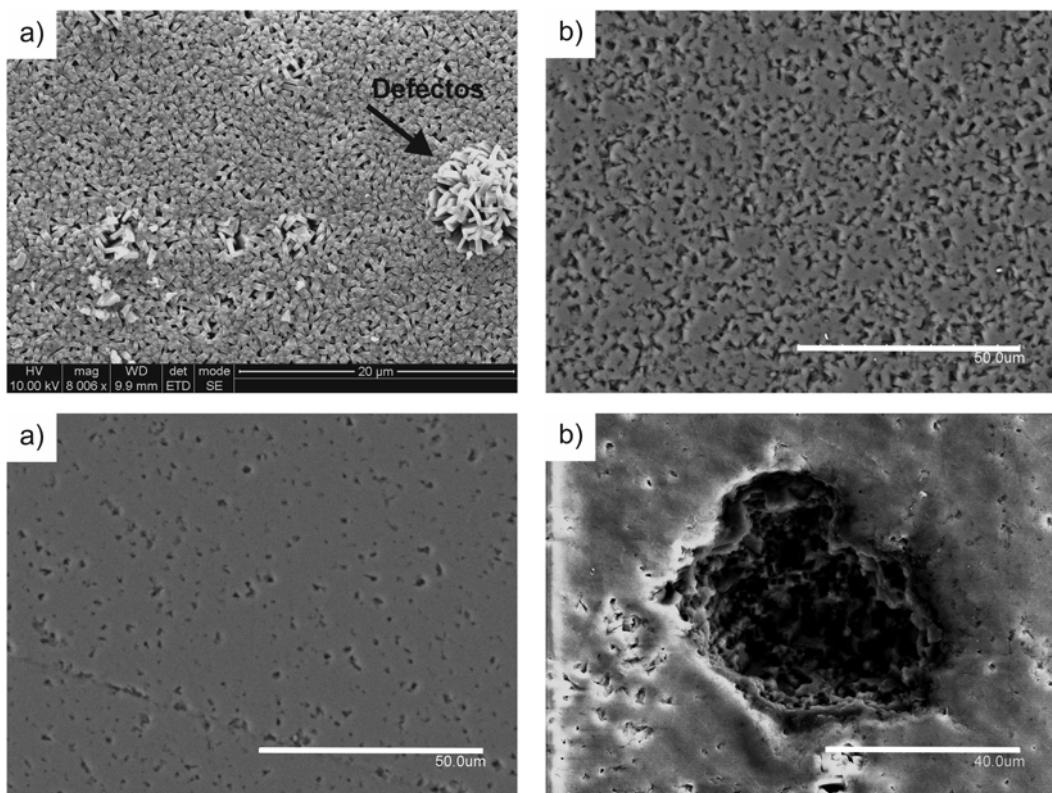
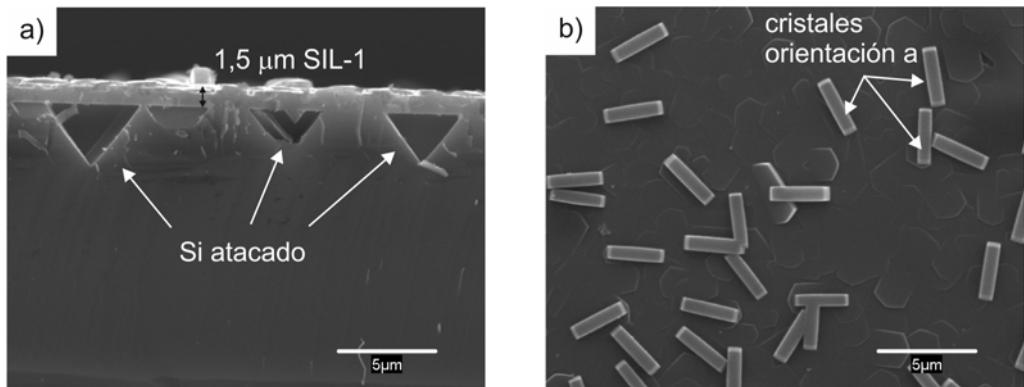


Ilustración 45: Imágenes de SEM, corte transversal a) Silicalita orientación “c” gel TEOS/TPAOH =4. b) Silicalita orientación “c” gel TEOS/TPAOH =20. c) ZSM-5 Si/Al = 12,5, orientación “c”. d) Vista superior capa intercrescida de silicalita en orientación “c”.

En el Ilustración 46 se muestran los resultados para la síntesis en orientación “b” obtenida a partir de la receta de Wang & Yan [49]. Para este caso particular, se puede ver en la imagen como el medio básico del gel, pH = 12, provoca el ataque

del silicio respetando los planos <111> dando lugar a la formación de pirámides invertidas sobre la superficie. Ahora bien, una vez que la capa se ha formado disminuye la velocidad del ataque, ya que la propia capa zeolítica actúa de barrera difusora para el agente básico. En el caso de la orientación “c”, debido a que el gel está muy diluido, y por tanto menos básico (pH 11) y que además existe la capa de semillas protegiendo el soporte, este tipo de ataque no se observa. Se pueden ver también, que parte de los cristales están orientados en relación al eje a.



Estas síntesis se probaron para obleas de 3 y de 4 pulgadas de diámetro obteniéndose excelentes resultados, ya que toda la capa era uniforme en las distintos radios de la oblea. El principal problema de las capas en orientación "c"

son las aglomeraciones en forma de montículos de los cristales que pueden verse en la Ilustración 47a. Estas aglomeraciones son producto de un crecimiento competitivo entre cristales en crecimiento, ya que en la base la densidad es menor que en la superficie debido a la orientación “c” de la silicalita. Estas acumulaciones, incluso de decenas de micras, van a dificultar el posterior proceso fotolitográfico. Se procedió a realizar un proceso de pulido mecánico con polvo de alúmina como abrasivo. En la imagen b y c, se ve como el pulido va eliminando las cúpulas de los cristales dejando una superficie con poca rugosidad. Sin embargo, en la capa continúan apareciendo defectos, probablemente a causa de que las acumulaciones se desprenden durante el pulido (imagen d). Debido que no se mejoraba en gran medida la calidad de las capas este paso adicional se ha desestimado.

2.6.2 SÍNTESIS DE CAPAS DE ZEOLITA A

La síntesis de zeolitas de muy baja relación Si/Al implica el uso de geles precursores de bastante basicidad y alta concentración de nutrientes, lo cual conlleva a un ataque alto de los sustratos silíceos. Por esta razón, las síntesis tanto de zeolita A (LTA) de relación Si/Al = 1,35 como zeolita Y (FAU) de relación Si/Al = 5 solamente se ha llevado a cabo sobre obleas con capa de óxido o nitruro de silicio para aumentar la resistencia. En varios trabajos académicos desarrollados en este grupo investigador se han estudiado diferentes geles y protocolos [302, 304] para comprobar la estabilidad química de los soportes frente a las distintas síntesis hidrotermales. Se optimizaron las condiciones generales de síntesis (tiempos y temperatura) y las composiciones de los geles. Especialmente importante en la composición del gel es el grado de dilución de los nutrientes (relación H₂O/OH⁻), ya que se establece una competencia entre la cinética de disolución del soporte y la cinética de crecimiento de los cristales, por lo que se debe llegar a un compromiso que permita la formación de la capa zeolítica sin que se disuelva el soporte. Así pues, la composición optimizada del gel de zeolita A es la siguiente (Tabla 8): 2,8 Na₂O :2,7 SiO₂ :1 Al₂O₃ :0,05 (TMA)₂O :347 H₂O

Para la preparación de 50 g de gel de síntesis optimizada de zeolita A se disuelven en un primer vaso 1,09 g de NaOH, 1,21 g de aluminato de sodio (Na₂Al₂O₄) (Aldrich), 0,27 g de una disolución de TMAOH al 25% wt (Aldrich) y 21,72 g de agua destilada, se mantiene en agitación para conseguir una disolución homogénea. En un segundo vaso, se mezclan los 4 g de Ludox SM30 junto con el resto de agua destilada, 21.72 g. Finalmente, se vierte la segunda disolución sobre la primera manteniendo la agitación durante 18h. Una vez preparado el gel de síntesis, se lleva a cabo la síntesis hidrotermal a 90°C durante 7,5h sobre el soporte previamente sembrado con cristales nanométricos de zeolita A.

Siguiendo este protocolo se realizó la síntesis sobre obleas de 3 pulgadas con capa de nitruro y de óxido de silicio. En la Ilustración 48 se muestran imágenes SEM de los resultados. Sobre óxido de silicio se obtuvo una buena capa de 1-1,5 µm de espesor (apartados a y b), obteniéndose un buen grado de cubrimiento en toda la oblea. Sin embargo, aunque sobre nitruro también se obtuvo Zeolita A, la capa resultante era muy quebradiza y no estaba adherida al soporte por lo que se desprendía fácilmente (apartado c y d). Esto da idea de que parte del soporte se disuelve y se incorpora a la zeolita durante la síntesis dándole la consistencia

mecánica requerida, sin embargo debido a la mayor resistencia química del nitruro este no se incorpora a la capa por lo que la unión soporte – zeolita es débil.

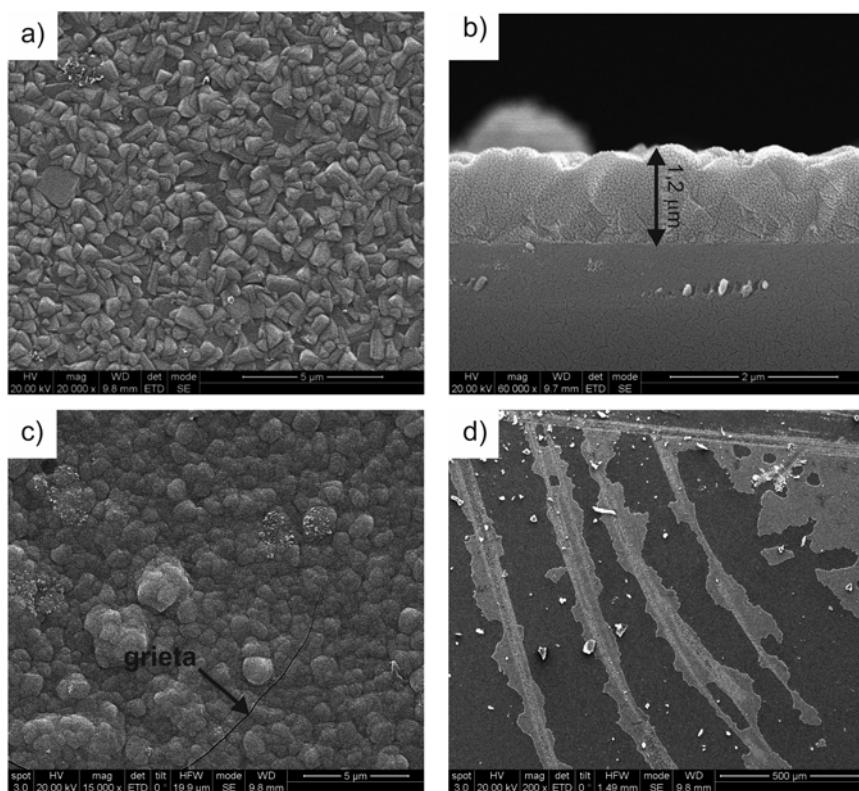


Ilustración 48: Imágenes SEM de las capas de zeolita A obtenidas. a) y b) Vista superior y sección transversal de la capa de Zeolita A crecida sobre oblea con óxido de silicio. c) y d) Zeolita A sobre oblea de nitruro de silicio donde se observan grietas en la capa y esta no está firmemente adherida y se desprende.

2.6.3 SÍNTESIS DE CAPAS DE ZEOLITA Y

Al igual que sucede con la zeolita A, las condiciones de síntesis y composición del gel de zeolita Y debe de ser optimizada para evitar el ataque del soporte y obtener una capa homogénea. A partir del procedimiento reportado por Furuta y cols^[303] se ha optimizado la concentración del gel para minimizar el grado de ataque a la oblea^[302]. La composición del gel precursor utilizado es la siguiente: 14 Na₂O :10 SiO₂ :1 Al₂O₃ :1200 H₂O. Destacar que en este caso no es necesario el uso de un compuesto orgánico como agente director de la estructura.

Para 50 g de gel de partida, se mezcla en un primer vaso 2,27 g de NaOH, 0,35 g de Na₂Al₂O₄ y 21,55 g de agua destilada. Se mantiene en agitación mientras se prepara una segunda disolución que contiene 4,27 g de sílice coloidal Ludox AS40 y 21,55 g de agua destilada. Se agrega esta segunda disolución sobre la primera cuando esta última esté homogénea y se mantiene la agitación durante 19 h. Sobre el soporte previamente sembrado de nanocristales de zeolita Y se realiza la síntesis hidrotermal a 90°C durante 8h.

Debido a que el gel es más concentrado y agresivo que para la zeolita A en este caso no se obtuvieron resultados reproducibles para la síntesis sobre obleas con óxido de silicio como capa protectora, ya que en gran medida se sobreatacaba el silicio de la oblea. Sin embargo sobre nitruro de silicio, al ser químicamente más estable, si que se logró sintetizar la zeolita. En la Ilustración 49 se muestra la

evolución en el grado de intercrecimiento de la capa de zeolita Y obtenida sobre las obleas con 1 μm de nitruro de silicio al ir aumentando el tiempo de síntesis (4 h, 6 h y 8h). Como se observa, para 4 h el intercrecimiento de la capa es bajo, debido principalmente a que los nanocristales de siembra no cubren perfectamente toda la superficie del soporte homogéneamente. Conforme aumenta el tiempo, los cristales van creciendo hasta interconectarse. Al cabo de 8 horas se consigue una capa intercrecida de aproximadamente 500 nm de espesor.

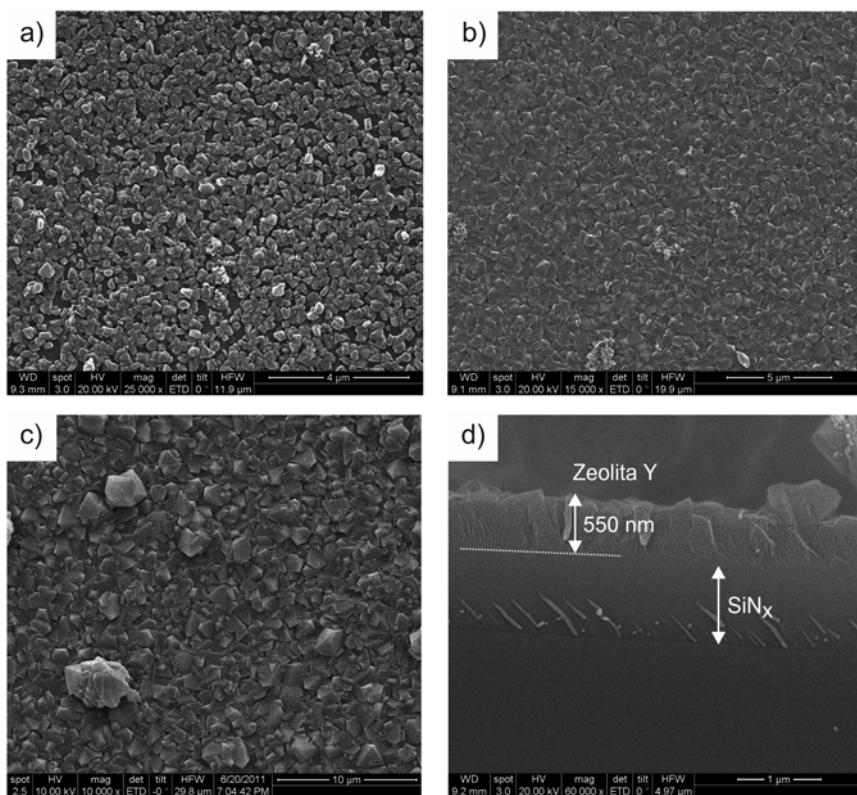


Ilustración 49: Imágenes SEM de las capas de zeolita Y obtenidas. a) y b) Vista superior y sección transversal de la capa de Zeolita A crecida sobre oblea con óxido de silicio. c) y d) Zeolita A sobre oblea de nitruro de silicio donde se observan grietas en la capa y esta no está firmemente adherida y se desprende

2.7 CONCLUSIONES DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

A lo largo del capítulo se han descrito los protocolos necesarios para obtener capas de los tres tipos de zeolitas estudiados sobre sustratos silíceos. El parámetro más importante a tener en cuenta es elegir un sustrato de partida lo suficientemente resistente a los pH básicos de alguna de las síntesis. Para ello se ha contado con obleas con 1 μm de nitruro de silicio o con 700 nm de óxido de silicio que aportan la resistencia química necesaria en el caso de las síntesis más agresivas.

A nivel de chip (trocitos de unos pocos centímetros cuadrados) se han conseguido capas bastante homogéneas y reproducibles de todas las síntesis. A nivel de oblea de 3 pulgadas, la síntesis de silicalita y en especial la orientación "c" ha resultado la más efectiva y reproducible, presentando un grado de cubrimiento y homogeneidad en toda la oblea para los tres tipos de sustratos estudiados. Aunque también se han reportado la síntesis de capas de zeolita A en obleas con óxido de silicio y zeolita Y sobre obleas con nitruro de silicio, la reproducibilidad y homogeneidad de la capa es mucho menor que en el caso de la silicalita. Sobre

obleas de 4 pulgadas únicamente se ha testado la síntesis de silicalita, obteniéndose los mismos buenos resultado que para escalas menores de síntesis.

A partir de estos resultados se ha elegido a la silicalita como base para los estudios de los diferentes grabados así como para la realización de los primero prototipos de microsistemas basados en zeolitas que se presentarán en capítulos posteriores. La sencillez de síntesis, el medio mucho menos agresivo y la alta reproducibilidad de los procesos la hacen adecuada para su inclusión en los procesos de microfabricación.

Se sigue trabajando para conseguir capas tanto de zeolita A como zeolita Y de alta calidad, ya que los microsistemas basados en ellas, pueden tener interesantes aplicaciones sobre todo en microrreacción. Aparte de la síntesis sobre sustratos silíceos, como tema novedoso a desarrollar esta la posibilidad de trabajar sobre otros soportes y capas presentes en microfabricación, por ejemplo sobre sustratos poliméricos como la resina epoxi SU8, la cual se encuentra en pleno desarrollo en la fabricación de microsistemas en especial en temas de microfluídica.

3. MICROFABRICACIÓN SOBRE PELÍCULAS DE ZEOLITA

3.1 OBJETIVO DEL CAPÍTULO

En este capítulo se lleva a cabo un estudio sistemático del proceso de fabricación de microsistemas que incorporen zeolitas como capa estructural; analizando los distintos tipos de ataque tanto húmedos como secos, estimando velocidades de grabado, morfología, textura y rugosidad resultante. Para el estudio se utilizan las obleas con capas de silicalita descritas en el capítulo anterior. Estos resultados se publicaron en la revista *Microporous and Mesoporous Materials* (Elsevier)^[272]. La finalidad de este estudio ha sido definir y estandarizar las etapas de grabado necesarias para llevar a cabo los procesos de microfabricación a escala de obleas de silicio de 3 y 4 pulgadas de diámetro, los cuales han dado lugar a la correcta fabricación de los microdispositivos presentados en los capítulos 5 (micropalancas) y 6 (micromembranas).

3.2 ANTECEDENTES EN MICROFABRICACIÓN SOBRE ZEOLITAS

La incorporación de las zeolitas a sistemas micrométricos ha supuesto un gran reto en los últimos años. Esta, no solo ha consistido en la introducción de estos materiales a microsistemas ya existentes; sino que también ha abordado la fabricación de dispositivos micrométricos donde los recubrimientos zeolíticos han sido utilizados como capa estructural. En este área de investigación, el grupo dirigido por el prof L.K. Yeung del departamento de ingeniería química de la Universidad de Hong Kong (The Hong Kong University of Science and Technology) ha sido pionero, habiéndose reportado en la bibliografía diversos aplicaciones de capas zeolíticas microfabricadas, por ejemplo en microrreactores^[203, 305] y micromembranas de separación de gases^[152, 157, 189], para aplicaciones biomédicas^[306, 307] y pilas de combustible^[198].

La primera aplicación donde se microfabrica una capa de zeolita es en el desarrollo de microrreactores. En este caso, se parte de una capa intercresida de zeolita sobre silicio, y sobre ella, mediante grabado ácido, diseñan canales de dimensiones micrométricas^[156]. También han desarrollado un protocolo de fabricación de micromembranas autosostentadas de ZSM-5 y silicalita (ver introducción Ilustración 22d). Partiendo de soportes de silicio previamente micromecanizado con el diseño requerido, se hace crecer la capa zeolítica y posteriormente, mediante un grabado húmedo al silicio se libera la membrana de zeolita^[157, 166]. Estas mismas estructuras han sido modificadas para usarlas como membranas transportadoras de protones en pilas de combustibles^[198].

Siguiendo esta misma línea, estos mismos autores proponen la construcción de microestructuras más complejas, por ejemplo: microtúneles y microcanales^[188]. Este proceso de microfabricación es uno de los que más complejidad presenta, en cuanto al número de pasos, de los publicados. Sobre silicio, por fotolitografía se definen en resina canales de dimensiones micrométricas y sobre estos se hace crecer una capa de zeolita. Parte de la zeolita se protege con una capa de oro, la cual se microprocesa dejando libres los canales formados. La resina y el agente

estructurante de la zeolita que queda descubierta se elimina utilizando un plasma de oxígeno (ver Ilustración 50 a). Posteriormente esta estructura porosa abierta se somete a un grabado húmedo selectivo al silicio. El agente reactivo (TMAH) penetrará por los poros zeolíticos, libres de agente estructurante, y atacará químicamente el silicio inferior, formando microcanales útiles en el campo de los reactores de membrana (ver Ilustración 50 b).

Otro proceso de los publicados en el que es necesario varias etapas de microfabricación, es el mostrado en la Ilustración 50 c y d [306]. Para su construcción se comienza con una capa intercresida de silicalita ($\text{Si}/\text{Al}=\infty$) sobre silicio. Sobre ella y mediante fotolitografía se realiza los diseños en resina en forma de canales. Mediante grabado húmedo se elimina la zeolita de las zonas expuestas dejando una estructura de microcanales zeolíticos. Posteriormente estos canales libres, se siembran y se hace crecer de nuevo zeolita, pero en este caso ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=40$). De esta forma que se obtiene una capa zeolítica donde se alternan dos composiciones químicas diferentes que proporcionan propiedades de adsorción claramente distintas.

En resumen, todas estas publicaciones del grupo del prof. Yeung han servido de base para el desarrollo del trabajo realizado, poniendo especial interés en el desarrollo de todos los procesos de fabricación a nivel de oblea de 3 y 4 pulgadas y utilizando técnicas estándares de microfabricación en sala limpia. Entre estas, por primera vez se ha estudiado el grabado de capas zeolíticas utilizando grabado seco RIE.

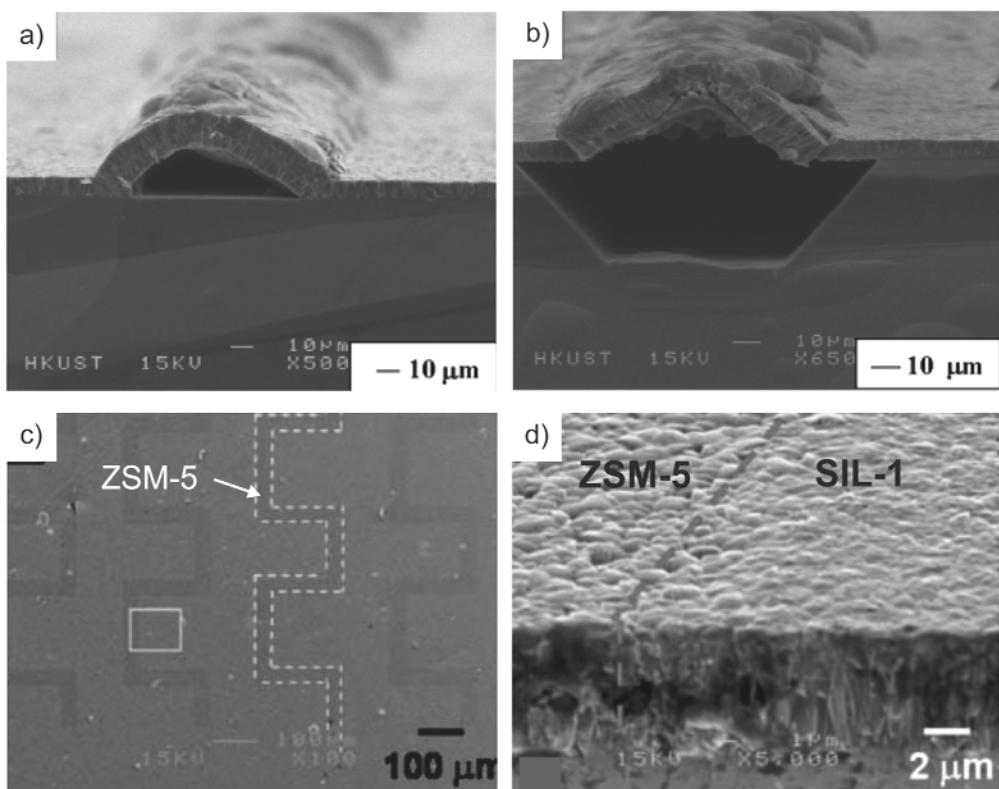


Ilustración 50: Dos ejemplos de micromecanizado sobre capas de zeolita. a) y b) Diferentes etapas del proceso de fabricación de microcanales realizados en silicalita. Adaptado de Chau y cols [188]. c) y d) Diseños en zigzag realizados en ZSM-5 sobre capas de silicalita para aplicaciones biomédicas. Adaptado de Sun y cols [306].

3.3 PROCESO FOTOLITOGRÁFICO

Los procesos de litografía óptica se han realizado en las instalaciones del Instituto de Nanociencia de Aragón, las cuales cuentan con una sala blanca de 100 m² de clase 10000 y otra de 20 m² de clase 100 que es donde se realiza el proceso. El equipamiento disponible incluye un alineador de máscaras (SÜSS MICROTEC MA6), una estación de depósito con plato caliente y plato giratorio (*spin-coater*) (SÜSS MICROTEC DELTA 20T2/200) y un banco químico para la limpieza y revelado de las resinas. También se cuenta con un microscopio (ZEISS AXIO-IMAGER) que se utiliza en la inspección de las distintas etapas del proceso.

El recubrimiento y los distintos curados de la resina se realizan mediante la estación de depósito. Se han utilizado dos tipos de resinas: una resina positiva (AZ 6624 Microchemicals) y una resina reversible (TI 35 ES Microchemicals). Para aumentar la adherencia de la resina a la oblea se utiliza un polímero coadyuvante (TI Prime – Microchemicals) que es una disolución de acetato de propilenglicol 1-monometileter (PGMEA). La elección del tipo de resina depende de la máscara fotolitográfica y del diseño a fabricar.

El alineador de máscaras está equipado para el alineamiento de obleas de 3" y 4", tanto por la cara frontal como por la cara dorso. Este equipo cuenta con una lámpara de Hg de 350 W como fuente de luz UV. El agente revelador utilizado es una disolución acuosa del 5% de metasilicato de sodio y 2% ortofosfato de sodio y se diluye 1:1 (v/v) con agua desionizada. Si el proceso que sigue a la litografía es algún tipo de grabado, se suele realizar un recocido a la resina para endurecerla. Se ha trabajado habitualmente con ambos tipos de resinas obteniéndose una buena adhesión al sustrato zeolítico y buena definición para motivos por encima de 4-5 μm de ancho.

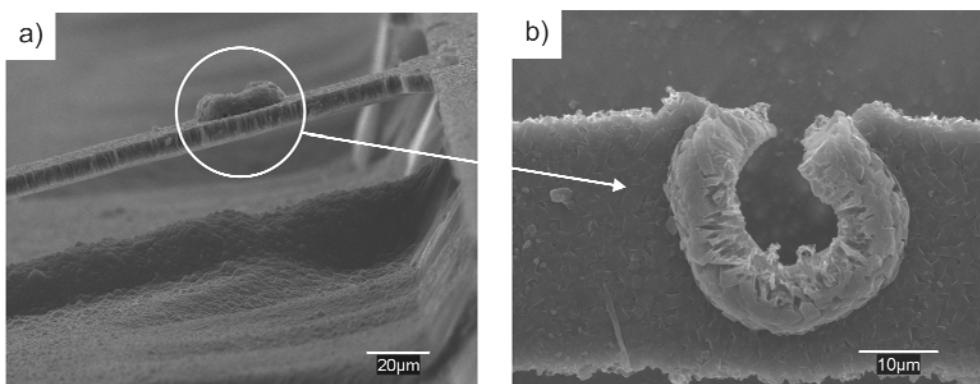


Ilustración 51: Defecto observado en el proceso de fabricación de una micropalanca de silicalita debido a una acumulación de cristales. a) Vista lateral y b) vista superior.

Como se ha comentado en la sección 2.6.1, durante el crecimiento de las capas zeolíticas de tipo MFI se producen ciertos defectos en forma de acumulaciones de cristales (defectos tipo cúpula), debido al crecimiento competitivo de los mismos en orientación "c" preferencial. Con los protocolos seguidos se obtienen espesores de 2,4 μm para la resina positiva y 2,6 μm para la reversible. Este espesor no es suficiente para cubrir estos potenciales defectos en la capa; por lo que en posteriores grabados, cabe la posibilidad que la estructura no quede bien definida. Un ejemplo de esto último es lo que se muestra en la Ilustración 51 para una micropalanca de silicalita. La resina no ha protegido por

completo una zona con acumulación de cristales, por lo que durante el grabado HF posterior parte del motivo no ha quedado adecuadamente definido.

En la sala blanca también se dispone de un evaporador por cañón de electrones, que permite el crecimiento controlado de capas de distintos metales (Al, Au, Pt, Ti....). Este se ha utilizado para depositar capas de aluminio de diferentes espesores (200 – 500 nm) sobre obleas con silicalita para su utilización en distintos procesos, siendo el más habitual el método de definición “*lift-off*” o despegado. Este proceso (ver Ilustración 52) consiste en crecer sobre las obleas, una vez realizada la fotolitografía, una capa de metal, posteriormente se introduce en un baño con acetona para disolver la resina y eliminar el metal depositado sobre ella, quedando sobre la oblea el negativo del motivo en el metal elegido. Utilizando esta metodología se pueden realizar distintos diseños de conexiones eléctricas sobre capas zeolíticas, como por ejemplo interdigitados para su utilización en sensores capacitivos [141].

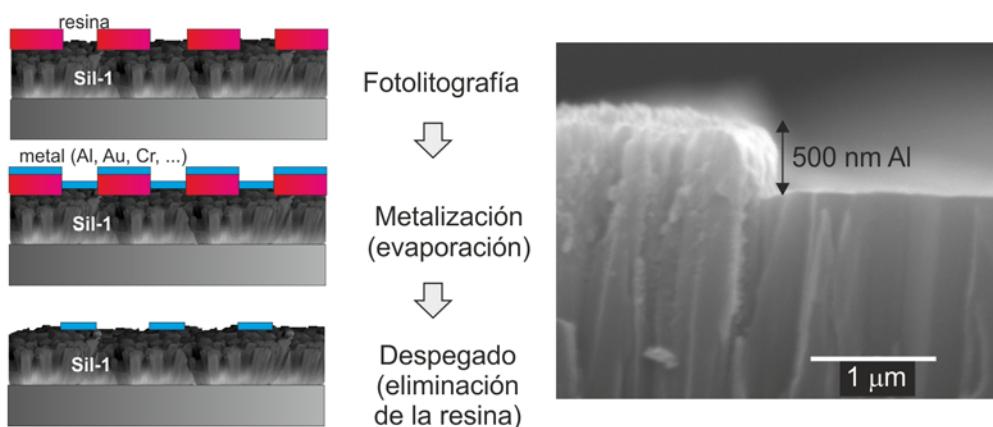


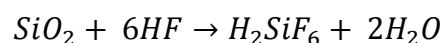
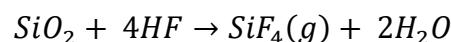
Ilustración 52: Ejemplo de proceso “*lift-off*” sobre capas zeolíticas.

3.4 GRABADOS POR VÍA HÚMEDA

Los grabados por vía húmeda tienen en común que todos ellos implican una reacción en medio acuoso del agente grabador sobre el sustrato a grabar. Es necesario controlar las condiciones de esta reacción (temperatura, presión y concentración) así como el tipo de material utilizado como máscara de ataque, cuya condición ideal es que no se vea alterado en condiciones de reacción.

3.4.1 GRABADO MEDIANTE ÁCIDO FLUORHÍDRICO

Las zeolitas al tratarse de aluminosilicatos (para la silicalita un silicato) se ven atacadas fácilmente por los iones fluoruro, de hecho el HF concentrado es el reactivo de limpieza por excelencia de los autoclaves y otros accesorios utilizados durante la síntesis. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Para el grabado con ácido fluorhídrico hay que distinguir entre el uso concentrado o en disolución tamponada. El HF concentrado (49%) se usa principalmente para la limpieza o ataque de capas sacrificiales de óxido ya que la velocidad de reacción es muy alta (ver Tabla 4). Aunque la resina no es atacada por

el HF, este actúa como un excelente decapante y hace que se despegue del sustrato, por lo cual se ha desechado su uso como medio de grabado de las capas zeolíticas.

Por otro lado se dispone de una disolución tamponada (BHF) de $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ (Riedel-de Haën, etching mixture AF875-125). Los ritmos de ataque con el BHF son más lentos que para el HF; sin embargo, el efecto de despegado de la resina no se produce. Los experimentos de grabado con BHF se realizaron en un recipiente abierto de teflón a temperatura ambiente, e incluyeron un estudio de tiempos y velocidades para las capas de silicalita sintetizadas tanto en orientación "b" como en "c".

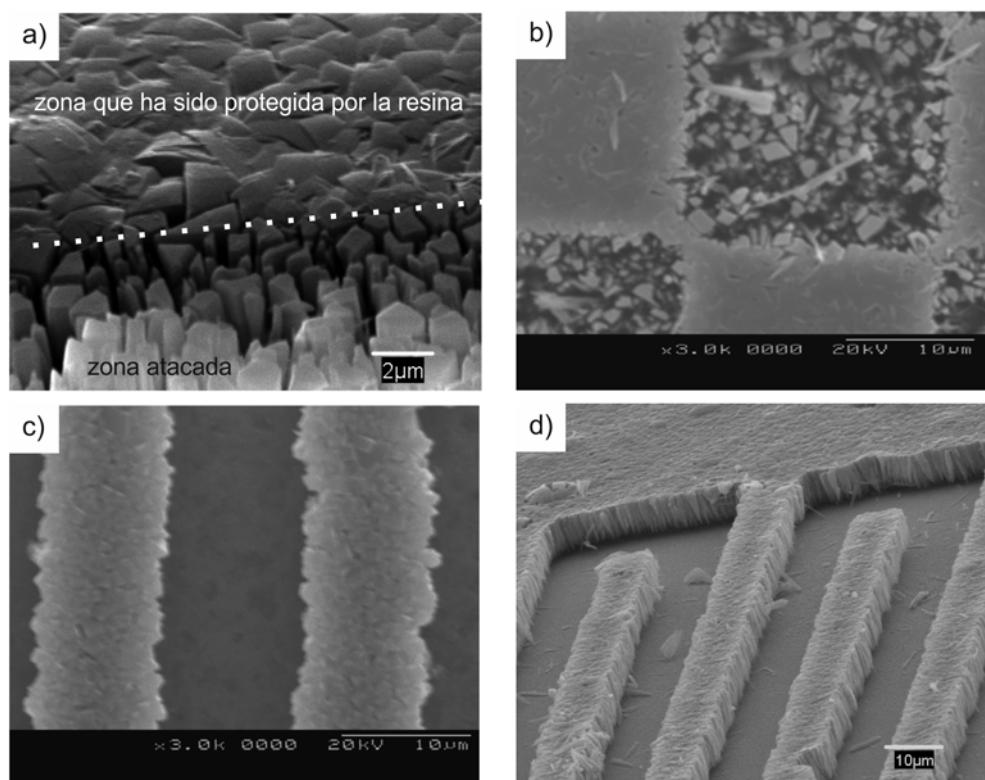


Ilustración 53: Ataque BHF sobre una capa de 8-9 μm de silicalita en orientación "c": a) y b) después de 5 min y limpieza con ultrasonidos donde se observa como el ácido ha disuelto parcialmente los cristales pero todavía no se han desprendido de la capa y c) y d) después de 10 min y limpieza con ultrasonidos donde en la zona no protegida los cristales han sido atacados, desprendidos y eliminados.

En la Ilustración 53 se muestran distintas imágenes de SEM, donde se pueden apreciar las propiedades de este tipo de ataque sobre una capa de silicalita en orientación "c" de 8-9 μm de espesor. Como se observa en las imágenes a) y b) en las que el ataque se detuvo a los 5 minutos, se trata de una reacción que ataca intercristalinamente la capa zeolítica, disolviendo rápidamente los cristales que no están protegidos por la resina. Debido a este proceso de disolución entre las fronteras de los cristales, no es posible tener un control progresivo del espesor atacado (velocidad de ataque en $\mu\text{m}/\text{min}$). En la práctica se realiza una serie de ataques a distintos tiempos, seguidos de un proceso limpieza con agua desionizada y ultrasonidos para retirar los cristales parcialmente atacados (imágenes c) y d)). Después del tiempo de ultrasonidos, se observa si la parte atacada se ha desprendido; en el momento que no quedan restos de cristales se da por finalizado el grabado. Así pues, se determinó que para una capa de 8-9 micras el tiempo

necesario de ataque en BHF eran de entre 9-10 minutos y para las capas de 4,5 micras de entre 5-6 minutos, siempre seguido de una limpieza con ultrasonidos en agua desionizada. Estas velocidades son el doble que las reportadas por el grupo del prof. Yeung [306], donde reportan una velocidad de grabado de $0,33 \mu\text{m}/\text{min}$ para una capa de $2 \mu\text{m}$ de espesor; aunque en ningún caso comentan la utilización del ultrasonidos para promover el despegado de los cristales.

El esquema de la Ilustración 54a muestra el mecanismo de cómo el BHF ataca intercristalínamente la capa zeolítica, introduciéndose por las fronteras de grano y disolviendo parcialmente los cristales, para posteriormente mediante la limpieza inducida por ultrasonidos se eliminen los restos atacados. Se observaron que existen dos tipos de sobreataque; uno por debajo de la resina, entre la interfase resina-zeolita y otro por debajo de la capa zeolítica. El sobreataque en la base de la zeolita se debe a que esa zona es el frente de crecimiento inicial de los cristales y no existe intercrecimiento entre ellos dejando muchos huecos intercristalinos por donde el BHF puede penetrar y atacar rápidamente. El grado de sobreataque por debajo de la resina junto con el tamaño de cristal determinan la precisión del grabado. En la Ilustración 54b se puede observar el resultado del grabado de diseños cuadrados de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, que se corresponden con los motivos más pequeños resueltos satisfactoriamente. Las zonas más claras de la imagen SEM muestran que la zeolita no está anclada al sustrato silíceo lo que da idea del sobreataque por debajo de la capa que se ha producido. La resolución lineal del grabado es aproximadamente de entre $1-2 \mu\text{m}$ que se corresponde al tamaño del cristal de la silicalita.

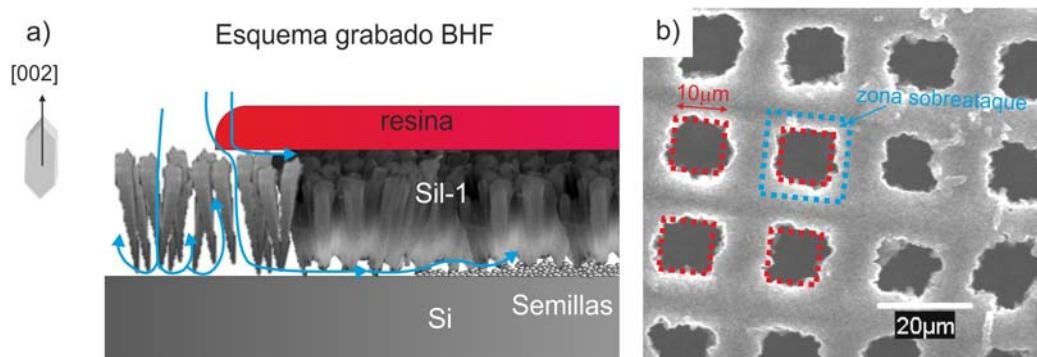


Ilustración 54: a) Esquema del ataque BHF y b) Imagen SEM del grabado de cuadrados de $10 \mu\text{m}$ de lado para capas de silicalita en orientación "c".

Al igual que lo explicado anteriormente por la orientación "c", se llevó a cabo el grabado utilizando BHF de capas de silicalita en orientación "b". Las imágenes de la Ilustración 55 muestran a distintos tiempos de ataque el resultado para una capa de espesor $2-3 \mu\text{m}$ de silicalita en orientación "b" preferencial. Como se observa, al igual que en el caso anterior, el BHF comienza disolviendo los bordes de los cristales. La capa va dejando huecos por donde penetra el ácido, limitando la definición del grabado. En esta orientación, al crecer los cristales en orientación "b" es decir con el eje paralelo al soporte de silicio, el ácido no penetra fácilmente por debajo de la capa como ocurre en la orientación "c" donde el intercrecimiento en la base es menor. Pero por el contrario, sí que se introduce de manera cómoda por las líneas de ataque definidas por los cristales. Como se observa en la imagen b de esta

ilustración las condiciones necesarias para el grabado de motivos estándar resultan en un sobreataque lateral inadmisible.

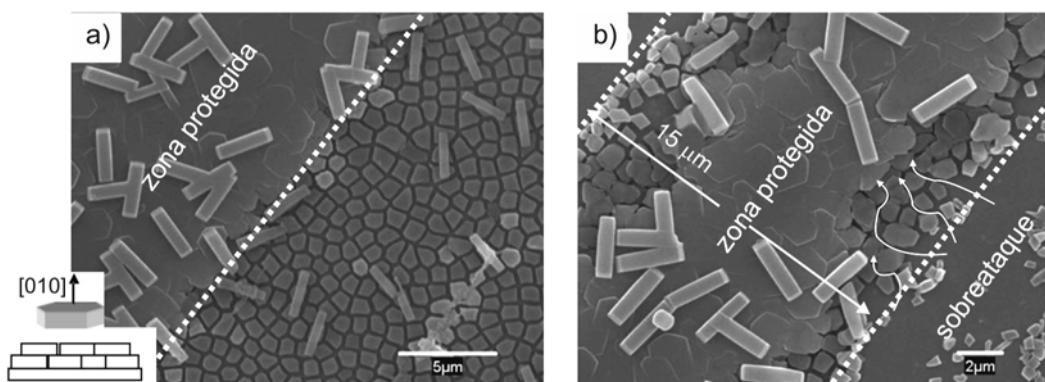
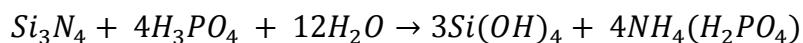


Ilustración 55: Ataque BHF sobre una capa de 2-3 μm de espesor de silicalita en orientación “b”. Tiempo de ataque: a) 3 min y b) 6 min donde se detalla cómo se produce el sobreataque.

3.4.2 USO SELECTIVO DEL ÁCIDO FOSFÓRICO

El ácido fosfórico es el medio selectivo habitual para realizar el grabado de capas de nitruro de silicio llevándose a cabo mediante la siguiente reacción a temperaturas superiores a 150°C y en condiciones de ebullición:



Este ácido no ataca al óxido de silicio ni tampoco a la silicalita, por esta razón se ha utilizado para eliminar capas sacrificiales de nitruro de silicio en el proceso de fabricación de micromembranas de zeolita.

Gelder and Hauser [118] hacen un estudio detallado de las velocidades de ataques a distintas temperaturas y concentraciones, desde concentración 85% wt. y 160°C hasta concentración 94,5% wt. y temperatura de ebullición próxima a 200°C. Debido a la peligrosidad de operar de esta manera en el laboratorio, se decidió realizar el grabado en autoclave (los mismos que se usan para la síntesis de zeolitas). Una vez introducida la oblea en el vaso de teflón se cubre de ácido fosfórico al 85% y se introduce en una estufa a 190°C.

El nitruro de silicio de estas capas es de bajo estrés y crecido por LPCVD, siendo los espesores atacados de entre 800 nm y 1 μm . Se realizaron experimentos de 3, 4 y 5 horas. Ya que existe un periodo necesario para el calentamiento del autoclave desde temperatura ambiente hasta llegar 190°C es difícil determinar una velocidad de ataque para una temperatura fija. El tiempo óptimo de grabado, teniendo en cuenta el tiempo de calentamiento, fue de 3,5 h en estas condiciones de temperatura y presión autógena. En la Ilustración 56 se muestran imágenes del proceso descrito, y en donde también se observa que después del grabado la zeolita mantiene sus propiedades y no se ha visto atacada. Como se observa, para largos tiempos (5h) se produce bastante sobreataque de la capa de nitruro, debido a que el ataque ácido es isotrópico. De estas medidas de sobreataque a largos tiempos de grabado, en donde la temperatura interna ya ha alcanzado los 190°C, se pudo obtener la velocidad de ataque que fue de 30 nm/min.

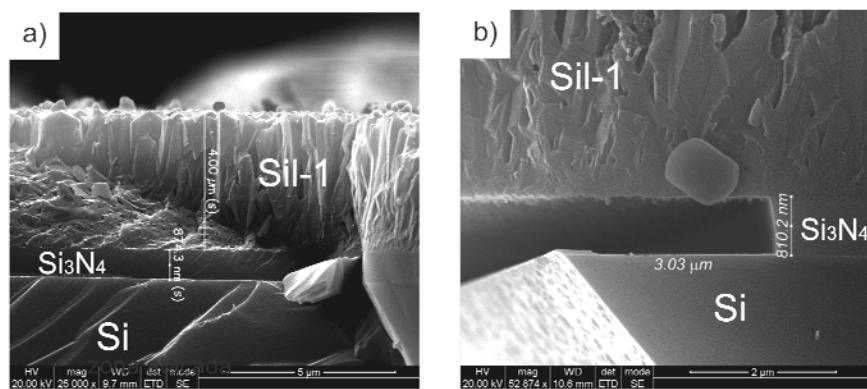
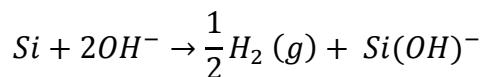


Ilustración 56: a): Imagen de una oblea con capa de silicalita crecida sobre nitruro de silicio. b) Después de varios procesos para fabricar una micromembrana de silicalita, el nitruro sobre el cual se ha crecido la zeolita se ha eliminado con ácido fosfórico (85%) a 190  C y 5 horas en autoclave.

3.4.3 GRABADO SELECTIVO EN VOLUMEN DE SILICIO

El grabado del silicio se realizó utilizando disoluciones de KOH y TMAH, este último es interesante por ser compatible con la tecnología CMOS que es el estándar utilizado en microelectrónica. Este tipo de grabado es altamente selectivo al silicio; siendo aproximadamente el ritmo de ataque 1000 veces menor para los óxidos de silicio y 10000 veces menor para el nitruro de silicio. De ahí su idoneidad como máscaras en el grabado básico.



Aunque la velocidad de ataque y selectividad entre planos cristalinos del silicio monocrystalino es mejor utilizando KOH que TMAH, se ha observado que en las condiciones de ataque (70-90  C y 10% KOH) la capa de silicalita se lixivia. Por lo tanto, es indispensable proteger la cara donde el recubrimiento zeolítico queda expuesto. Para ello se utilizan unos portaoblaes específicos (www.ammt.com) que permiten el ataque por una de las caras de la oblea protegiendo la otra. En el caso de trabajar con trozos de oblea, se ha protegido una de las caras con una resina especial (ProTEK, www.brewerscience.com) de elevada resistencia química al medio básico. Si el grabado al silicio se debe realizar por la cara donde est   la zeolita, como es el caso de la fabricación de micropalancas en donde además, la zeolita es utilizada como máscara del ataque, se hace indispensable la utilización de TMAH. En este medio la velocidad de ataque / disolución / lixiviación de la zeolita es mucho más lenta y por lo tanto es compatible en las condiciones de grabado utilizadas.

Existen numerosas referencias tanto con KOH como TMAH [74, 120, 126, 129, 308-310] en las que se realizan estudios de velocidades de ataque sobre el silicio para distintas temperaturas, concentraciones, tipos de obleas, dopado, etc. En la Ilustración 57 se muestran las velocidades de ataque obtenidas experimentalmente para distintas temperaturas de disoluciones de KOH y TMAH y se comparan con las reportadas en bibliografía. Se eligió utilizar KOH al 20% y 80  C y TMAH al 25% y 90  C. En estas condiciones las velocidades de reacción sobre el plano <100> son KOH = 68   m/h y TMAH = 38   m/h. También se calculó la relación de velocidades entre planos cristalinos <100>/<111> obteniendo que para el KOH fue de 1:50 y para el TMAH de 1:10. La velocidad de reacción aumenta con la temperatura y a

temperatura fija tiene un máximo en función de la concentración, que para el KOH es del 20% y para el TMAH del 5%. En el caso del KOH, se eligió esta concentración por ser la de mayor velocidad de ataque. Sin embargo, para el TMAH se descartaron las concentraciones muy diluidas debido a que la selectividad entre planos es menor. Además se observó un grabado no uniforme, relacionado con la acumulación de burbujas de hidrógeno desprendido de la reacción.

A las disoluciones de ataque se les puede añadir una serie de aditivos tales como el isopropanol, que disminuye la rugosidad del ataque [129, 311] al cambiar la tensión superficial de las burbujas de hidrógeno que se desprenden. Para estructuras en aluminio no pasivadas, que se verían atacadas por el medio altamente básico, se suele disminuir el pH de la disolución de TMAH disolviendo ácido silícico [312] o persulfato de amonio [309] y de esta forma preservar el aluminio. En los ensayos realizados no se ha utilizado ninguno de estos aditivos ya que no ha sido necesario un control en el acabado textural del silicio.

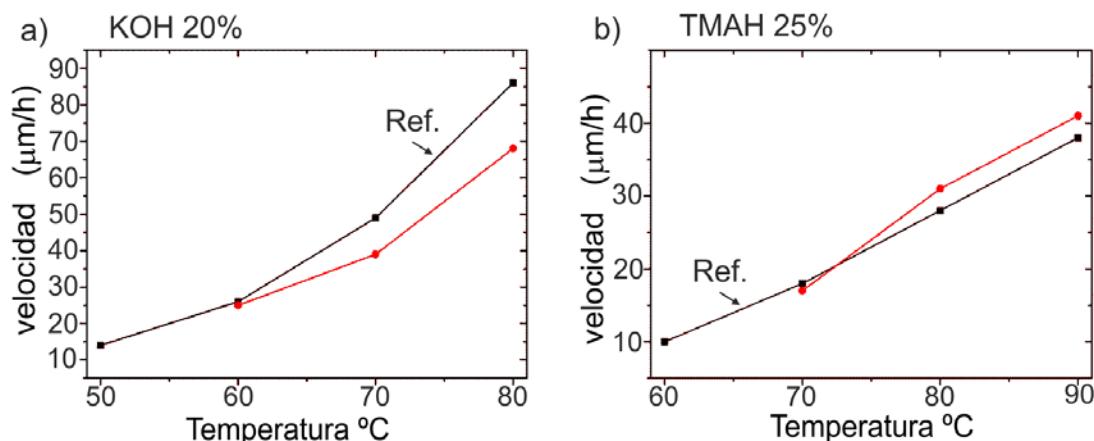


Ilustración 57: Gráfica de velocidades de ataque a distintas temperaturas para a) KOH (20%) comparado con los datos de la ref.[74] y b) TMAH (25%) comparado con los datos de la ref [120].

3.5 GRABADOS POR VÍA SECA

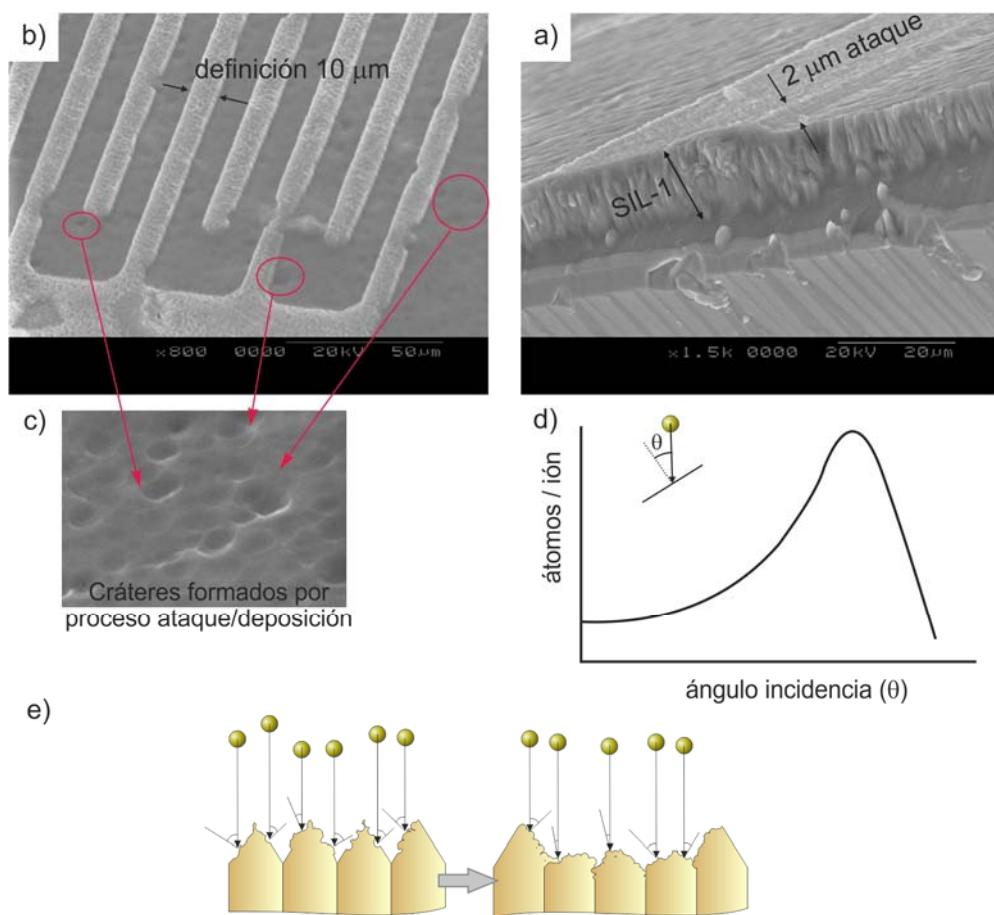
Los grabados por vía seca se realizaron en el interior de una cámara de vacío en la cual se genera un plasma, donde los iones son acelerados hacia el sustrato produciéndose un desgaste de este. Si el gas utilizado para el plasma es inerte al sustrato, el grabado se produce solamente por erosión (bombardeo iónico). Si a partir del gas introducido se producen iones altamente reactivos, capaces de reaccionar químicamente con el sustrato, se producirá también el grabado por reacción química. Este proceso recibe el nombre de ataque por plasma reactivo (RIE). En este trabajo se ha utilizado un sistema RIE comercial (SISTEC 600), que permite cambiando la configuración y las condiciones de operación realizar tanto ataques puramente físicos (bombardeo iónico), como ataques con iones reactivos (RIE).

3.5.1 GRABADO POR BOMBARDEO IÓNICO DE PLASMA. DE ARGÓN

Sobre las obleas de silicio con la capa de silicalita intercrescida en las dos orientaciones, se realizaron ataques con plasma de argón. Se han utilizado las siguientes condiciones experimentales: presión $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, voltaje de aceleración 300 V y densidad de corriente $0,35 \text{ mA/cm}^2$. El impacto de los iones de Argón,

cargados y acelerados, irá erosionando progresivamente la superficie, de forma no selectiva y dependiendo de la orientación y los planos cristalinos, los cristales de silicalita se comportarán de diferente forma.

Los experimentos se han realizado con diferentes tiempos de ataque sobre silicio, óxido de silicio, y silicalita en orientación “c” y “b”. En la Ilustración 58 se muestran unas imágenes SEM y el esquema del proceso del grabado realizado sobre silicalita en orientación “c”. Los motivos grabados en este caso eran líneas de 10 μm de ancho y el tiempo de grabado fue de 220 min. A pesar del largo periodo de ataque, como puede verse en el corte transversal (imagen b) el salto producido no es superior a 2 μm , siendo los valores de velocidades de ataque calculados para la silicalita en orientación “c” de apenas $550 \pm 50 \text{ nm/h}$.



En la imagen en detalle (apartado c) puede observarse una serie de defectos en forma de cráteres que aparecen en el grabado. Esto es debido a que el número de átomos del sustrato arrancados cuando incide un ión de argón depende del ángulo de incidencia, es lo que se conoce como rendimiento de grabado o “sputtering yield” (apartado d). Como se observa, existe un ángulo para cada material que maximiza la velocidad de ataque. Por lo tanto, como se muestra en el esquema (apartado e), el ángulo de incidencia no es uniforme por la forma en cúpula de los cristales de la silicalita en orientación “c”. Conforme se ataca el

sustrato, este ángulo va variando dando lugar a diferentes ritmos de ataque locales y formando los cráteres que se han mencionado.

Este mismo experimento se realizó para silicalita en orientación “b” (eje “c” paralelo al sustrato). Los resultados obtenidos para esta orientación son claramente distintos a los comentados anteriormente (ver Ilustración 59). En este caso, el ángulo formado por la cara de la zeolita expuesta directamente a los iones también tiene un efecto crucial en el ataque. Los iones de argón impactan perpendicularmente contra la zeolita ($\theta=0^\circ$) por lo tanto el rendimiento es muy bajo, solamente se observa un grado de ataque alto en el borde de las distintas caras de los cristales (zonas más claras de la imagen SEM) que corresponden a un ángulo más efectivo de ataque.

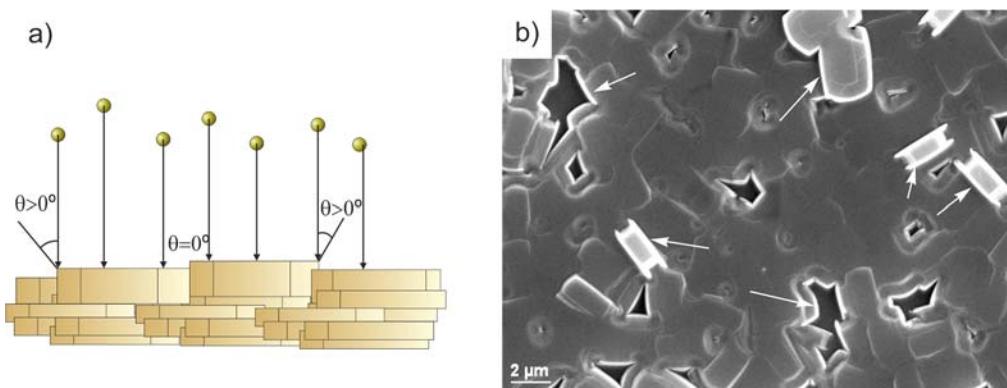


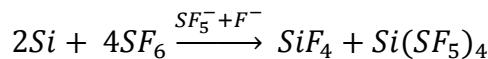
Ilustración 59: Grabado por bombardeo iónico de iones Ar sobre una capa de silicalita crecida en orientación “b”. a) Esquema del mecanismo propuesto, los iones inciden perpendicularmente sobre la cara siendo el rendimiento del grabado bajo y b) Imagen después del ataque donde marcado con flechas se observa que los bordes de los cristales son las zonas más atacadas.

La velocidad de grabado por esta técnica es bastante lenta si se la compara con otros tipos de grabado, siendo los valores de velocidades de ataque calculados para la silicalita en orientación “c” 550 ± 50 nm/h, para el silicio y el óxido de silicio de aproximadamente 400 ± 10 nm/h. Como se ha puesto de relieve en los mecanismos de abrasión explicados, la rugosidad inicial del sustrato cobra mucha importancia para esta técnica. Las diferencias de velocidades observadas se deben a la mayor rugosidad de la capa de silicalita en orientación “c”, que hace que el rendimiento de grabado sea mayor por la importancia ya comentada que tiene en estas técnicas el ángulo de incidencia. Aun así debido a que las capas crecidas son de espesores de varias micras, este tipo de grabado no resulta práctico para su utilización.

3.5.2 GRABADO SECO MEDIANTE PLASMA REACTIVO (RIE)

Dependiendo de la presión del gas reactivo en la cámara de proceso, el mecanismo de este grabado seco va a ir cambiando, desde ataques físicos y de alta anisotropía (para presiones inferiores a $1 \cdot 10^{-3}$ mbar), hasta ataques mayoritariamente de tipo químico y por lo tanto de mayor isotropía (para presiones superiores a 1 mbar). Habitualmente se utiliza una situación intermedia con una combinación de los dos mecanismos. El gas utilizado ha sido el SF_6 que sometido a la potencia RF forma un plasma que contendrá iones y radicales libres de flúor ($SF_5^- + F^-$). El silicio del sustrato reacciona con los distintos compuestos reactivos de flúor presentes en el plasma para dar un compuesto volátil como el SiF_4 .

evacuado por la línea de vacío. Como consecuencia de esta reacción aparecen subproductos coordinados con azufre ($Si_xS_yF_z$), más o menos volátiles dependiendo su composición, que pueden polimerizar y retardar el ataque.



Las muestras con las capas de silicalita a atacar se introducen en la cámara sobre un electrodo de 25 cm de diámetro. Las condiciones del RIE son una presión de $8 \cdot 10^{-2}$ mbar, 10 sccm de SF_6 y 150 W de potencia de RF a 13,56 MHz. Las velocidades obtenidas por este método fueron muy superiores a las obtenidas en el bombardeo iónico, debido a la sinergia entre las componentes de reacción química y la de erosión física respectivamente. Para las condiciones citadas se obtuvieron los siguientes resultados; $4 \pm 1 \mu\text{m}/\text{h}$ para Sil-1 en orientación "c", $3,6 \pm 1 \mu\text{m}/\text{h}$ para Sil-1 en la orientación "b" y $24 \pm 1 \mu\text{m}/\text{h}$ para el silicio monocristalino $<100>$.

En la Ilustración 60 se muestra el mecanismo propuesto para el ataque a capas en orientación "c". Junto al esquema se incluye una imagen del proceso llevado a cabo para una capa de 9 μm de espesor. Se puede observar que después de 30 minutos de ataque gran parte de la zona protegida por la resina se encuentra parcialmente atacada. Debido a la alta isotropía del grabado parte de los iones reactivos penetran lateralmente atacando la zeolita que se encuentra protegida, y empeorando la definición de estas estructuras.

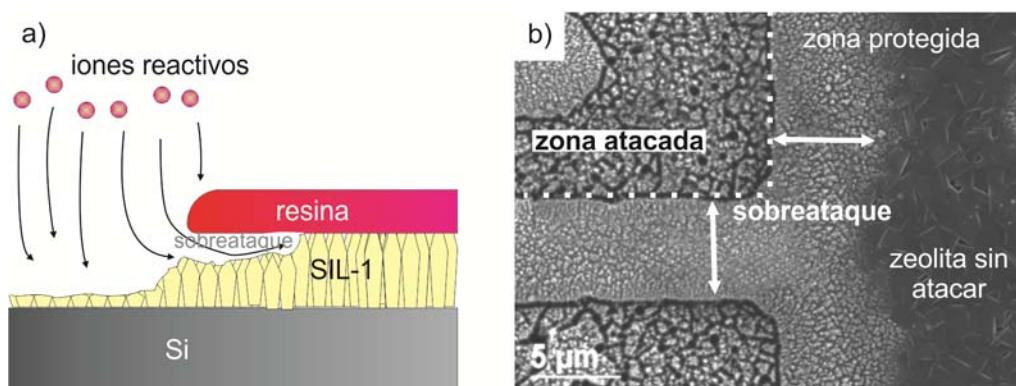


Ilustración 60: Mecanismo de ataque del proceso RIE con SF_6 sobre una capa de silicalita en orientación "c". a) esquema explicativo donde se destaca el sobreataque. b) Imagen después de 30 min de ataque donde se observan tres zonas: zona del ataque, zeolita protegida y zona donde se ha producido el sobreataque.

Los resultados obtenidos con capas de silicalita de 1-2 μm de espesor en orientación "b" se muestran en la Ilustración 61. Los apartados a y b se corresponden con un tiempo de grabado de 7,5 min donde se ha grabado parcialmente la zeolita (1^a etapa grabado de la zeolita). En este caso, debido al poco espesor de la capa y por lo tanto menor tiempo de grabado necesario no se aprecia un elevado sobreataque de la zeolita. Continuando con el proceso, se muestra el resultado a 15 min de grabado (2^a etapa grabado del silicio). En este caso se ha llegado ya al silicio de la oblea. Cuando se comienza a atacar el silicio, al ser la diferencia de velocidades casi 8 veces mayor para el silicio, la propia capa zeolítica hace de máscara protectora del silicio. El alto grado de sobreataque producido en las condiciones de operación permite que las estructuras de zeolita sean fácilmente liberadas de la matriz silícea. Esta ha sido una de las técnicas utilizadas para la fabricación de micropalancas de zeolita que se expone en el capítulo 5.

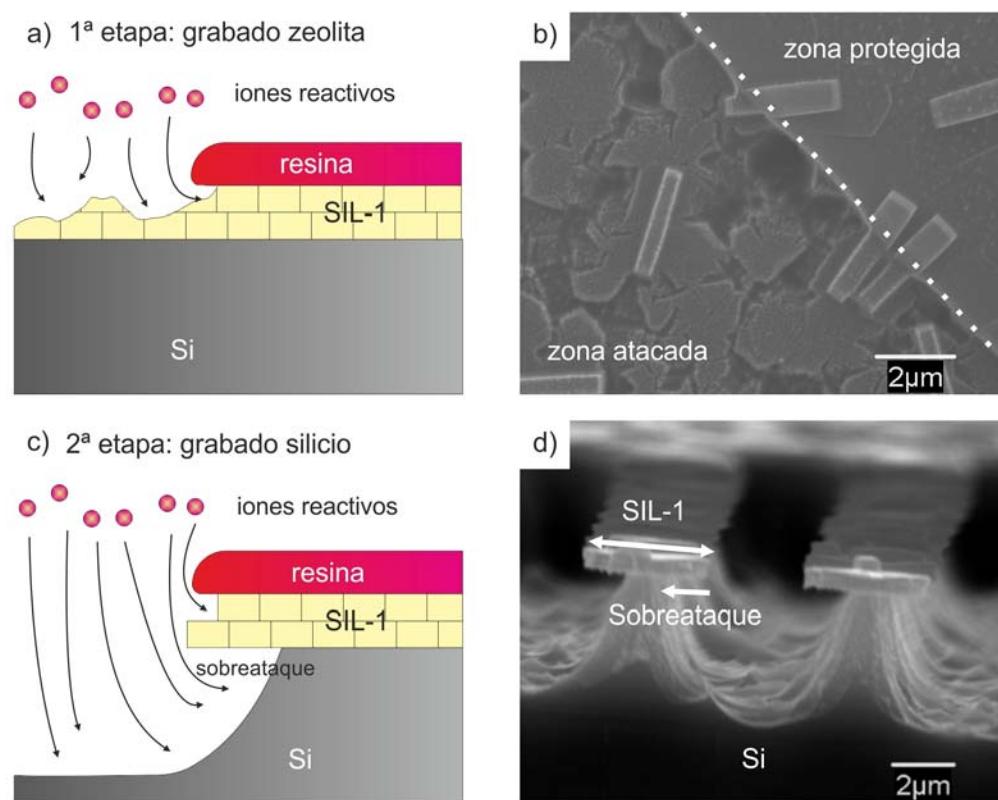


Ilustración 61: Mecanismo de ataque y liberación de una capa de silicalita en orientación "b" mediante proceso RIE con SF₆. a) y b) Esquema del proceso e imagen de la capa después de 7,5 min. c) y d) Despues de 15 min, donde la zeolita ha sido grabada y comienza a atacar el silicio.

La utilización de este tipo de grabado no es adecuado para capas zeolíticas de mucho espesor, ya que los ritmos de ataque son bajos y la isotropía del grabado hace que la definición no sea buena. Sin embargo sí que pueden resultar interesantes para capas finas como las crecidas en orientación "b", que por otros métodos, como el caso del HF, no se obtienen buenas definiciones. También comentar, que dado que las zeolitas son alumino-silicatos, para mejorar el ataque se propone utilizar CF₄ que es método habitual de grabado para el óxido de silicio en lugar de SF₆.

Por otra parte, debido a la alta intensidad del plasma y a los largos tiempo se observó que los recubrimientos de las resinas que se utilizaban como máscara protectora, no soportaba todo el proceso. Se determinó por tanto que para tiempos mayores de 30 min de ataque se debía utilizar como máscara de grabado una capa adicional protectora. Los metales como Al, Ti u Au, no son atacados por el plasma reactivo de iones fluoruro, por lo que pueden ser utilizados como máscara protectora. Se eligió el Al por su fácil grabado con la disolución tamponada de HF. El aluminio se deposita fácilmente utilizando un evaporador por cañón de electrones. Este método se ha utilizado para proteger la capa de zeolita en la fabricación de micropalancas (ver sección 5.2.2).

Este tipo de ataque RIE con SF₆ también se ha utilizado para el grabado de capas de nitruro de silicio para la fabricación de micromembranas (ver sección 0) siendo un procedimiento estándar en los procesos de sala blanca. En nuestro caso se optimizaron dos ritmos de ataque variando potencia de RF y presión de trabajo y un caudal fijo de SF₆ de 10 sccm. Con condiciones de trabajo de: 300 W de potencia

y 0,22 mbar de presión se obtuvo un ritmo de ataque al nitruro de 150 ± 15 nm/min. Para potencia 150 W y presión 0,16 mbar el ritmo fue de 65 ± 10 nm/min. La combinación de ambos protocolos se ha utilizado para grabar capas de 1 μm de nitruro de silicio. Primeramente se utiliza la mayor potencia para atacar 800 nm del material, seguido de un grabado más lento a 150 W para controlar las últimas secuencias del grabado.

3.6 CONCLUSIONES DE LA MICROFABRICACIÓN

Utilizando como base obleas de silicio con capas intercrescidas de silicalita en orientación "c" y "b" se han estudiado los diversos tipos de grabados que se utilizan habitualmente en los procesos clásicos de microfabricación. De estos estudios se ha obtenido la información necesaria para la correcta definición de los procesos de fabricación de al menos dos microdispositivos basados en silicalita; micropalancas, descritas en el capítulo 5 y micromembranas, descritas en el capítulo 6.

Para el grabado de capas zeolíticas, llegamos a la conclusión de que el ataque ácido en medio fluoruro tamponado (BHF) es el adecuado tanto por la velocidad como selectividad de ataque. La definición de los diseños, a su vez, ligada al sobreataque que se produce, viene determinada por el tamaño de cristal y la orientación preferencial de la capa de silicalita. El crecimiento del cristal en orientación "c" facilita el proceso de grabado.

Tabla 9: Resumen de las velocidades de ataque de los distintos tipos de grabados realizados.

Las celdas en azul indican los procesos óptimos para grabar cada tipo de sustrato. (*) Las condiciones de ataque son las expuestas en el apartado correspondiente. N.D.: medida no realizada; N.A.: no ataca el sustrato o el ritmo de ataque es muy lento; N.C.: no compatible para el grabado.

	Velocidad de grabado de la capa			
	Silicio	SiO ₂ (térmico)	Si ₃ N ₄ (LPCVD)	Silicalita
Bombardeo iónico (*)	400 nm/h	400 nm/h	N.D.	(SIL-1 b) N.D. (SIL-1 c) 550 nm/h
RIE (SF ₆) (*)	24 $\mu\text{m}/\text{h}$	N.D.	65-150 nm/min	(SIL-1 b) 3,6 $\mu\text{m}/\text{h}$ (SIL-1 c) 4 $\mu\text{m}/\text{h}$
KOH 20% 80°C	68 $\mu\text{m}/\text{h}$	N.D.	N.A.	N.C.
TMAH 25% 90°C	38 $\mu\text{m}/\text{h}$	N.D.	N.A.	N.A.
HF (conc.)	N.A.	~1 $\mu\text{m}/\text{min}$	~10 nm/min	N.C.
Buffer-HF	N.A.	40 nm/min	N.A.	9 μm en 10 min
H ₃ PO ₄ (conc.) 190°C	N.A.	N.A.	30 nm/min	N.A.

El grabado de la zeolita por vía seca puede resultar interesante en capas de poco espesor 1-2 μm , como en el caso de las capas de silicalita crecidas en orientación "b". El ataque con plasma reactivo de SF_6 resulta interesante para obtener estructuras liberadas de zeolita debido a las diferencias observadas en las velocidades de ataque entre el silicio y la zeolita y a la alta isotropía; a la vez modulable con la presión y potencia del grabado.

Por último, también se han estudiado los procesos normalmente utilizados en microfabricación como son el ataque anisotrópico al silicio y el grabado del nitruro de silicio con ácido fosfórico. El objetivo era comprobar la viabilidad de los mismos cuando la silicalita es utilizada como capa estructural.

En la Tabla 9 se expone, a modo de resumen los resultados para distintos agentes de grabado sobre diferentes sustratos. Entre estos se muestran las velocidades de grabado para las capas de silicalita y los otros sustratos utilizados en los distintos procesos de micromecanizado realizados en este trabajo. La elección de un tipo de grabado se debe hacer de manera que la capa a grabar sea altamente susceptible de ser atacada, mientras que la capa que actúa de máscara de grabado no se vea afectada o presente una velocidad de ataque mucho menor.

4. ETAPA DE ACTIVACIÓN DE LA CAPA ZEOLÍTICA

4.1 OBJETIVO DEL CAPÍTULO

Como se ha visto en el capítulo 2, para la síntesis de las capas de silicalita utilizadas en la fabricación de los microdispositivos es necesario añadir al gel una amina cuaternaria TPAOH, por lo que es necesaria la eliminación de la misma. En este trabajo, esta etapa se ha denominado, etapa de activación de la zeolita. Hay que tener en cuenta que los microdispositivos que se quieren fabricar son estructuras autosostenidas de zeolita, micromembranas y estructuras resonantes de tipo voladizo (micropalancas). La aparición de grietas u otros defectos relacionados con la etapa de activación determinarán en gran medida, el éxito del proceso. Principalmente estos defectos se generan por dos causas; en la expansión, degradación y posterior difusión de los restos del agente estructurante, y por efecto de las alta temperaturas y dilatación térmica de los materiales asociado a ello.

El objetivo del capítulo es estudiar distintos procesos de eliminación del SDA descritos en bibliografía, averiguar qué efectos tienen en las capas y determinar cuál de ellos es el más adecuado para la activación de los microdispositivos fabricados en silicalita. La caracterización se ha realizado mediante técnicas gravimétricas (Análisis por termogravimetría, TGA) y espectroscópicas (espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR).

A parte del estudio en sí del proceso de eliminación del agente estructurante, el otro objetivo de este capítulo es definir la localización de la etapa de activación dentro del protocolo de microfabricación. Se puede optar por realizar la eliminación justo después de la etapa de síntesis de la capa zeolítica, justo después del grabado de la zeolita o ya al final del proceso con los diseños microfabricados y estructuras ya liberadas. En algunos de los diseños el resultado será indistinto de la posición en la que se realice. Sin embargo, al eliminar el agente estructurante, la estructura se vuelve porosa y por lo tanto más reactiva, por lo que la resistencia de la capa o los tiempos de ataque de los grabados (grabado BHF o RIE) cambian. El orden que ocupa esta etapa dentro de cada protocolo de fabricación ha de ser estudiado y tenido en cuenta.

4.2 FORMACIÓN DE DEFECTOS DURANTE LA ACTIVACIÓN

La síntesis de zeolitas normalmente implica la utilización de un compuesto de naturaleza orgánica como agente director de la estructura (SDA de las siglas en inglés de *structure directing agent*), o también llamado agente estructurante o compuesto plantilla. El avance en los diseños de nuevos SDAs ha supuesto la aparición de nuevas estructuras zeolíticas con características peculiares, poros extragrandes (ITQ-44) y poros asimétricos (ITQ-37) con propiedades quirales (ver introducción sección 1.1.4). Estos compuestos orgánicos, los más comunes son aminas cuaternarias, tienen que ser eliminados para liberar la estructura porosa de la zeolita y así, dotarles de sus propiedades singulares en diferentes aplicaciones. La técnica habitual de eliminación consiste en una calcinación o degradación a alta temperatura. Los esfuerzos en síntesis de zeolitas se centran en minimizar el uso de estos compuestos plantilla, no solo porque al eliminarlos pueden dañar la

estructura, sino también por ser muy costosos económicoamente. Por ejemplo; en síntesis de zeolitas como la ETS-10, mordenita o zeolita A no es necesario el uso adicional de un SDA orgánico, siendo los iones OH^- del gel básico los que dirigen la formación de la estructura deseada. Otro ejemplo sería la utilización de SDAs reciclables [313] o fáciles de eliminar sin necesidad de una calcinación, como la digestión con ácido sulfúrico [314] en zeolitas de poro grande (ej. BEA).

Lo que se desea de una capa zeolítica, en especial si va a ser usada como membrana selectiva, es que esta esté libre, en la medida de lo posible de todo defecto. Los defectos más comunes que aparecen en la capa son tres:

- Grietas de estrés mecánico o térmico
- Fronteras abiertas entre los cristales
- Capas mal intercrescidas o no cerradas.

Los dos últimos tipos, están relacionados con la etapa de síntesis de la capa zeolítica. La existencia de capas policristalinas con un grado de intercrescimiento pobre se asocia a las condiciones de síntesis hidrotermal (T^a, tiempo, composición) que favorecen la nucleación y crecimiento homogéneo, en el seno del fluido, frente al heterogéneo sobre el soporte. Las fronteras abiertas entre cristales son los espacios vacíos que pueden quedar entre dos cristales adyacentes que no terminan de cerrarse debido a la asimetría cristalina propia, o a que la capa sigue creciendo y se cierra el paso a los nutrientes.

Sin embargo, las grietas suelen aparecer durante la etapa de activación, al intentar eliminar el agente estructurante. Como ya se ha comentado, el procedimiento habitual es someter un tratamiento térmico de calcinación a la muestra a temperaturas elevadas (400°C-550°C), siendo muchos los autores que han abordado este tema. Las grietas debidas a tensiones estructurales son fáciles de observar al microscopio, sin embargo otros defectos como los huecos intercristalino no son tan sencillos de determinar. Bonilla y Cols[315] proponen utilizar la técnica no destructiva de imagen de fluorescencia confocal, que permite observar claramente los defectos enterrados en las fronteras entre cristales, así como las microgrietas superficiales.

Geus y van Bekkum[316] fueron los primeros que estudiaron la degradación del agente estructurante dentro de la matriz de la silicalita y cómo afecta esto a la formación de las grietas. Observaron, mediante estudios cristalográficos por difracción de rayos X, que la dirección de crecimiento "a" y "c" sufría una contracción mientras que la dirección "b" se expandía una vez eliminado el SDA. Por lo que propusieron que el principal motivo de la aparición de grietas es debido a la generación de sobre tensiones en la capa. A todo esto hay que sumarle que la zeolita tipo MFI posee coeficientes de expansión térmica (α_x) negativos en todas sus direcciones de crecimiento [317-319] (valores según Bhang y cols [317] $\alpha_a = -4,31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = -0,83 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\alpha_c = -2,49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Sin embargo la mayoría de los soportes tienen coeficientes de expansión positivos ([320] $\alpha_{\text{Si}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{\text{acero}} = 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), lo que magnifica las tensiones generadas en la capa tanto por efecto del cambio en la red cristalina como en la dilatación térmica.

Dong y cols. [321] también propone el cambio en los parámetros de la celda unidad como el principal motivo de creación de grietas y defectos. Además, añade

que estas tensiones también están ligadas a la fuerza de unión entre la capa y el soporte. Estudiaron la calcinación a 500°C de capas de MFI sobre alúmina y sobre circonia; el esquema de formación de grietas que proponen se reproduce en la Ilustración 62. La circonia es inerte a la síntesis de la zeolita MFI (apartado a), por lo tanto el enlace entre el soporte y la capa sintetizada es débil. Al elevar la temperatura, durante la extracción del agente estructurante, los cristales de zeolita pueden moverse sobre la superficie de apoyo para mantener un buen contacto entre ellos. Después de la calcinación, el enlace entre los cristales y el soporte ya no es móvil, por eso cuando el conjunto se enfria aparecen grandes fuerzas de contracción que generan grietas, debidas a la expansión de la zeolita y contracción del soporte. Al contrario ocurre cuando se crece la zeolita sobre un soporte no inerte como es la alúmina (apartado b). Durante la síntesis parte del soporte se incorpora a la capa zeolítica, por lo tanto la unión cristal-soporte es rígida. Al eliminarse el agente estructurante se produce una contracción de los cristales, dejando un hueco. Al enfriarse hasta temperatura ambiente, la contracción del soporte cierra parcialmente estos huecos, pero sin producir grandes tensiones de contracción que originen grietas. Sin embargo estos huecos nanometrómicos no zeolíticos son defectos generados en la capa que serán los causantes de un peor comportamiento de la membrana.

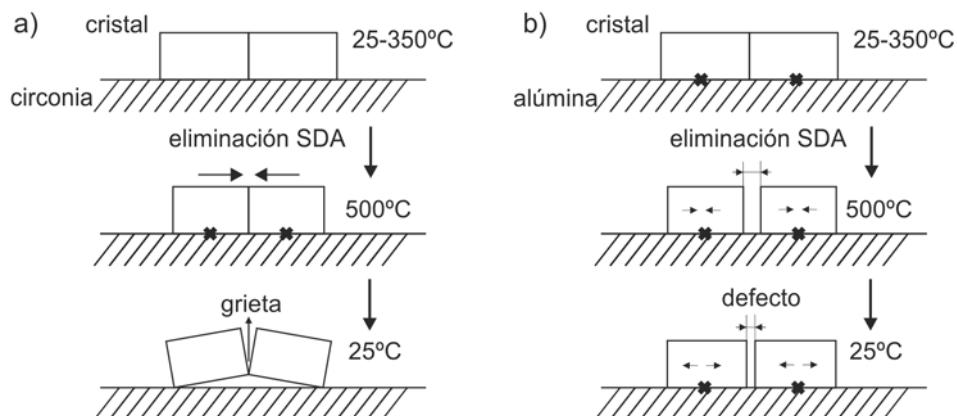


Ilustración 62: Esquema del proceso de formación de grietas y defectos basado en la ref [321].: Relación entre el cambio de parámetros de la red cristalina en la calcinación y la dilatación-contracción del soporte. a) Sobre circonia que es inerte a la síntesis y no se incorpora a la capa y b). sobre alúmina donde la zeolita está bien anclada porque parte del soporte se ha incorporado a la capa.

En el caso particular que nos ocupa; capas de silicalita crecidas sobre silicio, óxido de silicio y nitruro de silicio, parte del silicio del soporte se incorpora a la capa de silicalita durante la síntesis. Por lo tanto, teniendo en cuenta las explicaciones de Dong y cols. [321], durante la calcinación de una capa soportada sobre silicio no se van a crear grandes grietas ya que capa-soporte forman un conjunto sólido. Sin embargo, una vez fabricados los dispositivos (estructuras autosostentadas tipo membranas, puentes y palancas), parte de la capa está soportada, pero parte no. La capa liberada va a tener diferente comportamiento mecánico que el resto de la oblea. Por lo tanto, el efecto de la expansión-contracción, debido al cambio estructural y los diferentes coeficientes de dilatación tanto del soporte como de la capa zeolítica, va a ser mucho más importante.

Este efecto se observa claramente en las imágenes de los Ilustración 63. Las imágenes de microscopio óptico muestran claramente que las membranas

autosostenidas (apartado a), al solo tener un grado de libertad de movimiento, han colapsado después de un tratamiento estándar de calcinación a 480°C debido a la baja relación perímetro/superficie que presentan liberar tensiones. Lo mismo ocurre en la imagen del apartado b. En este caso se trata de un puente de zeolita (dos grados de libertad) que se ha quebrado durante el tratamiento térmico. Al no existir ningún punto donde se puedan liberar las tensiones, cualquier grieta generada se propaga rápidamente. El esquema de rotura observado se puede asociar en escala macro a lo que ocurre en un puente, donde son necesarias juntas de dilatación para minimizar los esfuerzos de tracción-contracción debidos a los cambios de temperatura.

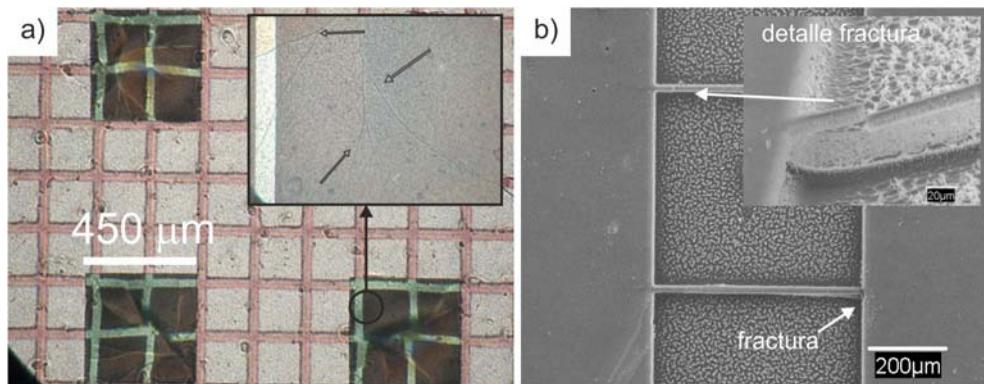


Ilustración 63: Imágenes de las microestructuras autosostenidas de silicalita después del tratamiento de calcinación a 480°C donde se observa que han colapsado. a) Micromembranas y b) puentes de silicalita microfabricados.

Es por estas razones por las que se buscan soluciones que eviten la etapa de la calcinación. Por un lado, una de las soluciones sería realizar la síntesis de zeolitas tipo MFI que no utilizan compuestos orgánicos como agente estructurante [322-324], o en la que este se puede extraer por medios químicos [313], y por otro; utilizar tratamientos térmicos menos agresivos (plasma, ozono o RTP) que son las soluciones estudiadas en este capítulo y se explican a continuación.

4.3 TRATAMIENTOS DE ACTIVACIÓN ESTUDIADOS

4.3.1 TRATAMIENTO DE CALCINACIÓN ESTÁNDAR EN ATMOSFERA CONTROLADA

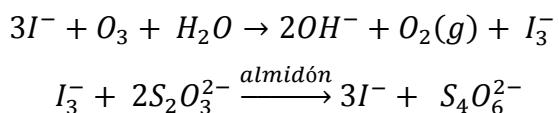
Como se ha comentado anteriormente, el método más habitual para eliminar el agente estructurante es un tratamiento a alta temperatura, de entre 400 – 600 °C durante varias horas, para asegurar la descomposición – degradación – pirolisis del compuesto plantilla y que los productos de descomposición generados puedan difundir a través de los microporos y ser eliminados. Para favorecer la reacción y el flujo difusivo tanto de reactantes, como de productos; la calcinación se suele realizar en un horno bajo atmósfera controlada (ver Anexo 1). Normalmente se utilizan distintas proporciones de oxígeno y nitrógeno, creando así una atmósfera enriquecida o empobrecida en oxígeno dependiendo de los requerimientos de calcinación.

La temperatura de calcinación es el primer parámetro a fijar y depende de la temperatura de descomposición del compuesto orgánico dentro de la zeolita. Para ello se suele realizar un análisis de pérdida de masa en función de la temperatura o termogravimetría (TGA), que dará información no solo acerca de la temperatura de descomposición sino también sobre la cantidad de agente estructurante que contiene la zeolita y del % de eliminación tras el tratamiento. El otro parámetro muy importante es el tiempo de calcinación, así como las rampas de calentamiento y enfriamiento. Habitualmente las rampas utilizadas son bajas (0,5-1°C/min.), con el objetivo de aminorar las tensiones y regular la difusión de los productos de descomposición. Principalmente, y como se ha visto en el apartado 4.2, es la etapa de enfriamiento donde los defectos generados durante la eliminación del agente estructurante se propagan formando grietas y aumentando los posibles defectos de la capa.

4.3.2 TRATAMIENTO CON OZONO

Para evitar los tratamientos a altas temperaturas muchos autores han propuesto el uso de ozono como agente oxidante en la atmósfera de reacción [³²⁵⁻³³⁰]. El poder oxidante del ozono permite que las reacciones de descomposición del agente estructurante se llevan a cabo a temperaturas inferiores a las de la calcinación estándar. De esta manera, el estrés en la capa producido por los ciclos de expansión y contracción de los cristales es menor y se minimiza la formación y crecimiento de las grietas. Especialmente interesante es el trabajo de Heng y cols. [³²⁸], en el cual para diferentes membranas de silicalita y ZSM-5 soportadas sobre alúminas determinan la temperatura óptima y tiempo necesario de ozonización. Para una membrana de 2 µm de espesor de silicalita reportan que para temperaturas menores de 100°C la eliminación del SDA no tiene lugar; para 150°C son necesarias 2 h de tratamiento y a 200°C, la completa eliminación se da a los 30 min. A esta misma temperatura (200°C), son necesarias 3 h para la completa activación de una membrana de silicalita de 50 µm de espesor. Aunque el parámetro más importante es el contenido de aluminio de la zeolita. Para una membrana de 2 µm de espesor de ZSM-5 con relación Si/Al = 14 fueron necesarias 9,5 h; 9 horas superior a la equivalente de solo silicio (silicalita). Estos autores llegan a la conclusión que el Al de la estructura dificulta la adsorción y difusión del ozono a través de los poros. Una posible causa es la desactivación de los radicales a especies menos activas (e.j. O₂), debido a la mayor actividad de la estructuras con baja relación Si/Al al tener cargas libres.

El procedimiento de ozonización es similar a la calcinación estándar en flujo, solo que la atmósfera es una mezcla ozono y oxígeno. El ozono se puede generar mediante ozonizadores de descarga o mediante luz ultravioleta. En nuestro caso se ha utilizado un ozonizador de descarga (Neosyt NEO 500) al cual se alimenta una corriente de 40 ml/min de O₂ puro. La determinación de la concentración de ozono se llevó a cabo mediante una valoración redox con yoduro de potasio (KI) y tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃), utilizando almidón como indicador:



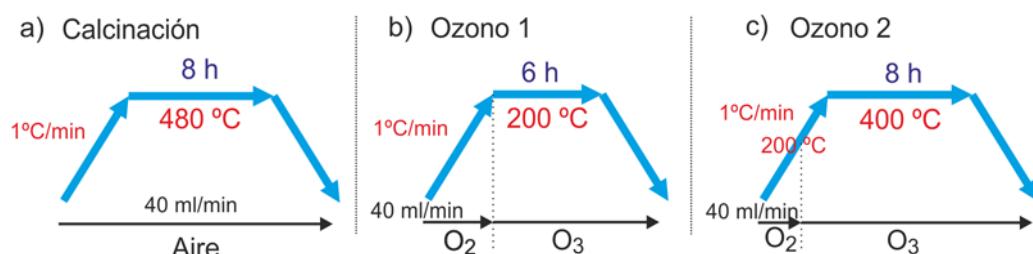
La concentración de ozono en la corriente de salida del ozonizador determinada fue de 1,61 g/m³. Esta concentración es mucho menor que en el estudio de Heng y cols, en la que utilizan una corriente con 50 g/m³ de ozono. Al ser la concentración de ozono mucho menor, y con el objetivo de facilitar la difusión del ozono, se decidió prolongar el tiempo de ozonización más allá de lo que el estudio de Heng y cols. podría prever para el espesor de capa y tamaño de cristales utilizados.

Se estudiaron dos procedimientos basados en:

a) Heng y cols.^[328] que como ya se ha comentado estudiaron la ozonización en membranas de silicalita sobre alúmina: Rampa de subida 1°C/min en oxígeno hasta 200°C y 6 h de tratamiento con ozono a esta temperatura.

b) Mateo y cols ^[326] que estudiaron la eliminación del SDA de cristales de silicalita de hasta 3 mm de tamaño: Rampa de subida 0,5°C/min hasta 200°C en oxígeno, en ese momento se conecta el ozono, y se sigue la subida a la misma velocidad hasta 400°C. Posteriormente se mantiene la temperatura y la corriente de ozono durante 8 h. La generación de ozono se activa a temperatura de más de 200°C, para evitar la interacción con el agua de hidratación de la zeolita y la generación de especies ácidas que puedan dañar la estructura.

En la Ilustración 64 se muestra el diagrama de temperaturas y flujo de gases para la calcinación estándar y las dos posibilidades estudiadas de activación con ozono.



4.3.3 TRATAMIENTO CON PLASMA DE OXÍGENO

A partir del mismo planteamiento iniciado con el ozono, se consideró el uso de plasma de oxígeno para realizar el tratamiento de eliminación del agente estructurante. En este caso las especies responsables de la degradación del compuesto plantilla son iones y radicales libres altamente reactivos (O, O⁺ y O[−]).

La utilización de hornos de plasma de oxígeno es bien conocido en el campo de la microfabricación porque es un procedimiento usado en fotolitografía ampliamente utilizado para eliminar las resinas. Maesen y cols ^[331-333] en varias de sus investigaciones, propusieron la utilización de un plasma de oxígeno como método para la eliminación del agente estructurante a bajas temperaturas (100°C). Estudiaron el efecto en varias zeolitas (MFI, TON, FAU, LTA), entre ellas la silicalita, observando que se presentan problemas de difusión de los radicales en los microporos de las zeolitas dependiendo de la composición química y tamaño de poro. Siguiendo por este camino, en la publicación de Chou y cols ^[166] han utilizado

este procedimiento de plasma de oxígeno a 200°C para activar las micromembranas de silicalita de 5 µm de espesor que han desarrollado.

En nuestro caso hemos utilizado las posibilidades de la sala blanca del Instituto de Nanociencia de Aragón y mediante el equipo PECVD (Anexo 2) se han realizado una serie de experimentos a distintos tiempos bajo las siguientes condiciones de operación: Potencia = 150 W, Presión = $1,6 \cdot 10^{-5}$ mbar, flujo de oxígeno = 60 sccm, temperatura = 200°C.

4.3.4 TRATAMIENTO MEDIANTE *RAPID THERMAL PROCESSING*

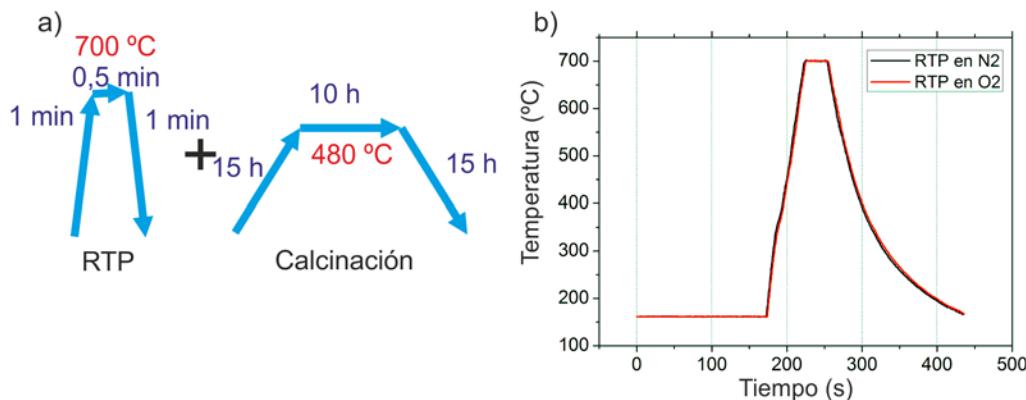
Tsapatsis y cols. [334], en una reciente publicación, proponen para mejorar el comportamiento de membranas de zeolita un pretratamiento térmico sobre la muestra. Este consiste en someter a la capa zeolítica a un choque térmico, mediante un calentamiento y enfriamiento ultrarrápido a alta temperatura (700°C) o *rapid thermal processing* (RTP), al cual se sumará una etapa posterior de calcinación estándar. También, este autor propone que dos procesos de RTP consecutivos serían suficientes para eliminar todo el agente estructurante. Este estudio se ha realizado en membranas de silicalita de 10 µm sobre discos de alúmina. Los resultados demuestran que las membranas tratadas con calcinación estándar tienen peor comportamiento en la separación de isómeros (o-xileno y p-xileno) que las que han sido sometidas al pretratamiento RTP.

La hipótesis de los autores se basa en que los defectos en la membrana, responsables de la deterioro de las propiedades de separación, se producen a partir de los espacios en las fronteras de los cristales. Estos, debido al estrés en el calentamiento-enfriamiento, se irán propagando hasta formar grietas. Al contrario de lo que podría parecer, el autor esboza que el choque térmico hace que los pequeños defectos o microgrietas formadas en las etapas iniciales del calentamiento como consecuencia de la expansión-descomposición del SDA, se verán endurecidos por el rápido ciclo de temperaturas. Este anclaje de las microgrietas, hará que en la etapa posterior de calcinación o en cualquier otro tratamiento térmico estas no se sigan propagando, obteniéndose así, capas con muy pocos defectos y por lo tanto membranas de muy alta calidad.

Para realizar esta serie de experimentos se ha contado con la ayuda del proyecto GICSERV NGG-175 de acceso a la instalación científico técnica singular de sala blanca del Centro Nacional de Microelectrónica CNM-CSIC. El equipo utilizado cuenta con lámparas infrarrojas para el calentamiento ultrarrápido y circuito refrigeración. Además se puede realizar el proceso en atmósfera controlada (O₂, N₂, Ar, o Aire) así como a vacío.

Se han realizado distintos experimentos en atmósferas de N₂ y O₂ siguiendo el protocolo propuesto por Tsapatsis y cols., aunque estos autores no especifican la utilización de una atmósfera controlada. Se han realizado también experimentos de doble RTP consecutivos para comprobar la hipótesis de que propone el autor. Se procesaron obleas de 3 pulgadas con capas de silicalita de 4,5 µm de espesor y también obleas de 3 pulgadas en las cuales se había llevado a cabo la fabricación de micromembranas de silicalita (ver capítulo 6)

En la Ilustración 65 se muestra el esquema del pretratamiento propuesto y las rampas de calentamiento-enfriamiento usadas. Como se observa, el equipo sigue perfectamente la rampa de calentamiento pero no la de enfriamiento existiendo un cierto desfase final, aunque no muy importante. También se puede ver que la atmósfera utilizada (oxígeno o nitrógeno) no afecta a al ciclo de temperaturas.



4.4 RESULTADOS ACTIVACIÓN

Para comprobar si los distintos procesos de activación abordados en este trabajo resultaron efectivos se realizaron estudios de caracterización mediante FTIR y termogravimetría. Las muestras que se han utilizado para los ensayos han sido de dos tipos; por un lado, capas de silicalita en orientación “c” de 4,5 µm crecidas sobre obleas de silicio y por otro, capas policristalinas y autosoportadas de espesor 100 µm, preparadas mediante el método descrito por Brabec y cols. [335]. Este último método de crecimiento de capas autosoportadas consiste en realizar una síntesis hidrotermal de silicalita sobre una interfase de mercurio. Para ello se introduce el mercurio en el autoclave de síntesis, se siembra y se procede al crecimiento secundario de las semillas. Dada la alta viscosidad, densidad y tensión superficial del mercurio, en la interfase (Agua/Hg) se forma una capa autosoportada de silicalita de unas 100 µm de espesor (tiempo 40h, T^o 170°C). Las primeras 10-12 µm corresponden a una capa de zeolita intercrecida y el resto corresponde a los cristales discretos resultado de la nucleación en fase homogénea que precipitan sobre la capa. Este tipo de membranas autosoportadas nos permitió realizar un seguimiento por TGA de la eliminación del SDA en función de los distintos tratamientos, ya que en las muestras soportadas en silicio, la cantidad de zeolita crecida no es suficiente para detectar el % de pérdida de peso de SDA con suficiente precisión.

4.4.1 ESTUDIO DE ELIMINACIÓN DEL SDA EN MEMBRANAS DE SILICALITA AUTOSOPORTADAS.

Mediante los distintos métodos descritos anteriormente (excepto RTP debido a las restricciones del equipo) se llevó a cabo la activación de las capas autosoportadas de 100 µm de espesor. Posteriormente se realizó el análisis cuantitativo de la eliminación del agente estructurante mediante termogravimetría

(Mettler Toledo TGA/SDTA 851e) en las siguientes condiciones de análisis; rampa, 5 °C/min hasta 600 °C y atmósfera de aire, 30 sccm.

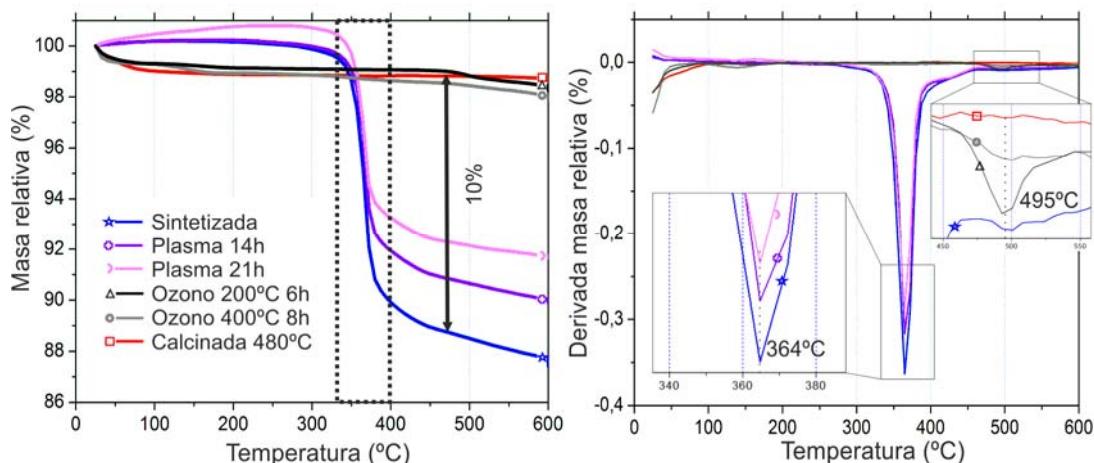


Ilustración 66: Análisis termogravimétrico para membranas policristalinas preparadas por el método de mercurio sometidas a distintos tratamientos de eliminación del agente estructurante..

Como se muestra en la Ilustración 66 la temperatura de descomposición del TPAOH encapsulado en los microporos de la silicalita es entre 350 – 400°C. En concreto, a partir de la derivada de la pérdida de masa, la temperatura de descomposición es 364°C. La pérdida de masa registrada para la muestra sin tratar es aproximadamente 10% – 11%, que corresponde a la eliminación total del agente estructurante.

Con respecto a la efectividad de los tratamientos, se puede decir que con el tratamiento de plasma en las condiciones de operación utilizadas solamente se consigue eliminar un 37% del agente estructurante después de 21 horas de proceso. Extrapolando este dato, harían falta un par de días para la liberación completa de la estructura microporosa. En este caso, las limitaciones del equipo utilizado impedían utilizar los 400 W de potencia durante las 20 h a 200°C que proponen Chau y cols [166]. Nuestros resultados están más acordes con los obtenidos por Maesen y cols [333] que utilizan un plasma de 10 W de potencia, temperatura de 100°C y tiempo 7 días. Con estas condiciones los radicales solamente consiguen penetrar 3-4 µm en la matriz microporosa de silicalita. De estos resultados se puede deducir la importancia de utilizar un plasma altamente energético para mejorar la difusión de los radicales dentro de la estructura.

En las muestras tratadas con ozono, tanto en el tratamiento a 200°C como el de 400°C, no se observa pérdida de masa a las temperaturas señaladas (350°C- 400°C), por lo que es de suponer que todo el TPAOH se ha eliminado correctamente. Sin embargo, sí que se aprecia claramente en la derivada un pequeño pico de pérdida de masa a temperatura de 500°C. Este pico, aunque pequeño, es ligeramente más acusado en la muestra de ozono tratada a 200°C y puede deberse a algún resto carbonoso del SDA que haya quedado sin reaccionar en la matriz microporosa.

4.4.2 ESTUDIO DE ELIMINACIÓN DEL SDA EN CAPAS POLICRISTALINAS DE SILICALITA SOBRE OBLEAS DE SILICIO

4.4.2.1 ANÁLISIS FTIR

Mediante análisis FTIR se puede determinar cualitativamente la presencia del agente estructurante que pueda quedar después de los tratamientos de eliminación propuestos. Los espectros FTIR aquí mostrados han sido obtenidos con un equipo Vortex 70 con un portamuestras MKII Golden Gate ATR y se ha trabajado en un rango de medida de $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ con resolución de banda de 5 cm^{-1} .

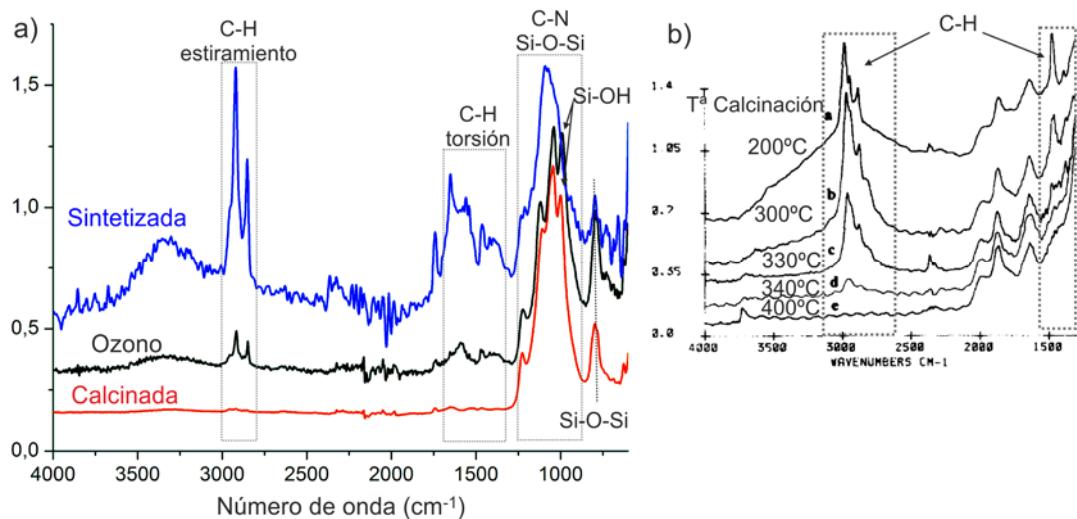


Ilustración 67: a) Análisis FTIR-ATR de una capa de silicalita soportada sobre oblea de silicio antes y después de la eliminación del agente estructurante mediante calcinación estándar y tratamiento con ozono a 200°C . b) Análisis FTIR para cristales de silicalita ($100 - 300 \mu\text{m}$) en función de la temperatura de calcinación, adaptado de la Ref. [316]

La Ilustración 67a muestra comparativamente los espectros de FTIR antes y después de la eliminación del agente estructurante mediante calcinación estándar y tratamiento con ozono a 200°C . Los resultados obtenidos de la bibliografía para cristales grandes ($100-300 \mu\text{m}$) de silicalita también se han incluido en la figura b. Se observa como la muestra tratada con ozono todavía presenta la banda significativa en la zona de número de onda 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , característicos del estiramiento de los enlaces C-H de los grupos propilo del TPAOH. También se observan, aunque no tan claramente, la señal de torsión del enlace C-H (entre $1300 \text{ cm}^{-1} - 1600 \text{ cm}^{-1}$). Los picos correspondientes al enlace C-N de la amina (entre $900 \text{ cm}^{-1} - 1300 \text{ cm}^{-1}$) se ven apantallados debido a la matriz silícea (enlace Si-O-Si: 1070 cm^{-1} y 808 cm^{-1}) (enlace Si-OH: 950 cm^{-1}), aunque sí que se aprecia una señal mayor en la muestra sintetizada que en las otras dos por la existencia de este enlace.

Si se comparan estos espectros con los del estudio de calcinación a distintas temperaturas aportado por Geus y cols. [316] la muestra de ozono se asimilaría a la calcinación parcial realizada a 340°C donde todavía quedan restos orgánicos remanentes en la estructura. Estos restos carbonosos observados en el análisis FTIR de la muestra tratada con ozono, se corresponderían a la pequeña pérdida de masa observada en el análisis TGA de la Ilustración 66 para las membranas autosostenidas. Aunque prácticamente la totalidad de la estructura microporosa de

la silicalita ha sido activada, se puede decir que hay algún microporo donde el ozono no ha difundido y no ha reaccionado completamente con el SDA.

4.4.2.2 ANÁLISIS TGA

Para el análisis termogravimétrico se ha utilizado el equipo TA Instruments TGA-Q5000 (rampa, 5 °C/min hasta 600 °C y atmósfera de aire, 30 sccm) que permite una precisión en la medida 0,01 µg. Se procedió a realizar el análisis con las capas de silicalita crecidas sobre silicio. Los tratamientos estudiados en este caso han sido ozono a 200°C durante 6 horas, plasma de oxígeno a 200°C durante 14h, y se han incluido las distintas muestras tratadas mediante RTP. Hay que tener en cuenta, que en este caso el soporte de silicio (380±25 µm de espesor) representa menos del 98% de la masa total del conjunto (sustrato + capa zeolítica 4,5µm). Por lo tanto, el análisis solamente es en términos cualitativos, ya que diferencias de espesores y variaciones en los espesores de la capa pueden provocar disparidad entre muestras nominalmente iguales. Para apreciar más claramente las diferencias entre los procesos de eliminación del SDA, las muestras se saturaron durante 24 h en hexano, sustancia apolar por la que la silicalita presenta cierta afinidad. De esta manera, una pérdida de masa a baja temperatura (<200°C) será significativo de la existencia de superficie microporosa disponible.

En la Ilustración 68 se muestran los análisis termogravimétricos para estos ensayos. Comentar que el pico de eliminación del TPAOH se encuentra a una temperatura de 397°C, unos 30°C superior al observado para muestras preparadas por el método del mercurio. Esto se debe a que el intercrecimiento de la capa de 4,5 µm es mayor que en el caso anterior, donde el 90% de la membrana está formada por cristales discretos precipitados desde la fase homogénea del gel. Por otro lado, se observa que el tratamiento con ozono a 200°C es efectivo para la activación de la microporosidad de la zeolita, ya que no se aprecia pérdida de masa a altas temperaturas. La pérdida de masa observada a baja temperatura (<200°C) se debe a la desorción de las moléculas adsorbidas en los microporos de las zeolitas activadas (ozono y calcinación). Sin embargo, el plasma de oxígeno no ha sido del todo efectivo siendo necesario un tiempo de procesado superior a las 14 horas utilizadas. A baja temperatura se aprecia una leve pérdida de masa, pero la mayoría se encuentra a temperatura superior a 350°C.

En la Ilustración 69 se muestran los resultados de termogravimetría para las muestras tratadas mediante los procesos RTP. Se ha trabajado en dos atmósferas distintas, en nitrógeno (figura a) y en oxígeno (figura b). Como se observa, en todas las gráficas hay un cambio de masa importante a alta temperatura (300°C-400°C), por lo que este proceso no es del todo efectivo. La zeolita se encuentra parcialmente activada ya que también se observa pérdida de masa a baja temperatura (<200°C), debido a las moléculas adsorbidas. Lo que cuantitativamente sí que resulta interesante es que la temperatura de descomposición de los restos que quedan del agente estructurante tras el proceso RTP es entre 50°C y 70°C menor que para las muestras estándar. También destacar, que el tipo de atmósfera donde se realiza el proceso no influye en gran medida en el resultado final. Aunque en atmósfera oxidante la temperatura de eliminación es ligeramente menor (T_a RTP-O₂ = 338°C) que en atmósfera inerte (T_a RTP-N₂ = 361°C), la descomposición

térmica (pirolisis) predomina frente a la oxidación que está controlada por la difusión del oxígeno en los poros de la zeolita. La hipótesis que propone el autor del método, en la cual un segundo RTP eliminaría todo el agente estructurante, no se cumple en nuestro caso. Aunque se ha reducido en unos 10°C la temperatura con respecto al proceso sencillo de RTP, sigue existiendo una pérdida de peso importante por encima de los 300°C. Debido a que no se consigue eliminar totalmente el SDA se hace necesaria una etapa posterior de calcinación u ozonización para aumentar la microporosidad de la capa zeolítica.

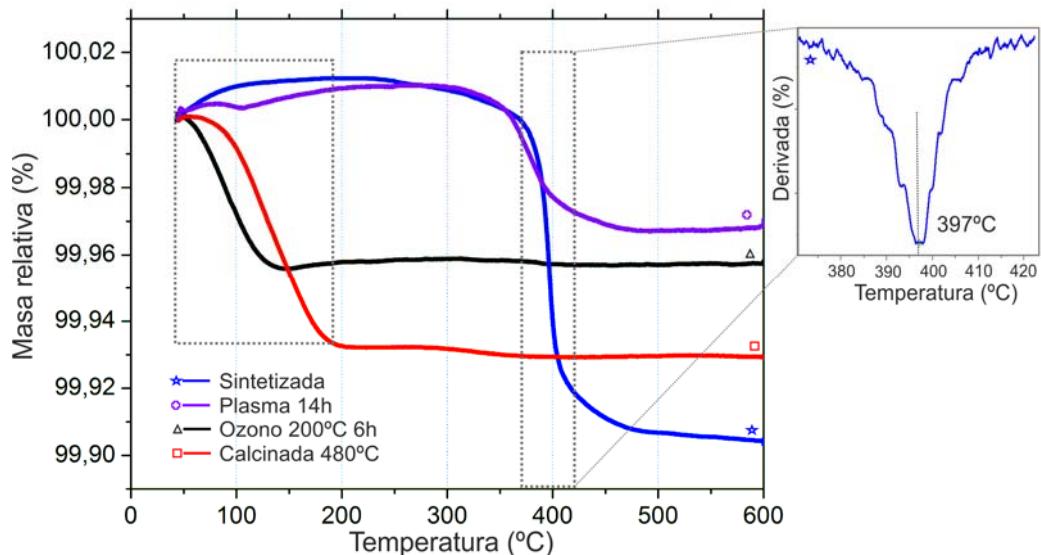


Ilustración 68: Termogravimetrías de una capa de $4,5 \mu\text{m}$ de silicalita sobre oblea de silicio de espesor $380 \mu\text{m}$. Comparación entre los distintos tratamientos propuestos.

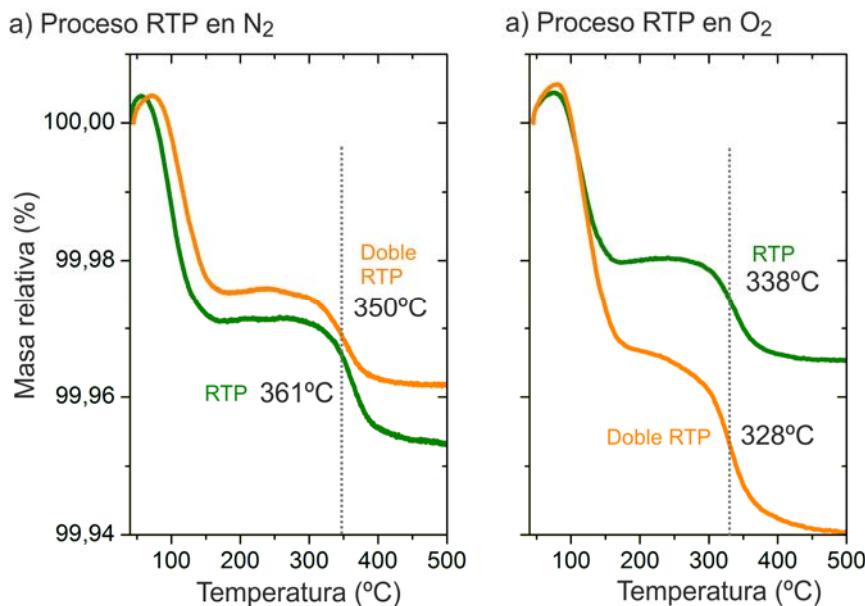


Ilustración 69: Termogravimetrías de una capa de $4,5 \mu\text{m}$ de silicalita sobre oblea de silicio de espesor $380 \mu\text{m}$ para los tratamientos realizados utilizando la técnica de rapid thermal processing (RTP). a) En atmósfera de nitrógeno y b) en atmósfera de oxígeno.

El proceso RTP también se realizó a obleas con membranas de silicalita autoportadas (ver capítulo 6). Se pudo comprobar que las elevadas temperaturas

finales (700°C) (aunque el proceso sea muy rápido) provocan el colapso de las micromembranas, al igual que ocurre con la calcinación estándar, debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica entre los puntos de anclaje al soporte y la propia capa zeolítica. Por lo que en el caso de utilizar este método para la eliminación del SDA, este proceso deberá emplazarse en la secuencia de microfabricación antes de la liberación de las estructuras.

4.5 CONCLUSIONES

La etapa de eliminación del SDA es en sí misma la más importante si el objetivo es fabricar algún tipo de estructura autosostenida de zeolita como son las micromembranas o las estructuras resonantes de tipo voladizo (micropalancas). En ambos ejemplos, cualquier grieta debida al estrés producido por las altas temperaturas va a disminuir la selectividad de la membrana o hará perder las propiedades mecánicas de la estructura resonante. Esto hace que se hayan descartado los métodos de activación que requieren altas temperaturas; calcinación estándar y RTP, ya que se observó que todas las estructuras fabricadas colapsaban durante el proceso térmico.

Con respecto al método idóneo de eliminación del agente estructurante, el tratamiento con ozono a baja temperatura (200°C) es sin duda el más adecuado, ya que aunque por el análisis FTIR parece que todavía queda agente estructurante en los microporos, en el análisis termogravimétrico no se aprecia una cantidad sustancial de este. Para evitar que queden estos restos, se propone aumentar la concentración de ozono en la mezcla con oxígeno, con el objetivo de mejorar la difusión de este en los microporos. La baja temperatura del proceso permite que la posición en la secuencia de fabricación sea al final ya que no daña las estructuras fabricadas, no observándose grietas de estrés en la capa o en las microdispositivos realizados.

También destacar la utilización de plasma de oxígeno. Aunque en este trabajo no se haya podido reportar la completa eliminación del agente estructurante, sí que sería efectivo para largos tiempos y podría realizarse en un horno con plasma de oxígeno (*“Plasma Asher”*) de los que habitualmente hay en las salas blancas de fabricación para la eliminación de las resinas de fotolitografía. El principal problema encontrado de este proceso es la baja difusión de los radicales dentro de los poros de la zeolita, lo que hace que el tratamiento sea muy lento y poco viable. En este sentido, también se propone aumentar la concentración de radicales activos para mejorar la difusión, por ejemplo, incrementando la potencia del plasma.

5. FABRICACIÓN DE MICROPALANCAS DE ZEOLITA

5.1 OBJETIVO

El aspecto más innovador de este trabajo es que las palancas que se han desarrollado, a diferencia de las micropalancas habituales de silicio funcionalizadas con distintos tipos de recubrimientos: poliméricos, zeolíticos o de otros materiales adsorbentes, van a estar constituidas exclusivamente de capas policristalinas y porosas de zeolita. La utilización de las zeolitas como propio elemento transductor ha permitido un aumento drástico de la sensibilidad del dispositivo, aspecto demandante para la detección temprana de cualquier analito presente en la mezcla de estudio. Sin embargo, los beneficios, en términos de sensibilidad y selectividad, que nos aportan las capas zeolíticas han de ir acompañados de unas buenas propiedades mecánicas; es decir el factor de calidad intrínseco del transductor ha de ser elevado para que el mecanismo de actuación y detección del dispositivo nos permita la alta sensibilidad en masa que deseamos.

Las propiedades mecánicas de las zeolitas han sido estudiadas de forma teórica y experimental especialmente tanto para monocristales (tamaño superior a 200 micras) [336-342] como para capas o recubrimientos de zeolitas sobre diferentes sustratos [164, 280, 343, 344]. Lew y cols. [162] realizan una revisión de las distintas propiedades de las zeolitas de pura sílice (*pure silica zeolites PSZ*), como es la silicalita, las cuales son interesantes en microelectrónica por tener baja constante dieléctrica. En la bibliografía aportada se reportan valores del módulo de Young (E) del orden de 10 – 50 GPa obtenidos por nanoindentación. Tal variación depende de si la medida se ha realizado a cristales discretos, capas intercrescidas, semillas depositadas por distintos métodos, etc. Estos valores son relativamente menores que para el silicio (E = 130 – 190 GPa) sin embargo son lo suficientemente altos para esperar que el comportamiento resonante de las micropalancas a fabricar sea bueno. Así pues, uno de los objetivos de este capítulo ha sido determinar el módulo de Young intrínseco para la silicalita en orientación “c” a partir de la medida directa de la frecuencia de resonancia, lo cual tiene alto interés para el desarrollo y utilización en microdispositivos como son sensores y membrana, ya que hasta ahora esta medición se ha realizado solo de manera indirecta a partir de otras técnicas.

La caracterización mecánica y resto de medidas de la resonancia de los distintos dispositivos se realizó en colaboración con el grupo de Circuitos y Sistemas Electrónicos (ECAS) de la Universidad Autónoma de Barcelona de Nuria Barniol y Gabriel Abadal y también del grupo dirigido por Anja Boisen Nanoprobes de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU).

5.2 PROCESO DE FABRICACIÓN

5.2.1 ESQUEMA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

En la Ilustración 70 se muestra el esquema simplificado de fabricación propuesto, el cual depende del método elegido de liberación de las micropalancas, bien sea por vía húmeda o por vía seca. En la Tabla 10 se explica más

detenidamente los distintos procesos de microfabricación en sala blanca llevados a cabo, especificando las diferencias dependiendo del método de liberación utilizado. Para la fabricación de los microdispositivos se partió de obleas de silicio con bajo dopado en boro (resistividad $>10 \Omega \cdot \text{cm}$), sobre las cuales se crecieron capas de silicalita de 4,5 μm y 8 μm de espesor mediante el procedimiento descrito en el apartado 2.6.1. El protocolo de microfabricación consta de una única etapa de fotolitografía óptica. En la máscara de diseño utilizada se plasmaron dos tipos de motivos de micropalancas en donde se dibujaron modelos de longitudes entre 200 y 2000 μm y anchuras entre 20 y 120 μm .

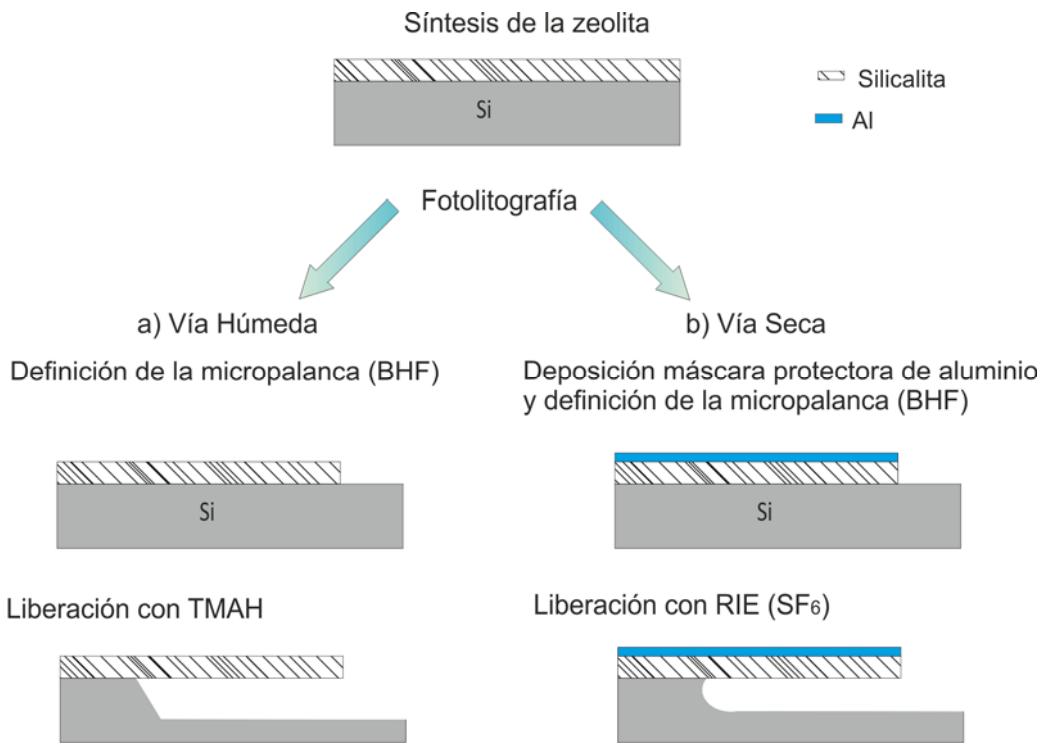


Ilustración 70: Esquema del proceso de fabricación de micropalancas de zeolita, en el cual se distingue las dos vías seguidas para la liberación de las estructuras. a) Método de liberación por vía húmeda utilizando una disolución de TMAH. b) Liberación por vía seca utilizando RIE de SF_6 .

Tabla 10: Protocolo de fabricación de micropalancas de zeolita. (*) Solamente se realiza si se va a utilizar liberación por RIE. (**) Solamente cuando se realiza liberación por vía húmeda.

Nº de Etapa	Descripción
Nivel cero: Preparación de la oblea y síntesis de la zeolita	
1	Preparación del inicio del RUN.
2	Seleccionar obleas: Si: Tipo P (boro); resistividad de 10-20 $\text{ohm} \cdot \text{cm}$. Diámetro 3" espesor 380 μm , o diámetro 4", espesor 560 μm
3	Marcar y numerar obleas.
4	Limpieza general.
5	Síntesis de silicalita: 4,5 u 8 μm de espesor.

6	Limpieza general.
7^(*)	(Si se va a usar RIE): Crecimiento de 300 nm de Al mediante evaporador por cañón de electrones.
Nivel primero: Definición de las micropalancas	
8	Proceso fotolitográfico en la cara frontal. Máscara: Micropalancas zeolita. Resina: AZ6624 (2,4 μ m de espesor)
9	Grabado húmedo de la zeolita mediante disolución tamponada de HF (BHF)
10^(**)	(Si se va a usar grabado húmedo) Eliminación de la resina mediante acetona y ultrasonidos.
11	Grabado en volumen al silicio: Opción 1: Grabado húmedo mediante TMAH 25%, 90°C. 5h Opción 2: Grabado seco mediante RIE: Presión 1,6E-2 - 1,8E-2 mbar; Caudal SF ₆ : 10 sccm ; Potencia: 150 W.
13	Limpieza
14	Inspección y finalización del proceso.

En la Ilustración 71 se representa la ampliación de los dos tipos de diseño de chip propuestos (apartados a y b); el chip tipo A, en donde se repite la longitud de los dispositivos para obtener dos micropalancas lo más idénticas posibles y el tipo B, en donde se han representado ocho dispositivos de una misma anchura y ordenados en longitud creciente. El grabado de la zeolita se realizó mediante ataque húmedo con la disolución tamponada de HF (BHF). Como se observa en el apartado c) de la ilustración las dimensiones de los diseños han sido plasmadas con gran exactitud en la capa silicalita. Como se ha comentado más exhaustivamente en el apartado 3.4.1., este tipo de grabado se puede utilizar para estructuras de más de 10 μ m de dimensión crítica.

Una vez transladado el diseño en la capa de silicalita se estudiaron dos métodos selectivos para conseguir liberar los microdispositivos: Grabado en volumen al silicio mediante ataque anisotrópico por vía húmeda usando TMAH y grabado en superficie por vía seca con plasma reactivo de iones de SF₆ (RIE). El uso del grabado mediante RIE, introduce un paso previo en el procedimiento de fabricación que consiste en depositar sobre la capa de zeolita una película de 300 nm de aluminio mediante el evaporador por cañón de electrones que servirá de máscara en el ataque RIE posterior (ver Tabla 10).

La etapa de activación de la zeolita se coloca al final del proceso, una vez que las estructuras han sido liberadas. Esto se debate ampliamente en el capítulo 4 del presente trabajo. De esta forma se mantiene una capa no porosa durante los distintos grabados, ya que al aumentar la porosidad se ha comprobado que la capa es más reactiva y por lo tanto puede ser fácilmente atacada. El método de activación elegido ha sido el tratamiento térmico con ozono a 200°C. En principio es posible la utilización de la calcinación estándar a 480°C, ya que al tener las

estructuras solamente un punto de unión con el soporte, se permiten mayores grados de libertad a la hora de la expansión térmica y las estructuras no colapsan. Sin embargo se observan grietas en la base del anclaje de las estructuras, además de que la estructura resulta altamente estresada.

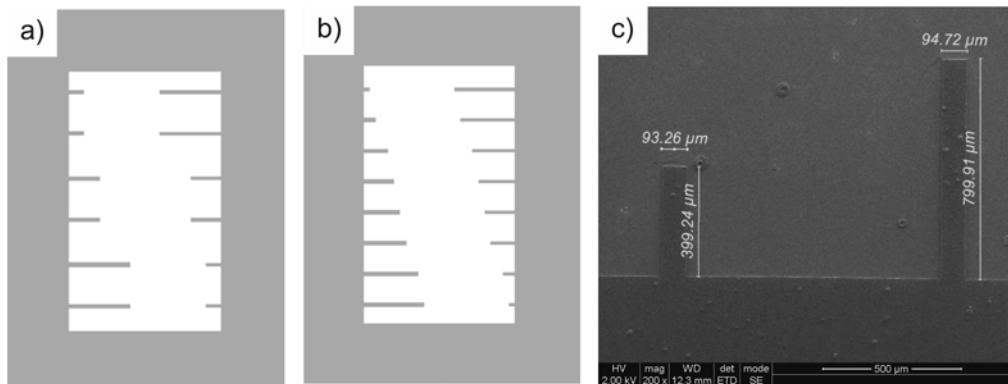


Ilustración 71: a y b). Diseño de las máscaras de las micropalancas fabricadas. c). Imagen del microscopio electrónico de barrido de una capa de 4,5 μm de espesor de silicalita después del grabado con BHF (6,5 min + ultrasonidos).

5.2.2 LIBERACIÓN MEDIANTE ATAQUE SECO RIE

La estrategia usando RIE se basó en la isotropía de ataque que aparece en grabado del silicio cuando en las condiciones de trabajo del plasma prevalece la componente de ataque químico frente al desgaste por abrasión (ver capítulo 3.5.2, Ilustración 61). Trabajando en las condiciones de operación adecuadas (presión y potencia del plasma) se consigue que la componente por debajo de la máscara protectora sea del mismo orden que la componente perpendicular a la superficie a grabar.

Para el grabado del silicio se utilizaron las siguientes condiciones de proceso: potencia 150 W, presión $1,6\text{-}1,8 \cdot 10^2$ mbar y caudal 10 sccm de SF_6 . Con este protocolo se reportaron velocidades de grabado del orden de 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ para la componente normal y ligeramente menor 23 $\mu\text{m}/\text{h}$ para la componente de sobreataque.

Se observó que la resina utilizada como máscara en el ataque se degradaba rápidamente durante el grabado, siendo el tiempo máximo de resistencia de entre 25 y 30 min. Debido a que el grabado RIE también ataca la zeolita, se decidió utilizar como máscara de grabado una capa de 300 nm de aluminio depositada mediante el evaporador por cañón de electrones. Esta capa de aluminio no es atacada por el plasma de SF_6 y así protege la zeolita durante el tiempo que dura la liberación. Se realizaron experimentos con largos tiempos de grabado, de hasta 120 min, sin embargo, para tiempos mayores de 90 minutos se observó, aun estando la capa de aluminio, que la estructura es fuertemente atacada. La rugosidad de la capa zeolítica hace que la película de aluminio depositada no sea uniforme debido a que puede haber zonas de "sombra" entre los cristales donde la cantidad de aluminio sea menor que la esperada, y por donde el plasma reactivo puede atacar degradando la capa. Así pues, debido a esta limitación del tiempo de grabado, solamente se consiguieron liberar adecuadamente las micropalancas de ancho 20 y 30 μm . Posteriormente si se desea se puede eliminar la capa de aluminio mediante una disolución básica diluida, por ejemplo de TPAOH, que no ataca la zeolita.

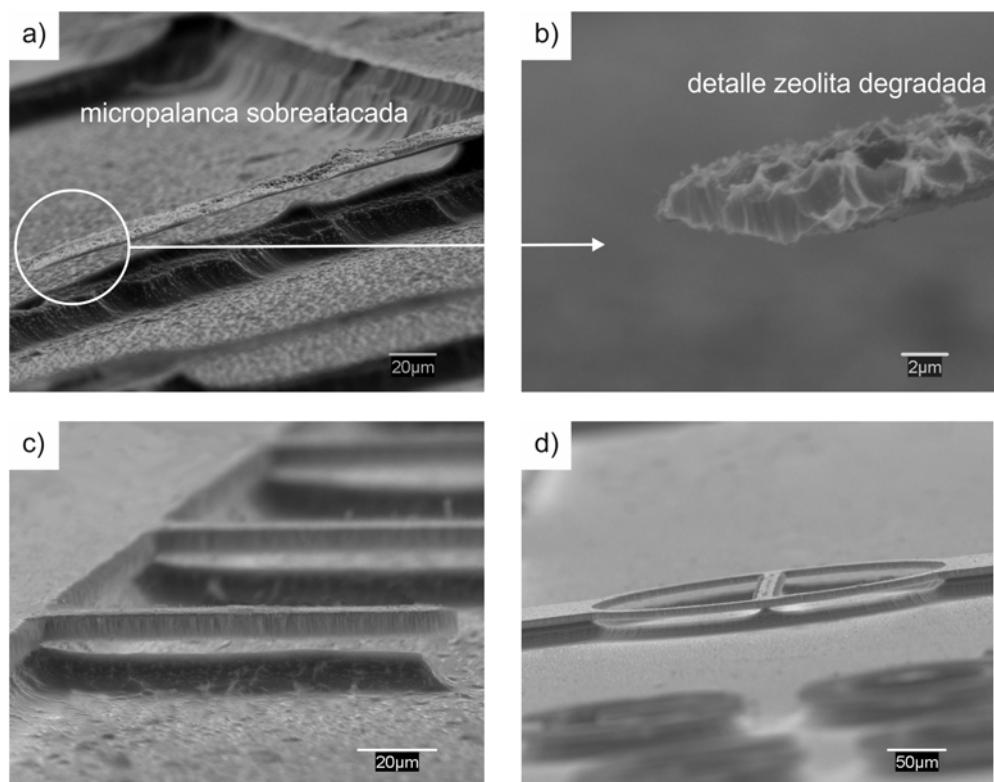


Ilustración 72: Imágenes del proceso de liberación con RIE. a) y b) Sin utilizar la película de aluminio protectora. 40 min de grabado degradan rápidamente la estructura. c) Micropalancas y d) estructura de test bien definidas utilizando la máscara protectora de aluminio. Tiempo de ataque, 40 min.

En la Ilustración 72 se presentan una serie de imágenes resumen de lo anteriormente descrito. Los apartados a) y b) muestran las limitaciones de este proceso cuando no se utiliza la capa de aluminio, ya que los largos tiempos de ataque al final acaban por atacar y degradar la zeolita. Como se puede observar en las imágenes la capa zeolítica se encuentra seriamente afectada. Por otro lado, c) y d) muestran las estructuras que se han conseguido liberar, son los diseños de menor anchura ya que necesitan menor tiempo de grabado.

5.2.3 LIBERACIÓN MEDIANTE ATAQUE HÚMEDO CON TMAH.

Las limitaciones en anchura del ataque RIE para la liberación de las micropalancas se pueden superar utilizando un ataque anisotrópico por vía húmeda. Se trata de un proceso bien conocido y se encuentra explicado en la sección 1.2.7.2 e Ilustración 20.

El atacante que se utiliza es KOH o TMAH. El uso de KOH supone velocidades de ataque más altas pero por otro lado ataca la zeolita disolviéndola por lo cual se ha optado por el TMAH que es menos agresivo con la capa de zeolita. Se hicieron distintos experimentos variando temperaturas y concentraciones de TMAH (ver sección 3.4.3) y se decidió utilizar para el ataque una disolución al 25% de TMAH en agua a 90°C, con el que se consigue un ritmo de ataque de aproximadamente 50 $\mu\text{m}/\text{h}$. Para este proceso se protege la cara dorso de la oblea con una resina especial para ataques básicos (PROTEK®, Brewer Science) o con un portaobleas especialmente diseñado para ello (www.AMMT.com) (Anexo 2).

En la Ilustración 73 se muestra el proceso de liberación de las micropalancas para diferentes tiempos de ataque. En las imágenes se puede observar claramente los ángulos y pirámides características del grabado anisotrópico, consecuencia de los diferentes ritmos de ataques a los planos cristalinos. El tiempo de liberación, al igual que en el ataque por vía seca, depende de la anchura de la estructura. Para las micropalancas más anchas, de 120 μm , es necesario un tiempo de grabado de 9 h con las condiciones descritas.

Un momento crítico del proceso ocurre cuando la oblea se retira del líquido y se procede al secado. Las fuerzas que aparecen debido a las tensiones superficiales del líquido al evaporarse pueden hacer que la estructura liberada se pegue al sustrato [92]. La Ilustración 74 muestra este hecho, donde se observan algunas de las estructuras pegadas o incluso que han colapsado durante el secado, especialmente sucede en las de mayor longitud. Este efecto es altamente conocido en el micromecanizado en superficie [116]. Para evitarlo se puede modificar la tensión superficial del líquido sustituyéndolo por otro o añadiendo tensioactivos que la reduzcan, otra forma es prevenir la transición líquido – gas mediante secado por fluido supercríticos o liofilizando el chip (congelación ultrarrápida más sublimación a baja presión). Se realizaron pruebas sustituyendo el agua por isopropanol antes del secado y liofilizando la muestra, sin embargo ninguna de las alternativas dio resultados especialmente mejores, ya que de por si las estructuras tienen tensiones internas y tienden a curvarse y pegarse a la superficie de debajo de ellas durante el proceso de secado. Por eso y para aminorar el número de pasos se decidió por un secado del agua de lavado en estufa a 40°C. Aquellas micropalancas que se encontraban pegadas a la superficie después del secado se despegaron fácilmente una por una utilizando técnicas mecánicas.

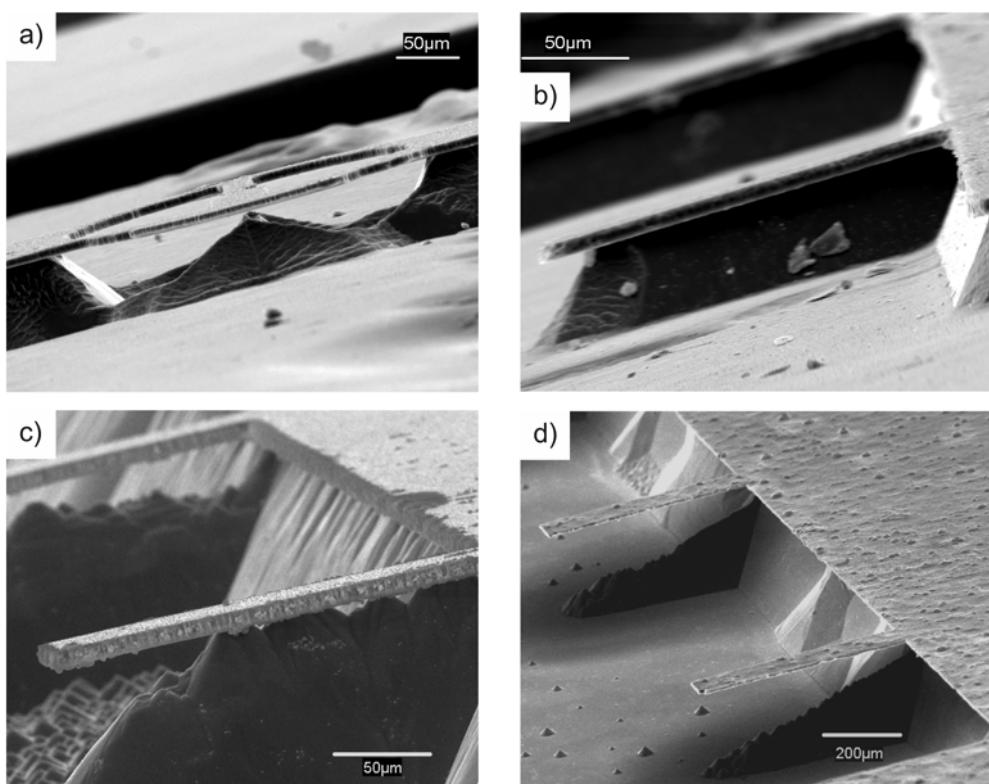


Ilustración 73: Evolución del grabado por vía húmeda con TMAH. a) Estructura de test liberada. b) micropalanca a tiempo de grabado 1 h, c) a 3 h y d) después de 7 h, las micropalancas se han liberado correctamente.

La selectividad del grabado con TMAH entre los planos $<100>$ y $<111>$ del silicio es menor que con el KOH, con lo que el sobreataque por debajo de la capa es mayor. Además este sobreataque se ve aumentado debido a que la capa de zeolita que hace de máscara de ataque no es perfectamente densa, tiene defectos y se encuentra ligeramente atacada en su borde por la etapa anterior de grabado HF, por lo tanto los sobreataques aquí observados son mucho mayores a los teóricos calculados considerando una selectividad para el TMAH de 10:1 entre planos. El resultado son unas micropalancas con un anclaje suspendido que va a afectar a la hora de interpretar su comportamiento mecánico. La Ilustración 75 muestra imágenes de los chips una vez fabricados.

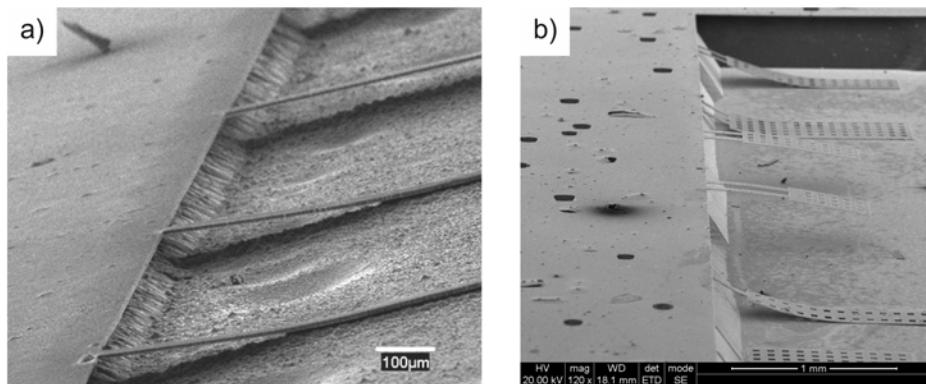


Ilustración 74: a) Micropalancas pegadas al sustrato. b) Estructuras pegadas o colapsadas durante el proceso de secado.

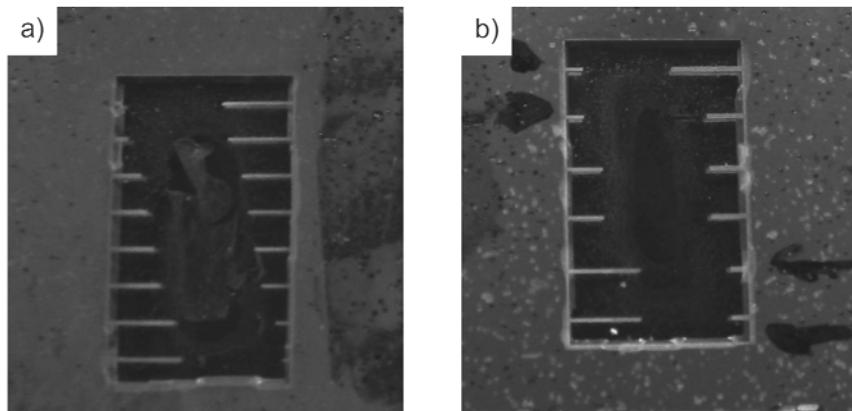


Ilustración 75: Imágenes de los chips de micropalancas fabricados mediante liberación por vía húmeda. a) Sintetizado y b) activado mediante ozono.

5.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LA MICROPALANCA

Una técnica directa para evaluar el comportamiento mecánico de un material es medir la frecuencia vibracional de una estructura por él constituida. Para una estructura de tipo palanca utilizando la ecuación (Ec. 8) $f_i = \frac{\lambda_n^2}{4\pi\sqrt{3}} \frac{h}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ y conociendo las dimensiones (espesor h y longitud L), densidad del material y midiendo la frecuencia a un modo vibracional determinado (λ_n^2) se puede estimar el módulo de Young para el material.

Utilizando las micropalanca fabricadas se llevaron a cabo experimentos para determinar las propiedades mecánicas de la capa de silicalita sintetizada. En la Ilustración 76 se muestran los distintas imágenes de cómo se observa la vibración del primer modo vertical de una micropalanca de silicalita cuando se le aplica una fuerza alterna de excitación de una frecuencia cercana o igual a su frecuencia de vibración del primer modo vibracional.

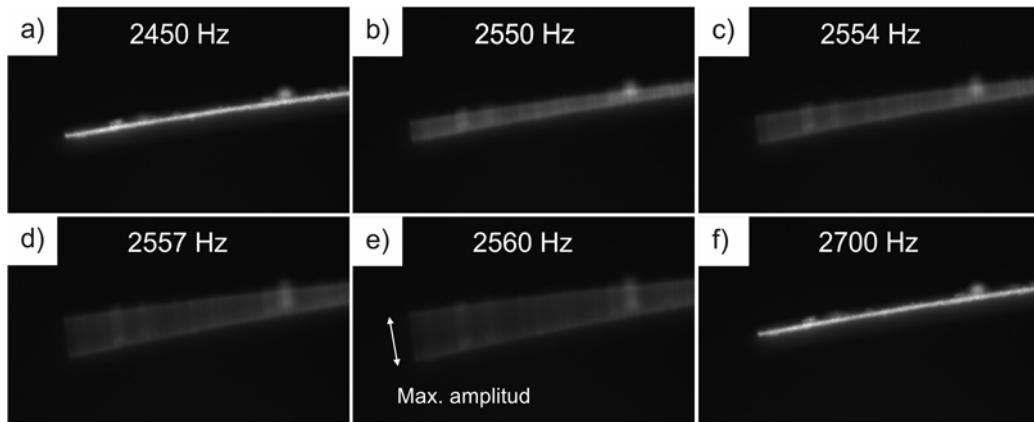


Ilustración 76: Vista lateral al microscopio óptico de la resonancia de un micropalanca de silicalita de 1 mm de longitud, 60 μm de ancho y 4,5 μm de espesor. Frecuencia de resonancia a 2560 Hz.

Así pues conociendo la frecuencia de vibración para cada modo vibracional se puede estimar las propiedades mecánicas de la silicalita en orientación “c”:

$$(Ec. 20) f_{n,vertical} = r_n \cdot \frac{h}{l^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{\rho}} \rightarrow E_{vertical} = \left(\frac{f_n \cdot l^2}{r_n \cdot h} \right)^2 \rho$$

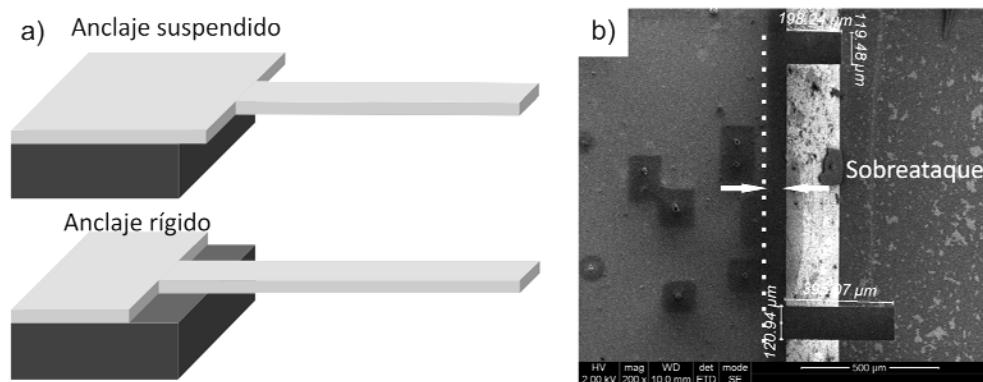
$$(Ec. 21) f_{n,horizontal} = r_n \cdot \frac{w}{l^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{\rho}} \rightarrow E_{horizontal} = \left(\frac{f_n \cdot l^2}{r_n \cdot w} \right)^2 \rho$$

Donde r_n es el coeficiente que indica el modo de resonancia [263], l la longitud, h el espesor (para los modos verticales), w la anchura (para los modos horizontales), ρ la densidad y E el módulo de Young. Cabe mencionar, que la ecuación aquí utilizada (Ec. 8) es la fórmula teórica y simplificada de la frecuencia, sin embargo la frecuencia vibracional depende de otros factores [208, 345] como son el estrés del material y el amortiguamiento del fluido (medida a vacío o a presión atmosférica). Así pues, el módulo de Young estimado no es el valor intrínseco del material, pero este valor sí que engloba el comportamiento mecánico real de la estructura.

El espesor de la capa se ha determinado a partir de imágenes SEM de un corte transversal de la capa. La densidad de la capa de silicalita sintetizada ($\rho = 2,263 \text{ g/cm}^3$) se estimó a partir de un análisis por permporometría de mercurio (Micromeritics Autopore IV 9500 V1.07) llevado a cabo sobre capas policristalinas y autosorteadas de espesor 100 μm , preparadas mediante el método descrito por Brabec y cols. [335]. A partir de los análisis termogravimétricos a las capas de silicalita antes y después del proceso de eliminación del agente estructurante estudiados en la sección 4.4.2.2, se asume que la densidad de la silicalita calcinada es de $\rho = 1,969 \text{ g/cm}^3$.

En la determinación correcta de las propiedades mediante la medida de la frecuencia de resonancia hay que tener en cuenta el tipo de anclaje de la estructura a la base. En el caso que nos afecta, el proceso de fabricación de una sola etapa

elegido, en donde la liberación de la micropalanca se hace grabando el silicio por la cara frontal, hace que las estructuras no tengan un anclaje perfecto a la base ya que existe un sobreataque por debajo de la capa de zeolita, dando lugar a un anclaje suspendido (ver Ilustración 77).



En este caso la longitud que interviene en la ecuación de la frecuencia de resonancia no es la longitud diseñada en la máscara ya que el anclaje no es totalmente rígido, sino una longitud efectiva mayor. Para calcular la longitud efectiva se siguió el procedimiento propuesto por Silvan Schimid en el apéndice E de su Tesis doctoral [346], en él se modela el tipo de anclaje de la micropalanca y el efecto de que este tiene sobre el comportamiento resonante. La Tabla 11 muestra las longitudes recalcadas con este método para las dimensiones de varias micropalancas representativas utilizadas en estos experimentos. Realizando un estudio paramétrico de las variables que afectan a la longitud efectiva cuando el anclaje es suspendido, se encontró que la anchura es el factor más influyente junto con el grado de sobreataque.

Longitud (μm)	Anchura (μm)	Sobreataque (μm)	Longitud efectiva (μm)
500	30	20	510
500	60	70	528
500	60	150	538
500	120	150	555
1000	30	20	1010
1000	60	70	1028
1000	60	150	1039
1000	120	150	1058

Tabla 11: Longitudes de las micropalancas recalcadas dependiendo del sobreataque que da lugar a anclajes suspendidos, a partir de la ref. [346].

En la Ilustración 78 se pone de manifiesto la importancia de recalcular la longitud efectiva de las palancas. Se midió la frecuencia del primer modo vertical longitudes para 21 micropalancas de 60 μm de ancho y con un sobreataque de 150

μm fabricadas mediante liberación con ataque TMAH. Se estimó el módulo de Young a partir de la (Ec. 20) utilizando como longitud (L): la longitud efectiva recalculada, la longitud del diseño y la longitud total (suma de la longitud del diseño más el sobreataque).

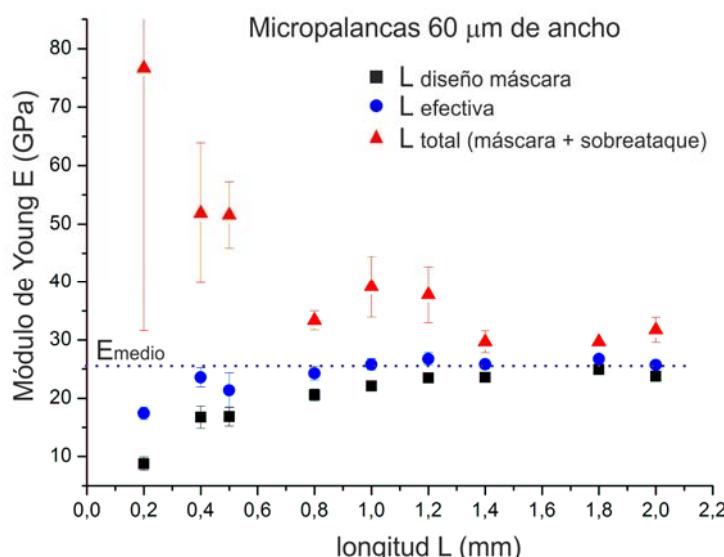


Ilustración 78: Comparación del cálculo del módulo de Young utilizando la longitud efectiva recalculada mediante la ref.^[346], la longitud diseñada en la máscara y la longitud total (sobreataque más micropalanca) Micropalancas de 60 μm de ancho y con un sobreataque medio de 150 μm. Módulo de Young calculado a partir de la frecuencia del primer modo vertical de resonancia.

El módulo de Young es una propiedad intrínseca del material, por lo tanto no es dependiente del tipo de estructura (longitud), por lo que para distintos diseños de micropalancas el valor obtenido debe de ser semejante. Sin embargo, se observa tanto para la longitud de la máscara como para la longitud total que el valor calculado se desvía bastante del esperado, sobre todo para los diseños más pequeños, por lo tanto se puede decir que es muy importante recalcular la longitud efectiva para evitar el error de cálculo.

También comentar que el modelo utilizado para solamente se puede utilizar cuando el sobreataque es bastante menor que la longitud de la palanca si no el error que se produce también es alto, así pues se observa que para las palancas más pequeñas (200 μm y 400 μm) y las cuales también tienen un sobreataque alto (150 μm) el modelo no se ajusta a la realidad.

Para minimizar el error de cálculo cometido en la determinación de las propiedades mecánicas se han utilizado las micropalancas de mayores longitudes y de menor anchura. Esto es especialmente importante cuando la liberación se ha llevado a cabo mediante TMAH (grandes sobreataque y anchuras mayores). Sin embargo, en las micropalancas liberadas por RIE (menor anchura y poco sobreataque) el error cometido no va a ser tan grande.

5.4 CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

Estos experimentos se han realizado en colaboración con dos grupos de amplia experiencia en la fabricación y caracterización de estructuras resonantes; el grupo de Circuitos y Sistemas Electrónicos (ECAS) de la Universidad Autónoma de Barcelona que diseño y puso a punto un sistema óptico de medida y el grupo Nanprobes del Departamento de Nanotecnología de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU-nanotech) donde se realizó una estancia de tres meses, (ver resultado sección 5.5)

En este apartado se van a exponer los resultados obtenidos durante la colaboración realizada con el grupo Circuitos y Sistemas Electrónicos (ECAS) de la Universidad Autónoma de Barcelona. En él se midieron las propiedades resonantes de las micropalancas liberadas por vía seca que fueron las primeras tecnológicamente de los que se dispuso las cuales tenían un espesor de capa de 8 μm . En estos casos el ambiente de medida fue a temperatura y presión ambiental.

5.4.1 SISTEMA ÓPTICO UTILIZADO PARA LA MEDIDA DE LA FRECUENCIA DE RESONANCIA

Debido a que el diseño básico de las micropalancas no consta de ningún tipo de electrónica integrada, la detección y la actuación son de tipo externo. La actuación se realiza mediante un piezoelectrico externo (PI ceramics de 300 kHz) y la detección se lleva a cabo mediante un sistema óptico basado en la interferometría laser.

A continuación, en la Ilustración 79, se muestra un diagrama del sistema de caracterización diseñado por el grupo ECAS y con el cual se realizaron los primeros experimentos con las micropalancas de silicalita. Al sistema óptico se le ha añadido una cámara de gases que permite realizar experimentos de detección de vapores. El componente principal de este sistema es un láser de HeNe con longitud de onda de 632,8 nm y 15 mW de potencia. El rayo láser se guía y se focaliza en la muestra mediante el objetivo de microscopio O1 (WD: 30,5 mm, aumentos: 20X y NA: 0,28). El haz reflejado por la palanca es guiado por el divisor de haz BS2 a una fotodetector, con un ancho de banda de 1 GHz, a través del objetivo de microscopio O2 (WD: 24 mm, aumentos: 4X y NA: 0,12); este objetivo tiene la función de focalizar el haz láser sobre el fotodetector compuesto de un fotodiodo PIN.

La señal DC del fotodetector se utiliza como medida de enfoque y centrado del haz láser sobre el fotodiodo de silicio PIN. Un sistema de movimiento triaxial de micrómetros donde el fotodetector está montado permite corregir este ajuste. La salida AC está conectada a un analizador de redes Agilent 5100A que también se utiliza para excitar uno de los dos actuadores piezoelectricos ortogonales donde la muestra está sujetada. Por lo tanto, la salida del generador del analizador de redes se utiliza para excitar los actuadores piezoelectricos y se analiza la señal AC generada por el fotodetector debido a los cambios de intensidad de la luz reflejada en la palanca en resonancia.

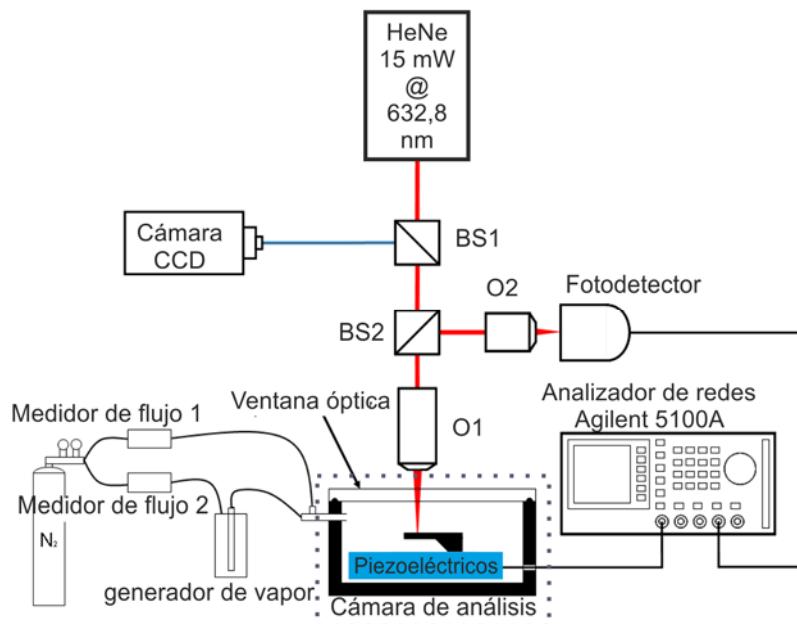


Ilustración 79: Diagrama del sistema de caracterización óptica diseñado por el grupo ECAS.

Se utiliza una cámara CCD conectada a un ordenador para visualizar la muestra y asegurarse de que el haz láser se centra en la posición correcta de la palanca a estudiar. Con este fin, otro divisor de haz, BS1, orienta una parte de la luz blanca reflejada en la muestra para producir la imagen correspondiente. Los actuadores piezoelectrónicos con la muestra sujetada, cuentan con un sistema de movimiento triaxial de micrómetros que permiten desplazar libremente el chip con la finalidad de poder estudiar los diferentes tipos de palancas fabricadas en un mismo chip.

Las imágenes de la cámara CCD se procesan con un software basado en código MATLAB para registrar la dependencia de la amplitud de vibración de los modos horizontales, de esta manera es posible realizar la calibración de la señal óptica recibida por el fotodetector. Con la información proporcionada por este software podemos asegurar que el factor de calidad Q para los modos horizontales obtenido con el sistema óptico es correcto.

5.4.2 OBTENCIÓN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN

Utilizando el sistema óptico diseñado (Ilustración 79) se lograda ver con gran definición la resonancia en sus distintos modos de vibración de las palancas de silicalita. La señal detectada por el fotodetector se introduce en el analizador de red y es procesada para la determinación de los posibles modos de vibración la micropalanca. Las frecuencias de resonancia obtenidas se han comparado con las simuladas utilizando un software de elementos finitos comercial (COVENTOR) para la interpretación de los resultados.

Para el estudio se han utilizado distintas micropalancas de silicalita liberadas por vía seca con las siguientes características; anchura, $w = 30 \mu\text{m}$, grosor, $t = 8 \mu\text{m}$, longitudes entre 400 y 1200 μm . La Ilustración 80 muestra un espectro de frecuencias entre 10kHz hasta 200kHz de una micropalanca cuyas dimensiones son $1000 \times 30 \times 8 \mu\text{m}^3$. Cada uno de los picos de amplitud se corresponde con un modo

vibracional distinto. El primer modo de vibración vertical queda por debajo del rango de frecuencias medible con el analizador Agilent 5100 A.

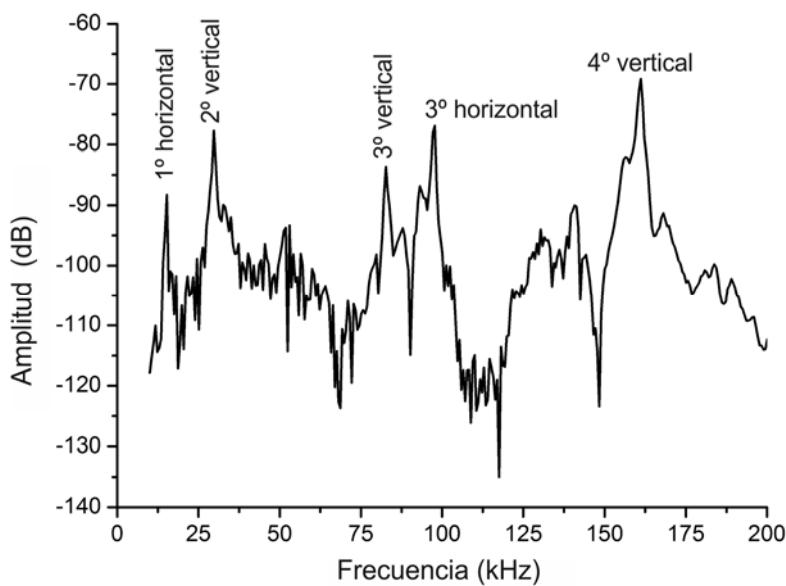


Ilustración 80: Espectro de vibración de una micropalanca de $1000 \times 30 \times 8 \mu\text{m}^3$.

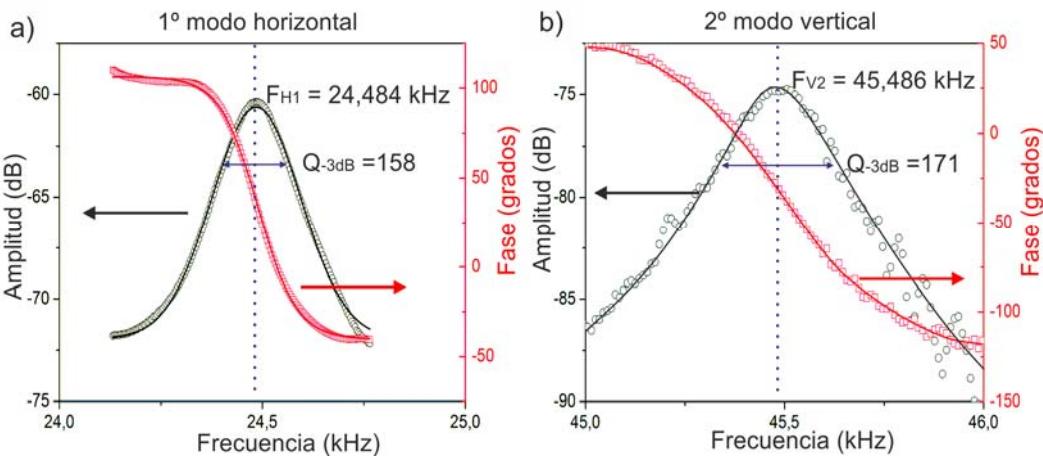


Ilustración 81: Respuesta vibracional a distintos modos de un micropalanca de dimensiones $800 \times 30 \times 8 \mu\text{m}^3$. a) Primer modo horizontal y b) segundo modo vertical.

Tras el barrido inicial de amplio espectro, se realizan una serie de barridos de menor rango en torno a las frecuencias de resonancia para determinar con exactitud la localización de cada pico de resonancia. A continuación, se muestran algunas gráficas (Ilustración 81) en las que se determina la posición exacta del pico resonante con el que se determinará la amplitud y el desfase de la resonancia. Así mismo, de la anchura del pico a -3 dB se obtiene el factor de calidad de la resonancia aplicando la ecuación (Ec. 18).

5.4.3 DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE YOUNG

A partir del conjunto de medidas realizado en las distintas micropalancas, se ha analizado el factor de calidad y determinado el módulo de Young del material (Ec. 20) y (Ec. 21). Cuando el modo de vibración es vertical, la longitud se ha corregido mediante el método expuesto en la sección anterior. Para los modos horizontales,

la longitud en la fórmula es la longitud de la micropalanca, ya que en este caso no afecta que el anclaje sea suspendido o no. El espesor se ha determinado por medida directa al microscopio electrónico de barrido de un corte transversal de la capa.

Tabla 12: Cálculo del módulo de Young para capas de silicalita sin calcinar a partir de la medida de la frecuencia de resonancia.

Longitud (μm)	F _n (kHz)	Q	Tipo de Modo	Módulo de Young (GPa)
500	17,52	56	1-Vertical	27,59
500	17,51	56	1-Vertical	27,54
800	24,48	158	1-Horizontal	25,10
1000	14,93	113	1-Horizontal	22,78
500	110,64	181	2-Horizontal	28,00
1000	28,62	65	2-Vertical	29,98
1000	29,76	60	2-Vertical	32,41
1000	95,84	154	2-Horizontal	23,90
1000	97,22	190	2-Horizontal	24,60
500	17,51	56	1-Vertical	27,60
500	110,62	181	2-Horizontal	28,00
800	24,51	158	1-Horizontal	25,10
800	15,78	118	1-Horizontal	25,45
1000	97,22	190	2-Horizontal	24,60
1000	28,62	65	2-Horizontal	30,00
Promedio modos verticales				30.14 ± 5.22 GPa
Promedio modos horizontales				22.84 ± 1.54 GPa

La Tabla 12 presenta un resumen de la frecuencia de resonancia, factor de calidad y módulo de Young calculado para distintas micropalancas sin calcinar. Se aprecia una diferencia en los valores obtenidos del módulo de Young en su forma de oscilar, horizontal o vertical; $E_H = 22,84 \pm 1,54 \text{ GPa}$ para los modos horizontales y $E_V = 30,14 \pm 5,22 \text{ GPa}$ para los modos verticales, esto es debido a la anisotropía de las estructura y a la orientación de los cristales como vienen a demostrar estudios realizados a cristales discretos de zeolitas ^[337, 340, 347].

Los valores aquí obtenidos son menores a los publicados Li y cols ^[164]. Estos autores hacen una amplia caracterización del módulo de Young de la silicalita utilizando la técnica de nanoindentación, reportando valores para capas intercresidas de 6 μm de espesor en orientación “c” de $E = 41,8 \text{ GPa}$ y para un cristal discreto de $E = 53,9 \text{ GPa}$. La técnica de la nanoindentación es uno de los métodos habituales para la obtención de la dureza de un material y se basa en la medida óptica de la huella residual que deja sobre la muestra una punta (normalmente de diamante) cuando se le aplica una carga. Por lo tanto estos

valores son medidas locales de las propiedades mecánicas, mientras que los datos obtenidos a partir de la medida de la frecuencia son valores del comportamiento real de la capa policristalina, de ahí las diferencias que se aprecian entre los dos trabajos.

Utilizando también nanoindentación Johnson y cols. [344] realizan un estudio de cómo varía el módulo de Young y la dureza del material con la calcinación, concluyendo que el valor de módulo de Young para la capa calcinada (sin agente estructurante) solamente es un 3,5% menor. En las secciones posteriores se estudia con más detalle el efecto que tiene la eliminación del agente estructurante en las propiedades mecánicas de la silicalita.

5.5 AMPLIACIÓN DEL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

Como se ha comentado anteriormente se realizó una estancia de tres meses en el grupo NanoProbes dirigido por la doctora Anja Boisen del departamento de Nanotecnología (DTU nanotech) de la Universidad Técnica de Dinamarca (Danmark Technical Universitet). Este grupo cuenta con amplia experiencia en el desarrollo y caracterización de microestructuras resonantes para distintos usos. Las palancas aquí utilizadas fueron fabricadas todas ellas mediante el proceso de liberación por vía húmeda y son de 4,5 μm de espesor. Así mismo se eligieron las de menor anchura, 60 μm , para disminuir el error cometido por el anclaje suspendido.

5.5.1 DETERMINACIÓN DE LOS MODOS Y FRECUENCIAS DE RESONANCIA

Durante la estancia doctoral se pudo caracterizar el comportamiento resonante de las micropalancas fabricadas mediante un equipo comercial basado en interferencia laser (LDV: *laser Doppler Vibrometer*) (ver Ilustración 82). Para mejor control de los experimentos se puede hacer uso de una cámara para trabajar a vacío, en la cual por medio de una célula Peltier se controla la temperatura de las micropalancas.

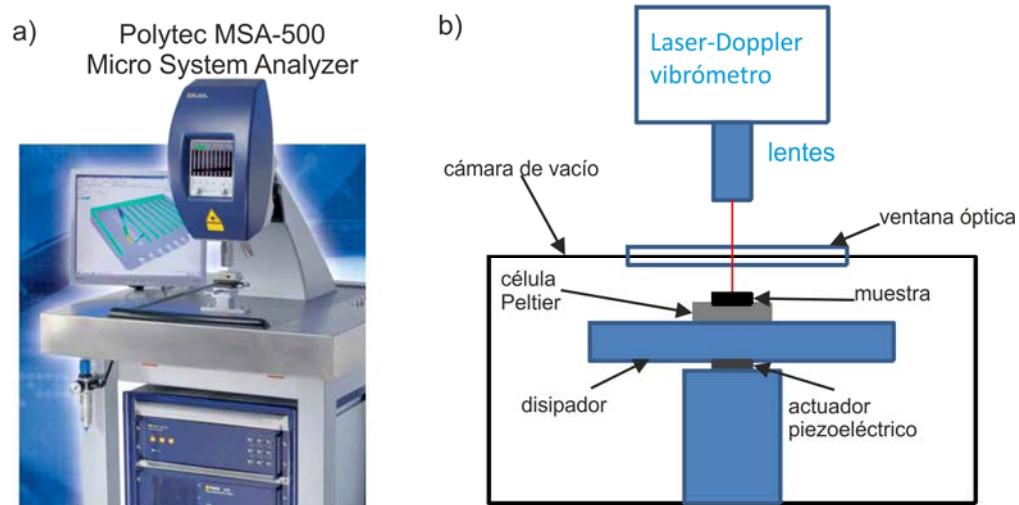


Ilustración 82: a) Vibrómetro Polytec MSA 500 utilizado para el análisis de la resonancia de las micropalancas de zeolita. b) Esquema de la cámara de medida que permite trabajar a distintas presiones, introducir gases y controlar la temperatura.

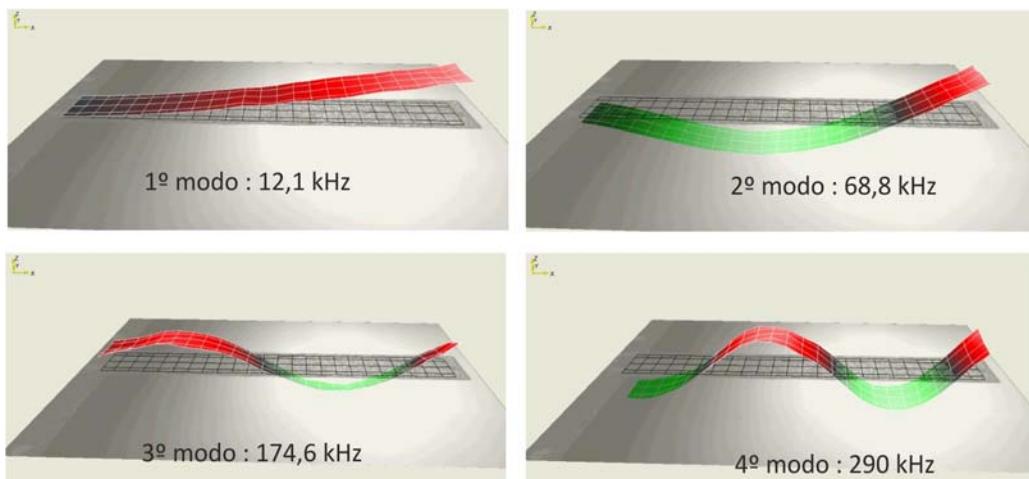


Ilustración 83: Escaneado del movimiento de un micropalanca de silicalita de dimensiones $400 \times 60 \times 4,5 \mu\text{m}^3$.

El sistema utilizado permite la rápida adquisición de los distintos parámetros del movimiento como son aceleración, desplazamiento y velocidad. Estos parámetros se pueden adquirir en diferentes puntos de la superficie de la estructura para construir una imagen y determinar rápidamente los distintos modos de resonancia mediante un programa de cálculo específico. La Ilustración 83 muestra el desplazamiento de los puntos de una micropalanca a distintas frecuencias de resonancia para determinar el modo exacto de resonancia. En línea con esto, en la Ilustración 84 se presenta el espectro de resonancias observado, a partir del cual se halla la frecuencia de resonancia para cada modo de vibración. Del análisis de cada pico se calcula el factor de calidad de la resonancia.

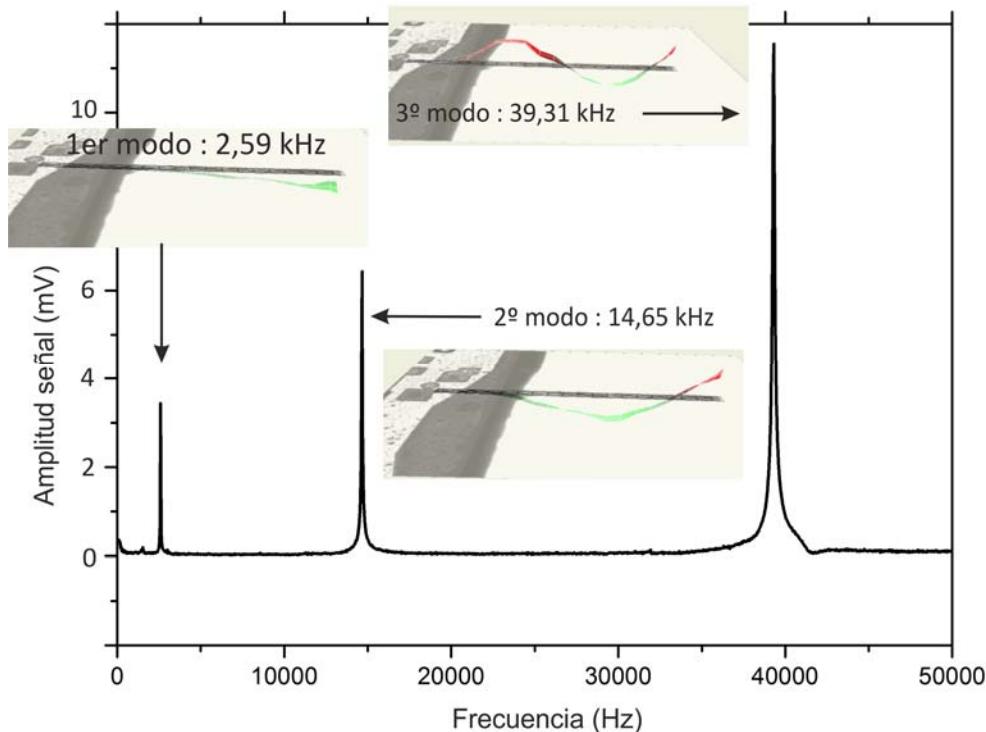


Ilustración 84: Determinación de la frecuencia de resonancia en vacío (10^{-5} mbar) para un micropalanca de silicalita de dimensiones $1000 \times 60 \times 4,5 \mu\text{m}^3$. Voltaje de salida del vibrómetro (proporcional a la velocidad) vs Frecuencia.

Este sistema es especialmente interesante a la hora de determinar modos de resonancia torsionales o algún otro efecto que aparezca en la estructura como puede ser una antirresonancia o un efecto de acople. Sin embargo y al contrario que los experimentos presentados en la sección anterior no se detectaban los modos de vibración horizontales debido a que solamente es válido para desplazamientos de la componente normal del movimiento.

5.5.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES

Gracias a la posibilidad de trabajar en atmósfera controlada se realizaron medidas de la resonancia en atmósfera ambiente, en nitrógeno seco y a vacío de las micropalanca sintetizadas antes y después de la eliminación del agente estructurante (activación de la silicalita). La activación se llevó a cabo mediante dos tipos de tratamiento térmico: calcinación estándar y tratamiento con ozono a 200°C.

En la Tabla 13 se presentan los datos de frecuencia medidos para algunas de las micropalancas antes y después de la eliminación del agente estructurante y en distintos ambientes. Aunque resulta bastante interesante el análisis de los distintos modos de vibración los resultados que aquí se presentan están obtenidos a partir del análisis del primer modo de vibración vertical. En el Anexo 3 se incluye una ampliación con las medidas de frecuencia.

A partir de la frecuencia de resonancia del primer modo vertical y utilizando la (Ec. 20) se ha determinado el módulo de Young de la capa de silicalita en orientación “c” de 4,5 µm de espesor. En la Tabla 14 se presentan los resultados tanto para las capas sintetizadas y activadas en los distintos ambientes estudiados: ambiente de laboratorio, en nitrógeno seco y a vacío (10^{-5} mbar). Estos resultados fueron obtenidos a partir de las medidas de 21 micropalancas de longitudes superiores a 1 mm. En las secciones posteriores se comentan ampliamente estos resultados.

Tabla 13: Frecuencia medida a presión atmosférica y a vacío para varias micropalancas de silicalita en orientación “c” de dimensiones $1000 \times 60 \times 4,5 \mu\text{m}^3$, antes y después de los procesos de activación ⁽¹⁾Calcinación estándar, ⁽²⁾Ozono).

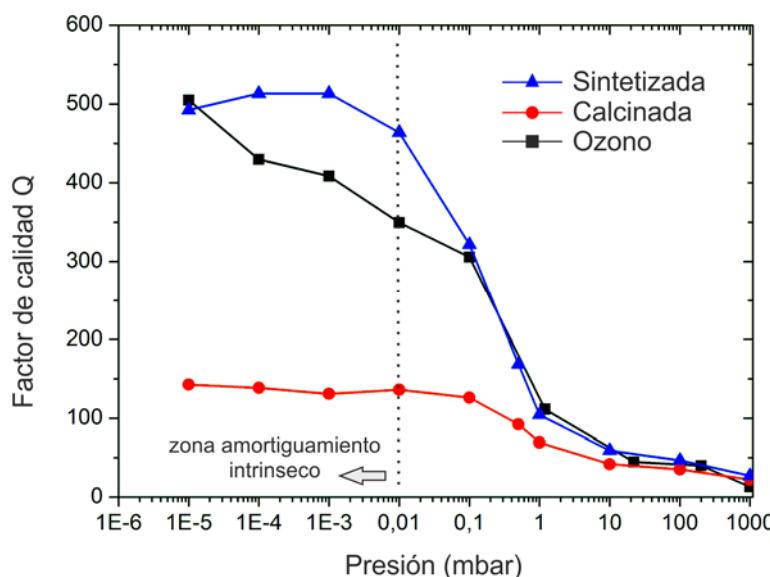
Micropalanca	Sintetizadas		Activadas	
	Frecuencia a 1 atm (Hz)	Frecuencia a 10^{-5} mbar (Hz)	Frecuencia a 1 atm (Hz)	Frecuencia a 10^{-5} mbar (Hz)
1D	2122	2433	2307 ⁽¹⁾	2370 ⁽¹⁾
2D	2190	2538	2257 ⁽²⁾	2348 ⁽²⁾
3D	2145	2519	2309 ⁽²⁾	2373 ⁽²⁾
4D	2180	2513	2316 ⁽²⁾	2412 ⁽²⁾

Tabla 14: Determinación del módulo de Young aparente para silicalita en orientación "c" de 4,5 μm de espesor obtenido a partir de la frecuencia de resonancia

Estimación del módulo de Young(GPa)			
	En aire ambiente	En nitrógeno	A vacío (10^{-5} mbar)
Sintetizada	$23,35 \pm 0,91$	$30,94 \pm 1,31$	$31,88 \pm 1,24$
Calcinadas	$23,61 \pm 0,22$	$24,22 \pm 0,19$	$24,79 \pm 0,31$
Con Ozono	$22,60 \pm 1,19$	$23,79 \pm 1,29$	$24,32 \pm 1,42$

5.5.2.1 INFLUENCIA DEL PROCESO DE ELIMINACIÓN DEL AGENTE ESTRUCTURANTE

Un primer experimento que puede aportar mucha información a la hora de caracterizar estructuras resonantes es conocer cómo afecta la variación de presión al factor de calidad de la resonancia. De esta manera se puede averiguar el efecto que tiene el amortiguamiento por la interacción con el fluido y el amortiguamiento debido a la propia estructura (ver Ilustración 31). En la Ilustración 85 se puede observar que conforme se reduce la presión el factor de calidad (Q (1bar) = 20-40) aumenta rápidamente hasta un valor determinado (Q (10^{-5} mbar) = 500) debido a la eliminación del amortiguamiento del fluido. De esta gráfica se puede decir que el tratamiento con ozono no afecta a la estructura ya que el comportamiento es muy similar a la micropalanca sintetizada. Muy diferente es lo observado después del tratamiento de calcinación a alta temperatura, aunque también se observa un incremento del factor de calidad, este es mucho menor que en el sintetizado, por lo que se puede decir que la estructura ha sufrido algún tipo de defecto (grietas, tensiones...) que hace que el amortiguamiento intrínseco sea el que predomine.

Ilustración 85: Variación del factor de calidad Q de micropalancas de $1000 \times 60 \times 4,5 \mu\text{m}$ con respecto la presión antes y después de los procesos de activación. (con ozono a 200°C y calcinación a 480°C).

Este mismo experimento se realizó con una micropalanca equivalente de silicio monocristalino (Concentrís - Type CLA-500-005-08), en donde al tratarse de un monocristal el amortiguamiento intrínseco de la estructura va a ser muy pequeño. El factor de calidad varió desde $Q = 20$ a presión atmosférica hasta $Q = 6000$ a 10^{-5} mbar. Comparando la evolución del factor de calidad con la presión se puede asegurar que en el caso de las micropalancas de silicalita la mayor pérdida de energía es por el amortiguamiento interno, debido a la naturaleza policristalina de la estructura y debido también en gran medida a las pérdidas en el anclaje (anclaje suspendido).

A parte de la interesante información que da el factor de calidad, los datos de variación de frecuencia (Tabla 13) y del módulo de Young calculado de la Tabla 14 reflejan que en ambiente de laboratorio el módulo de Young apenas varía entre las micropalancas sintetizadas y calcinadas por ambos métodos, acorde con lo reportado en bibliografía [341, 344]. Sin embargo se observa que el valor medio es unos 5 GPa menor que para capas de unas 8 μm presentadas en la sección anterior (Tabla 12). Esto puede explicarse debido a la anisotropía axial de la capa, ya que en la parte inferior donde empiezan a crecer los cristales, van a existir más huecos intercristalinos y por lo tanto una mayor porosidad. Li y cols [164] también reportan la variación del módulo de Young medido por nanoindentación con la porosidad de la capa, obteniendo que para una capa de cristales depositados por centrifugación y por lo tanto con un alto volumen de huecos intercristalinos es aproximadamente la mitad que el valor reportado para una capa bien intercristalizada de 6 μm de espesor. Aunque como ya se ha comentado, la técnica de nanoindentación aporta una medida local de la capa, no del comportamiento de toda la estructura.

El valor calculado para la muestra tratada con ozono en ambiente de laboratorio ($E_{\text{atm},\text{O}_3} = 22,60 \text{ GPa}$) es el más interesante ya que son las palancas que posteriormente se van a utilizar como sensores de gases. A partir de este dato y utilizando la (Ec. 10) $k_{\text{eff}} = \frac{EL^3w}{4h^3}$ se calcula la constante de muelle (k_{eff}) del resonador. Para una micropalanca de dimensiones $1000 \times 60 \times 4,5 \mu\text{m}^3$, $k_{\text{eff}} = 30,89 \text{ mN/m}$.

Para validar estos datos, así como valores de densidades y dimensiones de las micropalancas utilizadas en los cálculos, se realizó el siguiente experimento (ver Ilustración 86). Utilizando un micromanipulador se colocó una esfera de plomo ($\rho_{\text{pb}} = 11,340 \text{ g/cm}^3$) sobre la micropalanca de dimensiones comentadas anteriormente. Mediante un piezoelectrónico y un generador de señales, se excitó el conjunto a su frecuencia de resonancia ($F = 132 \text{ Hz}$), esta se determinó observando la resonancia al microscopio (Ilustración 86b). Considerando que la masa de la esfera de plomo es mucho mayor que la masa de la micropalanca (0,13 mg) y conociendo la frecuencia de oscilación y la constante de muelle calculada anteriormente a partir de la (Ec. 9) $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{m_{\text{eff}}}}$, se puede conocer la masa y por tanto las dimensiones de la bolita de plomo.

$$(\text{Ec. 22}) \quad m_{\text{eff}} = \frac{k_{\text{eff}}}{(2\pi f_0)^2} = \frac{0,03089}{(2\pi \cdot 132)^2} = 44,9 \text{ mg} \rightarrow d_{\text{pb}} = 196 \mu\text{m}$$

Este valor calculado indirectamente de las propiedades resonantes de la micropalanca concuerda de forma excelente con el diámetro de la bolita estimado a

partir del calibrado de la imagen al microscopio (Ilustración 86c) $d_{pb_calibrado} = 192 \pm 4 \mu\text{m}$, por lo que se validan los valores de módulo de Young obtenidos.

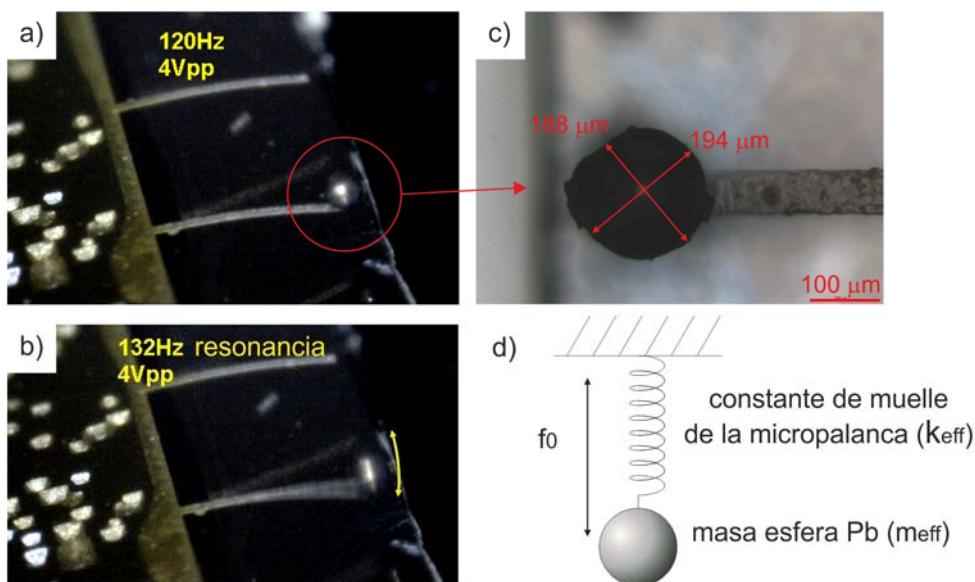


Ilustración 86: Determinación de la masa de una esfera de plomo. a) y b) Determinación de la resonancia de una micropalanca de silicalita calcinada mediante ozono y de dimensiones 1000x60x4,5 μm con la bolita de plomo. b) Imagen calibrada de la esfera de plomo para el cálculo del diámetro. c) Esquema del modelo de oscilador armónico.

5.5.2.2 INFLUENCIA DEL AMBIENTE DE MEDIDA

Volviendo a la tabla resumen de los resultados de caracterización mecánica (Tabla 14), el módulo de Young intrínseco de la micropalancas se obtiene de valores experimentales a vacío, que para una capa de silicalita activada en orientación "c" de 4,5 μm es: $E_{vacío,03} = 24,32 \pm 1,42 \text{ GPa}$. De esta manera, la zeolita tiene los poros sin ocupar por moléculas adsorbidas y se elimina la influencia del fluido circundante que va a afectar a la medida de la frecuencia. Este valor es muy similar al obtenido de las muestras calcinadas a 480°C por lo que se puede decir que el tratamiento con ozono es efectivo en la eliminación del agente estructurante, pero a su vez no es dañino con la estructura. Con respecto al valor obtenido de las medidas en nitrógeno seco, este último es ligeramente menor, ya que sigue existiendo la componente de amortiguamiento viscoso debido al fluido circundante.

Sin embargo, los datos que más llaman la atención de esta tabla son los valores obtenidos con las micropalancas sintetizadas, ya sea en las medidas realizadas en nitrógeno seco o en alto vacío ($E_{vacío,sint} = 31,88 \pm 1,24$). El módulo de Young calculado es un 30% mayor que el observado para las capas sin el agente estructurante. Esta anomalía parece indicar que la ausencia de agua de hidratación y la interacción con el agente estructurante influyen en las tensiones de la estructura. Estas tensiones estructurales pueden influir en la frecuencia de resonancia y en la deflexión de la palanca [208, 345].

Para intentar explicar mejor estas diferencias, en la Ilustración 87 se presenta la evolución de la frecuencia de resonancia con la presión para dos micropalancas antes y después de la eliminación del agente estructurante. Como se puede observar, la evolución en las micropalancas sin agente estructurante es la esperada; conforme se realiza el vacío se observa un aumento de frecuencia [208] debido a la

eliminación del fluido circundante (eliminación del amortiguamiento) y a la desorción de las posibles moléculas adsorbidas en la estructura (Δf_1). Este mismo efecto ocurre cuando las micropalancas todavía tienen el agente estructurante, sin embargo la diferencia de frecuencias es mucho mayor (Δf_2), por lo que debe existir un mecanismo añadido a parte del efecto de amortiguamiento y de la desorción, el cual está relacionado con el incremento de tensiones dentro de la estructura.

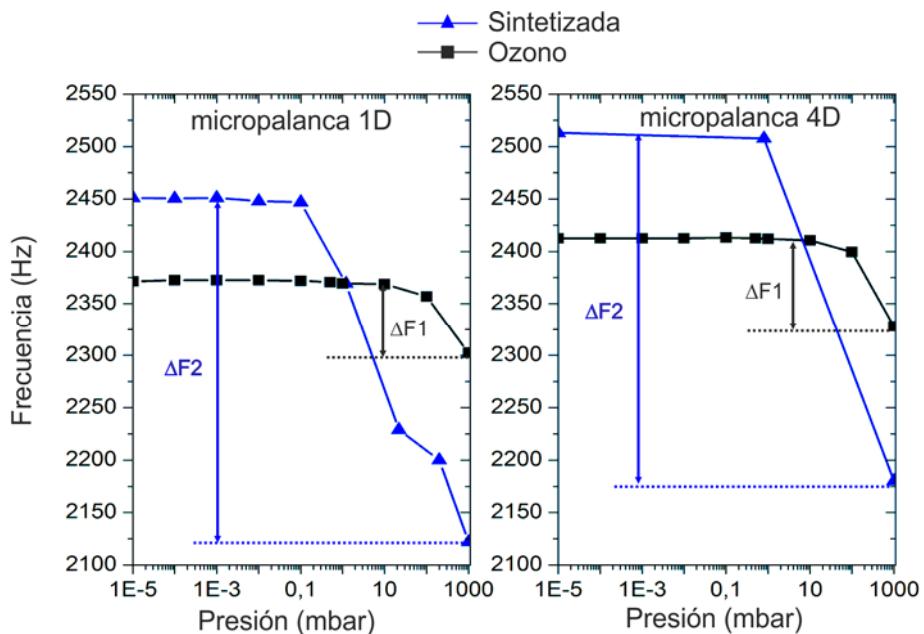


Ilustración 87: Variación de la frecuencia con respecto a la presión para dos micropalancas de $1000 \times 60 \times 4,5 \mu\text{m}$ antes y después de ser activadas. a) micropalanca 1D y b) micropalanca 4D.

A parte del comportamiento dinámico, también se observó al microscopio la deflexión estática de la muestra. Se comprueba que la deflexión depende fuertemente del medio de medida, lo que indica la aparición o incremento de tensiones de tracción en la estructura. La Ilustración 88 muestra la vista de perfil de una micropalanca sintetizada de 1,4 mm de longitud, de la cual se obtuvieron imágenes al microscopio de la deflexión a diferentes presiones. Se puede ver que a presión ambiental la estructura se encuentra ligeramente curvada, lo que da idea de que está sometida a una tensión de expansión longitudinal debido a la anisotropía axial de la capa. Conforme el vacío va aumentando, la estructura se continúa tensionando y curvando. Este mismo efecto de curvado ocurre cuando se somete a la micropalanca en ambiente de nitrógeno seco.

Insistiendo en estas medidas, se observaron las distintas micropalancas en aire ambiente, a vacío, en nitrógeno seco y en nitrógeno saturado de hexano y de agua (Ilustración 89, se han superpuesto las imágenes para cada ensayo y se han repasado para una mejor visualización). Las imágenes de la Ilustración 89 a) y b) muestran para micropalancas activadas por ozono y calcinada este mismo efecto de curvado cuando se elimina el agua de hidratación del ambiente. Así mismo, en los apartados c) y d) de la Ilustración 89, se muestra el efecto que tiene un ambiente saturado de agua o de hexano tanto para la capa sintetizada como la activada en ozono. Se ve que cuando el ambiente está saturado de hexano, la deflexión es grande, sin embargo cuando se satura de agua, la estructura se relaja.

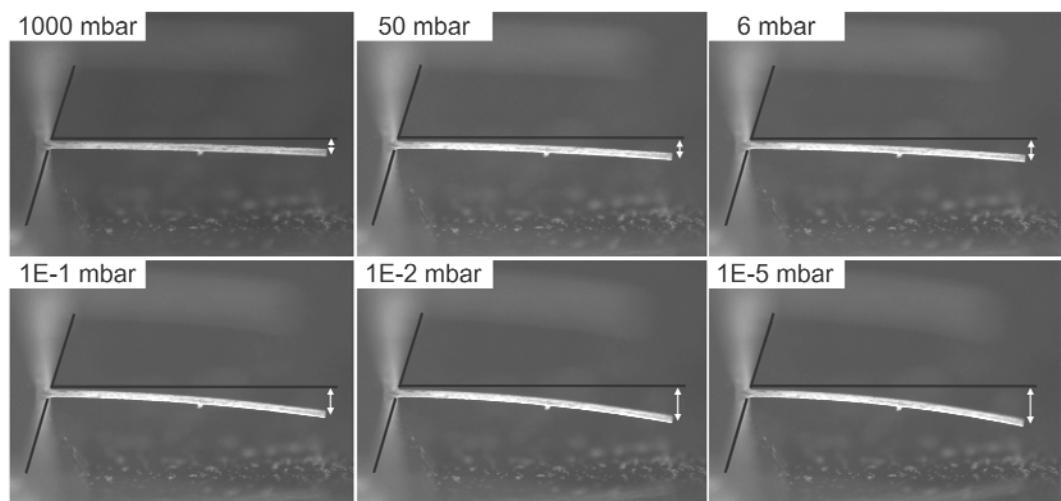


Ilustración 88: Vista lateral. Secuencia de imágenes al microscopio óptico de la deflexión que sufre una micropalanca de silicalita sin activar de 1,4 mm de longitud sometido a diferentes presiones.

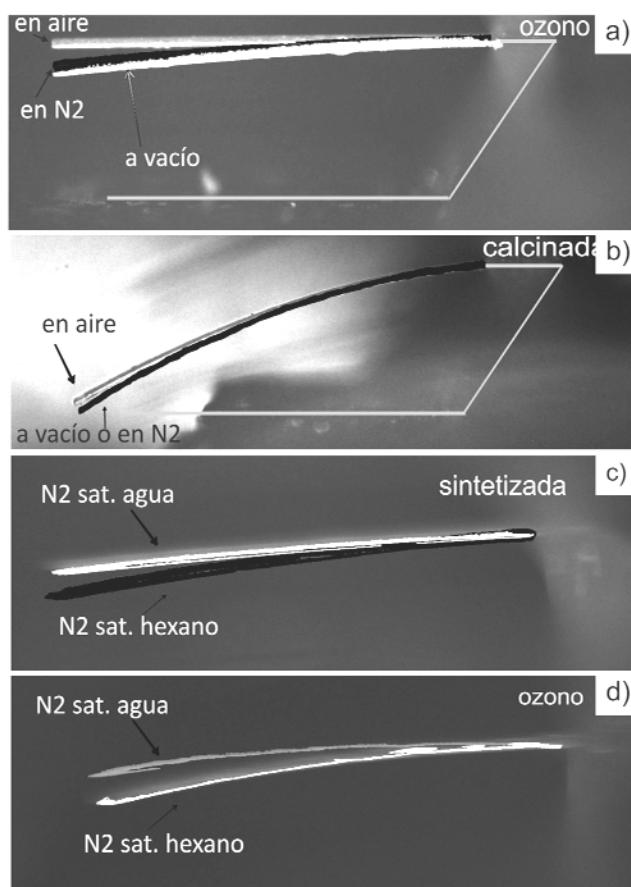


Ilustración 89: Deflexión de las micropalancas en distintos ambientes de medida.

La hipótesis que se baraja acerca de la deflexión que se produce, puede estar relacionada con que las tensiones provienen de la condensación de los grupos silanoles (Si-OH) que saturan la superficie de la zeolita y que debido a la anisotropía de la capa hace que aparezca una componente de tracción neta en la parte superior de la palanca que hace que se doble. La alta curvatura que se observa en la muestra calcinada (480°C) podrían confirmar esta hipótesis ya que la eliminación del agua se favorece con la temperatura.

La Ilustración 90 muestra un esquema de lo que sucede; durante la síntesis hidrotermal (Ilustración 5), un átomo de silicio de la superficie de la zeolita se encuentra coordinado a un $-\text{OH}$ y a 3 átomos de oxígeno, que a su vez están enlazados a otros de silicio, al elevar la temperatura (calcinación) y/o cambiar a un ambiente seco (vacío, N_2 , Hexano_{sat}) dos grupos silanoles adyacentes condensan para formar la unión $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Debido al mayor ángulo y distancias de enlace de esta unión ^[337] y a la anisotropía de la estructura aparece una tensión superficial (σ) neta causante de la deflexión de la micropalanca.

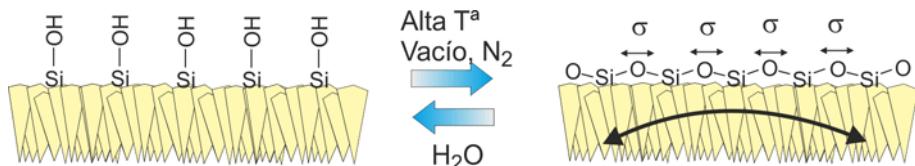


Ilustración 90: Esquema del efecto de la condensación de los grupos silanoles en la deflexión de la palanca.

Astala y cols.^[338] y Alderson y cols.^[342] en sendos estudios de modelado teórico de las propiedades de las zeolitas concluyen que el módulo de Young (en cristales discretos) aumenta cuando la estructura está sometida a un esfuerzo de tracción (expansión), como por ejemplo cuando los poros zeolíticos están ocupados. Así pues, la hipótesis que hemos planteado relaciona la expansión del agente estructurante con el aumento del módulo de Young: la deflexión de la palanca causa una deformación de los cristales de la capa policristalina, cuando la micropalanca se curva, la deformación de la celda unidad de la zeolita provoca la expansión del agente estructurante en los poros de la zeolita aumentando, según los estudios anteriores, el módulo de Young. Esto puede verse magnificado debido a que el coeficiente de Poisson para el eje c de la zeolita MFI es negativo ^[342, 348], por lo tanto un esfuerzo de tracción aumenta el tamaño de poro en esa dirección (material auxético). De esta manera el aumento de la frecuencia y por tanto del módulo de Young se da solamente en las muestras sin activar aunque la deflexión se observa en todas ellas.

5.5.2.3 VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

Otro parámetro interesante a conocer es determinar cómo varía el módulo de Young con la temperatura. Utilizando la célula Peltier de control de temperatura, se llevaron a cabo mediciones de la frecuencia de resonancia entre 11°C y 50°C. Los resultados de la variación de Frecuencia vs. Temperatura para cada tipo de palanca y en cada ambiente de medida se presentan en la Ilustración 91.

En las mediciones realizadas en ambiente de laboratorio se observa que se produce una disminución fuerte de la frecuencia de resonancia cuando la temperatura de la célula Peltier es menor que el ambiente, esto se debe a un aumento de masa debido a la adsorción de vapor de agua, consecuencia del aumento de la presión parcial al disminuir la temperatura. Este efecto se ve claramente en las micropalancas activadas las cuales tienen microporosidad.

Para evitar este efecto de adsorción - desorción, también se presentan los resultados en nitrógeno seco y en vacío. Como se observa el comportamiento tanto

de la frecuencia como del módulo de Young (Ilustración 91d) es lineal con la temperatura. Sin embargo, tanto para las palancas sintetizadas como para las activadas con ozono existe un aumento de la frecuencia y por tanto del módulo de Young, pero para las muestras calcinadas este efecto es el contrario, una disminución.

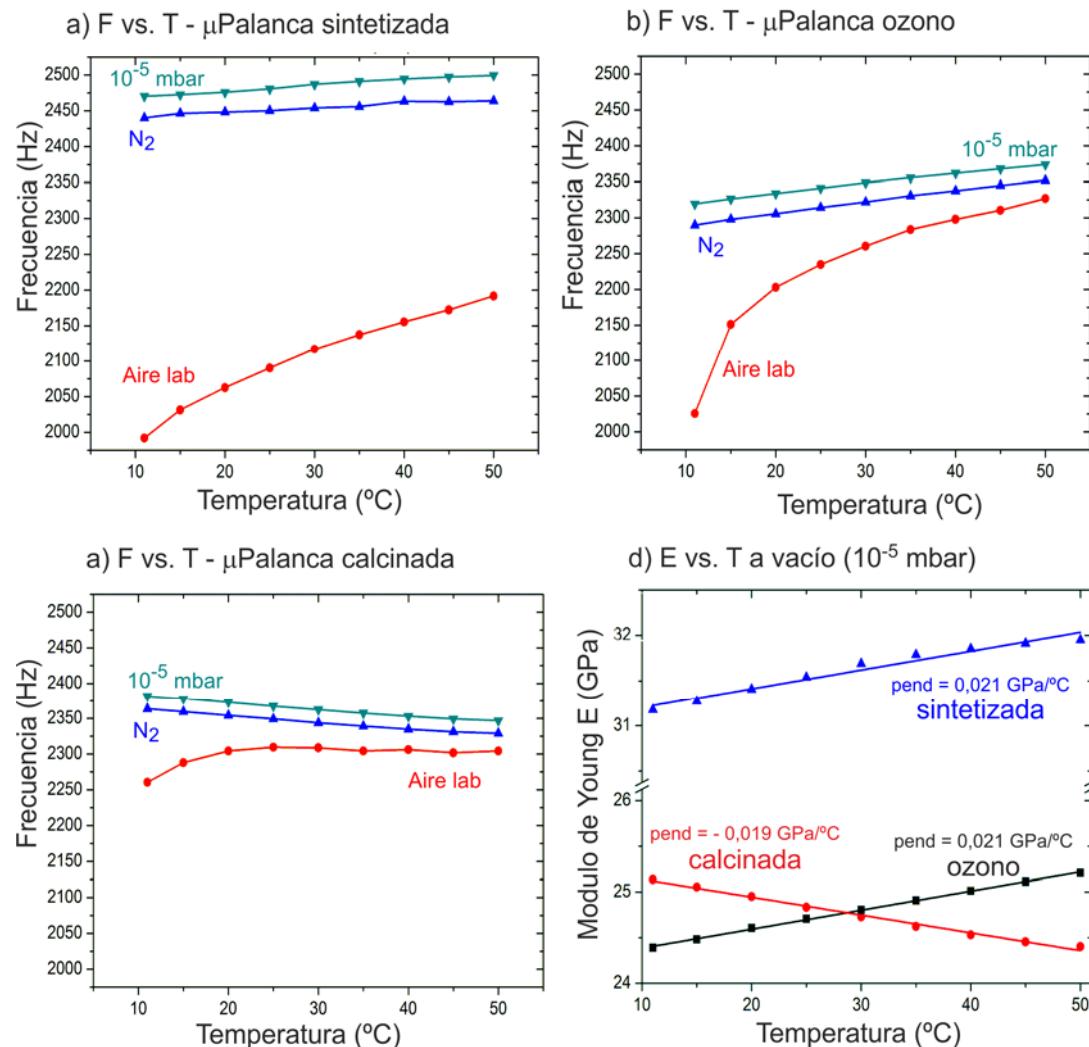


Ilustración 91: Variación de la frecuencia con la temperatura en aire ambiental, en nitrógeno y a vacío: a) micropalanca sintetizada, b) micropalanca activada con ozono y c) micropalanca calcinada. d) Variación del módulo de Young con la temperatura medida a vacío de 10^{-5} mbar para las distintas micropalancas.

Para el cálculo del módulo de Young a partir de la frecuencia se ha considerado que las variaciones de tamaño y densidad de la palanca con respecto la temperatura son despreciables con respecto a la variación que se produce del módulo de Young [349]. La mayoría de los materiales presentan una disminución del módulo de Young con la temperatura entre ellos el silicio [349, 350]. Sin embargo al tratarse de una capa policristalina de alta anisotropía puede ser que el efecto de expansión térmica de cada uno de los cristales influya en el comportamiento mecánico final, en ello también puede influir el comportamiento auxético de la silicalita. El hecho de que el comportamiento de las palancas calcinadas sea diferente de las otras puede estar también influenciado por este efecto, ya que la estructura cristalina puede contener grietas y mayores defectos que influyan en la expansión de los cristales.

5.6 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE GASES Y VAPORES

El fin último de este estudio es comprobar si las estructuras resonantes fabricadas enteramente en zeolita son buenos transductores para ser utilizados como sensores de gases y vapores. En los apartados anteriores se han determinado las propiedades mecánicas y el factor de calidad de la resonancia. Estas han resultado menores que para una micropalanca de silicio y por lo tanto la sensibilidad en masa ($\Delta F/\Delta m$) (Ec. 15) también es menor. Sin embargo, al ser toda la estructura porosa, la variación de masa con respecto a la masa efectiva de la micropalanca (Ec. 14) ($\frac{\Delta f_i}{f_i} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m_{eff}}$) cuando se produce la adsorción a una concentración dada de la fase gas (isoterma de adsorción) va a ser mayor que para un resonador de silicio recubierto con una capa adsorbente.

En primer lugar se realizaron diversos experimentos de detección de vapor de etanol con distintas micropalancas de silicalita de 8 μm de espesor que fueron activadas con el tratamiento de ozono. Utilizando el sistema descrito en la Ilustración 79 se hace pasar nitrógeno seco a través de un saturador con etanol anhidro, la corriente saturada se mezcla con nitrógeno seco hasta la concentración deseada y se introduce a la cámara de medida. Mediante el sistema óptico descrito, se mide la variación de la frecuencia de la micropalanca con el tiempo. Una vez alcanzado el equilibrio se toma la medida de variación de frecuencia con respecto a la concentración del analito en la fase gaseosa. La Ilustración 92 y la Tabla 15 presentan los resultados de sensibilidad a la fase gas (mHz/ppmv) para vapores de etanol obtenidos con tres micropalancas de silicalita y se compara con lo obtenidos para una micropalanca de silicio recubierta con nanocristales de silicalita (ver capítulo 8), se ha incluido el valor de la sensibilidad teórica de cada una de las micropalancas calculadas a partir de la ecuación (Ec. 17).

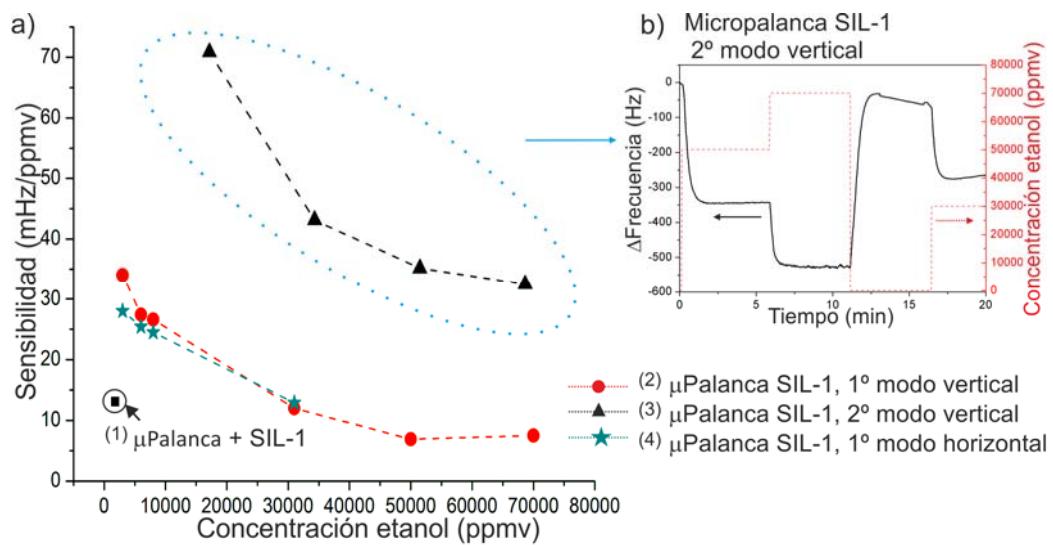


Ilustración 92: a) Valores de sensibilidad (mHz/ppmv) a etanol para diferentes micropalancas de silicalita y comparación con el valor obtenido para un resonador convencional de silicio recubierto con cristales de silicalita. b) Experimento de variación de frecuencia con respecto al tiempo.

Tabla 15: Sensibilidad extrapolada a 1000 ppm de etanol para las micropalancas de silicalita comparadas con un resonador convencional de silicio recubierto de silicalita.

Sensor (L - w - h) en μm	Masa SIL-1 (μg)	Modo y F_i	Sensibilidad teórica (Hz/ng)	Sensibilidad gas (mHz/ppm)
(1) μ Palanca Si + SIL-1 Nanocristales (800x200x15)	0,75	1° vertical 25 kHz	5,4	13,1
(2) μ Palanca SIL-1 (400x90x8)	0,57	1° vertical 28,5 kHz	54,3	33,9
(3) μ Palanca SIL-1 (1000x30x8)	0,48	2° vertical 27,4 kHz	65,3	105,5
(4) μ Palanca SIL-1 (1000x120x8)	1,92	1° horizontal 66,7 kHz	33,4	29,5

A pesar de la disparidad en dimensiones, modos y frecuencias de resonancia de las micropalancas estudiadas, que como se observa en la tabla da lugar a que la sensibilidad teórica de cada una de ellas sea muy dispar, se pueden sacar algunas conclusiones de estos resultados. Las micropalancas de solo zeolita estudiadas tienen mejor respuesta a la detección de etanol que la de silicio recubierta. Por ejemplo, tomando como base de comparación aquellas que tienen una misma frecuencia de resonancia y parecida cantidad de zeolita, la sensibilidad hacia etanol de la micropalanca de silicalita (2) es casi tres veces superior que la obtenida para la micropalanca de silicio (1). Para un mismo punto de equilibrio (1000 ppm) y por lo tanto una misma variación de masa por masa de zeolita, el cociente entre el incremento de masa y la masa efectiva total de la palanca $\left(\frac{\Delta m}{m_{\text{eff}}}\right)$ va a ser mucho mayor, por lo que el efecto de tener unas peores propiedades mecánicas que el silicio se compensa al poseer una matriz porosa. Poder trabajar en modos superiores (micropalanca 3) también mejora la respuesta al ser modos más sensibles. Sin embargo el experimento realizado con el modo horizontal (4), con una palanca que tiene 4 veces más cantidad de zeolita como material sensible y una mayor frecuencia de resonancia no da una mejora en la detección, ya que el efecto de la ganancia de masa es menor que en los modos verticales.

Adicionalmente, también se llevaron a cabo varias experiencias de detección con las micropalancas antes de ser activadas, ya que como se ha discutido ampliamente, el módulo de Young de las mismas varía con el ambiente de medida. En este caso se han utilizado dos micropalancas, una activada mediante el tratamiento con ozono y la otra sin activar (sintetizada). Las dimensiones de ambas son 1000x60x4,5 μm^3 y solamente se midió la respuesta del primer modo vertical. La sensibilidad teórica de estas micropalancas es $S_{1000 \times 60 \times 4,5} = 4,8 \text{ Hz/ng}$.

En la Ilustración 93 se muestran los resultados para sensado de vapores de hexano y agua para las dos micropalancas. El comportamiento de las micropalancas activadas es muy similar a los resultados presentados en la Tabla 15 las sensibilidades para el agua y hexano son de $S_{\text{H}_2\text{O}} = 4,6 \text{ mHz/ppm}$ y $S_{\text{Hx}} = 3,4$

mHz/ppm respectivamente. Aunque en términos absolutos estas sensibilidades son un orden de magnitud menores que para las otras micropalancas estudiadas, hay que tener en cuenta que estas resuenan a unos 2200 Hz y por lo tanto la resolución (sensibilidad teórica) del transductor es mucho menor.

El hecho más relevante es que la micropalanca sin activar, y por lo tanto con poca porosidad presenta una mayor variación de frecuencia y mucha mejor sensibilidad para el agua $S_{H_2O} = 18,6$ mHz/ppm y para el hexano $S_{Hx} = 3,9$ mHz/ppm, que la activada. También es relevante la selectividad ideal $H_2O / Hexano$ para ambas micropalancas que por ejemplo para una concentración aproximada de 20000 ppm de ambos analitos:

$$\text{Micropalanca sintetizada: } \frac{S_{H_2O}}{S_{Hx}} = \frac{7,9}{2,2} = 3,6$$

$$\text{Micropalanca activada con ozono } \frac{S_{H_2O}}{S_{Hx}} = \frac{3,2}{2,7} = 1,9$$

La mayor sensibilidad y la mejora de la selectividad hacia las moléculas polares no son debidas al efecto de adsorción en la silicalita, sino más bien al cambio en las propiedades mecánicas de la micropalanca como se ha observado en los datos de la Tabla 14. Por lo tanto este tipo de sensores pueden considerarse adecuados para la detección de humedad o moléculas que puedan formar enlaces por puentes de hidrógeno con la estructura zeolítica. Aunque no se ha estudiado con detenimiento, el modo estático de detección (medida de la deflexión) también puede utilizarse debido a la gran deflexión que se produce, lo cual se espera que tenga una excelente resolución.

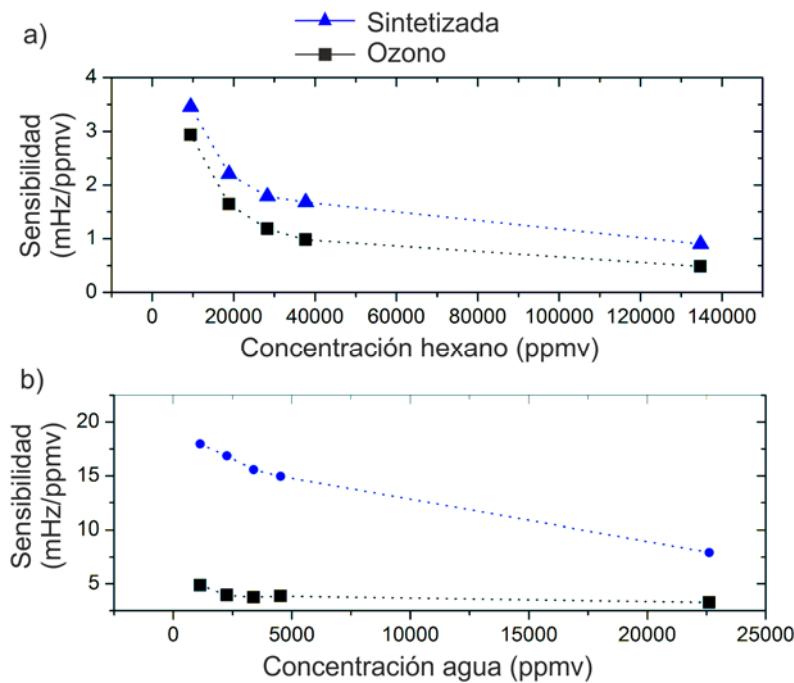


Ilustración 93: Valores de sensibilidad (mHz/ppmv) para micropalancas de silicalita activadas y sin activar (1000x60x4,5 μm^3). a) hexano y b) agua.

5.7 CONCLUSIONES DE LAS MICROPALANCAS DE ZEOLITA

Se han desarrollado los procesos que han permitido fabricar estructuras de tipo voladizo (micropalancas) de muy diferentes tamaños utilizando como capa

estructural y sensible la zeolita Silicalita. Se midieron sus propiedades resonantes mediante dos tipos de sistemas ópticos de medida (Vibrometro).

En lo que respecta al proceso de fabricación; el método de liberación condiciona los tamaños de las estructuras a realizar. Grabando el silicio utilizando RIE, debido a las limitaciones que ofrece, solamente es efectivo para liberar estructuras de menos de 30 μm de ancho (20 μm de ancho es el límite inferior de fabricación). En este caso, aunque el anclaje es suspendido, el sobreataque no es muy alto, y el comportamiento mecánico es bueno.

El uso de ataque húmedo TMAH es efectivo para estructuras de 60 μm de ancho o mayores. Sin embargo, debido a los largos tiempos de ataque y a los altos sobreataques por debajo de la capa, el anclaje de las queda suspendido. En la Ilustración 94 se propone el esquema de fabricación optimizado para evitar este efecto añadiendo una nueva etapa de litografía por la cara dorso. De esta manera se obtiene un anclaje rígido y se espera que el factor de calidad de las estructuras aumente, al minimizar las pérdidas de energía en el anclaje.

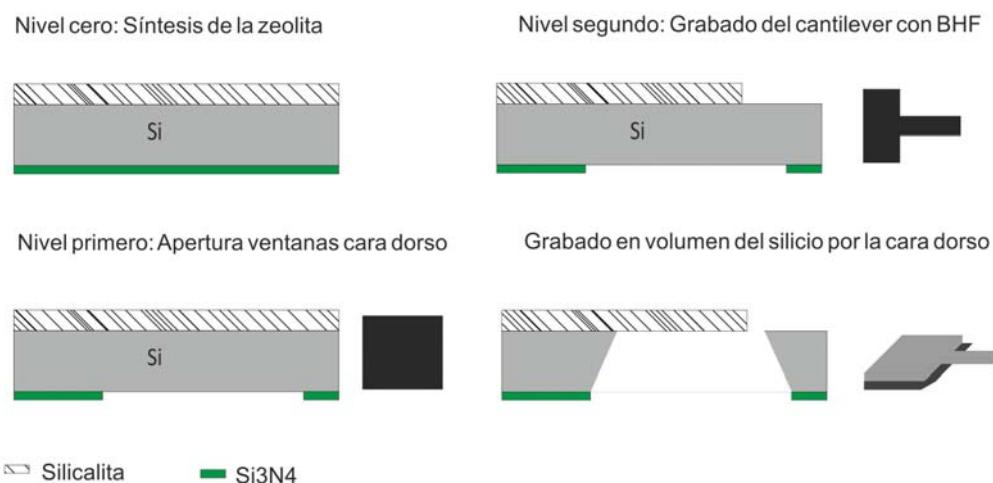


Ilustración 94: Esquema de fabricación de micropalancas de zeolita optimizado.

En lo que respecta a las propiedades mecánicas de la silicalita en orientación “c”; se ha determinado el módulo de Young a partir de la frecuencia de resonancia, siendo los valores obtenidos del mismo orden que los reportados en bibliografía, obtenidos por la técnica de nanoindentación. Se ha observado que debido a la anisotropía de la capa el módulo de Young cambia dependiendo si el movimiento es vertical u horizontal. Para las capas de 8 μm $E_{8\mu\text{m},V} = 30.14 \pm 5.22 \text{ GPa}$ el vertical y $E_{8\mu\text{m},H} = 22.84 \pm 1.54 \text{ GPa}$ el horizontal. Así mismo se observó que cuando la capa es de menor espesor también disminuye este valor $E_{4.5\mu\text{m},V} = 23.35 \pm 0.91 \text{ GPa}$. Todos estos valores son para capas de silicalita sin calcinar medidas en ambiente de laboratorio, no encontrándose grandes diferencias entre el módulo de Young de las capas con y sin agente estructurante.

Sin embargo, muy interesante ha sido el hecho de que las estructuras sin calcinar presenten un comportamiento mecánico atípico cuando se elimina el agua adsorbida (ya sea a vacío o en nitrógeno seco). En estas condiciones el módulo de Young aumenta, siendo unos 7 GPa mayor de lo reportado para las micropalancas activadas.

Por último se han probado estas micropalanca para la detección de vapores, reportándose un buen comportamiento como sensor. El hecho de que toda la micropalanca sea porosa contrarresta la disminución de las cualidades mecánicas de la palanca.

Por último, al contrario de lo que cabría esperar, las micropalancas no activadas son las que presentan una mejor sensibilidad debido a que el módulo de Young cambia con la concentración de analito, debido principalmente a un efecto de condensación de los grupos silanoles de la estructura que afecta a las tensiones de la capa. Este efecto también produce una profunda deflexión de la micropalanca, por lo que se propone el estudio de este tipo de detección, como una buena herramienta para mejorar las posibilidades de sensado.

A parte del interés intrínseco de poder fabricar un sensor de vapores altamente sensible, este conocimiento es de especial interés a la hora de poder fabricar otro tipo de estructuras con las zeolitas como son las micromembranas autosostentadas que se presentan en el siguiente capítulo.

6. FABRICACIÓN DE MICROMEMBRANAS DE ZEOLITA

6.1 MOTIVACIÓN Y OBJETIVO DEL CAPÍTULO

Las membranas zeolíticas se han desarrollado para multitud de aplicaciones desde ya varias décadas, entre las que destacan la separación de isómeros [48, 351], pervaporación [8, 352, 353] o los reactores de membrana para eliminación de compuestos volátiles [354]. En bibliografía se encuentran extensas revisiones sobre estos temas [46, 180, 184, 355, 356]. En todos estos casos la membrana zeolítica se sintetiza sobre un soporte poroso, habitualmente cerámico (alúmina) o de acero.

La principal misión del soporte donde se crecen las membranas es proporcionarle la estabilidad mecánica necesaria, sin embargo también aporta resistencia al paso del fluido a su través lo que implica un menor flujo de separación. Es por esta razón que se han estudiado nuevos procedimientos para obtener membranas autosoportadas [357, 358]. Algunos de estos protocolos se basan en crecer la zeolita sobre soportes temporales, que luego son fácilmente eliminados, por ejemplo: mercurio, polímeros o celulosa [335, 359, 360]. Sin embargo, estas membranas tienen poca resistencia mecánica y su aplicabilidad es limitada.

La miniaturización en el campo de las membranas (micromembranas) tiene una serie de ventajas muy importantes, entre ellas desatancaría las siguientes; i) la probabilidad de obtener membranas libres de defectos es mayor, ii) las micromembranas son autosoportadas, por lo tanto se elimina la resistencia difusional del soporte, iii) permite un mayor control de los diseños y geometrías de la membrana, abriendo así paso a nuevas aplicaciones y iv) no le son ajenas las ventajas comunes con otros microdispositivos, como menor gasto de productos, fácil escalado, mejor control de parámetros, etc.

En la demarcación de la microescala, ya sea en el desarrollo de microseparadores o microrreactores, es necesaria la utilización de tecnología específica de microfabricación. Una primera aproximación, son los trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación por Mateo y cols [160, 190] donde se fabricaron micromembranas de silicalita en láminas de acero microperforado. Mediante laser, se realizaron perforaciones de 80 μm de diámetro en una lámina de acero de espesor 75 μm . La porosidad conseguida con las perforaciones fue de hasta el 9%. Posteriormente se realiza la síntesis hidrotermal de la silicalita hasta conseguir cubrir adecuadamente las perforaciones, con lo cual se obtienen micromembranas autosoportadas de zeolita. Estas fueron probadas satisfactoriamente en la separación de mezclas nitrógeno/propano.

Tomando como base estas experiencias previas, en este capítulo se ha propuesto desarrollar micromembranas de silicalita utilizando la tecnología de microfabricación estándar del silicio, con la vista puesta en el desarrollo de microseparadores y microrreactores fácilmente integrables en dispositivos "*lab-on-a-chip*". La primera propuesta de fabricación de micromembranas autosoportadas de zeolita utilizando técnicas de microfabricación sobre obleas de silicio, aparece 1997, den Exter y cols [152] detallan el protocolo de fabricación de micromembranas de silicalita en orientación "b", sin embargo el estrés producido durante la etapa de calcinación daba lugar a la rotura de las membranas desarrolladas. Es a partir del

año 2001, cuando el grupo del profesor Yeung demuestra las diferentes posibilidades de incorporar zeolitas a los microsistemas [154, 156], aplicándola a microseparadores y microrreacción [166, 188, 202, 305, 306]. Entre ellas propone un nuevo proceso de fabricación de micromembranas de silicalita en orientación “c”, en donde la calcinación se realiza a baja temperatura utilizando ozono, lo que impide que las estructuras colapsen. En 2004 publican la primera comunicación específica de micromembranas autosorteadas de zeolita tipo MFI en la que se estudia la separación de mezclas de $H_2/CH_4/CO_2$ [157, 189], con el objetivo de poder ser utilizadas junto con un reformador de combustible para suministro de hidrógeno a micropilas de combustible. Posteriormente, estas mismas micromembranas se han utilizado en reactores de membrana para micro pilas de metanol directo (μ -DMFC) [159, 198]. Es pues, en el ámbito del suministro de energía portátil se centran la mayor parte de las publicaciones al respecto.

En este capítulo se aborda la fabricación de micromembranas de zeolita utilizando los distintos procesos de microfabricación estudiados en los capítulos anteriores. El objetivo de conseguir la máxima área de permeación en relación con el volumen de chip, manteniendo la adecuada resistencia mecánica del conjunto y por supuesto, obteniendo buenas propiedades de separación (flujo y selectividad).

6.2 PROCESO DE FABRICACIÓN

6.2.1 DISEÑOS PRELIMINARES

El diseño básico de fabricación de una micromembrana autosorteadas consiste en eliminar el silicio que hace de soporte (grabado en volumen) mediante un ataque selectivo por vía húmeda (químico) utilizando disoluciones básicas de KOH o TMAH (ver Ilustración 20b).

El grabado en volumen del silicio utilizando medio básico conlleva una fuerte limitación espacial a la hora de la fabricación, ya que el ataque es anisotrópico (ver apartado 1.2.7.2 y ecuación (Ec. 2): $w_0 = w_m - z\sqrt{2}$). Por ejemplo; para una oblea de espesor $z = 300 \mu m$, siendo la apertura de la cara dorso (w_m) por donde se hace el grabado en volumen del silicio de $500 \times 500 \mu m^2$, se obtiene una membrana (w_0) de $75 \times 75 \mu m^2$. Esta área abierta supone solamente el 2,5% de la superficie aprovechable. Sin embargo, para una apertura (w_m) de $5000 \times 5000 \mu m^2$, la membrana obtenida es de $4500 \times 4500 \mu m^2$, lo que supone un aprovechamiento mejor de la oblea del 83%. Es por esta razón por la que se busca optimizar el diseño a realizar, con el objetivo de maximizar el área permeable por cm^2 de chip. En el caso del diseño de micromembranas propuestas por el grupo del profesor Yeung [154, 157, 166] (ver Ilustración 95a), considerando como unidad básica un chip de $1 cm^2$, la superficie aprovechable (permeable) es de solo un 3,31%, en donde la sección permeable de cada membrana es de $260 \times 260 \mu m^2$.

El protocolo preliminar propuesto (ver Ilustración 95b) se basa en el presentado por den Exter y cols [152] tras unas modificaciones menores. Estas ligeras modificaciones se centran en la etapa de la síntesis de la zeolita, ya que en nuestro caso se realiza la síntesis por la cara frontal y este paso es anterior a la grabado en volumen del silicio.

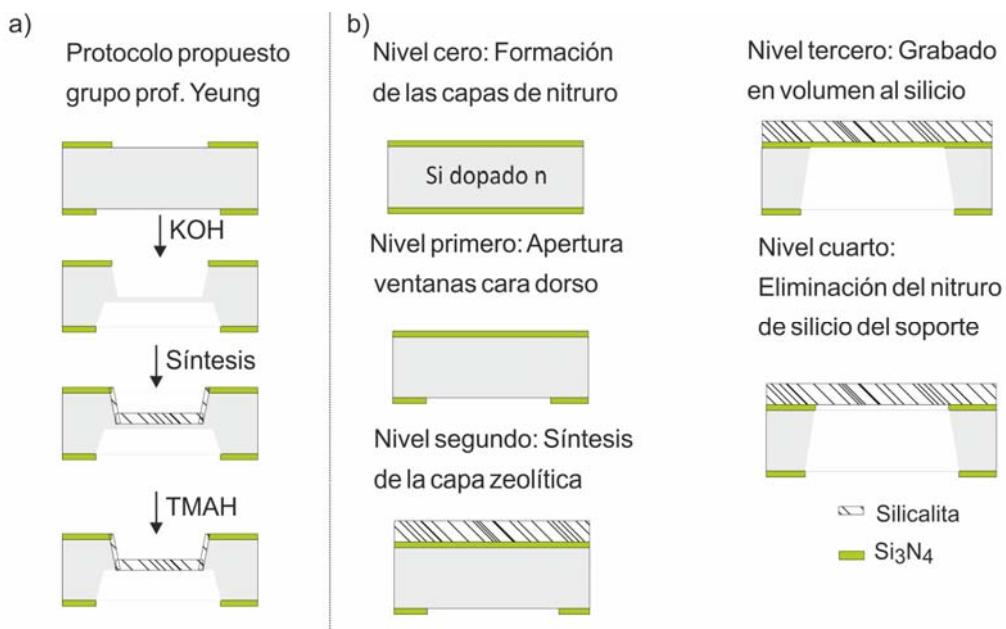


Ilustración 95: Protocolos fabricación micromembranas zeolitas: a) Protocolo propuesto por el grupo del prof. Yeung [154]. b) Protocolo propuesto en este trabajo y basado en den Exter y cols. [152].

Se parte de una oblea de silicio <100> de 3 pulgadas y 380 μm de espesor con 1 μm de nitrógeno de silicio LPCVD (Siltronix) de bajo estrés. Se realiza la etapa de fotolitografía óptica y el posterior grabado con RIE del nitrógeno de silicio por la cara dorso. Posteriormente se siembra la oblea mediante centrifugación y se lleva a cabo la síntesis hidrotermal de la zeolita siguiendo los protocolos expuestos en el capítulo 2. El siguiente paso consiste en el grabado en volumen utilizando KOH 25% a 80°C, hasta la completa eliminación del silicio del sustrato. Una vez en este punto, se obtiene membranas híbridas, zeolita – nitrógeno de silicio. Ya por último, utilizando ácido ortofosfórico concentrado a 185°C se elimina el nitrógeno que sustenta la capa zeolítica. Una modificación de este proceso consiste en eliminar el nitrógeno de la cara frontal al inicio del proceso, con lo que la zeolita se crece directamente sobre el silicio. En este caso es necesario la utilización de TMAH como agente grabador del silicio, al menos en la última fase del grabado cuando la disolución entra directamente en contacto con la zeolita ya que esta es disuelta fácilmente por el KOH. En ambos casos se protege la cara frontal de la oblea con un protector específico (www.ammt.com) que permiten el ataque básico del Si por la cara dorso protegiendo la otra. Ambos protocolos son válidos y se llevaron a cabo, no existiendo en las membranas obtenidas variaciones apreciables. Así mismo, se procesaron obleas con distintos espesores de capa de silicalita de 4,5 μm y 8 μm (dependiendo de la composición del gel utilizado), no encontrándose diferencias relevantes durante el proceso.

Con el objetivo de maximizar el área permeable por cm^2 de oblea, se han incluido en el diseño de la máscara fotolitográfica distintas aperturas de ventanas. En el Anexo 4 se incluye el diseño de las máscaras utilizadas. Siendo el tamaño básico de chip de 1 cm^2 (Ilustración 96), la mayor apertura corresponde a una única ventana de 5x5 mm^2 y cuya área permeable teórica final (Ec. 2) da lugar a una membrana de 4,4x4,4 mm^2 . La apertura de ventana más pequeña es de 0,7x0,7

mm² lo que corresponde a una sección permeable de 163x163 μm² y permite empaquetar 61 ventanas por chip.

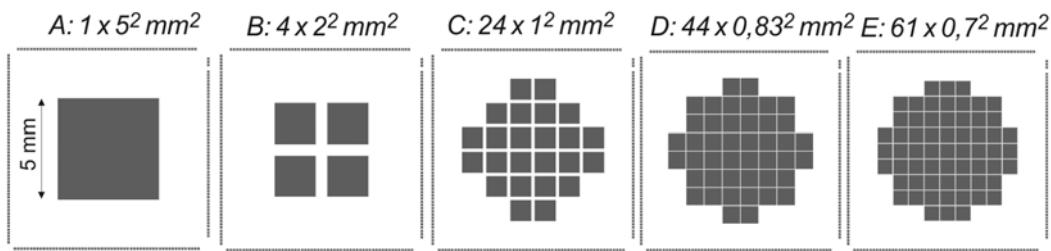


Ilustración 96: Diferentes diseños de la máscara de fotolitografía para la apertura de ventanas en la cara dorso de nitruro de silicio.

En la Tabla 16 se presentan las áreas de permeación estimadas. Hay que tener en cuenta que el área final va a ser mayor que la teórica, ya que se debe tener en cuenta el sobreataque, el cual dependerá del tiempo, temperatura y composición de la disolución del grabado húmedo. En esta misma tabla se muestran los resultados de fabricación obtenidos. Se observa que existe una limitación en el área de silicalita que puede estar autosostada, ya que para aperturas de membrana mayores a 290 μm x 290 μm prácticamente la totalidad de estas se encuentran rotas o con grandes grietas fácilmente perceptibles a simple vista.

Tabla 16: Área total de la máscara y área teórica (sin contar el sobreataque) permeable de los distintos diseños propuestos y resultados obtenidos después de los distintos pasos del proceso de fabricación. (*)Aunque la mayoría de las membranas resultaron correctas, en algunas se observaron grietas.

Diseño w _m cara dorso	A: 1x5 ² mm ²	B:4x2 ² mm ²	C:24x1 ² mm ²	D:44x0,83 ² mm ²	E:61x0,7 ² mm ²
w ₀ (mm) μmembrana cara frontal	4,463	1,463	0,463	0,290	0,163
Nº μmemb/cm ²	1	4	24	44	61
Área teórica permeable w ₀ ² ·N (mm ²)	19,91	8,55	5,13	3,76	1,61
μmembrana soportada en nitruro	Correcta	Correcta	Correcta	Correcta	Correcta
μmembrana autosostada	Rota	Rota	Rota	Correcta ^(*)	Correcta

Esta rotura de las membranas se debe a las tensiones internas de la propia capa. Estas tensiones son producidas por el crecimiento de los cristales, que hace que la densidad de la capa no sea homogénea en toda su sección transversal. Como se ha podido comprobar en los distintos ensayos utilizando micropalancas de silicalita (ver sección 5.5) las tensiones internas provocan curvaturas y deformaciones en la estructuras en voladizo, por lo tanto, en estructuras ancladas

es razonable que estas tensiones generadas sean las responsables del colapso de la estructura. Además, este estrés se ve aumentado cuando se someten las micromembranas a ciclos de temperatura; por ejemplo, la calcinación a 480°C, resulta en la fractura de prácticamente la totalidad de ellas, incluso las más pequeñas.

6.2.2 NUEVO DISEÑO Y PROTOCOLO DE FABRICACIÓN FINAL

Los resultados mostrados en la Tabla 16 ponen de manifiesto las limitaciones del esquema de microfabricación adoptado de los trabajos previos para la obtención de altos ratios de área permeable por cm^2 de chip. En estas condiciones, las dimensiones de las micromembranas de silicalita no superaron los $290 \times 290 \mu\text{m}^2$. En el diseño fabricado por el grupo del profesor Yeung, el área maxima de cada micromembrana es de $260 \times 260 \mu\text{m}^2$; por lo que es de suponer que se encontraran con este mismo tipo de limitaciones, debidas al estrés interno de la silicalita crecida en orientación "c". Una de las posibilidades para aumentar el área permeable por cm^2 es reducir el espesor de la oblea, y así perder menor área cuando se realice el ataque anisotrópico. Esta solución tiene un límite ya que hace falta un sustrato que de cierta resistencia mecánica a la capa tanto para el procesado, síntesis hidrotermal,... como luego para las distintas pruebas de permeación. Otra posible solución es realizar un grabado isotrópico en volumen del silicio, sin embargo esto conlleva el uso de *deep-RIE* que es una tecnología mucho más costosa y complicada que el ataque húmedo.

Por las razones comentadas, se ha propuesto un nuevo diseño que utiliza un enrejado de nitruro de silicio (de bajo estrés) como soporte estructural de la membrana zeolítica, simulando el comportamiento mecánico de una estructura de hormigón armado. En la Ilustración 97 y Tabla 17 se describe el proceso seguido para la fabricación de micromembranas de zeolita de amplia relación de aspecto. En el Anexo 4 se muestra detalladamente las distintas combinaciones de enrejado utilizado.

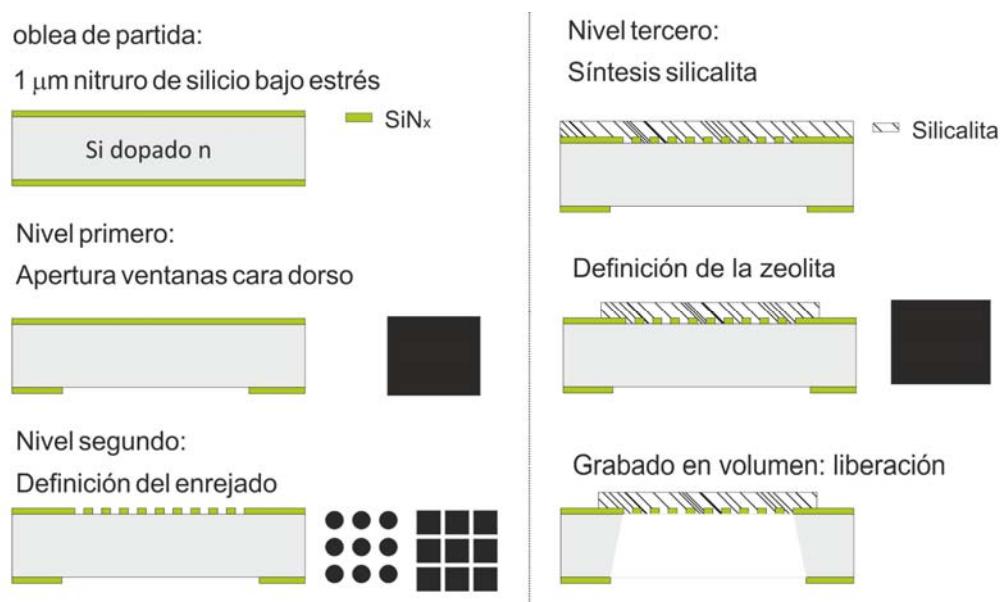


Ilustración 97: Etapas de la fabricación de micromembranas de zeolita de amplia relación de aspecto. Esquema del corte transversal y diseño de la máscara de fotolitografía.

Tabla 17: Etapas de la fabricación de micromembranas de zeolita de amplia relación de aspecto.

Nº de Etapa	Descripción
Nivel cero: Formación de las capas de nitruro de silicio.	
1	Preparación del inicio del RUN.
2	Seleccionar obleas: Obleas 380 μm Silicio: Tipo N (fosforo); resistividad de 1 - 5 ohm·cm.
3	Crecimiento de 1 μm de nitruro de silicio mediante LPCVD (Empresa Siltronix)
4	Limpieza general.
Nivel primero: Apertura ventanas cara dorso	
5	Proceso fotolitográfico en la cara dorso. Máscara 1: Apertura ventanas. Resina: TI35ES (2,6 μm de espesor)
6	Grabado del nitruro mediante plasma reactivo RIE (dejando 100nm)
7	Eliminación de la resina con acetona y ultrasonidos.
8	Limpieza general
Nivel segundo: Definición del enrejado	
9	Proceso fotolitográfico en la cara frontal. Máscara 2: Contactos. Resina: TI35ES (2,6 μm de espesor)
10	Grabado del nitruro mediante plasma reactivo RIE (dejando 100nm)
11	Eliminación de la resina con acetona y ultrasonidos.
12	Limpieza mediante HF 45% (para eliminar los 100nm remanentes de nitruro tanto de la cara dorso como de la frontal)
13	Aclarado con agua.
Nivel tercero: Definición de la zeolita y liberación de las estructuras	
14	Síntesis de silicalita (ver sección 2.6.1.)
15	Proceso fotolitográfico en la cara frontal. Máscara 3: Zeolita. Resina: AZ 6624 (2,4 μm de espesor)
16	Grabado húmedo de la zeolita mediante Buffer-HF (ver sección 3.4.1.)
17	Grabado en volumen al silicio mediante disolución básica: KOH 20% a 80°C hasta un espesor de silicio de 50 μm , y

	posteriormente TMAH 25% a 90°C. Protección cara frontal con el portaoblaes.
18	Aclarado con agua y secado en estufa
19	Inspección y final del proceso

La parte más novedosa que se incluye en el proceso es la formación de un enrejado donde se asienta la capa zeolítica para darle consistencia mecánica. También se ha incluido en este protocolo una etapa más de fotolitografía, en la que se define mediante grabado con BHF la zona específica que va a ocupar la membrana de zeolita, distinguiéndola del resto de la superficie del chip. De esta forma se facilita el encapsulado posterior del chip y la integración dentro de un conjunto de diferentes microseparadores, aunque dentro de este trabajo no se ha llegado a completar esta opción.

Considerando la tasa de éxito de las micromembranas autosoportadas no supera las $290 \times 290 \mu\text{m}^2$, la luz de malla que se ha planteado para el enrejado en el nitruro no es mayor de $200 \mu\text{m}$ de lado. En la Ilustración 98 se muestra la oblea finalizada y en detalle dos de los diseños planteando de enrejado. Los diseños de malla propuestos implican motivos circulares y rectangulares.

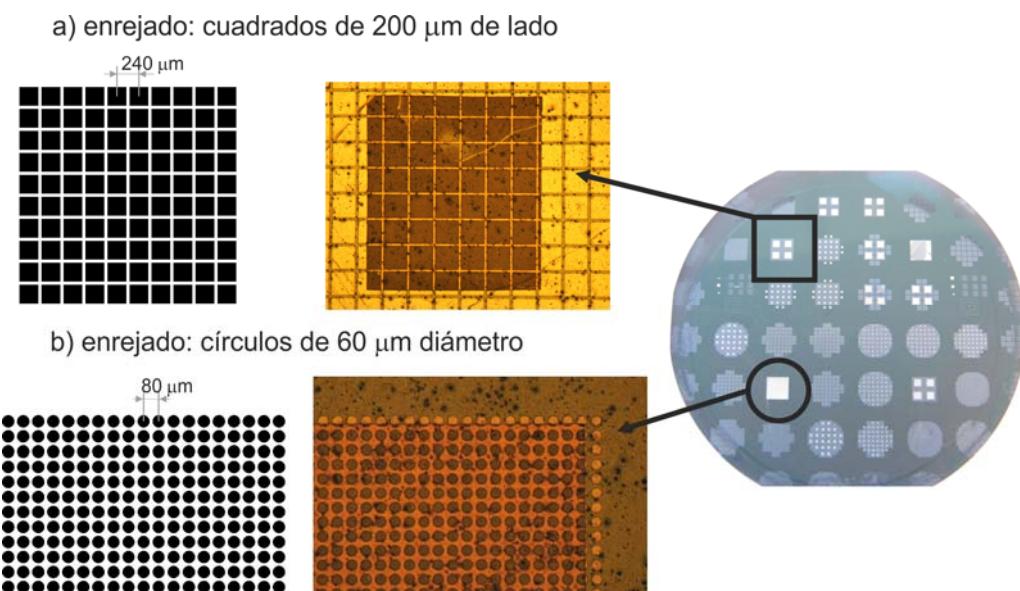


Ilustración 98: Esquema e imágenes del microscopio óptico de dos de los modelos de enrejado propuestos.

El mallado circular proporciona mejor resistencia mecánica al conjunto pero una menor área permeable con respecto uno rectangular para la misma dimensión característica. En los diseños de la ilustración el área permeable del modelo de círculos (diámetro de $60 \mu\text{m}$ y espaciado de $20 \mu\text{m}$) es el 57% del área total, mientras que para el modelo rectangular (lado $200 \mu\text{m}$ y espaciado de $40 \mu\text{m}$) supone el 83% del total de la ventana abierta. En las imágenes de la Ilustración 99 (apartados a y b) se muestra en detalle cómo se integra el enrejado entre la zeolita. En la imagen SEM del apartado c se puede medir con exactitud el grado de sobreataque que se ha producido. La foto de la Ilustración 99d recoge algunas de las micromembranas utilizadas posteriormente en los experimentos de permeación.

Estas se muestran una vez pegadas al soporte que se ha utilizado en el módulo de permeación.

Así mismo en la Tabla 18 se presentan los resultados de fabricación obtenidos para las membranas con enrejado, observándose resultados muy buenos en cuanto al aumento del área permeable por área de chip, ya que incluso los diseños de 5 mm de apertura de ventana con mallado circular de 60 μm se han fabricado correctamente. Comentar de nuevo, que la ventana abierta real va a ser más grande que el área teórica debido al efecto del sobreataque del grabado húmedo con TMAH (Ec. 2). Para cada membrana fabricada se ha medido el área final permeable utilizando el calibrado de un microscopio óptico, esta área medida es la que posteriormente se utilizada en el cálculo de las medidas de permeación.

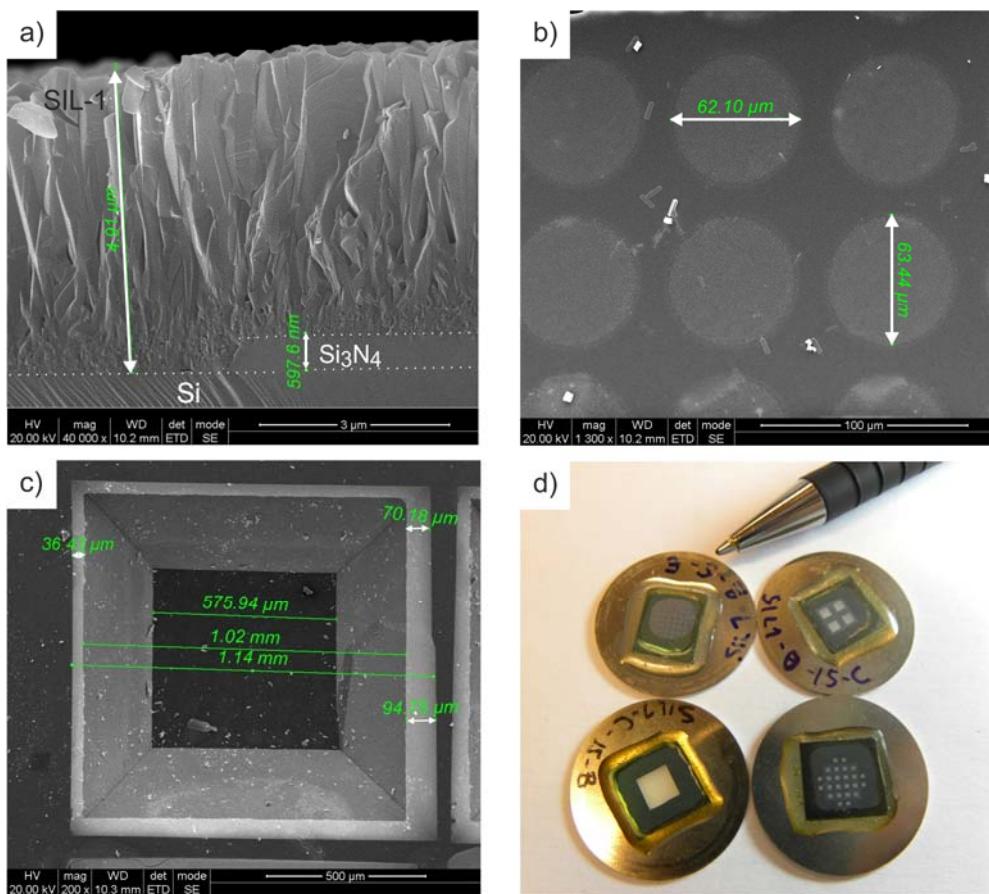


Ilustración 99: Imágenes donde se muestra en detalle las membranas con enrejado de nitruro fabricadas. a) Corte transversal de la capa de silicalita sobre el enrejado previo a la liberación. b) Cara dorso de la micromembrana con rejilla circular. c) Cara dorso de una membrana de 1 mm de lado, donde se pueden observar el sobreataque producido por el medio básico. d) Vista final de las micromembranas fabricadas pegadas a la arandela de acero inoxidable donde se realizan las medidas de permeación.

Como se ha expuesto en este apartado, la utilización de un enrejado de nitruro de silicio para darle estabilidad a la capa de zeolita supone un gran avance a la hora de economizar la superficie de oblea a utilizar, así como para la posible integración en microseparadores o microrreactores y otros dispositivos *lab-on-a-chip*. La mayor apertura de micromembrana conseguida haya sido de $5 \times 5 \text{ mm}^2/\text{cm}^2$ de chip. Con una optimización adecuada de los parámetros de diseño se estima que se podrán conseguir mayores superficies de permeación.

Tabla 18: Comparación entre la fabricación de micromembranas con y sin enrejado.

Diseño w_m cara dorso	A: 1×5^2 mm^2	B: 4×2^2 mm^2	Enrejado A: $1 \times 5^2 \text{ mm}^2$	Enrejado B: $4 \times 2^2 \text{ mm}^2$
w_0 (mm) μmembrana cara frontal	4,463	1,463	4,463	1,463
Nº μmemb/cm ²	1	4	1	4
Tipo de enrejado	Ninguno	Ninguno	Circular: $\phi = 60 \mu\text{m}$	Cuadrado: $\phi = 200 \mu\text{m}$
Porosidad rejilla (%)	100%	100%	57%	83%
Área teórica permeable (mm ²)	19,91	8,55	11,35	7,44
μmembrana autosoportada	Rota	Rota	Correcta	Correcta

En lo que respecta a la activación de la membrana, esta se lleva a cabo al final del proceso de microfabricación, utilizando el protocolo de calcinación con ozono a 200°C. Como se ha comentado ampliamente en el capítulo 4, las altas temperaturas hacen que las membranas se quiebren debido a que aumentan considerablemente las tensiones internas de la capa. La propuesta de activación utilizando el protocolo RTP hasta 700°C no es adecuada para este tipo de estructuras. Aunque el calentamiento y el enfriamiento es rápido (1 min) las estructuras liberadas también colapsan. Como también se ha discutido, tampoco es viable la eliminación del agente estructurante en etapas previas de fabricación debido a que la zeolita se vuelve permeable y el ataque húmedo con TMAH hace que la estructura no soporte el grabado.

6.3 SEPARACIÓN CON MEMBRANAS ZEOLÍTICAS

Una membrana es un medio semipermeable capaz de separar los componentes de una mezcla gaseosa o líquida por medio de una fuerza impulsora. Esta fuerza impulsora que crea un flujo a través de la membrana puede ser debida a una diferencia de presión total, presión parcial, concentración o potencial eléctrico. El flujo permeado estará enriquecido en uno de los componentes de la mezcla de alimentación.

Los términos flujo y permeación son ampliamente utilizados en tecnología de membranas. Ambos términos pueden ser dados en base mísica, molar o volumétrica. El flujo (J_i) de uno de los componentes de la mezcla a una temperatura dada es la cantidad de dicho compuesto por unidad de tiempo y área permeable $[J_i] = [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$. La permeación (P_i) para uno de los componentes de una mezcla gaseosa se calcula a partir de la fuerza impulsora necesaria para llevar a cabo la separación. En el campo de separaciones de gases, la fuerza impulsora se

expresa como el gradiente de presión parcial entre ambos lados de la membrana para la especie que permea.

$$(Ec. 23) P_i = \frac{J_i}{\Delta P_i} [mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}]$$

La selectividad ideal ($\alpha_{i,j}^{ideal}$) es un parámetro comúnmente utilizado como medida del comportamiento de la membrana. Este valor es calculado como el cociente entre las permeaciones individuales de ambos gases, a una temperatura y condiciones dadas.

$$(Ec. 24) S_{i,j}^{ideal} = \frac{P_i}{P_j}$$

La selectividad ideal no hay que confundirla con el factor de separación ($\alpha_{i,j}$) o selectividad real de separación de una mezcla. El grado de separación se calcula a partir de las fracciones molares de cada uno de los componentes de la mezcla la corriente de permeado y retenido:

$$(Ec. 25) \alpha_{i,j} = \frac{(y_i/y_j)_{permeado}}{(x_i/x_j)_{retenido}}$$

Esta relación describe la capacidad de una membrana de separar dos componentes de una mezcla a unas condiciones de temperatura, presión determinadas y fuerza impulsora determinada.

Para membranas microporosas, los valores de selectividad ideal se suelen comparar con la selectividad Knudsen $\alpha_{(i/j)}^{Kn}$, bajo condiciones donde el recorrido libre medio de las moléculas es superior al tamaño de poro, este tipo de selectividad es característica de las membranas mesoporosas. Cuando este mecanismo de separación es predominante, las especies gaseosas de menor peso molecular penetran más rápido que las más pesadas. La selectividad en el caso de la difusión de Knudsen es independiente de la presión y es proporcional a la raíz cuadrada del inverso de sus masas moleculares:

$$(Ec. 26) \alpha_{i,j}^{Kn} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad \rightarrow \quad \alpha_{CO_2,H_2}^{Kn} = \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{CO_2}}} = 0,21$$

Una selectividad experimental superior al límite de Knudsen indica la presencia de microporos a través de los cuales el mecanismo de transporte puede ser por tamizado molecular y flujo gaseoso activado (en el caso de que no haya interacción con las paredes), o por adsorción superficial y difusión en multicapas (si hay interacciones pared-molécula).

El mecanismo de transporte por tamizado molecular (ver Ilustración 9) en membranas zeolíticas ha sido ampliamente estudiado para la separación de isómeros, donde las propiedades químicas son prácticamente idénticas en ambos compuestos pero la estructura (tamaño y forma de la molécula) es claramente distinta, como por ejemplo la separación de mezclas de butano / isobutano [361, 362] o p-xileno / o-xileno [48, 363] con membranas de zeolita tipo MFI. Cuando el tamaño de las moléculas a separar es relativamente inferior al tamaño de poro de la zeolita, el mecanismo predominante en la separación de mezclas va a depender de la diferentes interacciones químicas zeolita – molécula. En este caso, en una mezcla, la molécula que interaccione más fuertemente con la pared del poro se adsorbe preferencialmente y difunde superficialmente bloqueando o dificultando la

permeación del resto. Tal es el ejemplo de la separación n-butano / hidrógeno con silicalita [364-366]. En este caso, la permeación individual del hidrógeno es mayor que la del n-butano; sin embargo cuando ambas moléculas están presentes, el butano se adsorbe en la superficie obstaculizando la permeación de hidrógeno y obteniéndose buenos factores de separación butano / hidrógeno ($\alpha > 100$). Esto mismo ocurre con la separación de CO_2/H_2 [364, 367-369]. Ambas moléculas son bastante menores que el tamaño de poro de la estructura MFI, pero es el dióxido de carbono el que se adsorbe fuertemente en la silicalita ($\text{Si}/\text{Al} = \infty$) y por lo tanto se produce la separación preferencial de este ($\alpha = 12$) [364]. La adsorción del CO_2 varía dependiendo de la relación Si/Al de la estructura, al aumentar el aluminio aumenta la acidez de la zeolita y por lo tanto disminuye la adsorción de CO_2 . Esta también se puede modelar en función del catión de intercambio utilizado [370-372] o por la funcionalización de los poros, por ejemplo con aminas para reforzar la adsorción de CO_2 [373].

La temperatura es uno de los parámetros que más influye en la permeación de las moléculas y por tanto en la separación [367, 374, 375], ya que de esta depende el mecanismo de transporte. En la Ilustración 100 se muestra la evolución típica de la permeación individual de un gas a través de una membrana zeolítica [374]. Se distinguen tres zonas, a bajas temperaturas (AB) la adsorción es alta, y la permeación aumenta con la temperatura ya que esta controla la movilidad/difusividad de las moléculas adsorbidas, aunque el grado de ocupación decrezca. A una temperatura dada (B) se llega a un máximo en la permeación, a partir del cual decrece (BC) debido a que el aumento de la movilidad de las moléculas no compensa la disminución de la superficie ocupada. Este valor de temperatura, para un máximo de permeación es función, para una misma zeolita, de la naturaleza de la molécula que permea. En el tramo ABC, cualquiera que sea el mecanismo de transporte controlante, este implica interacciones de las moléculas con la pared del poro. Sin embargo, el punto C representa la temperatura a partir de la cual la adsorción es despreciable. A partir de aquí el transporte está controlado por la difusión en fase gas a través de los microporos, que está activada por la temperatura.

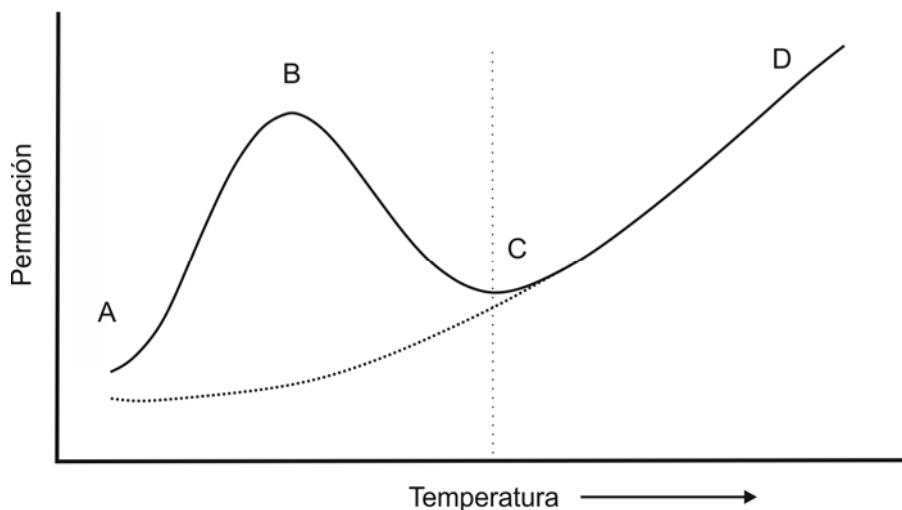


Ilustración 100: Permeabilidad individual de un gas a través de una membrana de zeolita en función de la temperatura, adaptado de Santamaría y Coronas [374].

6.4 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE PERMEACIÓN

Una de las posibles aplicaciones de estas micromembranas de silicalita es en la purificación de hidrógeno procedente de corrientes de reformado y su utilización en sistemas portátiles de producción de energía como son las pilas de combustible. La caracterización de estas membranas se ha llevado a cabo estudiando su comportamiento para la separación de mezclas de H_2/CO_2 . Se ha estudiado la permeación individual de cada gas y el factor de separación de una mezcla equimolar a diferentes temperaturas.

Las pruebas de permeación se han llevado a cabo utilizando un módulo comercial de permeación (Ilustración 101) (Pall Corporation PN1209) el cual se ha modificado de acuerdo a los requerimientos deseados. La entrada de gases (alimentación y barrido) y salida de los mismos (retenido y permeado) se realiza mediante un sistema de tubos concéntricos. Para mejorar el contacto en la membrana la entrada del gas se sitúa una altura de solo 5 mm. También se ha añadido una entrada de termopar para mejorar el control de la temperatura en el dispositivo. El chip con las micromembranas se pega, mediante resina epoxi (Araldit), a una arandela de 2,5 cm de diámetro externo y 0,5 cm de diámetro interno (Ilustración 99d). El curado de la resina se realiza en estufa de vacío (500 mbar) a 200°C durante 12 h, de esta manera se evita que la posible liberación de solventes que queden retenidos por la membrana zeolítica e interfieran en sus propiedades de permeación. La arandela se encaja en el asiento de la celda, que se cierra mediante roscado al cuerpo sobre el que asienta la junta tórica de vitón que garantiza el perfecto sellado de la misma hasta temperaturas de 220°C.

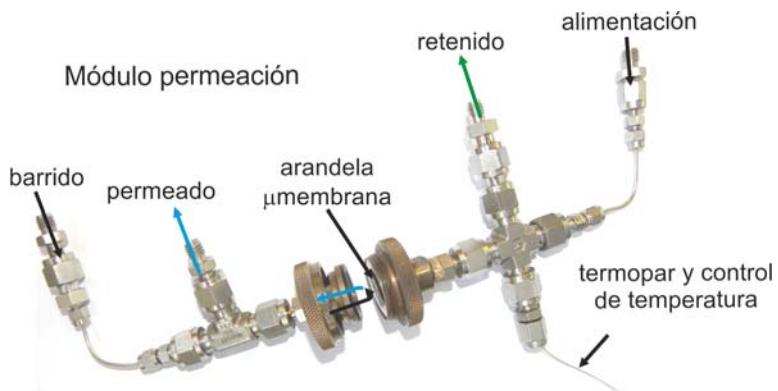


Ilustración 101: Celda de gases utilizada para las medidas de permeación.

En la Ilustración 102 se muestra el diagrama de flujo del sistema experimental para la medida de la permeación de gases. Mediante un conjunto de controladores básicos de flujo (Alicat Scientific; rango: 0-10 ml/min) se realiza la mezcla de alimentación (10 ml/min de $H_2/CO_2 = 1$) que se introduce a la celda de permeación. Mediante otro controlador se introducen 10 ml/min de Ar, que es el gas de barrido utilizado. La celda es calorifugada mediante una cinta térmica de silicona que permite realizar experimentos de permeación a temperatura variable y controlada. El controlador de temperatura (Eurotherm PID 3216) permite distintos programas de calentamiento a rampa controlada. Las composiciones de las corrientes de permeado y retenido se analizan mediante un micro cromatógrafo (μ GC) de gases (Varian CP4900) de dos canales. Uno es para gases no polares como el H_2 y otro para moléculas polares (CO_2, H_2O). Se dispone de una válvula (Valco) de

cuatro vías con actuación externa programable que permite dirigir la corriente deseada (permeado o retenido) al cromatógrafo para su análisis (Detector TCD, T^a inyector = 110°C, T^a columna no-polares = 40°C, T^a columna polares = 60°C).

En la línea de retenido se ha colocado una válvula de aguja para la regulación de presión y poder trabajar a presión diferencial mayor que cero. Esta diferencia de presión entre los dos lados de la membrana se mide mediante un sensor de presión diferencial diseñado por el Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza, que tiene un rango de medida de 4 bar, con precisión de 0,01 bar. Controlando la presión, se realizaron una serie de experiencias de rotura de las membranas para comprobar la estanqueidad y estabilidad mecánica de las mismas. Las de mayor apertura de ventana (aprox 5 mm x 5 mm), soportan una sobrepresión de hasta 0,5 bar. Las más pequeñas (aprox 260 µm x 260 µm) fueron testeadas hasta alcanzar la presión de 4 bar sin observar que se produjeran defectos. Este dato concuerda con las medidas de resistencia de las micromembranas fabricadas por el grupo del prof. Yeung [166].

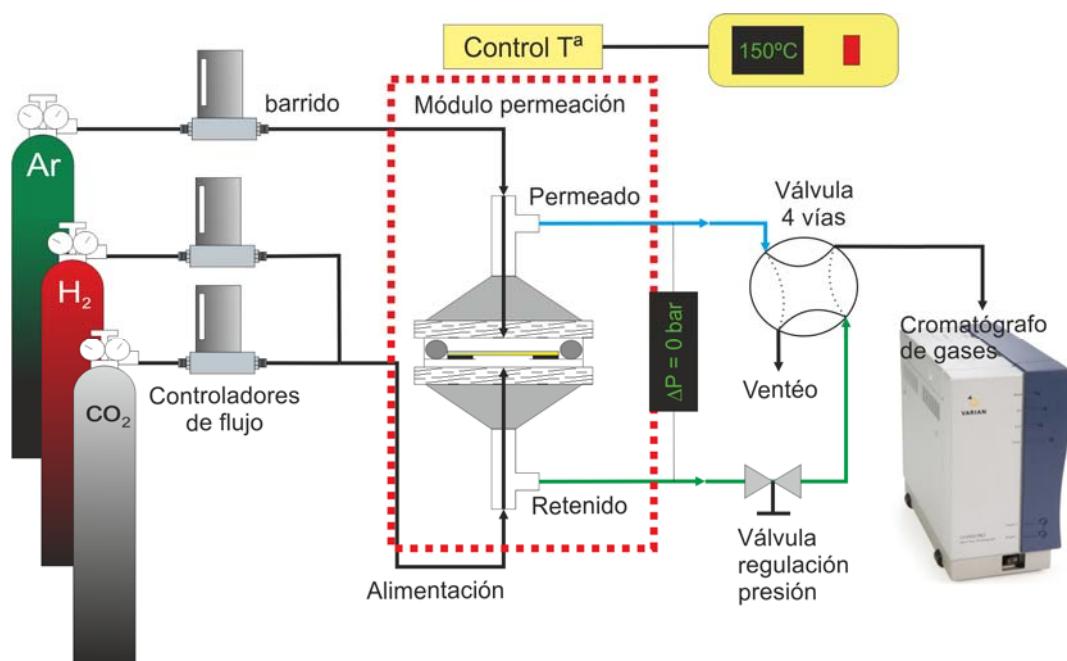


Ilustración 102: Esquema del sistema experimental de medida de la permeación.

6.5 RESULTADOS DE PERMEACIÓN

6.5.1 ACTIVACIÓN IN-SITU DE LA MEMBRANA

Como ya se ha comentado detalladamente en el capítulo 4, la calcinación a baja temperatura utilizando ozono como agente oxidante es el procedimiento más adecuado para la activación de las estructuras autosostentadas de silicalita. En el caso de las micromembranas, este proceso se ha realizado en la propia celda de gases, utilizando el sistema experimental para registrar el aumento de la permeación a través de la membrana. La activación “in situ” de la membrana permite la monitorización del proceso de activación. Esta información es muy interesante para analizar la cinética de activación, difícil estudiar de forma

sistemática con técnicas post-tratamiento como la termogravimetría o el análisis FTIR.

La activación de la micromembrana se lleva a cabo introduciendo una corriente de alimentación de oxígeno (10 ml/min) con una concentración de 1500 ppm de ozono. Como barrido se utiliza un flujo de argón de 10 ml/min. La corriente de permeado se analiza en el cromatógrafo de gases que permite la adquisición de datos cada 4 minutos, registrando la cantidad de O_2 que pasa a su través. En todos los casos la rampa de calentamiento utilizada ha sido de 1°C/min hasta el punto de consigna requerido. La temperatura y el flujo de ozono se mantiene hasta que se registra permeación de oxígeno constante, por lo que la activación se da por concluida.

En la Ilustración 103a se muestra como varía el flujo de oxígeno durante la activación de dos micromembranas (O3_1 y O3_2 ver características Anexo 4) (espesor 4 μm) para dos temperaturas distintas: 150°C y 200°C. Como se observa, previo al encendido del ozonizador, durante la etapa del calentamiento el flujo de oxígeno registrado (medido mediante el μGC) es $J_{O_2} = 0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, lo que supondría una permeación $P_i = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Este valor es dos órdenes de magnitud menor que el obtenido con la membrana activada, por lo que se puede decir que la membrana no tiene grandes defectos y se considera impermeable. Una vez que se ha alcanzado el punto de consigna, se enciende el ozonizador y comienza la activación. Se observa claramente, que a 200°C es necesaria media hora en ozono, mientras que a 150°C el mismo flujo de oxígeno se consigue pasadas 4 horas de activación. Kwan y cols [189] realizan la activación de micromembranas autosostenidas de 5 μm de espesor de ZSM-5 por este mismo procedimiento de ozonización, pero a temperatura de 100°C, por lo que es necesario hasta 21 horas de proceso. Al reducir la temperatura se evita la deshidratación y se preservan los grupos silanoles originales de la síntesis de las zeolitas.

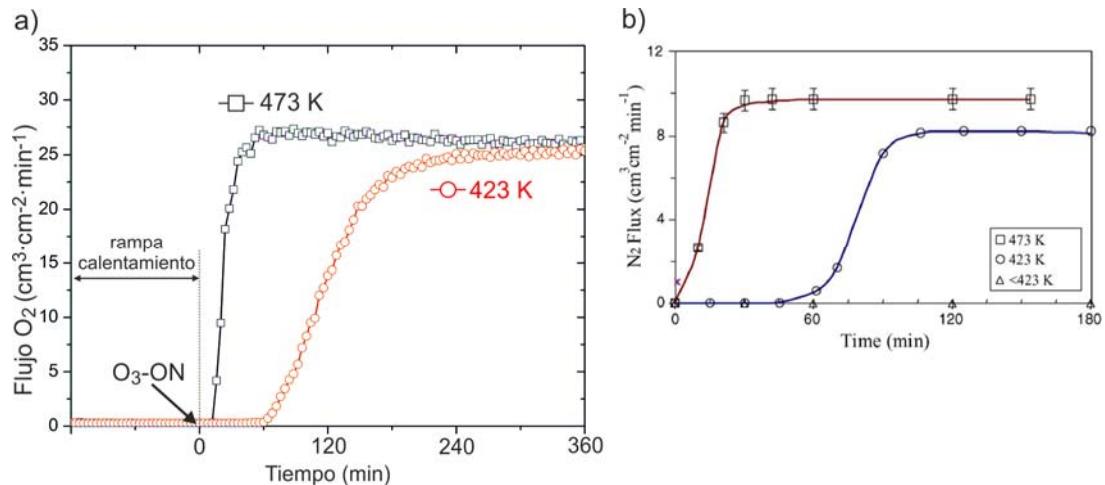


Ilustración 103: a) Activación in-situ con ozono; permeación de oxígeno frente al tiempo y temperatura de ozonización para dos micromembranas de silicalita de 4 μm de espesor. b) Resultados de activación con ozono de Heng y cols [328] para membranas de silicalita de 2 μm sobre soportes de alúmina.

En el apartado b de la ilustración, se ha incluido un experimento análogo reportado por Heng y cols. [328]. En este caso se trata de membranas de silicalita de 2 μm de espesor, la mitad que en nuestro caso, sintetizadas sobre soportes

tubulares de alúmina (diámetro de poro del soporte = 0,1 μm). Para la temperatura de 200°C casi no se aprecia diferencia en el tiempo de activación (aprox. 30 min en ambos casos). Sin embargo, como era de esperar, cuando se disminuye la temperatura, el tiempo, es considerablemente mayor en nuestras membranas ya que tienen el doble de espesor. Las micromembranas autosoportadas tienen el doble de espesor que las membranas soportadas y sin embargo el flujo de permeación de oxígeno es bastante mayor, eso pone de relieve la importante resistencia a la transferencia de materia que impone el soporte, y que se consigue eliminar en los diseños autosoportados.

6.5.2 SEPARACIÓN DE MEZCLAS BINARIAS H_2/CO_2

En esta sección se exponen los resultados de permeación individual de hidrógeno y dióxido de carbono, y la separación de una mezcla equimolar de ambos gases. Se seleccionaron 16 micromembranas de diferentes diseños y dimensiones (ver resultados en Anexo 5), se pegaron en sus respectivos arandelas para llevar a cabo la activación *in-situ* de ozono a 200°C y la posterior separación de mezclas. El principal problema encontrado ha sido la rotura de varias de ellas durante la manipulación en la celda de gases, en especial las de mayor tamaño por ser las más delicadas. Esto pone de relieve la necesidad de implementar una celda de gases apropiada para estos diseños (encapsulado).

En la Tabla 19 y la Tabla 20 se muestran los resultados de permeación a temperatura ambiente para tres de las micromembranas con las que mejores resultados de separación se obtuvieron. En todos los casos se ha trabajado a una presión diferencial nula $\Delta P = 0$ entre el retenido y el permeado. El área de la membrana que se ha tenido en cuenta para los cálculos ha sido el área total de ventana abierta en el silicio, medida mediante observación al microscopio óptico. En el caso de estas tres micromembranas. La porosidad se calcula restando la superficie ocupada por la rejilla. Estas tres micromembranas tienen un espesor de capa de silicalita de 4 μm .

A partir de los datos de selectividad ideal y factor de separación reportados se puede concluir que el mecanismo principal de transporte a través de la membrana de silicalita es el basado en la adsorción / difusión molecular [376]. El CO_2 se adsorbe fuertemente sobre la silicalita a bajas temperaturas mientras que el hidrógeno principalmente difunde en la fase gas (Adsorción [369, 370]: $-\Delta H_0(\text{CO}_2) = 23,6 \text{ kJ/mol}$; $-\Delta H_0(\text{H}_2) = 5,9 \text{ kJ/mol}$) Esto se observa claramente en la membrana O3_1, donde se obtienen bajos flujos de H_2 pero alta permeación de CO_2 dando lugar a una selectividad ideal $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}^{\text{ideal}} = 10,6$ y un factor de separación $\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2} = 5,9$. El factor de separación reportado por Bakker y cols [364, 367, 377] para membranas de silicalita (50 μm de espesor) sobre soportes de acero poroso fue de $\alpha = 12$. Recientemente. Para membranas de silicalita de 0,7 μm de espesor soportadas en discos de alumina Hedlund y cols [368] han obtenido valores del factor de separación de $\alpha = 32$ y altos flujos de permeación. Valor obtenido trabajando a 2°C y 8 bar de sobrepresión para aumentar el grado de ocupación superficial y por tanto aumentar los flujos de las especies adsorbibles; condiciones no aplicables a nuestras micromembranas.

Tabla 19: Permeación individual H_2 y CO_2 a 25°C.

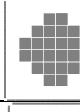
Membrana (espesor 4μm)	Diseño	Área membrana (mm ² /cm ²)	Porosidad	Permeación individual (mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹)·10 ⁻⁷		S_{CO_2/H_2}^{ideal}
				H_2	CO_2	
O3_4		7,1	95%	170	440	2,5
O3_3		4,6	90%	160	551	3,4
O3_1		4,6	90%	13,6	144	10,6

Tabla 20: Separación de una mezcla equimolar de H_2/CO_2 .

Membrana (espesor 4μm)	Permeación (mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹)·10 ⁻⁷		S_{CO_2/H_2}	α_{CO_2/H_2}
	H_2	CO_2		
O3_4	37,8	81,3	2,2	1,8
O3_3	22,7	68,6	3,0	2,4
O3_1	2,1	14,1	6,7	5,9

En las otras dos micromembranas (O3_3, O3_4) la selectividad es menor, por lo que se puede decir que existen imperfecciones en la capa, o algún tipo de defecto en el orden de mesoporos (2-50 nm)(ej.: defectos intercristalinos en las fronteras de grano). El mecanismo principal a través de estos defectos es la difusión Knudsen ($\alpha_{CO_2,H_2}^{Kn} = 0,21$). Se observan mayores flujos de permeación, pero la selectividad disminuye ya que el H_2 , al ser la molécula de menor tamaño permea más fácilmente.

Las publicaciones existentes de micromembranas autosoportadas del grupo del profesor Yeung [157, 166, 198] reportan valores de permeación individual de H_2 de $45,3 \cdot 10^{-7}$ mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹ (49 micromembranas de 260x260μm² y espesor 5 μm). Estas micromembranas fueron probadas en la separación de una mezcla ternaria de composición 61,7% H_2 / 12,3% CH_4 / 26% CO_2 obteniéndose un $\alpha_{CH_4/H_2} = 1,5$ y $\alpha_{CO_2/H_2} = 1,5$ y una permeación total de la mezcla de $9,6 \cdot 10^{-7}$ mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹. Valores por debajo de los obtenidos en el presente trabajo. En la Tabla 21 se comparan algunos de los resultados de permeación de gases para membranas MFI reportados en la literatura, (incluyendo los ya comentados) con los obtenidos en este capítulo para micromembranas autosoportadas de silicalita. La principal conclusión es que al eliminar el soporte se obtienen mayores permeaciones de los gases sin necesidad de trabajar a altas presiones, como es el caso de la mayoría de las membranas soportadas expuestas.

Tabla 21: Separación de mezclas de gases para membranas MFI a temperatura ambiente (*)
Describe la fuerza impulsora utilizada por los autores.

Soporte	Espesor zeolita (μm)	Zeolita	Método(*)	Mezclas	Permeación $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot10^{-7}$.	α	Ref.	
$\mu\text{membrana autosostentada}$	4	Sil-1	Barrido He $\Delta P=0$	CO_2/H_2 50/50	H_2 2,1	CO_2 14,1	CO_2/H_2 5,9	O3_1
	4	Sil-1	Barrido He $\Delta P=0$	CO_2/H_2 50/50	H_2 37,8	CO_2 83,1	CO_2/H_2 1,8	O3_4
	5	Sil-1	$\Delta P=41 \text{ kPa}$	$\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 62/12/26	H_2 5,1	CO_2 1,6	CO_2/H_2 1,5	Leung y Yeung ^[157]
	5	ZDM-5 Si/Al 40	$\Delta P=41 \text{ kPa}$	$\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 62/12/26	H_2 2,2	CO_2 0,7	CO_2/H_2 0,6	Leung y Yeung ^[157]
	75	Sil-1	Barrido He $\Delta P=0$	$n\text{C}_3/\text{N}_2$ 50/50	N_2 0,8	$n\text{C}_3$ 20	N_2/nC_3 25	Mateo y cols [160]
	0,7	Sil-1	$\Delta P=800 \text{ kPa}$	CO_2/H_2 50/50	H_2 5	CO_2 80	CO_2/H_2 16,2	Hedlund y cols ^[368]
	0,5	BaZSM-5	Barrido He $\Delta P=90 \text{ kPa}$	CO_2/H_2 50/50	H_2 16,5	CO_2 18	CO_2/H_2 1,1	Lindmark y cols ^[372]
Disco alúmina	2	Sil-1	Barrido He $\Delta P=0$,	CO_2/H_2 50/50	H_2 0,6	CO_2 1,8	CO_2/H_2 2,9	Gu y cols ^[378]
	50	Sil-1	Barrido He $\Delta P=0$	CO_2/H_2 50/50	H_2 0,3	CO_2 3,6	CO_2/H_2 12	Bakker y cols [367]
	20-40	ZSM-5	Barrido He $\Delta P=250 \text{ kPa}$	CO_2/N_2 50/50	N_2 1,9	CO_2 26	CO_2/N_2 13,7	Bernal y cols ^[379]
Tubular Acero								

Finalmente en las gráficas a y b de la Ilustración 104 se muestra la variación con la temperatura de la permeación y del factor de separación para la micromembrana (O3_1). Este tipo de gráficas corroboran que el principal mecanismo de separación se basa en la adsorción específica del CO_2 [364, 369, 373, 378, 380]. A bajas temperaturas disminuye fuertemente la permeación de hidrógeno debido a una menor movilidad de las moléculas, sin embargo el flujo de CO_2 sigue

siendo alto, porque el grado de ocupación superficial es alto. La permeación de CO_2 tiene un máximo entre 70°C y 90°C (punto B Ilustración 100), para luego disminuir, de acuerdo con el comportamiento descrito en el tramo ABC de la Ilustración 100. El flujo de H_2 aumenta con la temperatura y luego permanece estable. A alta temperatura deja de predominar el mecanismo por adsorción, prevaleciendo el flujo difusivo activado por lo que la membrana se vuelve más selectiva al hidrógeno. A la temperatura de 17°C se alcanza un factor de separación $\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2} = 9$, mientras que para 200°C $\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2} = 0,9$.

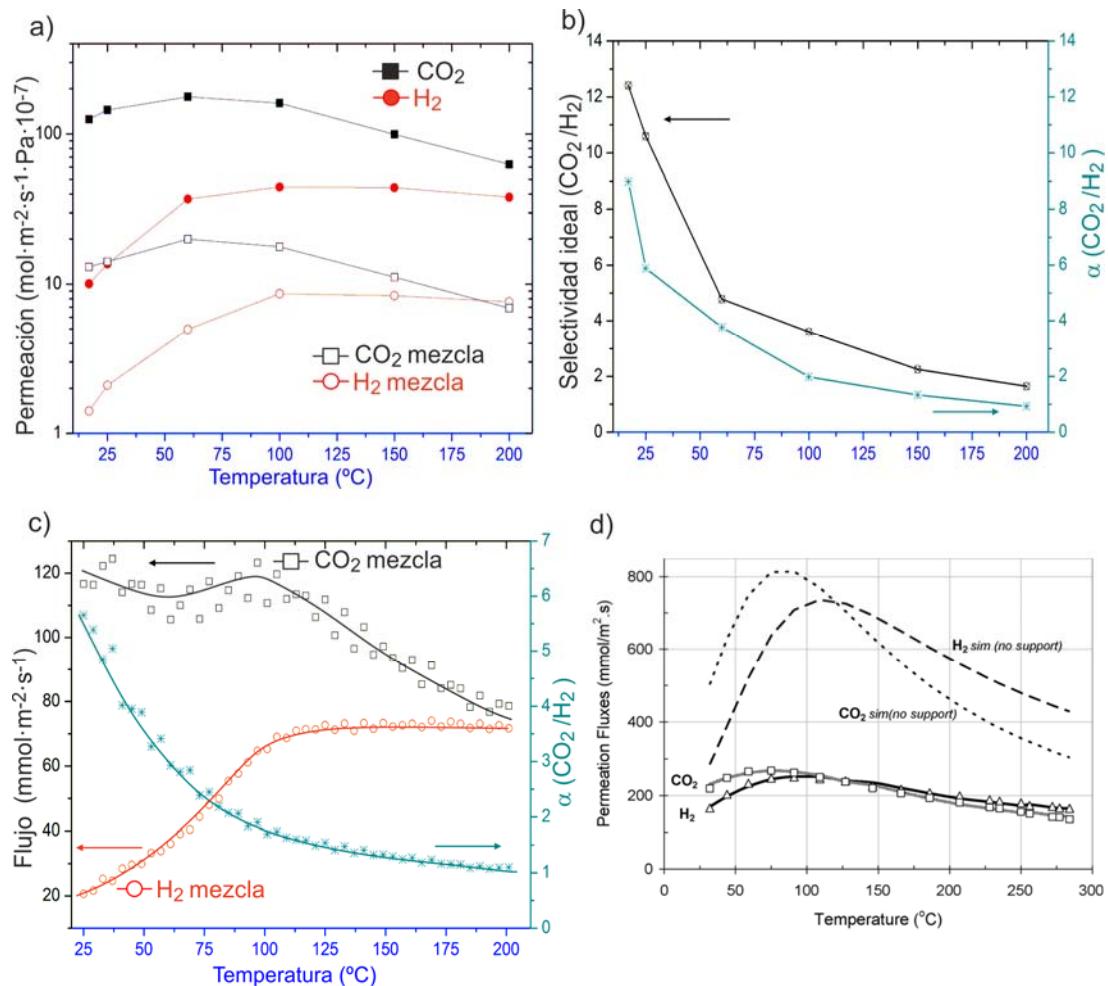


Ilustración 104: Caracterización de la membrana de silicalita (O3_1) a diferentes temperaturas. a) Permeación individual y de mezcla de H_2 y CO_2 . b) Selectividad ideal y factor de separación de H_2/CO_2 . c) Variación del flujo de H_2 y CO_2 con la temperatura. Rampa de calentamiento 1°C/min. d) Datos y modelo teórico de permeación a través de una membrana de silicalita de 0,5 μm de espesor soportada sobre alúmina. Adaptado de la ref. [369].

En la gráfica c de esta ilustración se muestra un experimento de separación en continuo, donde se fue variando la temperatura a razón de 1°C/min. El resultado se compara con el modelo y datos de permeación reportados por Wirawan y cols [369] (apartado d). Estos autores han trabajado en la separación de mezclas CO_2/H_2 utilizando membranas de silicalita de 0,5 μm de espesor sobre discos de alúmina. El soporte es un sustrato de alúmina de dos capas una de 3 mm de espesor con un tamaño de poro de 3 μm y encima de esta otra capa de espesor 30 μm y tamaño de poro 0,1μm sobre la que se crece la zeolita. A partir de los datos experimentales, han propuesto un modelo de permeación teniendo en cuenta el efecto del soporte

y la resistencia a la transferencia de materia que supone. Los datos de permeación de la gráfica son para una alimentación equimolar de CO_2/H_2 con presión diferencial de 1,4 bar. Como se observa, el flujo modelado aumenta considerablemente al eliminar la resistencia del soporte. Así pues, los resultados de permeabilidad ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\mu\text{m}$)(considerando el espesor de la membrana zeolítica) son comparables. Para nuestra membrana, la permeabilidad CO_2 a 25°C es de 450 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\mu\text{m}$. Para el modelo propuesto sin soporte y 0,5 μm de espesor, la permeabilidad de CO_2 a 25°C es de 250 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\mu\text{m}$, por lo que el efecto del soporte aun es más negativo que lo que predice el modelo.

6.6 CONCLUSIONES

Actualmente, las membranas han pasado a ocupar un lugar destacado en el campo de la tecnología química con multitud de aplicaciones en procesos de separación a escala industrial, en los cuales, la fuerza impulsora en la mayoría de los casos es un gradiente de presión. Frente a los procesos clásicos de separación controlados por un agente energético o material de separación, la tecnología de membranas permite una operación de forma sencilla, flexible, estable, fácilmente escalable y con bajo consumo energético. En este contexto, las membranas zeolíticas constituyen una promesa para llevar a cabo separación de mezclas complejas, gracias a los mecanismos selectivos de permeación que aparecen como consecuencia de sus poros de tamaño molecular. Sin embargo, su uso a pequeña y mediana escala industrial se limita hoy en día a procesos de deshidratación de solventes y biocombustibles con membranas zeolíticas hidrofílicas de pequeño tamaño de poro (LTA). Este hecho se debe fundamentalmente a dos factores. En primer lugar su coste, en gran parte asociado al soporte poroso (de 5000 a 10000 $\$/\text{m}^2$ ensamblado). Y en segundo lugar, a la reproducibilidad en la consecución de membranas zeolíticas continúas y libres de defectos; que empeora conforme las dimensiones del módulo de separación aumentan. Así pues, para que la separación con membranas zeolíticas sea competitiva, o los costes unitarios disminuyen o los flujos de permeación han de aumentar en un orden de magnitud con respecto al estado del arte. Es en esta segunda línea de actuación donde se ha enfocado este trabajo. Más específicamente, se ha estudiado la síntesis de membranas de zeolita autosostenidas como estrategia para aumentar los flujos de permeación. Además, se ha trabajado en el campo de la microescala para aliviar el estrés estructural de la propia membrana policristalina y reducir la presencia de grietas y defectos intercristalinos.

El proceso de microfabricación que se describe en este capítulo supone una contribución original y novedosa que enriquece el estado del arte en la síntesis de membranas zeolíticas autosostenidas. Gracias al mallado de nitruro se ha conseguido aumentar considerablemente el área permeable por cm^2 de chip, salvando las limitaciones estructurales impuestas por el estrés interno de la capa. En particular, en este trabajo se han liberado con éxito micromembranas con tamaño de ventana de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ gracias al mallado circular de 60 μm de diámetro de la capa de nitruro de silicio soporte. Considerando como punto de referencia los trabajos del profesor Yeung, se ha conseguido aumentar en 20 veces el tamaño de ventana permeable ($5 \times 5 \text{ mm}^2$ vs. $250 \times 250 \mu\text{m}^2$). Esto ha permitido, con los diseños aquí propuestos incrementar el área de permeación por cm^2 de chip en un 270%

(11,35 mm²/cm² vs. 3,06 mm²/cm²). En este sentido hay que destacar que se está trabajando en la optimización del mallado de nitruro para aumentar el área permeable por unidad de chip y por ende el caudal a procesar para de esta forma ampliar el rango de aplicabilidad de estas micromembranas.

Las micromembranas autosoportadas de silicalita en orientación "c" preferencial se han ensayado en la separación de mezclas CO₂/H₂ obteniéndose buenos valores de permeación comparables a los reportados en la literatura, si bien en nuestro caso las medidas se realizaron en ausencia de un gradiente de presión total entre ambos lados de la micromembrana. Bajo las condiciones experimentales estudiadas se han obtenido valores de selectividad CO₂/H₂ superiores a la unidad, hasta de 9 a temperatura de 17°C, a diferencia de lo que cabría esperar en régimen de difusión Knudsen (Selectividad ideal H₂/CO₂= 4.69). Este comportamiento indica que el mecanismo de separación controlante a baja temperatura implica una adsorción preferencial y difusión superficial del CO₂ frente al H₂ en consonancia con los resultados de simulación por técnicas Montecarlo del equilibrio molecular de esta mezcla binaria en silicalita [³⁸¹].

A la vista de los resultados de separación CO₂/H₂ obtenidos, las micromembranas de silicalita aquí desarrolladas serían susceptibles de integrarse a un microrreactor en un sistema "lab on chip". Entre las posibles aplicaciones, destacaría el proceso GTL (*Gas to Liquid*) que consiste en la conversión de gas natural a combustibles líquidos sintéticos. En particular, la reacción de oxidación parcial de metano para la obtención de gas de síntesis ha sido estudiada por el grupo del Prof. Gardeniers en microrreactores de silicio [³⁸²; ³⁸³], mostrando un excelente comportamiento termo-mecánico. De forma análoga, la reacción de reformado húmedo de metano y alcoholes ha sido estudiada en microrreactores de tipo microcanal por numerosos autores [³⁸⁴] con propuestas de acoplamiento de reacciones de combustión para mejorar la estabilidad térmica del microrreactor [³⁸⁵, ³⁸⁶]. En ambos casos, el módulo de separación con micromembranas de silicalita permitiría modular la relación H₂/CO_x de la corriente de salida, hecho de interés para una micropila de combustible tipo PEM o para una unidad posterior de síntesis de Fischer-Tropsch en micromonolitos [³⁸⁷].

En paralelo a las aplicaciones en separaciones gaseosas, este proceso de microfabricación se está utilizando actualmente en nuestro laboratorio para la preparación de micromembranas zeolíticas hidrofílicas de tipo NaA autosoportadas. En este caso, la aplicación objeto de estudio es la deshidratación de solventes para su integración en unidades de "lab on chip" de síntesis de compuestos de química fina.

7. FABRICACIÓN DE MICROPALANCAS DE SILICIO CON SILICALITA INTEGRADA.

7.1 OBJETIVO

El objetivo principal de este apartado es diseñar y fabricar micropalancas de silicio con actuación y detección integradas para su aplicación como sensores de gases utilizando como material adsorbente distintas zeolitas que se depositan sobre la palanca para funcionalizarla (ver capítulo 8.7). Para darle valor añadido al proceso y como objetivo adicional al proceso, se diseñó una etapa especial en la cual se procesaría una capa de zeolita en el proceso de fabricación.

Frente a los trabajos previos realizados por otros grupos en microfabricación con zeolitas, este es el primer proceso de integración total dentro de un microsistema. Esto abre las puertas a la utilización de capas adsorbentes de zeolitas como material estructural en microfabricación, demostrando la viabilidad de integración de las capas zeolíticas en un proceso complejo de microfabricación.

Para este proyecto se contó con la colaboración del Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona (CNM) perteneciente al CSIC, que dentro del programa de acceso a la instalación científico-técnico singular de la sala blanca (GICSERV) se concedieron dos accesos el NGG-87 y el NGG-138 para la fabricación de 3 obleas de 4 pulgadas con distintos tipos de dispositivos, las obleas de partida son de tipo SOI (*Silicon on insulator*), con un espesor de 0,5 μm del óxido de silicio y de 15 μm del silicio sobre el óxido.

7.2 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL DISEÑO PLANTEADO

Se han diseñado 6 tipos distintos de chips con micropalancas. Cinco de los cuales constan de 10 micropalancas cada uno. En cada micropalanca se han diseñado los elementos necesarios para que la actuación sea de tipo electromagnética utilizando un imán permanente externo y la detección piezorresistiva, mediante un puente de resistencias. El sexto chip, consta de 4 arrays con multiples diseños de micropalancas sin sistema de detección ni de actuación. Se han incluido distintos tipos de marcas para test y control del proceso. La descripción detallada de todos los diseños realizados se incluye en el Anexo 5.

En la Ilustración 105 se muestra el diseño realizado mediante el programa específico de diseño de máscaras de fotolitografía CleWin de dos micropalancas de 500 μm de longitud y 200 μm de anchura. En él se muestran las capas de diseño para las etapas fotolitográficas que dan lugar a las conexiones eléctricas utilizadas para la actuación, detección y calefacción de la micropalanca. La zona calefactora está fabricada justo debajo de la capa de zeolita para favorecer la transmisión de calor. Se han diseñado distintas zonas calefactoras ocupando entre el 66% y 25% de la superficie de la micropalancas. En el diseño se evitó que el calefactor estuviera cercano a las piezorresistencias para evitar posibles efectos de acoplamiento eléctrico y sobrecalentamiento de estas cuando se quiere trabajar a temperatura superior al ambiente.

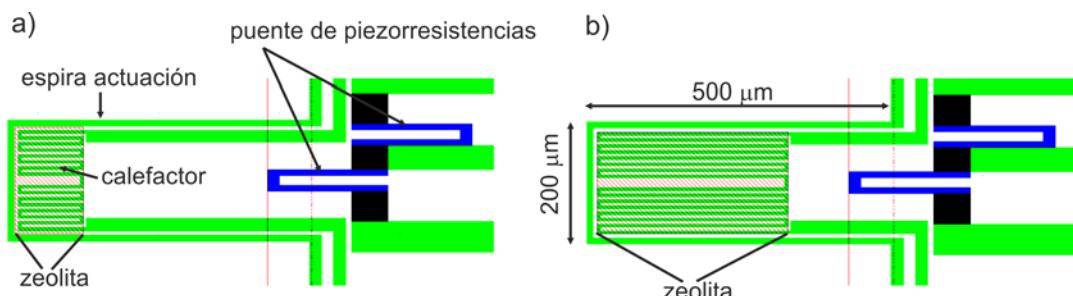


Ilustración 105: Diseño de la máscara fotolitográfica de dos micropalancas de $500\ \mu\text{m}$ de longitud y $200\ \mu\text{m}$ de anchura. Remarcada está la zona que ocupa la zeolita sobre el calefactor. a) Dispositivo en el que el calefactor ocupa el 25% de la micropalanca y b) el calefactor ocupa el 66%.

7.2.1 SISTEMA DE ACTUACIÓN

El diseño de los micropalancas está orientado para que la actuación de las mismas sea de tipo electromagnético (ver introducción sección 1.4.3.2). Para ello la micropalanca es sometida a un campo magnético constante (B_{ext}) con un imán permanente externo que se coloca debajo del chip cuyas líneas de campo se orientan paralelamente al plano de la palanca. Por otro lado se hace pasar una corriente eléctrica alterna a través de una de las pistas conductoras que rodea la micropalanca. La combinación de ambos campos magnéticos genera una fuerza (F_L) (fuerza de Laplace) que efectúa una deflexión transversal de la palanca, ya que está actuando sobre el extremo de la misma, donde las líneas de la espira y por tanto la corriente está orientada perpendicularmente al campo magnético (B) (ver Ilustración 106 a). La fuerza puede ser calculada a partir de la ecuación siguiente:

$$(Ec. 27) \vec{F} = I \int d\vec{l} \cdot \vec{B} \rightarrow F_L = N \cdot I \cdot l \cdot B_{ext}$$

Donde la integral se realiza a lo largo de la espira, pero solo contribuyen los segmentos que son perpendiculares al campo magnético. I es la intensidad de corriente que circula por la espira, l es la longitud de la espira que es perpendicular al campo magnético externo (prácticamente igual a la anchura de la micropalanca). N denota el número de espiras integradas en la palanca. Los diseños propuestos solamente constan de una espira ($n = 1$) para simplificar el diseño y fabricación de los prototipos ya que se necesitan menos etapas de fabricación. Otros autores que utilizan este tipo de actuación, como por ejemplo Vancura y cols [262] proponen un diseño de micropalancas con hasta 8 espiras.

Como se puede deducir de la formula, cuando se realiza la actuación, la colocación del imán permanente requiere de un comentario especial, las líneas de campo deben de ser perpendiculares a las líneas de corriente. Se ha utilizado para los experimentos un circuito magnético en forma de U con dos imanes de NdFeB en los polos que presentan la mayor intensidad de campo entre los imanes comerciales. La separación entre los polos de los extremos de la U es de 1 cm, de tal manera que se asegura que las líneas de campo son paralelas a la palanca (Ilustración 106 a). Sin embargo si se gira el campo magnético, como en la Ilustración 106 b, las líneas de campo son perpendiculares a las líneas de corriente en los laterales de la palanca, por lo que el movimiento que se inducirá es un movimiento torsional en vez de la flexión habitual.

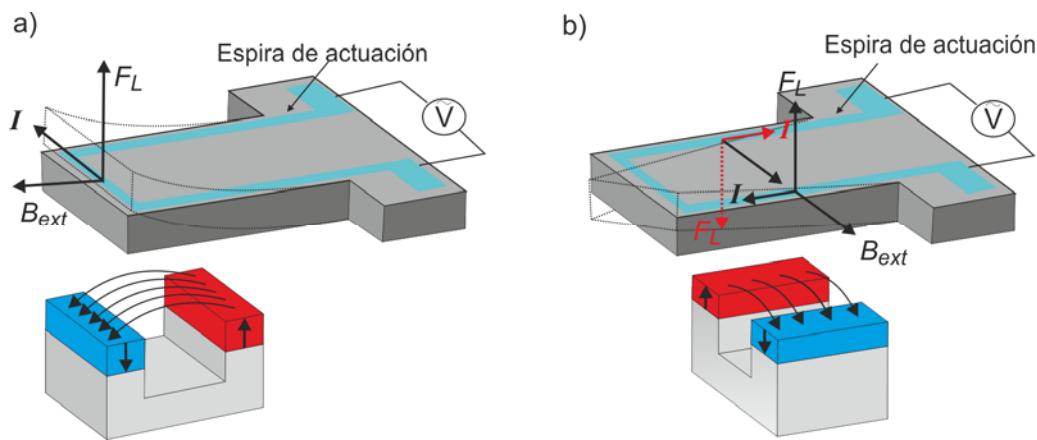


Ilustración 106: Esquema del principio de actuación electromagnética de las micropalancas. Influencia entre las líneas de campo magnético constante y la fuerza de desplazamiento creada por la espira conductora.

7.2.2 SISTEMA DE DETECCIÓN

Para el caso que nos ocupa, la detección de la resonancia se realiza mediante unas piezoresistencias fabricadas dopando con boro el silicio del sustrato (ver sección 1.2.6). Las piezoresistencias se sitúan, por un lado en el anclaje de la micropalanca que es donde la variación proporcional del movimiento es mayor y por el otro, en una zona cercana a la matriz de silicio, donde no se ve afectada por el movimiento; actuando ésta como referencia. El principio de funcionamiento del puente de resistencias formado se basa en medir la caída de voltaje entre las dos piezoresistencias. Si la micropalanca no presenta ningún movimiento el valor de ambas resistencias será constante y por lo tanto la diferencia de voltaje medida entre ellas también constante. Pero si por efecto de la vibración la piezoresistencia alojada en la base de la micropalanca varía, en el punto central aparecerá un voltaje proporcional a este cambio de resistencia y fácilmente monitorizable. En los diseños propuestos también se han incluido un sistema de detección basado en un puente de Wheatstone, pero hasta ahora todas las medidas se han realizado con micropalanca basados en un puente simple de dos piezoresistencias.

En la Ilustración 107, apartado a), se muestra la deflexión de la micropalanca producida por una fuerza magnética, y cómo ésta modifica el valor de la piezoresistencia colocada próxima al anclaje. Como se ha dicho anteriormente, la fuerza y por lo tanto la amplitud del movimiento será proporcional a la intensidad y al campo magnético del imán. La intensidad es $V_{\text{excitación}}/R_{\text{cant}}$, como la resistencia impresa sobre la micropalanca es constante, el único parámetro que controla esta fuerza es el voltaje de excitación.

En esta misma ilustración se plantea el circuito que une las dos piezoresistencias y los tres puntos de conexiones, $+V_0$ y $-V_0$ representan los voltajes continuos que alimentan las piezoresistencias y V , el voltaje que es medido en el amplificador. En el caso 1 se presenta la situación en reposo, en ella el valor de resistencia no varían con el tiempo, por lo tanto el $V=cte$, y si suponemos que las dos piezoresistencias son idénticamente iguales $V=0$. De forma numérica: La intensidad que circula por el sistema será $I_1 = \frac{2V_0}{2R} = \frac{V_0}{R}$; constante en el tiempo.

Para el caso 2, la piezoresistencia de medida cambia el valor a $R + \Delta R$, en este caso la intensidad $I_2 = \frac{2V_0}{2R + \Delta R}$; con este valor y usando la ley de Ohm:

$$V = V_0 - I_2(R + \Delta R) = V_0 - \frac{2V_0 \cdot (R + \Delta R)}{2R + \Delta R} = V_0 \left[\frac{-\Delta R / 2R}{1 + \Delta R / 2R} \right]$$

Si las variaciones de la resistencia son mucho menores al valor de esta, $\Delta R / R \ll 1$ se puede simplificar el denominador obteniéndose que la variación del voltaje en el punto medio responde a la expresión: $V = V_0 \frac{\Delta R}{2R}$

Se llega a una expresión en la que se relaciona el voltaje de salida con la variación de la resistencia del piezoresistor. Con este sistema se monitoriza la señal a través de un voltaje que está relacionado con el movimiento oscilante de la micropalanca.

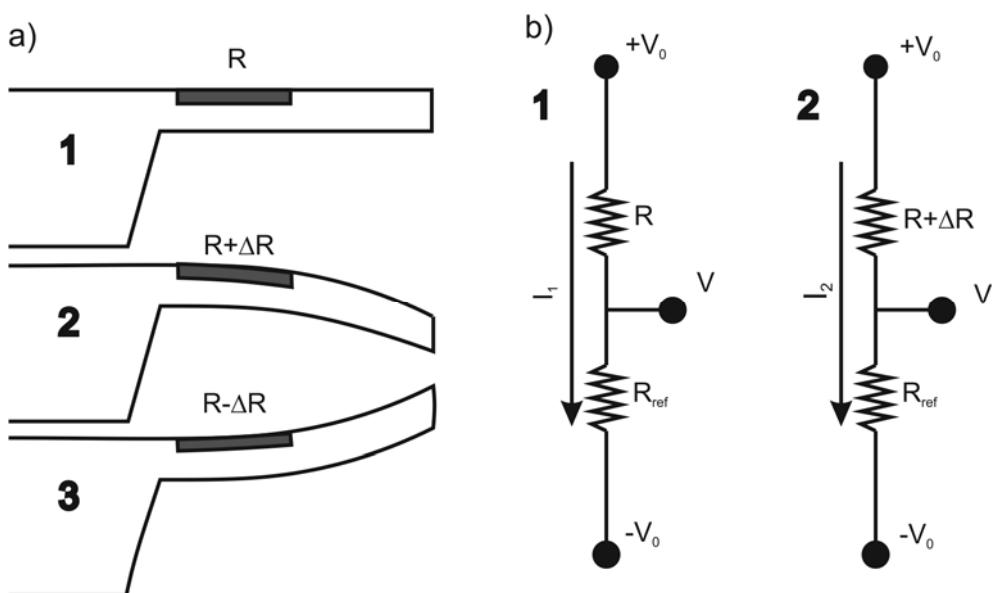


Ilustración 107: a) Esquema de la deflexión de la micropalanca y cómo afecta a la piezoresistencia próxima al anclaje. b) Esquema del circuito antes (1) y después de la deflexión (2).

7.3 PROCESO DE FABRICACIÓN

7.3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE FABRICACIÓN

En el proceso de diseño de las estructuras nuestro grupo se encargó de definir las dimensiones horizontales (X, Y) mientras que por parte del IMB-CNM se fijaron las dimensiones verticales (grosores de capas y parámetros de implantación). Las obleas de partida son tipo SOI, con un sustrato de silicio de 300 μm de grosor, un óxido enterrado de 0,5 μm y una capa de silicio de 15 μm . Dicha capa de silicio es de tipo N, dopada con fósforo, resistividad de entre 1-5 $\Omega\cdot\text{cm}$. Dicha resistividad equivale a un dopaje de $1,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Dado que el dispositivo debe aguantar el paso de corriente, se ha usado un grosor mayor que el habitual para el aluminio. En este caso se ha elegido 1,5 μm de espesor. Para el caso del óxido de campo que debe aislar el aluminio del sustrato y a la vez es utilizado como máscara de implantación se toma un grosor de 0,4 μm .

En la Ilustración 108 se muestra el esquema de fabricación de los dispositivos, y en la Tabla 22 se detallan todos los pasos que se han realizado para la fabricación. Se fabricaron 3 obleas, dos de ellas sin la etapa de zeolita, la cual se sustituyó por un depósito de 1 μm de óxido de silicio.

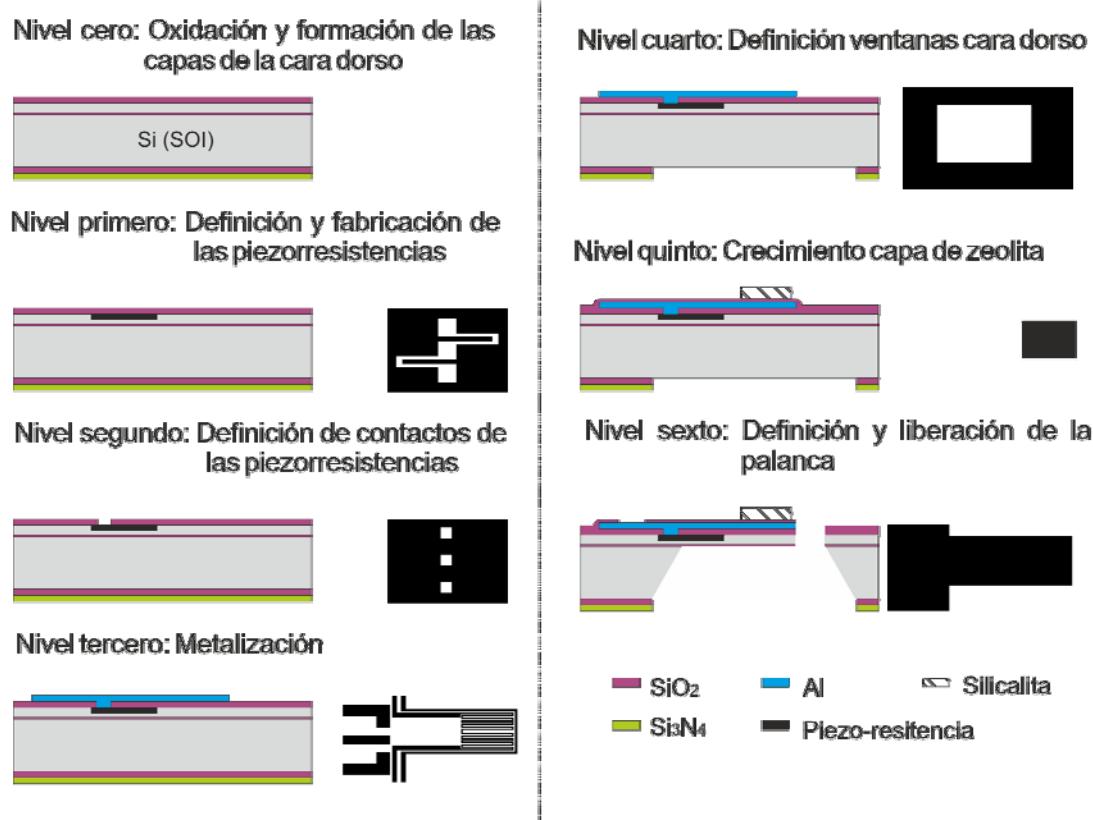


Ilustración 108: Esquema simplificado de las diferentes etapas del proceso de fabricación de micropalanca híbridos zeolita – silicio con el diseño de la máscara fotolitográfica para un micropalanca de 500 μm de longitud y 200 μm de anchura.

Tabla 22: Etapas del proceso de sala blanca de la fabricación de micropalancas híbridas silicio-zeolita

Nº de Etapa	Descripción
Nivel cero: Oxidación y formación de las capas de la cara dorso.	
1	Preparación del inicio del RUN.
2	Seleccionar obleas: obleas tipo N. SOI : 15 μm Si / 0,5 μm SiO ₂ / 300 μm Si. Silicio SOI: Tipo N (fosforo); resistividad de 1 - 5 ohm·cm.
3	Marcar y numerar obleas.
4	Limpieza general.
5	Oxidación: Crecimiento de 0,4 μm de SiO ₂ en horno a 1100°C por vía húmeda.
6	Crecimiento de nitruro de silicio.

	Crecimiento de 0,1 μm de Si_3N_4 mediante LPCVD
7	Eliminación del nitruro de silicio de la cara frontal. Plasma reactivo a la capa de nitruro.
Nivel primero: Definición y fabricación de las piezoresistencias	
8	Limpieza general con HF 10%. Para eliminar las impurezas de la etapa de eliminación del nitruro de la cara frontal.
9	Proceso fotolitográfico en la cara frontal. Máscara 1: Piezoresistencias. Resina: HPR-6512 (1,2 μm de espesor)
10	Grabado húmedo del óxido de silicio (SiOetch)
11	Eliminación de la resina mediante horno de plasma.
12	Limpieza general
13	Óxido inicial 36 nm de espesor.
14	Dopado de las piezoresistencias Implantación de iones de boro (30keV, 1E13cm ⁻²)
Nivel segundo: Definición de contactos	
15	Proceso fotolitográfico en la cara frontal. Máscara 2: Contactos. Resina: HPR-6512 (1,2 μm de espesor)
16	Curado de la resina en luz ultra violeta a 180°C
17	Implantación de iones de boro (80keV, 6E14cm ⁻²)
18	Grabado al SiO_2 mediante plasma
19	Eliminación de la resina mediante horno de plasma
20	Limpieza con disolución piraña.
21	Recocido: 140min at 950°C en atmósfera inerte.
Nivel tercero: Metalización	
22	Limpieza con disolución piraña
23	Proceso de limpieza de contactos: 90 seg. en HF(10%). Para eliminar la rugosidad del óxido 18 nm.
24	Metalización: aleación Al / Si / Cu. Mediante pulverización catódica. 1,5 μm de espesor.
25	Proceso fotolitográfico en la cara frontal. Máscara 3: Metal. Resina: HPR-6512 (1,2 μm de espesor)
26	Grabado del aluminio mediante plasma y eliminación de la resina

27	Aclarado con agua
28	Recocido del aluminio.
Nivel cuarto: Definición de las ventanas de la cara dorso	
29	Aclarado con agua
30	Depósito de capas de pasivación mediante PECVD
31	Proceso fotolitográfico en la cara dorso. Máscara 4: KOH. Resina: HPR-6512 (1,2μm de espesor)
32	Grabado del nitruro de silicio de la cara dorso mediante plasma reactivo.
33	Eliminación de la resina mediante horno de plasma
Nivel quinto: Crecimiento de la capa de zeolita oblea 3	
(A las obleas 1 y 2 se les creció y grabó una capa de 1μm de SiO₂)	
34	Limpieza general
35	Crecimiento de silicalita (ver sección 2.6.1) En las dos obleas que no se creció zeolita se depositó 1μm de óxido de silicio
36	Proceso fotolitográfico en la cara frontal. Máscara 5: Zeolita. Resina: HPR-6512 (1,2μm de espesor)
37	Grabado del zeolita mediante BHF. (ver sección 3.4.1) y eliminación de la resina.
Nivel sexto: Definición y liberación de la micropalanca	
38	Proceso fotolitográfico en la cara frontal. Máscara 6: Liberación. Resina: HPR-6512 (1,2μm de espesor)
39	Cara dorso, proceso de grabado húmedo del silicio con KOH
40	Plasma de eliminación de la capa de pasivación de nitruro de silicio
41	Plasma de eliminación de la capa de pasivación de óxido de silicio
42	Grabado del silicio mediante plasma
43	Eliminación de la resina mediante horno de plasma
44	Inspección
45	Finalización del proceso en sala blanca.

Todas las etapas de fabricación excepto la número 35 de crecimiento de la zeolita mediante siembra y síntesis hidrotermal se llevaron a cabo en la sala blanca del CNM de Barcelona, mediante el acceso de los programas GICSERV.

Hasta el nivel quinto las obleas se procesaron a la vez. Las 1 y 2 que son las que se fabricaron si la capa de zeolita, en vez de esta se añadió una etapa de depósito y grabado de 1 μm de óxido de silicio. La oblea 3 se envió a los laboratorios del INA donde se realizó el crecimiento de la capa de 4 μm de silicalita (ver sección 2.6.1) para posteriormente continuar con el procedimiento expuesto en el protocolo.

Previamente y para verificar la compatibilidad del crecimiento de la zeolita (en este caso silicalita) con las etapas de microfabricación, así como con los estándares de procesado de la sala blanca del ICB-CNM, se realizaron pruebas de síntesis sobre obleas de prueba que habían sido procesadas hasta la etapa 35. Se verificó la compatibilidad de los procesos fotolitográficos de la ICTS con las capas depositadas de zeolitas en las instalaciones del INA, y se verificó la posibilidad de realizar el grabado de la capa y la posterior eliminación de la capa de resina en las instalaciones de la ICTS sin apreciarse ningún problema que pudiera suponer una incompatibilidad con otros procesos de fabricación.

Por último, los chips que contienen micropalancas con capa de silicalita se calcinan individualmente antes de su utilización a 480°C durante 10 horas para eliminar el agente estructurante de los poros de la zeolita y de esta manera activarla. El proceso de calcinación no se ha observado que afecte negativamente en términos estructurales o eléctricos a los dispositivos fabricados.

7.3.2 INSPECCIÓN Y VISUALIZACIÓN DE LOS PROTOTIPOS FABRICADOS

Una vez se finalizó el proceso de microfabricación, se cortaron las obleas en chips con una cortadora de disco de diamante. Se observaron al microscopio óptico y electrónico una serie de chips representativos de la oblea y del proceso para caracterizar los posibles fallos del proceso de fabricación, tanto a nivel de chip y de dispositivo, como a nivel de oblea.

7.3.2.1 INSPECCIÓN DE MICROPALANCAS DE SILICIO SIN CAPA DE ZEOLITA (OBLEAS 1 Y 2)

Las siguientes imágenes corresponden a una oblea procesada sin la capa de zeolita correspondiente a la oblea 1. En la Ilustración 109 se muestran dos imágenes SEM (planta y perfil) de uno de los chips de testeado con múltiples micropalancas. La definición dimensional de los dispositivos diseñados ha sido la correcta, sin embargo llama la atención que las palancas se encuentran ligeramente curvadas, debido sin duda a las distintas capas de pasivación de la cara frontal que introducen tensiones en la estructura.

En una ampliación en detalle de los bordes de las palancas (Ilustración 110 a y b) se puede observar que la etapa de liberación mediante plasma reactivo (etapa 42) no ha producido perfiles de ataque perfectamente verticales. Se observa claramente el sobreataque por debajo de la pista de aluminio de actuación, que a su vez se utiliza como máscara de definición en el grabado RIE. Con más detalle, en la Ilustración 110b las bandas más claras de los bordes indican las zonas que no

están asentadas sobre el silicio debido a que se cargan electrónicamente en el microscopio y por lo tanto dan idea del grado de isotropía del grabado.

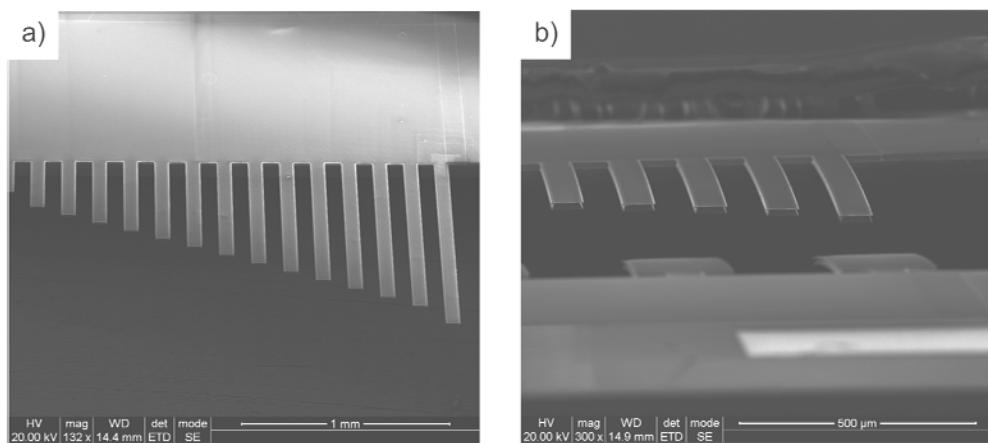


Ilustración 109: Imágenes de microscopio electrónico de barrido de un chip con múltiples micropalancas: a) vista en planta y b) vista de perfil donde se observa que las estructuras están ligeramente tensionadas.

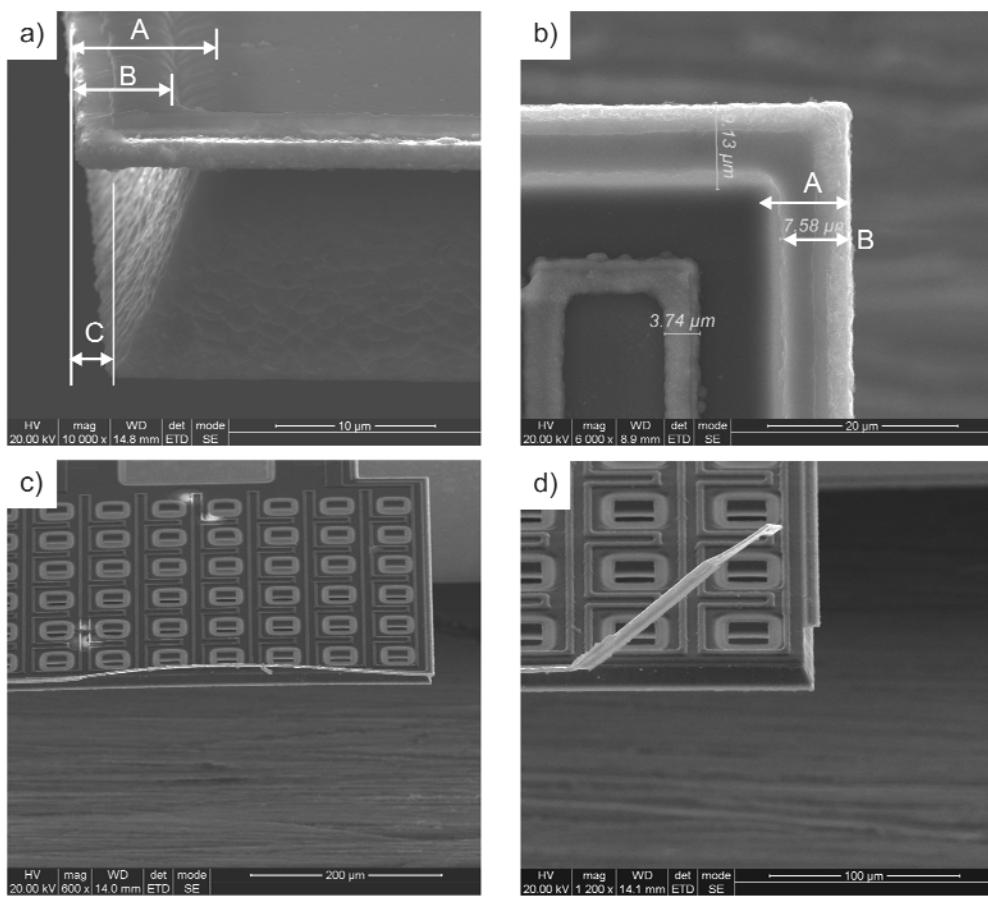


Ilustración 110: a y b) Imágenes en detalle de los extremos de las micropalancas donde se detallan; A sobreataque total, B pista de aluminio, C sobreataque por exceso de tiempo. c) y d) Pista de actuación rotas debido al sobreataque en la etapa de liberación.

Durante el grabado de silicio el aluminio no se ve afectado por lo que es fácil medir el sobreataque. El sobreataque total (A) por debajo de la capa de óxido pasivante es de unas 8,6 μm . El exceso de grabado (C) que está relacionado con el tiempo adicional empleado para liberar todas las estructuras de la oblea está entre 2,5 – 3,0 μm . Una parte de este sobre grabado es debido a la dispersión el grosor de

la capa, dado que tiene un grosor nominal de 15 μm con una dispersión de $\pm 0,5 \mu\text{m}$, y el resto es debido a la uniformidad del grabado. El grabado por exceso de tiempo ha sido del 20%. Este sobreataque hace que la pista de aluminio que debe servir para excitar la micropalanca se encuentre debilitada, ya que solamente esta soportada por el óxido pasivante y no por el silicio (B<A). A nivel de oblea este efecto se ha observado en todos los chip, aunque solamente en algunos, como se ha podido constatar en algunas de las micropalancas (Ilustración 110 c y d) esta pista estaba rota o despegada.

7.3.2.2 INSPECCIÓN DE LAS MICROPALANCAS CON CAPA DE SILICALITA INTEGRADA (OBLEA 3)

La síntesis de la silicalita en orientación “c” se realiza en un medio básico a alta temperatura (130°C) que puede dañar fácilmente las estructuras de aluminio y el silicio de nuestro dispositivo. Para evitarlo se crece una capa de pasivación de $\text{SiO}_2 / \text{Si}_3\text{N}_4$ por PECVD. Sobre unas obleas de test se hicieron experimentos para verificar que esta capa cumplía su función protectora. En la Ilustración 111 se muestran imágenes de planta y corte transversal de alguno de estos pruebas donde se creció silicalita. En la imagen óptica del apartado a, la capa de silicalita recubre toda la muestra y como se observa las pistas de aluminio previamente fabricadas no se han visto afectadas. En el apartado b, se muestra un corte transversal donde se pueden observar más en detalle las diferentes capas. Debido a que el gel es bastante diluido y su pH no es muy básico (pH~10), la capa de pasivación crecida sobre el aluminio es óptima para este proceso. También se probaron geles y síntesis más agresivas como el de la silicalita en orientación “b” (pH~12 y 200°C). En este caso no se obtuvo un resultado satisfactorio en toda la oblea, observándose zonas altamente atacadas donde la capa de zeolita no era uniforme y el sustrato estaba altamente atacado.

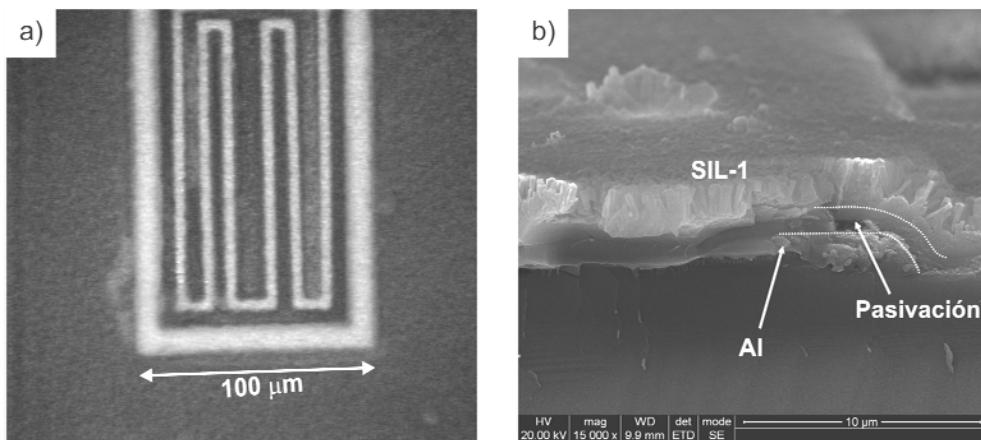


Ilustración 111: a) Imagen de microscopio óptico de una capa de silicalita crecida sobre un sustrato microprocesado. b) Detalle al microscopio electrónico de barrido del corte transversal de la capa de silicalita sobre una pista de aluminio y la capa pasivante.

Sobre las muestras con silicalita en orientación “c” se realizaron diversas pruebas de grabado de la zeolita con BHF, constatando de la misma manera que las capas de pasivación utilizadas resisten el grabado húmedo posterior.

Una vez realizadas satisfactoriamente las pruebas anteriores se procedió con la oblea del proceso. La oblea se sembró mediante el proceso de centrifugación y se

creció una capa de aproximadamente 4 μm de silicalita en orientación “c”. Se realizó el proceso fotolitográfico no apreciándose en ninguna de las etapas (deposición, exposición y revelado) ninguna incompatibilidad de la resina utilizada con la zeolita obteniéndose una buena definición. Posteriormente el proceso de grabado de la zeolita (nivel quinto) se llevó a cabo siguiendo el protocolo estandarizado en la sección 3.4.1.

En la Ilustración 112 se muestran las estructuras que han servido de test para este ataque. Como ya se ha explicado en el capítulo de fabricación existe un fuerte sobreataque entre la capa cristalina y el sustrato, como se observa la zona del borde no está adherida al sustrato y se desprende a trozos. Este efecto es importante a la hora de definir estructuras por debajo de 20 μm , sin embargo, excepto en uno de los diseños (Ilustración 112 a.) en el que se incluyen motivos en zeolita de 30 μm , el resto de estructuras a definir son de dimensiones significativamente mayores, por lo que se ha considerado que el grabado ha sido satisfactorio y efectivo.

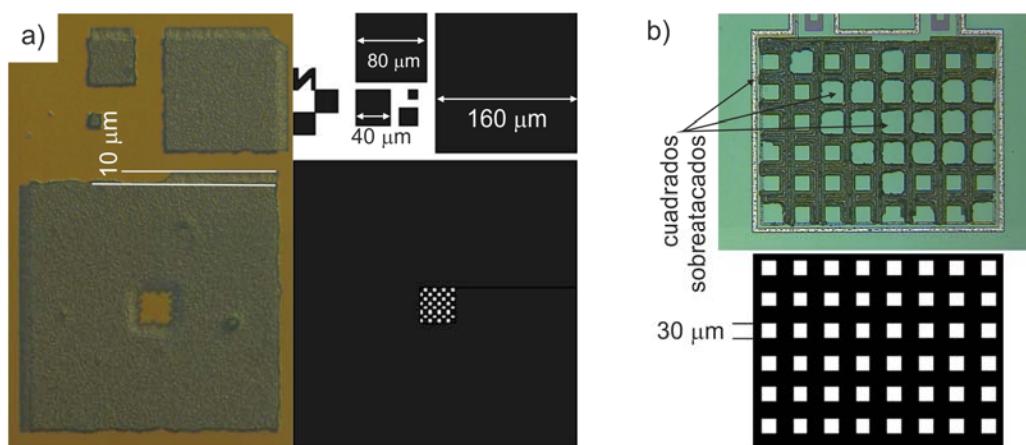


Ilustración 112: Imágenes de microscopio óptico. a) Motivos de test de la etapa de grabado de la zeolita, junto al correspondiente diseño de la máscara. b) Resultado del grabado de la zeolita sobre un micropalanca del chip 5 junto a su correspondiente diseño de máscara.

Las imágenes de la Ilustración 113 corresponden al final del proceso. En la imagen SEM del detalle de la esquina de la micropalanca se puede verificar que el proceso de liberación mediante plasma reactivo ha sido más anisotrópico que en la primera tanda de obleas (Ilustración 110), por lo que presenta un menor sobreataque y por lo tanto una menor debilidad de la pista de excitación. Sin embargo en este caso el ataque KOH resultó excesivo y parte del nitruro que actuaba de máscara no resistió el grabado, por lo que la definición del anclaje de las micropalancas no ha sido satisfactoria (ver Ilustración 114). Este exceso de grabado dio lugar a que el silicio se atacara en el plano $<111>$ en mayor medida de lo esperado por lo que se obtuvieron micropalancas donde el anclaje es de tipo suspendido, al igual que ocurría con los diseños presentados en el capítulo 5. El sobreataque medido ha sido de aproximadamente 100 μm .

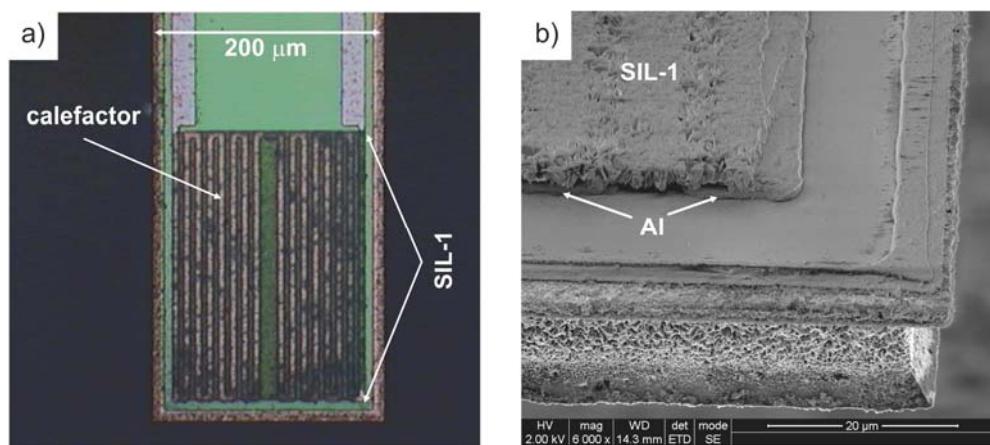


Ilustración 113: Imágenes de un micropalanca de 500 μm de longitud por 200 μm de anchura con silicalita intercresida como capa sensible. a) Imagen al microscopio óptico. b) Detalle imagen SEM de la esquina de la micropalanca.

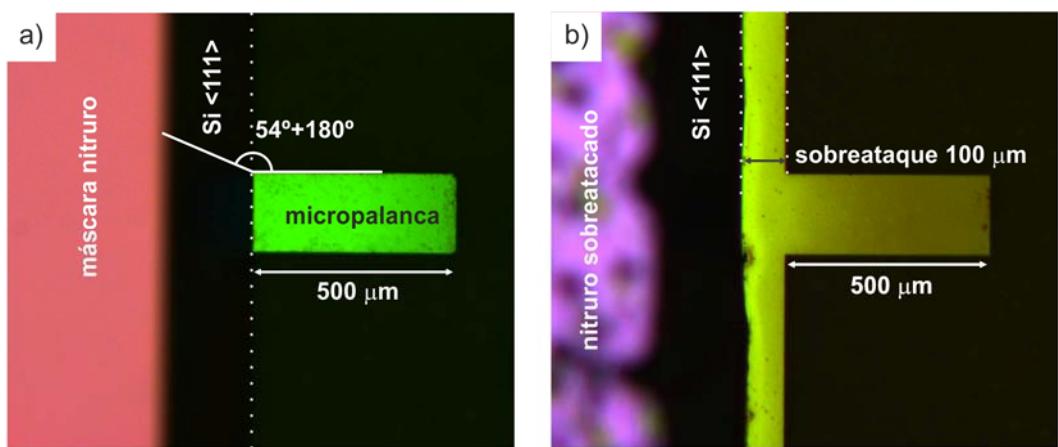


Ilustración 114: Imagen de la cara dorso de las micropalancas fabricadas, efecto del sobreataque del grabado KOH en el anclaje. a) Obleas 1 y 2 donde las dimensiones se han definido adecuadamente. b) Oblea 3 con la micropalancas con silicalita donde el exceso de grabado ha provocado un anclaje suspendido.

7.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TÉRMICA

7.4.1 SISTEMA EXPERIMENTAL DE ACTUACIÓN, DETECCIÓN Y CALEFACCIÓN

Los chips resultantes de la fabricación se montaron en un circuito impreso diseñado por el Instituto Tecnológico de Aragón (ITA) de tal manera que permite acceder individualmente a las 10 diferentes micropalancas que forman el diseño. Las conexiones eléctricas entre los dispositivos y el circuito impreso se realizan mediante microsoldaduras con hilo de aluminio de 25 μm de diámetro. La Ilustración 115 muestra el diseño del circuito impreso así como uno de los chips una vez pegado y realizados los contactos.

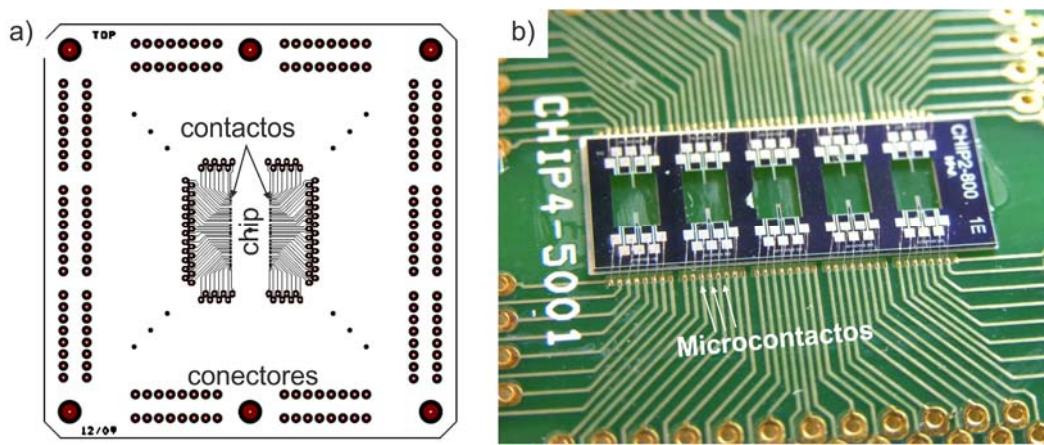


Ilustración 115: Diseño de la placa PCB de conexiones. a) Esquema de conexiones, parte de arriba de la placa. b) Fotografía de uno de los chips con 10 micropalancas de 800 μm de longitud.

Cada una de las 10 micropalancas por chip posee las conexiones necesarias para su actuación, detección y calefacción. Hasta el momento, el sistema electrónico permite la actuación y detección individual de cada palanca por separado. En la Ilustración 116 puede verse el esquema de los tres circuitos eléctricos de los que consta cada dispositivo; el circuito de excitación para, el de calefacción alimentado por una fuente de alimentación con control de potencia y el formado por el puente de piezoresistencias que es alimentado por dos pilas de 9 V, y en cuyo punto medio se mide la variación de voltaje que se produce cuando la micropalanca está vibrando.

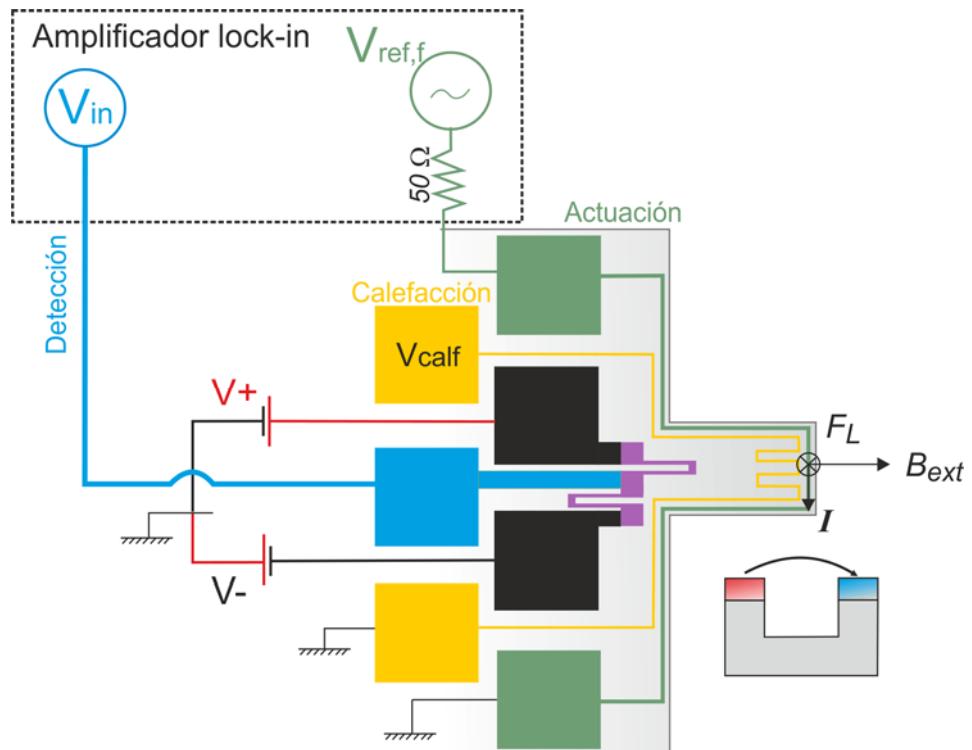


Ilustración 116: Esquema de conexiones eléctricas de un micropalanca para los circuitos de activación, detección y calefacción.

Para la generación de la señal excitación y la detección de la vibración se ha utilizado un amplificador Lock-In (Signal Recovery 7265). Este equipo dispone de

una salida de corriente alterna (generador de señales) utilizada como señal de referencia que genera la corriente de excitación. Por el puerto de entrada se mide el voltaje del punto medio del puente de las piezoresistencias. Este equipo es capaz de medir la amplitud y la fase del voltaje de entrada de la misma frecuencia que el de referencia, discriminando cualquier otra interferencia y proporcionando gran precisión en la medida.

El sistema de adquisición de datos se realiza mediante un programa específico basado en el paquete de programación LabView y ha sido desarrollado por el Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza. La conexión del amplificador al ordenador se realiza mediante un conector GPIB-USB de alta capacidad. El programa registra los datos de frecuencia, amplitud y fase de la señal de entrada del *lock-in* y permite dos modos de operación: el modo de barrido de frecuencias donde se va incrementando la frecuencia de la señal de referencia a intervalos de tiempo y frecuencia constante y el modo de lectura donde se fija una frecuencia dada y se registra con respecto al tiempo las variaciones de fase y amplitud.

7.4.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Utilizando el dispositivo experimental descrito en el apartado anterior, y con el objetivo de encontrar y caracterizar la resonancia de estos dispositivos, se registra la señal de amplitud y fase en función de la frecuencia. La Ilustración 117 muestra un barrido de frecuencias para una palanca de 500 μm de longitud en la que se sigue la amplitud de movimiento de la micropalanca obteniéndose un pico de amplitud y también el cambio de fase en el movimiento producido justamente en el punto de resonancia de la estructura.

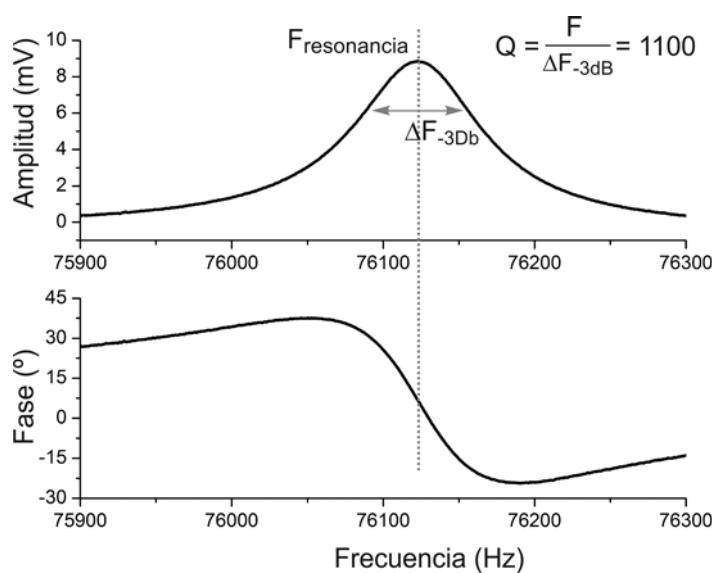


Ilustración 117: Amplitud y fase de la vibración de una micropalanca de 500 μm obtenido mediante un barrido de frecuencia en torno a la vibración.

A partir de este tipo de gráficas se obtienen los parámetros de frecuencia de resonancia, y de factor de calidad de la señal. La frecuencia de resonancia teórica viene dada por la expresión simplificada (Ec. 8):

$$f_i = r_n \cdot \frac{h}{l^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Y el factor de calidad depende de la anchura del pico de resonancia, que es dada por la expresión (Ec. 18). Como la señal registrada corresponde a la amplitud del movimiento, la anchura del pico se mide a un valor igual al valor del pico dividido para raíz de 2.

$$Q = \frac{f_0}{4f_{-3dB}}$$

El factor de calidad hace referencia a cuanto de estrecho es el pico de resonancia, o lo que es lo mismo cuan pendiente es la variación de la fase en la resonancia. Y depende del diseño, característica del material con el que se ha hecho el resonador y condiciones ambientales de medida.

Para un mismo tipo de resonador, la calidad de la señal de estos dispositivos se ve fuertemente influenciada por las características del medio en el que se está moviendo, esto es: por la viscosidad y densidad del fluido en el que se mueven (ver introducción sección 1.4.3.4 e Ilustración 31). Por esa razón en medio líquido los factores de calidad apenas son mayores de 1-10, debido a la alta disipación de energía que hace frenar la oscilación. Por el contrario cuando nos encontramos a vacío, los efectos de pérdida de energía al chocar con otras moléculas se eliminan y los factores de calidad suben varios órdenes de magnitud siempre y cuando las pérdidas por rozamiento interno no sean las que limitan.

Para poder realizar experimentos a distintas presiones se ha introducido la celda de medida dentro de una cámara de vacío especialmente diseñada para ello. Mediante una bomba rotatoria y una válvula de control de presión se llevan a cabo las medidas a distintos niveles de vacío. La Ilustración 118 muestra la variación del factor de calidad y la frecuencia cuando se varía la presión del fluido donde se mueve el resonador. Se presentan las curvas obtenidas para una micropalanca de 500 μm de longitud compuesta solamente de silicio (obleas 1 y 2) y para otra de las mismas dimensiones pero con la capa de silicalita intercrescida (oblea 3). Esta capa de zeolita para la micropalanca medida tiene una masa aproximada de 0,15 μg mientras que el total de la micropalanca es de 3,49 μg .

Se observa que conforme disminuimos la presión la calidad de la resonancia es mejor. Así mismo al disminuir la presión aumenta la frecuencia de resonancia de la micropalanca hasta un máximo en torno a los 10 mbar de presión. Esto es debido a que a presiones altas la capa límite de fluido que rodea la micropalanca se mueve con ella, teniendo el mismo efecto que un incremento de masa. Por eso el efecto de eliminar esta capa de fluido hace que la frecuencia se desplace hacia mayores valores.

Por otro lado se ve claramente la gran diferencia en la calidad de la resonancia entre el dispositivo compuesto de solo silicio (oblea 1) con respecto al que tiene la capa de silicalita intercrescida (oblea 3). Estos experimentos se realizaron para varios de los chips con zeolita encontrándose similares resultados. El hecho de que no aumente la Q cuando se retira el amortiguamiento del fluido indica de una pérdida importante de energía en la estructura de la palanca. Estas pérdidas son debidas a defectos en el anclaje, ya que durante la etapa de fabricación de la oblea 3 de

grabado en volumen del silicio (etapa 39) el nitruro de silicio que hace de máscara de ataque se degradó en algunas zonas y la oblea se sobreatacó obteniéndose un peor anclaje (anclaje suspendido de 100 μm) (ver Ilustración 114). Esto se confirma observando que la frecuencia de resonancia de la palanca con silicalita es mucho menor que la esperada para la longitud nominal (500 μm) y el peso de la zeolita crecida (70 kHz \rightarrow 55 kHz) por lo que la longitud efectiva es mayor debido a la existencia de este anclaje suspendido, esto mismo sucede y se ha comentado en el capítulo 5 (ver sección 5.3) para la micropalancas de silicalita. Teniendo en cuenta el anclaje, la longitud efectiva de la micropalanca presentada es de 570 μm .

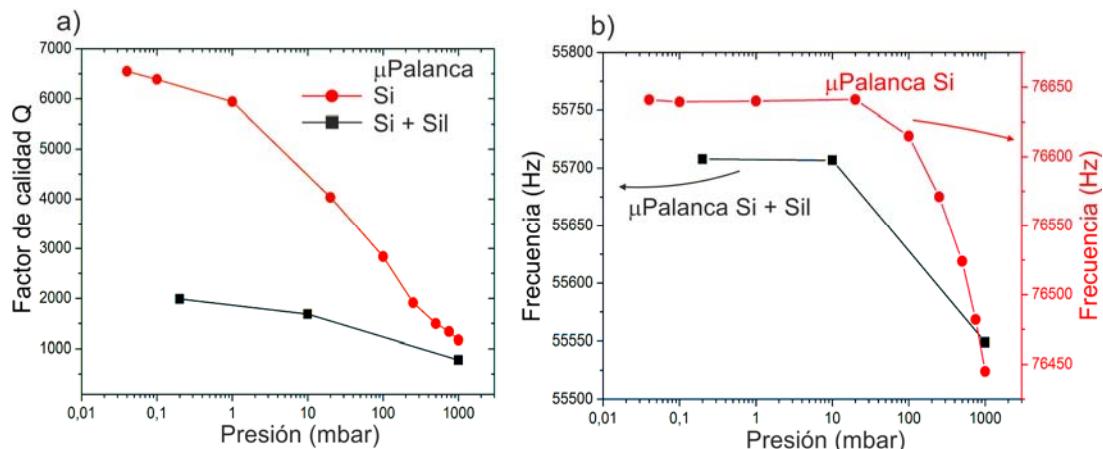


Ilustración 118: Caracterización a temperatura ambiente con diferentes presiones de dos micropalancas de 500 μm de longitud: una compuesta de solo silicio y otra con 0,15 μg de capa de silicalita. a) Variación del factor de calidad y b) Variación de la frecuencia de resonancia.

7.4.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Utilizando una fuente de alimentación de voltaje variable se realizaron distintos experimentos para comprobar el funcionamiento de la pista calefactora. En primer lugar se realizó un calibrado de la temperatura de las micropalancas utilizando una cámara termográfica capaz de registrar las temperaturas alcanzadas (ver Ilustración 119). Este experimento de calentamiento y enfriamiento se llevó a cabo sobre un micropalanca de 350 μm de largo por 200 μm de ancho variando la potencia aplicada en el calefactor. La gráfica del apartado a, son las temperaturas registradas por la cámara termográfica a lo largo del experimento, a partir de estas se obtiene la relación de la temperatura con la potencia aplicada en el calefactor. De la pendiente de la recta se obtiene la resistencia térmica ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$) del dispositivo, que para esta palanca es de $R_{\text{térmica}} = 340 \, ^{\circ}\text{C}/\text{W}$.

En el apartado c de la Ilustración 119 se muestra la imagen capturada de la cámara. Se observa que existe un gradiente de temperatura en la micropalanca desde la punta donde está el calefactor hasta la base. La temperatura que aparece en la gráfica es la temperatura máxima que coincide en la posición donde se encuentra la zeolita. Esta temperatura es determinante a la hora de regenerar la zeolita y poder utilizarla como capa sensible en sensores de gases.

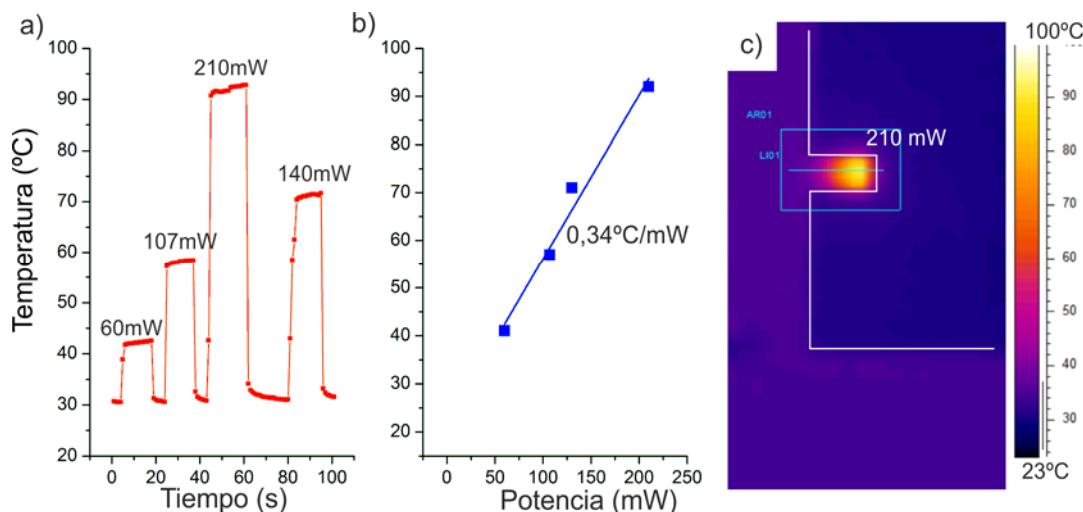


Ilustración 119: Experimento de calentamiento de un micropalanca de silicio de 350 micras de longitud utilizando la resistencia calefactora: a) y b) Temperatura máxima registrada con la cámara termográfica para distintas potencias eléctricas. c) Imagen de la cámara termográfica cuando la resistencia está disipando 210 mW.

Como método alternativo al uso de la cámara termográfica, para conocer aproximadamente la temperatura en cada experimento se ha utilizado como termómetro la pista de aluminio que sirve de excitación, ya que la variación de la resistencia eléctrica es proporcional a la temperatura siguiendo la siguiente ecuación

$$(Ec. 28) : R_{Temp} = R_{ref} \cdot (1 + \alpha \cdot (T - T_{ref}))$$

Siendo α el coeficiente que relaciona el aumento o disminución de resistencia con la temperatura. Para el aluminio puro α es de $0,0039 \Omega/K$. En el caso particular calibrado de la gráfica anterior este coeficiente es de: $\alpha = 0,0033 \Omega/K$, esta diferencia se puede deber al hecho de que el aluminio depositado es una aleación con cobre (etapa 24 del protocolo de fabricación). Con esta ecuación y utilizando la pista de excitación como termómetro se calcula aproximadamente la temperatura que se alcanza en la micropalanca que dependerá de la potencia eléctrica disipada por el calefactor para cada caso concreto. La integración del calefactor no sirve solo para regenerar la zeolita, sino que además nos da la oportunidad de poder trabajar con cada una de las micropalancas de un mismo chip a distintas temperaturas. Esto resulta de gran interés ya que las propiedades adsorbentes y selectivas de las zeolitas dependen de esta variable (isotermas de adsorción).

Se realizaron una serie de experimentos a distintas presiones para caracterizar el comportamiento resonante con respecto a la temperatura. Para ello el sistema experimental se introdujo dentro de una estufa de convección para mantener homogénea la temperatura de todo el chip. En la Ilustración 120 apartado a (micropalanca solo de silicio de la oblea 1) se observa como la Q va disminuyendo con la temperatura, aunque no de forma notoria. Al aumentar la temperatura las propiedades mecánicas de los materiales cambian, especialmente el modulo de Young [E], que para el silicio disminuye con la temperatura ^[350, 388] y por lo tanto la pérdida de energía por amortiguamiento interno es mayor. El hecho de que el factor de calidad no disminuya considerablemente es señal del comportamiento elástico de los materiales que forman la palanca.

Sin embargo, para la palanca con zeolita (oblea 3) (Ilustración 120 b) y que por un defecto de fabricación tiene un anclaje suspendido de 100 μm , se observa que el factor de calidad disminuye drásticamente con la temperatura, significativamente cuando la medida de la resonancia se realiza a vacío. Este comportamiento corresponde con una alta disipación de energía en el anclaje. Estas gráficas vuelven a poner de manifiesto la importancia de una buena definición del anclaje en este tipo de estructuras resonantes.

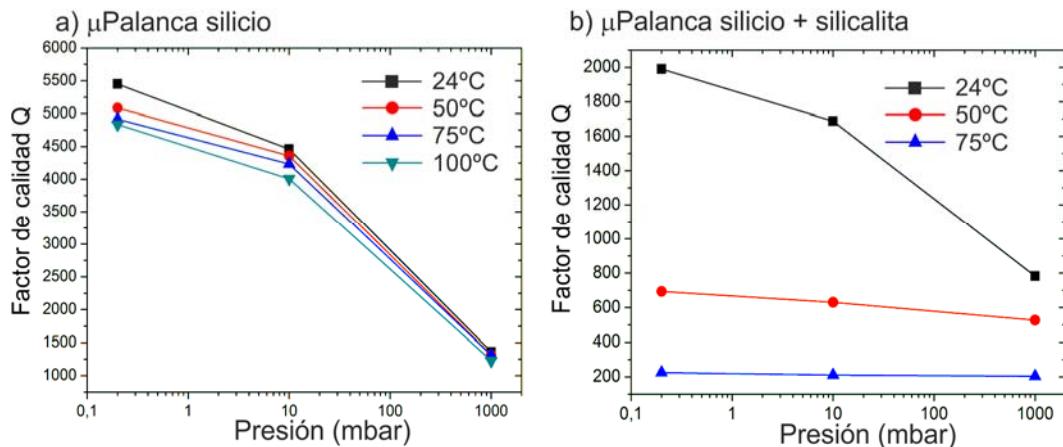


Ilustración 120: Caracterización del factor de calidad en función de la presión y la temperatura, el control de la temperatura se realiza en una estufa de convección. a) micropalanca de 500 μm de longitud: de solo silicio (oblea 1) y b) micropalanca de silicio con 0,15 μg de capa de silicalita (oblea 3)

La Ilustración 121 compara la variación de la frecuencia de resonancia con la temperatura para dos experimentos, uno en el que la temperatura es homogénea ya que se ha colocado el dispositivo dentro de una estufa de convección al igual que en el párrafo anterior y el otro en el que se ha utilizado el calefactor para trabajar a distintas temperaturas. En este último caso la temperatura se ha estimado mediante la (Ec. 28) utilizando como coeficiente (α) el valor obtenido del calibrado 0,0033 Ω/K . Como se observa la frecuencia de resonancia disminuye con la temperatura, siendo menor la pendiente $\Delta f/\Delta T = -1,52 \text{ Hz}^{\circ}\text{C}^{-1}$ cuando se utiliza el calefactor, esto es debido al gradiente de temperaturas en la palanca. Un aumento de la temperatura implica una disminución del modulo de Young. Considerando que el principal efecto en la variación de la frecuencia es el cambio en el modulo de Young podemos relacionarlos con la ecuación siguiente:

$$(\text{Ec. 29}) : \text{Variación relativa del módulo de Young } [E]: \frac{1}{E} \cdot \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right) = \frac{2}{f} \cdot \left(\frac{\Delta f}{\Delta T} \right)$$

Para la micropalanca calentada mediante el calefactor integrado es de: $1/E \cdot (\Delta E/\Delta T) = 2/f \cdot (\Delta f/\Delta T) = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; y para el experimento de calentamiento en estufa es de: $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Valores que están cerca de los reportados para un micropalanca de silicio por Gysin y cols. [349] que es $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Para explicar estas diferencias, hay que considerar que en nuestro caso particular los dispositivos no son únicamente de silicio sino que tienen distintas capas de materiales diferentes.

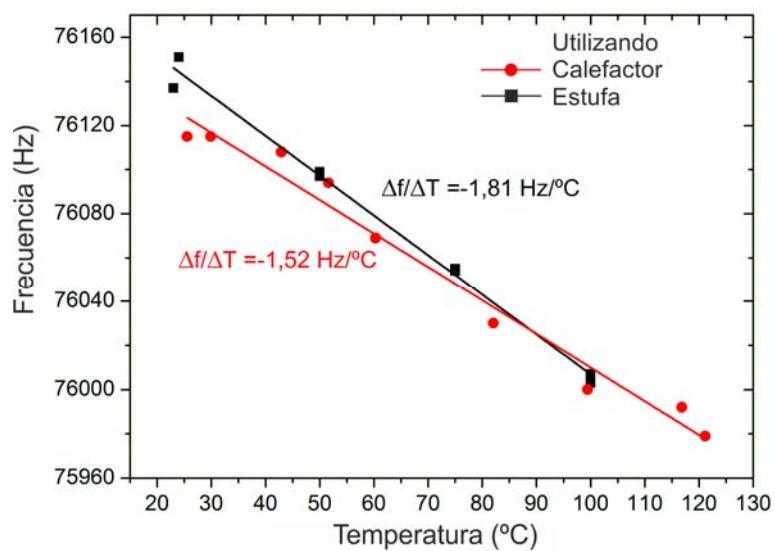


Ilustración 121: Caracterización de la variación de la frecuencia a diferentes temperaturas de un micropalanca de silicio de 500 μm de longitud. Resultados para el calentamiento en estufa de convección o por medio de la pista calefactora.

Para finalizar con la caracterización térmica se midieron los tiempos de enfriamiento y calentamiento de la micropalanca a presión atmosférica. Para ello se realizó un experimento adicional utilizando para calentar una corriente alterna (periodo 100 ms) de tipo cuadrado. Variando la potencia aplicada al calefactor se registró la variación de la frecuencia debido al cambio de temperatura y mediante un osciloscopio, se observó la variación periódica de la resonancia que aparece cuando se calienta o enfriá la micropalanca (ver Ilustración 122). A partir de esta gráfica, se ha medido el tiempo de calentamiento que es 14 ms y el de enfriamiento que es ligeramente mayor, 16 ms. La poca masa del dispositivo hace que tenga poca inercia térmica y por lo tanto se pueden realizar variaciones de temperatura muy rápidamente.

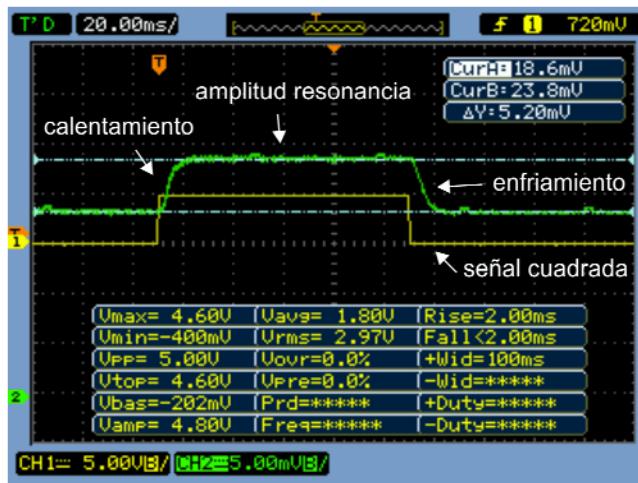


Ilustración 122: Variación periódica de la amplitud de la resonancia medida en el osciloscopio cuando se hace pasar por el calefactor una señal alterna de periodo 100 ms y voltaje 5 V.

7.5 CONCLUSIONES

La conclusión más importante que se puede extraer de este apartado es que se ha demostrado la posibilidad de integración de películas zeolíticas en todo un

proceso complejo de microfabricación como es el caso de las micropalancas de silicio con excitación electromagnética y detección piezoresistiva. A pesar de que solamente se ha abordado en profundidad el uso de la silicalita, otros tipos de zeolitas con distintas características pueden estar también disponibles para su utilización en microdispositivos, siendo las principales aplicaciones basadas en sus propiedades adsorbentes, aislantes o de intercambio iónico. Aunque también, debido a sus particulares características mecánicas podrían ser integradas en la fabricación de elementos móviles, actuadores o membranas, como se ha visto en capítulos anteriores.

En lo que respecta a la fabricación de micropalancas en sí mismas, la principal ventaja desarrollada es la inclusión de una zona calefactora para trabajar a distintas temperaturas y para poder regenerar rápidamente el sustrato adsorbente después de cada experimento de adsorción, ya que la aplicación que se les da es como sensores de gases y vapores en donde la zeolita (integrada o depositada sobre la palanca) es la capa adsorbente y selectiva.

Algunas de las etapas de fabricación y en concreto para la oblea con zeolita no se han procesado correctamente, dando lugar a un comportamiento mecánico peor del esperado. Esto se puede mejorar con una mejor optimización de las distintas capas pasivantes y de proceso.

Con el conocimiento adquirido se ha diseñado un nuevo prototipo de chip, con 8 micropalancas idénticas de 500 μm de longitud y 200 μm de ancho con el calefactor integrado ya que se ha observado que este diseño es el que mejor respuesta mecánica y eléctrica tiene. En la Ilustración 123 se muestra el nuevo diseño proyectado, donde se incluyen una serie de mejoras como una mejor optimización del área del chip o por ejemplo una pista alrededor de la palanca que sirve como línea de definición en el grabado RIE. El objetivo final es el desarrollo de una nariz electrónica para la detección temprana de explosivos. Las zeolitas y otros materiales nanoestructurados son el material adsorbente y selectivo elegido con recubrimiento específico de las micropalancas. En el capítulo siguiente se exponen los resultados de sensado de gases y vapores obtenidos utilizando estos tipos de transductores.

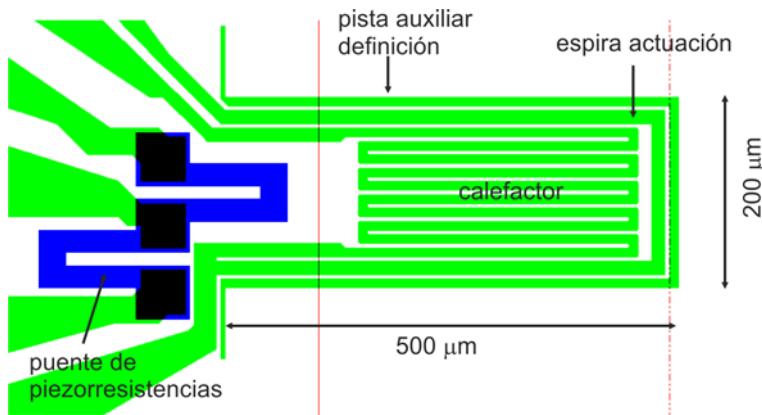


Ilustración 123: Nuevo diseño de micropalancas desarrollado.

8. DETECCIÓN DE EXPLOSIVOS CON MICROPALANCAS DE SILICIO FUNCIONALIZADAS CON ZEOLITAS.

8.1 RESUMEN

En el campo de los análisis olfativos se aprecia, en el ámbito internacional, una intensa actividad de investigación con respecto a la realización de sensores de gases y narices electrónicas. Dadas las propiedades características de las zeolitas, estas se han propuesto como material sensible en diversos tipos de sensores. Por eso, el objetivo que se han planteado es la utilización de zeolitas como material adsorbente y selectivo en micropalancas de silicio. El interés por la utilización de este tipo de resonadores básicos permite una mejora en la sensibilidad y en los límites de detección. El trabajo desarrollado con este tipo de sensores es continuación de dos tesis doctorales elaboradas en nuestro grupo de investigación en años precedentes [273, 389], en ellas se estudiaron distintos tipos de sensores de gases funcionalizados con zeolitas como son: QCMs [169], sensores semiconductores de óxidos de estaño [143, 168], sensores capacitivos [141], sensores ópticos [167] y una primera aproximación a las micropalancas de silicio.

En el desarrollo de parte de este trabajo, se ha contado con la colaboración del grupo de la Dra. Isabelle Dufour del Laboratorio IMS de la Universidad de Burdeos, con amplia experiencia en el desarrollo y fabricación de sensores resonadores. El objetivo de los proyectos conjuntos llevados a cabo se ha basado en la utilización de palancas milimétricas de silicio, como elemento transductor del sensor, a los cuales se les ha incorporado distintos tipos de zeolitas modificadas. Estos sensores han sido utilizados para la detección de compuestos orgánicos en fase gas. Entre ellos se ha focalizado la atención en la detección de explosivos. De las diferentes familias de explosivos, la investigación se ha centrado en los compuestos nitroderivados como el TNT y DNT (tri y di nitrotolueno). Debido a la mayor complejidad y medidas de seguridad de trabajar con explosivos en el laboratorio se ha escogido el 2-nitrotolueno que es la molécula modelo comúnmente usada en los ensayos.

Los buenos resultados de detección de 2-nitrotolueno obtenidos dio lugar al diseño y fabricación de nuestros propios dispositivos, expuestos en el capítulo 7. A parte del amplio espectro de diseños y dimensiones estudiadas, la principal ventaja con de las nuevas micropalancas diseñadas radica en la posibilidad de calentar localmente la zeolita y regenerarla después de cada experimento. Hecho indispensable a la hora de obtener una buena reproducibilidad, repetitividad y sensibilidad en la detección de los diferentes analitos estudiados. El objetivo de los proyectos de detección en los que se encuentra inmerso el grupo de trabajo es el desarrollo de una nariz electrónica basada en sensores básicos funcionalizados con materiales nanoporosos para la detección de explosivos y otros vapores de interés.

8.2 DETECCIÓN DE EXPLOSIVOS

Un explosivo se puede definir como un material que, después de la iniciación apropiada, es capaz de experimentar una reacción de descomposición muy rápida y automantenida, que da lugar a una elevada liberación de calor y a la formación de

una onda de presión súbita. La clasificación del Departamento de Transporte de EE.UU. (DOT) [390] puede servir de orientación acerca de decidir si un material puede considerarse explosivo. Por razones de seguridad en el transporte los materiales se clasifican dependiendo del nivel de estabilidad (hacia la descomposición con respecto al tiempo y la temperatura) y sensibilidad (frente a la detonación o descomposición por las llamas, impacto, fricción o chispas). Los materiales que suelen caer en la categoría de explosivo son aquellas donde el oxígeno se incorpora dentro de la molécula (por ejemplo, los compuestos con grupo nitro (NO₂)). Dentro de los nitroderivados las principales divisiones son: nitroaromáticos (TNT), nitraminas (RDX) y ésteres de nitrato (nitrocelulosa y nitroglicerina).

La identificación y cuantificación de explosivos ha cobrado relevancia entre los temas emergentes de investigación [391, 392], debido a la importancia de la detección *in situ* de explosivos en temas relacionados a la seguridad como por ejemplo; búsqueda de explosivos ocultos en equipajes de los aeropuertos, en el correo, o en personas, el monitoreo ambiental de sitios contaminados y la detección en minas y obras. Por lo tanto, se llevan realizando grandes esfuerzos en el desarrollo de detectores innovadores, rápidos y eficaces, capaces de la detección temprana de explosivos [393-396].

En la actualidad, el método más eficaz y eficiente es el uso de perros entrenados en la detección de explosivos [397, 398], pero estos tienen el inconveniente de sufrir algunas limitaciones; como las variaciones del comportamiento y el rendimiento con el tiempo y carga de trabajo. En teoría, cualquier esquema de análisis químico podría ser aplicable y, de hecho, casi todos los métodos instrumentales conocidos ya han sido investigados para la detección de materiales explosivos [399]. Sin embargo, muchos de los análisis clásicos no son utilizables debido al tiempo requerido, y solamente son requeridos como ensayos de confirmación a posteriori. Los métodos que se utilizan son aquellos que permiten la detección en tiempo real. Estos se basan en el sensado de vapores o partículas emitidas por los explosivos, en la detección de explosivos disueltos o en suspensión y en la exploración de los materiales sólidos (rayos X, detector de captura de electrones ECD, espectrometría de masas MS, espectrometría de campo de iones y la espectrometría de movilidad de iones IMS). Una técnica óptica prometedora es la espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) [400]. En ella se genera un microplasma mediante láser de la superficie a analizar y se realiza un análisis espectroscópico de la luz emitida, con el que se obtiene un patrón característico para cada tipo de material [401].

La mayoría de los métodos antes comentados presentan grandes restricciones económicas (por ejemplo, \$ 50.000 para los detectores de IMS, 150.000 \$ para cromatografía de gases con detectores de quimioluminiscencia). Otros de los inconvenientes que presentan, están relacionados con problemas de operación: la mayoría de los instrumentos son de gran tamaño y requieren un entrenamiento sofisticado. Por lo que los esfuerzos de investigación en los últimos años se centran en el desarrollo de sensores fáciles de operar y de bajo coste que puedan imitar el olfato de los perros para garantizar la detección precisa, rápida y económica de explosivos y materiales relacionados.

Ninguno de los métodos de investigación hasta la fecha resuelve los problemas simultáneos de la sensibilidad, la selectividad, la fiabilidad y la velocidad de detección deseada (por ejemplo, para control de pasajeros se busca un objetivo de chequeo de una persona cada 30 s). Esto se debe en gran parte al hecho de que los explosivos se componen de gran variedad de productos químicos, muchos de los cuales son difíciles de detectar. El principal inconveniente en cuanto a la detección de la fase vapor se refiere es la baja presión de vapor que presentan (entre 10^{-7} y 10^{-2} Pa a 25°C). Por otra parte, la presión efectiva puede ser reducida por un factor de 1000 mediante el sellado con plásticos [402]. Para considerar a un método eficaz, este debe de ser capaz de detectar concentraciones por debajo de 1 ng/l. Luego aparte, está el problema de selectividad: la capacidad del sensor para discriminar entre los explosivos y la gran variedad y cantidad de productos de hidrocarburos volátiles que acompañan a la mayoría de los viajeros de hoy (cosméticos, perfumes, telas sintéticas ...), la cual debe estar garantizada para evitar falsas alarmas.

Para facilitar la detección de estos materiales, de acuerdo con el Convenio sobre la marcación de explosivos plásticos (Montreal, 1991) [403], se deben de incorporar en el punto de fabricación una serie de agentes volátiles, etiquetas de composición comúnmente conocidos como *taggants* [404], con el fin de controlar el transporte ilegal. Entre ellos, la Organización Internacional de Aviación Civil Internacional (OACI) ha identificado el 2,3-dymethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB) [405] ($P_v = 0,28$ Pa a 25 ° C) como uno de los agentes de detección más adecuados [406, 407]. El 2-nitrotolueno (o-MNT) ($P_v = 20$ Pa a 25 ° C [398]) es otro de los compuestos que se suele utilizar en los ensayos de detección [408], aunque desde 2002 la OACI la ha eliminado de la lista de moléculas diana [407]. En este estudio se ha utilizado esta molécula debido a que solo tiene un grupo funcional que hace más sencillas las posibles interacciones con las zeolitas y su estudio,

A pesar de la inclusión de estas etiquetas químicas en la formulación de los explosivos, sigue siendo necesario un nivel de detección realmente bajo, a nivel de trazas. Añadido a esto, se busca que los métodos de detección tengan bajo consumo de energía, sean de bajo coste, portátiles y fáciles de manejar. En este sentido, los avances logrados en micro y nanofabricación en el campo de los sensores químicos durante la última década han sido realmente excepcionales, dando lugar a una reducción continua de los límites de sensibilidad y a dispositivos sencillos, baratos y fáciles de integrar en multiplataformas de distintos sensores [396, 409]. Entre los tipos de transductores destacan las micropalancas dada la alta sensibilidad, de hasta attogramos que se puede obtener y la versatilidad de modos y formas de detección y actuación tanto en el modo dinámico como de medida de la deflexión.

A parte de la sensibilidad, la selectividad del sensor, discriminar entre diferentes analitos, es el otro parámetro fundamental. Para aportar la selectividad necesaria en la detección de explosivos se requieren recubrimientos o funcionalizaciones específicas. Estos receptores deben de proporcionar al sensor la especificidad requerida deseada, por ejemplo para detección de TNT se han probado; recubrimientos de anticuerpos altamente específicos en sensores de fibra óptica para suelos contaminado [410], metaloporfirinas [411, 412] como recubrimientos en QCMs, funcionalizaciones con aminas (3-aminopropyltriethoxy silane, APTES) en nanohilos de silicio [413] y otros recubrimientos específicos normalmente de base

polimérica [414, 415] que han sido utilizados como recubrimientos en sensores de onda acústica SAWs [416], en micropalancas [417-421], para sensores electroquímicos [422, 423], o en sensores basados en transistores orgánicos de efecto campo (OFETs) [424, 425].

Desde otro punto de vista, sin necesidad de receptores específicos, las micropalancas y otros resonadores másicos ofrecen la posibilidad de métodos de detección basados en procesos térmicos debido a su baja inercia térmica. Esta posibilidad ha sido ampliamente estudiada por Thundat y cols. [426-431] del Laboratorio Nacional de Oak Ridge. Cuando el dispositivo con explosivos adsorbidos se calienta rápidamente (100°C / s), el explosivo experimenta una descomposición - deflagración inducida térmicamente. De esta manera se es capaz de discriminar entre los explosivos y no explosivos, siguiendo sus firmas térmicas. Otro método que utiliza la sensibilidad térmica de las micropalancas es la deflexión fototérmica [432]. Las micropalancas fabricadas con dos tipos de materiales de muy distintos comportamiento térmico se ha demostrado que tienen muy alta sensibilidad a los cambios de temperatura, de esta manera al igual que antes se mide la deflexión producida por la reacción.

8.3 DESCRIPCIÓN DE LOS DISPOSITIVOS UTILIZADOS

Como ya se ha comentado, para el trabajo llevado a cabo se han utilizado dos tipos diferentes de palancas de silicio como elemento transductor del señor. Por un lado, en el capítulo 7 se han expuesto ampliamente las micropalancas diseñadas y fabricadas durante el desarrollo de la tesis. Por otro se ha contado con palancas de silicio de tamaño milímetro que han sido cedidas por el laboratorio L'IMS de Bordeaux y fabricadas por el grupo ESIEE de Paris.

Para la fabricación de estas palancas milimétricas se han utilizado obleas SOI, en las cuales se dispone de un espesor constante y controlado de silicio de entre 70 µm y 120 µm dependiendo de la oblea a procesar. El proceso de fabricación presentado en el artículo de Lochon y cols. [433] consta básicamente de 5 pasos, que se puede dividir en dos grupos, el primero (los 3 pasos iniciales) donde se fabrican las piezoresistencias, los contactos y las pistas; y un segundo grupo (con los 2 pasos restantes) donde se define y libera la estructura final. Las máscaras están diseñadas para obtener grupos de 4 micropalancas por chip iguales dos a dos. Este mismo proceso de fabricación se emplea para dos geometrías de micropalanca distintas (ver Ilustración 124): los de tipo rectangular y los de tipo "pala" (P). En ambos tipos de geometría la actuación es electromagnética mediante una pista que rodea la micropalanca y un imán permanente y la detección piezorresistiva utilizando un puente de resistencias, al igual que las micropalancas diseñadas por nosotros en el capítulo 7.

Los micromicropalancas de tipo pala se componen de dos partes: el brazo y la pala. El brazo corresponde a la parte que une el sustrato con el anclaje y define las propiedades mecánicas de la micropalanca. Por razones de sensibilidad, un plato más grande que el brazo es interesante ya que en este tipo de estructura se puede cargar más cantidad de material sensible que en la correspondiente a un micropalanca rectangular, además de que el recubrimiento sea más homogéneo. Sin embargo, por otro lado pueden aparecer complicaciones a la hora del

comportamiento mecánico como la aparición de modos vibracionales torsionales y un efecto del amortiguamiento con el fluido más acusado.

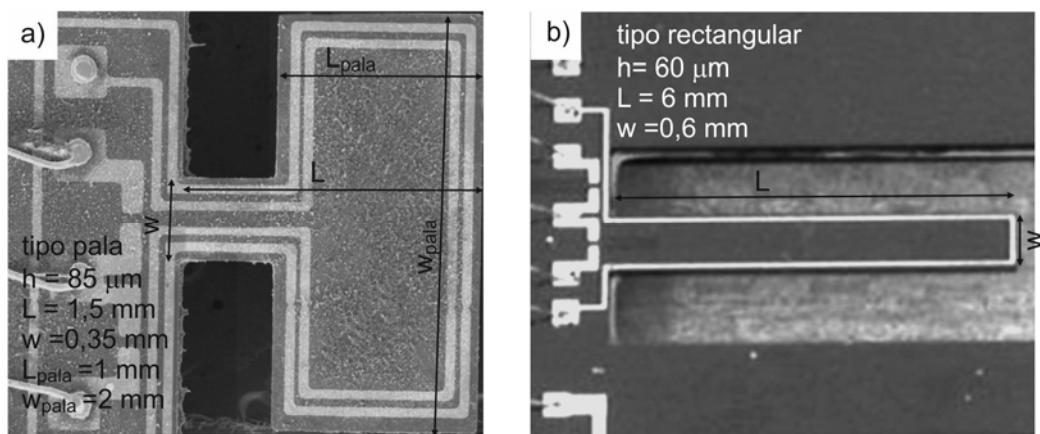


Ilustración 124: Ejemplo de los dos tipos de palancas milimétricas utilizadas: a) tipo pala y b) tipo rectangular.

8.4 RECUBRIMIENTOS NANOPOROSOS

El problema de los sensores basados en micropalancas no es la sensibilidad, ya que transductores tienen la suficiente resolución para los requerimientos de sensado de explosivos, sin embargo, la mayor parte de los sensores necesitan de un receptor capaz de aportar la selectividad deseada al analito requerido. En vista de las propiedades de reconocimiento molecular que los sólidos nanoporosos pueden ofrecer [434], la principal estrategia seguida en este trabajo para aumentar la selectividad de las micropalancas de silicio ha consistido en la utilización de materiales nanoporosos, en especial las zeolitas. Con este fin, los materiales nanoporosos se depositan en los transductores mecánicos con el objeto de servir ya sea como destino de la especie deseada, o como una barrera para las interferencias.

8.4.1 ZEOLITAS UTILIZADAS

En los últimos años se han publicado una serie de revisiones sobre el uso de zeolitas en sensores [134, 135, 137, 138, 434]. Sin embargo, el número de publicaciones acerca de recubrimientos zeolíticos en micropalancas es relativamente bajo. Los primeros estudios proceden Berger y cols. En sus trabajos presentan distintos ejemplos de la utilización de micropalancas en sensores físicos y químicos [222, 228, 435]. Entre ellos, muestran una micropalanca sobre la que han depositado cristales comerciales de ZSM-5 [147] para la detección de humedad, con una precisión de 5 ng. Este mismo material ha sido utilizado por Zhou y cols. [148] para la detección de compuestos organohalogenados en el ambiente interior de edificios. Los autores detectan freon-12 con concentraciones entre 0-100 ppmV y obtienen sensibilidades de 0,22 Hz/ppm y 3,5 ng de límite de detección. Wakayama y cols. [149] también incorporan cristales de zeolita comercial tipo MFI (silicalita) sobre un micropalanca prefabricada, una punta de AFM comercial. Estos autores miden las variaciones de la frecuencia de resonancia de la micropalanca en función de la cantidad de zeolita adherida a ella, para posteriormente medir esta variación pero en función de la presencia de distintas concentraciones de agua.

Como se observa uno de los principales inconvenientes de la utilización de las zeolitas en este tipo de transductores, y por lo general en los microdispositivos es la dificultad de incorporación y la obtención de recubrimientos homogéneos y controlados. Uno de los principales logros del presente trabajo ha sido la integración de una capa de silicalita en un protocolo completo de microfabricación como el que se ha presentado en el capítulo 7. En el capítulo 2 se ha estudiado distintos métodos de recubrimiento específicos como el enlace covalente o el método ópalo que pueden ser utilizados para funcionalizar las micropalancas. En la sección 2.5.3 también se ha estudiado el método de deposición mediante microgota que es el que se ha utilizado para recubrir las micropalancas con las distintas zeolitas.

En la Tabla 23 se muestran las zeolitas genéricas que se han utilizado como recubrimientos de las distintas micropalancas. Las cuatro zeolitas escogidas además de ser ampliamente conocidas, engloban un amplio abanico de características diferentes, lo que las hace muy interesantes para su estudio como receptores moleculares específicos a cada uno de los analitos estudiados. De estas características las de mayor interés van a ser el tamaño de poro, el catión de compensación y la hidrofilicidad – hidrofobicidad representada por la relación Si/Al. Las zeolitas Y (FAU) y Beta (BEA) son zeolitas comerciales suministradas por ZEOLYST (www.zeolyst.com), CBV400 y CP814E respectivamente. Entre estas zeolitas, hemos de destacar la zeolita beta (BEA) que ha sido objeto principal de estudio en este trabajo, ya que este tipo de zeolita se utiliza habitualmente en reacciones de nitración [436-438] y por lo tanto es la más adecuada para la detección de compuestos nitrogenados como el 2-nitrotolueno.

Tabla 23: Lista y propiedades de las zeolitas utilizadas en los experimentos de detección.

Denominación	Zeolita	Relación Si/Al	Tamaño poro (nm)	Área BET (m ² /g)
Sil-1	Cristales (1-5 µm) de silicalita [¹⁵⁷]	∞	0,55x0,51 0,56x0,53	363
Sil-1 col	Semillas de silicalita (80 -120 nm) [²⁸¹]	∞	0,55x0,51 0,56x0,53	--
Na-LTA	Cristales zeolita A 1,5 µm [²⁸²]	1,5	0,41x0,41	256
NH₄BEA	Cristales zeolita Beta (1 - 2 µm (Zeolist CP814E)	12,5	0,77x0,66 0,56x0,56	680
NH₄BEA col	Semillas de Zeolita Beta (100 -150 nm) [⁴³⁹]	25	0,77x0,66 0,56x0,56	--
HFAU	Cristales zeolita Y (1 - 2 µm (Zeolist CBV400)	2,55	0,74x0,74	720

8.4.2 FUNCIONALIZACIÓN MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO

La aplicación propuesta de estas micropalancas con zeolita como capa adsorbente es desafiante, puesto que se enfrenta con el gran reto de detectar

explosivos. Para ello, los materiales nanoporosos utilizados deben de contar con una alta selectividad a la molécula a detectar. En primer lugar se ha de tener en cuenta la selectividad de tamaño y forma. Esta característica es impuesta por la propia estructura, así como las propiedades selectivas de adsorción marcadas por la relación Si/Al y el catión de compensación. Como ya se ha comentado, la zeolita BEA es la más idónea para llevar a cabo la detección de explosivos de la familia de los nitroderivados, por lo tanto se ha procedido a favorecer a mejorar la selectividad de esta zeolita realizando el intercambio de los cationes de compensación de la estructura cristalina, normalmente H^+ , Na^+ y NH_4^+ , por otros cationes más afines al analito deseado.

El objetivo es mejorar la adsorción de los grupos nitro. La zeolita BEA intercambiada con cobalto ha sido utilizada para reacciones de nitración [440, 441], por lo que el ión cobalto (II) (Co^{2+}) es un candidato interesante para el intercambio iónico y mejorar la selectividad de la beta. Además del cobalto, otros cationes como cobre (II) y hierro (III) han sido intercambiados en zeolitas ácidas (catión de compensación H^+) y estudiados en distintos ensayos de reducción catalítica de óxidos de nitrógeno [442-446]. De las consideraciones anteriores se obtiene que la zeolita BEA con el intercambio de iones de Cu, Fe y Co, tiene las características adecuadas para promover la adsorción de compuestos nitroderivados [447]. Por otra parte, el carácter electrófilo del grupo nitro le hace un candidato ideal para la formación de complejos de transferencia de carga y de interacciones de tipo ácido-base [417, 448], que también se verán favorecidas al tratarse de una zeolita con relación Si/Al =12,5.

Así pues, con el fin de obtener una mayor afinidad hacia nitrotolueno, la zeolita BEA han sido modificada mediante intercambio iónico. El primer caso que se estudió fue el intercambio con Co(II) de la zeolita BEA utilizando el procedimiento dado por Ulla y cols [183]. La zeolita utilizada de partida (NH_4 -BEA col) tiene como catión de compensación el ión amonio (NH_4^+) y se utiliza para el intercambio acetato de cobalto $Co(CH_3COOH)_2$ como fuente de cobalto. El intercambio se realiza a temperatura ambiente durante 16 horas en agitación constante en una disolución 0,025 M de acetato de cobalto (10 ml de disolución por gramo de zeolita), posteriormente se lava abundantemente con agua desionizada. Tras el intercambio, las partículas de zeolita fueron calcinadas a 400 °C durante 8 h para eliminar el anión de la especie precursora. El grado de intercambio fue evaluado mediante ICP (Inductively coupled plasma spectroscopy) resultando del 16% (expresado en porcentaje molar de intercambio de NH_4^+).

Al igual que en el caso anterior con las semillas de zeolita BEA sintetizadas, se ha procedido a realizar distintos intercambios pero utilizando la zeolita comercial NH_4 -BEA de Zeolist de relación Si/Al = 12,5. Las características de los protocolos de intercambios seguidos se recogen en la Tabla 24. En ella se muestran los parámetros de partida (sal precursora, condiciones de intercambio y referencia bibliográfica utilizada) y el análisis de las muestras una vez calcinadas las zeolitas para eliminar el anión de la especie precursora. Los cationes intercambiados, siguiendo los protocolos referenciados en la bibliografía han sido Co (II), Cu (II) y Fe (II) y (III).

Tabla 24: Protocolos y resultados del intercambio iónico para las zeolitas BEA intercambiadas con M = Co (II), Cu (II) y Fe (II) y (III). (* análisis por ICP). Con un grado de intercambio del 100% la relación atómica M/Al debería ser 0,33 para el Fe(III) y 0,5 para los cationes divalentes.

Denominación	Zeolita	Sal precursora	Protocolo	Relación Si/Al	Relación M/Al
HBEA-Fe(III)(Cl)		Fe(III) - FeCl ₃ ·6H ₂ O	pH=2,8, T= 25°C [⁴⁴⁹]	18,87	0,59
HBEA-Fe(III)(NO ₃)	HBEA Si/Al=12,5	Fe(III) - Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	pH=2,8, T=25°C [^{450, 451}]	17,55	0,62
HBEA-Cu(II)		Cu(II) - Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	pH=4,1, T= 25°C [⁴⁵²]	10,13	0,35
HBEA-Co(II)		Co(II) - Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	pH=3,7, T= 25°C [⁴⁵³]	14,25	0,78
NH4BEA-Fe(II)		Fe(II) - Sal de Mohr Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	T= 80°C [⁴⁵⁴]	13,56	0,46
NH4BEA-Fe(III)	NH ₄ BEA- Si/Al=12,5	Fe(III) - Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	pH=2,8, T=25 °C [^{450, 451}]	17,50	1,16
NH4BEA-Cu(II)		Cu(II) - Cu(CH ₃ COOH) ₂ ·4H ₂ O	pH=5,3, T=25 °C [⁴⁴²]	11,63	0,44
NH4BEA- Co(II)(NO ₃)		Co(II) - Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	pH=3,1, T=60 °C [⁴⁵⁵]	12,92	0,18
NH4BEA- Co(II)(Acet.)		Co(II) - Co(CH ₃ COOH) ₂ ·4H ₂ O	pH = 5,3, T=25°C [¹⁸³]	ND	0,08*
NH4BEA-Co(II) col	NH ₄ BEA col Si/Al=25	Co(II) - Co(CH ₃ COOH) ₂ ·4H ₂ O	pH = 5,3, T=25°C [¹⁸³]	ND	0,33

Gran parte de los intercambios se realizan a partir de la forma ácida de la zeolita, esto es, cuando el catión de compensación es H^+ . Ello se debe a la facilidad de intercambio que presenta este catión, por lo que es necesaria una etapa previa de acidificación. Esta consiste en una calcinación en atmósfera inerte a 500°C en la cual el grupo NH_4^+ se descompone dando amoniaco y dejando un como catión de compensación un grupo ácido H^+ .

La caracterización de la mayoría de las muestras intercambiadas se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) acoplada a un microscopio electrónico de barrido (Inspect FEI detector Oxford Instruments INCA). Esta técnica de análisis aporta rapidez y sencillez en el estudio, aunque la resolución y el límite de detección son mucho peores que los obtenidos por otros métodos de análisis elemental como ICP o espectroscopía de absorción atómica (AA)

El primer aspecto relevante se observa en los intercambios con hierro. Los protocolos de intercambio de Fe(III) hacen necesario un pH bajo en el proceso de intercambio para evitar que las especies precipiten en su forma hidróxido, esto provoca una desaluminación de la estructura, ya que por EDX se detecta un aumento de la relación Si/Al. Li y cols [445] también han observado este proceso para la zeolita Y (FAU) en especial las de muy baja relación Si/Al. La desaluminación puede llevar consigo una pérdida de la estructura cristalina. Se realizó un análisis XRD de las muestras y se comprobó que mantenía la cristalinidad. Es por esta razón por la que se decidió utilizar la sal de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) como precursor en los intercambios [454]. El Fe(II) de la sal se encuentra complejado por el ión amonio por lo que no se oxida a Fe(III) en la disolución por lo que no se requiere pH bajo y se evita el problema de la desaluminación, obteniéndose un buen intercambio.

Con respecto a los otros cationes, se observan diferencias claras dependiendo de la sal precursora utilizada y de la zeolita de partida (ácida o amónica). Esto se ve especialmente en la zeolita BEA con cobalto, en donde se pasa de una relación de intercambio $Co/Al = 0,08$ (ión acetato y BEA amónica) a un exceso del ión intercambiado (nitrato y BEA ácida) dependiendo del los precursores. En este último intercambio también se aprecia una ligera desaluminación debido también a que el pH del proceso es menor de 4, pero mucho menor que en el caso del Fe(III).

Como se ha comentado anteriormente las zeolitas intercambiadas con Co(II) son las de mayor interés para la detección de nitroderivados, siendo a partir de las zeolitas ácidas donde mejores resultados de intercambio se observan. También resultan interesantes las zeolitas con Cu(II) y con Fe(II) en las cuales su intercambio se ha desarrollado adecuadamente ya que estos cationes también han sido ampliamente estudiados en reacciones de nitración y reducción de óxidos de nitrógeno.

8.5 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El sistema de actuación - detección de la resonancia de las micropalancas es el mismo que está descrito en el capítulo anterior en las secciones 7.2.1 y 7.2.2, es decir detección piezorresistiva y actuación electromagnética.

8.5.1 DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL

En la Ilustración 116 se muestra el esquema completo del sistema de medida que se ha utilizado tanto para las palancas milimétricas como para las micrométricas desarrolladas en el presente trabajo y descritas en el capítulo 7. Debido a que el tamaño de chip es diferente en cada caso se han diseñado dos tipos de celda de gases donde se realizan los experimentos. El volumen donde se encuentra alojado el chip se ha minimizado para evitar largos tiempos de residencia del gas, siendo este de 2 ml. Para el control de la temperatura, dentro de la celda se introduce una sonda de temperatura PT100.

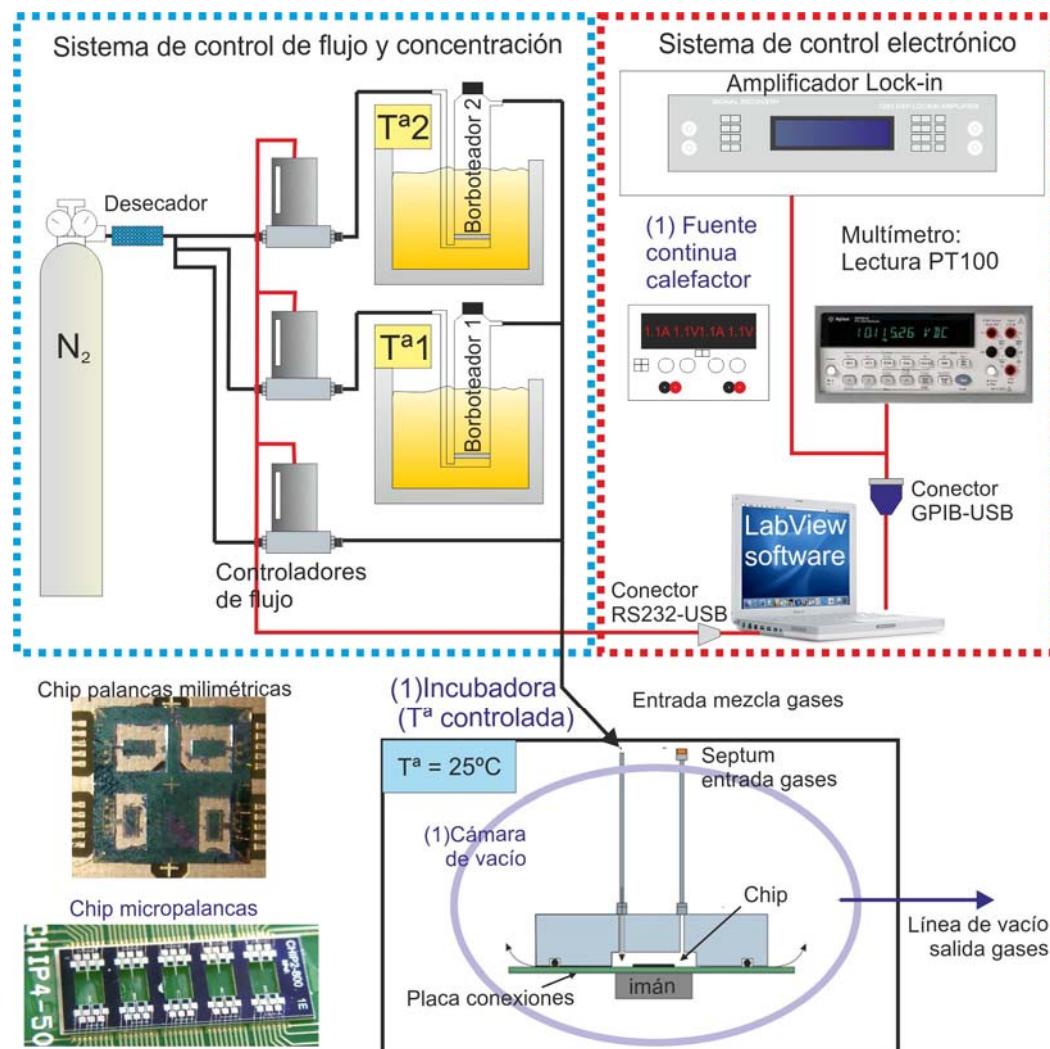


Ilustración 125: Esquema actualizado del montaje experimental empleado para la detección de gases y vapores mediante micropalancas modificadas con zeolitas.(1) Elementos adicionales solamente utilizados con el chip de micropalancas.

A la entrada de la celda va conectada la salida de gases procedente de los distintos controladores de flujo. Haciendo uso de este conjunto de controladores básicos se pueden fijar las concentraciones de los analitos. La concentración deseada de los distintos analitos se consigue mediante el borboteo de nitrógeno (previamente desecado) a través de la fase líquida del analito, considerando que la fase gas de salida se encuentra saturada a la presión de vapor del líquido (Ley de Raoult). La temperatura de cada uno de los borboteadores se controla mediante un baño termostatizado (Jubalo) entre $-20^\circ C$ y $20^\circ C$. Se han utilizado etanol, agua,

n-hexano, tolueno y 2-nitrotolueno. De la variación de la temperatura del saturador y de las posteriores diluciones con nitrógeno seco como gas inerte se obtienen el conjunto de concentraciones para cubrir los valores deseados.

El programa de control (señal de excitación del Lock-in y controladores de flujo) y adquisición de datos (lectura de la amplitud y fase del movimiento y lectura de la temperatura mediante la sonda PT100) por ordenador está basado en el paquete de funciones LabView y ha sido desarrollado por el Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza.

Debido a las necesidades que fueron apareciendo durante el trabajo realizado, y con el objetivo de mejorar el control de la temperatura y la limpieza y regeneración del recubrimiento zeolítico, se fueron añadiendo una serie de mejoras al sistema experimental inicial. Estos elementos solamente se han utilizado en las medidas con las palancas micrométricas y consisten en las siguientes; i) Todo el sistema de medida está dentro de una cámara con control de temperatura para evitar derivas de la señal como consecuencia de las variaciones de la temperatura ambiente. ii) Se realiza vacío a toda la cámara de medida, esto permite un mejor acondicionamiento de la zeolita previo al análisis aumentando la capacidad de adsorción de la misma.

8.5.2 INCORPORACIÓN A LAS MICROPALANCAS

Los procedimientos para recubrir las palancas con zeolitas han sido los mismos que se utilizan para la etapa de siembra previa a la síntesis hidrotermal y se encuentran más ampliamente descritos en la sección 2.5. De entre ellos el método más eficaz es el de la microgota (sección 2.5.3). Este permite funcionalizar rápidamente la micropalanca localmente sin necesidad de quitar el chip de su placa de conexiones. Además, es muy versátil ya que permite controlar la adición progresiva de distintas cantidades de zeolita sobre la micropalanca.

El método de la microgota es el que se ha utilizado para depositar mayoritariamente las zeolitas. Con respecto a las micropalancas grandes, de tamaño milimétrico, la microgota se ha realizado mediante una jeringuilla de cromatografía de gases de 1 μl debido a la mayor superficie a cubrir. La técnica utilizada en el laboratorio L'IMS de la Universidad de Burdeos para la funcionalización de estas micropalancas con polímeros ha sido mediante espray. El trabajo realizado por Lochon y cosl. [433] describen esta técnica y de cómo se controla el espesor de la capa polimérica mediante el seguimiento del cambio de frecuencia de la micropalanca.

Para las micropalancas diseñadas en el capítulo 7, como la superficie a cubrir en mucho menor ($200 \times 500 \mu\text{m}^2$) que en la milimétricas se optó por depositar la microgota por medios manuales, “pintando” la superficie de la micropalanca con un pincel impregnado de la suspensión. El dispositivo microdispensador (Ilustración 44) se ha utilizado principalmente con suspensiones de cristales manométricos ya que las suspensiones de cristales de tamaño mayor de 1 μm pueden obstruir el cabezal.

En la Ilustración 126 se muestra la apariencia de la superficie de alguna de las palancas funcionalizadas. Para el caso de las micropalancas milimétricas se incluyen la funcionalización mediante microgota (apartado a) y método ópalo (apartado

b)(ver sección 2.2). Con la microgota se consigue un mejor recubrimiento y más homogéneo, aparte se puede funcionalizar por separado cada palanca. Por último, la imagen del apartado c es una micropalanca de 800 μm de longitud con recubrimiento de silicalita mediante microgota. Se puede observar por la forma del recubrimiento que se han realizado varias deposiciones consecutivas hasta lograr que casi toda la zona ocupada por la pista de calefacción este recubierta, dejando el resto de la palanca libre de material adsorbente.

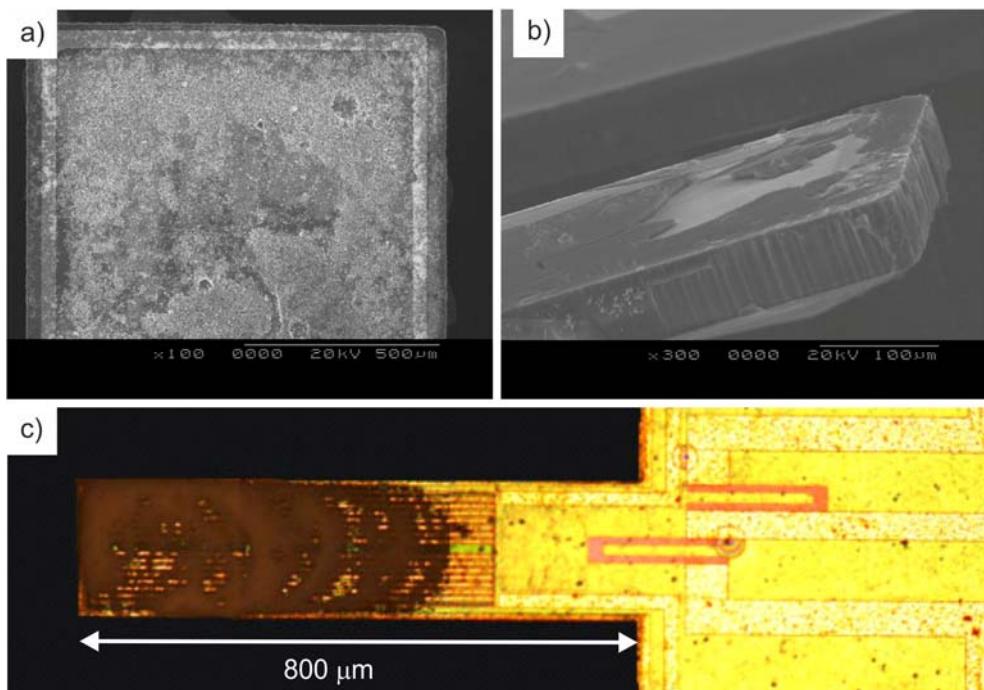


Ilustración 126: a) y b) Palanca milimétrica recubierta con silicalita mediante microgota y método ópalo respectivamente. c) Micropalanca con calefacción integrada con recubrimiento de silicalita mediante deposición de microgotas sucesivas ("pintado").

8.5.3 CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ZEOLITA DEPOSITADA

Inicialmente, previo al recubrimiento con la zeolita, las micropalancas son caracterizadas obteniéndose la frecuencia de resonancia realizando un barrido de frecuencias (ver Ilustración 117). Posteriormente se añaden gotas de la suspensión de la zeolita a utilizar (como se ha visto en la sección anterior), se espera a que el disolvente se evapore, se coloca el chip en la celda de gases y se hace pasar una corriente de nitrógeno seco y se mide de nuevo la frecuencia de resonancia. En el caso de las palancas micrométricas el secado se ha llevado a cabo calentando con la pista calefactora hasta 100°C y además se realiza vacío para asegurar una buena adecuación de la zeolita depositada.

Conociendo la masa inicial de la palanca ($\rho_{\text{Si}} = 2330 \text{ g/cm}^3$) y de la nueva frecuencia registrada f_{zeo} y considerando que no existe variación en la constante de muelle de la palanca se puede calcular la cantidad de zeolita depositada a partir de la ecuación de la frecuencia fundamental f_0 (Ec. 9) [250]:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{0,24m}}$$

$$(f_0 + \Delta f) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{0,24(m + \Delta m)}}$$

$$(Ec. 30) \left(\frac{f_0}{f_0 + \Delta f} \right)^2 = \frac{m + \Delta m}{m}$$

$$(Ec. 31) m_{zeo} = m \cdot \left(\frac{f_0^2}{f_{zeo}^2} - 1 \right) = \rho Lwh \left(\frac{f_0^2}{f_{zeo}^2} - 1 \right)$$

En la Ilustración 127 se muestra como se desplaza el pico de resonancia (hacia menores frecuencias) al ir depositando varias microgotas de zeolita NH₄BEA coloidal sobre una palanca milimétrica de dimensiones (l·w·h) 4x0,6x0,12 mm³ (Chip 8C ver Tabla 25). A partir de la ecuación (Ec. 31) se calcula la masa depositada en cada gota.

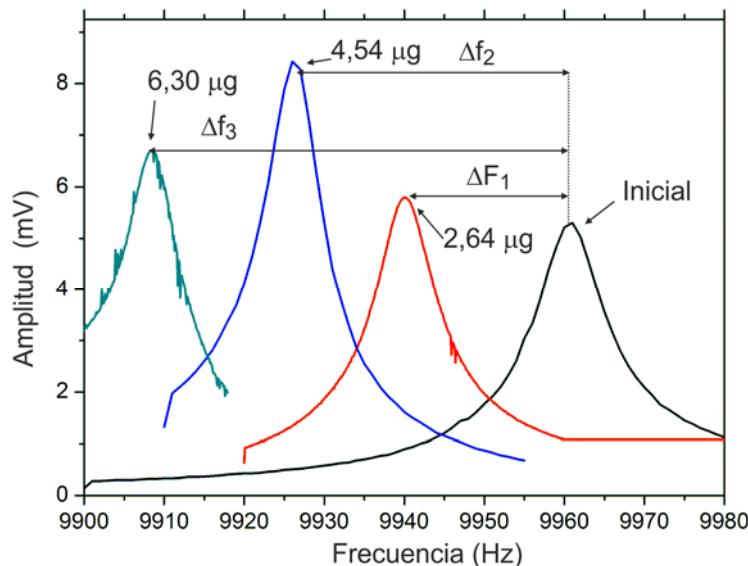


Ilustración 127: Frecuencia registrada después de la deposición de varias microgotas de zeolita NH₄BEA sobre una palanca de dimensiones (l·w·h) 4x0,6x0,12 mm³. Cálculo de la masa depositada (Ec. 31).

8.5.4 MEDIDA EN CONTINUO DE LA VARIACIÓN DE FRECUENCIA

Una vez que se ha determinado la masa de zeolita depositada y determinada la frecuencia de resonancia, en el oscilador se fija esta frecuencia, que va a ser a la cual se va a realizar el experimento de detección de gases y vapores. Con la micropalanca oscilando a la frecuencia de resonancia se registra con respecto al tiempo la variación de la amplitud y la fase para los sucesivos cambios que se produzcan por la detección de especies gaseosas. Se escoge como frecuencia de excitación la frecuencia natural de resonancia en el primer modo porque un cambio de masa proporciona una mayor variación de la fase de la señal en esta zona aportando mayor sensibilidad.

A partir del cambio de fase registrado se puede calcular el desplazamiento de la frecuencia de resonancia debido a la adsorción – desorción del analito a determinar. En la Ilustración 128 se muestra esquemáticamente la metodología utilizada para calcular el frente al tiempo. En primer lugar, a partir del barrido de frecuencia inicial (antes del experimento) se obtiene la recta de calibrado donde

relaciona la fase con la frecuencia $Fase = a + b \cdot F$ (apartado a). La pendiente de esta recta (b) es también una medida del factor de calidad del transductor y a mayor pendiente (grados/Hz) más estrecho es el pico de resonancia. Para variaciones muy pequeñas de masa, y siempre que no varíe las condiciones de medida (presión y temperatura), esta pendiente es constante al igual que la Q. Para mayor seguridad en la medida, este calibrado se realiza antes y después del experimento. En un experimento real de detección (apartado b) cuando se produce una adsorción (ganancia de masa) se produce una disminución de la frecuencia de resonancia (punto A), por lo cual estando a una misma frecuencia de excitación lo que se registra es una caída de la fase (punto A). Utilizando el calibrado realizado se calcula el desplazamiento llevado a cabo (punto B) obteniendo la variación absoluta de frecuencia $|\Delta F|$, pudiendo calcular de esta manera la nueva frecuencia de resonancia sin necesidad de realizar un barrido de frecuencia. El método utilizado es válido siempre que las variaciones en frecuencia de resonancia sean pequeñas y nos encontremos en la zona calibrada.

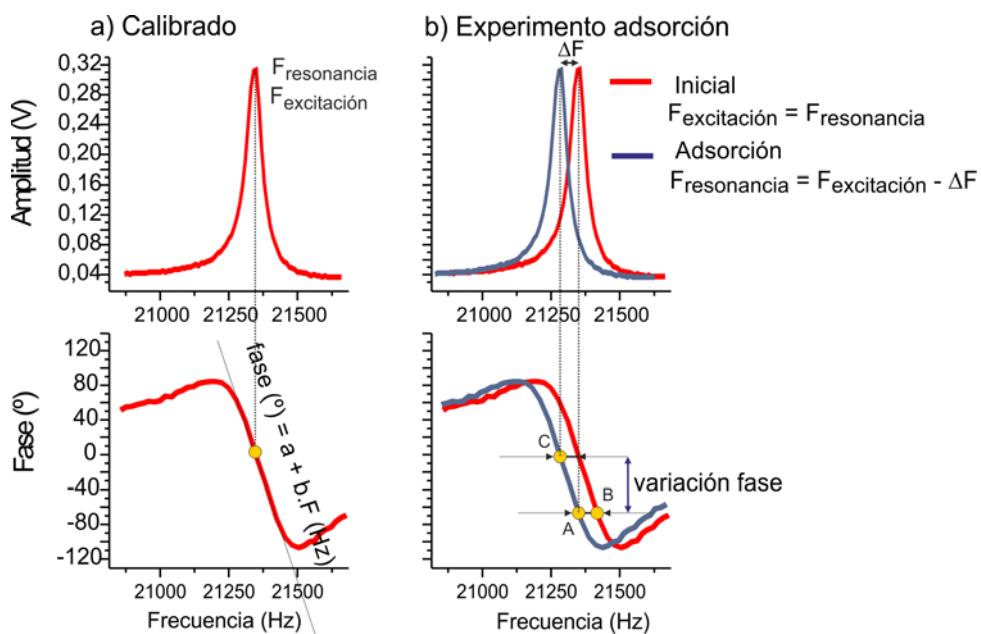


Ilustración 128: a) Calibrado de la resonancia: variación de la fase con respecto la frecuencia. b) Aplicación del calibrado realizado para calcular la variación de la frecuencia con respecto a la variación de la fase en un experimento de adsorción.

En la Ilustración 129 (a y b) se muestra un ejemplo de adsorción-desorción de etanol sobre un palanca de 6 milímetros de longitud recubierta de 18,5 μg de cristales de silicalita (ver Tabla 25 chip 3C) en donde se trabaja a una frecuencia fija de excitación de 2244,3 Hz y se detecta con respecto al tiempo el cambio de fase que experimenta la señal (gráfica a). De la pendiente de cambio de fase calibrada para este transductor se calcula la frecuencia de resonancia en cada una de las etapas (gráfica b). A partir de los datos de la gráfica anterior (apartado b) se pueden calcular los distintos parámetros del sensor como son [456];

$$(Ec. 32) \text{Sensibilidad a la fase gas: } S_{Cg} = \left[\frac{\partial f}{\partial Cg} \right]_{Cg=0}$$

$$(Ec. 33) \text{Límite de detección: } LOD = \frac{3\Delta f_{ruido}}{S_{Cg}}$$

$$(Ec. 34) \text{Tiempo de respuesta } t_{90}: \text{tiempo al 90\% de variación de la señal.}$$

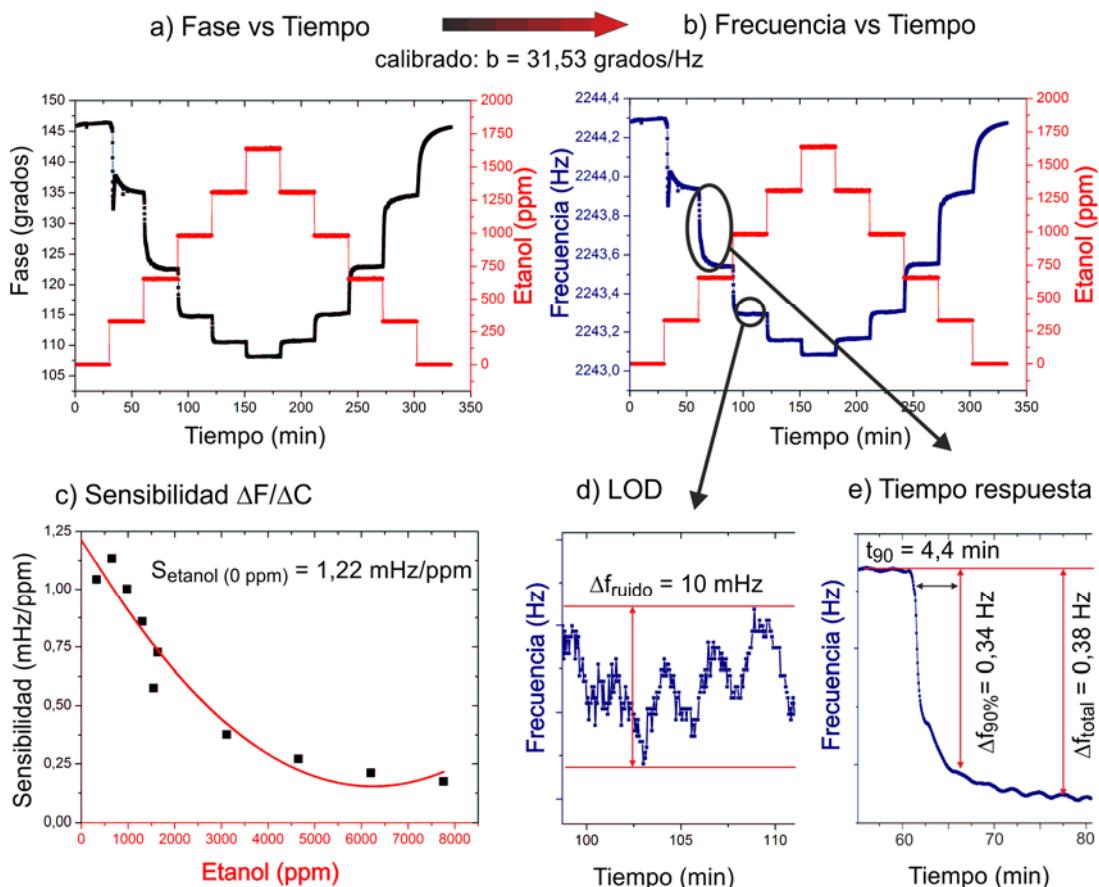


Ilustración 129: Experimento de detección de etanol con una palanca de dimensiones 6x1x0,06 mm (chip 3C) recubierta de 18,5 µg de cristales de silicalita. a). Señal registrada de cambio de fase con respecto al tiempo. b) Cambio de frecuencia calculado a partir de la recta de calibrado de cambio de fase. c) Cálculo de la sensibilidad a etanol. b) Cálculo del LOD. c) Cálculo del t_{90}

Para el cálculo de la sensibilidad a una concentración dada S_{Cg} se elige el valor de cambio de frecuencia ΔF cuando se ha alcanzado el equilibrio. La gráfica de Ilustración 129c representa la sensibilidad para cada concentración obtenida de varios experimentos de adsorción con esta misma palanca, el rango de concentración barrido es entre 300 y 8000 ppm de etanol. Como se observa, para un cambio alto de concentración el sensor es menos sensible que para bajos niveles. Del ajuste de los puntos se puede obtener la sensibilidad ideal del sensor, esto es la sensibilidad a concentración 0 ppm. Dividiendo este valor por la masa de la capa sensible se obtiene la sensibilidad normalizada:

$$(Ec. 35) \text{ Sensibilidad normalizada: } S_{N,Cg} = \frac{\Delta f}{m_{zeo} \cdot \Delta Cg}$$

En los otros apartados de la ilustración (d y e) se muestran el cálculo de límite de detección LOD a partir del ruido observado en el experimento y el tiempo de respuesta para la adsorción y desorción del analito.

A partir de las sensibilidades calculadas para cada analito, se puede definir la selectividad ideal del sensor hacia uno de ellos con respecto al otro como el cociente entre ambas:

$$(Ec. 36) \text{ Selectividad} = \frac{S_{\text{analito 1}}}{S_{\text{analito 2}}}$$

De este tipo de experimentos se puede obtener la isoterma de adsorción para el analito y la zeolita a estudiar. De la variación de frecuencia frente a concentración (Ilustración 129a) se puede calcular la masa adsorbida para cada concentración dada utilizando la ecuación (Ec. 30):

$$(Ec. 37) \left(\frac{f}{f + \Delta f} \right)^2 = \frac{m + \Delta m}{m} \rightarrow m_{Cg} = m \cdot \left(\frac{f^2}{f_{Cg}^2} - 1 \right)$$

Donde m es la masa total de la palanca más la masa de zeolita depositada.

En la Ilustración 130 se muestra la isoterma de adsorción a temperatura ambiente obtenida de los experimentos anteriores de sensado de etanol con silicalita (chip 3C). En la gráfica se observa que conforme aumenta la concentración, al adsorberse el analito va aumentando la ganancia de masa. A bajas concentraciones este aumento de masa es rápido hasta que se satura la zeolita. Una vez saturada la zeolita, un incremento grande de concentración no supone una ganancia relativamente grande de masa. En la gráfica no se observa histéresis en la desorción, solamente en el punto final, a concentración 0 se ve que apenas el 0,5% de la ganancia total de masa queda irreversiblemente adsorbida.

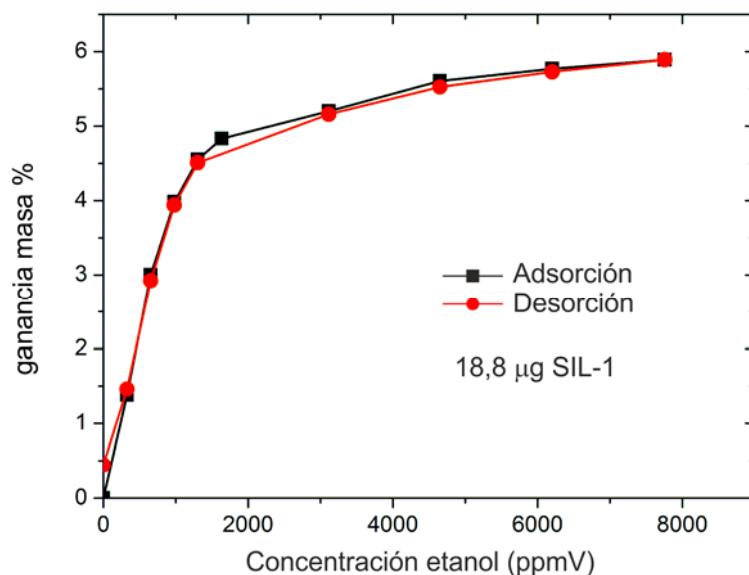


Ilustración 130: Cálculo de la Isoterma de adsorción de etanol en silicalita a partir de los datos de sensado con una palanca de dimensiones 6x1x0,06 mm (chip 3C) recubierta de 18,5 µg de cristales de silicalita.

8.6 RESULTADOS DE DETECCIÓN CON PALANCAS MILIMÉTRICAS

En el marco del proyecto del colaboración “Sensores básicos tipo micromicropalancas modificados con materiales inorgánicos micro y mesoporosos para la detección temprana de explosivos” CTP 2005/05 financiado por Comunidad de Trabajo de los Pirineos, se contó con la colaboración la Dra. Isabelle Dufour del laboratorio L’IMS de la Universidad de Burdeos, que cuenta con gran experiencia en fabricación y caracterización de microdispositivos para su utilización en sensores [150, 250, 253, 433, 456-458].

Tabla 25: Principales características de las palancas milimétricas utilizadas en el estudio de detección de vapores.

Denominación	P1A	P1B	P1D	P2A	P2B	3C	3A	5A	6A	8B	8C	10A
Longitud (l) (mm)	0,5 +1	0,5 +1	0,5 +2	0,5 +1	0,5 +1	6	2	5	6	4	4	5
Anchura (w) (mm)	0,35 +2	0,35 +2	0,35 +1	0,35 +2	0,35 +2	1	1	0,2	1	0,6	0,6	1
Espesor (h) (μm)	25	25	25	85	85	60	60	60	120	120	120	55
Área palanca (mm ²)	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	6	2	1	6	2,4	2,4	5
F ₀ (Hz)	7440	9229	3490	21350	20388	2273	19012	3209	4496	9953	9953	3198
S _{teórica} (Hz/μg)	29,6	29,6	13,8	29,6	29,6	1,3	35,0	11,2	1,3	7,3	7,3	2,2
Tipos de zeolita	NH4BEA Co(II) (Acet.)	H-BEA	H-BEA	NH4BEA Co(II) (Acet.)	NH4BEA Co(II) (Acet.)	Sil-1	NH4BEA Co(II) (Acet.)	Sil-1 col	NH4BEA -Co(II) col	NH4BEA col	NH4BEA col	Na-LTA
F _{zeolita} (Hz)	6867	8620	3250	21296	20316	2248	18620	3197	4473	9919	9908	3170
Factor calidad Q	371	442	232	417	375	647	808	756	1150	926	1484	777
Masa (μg)	22,0	18,5	19,4	2,2	3,1	18,8	11,9	1,1	17,3	4,6	6,3	11,4

En la Tabla 25 se presentan las características de palancas milimétricas utilizadas en los experimentos de detección. A partir de la variación de la frecuencia de resonancia se calcula la masa de zeolita depositada. Previo a la determinación de la nueva frecuencia el chip se deja en corriente de nitrógeno seco toda la noche, de esta manera se asegura que todo el solvente se ha evaporado y la zeolita está seca y acondicionada para la medida. Se ha calculado la sensibilidad teórica de cada palanca a partir de la ecuación (Ec. 15) y la masa de zeolita depositada a partir de (Ec. 31) ($\rho_{\text{Si}} = 2330 \text{ g/cm}^3$, $E_{\text{Si} <100>} = 130 \text{ GPa}$). Se puede observar que los de tipo pala tienen un peor factor de calidad debido a un mayor amortiguamiento con el fluido.

8.6.1 RESULTADOS PRELIMINARES DE DETECCIÓN USANDO QCMs CON ZEOLITAS INTERCAMBIADAS

Como ya se ha indicado, la afinidad de una zeolita hacia un particular analito, en este caso compuestos nitroderivados, se puede ajustar no sólo por la relación Si/Al sino también por la sustitución de los cationes de compensación. Considerando los trabajos reportados de zeolita BEA con cobalto para adsorción – reducción de NOx y otros compuestos nitrogenados; previamente se ha abordado la detección de 2-nitrotolueno (o-MNT) utilizando QCMs funcionalizadas con zeolitas.

Para demostrar la hipótesis de que el intercambio de Co en zeolitas BEA aumenta la sensibilidad hacia nitrotolueno se realizó un experimento con QCMs (10MHz, Fortiming Corporation). En este se comparó la zeolita comercial NH₄BEA con esta misma tras un intercambio del 16% del ión amonio original por cobalto (II) mediante el método propuesto por Ulla y cols. (NH₄BEA-Co(II)(Acet.))(Tabla 24). Se funcionalizaron los cristales de cuarzo de las QCMs con estos dos tipos de zeolita mediante la técnica de la microgota. Los resultados de sensibilidad se muestran en la Ilustración 131. Se observa que la presencia de Co en la zeolita mejora la detección de nitrotolueno, aumentando su adsorción, lo que resulta en un cambio mayor de la frecuencia para una concentración de gas fase determinada (en promedio, se observa una caída del 30% de la frecuencia para concentraciones entre 30-300ppm).

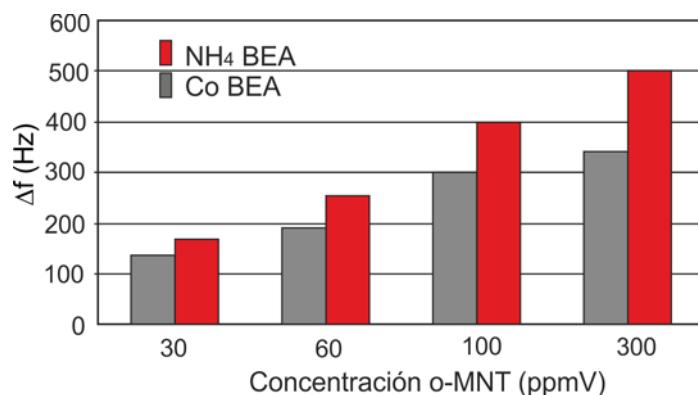


Ilustración 131: Comparación de la detección de 2-Nitrotolueno mediante QCMs usando como capa sensible zeolita NH₄BEA y zeolita NH₄BEA-Co(II)(Acet.) (16% de intercambio).

8.6.2 INFLUENCIA DEL RECUBRIMIENTO EN EL FACTOR DE CALIDAD

La sensibilidad de las palancas aumenta con la cantidad de material sensible del recubrimiento, ya que a una misma variación de concentración en la fase gas supone una mayor variación de masa adsorbida y por lo tanto una mayor variación de la frecuencia registrada. Esto se cumple siempre y cuando las propiedades del recubrimiento no afecten al factor de calidad de la palanca.

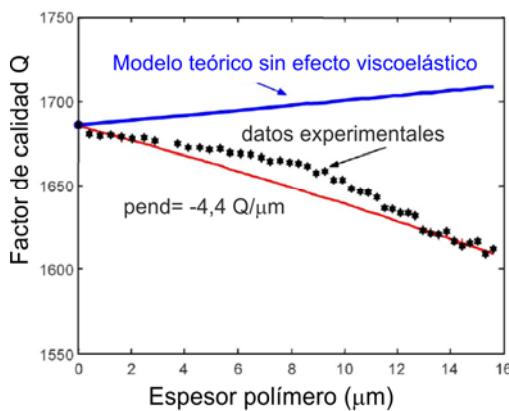
A partir de la (Ec. 18) $Q = 2\pi \frac{E_0}{\Delta E} = \frac{f_0}{\Delta f}$ siendo Δf la anchura a una amplitud $\frac{A}{\sqrt{2}}$, se puede deducir que si solamente existen pérdidas de energía debido al amortiguamiento viscoso con el fluido, al amortiguamiento intrínseco del material de la palanca y a los efectos termoelásticos, por lo tanto la energía perdida (ΔE) no es función del recubrimiento, el factor de calidad del transductor aumenta al aumentar la masa depositada ya que la energía acumulada en el sistema (E_0) es mayor.

Dufour y cols [456] presentan un trabajo acerca de cómo influyen los recubrimientos de capas poliméricas en el factor de calidad. En este trabajo en particular, se analizó la variación de Q en un palanca milimétrica de dimensiones similares a las utilizadas en este trabajo ($L \cdot w \cdot h = 6 \times 0,2 \times 0,22$ mm) para diferentes espesores de PIB (poli-isobuteno) depositado mediante espray. Se compararon los resultados con las estimaciones del modelo teórico (Ilustración 132a). Se observa que el factor de calidad disminuye al aumentar el espesor del recubrimiento. La pendiente decreciente calculada a partir de los resultados experimentales es de -4.4 unidades del factor $Q/\mu\text{m}$ de espesor de recubrimiento. Estas variaciones también han sido reportadas por Lange y cols [220] siendo de -55 unidades de factor $Q/\mu\text{m}$ de espesor, aunque en este caso la palanca utilizada tiene mucho menos espesor (10 μm). La disminución del factor Q observado se deben principalmente a las pérdidas internas debido a efectos viscoelásticos de la capa polimérica y dependen ampliamente de la geometría de la palanca, especialmente de la relación espesor de recubrimiento – espesor de la palanca. Experimentos similares han sido realizados por Sandberg y cols [459] pero depositando oro sobre micropalancas de 1 μm de espesor de óxido de silicio en vez de un polímero. Con la capa de oro de hasta 500 nm se observa un aumento de Q de 125 unidades/ μm de espesor y no una disminución por lo que se confirma el efecto negativo en el factor de calidad de los recubrimientos poliméricos.

En la Ilustración 132 se presenta la variación del factor Q para diferentes cantidades de zeolita depositadas sobre palancas milimétricas. Cuando se depositan cristales discretos de zeolita por medio del método de la microgota, la capa resultante no se considera una capa continua de cristales interconectados, y por lo tanto, la pérdida de energía debida a efectos de rozamiento entre ellos no influye en la Q . Para poder comparar estos datos con el de los polímeros se ha calculado el espesor de la capa zeolítica suponiendo que toda ella cubre uniformemente toda el área de la palanca. El aumento del factor de calidad es observado en todos los casos al aumentar la cantidad de zeolita depositada conforme lo esperado [456], por no afectarle el efecto viscoelástico, como ocurre con los polímeros (gráfica del apartado a).

El aumento del factor de calidad confirma que el recubrimiento zeolítico (dentro de los límites de masa depositada estudiados) no influye negativamente en el comportamiento resonante del transductor, lo que es un punto a favor más para la utilización de materiales nanoestructurados frente a funcionalizaciones poliméricas en sensores resonadores.

a) Polímero



b) Zeolitas

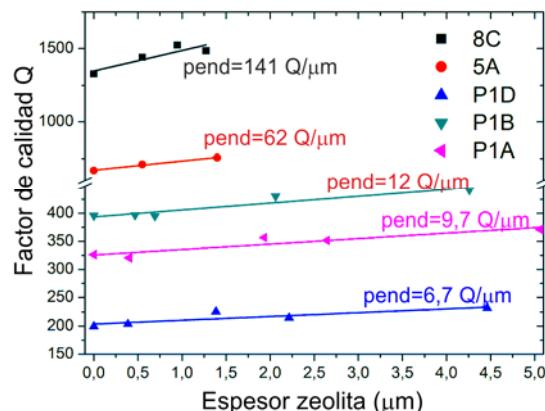


Ilustración 132: Efecto de la cantidad de recubrimiento en el factor de calidad. a) Comportamiento teórico y efecto de una capa polimérica (PBI) en una palanca de dimensiones ($L \cdot w \cdot h = 6 \times 0,2 \times 0,22$ mm) adaptado de [456]. b) Efecto del recubrimiento con zeolitas sobre las palancas utilizadas.

8.6.3 DETECCIÓN DE VAPORES

Utilizando las palancas funcionalizadas con zeolitas se realizaron ensayos de detección de vapores a distintas concentraciones entre ellos, hexano (Hx), tolueno (T), etanol (EtOH), agua (H_2O) y 2-nitrotolueno (o-MNT) que es la molécula objetivo a detectar. El conjunto de estos analitos abarca una amplia gama de diferentes polaridades y tamaños cinéticos de las moléculas, de tal manera que presenten diferentes comportamientos de adsorción dependiendo de las propiedades de las zeolitas (tamaño de poro e hidrofilitad). Además estas moléculas pueden estar presentes como interferencias en una experiencia real de detección, por lo que es necesario conocer la respuesta del sensor a cada una de ellas. A continuación, en la Tabla 26 se muestra el momento dipolar y el tamaño cinético para estos compuestos (ver también Ilustración 9).

Tabla 26: Propiedades de los analitos a detectar.

	Hexano	Tolueno	Etanol	Agua	o-MNT
Diámetro cinético (nm)	0,49	0,61	0,45	0,26	0,67
Momento dipolar (μ_d Debye)	0	0,37	1,69	1,82	3,90

En la Ilustración 133a. se muestra la respuesta de la palanca P2B (funcionalizada con la 3,1 μ g de zeolita intercambiada NH4BEA-Co(II)(Acet.)) en presencia de cantidades variables de agua en corriente de nitrógeno seco. Se puede observar una respuesta clara a cada escalón de concentración, siendo el tiempo de respuesta (sobre 1 min) menor que el tiempo de recuperación (alrededor de 2 min). También se puede observar que la línea base no se recupera completamente cuando se vuelve a exponer solamente al nitrógeno seco. De hecho, la frecuencia a

la que se estabiliza la señal en equilibrio con el nitrógeno seco disminuye después de cada salto de vapor, lo que indica que parte del agua permanece adsorbida en la zeolita. La relación Si/Al de la zeolita utilizada es relativamente baja (Si / Al = 12,5) lo que aumenta la hidrofilicidad de la zeolita y su afinidad con las moléculas polares ($\mu_d, H_2O = 1,82$ D). Para favorecer la completa desorción del agua sería necesaria la exposición de la palanca a altas temperaturas que es uno de los motivos los que se diseña un calefactor integrado en los nuevos dispositivos.

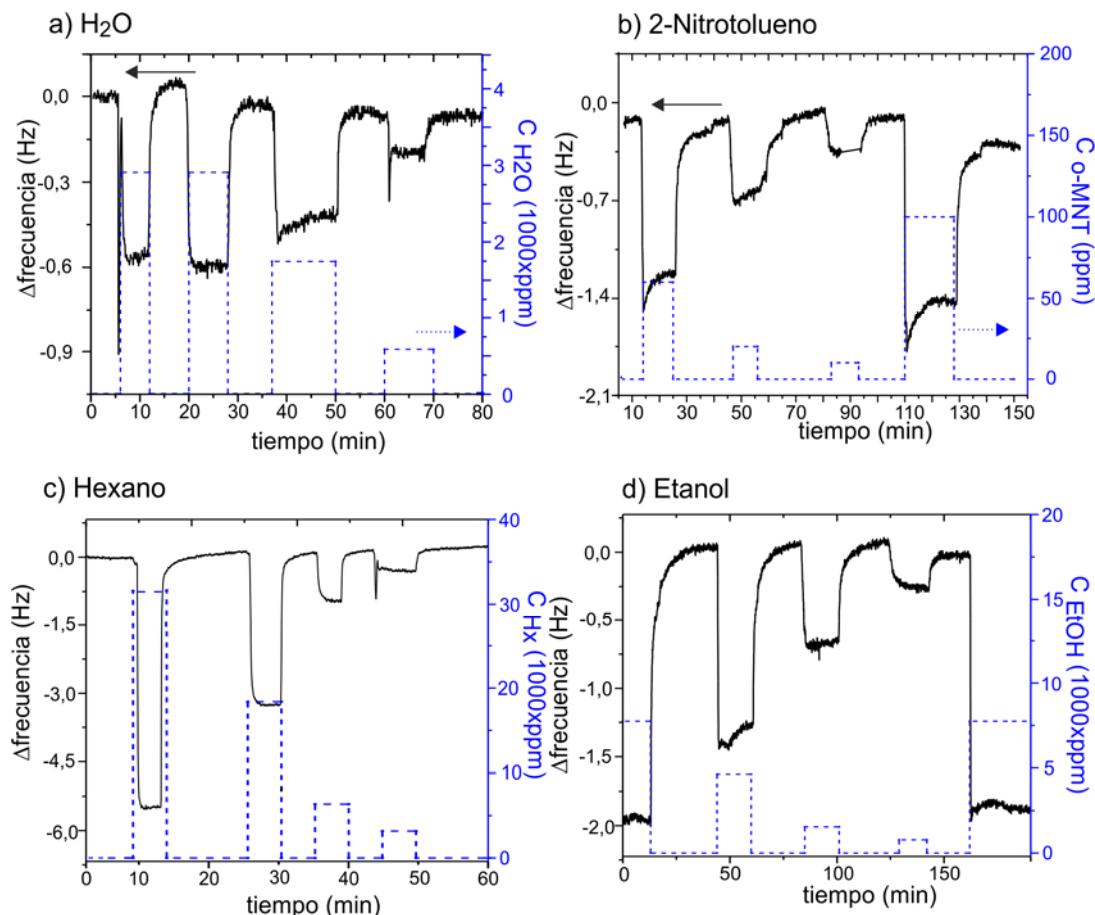


Ilustración 133: Evolución de la frecuencia de resonancia de la palanca P2B recubierta con zeolita BEA intercambiada con Co respecto a la introducción escalonada de a) vapor de agua (500-3000 ppm), b) 2-nitrotolueno (10 - 100 ppm), c) hexano (4000-33000 ppm) y d) etanol (1000-8000 ppm).

La figura de la Ilustración 133b. presenta el comportamiento del sensor para diferentes concentraciones de 2-nitrotolueno. Se puede observar que la sensibilidad del sensor ($S_{gas} = \Delta F/C_{gas}$) hacia el nitroderivado es mucho mayor que para el agua. Se estudiaron concentraciones de hasta 100 ppm de nitrotolueno que producen un claro descenso de la resonancia frecuencia. Además, se observa también que la recuperación de la línea de base es de nuevo incompleta, lo que indica que el nitrotolueno permanece adsorbido, debido a la alta afinidad de la zeolita BEA intercambiada con cobalto hacia nitrotolueno ($\mu_d, o-MNT = 3,9$ D). A pesar de esta recuperación parcial de la señal, se siguen observando las variaciones adicionales producidas por pequeñas concentraciones del analito.

Con este mismo chip se llevó a cabo un experimento similar a los anteriores para la adsorción de una molécula apolar como el n-hexano ($\mu_d, Hx = 0$ D) (Ilustración 133c). Para concentraciones que van desde 3.100 a 31.000 ppm se

observó una mejor recuperación de la línea base después de cada salto de adsorción, lo que indica una afinidad menor, como era de esperar. El mismo tipo de experimento también se realizó para el etanol (Ilustración 133b) obteniéndose un comportamiento similar al agua, en buena armonía con su polaridad (μ_d , ETOH = 1,69 D) entre las diferentes especies estudiadas.

A modo resumen de estos experimentos la Tabla 27 agrupa los parámetros característicos (sensibilidad, LOD, tiempo respuesta y tiempo de recuperación) del sensor P2B en la detección de los distintos analitos. Se obtiene que la sensibilidad hacia el nitrotolueno es muy superior que hacia otros compuestos (de aproximadamente 40 veces mayor que el etanol de 125 veces mayor que el n-hexano) De este modo, el LOD para el nitrotolueno es sensiblemente inferior que para el resto.

Tabla 27: Resultados de detección de diferentes analitos para el sensor P2B recubierto con zeolita BEA intercambiada con Co. ^(a) Calculado al 90% del valor de la señal. ^(b) Calculado a partir del cambio de la frecuencia equivalente a tres veces la señal del ruido.

P2B / Analito	n-Hexano	Etanol	Agua	o-MNT
$t_{\text{respuesta}}$ (min) ^(a)	0,2	0,4	0,7	0,7
$t_{\text{recuperación}}$ (min) ^(a)	0,2	4,5	1,3	5,2
Ruido (mHz)	41	45	40	48
Sensibilidad (mHz/ppm/mg zeolita)	70	180	160	8900
LOD (ppm) ^(b)	566	242	240	5,2

Estas mismas experiencias se realizaron con un micropalanca rectangular, el 3A, sobre el cual fue depositada 11,89 µg de zeolita BEA-Co. Se eligió este transductor por tener una frecuencia de resonancia ($S_{(P2B)} = 20$ kHz; $S_{(3A)} = 19$ kHz) y sensibilidad teóricas ($S_{(P2B)} = 29,6$ Hz/µg; $S_{(3A)} = 35$ Hz/µg) parecidas al P2B. Sin embargo, el factor de calidad es mayor que en los de tipo pala debido al menor efecto de la amortiguación con el fluido ($Q_{(P2B)} = 375$; $Q_{(3A)} = 808$). En la Tabla 28 se muestran los resultados de sensibilidad y otros parámetros para los distintos analitos estudiados. Entre estos también se ha incluido el tolueno (concentración 800 - 8000 ppm) para poder comparar el efecto que el grupo nitro tiene en la adsorción.

Se observa que en términos cualitativos los resultados son como se esperaba, la adsorción es mucho mayor para el nitrotolueno que para el resto de sustancias, observándose una menor sensibilidad a los compuestos apolares como con el otro sensor. Comparando ambos sensores, los datos obtenidos de sensibilidad normalizada (por la masa de zeolita) son del mismo orden en ambos chips. La selectividad ideal del sensor a nitrotolueno frente a tolueno es de aproximadamente 30 veces, demostrando el efecto positivo en la adsorción de la presencia del grupo nitro. Los tiempos de respuesta calculados son ligeramente mayores que en el caso anterior, pero esto es debido a que esta palanca está recubierta por 11,89 µg de zeolita frente a los 3,1 µg de la palanca anterior. El

tiempo de respuesta también se verá influido por cómo este distribuida la zeolita sobre la palanca y su interacción con la fase gas.

El tolueno, para las concentraciones estudiadas, presenta tiempos de respuesta y recuperación son bastante largos, en comparación con las otras experiencias. La zeolita BEA tiene poros de dos tamaños (0,77 nm x 0,66 nm y 0,56 nm x 0,56 nm), estando el diámetro cinético del tolueno (0,61 nm) entre ambos, por lo que la adsorción – desorción a través de los poros más pequeños se va a ver impedido. De ahí la cinética lenta que se observa.

Tabla 28: Resultados de detección de diferentes analitos para el sensor 3A recubierto con zeolita BEA intercambiada con Co. ^(a) Calculado al 90% del valor de la señal. ^(b) Calculado a partir del cambio de la frecuencia equivalente a tres veces la señal del ruido.

3A/ Analito	n-Hexano	Tolueno	Etanol	Agua	o-MNT
$t_{\text{respuesta}}$ (min) ^(a)	1,5	3,5	0,7	1,3	0,9
$t_{\text{recuperación}}$ (min) ^(a)	2,1	10,5	5,3	2,7	3,5
Ruido (mHz)	69	60	61	55	41
Sensibilidad (mHz/ppm/mg zeolita)	20	300	370	220	8600
LOD (ppm) ^(b)	621	52	41	63	1,2

En la componente ruido influyen diversos factores, tanto internos del sistema como externos al mismo. El ruido derivado de efectos térmicos, es inversamente proporcional al factor de calidad de la misma ^[456], por lo que la contribución en la palanca de tipo pala P2B con una $Q = 375$ debe ser mayor que en la palanca 3A ($Q = 808$). El ruido asociado al equilibrio dinámico de adsorción-desorción es proporcional a la masa de adsorbente, por lo tanto esta contribución debe ser mayor en la palanca rectangular por tener más masa de zeolita. A parte de esto, está el ruido eléctrico del sistema, debido al sistema e instrumentos de medida. Aún así, el ruido experimental registrado es muy similar en ambos casos, aunque ligeramente mayor para la palanca rectangular, esto se asocia a que la componente de ruido del eléctrico sea la que mayor contribución aporte.

Como último dato de las tablas, se presenta el límite de detección, calculado a partir de la sensibilidad de la fase gas y del ruido experimental (Ec. 33). Este es menor para la palanca con más zeolita depositada ya que la sensibilidad al gas ($\Delta\text{Hz}/\text{ppm}$) es mayor. Siempre y cuando el ruido experimental permanezca constante, una mayor carga de material sensible proporciona límites de detección menor. Para el nitrotolueno se ha registrado un LOD de 1,2 ppm para la palanca 3A recubierta con 11,89 μg de zeolita.

8.6.4 DETECCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS

Hasta ahora se han presentado pruebas de detección de vapores individuales de las que se ha desprendido que las zeolitas intercambiadas con cobalto tienen una selectividad ideal muy buena hacia compuestos nitroderivados. Sin embargo en

una experiencia real el analito a detectar se va a encontrar en presencia de otros muy distintos que van a competir en la adsorción sobre el material sensible, siendo el vapor de agua uno de los que frecuentemente va a estar presente en un ensayo real. Así pues, se procedió a realizar una serie de experimentos en donde manteniendo fija una concentración de vapor de agua de 3500 ppmV, se va introduciendo en el sistema cantidades crecientes de tolueno. Se eligió tolueno por ser un compuesto apolar contrario al agua y de esta manera comprobar si el sensor seguía manteniendo la capacidad de respuesta con la humedad.

En la Ilustración 134 se compara la capacidad de adsorción de la zeolita CoBEA coloidal en ausencia y presencia de vapor de agua utilizando la palanca 6A. Para ello se realizaron distintos experimentos en los que se introdujeron pulsos de tolueno en una corriente con vapor de agua. De la variación de frecuencia observada para cada concentración, se obtienen la cantidad adsorbida por gramo de zeolita (Ec. 37), calculándose la curva de adsorción para cada concentración de tolueno. La sensibilidad normalizada del experimento sin vapor de agua fue: $S_{\text{tolueno}} = 13 \text{ mHz/ppm/mg}$, mientras que en presencia de agua disminuye 4-5 veces, $S_{\text{tolueno-H}_2\text{O}} = 3 \text{ mHz/ppm/mg}$. A los límites de detección calculados les sucede lo mismo; para el tolueno seco $\text{LOD}_{\text{tolueno}} = 65$, resultado parecido al reportado para el sensor 3A y P2B, mientras que $\text{LOD}_{\text{tolueno-H}_2\text{O}} = 1000$, el cual es considerablemente mucho mayor. Como era previsible la presencia de agua disminuye la capacidad de adsorción hacia el tolueno de la zeolita debido a la mayor afinidad que presenta por moléculas polares.

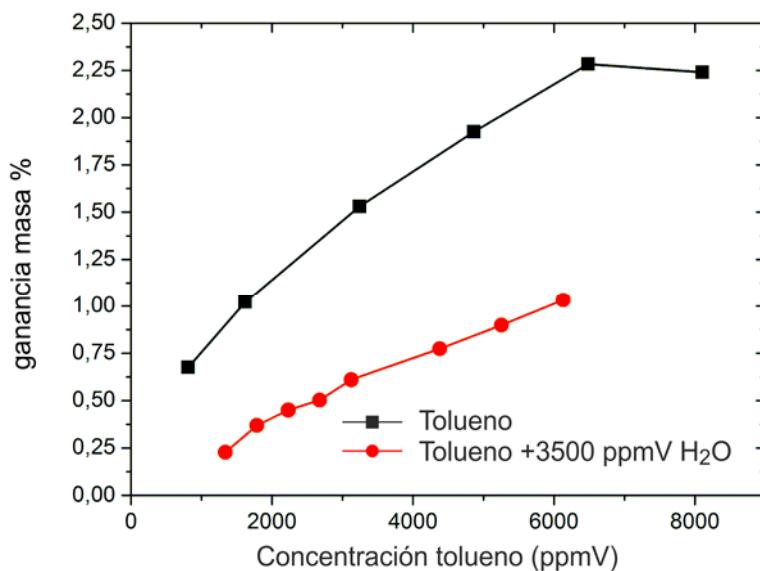


Ilustración 134: Efecto de la presencia de vapor de agua como interferencia en la detección tolueno (palanca 6A) con zeolita CoBEA como capa sensible.

Otro dato interesante que se puede extraer de esta gráfica es la baja capacidad de adsorción de la zeolita depositada en la palanca. La ganancia en peso a alta concentración de tolueno es apenas del 2%. Por lo que es de suponer que la zeolita está parcialmente saturada. El acondicionamiento con nitrógeno seco para regenerar la capacidad de adsorción de la zeolita resulta insuficiente.

Para corroborar la hipótesis anterior en la Ilustración 135 se muestra un experimento a 25°C de adsorción de tolueno sobre zeolita CoBEA utilizando un

sistema dinámico de adsorción (DVS) (Surface Measurement Systems Ltd.). Previo al análisis, la muestra es desgasificada durante 12 h a 200°C y 10^{-6} mmHg. Como se observa en los datos experimentales la casi totalidad del tolueno se adsorbe en el primer escalón a una presión relativa $P/P_0 = 0,35\%$ ($P_{0-25^\circ\text{C}} = 28,5$ mmHg) donde la variación de la masa de la zeolita alcanza ya un 13% de ganancia, frente al 16% del total a $P/P_0 = 7\%$. En la isoterma de adsorción (apartado b) se ve que existe una fuerte histéresis en el proceso. Este efecto se observa claramente a bajas concentraciones. Cuando la presión relativa se hace cero la mayor parte del analito ha quedado retenido, solamente se ha regenerado un 2% la capacidad de adsorción siendo necesario una nueva etapa de desgasificación.

Estos experimentos de adsorción dinámica demuestran la importancia del acondicionamiento del material sensible del sensor previo a la detección. En los experimentos realizados con las palancas milimétricas, el acondicionamiento se ha realizado solamente desgasificando con nitrógeno, por lo que es de suponer que la mayor parte de la capacidad de adsorción de la zeolita está limitada. Un acondicionamiento adecuado de la zeolita previo al análisis permite aumentar considerablemente la capacidad de adsorción de la misma (masa adsorbida / masa zeolita), y por lo tanto aumentar la sensibilidad del sensor (mHz/ppm/ μg de zeolita).

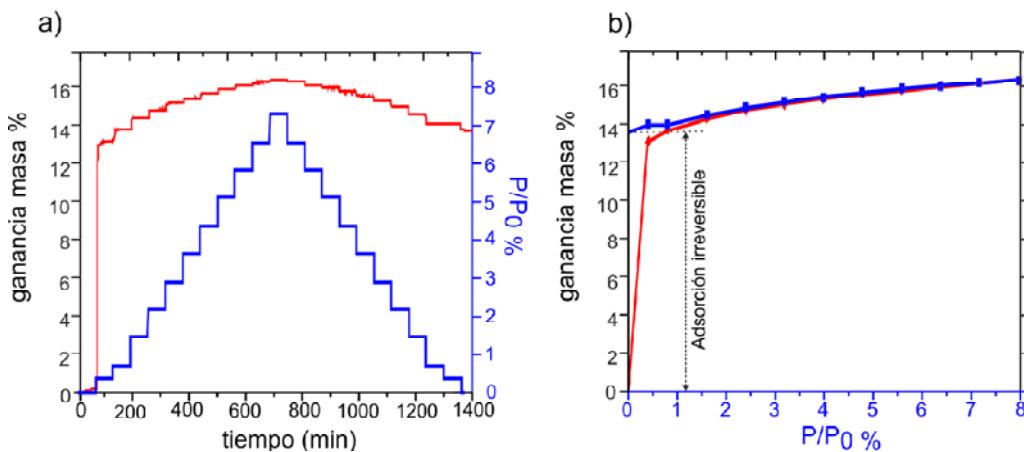


Ilustración 135: Adsorción dinámica de vapor de tolueno (DVS) a vacío en zeolita CoBEA. a) Variación de masa a diferentes presiones parciales del vapor. b) Isoterma de adsorción de tolueno a 25°C.

8.6.5 COMPARACIÓN POLÍMERO — ZEOLITA COMO CAPA SENSIBLE

Uno de los objetivos más interesantes de estos experimentos es poner en valor las propiedades adsorbentes de las zeolitas frente a otro tipo de recubrimientos y funcionalizaciones, para ello se van a comparar los resultados para las zeolitas con los obtenidos con palancas recubiertas con polímeros.

Se han utilizado tres palancas rectangulares equivalentes a las utilizadas en las zeolitas (ver Tabla 29). Están recubiertas de 37,2 μg de PEUT (Polieteruretano), 43,5 μg de PECH (Poliepiclorhidrina) y 25,3 μg de PIB (Poliisobutano) respectivamente mediante espray. En la Tabla 30 se muestran los datos de sensibilidad y límite de detección a etanol y tolueno de las palancas con recubrimientos poliméricos y zeolíticos.

Tabla 29: Características de las palancas recubiertas con polímeros.

Palanca/polímero	PEUT	PECH	PIB
Dimensiones mm (L·w·h)	5x0,4x0,06	5x1x0,06	4x0,6x0,06
F_0 (Hz)	3259	3198	4964
Q	938	756	1027
$S_{\text{teórica}}$ (Hz/μg)	5,5	2,2	2,4
Masa (μg)	37,2	43,5	25,3

Tabla 30: Comparación de los resultados de detección de tolueno y etanol entre zeolitas y polímeros.

Palanca	S_{EtOH} (mHz/ppm/mg)	S_{tolueno} (mHz/ppm/mg)	LOD EtOH (ppm)	LOD tolueno (ppm)
PEUT	4,3	25,8	262	43
PECH	0,7	7,6	390	36
PIB	0,4	20,7	1363	28
3A/CoBEA	360	300	41	52
8B / NH₄BEA	---	160	---	9
8C / NH₄BEA col	---	250	---	18
10A / LTA	3	5	230	318
5A / Sil-1	24	---	33	---

Como se puede ver, estos polímeros son mucho más sensibles al tolueno que al etanol, en especial el PIB que tiene una selectividad a tolueno/etanol de aproximadamente 50. Las sensibilidades observadas son mucho menores que las registradas en los experimentos con zeolitas excepto en el caso del sensor con la zeolita LTA (10A). Observando los límites de detección para cada palanca, los mejores resultados se dan para la zeolita BEA aunque el comportamiento es similar a los polímeros. Mayor diferencia se observa en el caso del etanol, donde las zeolitas tienen un mejor comportamiento.

Tanto la sensibilidad normalizada como el límite de detección son parámetros que dependen de las características intrínsecas del transductor, por lo que, debido a las diferentes dimensiones de las palancas utilizadas resulta difícil sacar una conclusión clara de que recubrimiento resulta más idóneo. Por esta razón se calcula la capacidad de adsorción del recubrimiento como el cociente entre la sensibilidad a la fase gas y la sensibilidad teórica de la palanca:

$$(Ec. 38) \text{Capacidad de adsorción (mg/ppm/g)} = \frac{S_{N,Cg}}{S_{\text{teórica}}} = \frac{m_{\text{adsorbida}}}{m_{\text{zeo}} \cdot \Delta Cg}$$

En la Ilustración 136 se comparan gráficamente los valores de este parámetro para los diferentes sensores. Como se puede ver las zeolitas tienen mejor capacidad de adsorción para el etanol que los polímeros estudiados incluso la zeolita LTA la cual tenía los peores resultados de sensibilidad y límite de detección para las zeolitas. Para el tolueno los resultados son más similares en ambos materiales observándose la mayor adsorción para la zeolita NH₄BEA.

Sin embargo, como se ha comentado en el apartado anterior, la capacidad de adsorción de las zeolitas está ampliamente limitada, porque el acondicionamiento previo con nitrógeno seco no es lo suficientemente enérgico para que se produzca la completa regeneración de la zeolita. Por lo que es de suponer que con el adecuado pretratamiento estos valores sean mayores. Esta es la principal causa por la que se procedió a un diseño específico de micropalancas con calefacción integrada para una rápida regeneración de la capa sensible.

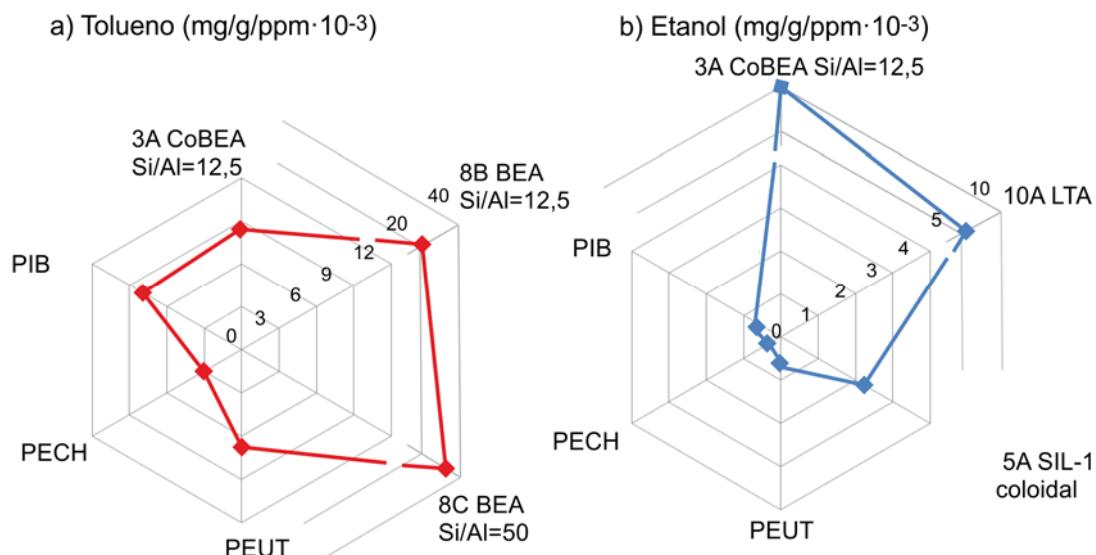


Ilustración 136: Comparación polímeros – zeolitas, capacidad de adsorción normalizada: a) Tolueno y b) etanol.

8.7 RESULTADOS DE DETECCIÓN CON PALANCAS MICROMÉTRICAS

A la vista de los buenos resultados obtenidos de detección de compuestos nitroderivados utilizando palancas milimétricas modificadas con zeolitas se procedió al desarrollo de nuestros propios diseños fabricados con la ayuda del programa GICSERV de acceso a la Sala Blanca de microfabricación del CNM-CSIC de Barcelona. Que se ha expuesto en el Capítulo 7.

La miniaturización del sistema permite una mayor resolución en masa y por lo tanto mejor sensibilidad y comportamiento del sensor. Como ejemplo de esto; si se considera que la resolución con la electrónica empleada para la lectura de la respuesta del microdispositivo es de 1 Hz, el cambio de masa relativo (Ec. 17) para un micropalanca de 2x1x0,06 mm sería aproximadamente de 28 ng frente a 0,08 ng que sería para una de 500x200x15 µm. De modo que no es tan importante la capacidad de adsorción del material, sino su selectividad y especificidad. En el caso de

las zeolitas esto permite el empleo de menor cantidad de material sensible y simplifica la preparación.

8.7.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MICROPALANCAS

El capítulo 7 se ha presentado detalladamente el proceso de fabricación y la caracterización de las micropalancas aquí utilizadas. La incorporación dentro de la micropalanca del sistema de calefacción integrado permite la rápida desgasificación de la capa sensible e introduce la posibilidad de trabajar a distintas temperaturas sin necesidad de calentar todo el dispositivo. Tanto después de la deposición de la zeolita como previo a cada experimento de adsorción se calienta la micropalanca a unos 150°C durante 5 minutos para eliminar los compuestos adsorbidos y acondicionar la zeolita. Además la detección a temperatura variable puede ser una herramienta muy útil a la hora de modular la adsorción específica de los diferentes analitos. A parte del calentamiento controlado, la etapa de acondicionamiento de la zeolita de la micropalanca se realiza a vacío (0,1 mbar). El chip con la celda de gases se encuentra alojado dentro de una cámara de vacío (ver Ilustración 125) dedicada para tal uso. Con estas condiciones se consigue regenerar gran parte de la capacidad de adsorción de la zeolita.

De los distintos modelos realizados se han elegido los diseños rectangulares de 200 μm de ancho y longitudes 800 μm , 500 μm y 350 μm . El recubrimiento de las diferentes zeolitas se ha realizado mediante el método de la microgota. Antes y después de la deposición se realiza el proceso de desgasificación del chip descrito anteriormente. En la Tabla 31 se muestran las características de las micropalancas utilizadas.

Tabla 31: Principales características de las micropalancas utilizadas en el estudio de detección de vapores.

Denominación	500-2D9	500-2D7	800-4E9	800-1E6	800-2E10
Longitud (L) (μm)	500	500	800	800	800
Anchura (w) (μm)	200	200	200	200	200
Espesor (h) (μm)	15	15	15	15	15
Área palanca (mm^2)	0,1	0,1	0,16	0,16	0,16
F_0 (Hz)	76248	77755	26658	30900	26522
$S_{\text{teórica}}$ (Hz/ng)	11,2	11,2	2,7	2,7	2,7
Tipo de zeolita	HBEA-Co(II)	HBEA-Cu(II)	HFAU	LTA	SIL-1
F_{zeolita} (Hz)	75620	76993	25493	30497	24604
Factor calidad Q	582	652	411	367	473
Masa (ng)	58,3	69,5	522,7	148,7	905,8

8.7.2 DETECCIÓN DE VAPORES DE 2-NITROTOLUENO

Se han llevado a cabo experimentos similares de detección del 2-nitrotolueno a los realizados con las palancas milimétricas, pero a niveles de concentración claramente inferior. La Ilustración 137 muestra la evolución de la frecuencia de resonancia para dos micropalancas: la 500-2D9 y la 500-2D7. Ambas están recubiertas con dos tipos de zeolita BEA, una intercambiada con cobalto (HBEA-Co) y otra con cobre (HBEA-Cu). Se eligieron estas dos zeolitas por estimar que tendrán un buen comportamiento frente a la adsorción de nitroderivado, ya que se presentan en la forma ácida (H^+) y el intercambio iónico se ha llevado a cabo satisfactoriamente (ver Tabla 24). Las concentraciones de vapor de 2-nitrotolueno (o-MNT) en ambos experimentos van desde 0,5 hasta 100 ppmV. Se puede observar claramente que el sensor con la zeolita con cobalto es ligeramente mejor en la detección del nitroderivado, ya que para la menor concentración (0,5 ppmV) estudiada se aprecia un leve cambio perceptible por el sistema, mientras que para el sensor con HBEA-Cu, prácticamente este cambio se puede confundir con el ruido del sistema. Volviendo a la Tabla 24, la cantidad de C^{2+} intercambiado en la zeolita HBEA-Co es casi el doble que el Cu^{2+} intercambiado en la HBEA-Cu, por lo que se vuelve a poner de manifiesto la importancia de la presencia de estos cationes para enfatizar la adsorción de los explosivos nitroderivados.

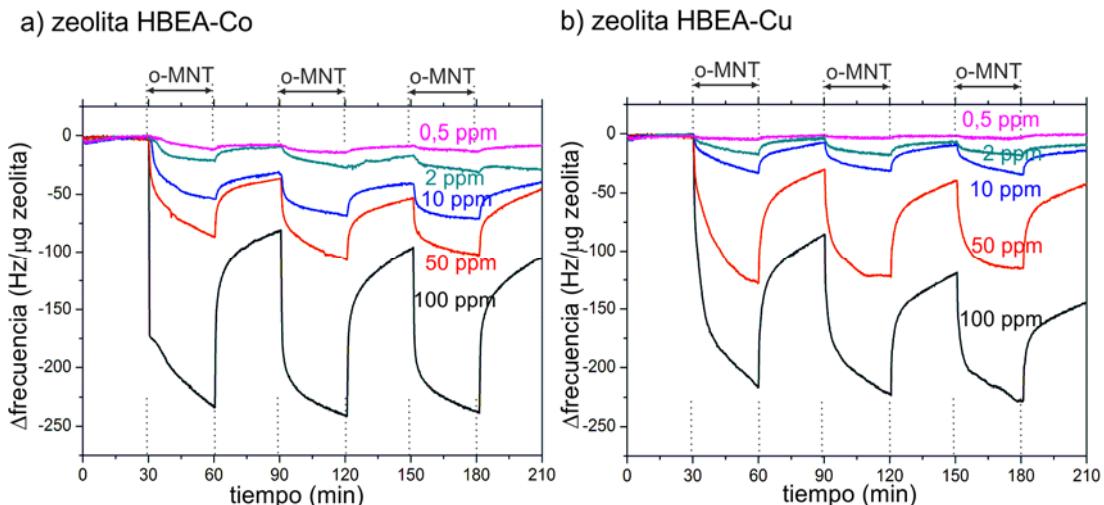


Ilustración 137: Evolución de la frecuencia de resonancia en experimentos de detección vapor de 2-nitrotolueno (saltos de 100 ppmV, 50 ppmV, 10 ppmV, 2 ppmV y 0,5 ppmV). a) Micropalanca 500-2D9 con 58,3 ng de HBEA-Co. b) Micropalanca 500-2D7 con 69,5 ng de HBEA-Cu.

En ambas experiencias, es particularmente notable que en la primera etapa de adsorción se aprecia un cambio considerable de frecuencia, parte del cual posteriormente no se recupera en la desorción con nitrógeno seco. Este efecto, aunque mucho menor que en el primer paso se observa en las etapas siguientes. Esto se debe a que parte del analito se queda irreversiblemente adsorbido debido a las fuertes interacciones entre la zeolita BEA y el nitrotolueno, y es necesaria la etapa de desgasificación para recuperar la capacidad de la zeolita. También es probable que parte de los vapores de nitrotolueno se hayan quedado impregnando las conducciones de gases del sistema experimental debido a las propiedades de adherencia de compuestos de nitrotolueno [428]. y que en la etapa de desorción

queden pequeñas cantidades de nitroderivado residual que es arrastrado con nitrógeno seco.

Ahondando en esta discusión, en la Ilustración 138 se muestra, de forma más detallada para uno de los sensores, la evolución de la frecuencia de resonancia para la introducción de 100 ppmv de 2-nitrotolueno, donde las etapas de adsorción – desorción son de 30 y 120 minutos de duración. Estas nuevas pruebas se realizaron para evaluar la cinética de adsorción - desorción. Durante las etapas de 30 minutos de duración, se consigue hasta un 80% del cambio de la frecuencia total obtenido durante 120 minutos. En la desorción ocurre prácticamente lo mismo. Sin embargo, la característica más distintiva es que solamente son necesarios 30 segundos para alcanzar el 50% del valor de la frecuencia final.

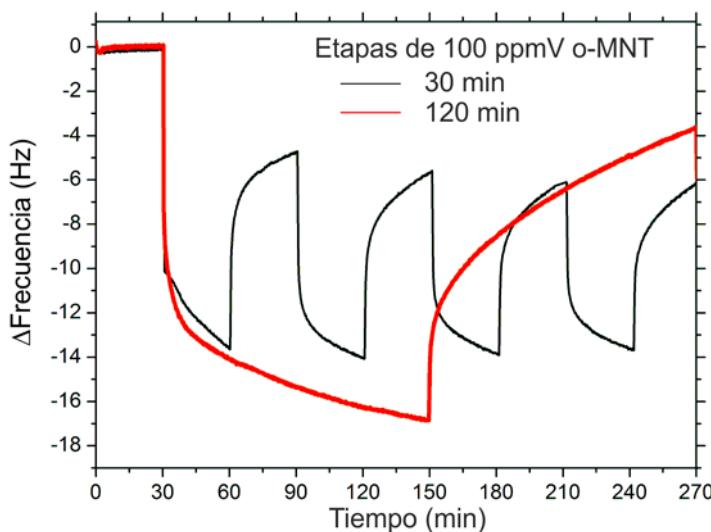


Ilustración 138: Evolución del tiempo de respuesta de la frecuencia de resonancia ante saltos (30 min y 2 horas) de 100 ppmV de 2-nitrotolueno (Micropalanca 500 2D9 con 58,3 ng de HBEA-Co).

Estos mismos ensayos se realizaron para la detección de tolueno en concentraciones de 100 ppmv y 5000 ppmv. En la Tabla 32 se presentan los resultados de detección para las experiencias de detección de tolueno y nitrotolueno con las dos micropalancas anteriormente descritas. Para el cálculo de las distintas sensibilidades se ha tomado la variación de frecuencia para la primera etapa de adsorción.

Tabla 32: Resultados de detección de diferentes analitos para el sensor.

Micropalanca	500 2D9 / HBEA-Co		500 2D7 / HBEA-Cu	
Analito	o-MNT	Tolueno	o-MNT	Tolueno
Ruido (mHz)	80	100	80	80
Sensibilidad (mHz/ppm/ng)	10,29	0,047	8,12	0,061
LOD (ppm)	0,4	514	0,5	102

Se aprecia que la micropalanca con zeolita intercambiada con cobalto tiene un mejor comportamiento que la intercambiada con cobre. La selectividad ideal = $S_{o\text{-MNT}} / S_{\text{tolueno}}$ para el sensor con zeolita HBEA-Co es de 220, y para el sensor con HBEA-Cu es de 140, debido principalmente a la mayor cantidad de cobalto presente en la zeolita ($\text{Co/Al} = 0,78$ vs $\text{Cu/Al} = 0,35$). Al igual que los resultados obtenidos con las palancas milimétricas, la sensibilidad hacia la detección del nitroderivado es siempre más alta que para el homólogo aromático (Tolueno). Comparando con los resultados de la palanca milimétrica 3A (Tabla 28, selectividad ideal de 30) la selectividad registrada es casi un orden de magnitud mayor para las nuevas micropalancas. Este aumento en la selectividad se ha conseguido gracias a dos mejoras: i) Se ha aumentado el grado de intercambio iónico utilizando las nuevas formas ácidas de las zeolitas y ii) Los nuevos diseños de micropalancas permiten una regeneración mejor de la zeolita, y por lo tanto mejores capacidades de adsorción.

Por último, se han realizado ensayos de detección a distintas temperaturas. La temperatura de cada micropalanca se controla con la pista calefactora que tienen diseñadas. La caracterización térmica de los dispositivos se ha mostrado en la sección 7.4.3. En la Ilustración 139 se comparan los resultados de detección de nitrotolueno (10 ppmV) y tolueno (1000 ppmV) para la micropalanca 500 2D7 a distintas temperaturas.

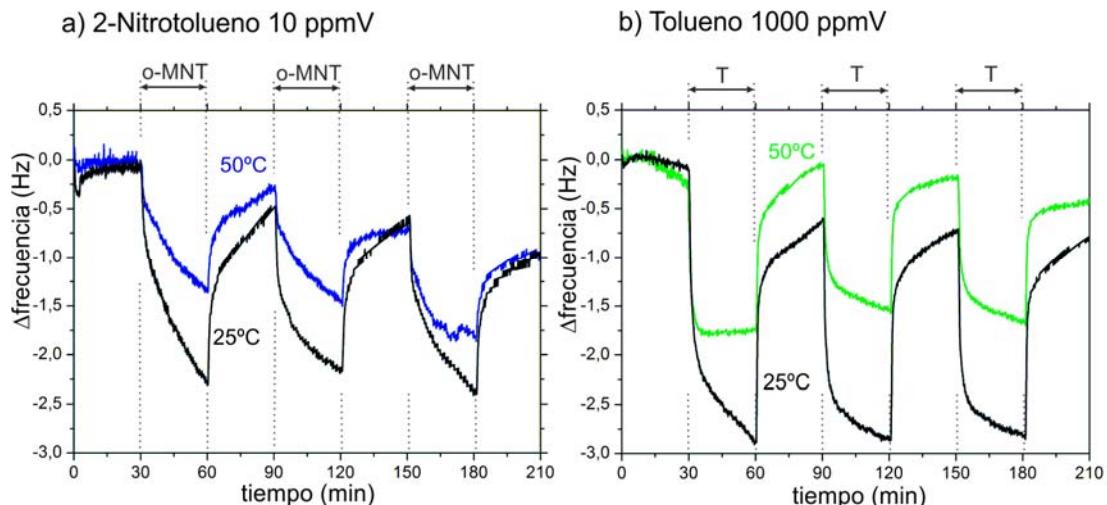


Ilustración 139: Evolución de la frecuencia de resonancia a diferentes temperaturas de detección (25°C y 50°C). a) 10 ppmV de 2-nitrotolueno. b) 1000 ppmV de tolueno (Micropalanca 500 2D7 con 69,5 ng de HBEA-Cu).

En las gráficas se observa que tanto la adsorción de tolueno y de nitrotolueno se ven desfavorecidas por la temperatura como era de esperar. La selectividad ideal calculada para las concentraciones dadas (10 ppmV nitrotolueno y 1000 ppm tolueno) es de $S_{o\text{-MNT/T}}(25^\circ\text{C}) = 80$ y $S_{o\text{-MNT/T}}(50^\circ\text{C}) = 71$ (calculado a partir de la variación de frecuencia a $t = 60$ min.). Como se ve no existe un efecto considerable en la selectividad debido a que ambos compuestos tienen puntos de ebullición altos comparado con la temperatura de trabajo. Aunque se espera que para otros solventes como el hexano o etanol de mayores presiones de vapor este efecto será mucho mayor.

8.7.3 PRESENCIA DE SOLVENTES COMO INTERFERENCIA

En este apartado se ha estudiado las diferentes características de detección de tres micropalancas de 800 μm de longitud recubiertas con zeolita HFAU, Sil-1 y LTA. Estas tres zeolitas junto con la zeolita BEA presentan un conjunto amplio de distintas afinidades y tamaños de poro, con el objetivo de que cada una de ellas presente una alta selectividad para la detección de un tipo de compuesto y poder resolver una mezcla multicomponente de gases.

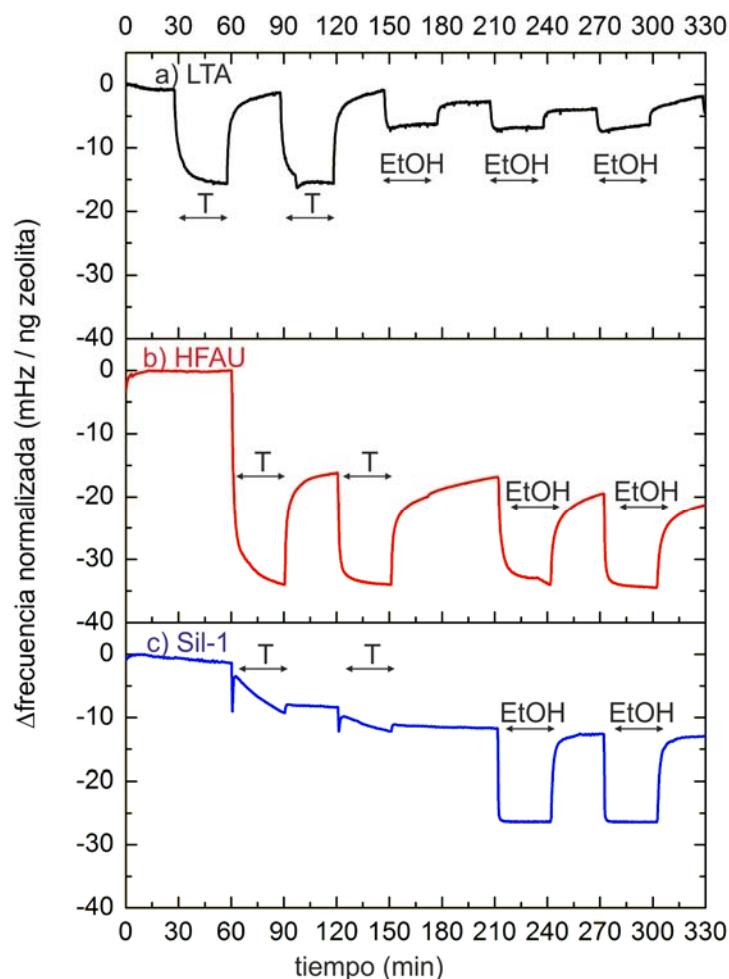


Ilustración 140: Evolución de la frecuencia de resonancia ante la presencia de tolueno (1200 ppmV) y etanol (1800 ppmV) para tres micropalancas. a) Micropalanca 800 1E6 con 148,7 ng de LTA. b) Micropalanca 800 2E10 con 905,8 ng de Sil-1. c) Micropalanca 800 4E9 con 522,7 ng de HFAU.

En la Ilustración 140 se muestra el cambio de frecuencia que experimentan las micropalancas recubiertas de zeolita HFAU, Sil-1 y LTA ante la presencia de tolueno (1200 ppmV) y etanol (1800 ppmV). Se observa claramente la alta selectividad de la silicalita (Sil-1) hacia etanol. La adsorción de tolueno ($d_c = 0,61 \text{ nm}$) se ve impedida por el tamaño de poro de la estructura MFI ($d_p = 0,55 \text{ nm}$) por lo que se detecta una caída lenta y pequeña de la frecuencia debido a la lenta difusión del analito a través de la estructura porosa, esto se hace patente en la etapa de desorción donde se observa que el analito ha quedado irreversiblemente adsorbido. Sin embargo, con el etanol se reporta una clara adsorción – desorción, como era de esperar. Con respecto a la zeolita HFAU, de tamaño de poro grande, ambos analitos son

fácilmente detectados, no observándose selectividad aparente hacia ninguno de los dos. Un hecho relevante es que en la primera etapa se produce una fuerte adsorción irreversible que posteriormente no se elimina con la presencia de nitrógeno seco o del otro analito. Esto último también se ha reportado en la zeolita BEA lo que da idea de una alta capacidad de adsorción (superficie específica alta) de ambas zeolitas utilizadas.

Por último, la estructura LTA es una zeolita que presenta una fuerte adsorción al agua, ya que tiene alto contenido en aluminio y diámetro de poro pequeño ($d_p = 4,1$). Sin embargo, tanto para tolueno como para etanol (que tienen tamaños cinéticos mayores) se han presentado claros signos de adsorción. Además se ha reportado mayor selectividad hacia tolueno. Tanto por afinidad, como por tamaño, la adsorción de tolueno se debería ver impedida, por lo que la respuesta observada se puede deber a una adsorción inespecífica sobre la superficie accesible de la zeolita. Ahondando en este hecho, en la Ilustración 141 se muestra una ampliación del primer salto de adsorción para los materiales utilizados (Sil-1, LTA, HBEA y HFAU). Se observa que la desorción del tolueno se ve impedida por problemas difusionales dentro de la estructura porosa, ya que no tanto en la Sil-1, BEA y FAU no se recupera del todo la señal. Sin embargo, en la zeolita LTA cuando se retiran las 1200 ppm de tolueno, la frecuencia vuelve al valor inicial, lo que es signo de que la adsorción se ha producido en el exterior de los poros. En todo caso silicalita y zeolita A presentan selectividades a tolueno y etanol complementarias.

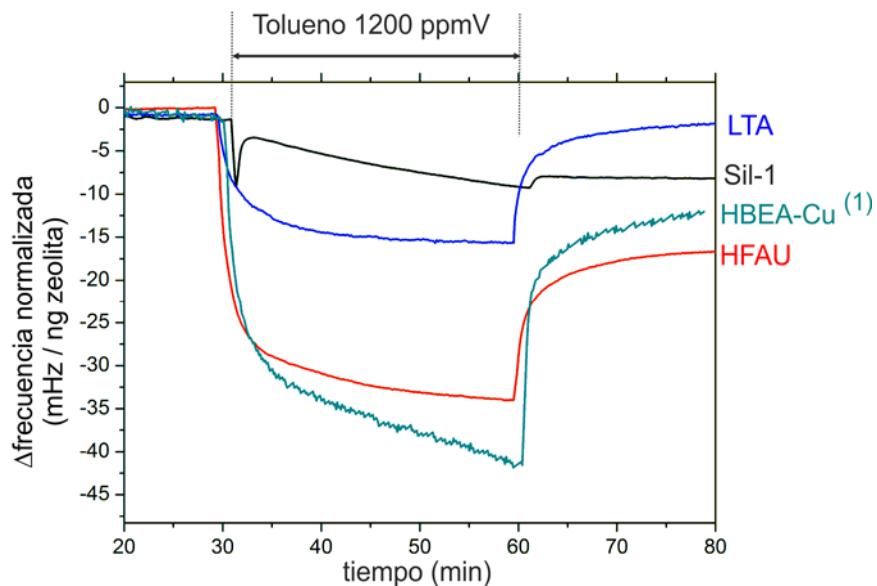


Ilustración 141: Evolución de la frecuencia de resonancia normalizada por la masa de recubrimiento y el tiempo de respuesta para la primera etapa de adsorción de tolueno (1200 ppmV) para las diferentes micropalancas utilizadas. (1) La concentración de tolueno fue de 1000 ppmV.

8.8 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Como ha quedado claro de los experimentos expuestos, los recubrimientos zeolíticos son buenos materiales sensibles en la detección de gases y vapores. La zeolita BEA intercambiada con cobalto es la que mejores resultados de detección del nitroderivado ha presentado, con un límite de detección de 0,4 ppm, en el caso del sensor 500 2D9.

El límite de detección es un parámetro que depende del ruido del sistema y de la cantidad de recubrimiento. Un aumento de la masa depositada permite disminuir el límite de detección. Como se ha expuesto anteriormente, el aumento de la masa de zeolita no supone una disminución del factor de calidad al contrario de lo que pasa con los polímero. En la micropalanca 800 2E10 fueron depositados 905,8 ng de Sil-1, lo que supone un 16% de la masa de la palanca, sin embargo el factor de calidad aumento de $Q_0 = 434$ a $Q_{\text{zeolita}} = 473$, y el ruido registrado fue de apenas 100 mHz, muy parecido al registrado con las otras micropalancas.

La cantidad de masa de zeolita tampoco influye muy negativamente en los tiempos de respuesta ($t < 5$ min). Al tratarse de cristales discretos en vez de una capa intercresida, se disminuye la resistencia difusional a la adsorción dentro de la estructura porosa. Los peores tiempos de respuesta se han registrado con el tolueno ($t = 10$ min), quedando patente una cinética de llenado de los poros lenta, debido a que es una molécula grande y poco polar. Un aumento de la masa de zeolita permite mejorar los límites de detección sin que aumente considerablemente el ruido o tenga efectos negativos en la rápida respuesta del sensor por lo que todavía queda un amplio margen de mejora en este sentido.

La posibilidad de calentar localmente la zeolita mejora las capacidades de adsorción de la misma y sobre todo estandariza los experimentos de adsorción. Especialmente en las zeolitas BEA y FAU existe una fuerte adsorción irreversible de los analitos, lo que hace indispensable esta etapa de calentamiento para la regeneración de la estructura porosa.

En la bibliografía se encuentran trabajos donde se utilizan palancas con recubrimientos poliméricos como capa sensible. Thundat y cols. presentan los primeros trabajos con micropalancas con recubrimientos específicos higroscópicos para humedad [213] y con oro para detección de vapores de mercurio [215, 216]. En años posteriores Lang y cols. publican una serie de trabajos utilizando un array de 8 micropalancas funcionalizadas con PMMA para la detección de alcoholes [435, 460], tanto en modo dinámico como en deflexión. Con respecto a las zeolitas apenas existen publicaciones en las que se utilicen para funcionalizar micropalancas, Scandella y cols proponen un sensor de humedad [147, 460] y Zhou y cols para la detección de etanol y freón 12 [148].

Los polímeros como PMMA (polimetilmetacrilato), PEUT (polieteruretano), PIB (Poliisobutano) o PDMS (polidimetilsiloxano) son los más utilizados como recubrimientos específicos, especialmente para la detección de compuestos orgánicos volátiles [220, 250, 262, 433, 461-463]. Especialmente interesantes son aquellos trabajos que integran en un mismo chip varios tipos de sensores [82, 464-466], como micropalancas, sensores capacitores y microcalorímetros, que muestran las diferentes capacidades de los distintos tipos de transductores.

En la Tabla 33 se exponen alguno de los resultados de detección utilizando micropalancas reportados en las publicaciones específicas por los principales grupos de investigación sobre este tema. Es difícil poder comparar distintas publicaciones ya que cada autor utiliza distintos tipos de dispositivos con diferentes dimensiones y formas de actuación y detección así como diferentes espesores de recubrimiento, factores todos ellos que influyen en los datos de sensibilidad y límites de detección. En la tabla se ha presentado el límite de detección de cada uno de los dispositivos

ya que es el dato, en términos prácticos más relevante a la hora de determinar la idoneidad del sensor. Como se observa en la tabla, los resultados obtenidos por los diferentes autores son bastante parecidos, no diferenciándose excesivamente en los límites de detección de los analitos estudiados.

Tabla 33: Comparación de los resultados de detección de vapores para distintas micropalancas reportadas en bibliografía. (*) Se trata de un resonador de tipo disco.

Autor	Frecuencia Resonancia (kHz)	Recubrimiento	Analito	LOD (ppm)
Hagleitner [82]	350	PEUT	Etanol Tolueno	10-12 1-2
Lange [220]	350	PEUT	Octano Etanol	2 5
Vancura [262]	400	PEUT	Tolueno	1 – 2,5
Then [463]	150	PEUT	Tolueno	0,38
Fadel [250]	9	PEUT	Etanol	14
Lochon [433]	17	PEUT	Etanol	30
Truax [467]	400(*)	PIB	Tolueno	1,2
Este trabajo [150, 170]	75	CoBEA	o-MNT	0,4
	10	NH4BEA	Tolueno	10
	5	PIB	Tolueno	28

8.9 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

El objetivo principal del capítulo ha sido el estudio de diferentes zeolitas como material adsorbente y selectivo en micropalancas para la detección de explosivos, en especial nitroderivados. Para ello se han modificado las propiedades de las zeolitas por intercambio iónico introduciendo en la estructura iones metálicos, como el cobalto o el cobre para favorecer la adsorción específica de compuestos nitroderivados.

Las zeolitas preparadas y modificadas se han depositado mediante el método de la microgota sobre distintos tipos de palancas y se ha estudiado la variación de frecuencia que experimenta el transductor ante la presencia de diferentes analitos. Como molécula modelo para el estudio de los explosivos nitroderivados se ha elegido el 2-nitrotolueno.

Utilizando una micropalanca de frecuencia vibracional 75 kHz recubierta con 58 ng de zeolita BEA intercambiada con cobalto se ha reportado un límite de detección para el 2-nitrotolueno de 0,4 ppm, siendo el límite de detección para el

tolueno varios órdenes de magnitud mayor. La alta sensibilidad de detección va unida a una alta selectividad hacia el grupo nitro $S_{o\text{-MNT}} / S_{\text{tolueno}} = 220$.

A parte de la estructura zeolítica BEA, se han estudiado otro tipo de zeolitas como MFI, LTA o FAU obteniéndose una gran variedad de diferentes resultados de detección para distintos analitos así como diferentes selectividades. La gran cantidad de diferentes estructuras y las posibilidades de modificación de las propiedades químicas demuestra que las zeolitas son excelentes adsorbentes para ser utilizados en sensores de gases y vapores.

También se ha podido constatar que mecánicamente los recubrimientos zeolíticos tienen mejores propiedades mecánicas que los poliméricos. Espesores muy grandes de polímero disminuyen el factor de calidad del resonador, sin embargo se ha comprobado que los recubrimientos con zeolitas no influyen en las propiedades resonantes de la palanca. Por lo tanto se puede trabajar con mayores cantidades de material adsorbente para mejorar la sensibilidad y límite de detección del sensor.

Otra de las ventajas de las zeolitas frente a los polímeros es su estabilidad térmica. Se ha desarrollado una micropalanca con un calefactor integrado para poder, mediante un aumento localizado de la temperatura regenerar el material adsorbente y poder reutilizarlo repetidamente con todas las propiedades adsorbentes intactas y de esta manera alargar la vida del sensor.

Los siguientes pasos y objetivos que se están realizando van encaminados al desarrollo de una nariz electrónica con múltiples micropalancas con recubrimientos específicos para poder resolver una mezcla compleja de gases y vapores.

9. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a lo largo del presente estudio han dado lugar a una serie de conclusiones que se han expuesto con detalle en cada uno de los capítulos. Por lo tanto, aquí se presentan un resumen de las más relevantes.

- Se han sintetizado capas de diversas zeolitas sobre soportes silíceos. Capas de silicalita, tanto en orientación de crecimiento del cristal “b” y “c”, han sido sintetizadas satisfactoriamente sobre obleas de silicio, óxido de silicio y nitruro de silicio de 3 y 4 pulgadas.
- Capas de zeolita LTA y FAU también han sido crecidas sobre obleas de nitruro y óxido de silicio respectivamente, aunque se debe seguir mejorando el intercrecimiento de la capa, para poder ser utilizadas en microfabricación.
- Sobre las obleas con capa de silicalita se ha llevado un estudio sistemático de los diversos procesos de microfabricación utilizados, grabados secos y húmedos. Se ha reportado que el grabado con BHF es el más efectivo para las capas en orientación “c”. Presentando buena definición y resolución de grabado. Para las capas en orientación “b”, se recomienda la utilización de grabado seco RIE, ya que el BHF presenta alto grado de sobreataque.
- Se ha estudiado el efecto de la calcinación para eliminar el agente estructurante de la zeolita, y así activar su microporosidad. Se concluye, que el efecto de las altas temperaturas utilizadas en la calcinación estándar provocan el colapso de las estructuras autosoportadas fabricadas, por lo que es necesario otros protocolos menos agresivos. Entre estos destaca la ozonización a 200°C. Mediante TGA se ha demostrado la correcta activación de la zeolita utilizando este método y se ha probado con las diferentes estructuras de zeolita, observándose que no se ven afectadas.
- Se ha desarrollado y optimizado el protocolo de fabricación de micropalancas de silicalita, de longitudes entre 200 y 2000 μm y anchuras entre 20 y 120 μm . A partir de la medida de frecuencia de resonancia, utilizando detección óptica se ha determinado el módulo de Young del material. Se ha reportado que este es dependiente del espesor y orientación de la capa. Además, mención especial, requiere el hecho de que cuando la silicalita no está activada, o sea, con el agente estructurante en los poros, el comportamiento mecánica es distinto a cuando esta activada. Este hecho se ha relacionado con la anisotropía de la capa intercrecida y al efecto que tienen la adsorción de agua en la superficie de la capa.
- Debido a que toda la estructura es porosa, estas micropalancas de silicalita han sido utilizadas como sensores de vapores, tienen una alta sensibilidad, obteniéndose excelentes resultados de detección a distintos vapores. Los mejores resultados de detección se han obtenido con las micropalancas sin activar, especialmente para la detección de humedad. Este resultado se debe a que las propiedades mecánicas de la estructura, cuando tiene el agente estructurante en los poros, dependen altamente de la concentración de agua saturando la superficie de la zeolita.

- Se ha desarrollado un novedoso protocolo de fabricación de micromembranas autosortadas de silicalita. Este ha consistido en fabricar una rejilla de nitruro de silicio donde se va a crecer la zeolita. La rejilla aporta la resistencia mecánica que la capa de zeolita necesita para no romperse debido a las propias tensiones internas de la estructura. Con este protocolo, se ha conseguido fabricar micromembranas autosortadas de alta relación de aspecto (área 5x5 mm² frente a 4 µm de espesor).
- Las micromembranas de silicalita han sido probadas en la separación de mezclas equimolares de CO₂/H₂, obteniéndose, para la mejor de ellas, una permeación de CO₂ de 14·10⁻⁷·mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹, con un factor de separación de 6. Valor mejor que los anteriores reportados en bibliografía.
- Se han diseñado micropalancas de silicio para ser utilizadas como sensores básicos de gases. En el proceso de fabricación se incluyó la etapa de crecimiento y grabado de la zeolita, hecho que supone un avance importante en la integración de las zeolitas como capa estructural en microdispositivos.
- Se ha estudiado la detección de explosivos nitroderivados con sensores resonadores tipo palanca de silicio. Estos se han recubierto con diversas zeolitas y se ha llevado a cabo la detección de diversos vapores. Los mejores valores de detección para 2-nitrotolueno se han reportado para la zeolita HBEA intercambiado con cobalto, obteniéndose un LOD de 0,4 ppm, con una selectividad 2-nitrotolueno/tolueno de 220.
- Concluir que el aumento de la cantidad intercambiada del ión Co²⁺ en la zeolita es indispensable para la detección. A esto hay que sumarle la importancia de un buen acondicionamiento de la zeolita, previo al proceso, esto se consigue mediante la pista calefactora fabricada en la palanca.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. Schelenker, J.; Kühl, G. *9th International Zeolite Conference*, 1993; pp 3-7.
2. Milton, R. *US patent nº 2882243 y 2882844*. 1959.
3. Argauer, R. J.; Landolt, G. R. *US patent 3,702,886*. 1972.
4. Flanigen, E. M., *Pure & Applied Chemistry* **1980**, 52, 2191-2211..
5. H. Suzuki *US patent 4,699,892* 1987.
6. Ishikawa, A.; Chiang, T. H.; Toda, F., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, (12), 764-765.
7. Casanave, D.; Giroir-Fendler, A.; Sanchez, J.; Loutaty, R.; Dalmon, J. A., *Catalysis Today* **1995**, 25 (3-4), 309-314.
8. Morigami, Y.; Kondo, M.; Abe, J.; Kita, H.; Okamoto, K., *Separation and Purification Technology* **2001**, 25 (1-3), 251-260.
9. Simancas, R.; Dari, D.; Velamazan, N.; Navarro, M. T.; Cantin, A.; Jorda, J. L.; Sastre, G.; Corma, A.; Rey, F., *Science* **2010**, 330 (6008), 1219-1222.
10. Rocha, J.; Lin, Z., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2005**, 57 (1), 173-201.
11. Kuznicki, S., **1989**.
12. Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B.; Maesen, T. L. M.; Buglass, J. G., *Nature* **1998**, 396 (6709), 353-356.
13. Corma, A.; Fornes, V.; Martinez-Triguero, J.; Pergher, S. B., *Journal of Catalysis* **1999**, 186 (1), 57-63.
14. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Nature* **1999**, 402 (6759), 276-279.
15. Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104 (4), 1146-1147.
16. Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; J.C. Jansen, M. S. H. G. K.; Weitkamp, J., Crystalline Microporous Phosphates: a Family of Versatile Catalysts and Adsorbents. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1994; Vol. Volume 85, pp 653-685.
17. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., *Nature* **1992**, 359 (6397), 710-712.
18. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Science* **1998**, 279 (5350), 548-552.
19. S. Auerbach; Carrado, K.; Dutta, P., *Handbook of zeolite science and technology*. Marcel Dekker Inc.: New York, 2003.
20. Coombs, D. S.; Alberti, A.; Armbruster, T.; Artioli, G.; Colella, C.; Galli, E.; Grice, J. D.; Liebau, F.; Mandarino, J. A.; Minato, H.; Nickel, E. H.; Passaglia, E.; Peacor, D. R.; Quartieri, S.; Rinaldi, R.; Ross, M. I.; Sheppard, R. A.; Tillmanns, E.; Vezzalini, G., *Can Mineral* **1997**, 35 (6), 1571-1606.
21. Tavolaro, A.; Drioli, E., *Advanced Materials* **1999**, 11 (12), 975-996.

22.Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Jorda, J. L.; Martinez, C.; Moliner, M., *Nature* **2006**, 443 (7113), 842-845.

23.Sun, J.; Bonneau, C.; Cantin, A.; Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Moliner, M.; Zhang, D.; Li, M.; Zou, X., *Nature* **2009**, 458 (7242), 1154-1157.

24.Jiang, J.; Jorda, J. L.; Diaz-Cabanas, M. J.; Yu, J.; Corma, A., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (29), 4986-4988.

25.Ch. Baerlocher; Meier, W. M.; Olson, D. H., *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier: 2001.

26.García Martinez, J.; Pérez Pariente, J., *Materiales zeolíticos: Síntesis, propiedades y aplicaciones*. Universidad de Alicante.: Alicante, 2002.

27.Barrer, R. M.; Denny, P. J., *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 971-982.

28.Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J. US Patent 3308069. 1967.

29.Flanigen, E. M.; Bennett, J. M.; Grose, R. W.; Cohen, J. P.; Patton, R. L.; Kirchner, R. M.; Smith, J. V., *Nature* **1978**, 271 (5645), 512-516.

30.Cooper, E. R.; Andrews, C. D.; Wheatley, P. S.; Webb, P. B.; Wormald, P.; Morris, R. E., *Nature* **2004**, 430 (7003), 1012-1016.

31.Rao, P.; Matsukata, M., *Chemical Communications* **1996**, (12), 1441-1442.

32.Wee, L. H.; Tosheva, L.; Itani, L.; Valtchev, V.; Doyle, A. M., *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18 (30), 3563-3567.

33.Arafat, A.; Jansen, J. C.; Ebaid, A. R.; Vanbekkum, H., *Zeolites* **1993**, 13 (3), 162-165.

34.Xu, X. C.; Yang, W. S.; Liu, J.; Lin, L. W., *Advanced Materials* **2000**, 12 (3), 195-.

35.Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S., *Chemphyschem* **2006**, 7 (2), 296-319.

36.Burkett, S. L.; Davis, M. E., *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98 (17), 4647-4653.

37.Burkett, S. L.; Davis, M. E., *Chemistry of Materials* **1995**, 7 (5), 920-928.

38.Burkett, S. L.; Davis, M. E., *Chemistry of Materials* **1995**, 7 (8), 1453-1463.

39.Tosheva, L.; Valtchev, V. P., *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (10), 2494-2513.

40.Edelman, R. D.; Kudalkar, D. V.; Ong, T.; Warzywoda, J.; Thompson, R. W., *Zeolites* **1989**, 9 (6), 496-502.

41.Hedlund, J.; Jareman, F., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2005**, 10 (5-6), 226-232.

42.Hedlund, J., *Journal of Porous Materials* **2000**, 7 (4), 455-464.

43.Bernal, M. P.; Xomeritakis, G.; Tsapatsis, M., *Catalysis Today* **2001**, 67 (1-3), 101-107.

44.Wee, L. H.; Tosheva, L.; Vasilev, C.; Doyle, A. M., *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 103 (1-3), 296-301.

45.Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H.; Meier, W. M., *Nature* **1978**, 272 (5652), 437-438.

46.Caro, J.; Noack, M.; Kölsch, P.; Schäfer, R., *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 38 (1), 3-24.

47.Lai, S. M.; Au, L. T. Y.; Yeung, K. L., *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, 54 (1-2), 63-77.

48.Xomeritakis, G.; Lai, Z.; Tsapatsis, M., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 40 (2), 544-552.

49.Wang, Z.; Yan, Y., *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 48 (1-3), 229-238.

50.McLeary, E. E.; Jansen, J. C.; Kapteijn, F., *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 90 (1-3), 198-220.

51.Hagen, J., 7.3 Catalytic Properties of the Zeolites. In *Industrial catalysis : a practical approach* Wiley-VCH, Ed. Weinheim 1999.

52.Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; H. van Bekkum, E. M. F. P. A. J.; Jansen, J. C., Chapter 14 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 2001; Vol. Volume 137, pp 633-671.

53.Davis, M. E., *Nature* **2002**, 417 (6891), 813-821.

54.Coronas, J., *Chemical Engineering Journal* **2010**, 156 (2), 236-242.

55.Corma, A.; Navarro, M. T.; PÃ©rez-Pariente, J.; SÃ¡nchez, F.; J. Weitkamp, H. G. K. H. P.; HÃ¶lderich, W., Preparation and properties of Ti-containing MCM-41. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1994; Vol. Volume 84, pp 69-75.

56.Corma, A.; Grande, M. S.; Gonzalez-Alfaro, V.; Orchilles, A. V., *Journal of Catalysis* **1996**, 159 (2), 375-382.

57.Yoon, S. B.; Kim, J. Y.; Kim, J. H.; Park, S. G.; Lee, C. W.; Yu, J. S., *Current Applied Physics* **2006**, 6 (6), 1059-1063.

58.Arruebo, M.; Galan, M.; Navascues, N.; Tellez, C.; Marquina, C.; Ibarra, M. R.; Santamaria, J., *Chemistry of Materials* **2006**, 18 (7), 1911-1919.

59.Rocha, J.; Anderson, M. W., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, (5), 801-818.

60.Sebastian, V.; Lin, Z.; Rocha, J.; Tellez, C.; Santamaria, J.; Coronas, J., *Chemical Communications* **2005**, (24), 3036-3037.

61.Eguizabal, A.; Lemus, J.; Urbiztondo, M.; Garrido, O.; Soler, J.; Blazquez, J. A.; Pina, M. P., *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (21), 8994-9007.

62.Davis, M. E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garces, J.; Crowder, C., *Zeolites* **1988**, 8 (5), 362-366.

63.Estermann, M.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Merrouche, A.; Kessler, H., *Nature* **1991**, 352 (6333), 320-323.

64.Lobo, R. F.; Tsapatsis, M.; Freyhardt, C. C.; Khodabandeh, S.; Wagner, P.; Chen, C. Y.; Balkus, K. J.; Zones, S. I.; Davis, M. E., *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119 (36), 8474-8484.

65.Yoshikawa, M.; Wagner, P.; Lovallo, M.; Tsuji, K.; Takewaki, T.; Chen, C. Y.; Beck, L. W.; Jones, C.; Tsapatsasis, M.; Zones, S. I.; Davis, M. E., *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (37), 7139-7147.

66.Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Martinez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J., *Nature* **2002**, *418* (6897), 514-517.

67.Zukal, A.; Dominguez, I.; Mayerová, J.; Cícek, J., *Langmuir* **2009**, *25* (17), 10314-10321.

68.Corma, A.; Fornes, V.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Fernandez-Lafuente, R.; Guisan, J. M.; Mateo, C., *Chemical Communications* **2001**, (5), 419-420.

69.Seki, K., *Chemical Communications* **2001**, (16), 1496-1497.

70.Chae, H. K.; Siberio-Perez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Nature* **2004**, *427* (6974), 523-527.

71.Samanta, A.; Furuta, T.; Li, J., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125* (8), 8.

72.Huang, Z.; White, P. S.; Brookhart, M., *Nature* **2010**, *465* (7298), 598-601.

73.Malek, C. K.; Saile, V., *Microelectronics Journal* **2004**, *35* (2), 131-143.

74.Madou, M. J., *Fundamentals of Microfabrication*. Second ed.; CRC Press: 2002.

75.Lang, W., *Sensors and Actuators A: Physical* **1999**, *72* (1), 1-15.

76.Moore, G. E., **Cramming more components onto integrated circuits**. *Electronics* April 19, 1965.

77.Ko, W. H., *Sensors and Actuators A: Physical* **2007**, *136* (1), 62-67.

78.Kopp, M. U.; Crabtree, H. J.; Manz, A., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1* (3), 410-419.

79.Lagally, E. T.; Mathies, R. A., *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2004**, *37* (23), R245-R261.

80.Lee, S. J.; Lee, S. Y., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, *64* (3), 289-299.

81.Rajagopalan, J.; Saif, M. T. A., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2011**, *21* (5), 11.

82.Hagleitner, C.; Hierlemann, A.; Lange, D.; Kummer, A.; Kerness, N.; Brand, O.; Baltes, H., *Nature* **2001**, *414* (6861), 293-296.

83.Yao, J. J., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2000**, *10* (4), R9.

84.Zhiyong, X.; et al., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2006**, *16* (10), 2014.

85.Torres, N.; Santander, J.; Esquivel, J. P.; Sabaté, N.; Figueras, E.; Ivanov, P.; Fonseca, L.; Gràcia, I.; Cané, C., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *132* (2), 540-544.

86.Kamitani, A.; Morishita, S.; Kotaki, H.; Arscott, S., *Sens. Actuator B-Chem.* **2011**, *154* (2), 174-180.

87.Beeby, S. P.; Tudor, M. J.; White, N. M., *Meas. Sci. Technol.* **2006**, *17* (12), R175-R195.

88. Marzencki, M.; Ammar, Y.; Basrour, S., *Sens. Actuator A-Phys.* **2008**, 145, 363-370.

89. Harb, A., *Renewable Energy* **2011**, 36 (10), 2641-2654.

90. Poole, C. P.; Owens, F. J., *Introduction to the Nanotechnology*. Wiley-VCH: 2003.

91. www.phantomsnet.net *Nanociencia y Nanotecnología en España: Un análisis de la situación presente y de las perspectivas de futuro*.

92. Lang, W., *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1996**, 17 (1), 1-55.

93. Spearing, S. M., *Acta Materialia* **2000**, 48 (1), 179-196.

94. Meggs, P. B., *A history of graphic design*. John Wiley & Sons: 1998.

95. www.intel.com Intel 22nm 3-D Tri-Gate Transistor Technology.

96. Pease, R. F.; S.Y., C. In *Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics*, IEEE, 2008.

97. Perezmurano, F.; Abadal, G.; Barniol, N.; Aymerich, X.; Servat, J.; Gorostiza, P.; Sanz, F., *Journal of Applied Physics* **1995**, 78 (11), 6797-6801.

98. Perez-Murano, F.; Martin, C.; Barniol, N.; Kuramochi, H.; Yokoyama, H.; Dagata, J. A., *Applied Physics Letters* **2003**, 82 (18), 3086-3088.

99. Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J., *Applied Physics Letters* **1995**, 67, 3114-3116.

100. Kumar, A.; Whitesides, G. M., *applied Physics Letters* **1993**, 63, 2002-2004.

101. Celler, G. K.; Cristoloveanu, S., *Journal of Applied Physics* **2003**, 93 (9), 4955-4978.

102. French, P. J.; Sarro, P. M.; Mallée, R.; Fakkeldij, E. J. M.; Wolffebuttel, R. F., *Sensors and Actuators A: Physical* **1997**, 58 (2), 149-157.

103. Kanda, Y., *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES* **1982**, 29 (1), 64 - 70

104. Kanda, Y., *Sensors and Actuators A: Physical* **1991**, 28 (2), 83-91.

105. Williams, K. R.; Muller, R. S., *Microelectromechanical Systems, Journal of* **1996**, 5 (4), 256-269.

106. Williams, K. R.; Gupta, K.; Wasilik, M., *Microelectromechanical Systems, Journal of* **2003**, 12 (6), 761-778.

107. Burtsev, A.; Li, Y. X.; Zeijl, H. W.; Beenakker, C. I. M., *Microelectronic Engineering* **1998**, 40 (2), 85-97.

108. Knizikevicius, R.; Kopustinskas, V., *Vacuum* **2004**, 77 (1), 1-4.

109. Chen, Q.; Fang, J.; Ji, H.-F.; Varahramyan, K., *Microelectronic Engineering* **2008**, 85 (3), 500-507.

110. Francou, M.; Danel, J. S.; Peccoud, L., *Sensors and Actuators A: Physical* **1995**, 46 (1-3), 17-21.

111. Boufnichel, M.; Lefaucheux, P.; Aachboun, S.; Dussart, R.; Ranson, P., *Microelectronic Engineering* **2005**, 77 (3-4), 327-336.

112.Kawata, H.; Yasuda, M.; Hirai, Y., *Microelectronic Engineering* **2007**, 84 (5-8), 1140-1143.

113.Monk, D. J.; Soane, D. S.; Howe, R. T., *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, 140 (8), 2339-2346.

114.Witvrouw, A.; Du Bois, B.; De Moor, P.; Verbist, A.; Van Hoof, C.; Bender, H.; Baert, K., A comparison between wet HF etching and vapor HF etching for sacrificial oxide removal. In *Micromachining and Microfabrication Process Technology VI*, Karam, J. M.; Yasaitis, J., Eds. 2000; Vol. 4174, pp 130-141.

115.Lee, Y. I.; Park, K. H.; Lee, J.; Lee, C. S.; Yoo, H. J.; Kim, C. J.; Yoon, Y. S., *Microelectromechanical Systems, Journal of* **1997**, 6 (3), 226-233.

116.Benitez, M. A.; et al., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **1996**, 6 (1), 36.

117.Bühler, J.; et al., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **1997**, 7 (1), R1.

118.van Gelder, W.; Hauser, V. E., *Journal of The Electrochemical Society* **1967**, 114 (8), 869-872.

119.www.microchemicals.com **Etching mixtures.**

120.Chen, P.-H.; Peng, H.-Y.; Hsieh, C.-M.; Chyu, M. K., *Sensors and Actuators A: Physical* **2001**, 93 (2), 132-137.

121.Karam, J. M.; Courtois, B.; Paret, J. M., *Materials Science and Engineering B* **1995**, 35 (1-3), 219-223.

122.Sato, K.; al, e., *Sensors and Actuators A* **1988**, 64 87-93.

123.www.virginiasemi.com, **Wet-Chemical Etching and Cleaning of Silicon** In *VSI Technology Library*, 2003

124.Ni, H.; Lee, H.-J.; Ramirez, A. G., *Sensors and Actuators A: Physical* **2005**, 119 (2), 553-558.

125.Acero, M. C.; Esteve, J.; Burrer, C.; Götz, A., *Sensors and Actuators A: Physical* **1995**, 46 (1-3), 22-26.

126.Tabata, O., *Sensors and Actuators A: Physical* **1996**, 53 (1-3), 335-339.

127.Zubel, I.; Kramkowska, M., *Sensors and Actuators A: Physical* **2001**, 93 (2), 138-147.

128.Yang, C.-R.; Chen, P.-Y.; Yang, C.-H.; Chiou, Y.-C.; Lee, R.-T., *Sensors and Actuators A: Physical* **2005**, 119 (1), 271-281.

129.Kramkowska, M.; Zubel, I., *Procedia Chemistry* **2009**, 1 (1), 774-777.

130.Han, J.; Lu, S.; Li, Q.; Li, X.; Wang, J., *Sensors and Actuators A: Physical* **2009**, 152 (1), 75-79.

131.Iliescu, C.; Carp, M.; Miao, J.; Tay, F. E. H.; Poenar, D. P., *Surface and Coatings Technology* **2005**, 198 (1-3), 309-313.

132.Steinsland, E.; Nese, M.; Hanneborg, A.; Bernstein, R. W.; Sandmo, H.; Kittilsland, G., *Sensors and Actuators A: Physical* **1996**, 54 (1-3), 728-732.

133.Tatic-Lucic, S.; Zhang, W.-Y.; Navneet, N., *Sensors and Actuators A: Physical* **2005**, 123-124, 640-645.

134.Coronas, J.; Santamaria, J., *Chemical Engineering Science* **2004**, 59, 4879 - 4885.

135.Pina, M. P.; Mallada, R.; Arruebo, M.; Urbiztondo, M.; Navascués, N.; de la Iglesia, O.; Santamaria, J., *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *In Press, Corrected Proof*.

136.Bein, T., *Chemistry of Materials* **1996**, 8 (8), 1636-1653.

137.Xiaowen Xu, J. W., Yingcai Long, *Sensors* **2006**, 6, 1751-1764.

138.Sahner, K.; Hagen, G.; Schönauer, D.; Reiβ, S.; Moos, R., *Solid State Ionics* **2008**, 179 (40), 2416-2423.

139.Yan, Y.; Bein, T., *Chemistry of Materials* **1992**, 4 (5), 975-977.

140.Kurzweil, P.; Maunz, W.; Plog, C., *Sensors and Actuators B: Chemical* **1995**, 25 (1-3), 653-656.

141.Urbiztondo, M.; Pellejero, I.; Rodriguez, A.; Pina, M. P.; Santamaria, J., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, 157 (2), 450-459.

142.Hugon, O.; Sauvan, M.; Benech, P.; Pijolat, C.; Lefebvre, F., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000**, 67 (3), 235-243.

143.Vilaseca, M.; Coronas, J.; Cirera, A.; Cornet, A.; Morante, J. R.; Santamaría, J., *Catalysis Today* **2003**, 82 (1-4), 179-185.

144.Jadsadapattarakul, D.; Thanachayanont, C.; Nukeaw, J.; Sooknoi, T., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, 144 (1), 73-80.

145.Bein, T.; Brown, K.; Frye, G. C.; Brinker, C. J., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111 (19), 7640-7641.

146.Shul'ga, A. A.; Zuev, B. K.; Lontsov, V. V., *Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 54 (5), 449-454.

147.Scandella, L.; Binder, G.; Mezzacasa, T.; Gobrecht, J.; Berger, R.; Lang, H. P.; Gerber, C.; Gimzewski, J. K.; Koegler, J. H.; Jansen, J. C., *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 21 (4-6), 403-409.

148.Zhou, J.; Li, P.; Zhang, S.; Long, Y.; Zhou, F.; Huang, Y.; Yang, P.; Bao, M., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, 94 (3), 337-342.

149.Wakayama, T.; Kobayashi, T.; Iwata, N.; Tanifuji, N.; Matsuda, Y.; Yamada, S., *Sensors and Actuators A: Physical* **2006**, 126 (1), 159-164.

150.Urbiztondo, M. A.; Pellejero, I.; Villarroya, M.; Sesé, J.; Pina, M. P.; Dufour, I.; Santamaría, J., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, 137 (2), 608-616.

151.Jansen, J. C.; van Rosmalen, G. M., *Journal of Crystal Growth* **1993**, 128 (1-4, Part 2), 1150-1156.

152.den Exter, M. J.; van Bekkum, H.; Rijn, C. J. M.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Schellevis, H.; Beenakker, C. I. N., *Zeolites* **1997**, 19 (1), 13-20.

153.Schoeman, B. J.; Erdem-Senatalar, A.; Hedlund, J.; Sterte, J., *Zeolites* **1997**, 19 (1), 21-28.

154.Wan, Y. S. S.; Chau, J. L. H.; Gavriilidis, A.; Yeung, K. L., *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 42 (2-3), 157-175.

155.Gavriilidis, A.; Angeli, P.; Cao, E.; Yeong, K. K.; Wan, Y. S. S., *Chemical Engineering Research and Design* **2002**, 80 (1), 3-30.

156.Chau, J. L. H.; Wan, Y. S. S.; Gavriilidis, A.; Yeung, K. L., *Chemical Engineering Journal* **2002**, 88 (1-3), 187-200.

157.Leung, Y. L. A.; Yeung, K. L., *Chemical Engineering Science* **2004**, 59 (22-23), 4809-4817.

158.Urbiztondo, M. A.; Valera, E.; Trifonov, T.; Alcubilla, R.; Irusta, S.; Pina, M. P.; Rodríguez, A.; Santamaría, J., *Journal of Catalysis* **2007**, 250 (1), 190-194.

159.Yeung, K.; Kwan, S.; Lau, W., *Topics in Catalysis* **2009**, 52 (1), 101-110.

160.Mateo, E.; Lahoz, R.; de la Fuente, G. F.; Paniagua, A.; Coronas, J.; Santamaría, J., *Journal of Membrane Science* **2008**, 316 (1-2), 28-34.

161.Sebastian, V.; Irusta, S.; Mallada, R.; Santamaría, J., *Catalysis Today* **2009**, 147 (Supplement 1), S10-S16.

162.Lew, C. M.; Sun, M.; Liu, Y.; Wang, J.; Yan, Y.; Valentin, V.; Svetlana, M.; Michael, T., Pure-Silica-Zeolite Low-Dielectric Constant Materials. In *Ordered Porous Solids*, Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 335-364.

163.Lew, C. M.; Cai, R.; Yan, Y., *Accounts of Chemical Research* **2009**, 43 (2), 210-219.

164.Li, Z.; Johnson, M. C.; Sun, M.; Ryan, E. T.; Earl, D. J.; Maichen, W.; Martin, J. I.; Li, S.; Lew, C. M.; Wang, J.; Deem, M. W.; Davis, M. E.; Yan, Y., *Angewandte Chemie* **2006**, 118 (38), 6477-6480.

165.Lu, H.-Y.; Teng, C.-L.; Kung, C.-H.; Wan, B.-Z., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50 (6), 3265-3273.

166.Chau, J. L. H.; Leung, A. Y. L.; Yeung, K. L., *Lab on a Chip* **2003**, 3 (2), 53-55.

167.Pellejero, I.; Urbiztondo, M.; Izquierdo, D.; Irusta, S.; Salinas, I.; Pina, M. P., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46 (8), 2335-2341.

168.Vilaseca, M.; Coronas, J.; Cirera, A.; Cornet, A.; Morante, J. R.; Santamaría, J., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 124 (1), 99-110.

169.Vilaseca, M.; Yagüe, C.; Coronas, J.; Santamaría, J., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, 117 (1), 143-150.

170.Pina, M. P.; Pellejero, I.; Urbiztondo, M.; Sese, J.; Santamaría, J. In *Explosives detection using nanoporous coatings*, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications III, Orlando, Florida, USA, SPIE: Orlando, Florida, USA, 2011; pp 803124-16.

171.Mintova, S.; Mo, S.; Bein, T., *Chemistry of Materials* **2001**, 13 (3), 901-905.

172.Zhou, J.; Li, P.; Zhang, S.; Huang, Y.; Yang, P.; Bao, M.; Ruan, G., *Microelectronic Engineering* **2003**, 69 (1), 37-46.

173.Hagen, G.; Dubbe, A.; Rettig, F.; Jerger, A.; Birkhofer, T.; Müller, R.; Plog, C.; Moos, R., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, 119 (2), 441-448.

174.Moos, R.; Schonauer, D., *Sensor Letters* **2008**, 6 (6), 821-825.

175.Yang, P.; Ye, X.; Lau, C.; Li, Z.; Liu, X.; Lu, J., *Analytical Chemistry* **2007**, 79 (4), 1425-1432.

176.Li, G.; Kawi, S., *Sensors and Actuators B: Chemical* **1999**, 59 (1), 1-8.

177.Zanjanchi, M. A.; Sohrabnezhad, S., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, 105 (2), 502-507.

178.Li, N.; Li, X.; Zhang, T.; Qiu, S.; Zhu, G.; Zheng, W.; Yu, W., *Materials Letters* **2004**, 58 (10), 1535-1539.

179.Jansen, K. C.; Coker, E. N., *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, 1 (1), 65-68.

180.Caro, J.; Noack, M., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 115 (3), 215-233.

181.Zamaro, J. M.; Ulla, M. A.; Miró, E. E., *Chemical Engineering Journal* **2005**, 106 (1), 25-33.

182.Zamaro, J. M.; Ulla, M. A.; Miró, E. E., *Applied Catalysis A: General* **2006**, 308, 161-171.

183.Ulla, M. A.; Mallada, R.; Gutierrez, L. B.; Casado, L.; Bortolozzi, J. P.; Miró, E. E.; Santamaría, J., *Catalysis Today* **2008**, 133-135, 42-48.

184.Coronas, J.; Santamaria, J., *Topics in Catalysis* **2004**, 29 (1), 29-44.

185.Jensen, K. F., *AIChE Journal* **1999**, 45 (10), 2051-2054.

186.Jensen, K. F., *Chemical Engineering Science* **2001**, 56 (2), 293-303.

187.Lovallo, M. C.; Gouzinis, A.; Tsapatsis, M., *AIChE Journal* **1998**, 44 (8), 1903-1913.

188.Chau, J. L. H.; Yeung, K. L., *Chemical Communications* **2002**, (9), 960-961.

189.Kwan, S. M.; Leung, A. Y. L.; Yeung, K. L., *Separation and Purification Technology* **2010**, 73 (1), 44-50.

190.Mateo, E.; Lahoz, R.; de la Fuente, G. F.; Paniagua, A.; Coronas, J.; Santamaria, J., *Chemistry of Materials* **2004**, 16 (24), 4847-+.

191.Karnik, S. V.; Hatalis, M. K.; Kothare, M. V., *Microelectromechanical Systems, Journal of* **2003**, 12 (1), 93-100.

192.Wilhite, B. A.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43 (22), 7083-7091.

193.Shu-Ying, Y.; et al., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2005**, 15 (11), 2011.

194.Zhang, Y.; Lu, J.; Maeda, R.; Nishimura, C., *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 446-447, 579-582.

195.Deshpande, K.; Meldon, J. H.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F., *Microelectromechanical Systems, Journal of* **2010**, 19 (2), 402-409.

196.Verweij, H.; Lin, Y. S.; Dong, J. H., *MRS Bull.* **2006**, 31 (10), 756-764.

197. Morón, F.; Pina, M. P.; Urriolabeitia, E.; Menéndez, M.; Santamaría, J., *Desalination* **2002**, 147 (1-3), 425-431.

198. Kwan, S. M.; Yeung, K. L., *Chemical Communications* **2008**, (31), 3631-3633.

199. Rebrov, E. V.; Seijger, G. B. F.; Calis, H. P. A.; de Croon, M. H. J. M.; van den Bleek, C. M.; Schouten, J. C., *Applied Catalysis A: General* **2001**, 206 (1), 125-143.

200. Mies, M. J. M.; Rebrov, E. V.; Jansen, J. C.; de Croon, M. H. J. M.; Schouten, J. C., *Journal of Catalysis* **2007**, 247 (2), 328-338.

201. de la Iglesia, O.; Sebastián, V.; Mallada, R.; Nikolaidis, G.; Coronas, J.; Kolb, G.; Zapf, R.; Hessel, V.; Santamaría, J., *Catalysis Today* **2007**, 125 (1-2), 2-10.

202. Wan, Y. S. S.; Chau, J. L. H.; Gavrilidis, A.; Yeung, K. L., *Chemical Communications* **2002**, (8), 878-879.

203. Lai, S. M.; Martin-Aranda, R.; Yeung, K. L., *Chemical Communications* **2003**, (2), 218-219.

204. Yamazoe, N., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, 108 (1-2), 2-14.

205. Yamazoe, N.; Shimanoe, K., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, 138 (1), 100-107.

206. Eggins, B., *Chemical sensors and biosensors*. Wiley: 2003.

207. White, R. M., *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control* **1987**, 34 (2), 124 - 126

208. Goeders, K. M.; Colton, J. S.; Bottomley, L. A., *Chemical Reviews* **2008**, 108 (2), 522-542.

209. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., *Physical Review Letters* **1986**, 56 (9), 930.

210. Albrecht, T. R.; Akamine, S.; Carver, T. E.; Quate, C. F., *Microfabrication of cantilever stylus for the atomic force microscope*. AVS: 1990; Vol. 8, p 3386-3396.

211. Wolter, O.; Bayer, T.; Greschner, J., *Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy*. AVS: 1991; Vol. 9, p 1353-1357.

212. Thundat, T.; Warmack, R. J.; Chen, G. Y.; Allison, D. P., *Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers*. AIP: 1994; Vol. 64, p 2894-2896.

213. Thundat, T.; Chen, G. Y.; Warmack, R. J.; Allison, D. P.; Wachter, E. A., *Analytical Chemistry* **1995**, 67 (3), 519-521.

214. Chen, G. Y.; Thundat, T.; Wachter, E. A.; Warmack, R. J., *Journal of Applied Physics* **1995**, 77 (8), 3618-3622.

215. Thundat, T.; Wachter, E. A.; Sharp, S. L.; Warmack, R. J., *Applied Physics Letters* **1995**, 66 (13), 1695-1697.

216. Wachter, E. A.; Thundat, T., *Review of Scientific Instruments* **1995**, 66 (6), 3662-3667.

217. Rasmussen, P. A.; Thaysen, J.; Hansen, O.; Eriksen, S. C.; Boisen, A., *Ultramicroscopy* **2003**, 97 (1-4), 371-376.

218.Villarroya, M.; Verd, J.; Teva, J.; Abadal, G.; Forsten, E.; Murano, F. P.; Uranga, A.; Figueras, E.; Montserrat, J.; Esteve, J.; Boisen, A.; Barniol, N., *Sensors and Actuators A: Physical* **2006**, 132 (1), 154-164.

219.Boisen, A.; Thaysen, J.; Jensenius, H.; Hansen, O., *Ultramicroscopy* **2000**, 82 (1-4), 11-16.

220.Lange, D.; Hagleitner, C.; Hierlemann, A.; Brand, O.; Baltes, H., *Analytical Chemistry* **2002**, 74 (13), 3084-3095.

221.Bosco, F. G.; Hwu, E.-T.; Chen, C.-H.; Keller, S.; Bache, M.; Jakobsen, M. H.; Hwang, I.-S.; Boisen, A., *Lab on a Chip* **2011**, 11 (14), 2411-2416.

222.Berger, R.; Gerber, C.; Lang, H. P.; Gimzewski, J. K., *Microelectronic Engineering* **1997**, 35 (1-4), 373-379.

223.Lang, H. P.; Hegner, M.; Meyer, E.; Gerber, C., *Nanotechnology* **2002**, 13 (5), R29-R36.

224.Boisen, A.; Dohn, S.; Keller, S. S.; Schmid, S.; Tenje, M., *Reports on Progress in Physics* **2011**, 74 (3), 036101.

225.Wu, G.; Datar, R. H.; Hansen, K. M.; Thundat, T.; Cote, R. J.; Majumdar, A., *Nature biotechnology* **2001**, 19, 856.

226.Ndieuira, J. W.; Watari, M.; Barrera, A. D.; Zhou, D.; Vogtli, M.; Batchelor, M.; Cooper, M. A.; Strunz, T.; Horton, M. A.; Abell, C.; Rayment, T.; Aepli, G.; McKendry, R. A., *Nat Nano* **2008**, 3 (11), 691-696.

227.Timoshenko, S., *J. Opt. Soc. Am. Rev. Sci. Instrum.* **1925**, 11 (3), 233-255.

228.Berger, R.; Gerber, C.; Gimzewski, J. K.; Meyer, E.; Güntherodt, H. J., *Applied Physics Letters* **1996**, 69, 40-42.

229.Jr-Hau, H.; Srikanth, S.; Chih, H. H.; Yen-Hsi, L.; Michael, E. M.; Vladimir, V. T., *Nanotechnology* **2009**, 20 (6), 065502.

230.Thundat, T.; Sharp, S. L.; Fisher, W. G.; Warmack, R. J.; Wachter, E. A., *Micromechanical radiation dosimeter*. AIP: 1995; Vol. 66, p 1563-1565.

231.Feng, X. L.; He, R.; Yang, P.; Roukes, M. L., *Nano Letters* **2007**, 7 (7), 1953-1959.

232.Ekinci, K. L.; Huang, X. M. H.; Roukes, M. L., *Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection*. AIP: 2004; Vol. 84, p 4469-4471.

233.Stemme, G., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **1991**, 1 (2), 113.

234.Hoummady, M.; Farnault, E.; Yahiro, T.; Kawakatsu, H., *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, 15 (4), 1539-1542.

235.Zinoviev, K.; Dominguez, C.; Plaza, J. A.; Busto, V. J. C.; Lechuga, L. M., *Lightwave Technology, Journal* **2006**.

236.Martínez, N. F., *Characterization of arrays of mechanical sensors by Scanning Laser Analyzer (SCALA) for optimization of experiments*. In *8th International Workshop on Nanomechanical Sensing*, Dublin, 2011.

237.Bay, J.; et al., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **1995**, 5 (2), 161.

238. Blanc, N.; Brugger, J.; Rooij, N. F. d.; Dürig, U., *Scanning force microscopy in the dynamic mode using microfabricated capacitive sensors*. AVS: 1996; Vol. 14, p 901-905.

239. Kim, S.-J.; Ono, T.; Esashi, M., *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 104304.

240. Forsen, E.; Abadal, G.; Ghatnekar-Nilsson, S.; Teva, J.; Verd, J.; Sandberg, R.; Svendsen, W.; Perez-Murano, F.; Esteve, J.; Figueras, E.; Campabadal, F.; Montelius, L.; Barniol, N.; Boisen, A., *Ultrasensitive mass sensor fully integrated with complementary metal-oxide-semiconductor circuitry*. AIP: 2005; Vol. 87, p 043507.

241. Arcamone, J.; Rius, G.; Abadal, G.; Teva, J.; Barniol, N.; Pérez-Murano, F., *Microelectronic Engineering* **2006**, *83* (4-9), 1216-1220.

242. Itoh, T.; Suga, T., *Nanotechnology* **1993**, *4* (4), 218.

243. Adams, J. D.; Rogers, B.; Manning, L.; Hu, Z.; Thundat, T.; Cavazos, H.; Minne, S. C., *Sensors and Actuators A: Physical* **2005**, *121* (2), 457-461.

244. Watanabe, S.; Fujii, T., *Microfabricated piezoelectric cantilever for atomic force microscopy*. AIP: 1996; Vol. 67, p 3898-3903.

245. Lee, C.; Itoh, T.; Suga, T., *Sensors and Actuators A: Physical* **1999**, *72* (2), 179-188.

246. Cleland, A. N.; Pophristic, M.; Ferguson, I., *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 2070-2072.

247. Tortonese, M.; Barrett, R. C.; Quate, C. F., *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 834-836.

248. Linnemann, R.; Gotszalk, T.; Hadjiiski, L.; Rangelow, I. W., *Thin Solid Films* **1995**, *264* (2), 159-164.

249. Jensenius, H.; Thaysen, J.; Rasmussen, A. A.; Veje, L. H.; Hansen, O.; Boisen, A., *Applied Physics Letters* **2000**, *76* (18), 2615-2617.

250. Fadel, L.; Lochon, F.; Dufour, I.; Français, O., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2004**, *14* (9), S23.

251. Zuo, G.; Li, X.; Li, P.; Yang, T.; Wang, Y.; Cheng, Z.; Feng, S., *Analytica Chimica Acta* **2006**, *580* (2), 123-127.

252. Genki, Y.; et al., *Nanotechnology* **2009**, *20* (1), 015501.

253. Tétin, S.; Caillard, B.; Ménil, F.; Debéda, H.; Lucat, C.; Pellet, C.; Dufour, I., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *143* (2), 555-560.

254. Andrei, A.; Krupa, K.; Jozwik, M.; Delobelle, P.; Hirsinger, L.; Gorecki, C.; Nieradko, L.; Meunier, C., *Sensors and Actuators A: Physical* **2008**, *141* (2), 565-576.

255. Giordano, C.; Ingrosso, I.; Todaro, M. T.; Maruccio, G.; De Guido, S.; Cingolani, R.; Passaseo, A.; De Vittorio, M., *Microelectronic Engineering* **2009**, *86* (4-6), 1204-1207.

256. Karabalin, R. B.; Matheny, M. H.; Feng, X. L.; Defaÿ, E.; Rhun, G. L.; Marcoux, C.; Hentz, S.; Andreucci, P.; Roukes, M. L., *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 103111.

257. Villarroya, M.; Figueras, E.; Montserrat, J.; Verd, J.; Teva, J.; Abadal, G.; Pérez Murano, F.; Esteve, J.; Barniol, N., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2006**, 16 (10), 2203.

258. Kolesar, E. S.; Allen, P. B.; Howard, J. T.; Wilken, J. M.; Boydston, N., *Thin Solid Films* **1999**, 355-356, 295-302.

259. Mitra, B.; Gaitas, A., *Review of Scientific Instruments* **2009**, 80, 023703.

260. Ilic, B.; Krylov, S.; Craighead, H. G., *Journal of Applied Physics* **2010**, 107, 034311.

261. Ilic, B.; Czaplewski, D.; Zalalutdinov, M.; Craighead, H. G.; Neuzil, P.; Campagnolo, C.; Batt, C., *journal article* **2001**, 19, 2825-2828.

262. Vancura, C.; Rüegg, M.; Li, Y.; Hagleitner, C.; Hierlemann, A., *Analytical Chemistry* **2005**, 77 (9), 2690-2699.

263. Blevins, R. D., *Formulas for natural frequency and mode shape*. Krieger Pub. Co.: 2001.

264. Yasumura, K. Y.; Stowe, T. D.; Chow, E. M.; Pfafman, T.; Kenny, T. W.; Stipe, B. C.; Rugar, D., *Microelectromechanical Systems, Journal of* **2000**, 9 (1), 117-125.

265. Lifshitz, R.; Roukes, M. L., *Physical Review B* **2000**, 61 (8), 5600.

266. Mohanty, P.; Harrington, D. A.; Ekinci, K. L.; Yang, Y. T.; Murphy, M. J.; Roukes, M. L., *Physical Review B* **2002**, 66 (8), 085416.

267. Yasumura, K. Y.; Stowe, T. D.; Chow, E. M.; Pfafman, T.; Kenny, T. W.; Stipe, B. C.; Rugar, D., *Journal of Microelectromechanical Systems* **2000**, 9 (1), 117-125.

268. Photiadis, D. M.; Judge, J. A., *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 482-484.

269. Ekinci, K. L.; Yang, Y. T.; Roukes, M. L., *Journal of Applied Physics* **2004**, 95, 2682-2689.

270. Schmid, S.; Hierold, C., *Journal of Applied Physics* **2008**, 104 (9), 093516-12.

271. Koegler, J. H.; Zandbergen, H. W.; Hartevelde, J. L. N.; Nieuwenhuizen, M. S.; Jansen, J. C.; van Bekkum, H.; J. Weitkamp, H. G. K. H. P.; Hälderich, W., Oriented coatings of silicalite-1 for gas sensor applications. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1994; Vol. Volume 84, pp 307-314.

272. Pellejero, I.; Urbiztongo, M.; Villarroya, M.; Sesé, J.; Pina, M. P.; Santamaría, J., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 114 (1-3), 110-120.

273. Urbiztongo, M. Á. Microdispositivos basados en zeolitas: Sensores y otras aplicaciones. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2008.

274. Wee, L. H.; Wang, Z.; Tosheva, L.; Itani, L.; Valtchev, V.; Doyle, A. M., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 116 (1-3), 22-27.

275. Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L., *Chemistry of Materials* **1999**, 11 (8), 2132-2140.

276. Norris, D. J.; Arlinghaus, E. G.; Meng, L.; Heiny, R.; Scriven, L. E., *Advanced Materials* **2004**, 16 (16), 1393-1399.

277. Lee, G. S.; Lee, Y.-J.; Ha, K.; Yoon, K. B., *Tetrahedron* **2000**, 56 (36), 6965-6968.

278. Park, J. S.; Lee, Y.-J.; Yoon, K. B., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (7), 1934-1935.

279. Hedlund, J.; Mintova, S.; Sterte, J., *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 28 (1), 185-194.

280. Wang, Z. B.; Mitra, A.; Wang, H. T.; Huang, L. M.; Yan, Y., *Advanced Materials* **2001**, 13 (19), 1463-1466.

281. Sterte, J.; Mintova, S.; Zhang, G.; Schoeman, B. J., *Zeolites* **1997**, 18 (5-6), 387-390.

282. Mintova, S.; Olson, N. H.; Valtchev, V.; Bein, T., *Science* **1999**, 283 (5404), 958-960.

283. Mintova, S.; Valtchev, V.; I. Kiricsi, G. P.-B. J. B. N.; Karge, H. G., Synthesis of nanosized FAU-type zeolite. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1999; Vol. Volume 125, pp 141-148.

284. Mintova, S.; Valtchev, V.; Engström, V.; Schoeman, B. J.; Sterte, J., *Microporous Materials* **1997**, 11 (3-4), 149-160.

285. Valtchev, V.; Hedlund, J.; Schoeman, B. J.; Sterte, J.; Mintova, S., *Microporous Materials* **1997**, 8 (1-2), 93-101.

286. Lassinantti, M.; Hedlund, J.; Sterte, J., *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 38 (1), 25-34.

287. Mintova, S., *Collection of Csechoslovak chemical communications* **2003**, 68 (10), 2032-2054.

288. Ginter, D., *Sintesis FAU Linde Tipo Y*. In *Verified synthesis of zeolitic materials*, Elsevier: Amsterdam, 2001; pp 156-157.

289. Parfitt, G. D., *Pure & Appl. Chem* **1976**, 48 (4), 415-418.

290. Furuya, M., Micrometer-Scale Imaging of Native Oxide on Silicon Wafers by Using Scanning Auger Electron Spectroscopy. In *Solid-Liquid Electrochemical Interfaces*, American Chemical Society: 1997; Vol. 656, pp 61-70.

291. J. Schoeman, B.; Starte, J., *Kona powder and particle* **1997**, 15, 150.

292. Nikolakis, V., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2005**, 10 (5-6), 203-210.

293. Engström, V.; Mihailova, B.; Hedlund, J.; Holmgren, A.; Sterte, J., *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 38 (1), 51-60.

294. Eslava, S.; Delahaye, S.; Baklanov, M. R.; Iacopi, F.; Kirschhock, C. E. A.; Maex, K.; Martens, J. A., *Langmuir* **2008**, 24 (9), 4894-4900.

295. Lee, G. S.; Lee, Y.-J.; Yoon, K. B., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123 (40), 9769-9779.

296. W. Liu, X.; Devaraju, M. K.; Yin, S.; Sato, T., *Journal of Solid State Chemistry* **2010**, 183 (7), 1545-1549.

297. Mintova, S.; Bein, T., *Advanced Materials* **2001**, 13 (24), 1880-+.

298. Doyle, A. M.; Rupprechter, G.; Pfänder, N.; Schlügl, R.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A.; Freund, H. J., *Chemical Physics Letters* **2003**, 382 (3-4), 404-409.

299. Larlus, O.; Mintova, S.; Valtchev, V.; Jean, B.; Metzger, T. H.; Bein, T., *Applied Surface Science* **2004**, 226 (1-3), 155-160.

300. Öztürk, S.; Akata, B., *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 126 (3), 228-233.

301. Lakiss, L.; Yordanov, I.; Majano, G.; Metzger, T.; Mintova, S., *Thin Solid Films* **2010**, 518 (8), 2241-2246.

302. **Luaces Orobitg, S.**, Development of Zeolite-Silicon composites to be used as substrates in Microfabrications Applications. Universidad de Zaragoza: 2011.

303. Katsuki, H.; Furuta, S.; Komarneni, S., *Journal of Porous Materials* **2001**, 8 (1), 5-12.

304. Vera Irún, A., Síntesis de zeolitas sobre soportes de silicio, para su posterior uso como microdispositivos. Universidad de Zaragoza: 2009.

305. Wan, Y. S. S.; Chau, J. L. H.; Yeung, K. L.; Gavrilidis, A., *Journal of Catalysis* **2004**, 223 (2), 241-249.

306. Sun, W.; Lam, K. F.; Wong, L. W.; Yeung, K. L., *Chemical Communications* **2005**, (39), 4911-4912.

307. Sabbani, S.; Gallego-Perez, D.; Nagy, A.; James Waldman, W.; Hansford, D.; Dutta, P. K., *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 135 (1-3), 131-136.

308. Biswas, K.; Kal, S., *Microelectronics Journal* **2006**, 37 (6), 519-525.

309. Brida, S.; Faes, A.; Guarnieri, V.; Giacomozi, F.; Margesin, B.; Paranjape, M.; Pignatelli, G. U.; Zen, M., *Microelectronic Engineering* **2000**, 53 (1-4), 547-551.

310. Nijdam, A. J. Anisotropic wet-chemical etching of silicon. Pits, peaks, principles, pyramids and particles. University of Twente, Enschede, 2001.

311. Merlos, A.; Acero, M.; Bao, M. H.; Bausells, J.; Esteve, J., *Sensors and Actuators A: Physical* **1993**, 37-38, 737-743.

312. Biswas, K.; Das, S.; Maurya, D. K.; Kal, S.; Lahiri, S. K., *Microelectronics Journal* **2006**, 37 (4), 321-327.

313. Lee, H.; Zones, S. I.; Davis, M. E., *Nature* **2003**, 425 (6956), 385-388.

314. Holmberg, B. A.; Hwang, S.-J.; Davis, M. E.; Yan, Y., *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 80 (1-3), 347-356.

315. Bonilla, G.; Tsapatsis, M.; Vlachos, D. G.; Xomeritakis, G., *Journal of Membrane Science* **2001**, 182 (1-2), 103-109.

316. Geus, E. R.; van Bekkum, H., *Zeolites* **1995**, 15 (4), 333-341.

317. Bhange, D. S.; Ramaswamy, V., *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 103 (1-3), 235-242.

318. Bhange, D. S.; Ramaswamy, V., *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 130 (1-3), 322-326.

319. Marinkovic, B. A.; Jardim, P. M.; Rizzo, F.; Saavedra, A.; Lau, L. Y.; Suard, E., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 111 (1-3), 110-116.

320. http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/fis/coefidilat.pdf.

321. Dong, J.; Lin, Y. S.; Hu, M. Z. C.; Peascoe, R. A.; Payzant, E. A., *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 34 (3), 241-253.

322. Machado, F. J.; Lopez, C. M.; Centeno, M. A.; Urbina, C., *Appl. Catal. A-Gen.* **1999**, 181 (1), 29-38.

323. Lai, R.; Gavalas, G. R., *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 38 (2-3), 239-245.

324. Meng, L.; Jiang, H.; Chen, R. Z.; Gu, X. H.; Jin, W. Q., *Applied Surface Science* **257** (6), 1928-1931.

325. Kuhn, J.; Motegh, M.; Gross, J.; Kapteijn, F., *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 120 (1-2), 35-38.

326. Mateo, E.; Paniagua, A.; Güell, C.; Coronas, J.; Santamaría, J., *Materials Research Bulletin* **2009**, 44 (6), 1280-1287.

327. Li, Q.; Amweg, M. L.; Yee, C. K.; Navrotsky, A.; Parikh, A. N., *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 87 (1), 45-51.

328. Heng, S.; Lau, P. P. S.; Yeung, K. L.; Djafer, M.; Schrotter, J.-C., *Journal of Membrane Science* **2004**, 243 (1-2), 69-78.

329. Parikh, A. N.; Navrotsky, A.; Li, Q.; Yee, C. K.; Amweg, M. L.; Corma, A., *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 76 (1-3), 17-22.

330. Cho, A. T.; Pan, F. M.; Chao, K. J.; Liu, P. H.; Chen, J. Y., *Thin Solid Films* **2005**, 483 (1-2), 283-286.

331. Maesen, T. L. M.; Bruinsma, D. S. L.; Kouwenhoven, H. W.; van Bekkum, H., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**, (17), 1284-1285.

332. Maesen, T. L. M.; Sulikowski, B.; van Bekkum, H.; Kouwenhoven, H. W.; Klinowski*, J., *Applied Catalysis* **1989**, 48 (2), 373-383.

333. Maesen, T. L. M.; Kouwenhoven, H. W.; van Bekkum, H.; Sulikowski, B.; Klinowski, J., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1990**, 86 (23), 3967-3970.

334. Choi, J.; Jeong, H.-K.; Snyder, M. A.; Stoeger, J. A.; Masel, R. I.; Tsapatsis, M., *Science* **2009**, 325 (5940), 590-593.

335. Brabec, L.; Novak, P.; Solcova, O.; Kocirik, M., *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 78 (1), 29-36.

336. Wang, Z.; Lobo, R. F.; Lambros, J., *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 57 (1), 1-7.

337. Astala, R.; Auerbach, S. M.; Monson, P. A., *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (26), 9208-9215.

338. Astala, R.; Auerbach, S. M.; Monson, P. A., *Physical Review B* **2005**, 71 (1), 014112.

339. Lin, J.; Shu, X. F.; Dong, J. X., *Materials Letters* **2005**, 59 (12), 1595-1597.

340. Lethbridge, Z. A. D.; Williams, J. J.; Walton, R. I.; Smith, C. W.; Hooper, R. M.; Evans, K. E., *Acta Materialia* **2006**, 54 (9), 2533-2545.

341. Brabec, L.; Bohac, P.; Stranyanek, M.; Ctvrtlik, R.; Kocirik, M., *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 94 (1-3), 226-233.

342. Alderson, A.; Davies, P. J.; Evans, K. E.; Alderson, K. L.; Grima, J. N., *Mol. Simul.* **2005**, 31 (13), 889-896.

343. Baimpos, T.; Giannakopoulos, I. G.; Nikolakis, V.; Kouzoudis, D., *Chemistry of Materials* **2008**, 20 (4), 1470-1475.

344. Johnson, M. C.; Wang, J.; Li, Z.; Lew, C. M.; Yan, Y., *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 456 (1-2), 58-63.

345. McFarland, A. W., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87 (5), 053505.

346. Schmid, S., *Electrostatically actuated all-polymer microbeam resonators-Charazterization and application*. ETH Zurich: 2009.

347. Wang, Z.; Lambros, J.; Lobo, R. F., *Journal of Materials Science* **2002**, 37 (12), 2491-2499.

348. Sanchez-Valle, C.; Lethbridge, Z. A. D.; Sinogeikin, S. V.; Williams, J. J.; Walton, R. I.; Evans, K. E.; Bass, J. D., *J. Chem. Phys.* **2008**, 128 (18), 5.

349. Gysin, U.; Rast, S.; Ruff, P.; Meyer, E.; Lee, D. W.; Vettiger, P.; Gerber, C., *Physical Review B* **2004**, 69 (4), 045403.

350. Cho, C.-H., *Current Applied Physics* **2009**, 9 (2), 538-545.

351. Barcia, P. S.; Ferreira, A.; Gascon, J.; Aguado, S.; Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E.; Kapteijn, F., *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 128 (1-3), 194-202.

352. Wee, S.-L.; Tye, C.-T.; Bhatia, S., *Separation and Purification Technology* **2008**, 63 (3), 500-516.

353. Casado, L.; Mallada, R.; Tellez, C.; Coronas, J.; Menendez, M.; Santamaria, J., *Journal of Membrane Science* **2003**, 216 (1-2), 135-147.

354. Aguado, S.; Polo, A. C.; Bernal, M. P.; Coronas, J.; Santamaria, J., *Journal of Membrane Science* **2004**, 240 (1-2), 159-166.

355. Casado, C.; Urtiaga, A. M.; I., O., Pervaporation and Gas Separation Using Microporous Membranes. In *Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications*, Mallada, R.; Menéndez, M., Eds. Elsevier: 2008; pp 217-255.

356. Arruebo, M.; Mallada, R.; Pina, M. P., Synthesis, Characterization, Important Applications, and Recent Advances. In *Handbook of Membrane Separations*, Anil Kumar Pabby ; Rizvi, S. S. H.; Sastre, A. M., Eds. CRC Press: 2008; pp 269–323.

357. Lovallo, M. C.; Tsapatsis, M.; Okubo, T., *Chemistry of Materials* **1996**, 8 (8), 1579-1583.

358. Seike, T.; Matsuda, M.; Miyake, M., *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12 (2), 366-368.

359.Anderson, M. W.; Pachis, K. S.; Shi, J.; Carr, S. W., *Journal of Materials Chemistry* **1992**, 2 (2), 255-256.

360.Zampieri, A.; Mabande, G. T. P.; Selvam, T.; Schwieger, W.; Rudolph, A.; Hermann, R.; Sieber, H.; Greil, P., *Materials Science and Engineering: C* **2006**, 26 (1), 130-135.

361.Matsufuji, T.; Nishiyama, N.; Ueyama, K.; Matsukata, M., *Catalysis Today* **2000**, 56 (1-3), 265-273.

362.Gump, C. J.; Lin, X.; Falconer, J. L.; Noble, R. D., *Journal of Membrane Science* **2000**, 173 (1), 35-52.

363.Lai, Z. P.; Bonilla, G.; Diaz, I.; Nery, J. G.; Sujaoti, K.; Amat, M. A.; Kokkoli, E.; Terasaki, O.; Thompson, R. W.; Tsapatsis, M.; Vlachos, D. G., *Science* **2003**, 300 (5618), 456-460.

364.Kapteijn, F.; Bakker, W. J. W.; van de Graaf, J.; Zheng, G.; Poppe, J.; Moulijn, J. A., *Catalysis Today* **1995**, 25 (3-4), 213-218.

365.van de Graaf, J. M.; van der Bijl, E.; Stol, A.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, 37 (10), 4071-4083.

366.Alshebani, A.; Pera-Titus, M.; Yeung, K. L.; Miachon, S.; Dalmon, J. A., *Journal of Membrane Science* **2008**, 314 (1-2), 143-151.

367.Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Poppe, J.; Moulijn, J. A., *Journal of Membrane Science* **1996**, 117 (1-2), 57-78.

368.Sandström, L.; Sjöberg, E.; Hedlund, J., *Journal of Membrane Science* **2011**, 380 (1-2), 232-240.

369.Wirawan, S. K.; Creaser, D.; Lindmark, J.; Hedlund, J.; Bendiyyasa, I. M.; Sediawan, W. B., *Journal of Membrane Science* **2011**, 375 (1-2), 313-322.

370.Wirawan, S. K.; Creaser, D., *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 91 (1-3), 196-205.

371.Sebastian, V.; Kumakiri, I.; Bredesen, R.; Menénndez, M., *Journal of Membrane Science* **2007**, 292 (1-2), 92-97.

372.Lindmark, J.; Hedlund, J., *Journal of Membrane Science* **2010**, 360 (1-2), 284-291.

373.Lindmark, J.; Hedlund, J., *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20 (11), 2219-2225.

374.Cornas, J. n.; Santamaría, J. s., *Separation & Purification Reviews* **1999**, 28 (2), 127-177.

375.Bernal, M. P.; Coronas, J.; Menéndez, M.; Santamaría, J., *Journal of Membrane Science* **2002**, 195 (1), 125-138.

376.Xiao, J.; Wei, J., *Chemical Engineering Science* **1992**, 47 (5), 1123-1141.

377.van den Broeke, L. J. P.; Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A., *AIChE Journal* **1999**, 45 (5), 976-985.

378.Gu, X.; Tang, Z.; Dong, J., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 111 (1-3), 441-448.

379.Bernal, M. P.; Coronas, J.; Menendez, M.; Santamaria, J., *AIChE Journal* **2004**, 50 (1), 127-135.

380.Algieri, C.; Bernardo, P.; Golemme, G.; Barbieri, G.; Drioli, E., *Journal of Membrane Science* **2003**, 222 (1-2), 181-190.

381.Gallo, M.; Nenoff, T. M.; Mitchell, M. C., *Fluid Phase Equilibria* **2006**, 247 (1-2), 135-142.

382.Tiggelaar, R. M.; Male, P. v.; Berenschot, J. W.; Gardeniers, J. G. E.; Oosterbroek, R. E.; Croon, M. H. J. M. d.; Schouten, J. C.; Berg, A. v. d.; Elwenspoek, M. C., *Sensors and Actuators A: Physical* **2005**, 119 (1), 196-205.

383.Tiggelaar, R. M.; Loeters, P. W. H.; van Male, P.; Oosterbroek, R. E.; Gardeniers, J. G. E.; de Croon, M. H. J. M.; Schouten, J. C.; Elwenspoek, M. C.; van den Berg, A., *Sensors and Actuators A: Physical* **2004**, 112 (2-3), 267-277.

384.Arzamendi, G.; DiÑo, P. M.; Montes, M.; Odriozola, J. A.; Sousa-Aguiar, E. F.; Gandia, L. M., *Chemical Engineering Journal* **2009**, 154 (1-3), 168-173.

385.Stefanidis, G. D.; Vlachos, D. G., *Chemical Engineering Science* **2009**, 64 (23), 4856-4865.

386.Mettler, M. S.; Stefanidis, G. D.; Vlachos, D. G., *Chemical Engineering Science* **66** (6), 1051-1059.

387.Almeida, L. C.; Echave, F. J.; Sanz, O.; Centeno, M. A.; Arzamendi, G.; Gandia, L. M.; Sousa-Aguiar, E. F.; Odriozola, J. A.; Montes, M., *Chemical Engineering Journal* **167** (2-3), 536-544.

388.McSkimin, H. J.; Bond, W. L.; Buehler, E.; Teal, G. K., *Physical Review* **1951**, 83 (5), 1080.

389.Vilaseca, M. Sensores de gas modificados mediante el uso de materiales zeolíticos. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2005.

390.Transportation, U. S. D. o. www.dot.gov/new/index.htm

391.<http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/TS%20Security%20Sub-Sector%20-%20Explosive%20Detection%20May%2009.pdf>, ObservatoryNano; Detection of explosives. 2009.

392.Woodfin, R. L. E., *Trace Chemical Sensing of Explosives*. John Wiley & Sons Inc: New Jersey, 2007.

393.Yinon, J., *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2002**, 21 (4), 292-301.

394.Moore, D., *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75 (8), 2499.

395.Nambayah, M.; Quickenden, T. I., *Talanta* **2004**, 63 (2), 461-467.

396.Suman, S., *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 144 (1-2), 15-28.

397.Furton, K. G.; Myers, L. J., *Talanta* **2001**, 54 (3), 487-500.

398.Harper, R. J.; Almirall, J. R.; Furton, K. G., *Talanta* **2005**, 67 (2), 313-327.

399.Yinon, J., in Forensic Science. Chapter 24. In *Handbook of Analytical Separations*, (Editor), M. J. B., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2008; Vol. 6.

400.Gottfried, J.; De Lucia, F.; Munson, C.; Mizolek, A., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, 395 (2), 283-300.

401.De Lucia, F. C.; Russell, S. H.; McNesby, K. L.; Winkel, R. J.; Mizolek, A. W., *Appl. Opt.* **2003**, 42, 6148-6152

402.Kolla, P., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36 (8), 800-811.

403.<http://www.icao.int/>.

404.Ewing, R. G.; Miller, C. J., *Field Analytical Chemistry & Technology* **2001**, 5 (5), 215-221.

405.Jones, D. E. G.; Lightfoot, P. D.; Fouchard, R. C.; Kwok, Q. S. M., *Thermochimica Acta* **2002**, 388 (1-2), 159-173.

406.http://www.icao.int/cgi/goto_m.pl?icao/en/assembl/a35/documentation.htm.

407.http://www.icao.int/icao/en/leb/Admin_pkg/mex_en.pdf.

408.Datskos , P. G.; Lavrik, N. V.; Sepaniak, M. J., *Sensor Lett.* **2003**, 1, 25-32.

409.Senesac, L.; Thundat, T. G., *Materials Today* **2008**, 11 (3), 28-36.

410.Ehrentreich-Forster, E.; Orgel, D.; Krause-Griep, A.; Cech, B.; Erdmann, V.; Bier, F.; Scheller, F.; Rimmeli, M., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008**, 391 (5), 1793-1800.

411.Montmeat, P.; Madonia, S.; Pasquinet, E.; Hairault, L.; Gros, C. P.; Barbe, J.-M.; Guilard, R., *IEEE SENSORS JOURNAL* **2005**, 5, 610 - 615

412.Tao, S.; Li, G.; Zhu, H., *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16 (46), 4521-4528.

413.Engel, Y.; Elnathan, R.; Pevzner, A.; Davidi, G.; Flaxer, E.; Patolsky, F., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (38), 6830-6835.

414.Houser, E. J.; Mlsna, T. E.; Nguyen, V. K.; Chung, R.; Mowery, R. L.; Andrew McGill, R., *Talanta* **2001**, 54 (3), 469-485.

415.Yang, X.; Du, X.-X.; Shi, J.; Swanson, B., *Talanta* **2001**, 54 (3), 439-445.

416.Kannan, G. K.; Nimal, A. T.; Mittal, U.; Yadava, R. D. S.; Kapoor, J. C., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2004**, 101 (3), 328-334.

417.Pinnaduwage, L. A.; Boiadziev, V.; Hawk, J. E.; Thundat, T., *Applied Physics Letters* **2003**, 83 (7), 1471-1473.

418.Yang, Y.; Ji, H.-F.; Thundat, T., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (5), 1124-1125.

419.Pinnaduwage, L. A.; Thundat, T.; Hawk, J. E.; Hedden, D. L.; Britt, P. F.; Houser, E. J.; Stepnowski, S.; McGill, R. A.; Bubb, D., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2004**, 99 (2-3), 223-229.

420.Zhu, W. B.; Park, J. S.; Sessler, J. L.; Gaitas, A., *Applied Physics Letters* **2011**, 98 (12), 3.

421.Seena, V.; Fernandes, A.; Pant, P.; Mukherji, S.; Rao, V. R., *Nanotechnology* **2011**, 22 (29), 11.

422. Forzani, E. S.; Lu, D.; Lelight, M. J.; Aguilar, A. D.; Tsow, F.; Iglesias, R. A.; Zhang, Q.; Lu, J.; Li, J.; Tao, N., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (4), 1390-1391.

423. Aguilar, A. D.; Forzani, E. S.; Lelight, M.; Tsow, F.; Cagan, A.; Iglesias, R. A.; Nagahara, L. A.; Amlani, I.; Tsui, R.; Tao, N. J., *Nano Letters* **2010**, 10 (2), 380-384.

424. Dudhe, R. S., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93 (26), 263306.

425. Dudhe, R. S.; Sinha, J.; Kumar, A.; Rao, V. R., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, 148 (1), 158-165.

426. Pinnaduwage, L. A.; Gehl, A.; Hedden, D. L.; Muralidharan, G.; Thundat, T.; Lareau, R. T.; Sulchek, T.; Manning, L.; Rogers, B.; Jones, M.; Adams, J. D., *Nature* **2003**, 425 (6957), 474-474.

427. Pinnaduwage, L. A.; Thundat, T.; Gehl, A.; Wilson, S. D.; Hedden, D. L.; Lareau, R. T., *Ultramicroscopy* **2004**, 100 (3-4), 211-216.

428. Pinnaduwage, L. A.; Yi, D.; Tian, F.; Thundat, T.; Lareau, R. T., *Langmuir* **2004**, 20 (7), 2690-2694.

429. Yi, D.; Greve, A.; Hales, J. H.; Senesac, L. R.; Davis, Z. J.; Nicholson, D. M.; Boisen, A.; Thundat, T., *Applied Physics Letters* **2008**, 93 (15), 154102-3.

430. Senesac, L. R.; Yi, D.; Greve, A.; Hales, J. H.; Davis, Z. J.; Nicholson, D. M.; Boisen, A.; Thundat, T., *Review of Scientific Instruments* **2009**, 80 (3), 035102-9.

431. Greve, A.; Olsen, J.; Privorotskaya, N.; Senesac, L.; Thundat, T.; King, W. P.; Boisen, A., *Microelectronic Engineering* **2010**, 87 (5-8), 696-698.

432. Datskos, P. G.; Sepaniak, M. J.; Tipple, C. A.; Lavrik, N., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, 76 (1-3), 393-402.

433. Lochon, F.; Fadel, L.; Dufour, I.; Rebière, D.; Pistré, J., *Materials Science and Engineering: C* **2006**, 26 (2-3), 348-353.

434. Urbiztondo, M.; Pina, P.; Santamaría, J.; Valentin, V.; Svetlana, M.; Michael, T., Gas Sensing with Silicon-Based Nanoporous Solids. In *Ordered Porous Solids*, Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 387-411.

435. Lang, H. P.; Berger, R.; Battiston, F.; Ramseyer, J. P.; Meyer, E.; Andreoli, C.; Brugger, J.; Vettiger, P.; Despont, M.; Mezzacasa, T.; Scandella, L.; Güntherodt, H. J.; Gerber, C.; Gimzewski, J. K., *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **1998**, 66 (0), S61-S64.

436. Bernasconi, S.; Pirngruber, G. D.; Kogelbauer, A.; Prins, R., *Journal of Catalysis* **2003**, 219 (1), 231-241.

437. Bernasconi, S.; Pirngruber, G. D.; Prins, R., *Journal of Catalysis* **2004**, 224 (2), 297-303.

438. Anunziata, O. A.; Beltramone, A. R.; Requejo, F. G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 267 (1-2), 194-201.

439. Tosheva, L.; Hözl, M.; Metzger, T. H.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Bein, T., *Materials Science and Engineering: C* **2005**, 25 (5-8), 570-576.

440. Vassena, D.; Kogelbauer, A.; Prins, R., *Catalysis Today* **2000**, 60 (3-4), 275-287.

441.Sobalík, Z.; Belhekar, A. A.; Tvaruzková, Z.; Wichterlová, B., *Applied Catalysis A: General* **1999**, 188 (1-2), 175-186.

442.Delahay, G.; Coq, B.; Brousseau, L., *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, 12 (1), 49-59.

443.Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F.; Mul, G.; Moulijn, J. A., *Journal of Catalysis* **2002**, 208 (1), 211-223.

444.Modén, B.; Da Costa, P.; Fonfá, B.; Lee, D. K.; Iglesia, E., *Journal of Catalysis* **2002**, 209 (1), 75-86.

445.Li, L.; Shen, Q.; Li, J.; Hao, Z.; Xu, Z. P.; Lu, G. Q. M., *Applied Catalysis A: General* **2008**, 344 (1-2), 131-141.

446.Guzmán-Vargas, A.; Delahay, G.; Coq, B., *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 42 (4), 369-379.

447.Geobaldo, F.; Onida, B.; Rivolo, P.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Garrone, E., *Catalysis Today* **2001**, 70 (1-3), 107-119.

448.Datskos, P. G.; Lavrik, N. V.; Sepaniak, M. J., *Sensor Letters* **2003**, 1, 25-32.

449.Li, L. D.; Shen, Q.; Yu, J. J.; Hao, Z. P.; Xu, Z. P.; Lu, G. Q. M., *Environmental Science & Technology* **2007**, 41 (22), 7901-7906.

450.Mauvezin, M.; Delahay, G.; Coq, B.; Kieger, S.; Jumas, J. C.; Olivier-Fourcade, J., *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105 (5), 928-935.

451.Zhilinskaya, E. A.; Delahay, G. r.; Mauvezin, M.; Coq, B.; Aboukaïs, A., *Langmuir* **2003**, 19 (9), 3596-3602.

452.Kefirov, R.; Penkova, A.; Hadjiivanov, K.; Dzwigaj, S.; Che, M., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 116 (1-3), 180-187.

453.Bortnovsky, O.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B., *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 46 (2-3), 265-275.

454.Pieterse, J. A. Z.; Booneveld, S.; van den Brink, R. W., *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 51 (4), 215-228.

455.Mihaylova, A.; Hadjiivanov, K.; Dzwigaj, S.; Che, M., *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (39), 19530-19536.

456.Dufour, I. L., F.; Heinrich, S. M.; Josse, F.; Rebiere, D.; , *Sensors Journal, IEEE* **2007**, 7 (2), 230 - 236

457.Dufour, I.; Fadel, L., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, 91 (1-3), 353-361.

458.Dufour, I.; Josse, F.; Heinrich, S.; Lucat, C.; Ayela, C.; Ménil, F.; Brand, O., *Procedia Engineering* **2010**, 5, 1021-1026.

459.Sandberg, R.; et al., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2005**, 15 (12), 2249.

460.Lang, H. P.; Baller, M. K.; Berger, R.; Gerber, C.; Gimzewski, J. K.; Battiston, F. M.; Fornaro, P.; Ramseyer, J. P.; Meyer, E.; Güntherodt, H. J., *Analytica Chimica Acta* **1999**, 393 (1-3), 59-65.

461.Battiston, F. M.; Ramseyer, J. P.; Lang, H. P.; Baller, M. K.; Gerber, C.; Gimzewski, J. K.; Meyer, E.; Güntherodt, H. J., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, 77 (1-2), 122-131.

462.Hierlemann, A.; Lange, D.; Hagleitner, C.; Kerness, N.; Koll, A.; Brand, O.; Baltes, H., *Sens. Actuator B-Chem.* **2000**, 70 (1-3), 2-11.

463.Then, D.; Vidic, A.; Ziegler, C., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, 117 (1), 1-9.

464.Li, Y.; Vancura, C.; Barrettino, D.; Graf, M.; Hagleitner, C.; Kummer, A.; Zimmermann, M.; Kirstein, K. U.; Hierlemann, A., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 126 (2), 431-440.

465.Kurzawski, P.; Hagleitner, C.; Hierlemann, A., *Analytical Chemistry* **2006**, 78 (19), 6910-6920.

466.Jin, C. G.; Kurzawski, P.; Hierlemann, A.; Zellers, E. T., *Analytical Chemistry* **2008**, 80 (1), 227-236.

467.Truax, S. B.; Demirci, K. S.; Beardslee, L. A.; Luzinova, Y.; Hierlemann, A.; Mizaikoff, B.; Brand, O., *Analytical Chemistry* **2011**, 83 (9), 3305-3311.

ANEXO 1.: SÍNTESIS DE ZEOLITAS

AUTOCLAVES

En la ~~¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.~~ se muestran los tres tipos de autoclaves utilizados y las distintas partes que lo constituyen. El autoclave de 35 cm³ se ha utilizado para las síntesis de cristales discretos y síntesis sobre trozos pequeños de silicio. El autoclave de capacidad 850 cm³ y 2000 cm³ se han utilizado en la síntesis de zeolitas sobre obleas de silicio de 3 y 4 pulgadas respectivamente. El esquema de los autoclaves (a y b) se presentan con más detalle en la Ilustración 143. El diseño de estos autoclaves fue realizado en nuestro grupo de trabajo, dentro del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y su fabricación corrió a cargo del Servicio de Mecánica de Precisión de la Universidad de Zaragoza.

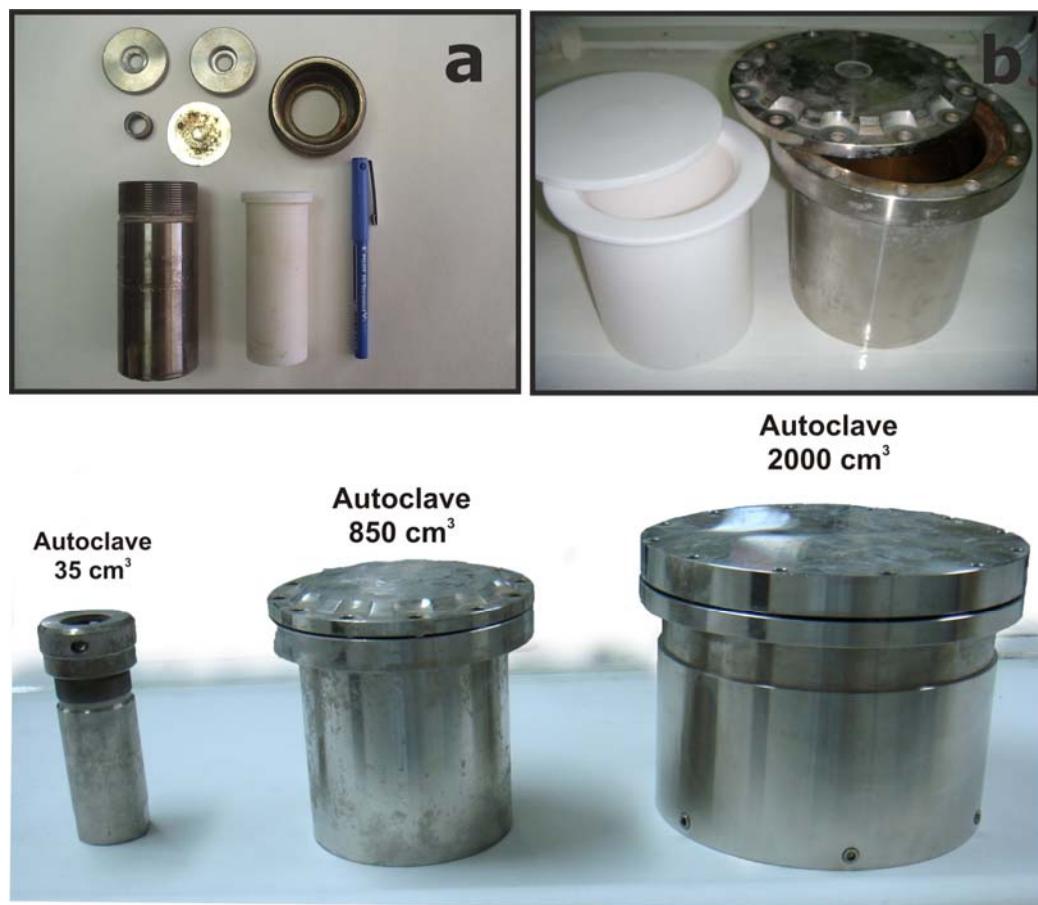


Ilustración 142: Fotografías de los distintos autoclaves utilizados en este trabajo para la síntesis hidrotermal de zeolitas

A parte de estos autoclaves, se ha utilizado para la síntesis, botes de polipropileno transparentes con tapa de rosca. Se han utilizado cuando la temperatura es adecuada, alrededor de 100°C. Este recipiente se ha utilizado de manera frecuente debido a la facilidad de manejo, y a que presenta transparencia, muy útil para poder observar la evolución de la síntesis. El resto de recipientes de síntesis mostrados en la figura sí están diseñados para resistir altas presiones.

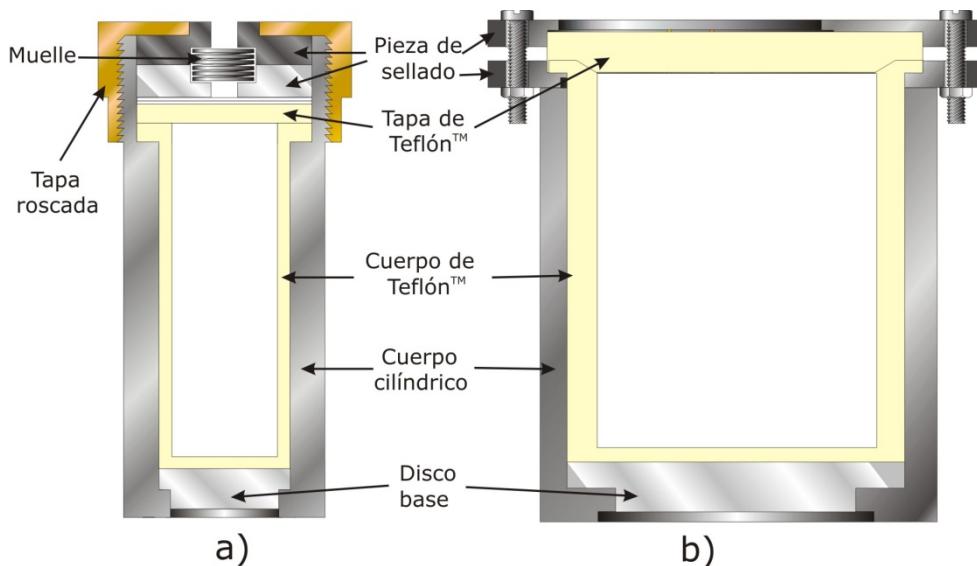


Ilustración 143.: Esquema de las distintas partes que componen los autoclaves.

En el esquema de la esta figura se pueden diferenciar dos clases de piezas según el tipo de material: las de Teflón™, en contacto directo con el gel de síntesis, y las de acero inoxidable (SS 316L). El volumen del recipiente de Teflón™ es variable: 35 cm³, para el caso a y 850 cm³ para el autoclave b.

Dado el especial diseño de todos estos autoclaves y dentro de este último tipo, el recipiente de Teflón™ se puede extraer de la parte metálica con facilidad una vez está frío. Las piezas metálicas son distintas en los diferentes autoclaves. Por una parte, los autoclaves tipo a constan de: un recipiente cilíndrico con rosca en la parte superior que contendrá la partes de Teflón™ y la rosca que permite el sellado del autoclave, dos discos metálicos (uno de ruptura y otro anticorrosión), dos piezas que encierran un muelle que permite soportar al sistema una presión máxima de 1200 kPa y un disco grueso en la base que facilita la extracción de las piezas de Teflón™. Por otra parte, los autoclaves tipo b constan también de un recipiente cilíndrico pero cuya tapa se une al resto del autoclave mediante tornillos. De esta manera, al dilatarse el recipiente de Teflón™ con la temperatura de la estufa durante la síntesis, se consigue un buen sellado. Este mismo diseño pero con más capacidad es el utilizado para los autoclaves de 2000 cm³.

En todos los casos, para evitar restos de zeolitas sintetizadas anteriormente que puedan servir de puntos de nucleación y/o la introducción de elementos extraños se realiza un procedimiento de limpieza de los cuerpos de Teflón™ antes de cada síntesis. De esta manera, se aseguran unas condiciones reproducibles. Para ello, se llenan con una disolución de HF al 25%, y se dejan en el interior de una vitrina con campana extractora durante un periodo de 20 horas. Transcurrido este tiempo, se vacían y se introducen, durante 3 horas, en una disolución acuosa con Na₂CO₃ o CaCO₃ para neutralizar las trazas de ácido que pudieran quedar. Finalmente, se lavan con agua destilada y se dejan secos para otra utilización.

ESTUFAS Y HORNO

Estufas de síntesis: se trata de estufas de convección (Memmert) para conseguir una temperatura homogénea en su interior. Está provista de un controlador de temperatura por microprocesador P.I.D. con temporizador

electrónico digital. Pueden llegar a un máximo de temperatura de 300°C con una precisión de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ y una uniformidad de $\pm 2\%$.

Estufas de secado: Es la misma que la anterior (Memmert), pero en este caso el interior se puede aislar herméticamente. Mediante una bomba de vacío acoplada a la estufa se realiza el vacío necesario. Aparte del control de temperatura, la estufa cuenta con un control de presión. Mediante una válvula de alivio se controla la presión de trabajo.

Horno de calcinación en flujo:

Por otra parte, el sistema experimental para llevar a cabo la calcinación con oxígeno o con una mezcla oxígeno/ozono se muestra en la Ilustración 144. Consiste en un reactor de cuarzo en el que se introducen los monocristales de silicalita-1 a calentar. El reactor se conecta por su parte superior a una tubería por la que se hace pasar un flujo constante de gas y por la parte inferior, a una tubería de venteo. El caudal de gas utilizado se controla mediante un medidor-controlador de flujo másico (marca Brooks Instruments B.V., modelo 5850TR para el medidor y modelo 0154 para el controlador). El reactor se aloja en el interior de un horno cilíndrico cuya temperatura se regula con un controlador de temperatura tipo PID (Ascon MS Series). Adicionalmente, se introduce un termopar tipo K, en el interior de una vaina de cuarzo, para confirmar la temperatura alcanzada.



Ilustración 144: Horno de calcinación en flujo.

Cuando se utiliza una mezcla oxígeno/ozono, se hace pasar una corriente de oxígeno por un ozonizador (Neosyt, modelo NEO 500) operando a 50-60 Hz. Este ozonizador trabaja con ciclos de apagado y encendido de 2 minutos durante todo el tiempo que dura la calcinación proporcionando un caudal no constante. El caudal medio de ozono en la mezcla de la alimentación es aproximadamente 0,293 mL/min (1,46 %).

Horno tubular de oxidación en flujo:

Para la oxidación térmica de las obleas de 3" se ha utilizado un horno tubular de la marca CARBOLITE modelo GHA 12 / 450. Es un horno horizontal con camisa de

cuarzo donde se colocan las obleas sobre un portaobleas, también de cuarzo. La temperatura máxima de operación es de 1200°C (). Para realizar la oxidación de los sustratos siliceos, se ha dispuesto de un conjunto de medidores de flujo que permitan alimentar una corriente la mezcla de oxígeno requerida. Para realizar la oxidación húmeda. También se dispone de un saturador de agua. Mediante un conjunto de llaves de tres vías, la corriente de oxígeno de la alimentación se envía hacia el saturador, previo al horno.



Ilustración 145: Horno tubular para la oxidación térmica de obleas de silicio.

ANEXO 2.: EQUIPOS DE LA SALA BLANCA

ESTACIÓN DE DEPÓSITO

Para la deposición de las fotoresinas utilizadas se ha utilizado un “spin-coater” de la marca SÜSS MICROTEC y modelo DELTA 20T2/200. Esta estación de depósito (spin-coater) está combinada con una placa calefactora. El módulo de spin se utiliza para el revestimiento de obleas, como paso previo para la elaboración de los dispositivos nanométricos que se realizan mediante fotolitografía. La placa calefactora tiene como finalidad calentar obleas, sustratos y sus fragmentos para preparar su superficie para etapas posteriores.

La estación de depósito DELTA 20T2/200 proporciona control de proceso para el recubrimiento de obleas de hasta 3” de diámetro, y sustratos de un tamaño máximo de 1,5”x1,5” con alta calidad y reproducibilidad en la uniformidad del recubrimiento.

La función básica de la placa calefactora es un aumento importante de la homogeneidad y la capacidad de adhesión oblea/sustrato para posteriores procesos de litografía óptica. Posee un servomotor sin escobillas que opera en “loop” cerrado y proporciona velocidades de hasta 10.000 rpm, y tiene una disponibilidad de hasta 20 recetas, con capacidad de almacenamiento de hasta 40 pasos. La temperatura máxima de la placa calefactora de 250ºC.

ALINEADOR DE MÁSCARAS

El alineador de máscaras para litografía óptica por luz UV utilizado es de la marca SÜSS MICROTEC y modelo MA6. Su principal aplicación es el correcto alineamiento de diversas máscaras requeridas para el proceso de ataque selectivo de la capa de material fotorresistente mediante luz UV.

Habitualmente, para la fabricación de dispositivos micrométricos se requiere un alto número de máscaras. Por lo tanto, para obtener un patrón bien definido (por ejemplo un microcircuito), se precisa una alineación perfecta de estas máscaras, y el alineador de máscaras se convierte en un equipo indispensable.



Ilustración 146: Fotografías de la estación de alineado situada en el interior de la sala blanca

El alineador de máscaras SUSS MA6 está diseñado para su uso en litografía óptica de alta resolución, en laboratorios de bajo volumen de producción, dedicados a la fabricación de prototipos. Este equipo permite el alineamiento de las partes superior e inferior, necesario para la fabricación de sistemas microelectromecánicos (MEMS). Además ofrece gran flexibilidad en el manejo de sustratos de diferentes formas y grosos. Puede utilizarse en obleas de tamaño estándar con diámetro de hasta 4", y en sustratos de hasta 1,5" x 1,5". Puede procesar obleas y sustratos de hasta 6 mm de espesor.

La precisión en el alineamiento de las máscaras es fundamental en el proceso de ataque con radiación UV para obtener gran resolución en el diseño final. Durante la exposición a 405 nm es capaz de obtener una resolución de 0.6 micras trabajando en vacío.

Se pueden citar entre otras ventajas de este equipo, la exactitud y precisión en el ajuste de separación proporcionando un mayor rendimiento, el almacenamiento de los parámetros, que posee una óptica de exposición de alta calidad con lentes de baja difracción que proporcionan alta resolución y óptima calidad de los bordes, unas fuentes de luz de alta intensidad que reducen los tiempos de procesado y una unidad inteligente de control de la exposición que monitoriza la intensidad de la lámpara y su tiempo de vida.

PROTOCOLOS FOTOLITOGRAFÍA

Resina POSITIVA AZ 6624

.- Protocolo de limpieza: 15 min en acetona, 15 min en isopropanol y 15 min en agua todo en ultrasonidos, con la cara buena hacia abajo. Espineado a 6000 rpms, y 10 min a 120°C, para secarla perfectamente.

.- Aplicación del polímero coadyugante Ti-prime: espineado 6000 rpms, 45 seg.

.- "Soft-bake" a 120°C, 120 seg + enfriamiento 1 min.

.- Aplicación de la resina AZ 6624: espineado 4000 rpms, 45 seg. (2,4 µm de espesor)

.- "Soft-bake" a 110°C, 50 seg + enfriamiento 1 min.

.- Exposición 7 seg.

.- Revelado 35 seg (o más dependiendo del envejecimiento del agente revelador)

.- Dependiendo del proceso a realizar después es necesario un recocido posterior o "hard –bake" a 125°C, 2 min. (Necesario si se hace un ataque posterior, no se usa si luego se va a realizar un lift-off)

Resina NEGATIVA TI 35 ES

.- Protocolo de limpieza: 15 min en acetona, 15 min en isopropanol y 15 min en agua todo en ultrasonidos, con la cara buena hacia abajo. Espineado a 6000 rpms, y 10 min a 120°C, para secarla perfectamente.

- .- Aplicación del polímero coadyugante Ti-prime: espineado 6000 rpms, 45 seg.
- .- "Soft-bake" a 120°C, 120 seg + enfriamiento 1 min.
- .- Aplicación de la resina TI 35 ES: espineado 4000 rpms, 45 seg. (2 µm de espesor)
 - .- "Soft-bake" a 100°C, 2 min + enfriamiento 1 min.
 - .- Exposición 10 seg.
 - .- Tiempo de espera 10 min. Este tiempo de espera es para que se libere el nitrogeno producido en la descomposición de la resina por la luz UV.
 - .- "Reversal-baking" 130°C, 2 min. Este calentamiento es para endurecer la zona de resina que ha sido insolada
 - .- "Flood-Exposure" 27 seg. Se expone la oblea entera (se retira la máscara del alineador) a la luz UV. De esta manera la zona que anteriormente no había sido insolada se degrada.
 - .- Revelado 35 seg (o más dependiendo del envejecimiento del agente revelador)
 - .- Dependiendo del proceso a realizar después es necesario un recocido posterior o "hard -bake" a 125°C, 2 min. (Necesario si se hace un ataque posterior, no se usa si luego se va a realizar un lift-off)

Resina ProTEK® B3

- .- Protocolo de limpieza: 15 min en acetona, 15 min en isopropanol y 15 min en agua todo en ultrasonidos, con la cara buena hacia abajo. Espineado a 6000 rpms, y 10 min a 120°C, para secarla perfectamente.
- .- Aplicación del polímero coadyugante ProTEK®B3: espineado 1500 rpms, 60 seg.
- .- "Soft-bake" a 205°C, 60 seg + enfriamiento 1 min.
- .- Aplicación de resina ProTEK®B3: espineado 2000 rpms, 60 seg.
- .- "Soft-bake" a 140°C, 120 seg + enfriamiento 1 min.
- .- "Hard-bake" a 205°C, 60 seg + enfriamiento 1 min.

PORAOBLEAS ATAQUES HÚMEDOS

Cuando se realiza un ataque húmedo ya sea básico o ácido en muchos casos es necesario proteger una de las caras que no se quiere atacar. Para ello se pueden utilizar resinas protectoras, como la ProTEK®B3, o un portaobleas especialmente diseñado para cada tamaño de oblea. Como se ha trabajado con obleas de 3 y 4 pulgadas se ha dispuesto de dos portaobleas fabricados por AMMT, (www.AMMT.com). Estos portaobleas están fabricados en PEEK, polímero altamente resistente a la mayoría de ácidos y bases. Además este material es conocido por ser altamente estable a las deformaciones térmicas y de inchado, por

lo que es el material adecuado para un portaobras. Como se muestra en el esquema, la cara que no se quiere atacar se aísla mediante un juego de juntas tóricas que la hacen impermeable.

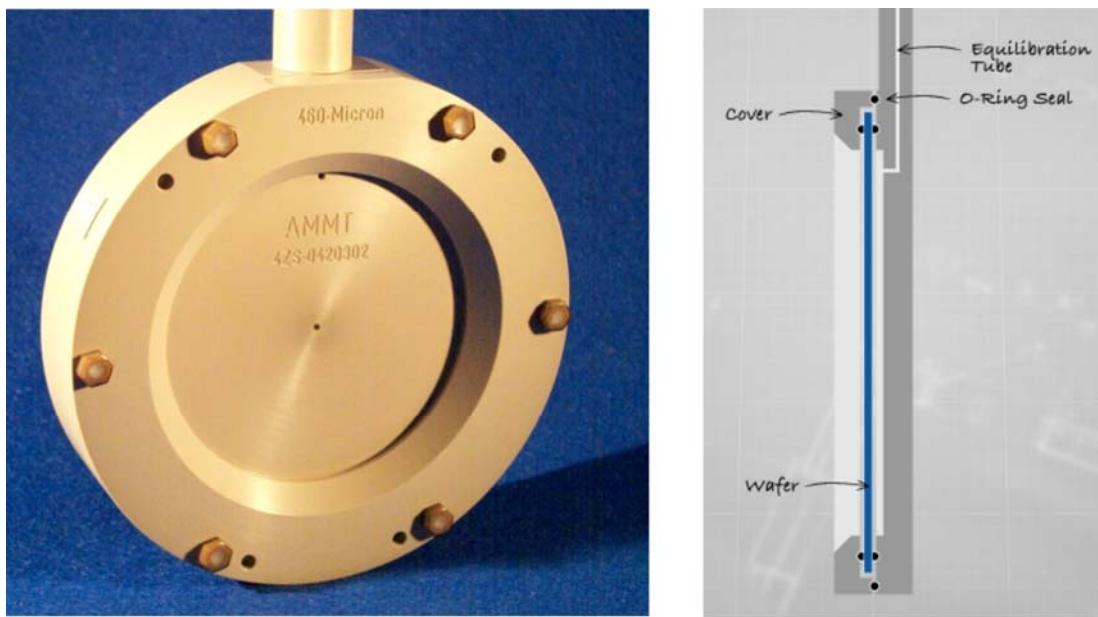


Ilustración 147: Portaobras utilizado durante los ataques húmedos para proteger una de las caras.

PECVD

Este equipo fue utilizado para el crecimiento de una capa de SiO_2 sobre una placa de silicio. Se utiliza además para hacer crecer capas de Si_3N_4 . A parte de para la deposición química de un vapor, el equipo se ha utilizado para la calcinación por plasma de oxígeno.

Este equipo dispone de una cámara de proceso en la que los gases se introducen a través de unas duchas y mediante una fuente de radio frecuencia RF se genera su plasma. Este plasma reacciona y va depositándose sobre el sustrato colocado en la parte baja de la cámara. Se genera un voltaje V_{bias} que hace que las posibles partículas cargadas no caigan sobre el sustrato sino que son atraídos en dirección opuesta.

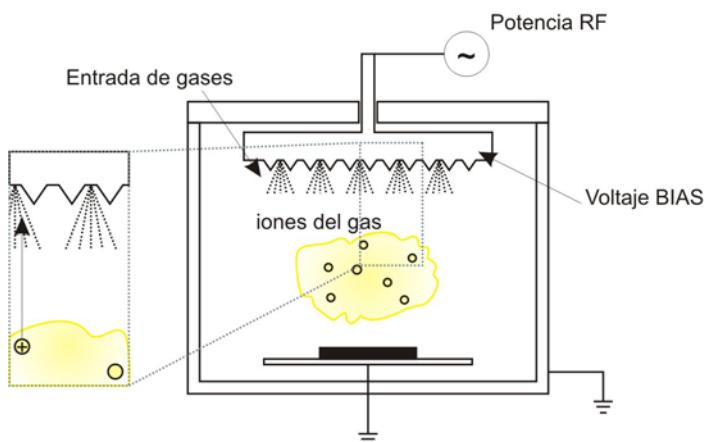


Ilustración 148: Esquema cámara de PECVD

Este equipo trabaja en vacío a $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, para ello dispone de bombas de alto vacío, tanto para la precámara como para la cámara. La frecuencia de la fuente de RF es de 13.56 Mhz y 600W de potencia. Los sustratos pueden calentarse hasta 350º C.

ANEXO 3.: DATOS DE LAS MICROPALANCAS DE SILICALITA MEDIDAS.

En las tablas y gráficas de acontinuación se completa la caracterización mecánica de las micropalancas de silicalita medidas.

Tabla 34: Comparación del cálculo del modulo de Young utilizando la longitud efectiva, la longitud diseñada en la máscara y la longitud con un sobreataque de 70 µm Micropalancas de 60 µm de ancho. Módulo de Young calculado a partir de la frecuencia del primer modo vertical de resonancia medida en ambiente de laboratorio

μpalanca	F (Hz)	L (mm)	E (GPa) L Sin corregir	L+70 µm (mm)	E (GPa) L+70 µm	L (mm) efectiva	E (GPa) efectiva
chip1D 1	32186,0	0,2	7,10	0,27	23,58	0,248	16,78
chip1D 2	12110,0	0,4	16,08	0,47	30,65	0,433	22,02
chip1D 3	3311,2	0,8	19,24	0,87	26,91	0,834	22,72
chip1D 4	2122,0	1	19,29	1,07	25,28	1,041	22,69
chip1D 5	1571,0	1,2	21,92	1,27	27,50	1,243	25,24
chip2D 1	6478,0	0,5	11,23	0,57	18,97	0,539	15,19
chip2D 2	7868,0	0,5	16,57	0,57	27,99	0,538	22,18
chip2D 3	2190,0	1	20,54	1,07	26,93	1,032	23,34
chip2D 4	2218,0	1	21,07	1,07	27,62	1,042	24,89
chip3D 1	7027,0	0,5	13,22	0,57	22,33	0,544	18,55
chip3D 2	7547,0	0,5	15,25	0,57	25,75	0,539	20,62
chip3D 3	2145,4	1	19,72	1,07	25,84	1,044	23,44
chip3D 4	2174,0	1	20,24	1,07	26,54	1,042	23,89
chip3D 5	952,5	1,52	20,74	1,59	24,84	1,562	23,15
chip3D 6	564,2	2	21,81	2,07	25,03	2,037	23,45
chip4D 1	36477,0	0,2	9,12	0,27	30,29	0,229	15,64
chip4D 4	2180,2	1	20,36	1,07	26,69	1,040	23,81
chip4D 5	1553,7	1,2	21,44	1,27	26,90	1,236	24,13
chip4D 6	1149,6	1,4	21,75	1,47	26,43	1,433	23,87
chip4D 8	6494,2	0,56	17,77	0,63	28,46	0,598	23,13
chip5D 1	33161,0	0,2	7,54	0,27	25,03	0,237	14,88
chip5D 2	10956,0	0,4	13,16	0,47	25,09	0,442	19,60
chip5D 3	3199,2	0,8	17,96	0,87	25,12	0,834	21,21
chip5D 4	2089,3	1	18,70	1,07	24,51	1,041	21,99
chip5D 5	1515,1	1,2	20,39	1,27	25,58	1,240	23,23
chip5D 6	1128,0	1,4	20,94	1,47	25,45	1,431	22,86
chip5D 7	708,4	1,8	22,56	1,87	26,28	1,831	24,17
chip1E 2	7713,9	0,5	15,93	0,57	26,91	0,536	21,04
chip1E 4	2196,7	1	20,67	1,07	27,09	1,032	23,47
chip1E 5	562,6	2	21,69	2,07	24,89	2,038	23,40
chip1E 6	553,5	2	21,00	2,07	24,10	2,045	22,94

Tabla 35: Valores del coeficiente que indica el modo de resonancia $r_n = \frac{\lambda_n^2}{4\pi\sqrt{3}}$

MODO	1	2	3	4
λ_n	1,875	4,694	7,855	10,996
r_n	0,162	1,012	2,835	5,555

Tabla 36: Variación de la frecuencia y módulo de Young con la presión para dos micropalancas de 60 μm de ancho. Primer modo vertical y segundo modo vertical.

Micropalanca longitud efectiva 0,87 mm						
Presión	MODO 1			MODO 2		
(mbar)	f ₀ (Hz)	Q	E (GPa)	f ₀ Hz	Q	E Gpa
1000	3311,2	40,9	25,12	18650	29,4	20,29
200	3426	49,7	26,89	19996	109,3	23,32
22	3478	63,2	27,71	20258	129,9	23,94
1,2	3483	112,4	27,79	20270	162,2	23,96
1,00E-01	3767	209,3	32,51	21801	211,7	32,51
1,00E-02	3792	421,3	32,94	21873	420,6	27,90
1,00E-03	3794	474,3	32,98			
1,00E-04	3793	541,9	32,96	21871	508,6	27,90
1,00E-05	3795	542,1	32,99	21879	547,0	27,92
Micropalanca longitud efectiva 1,07 mm						
(mbar)	MODO 1			MODO 2		
(mbar)	f ₀ (Hz)	Q	E (GPa)	f ₀ Hz	Q	E Gpa
1000	2122,0	12,9	25,08	12529	66,6	22,26
200	2200	40,0	26,96	12933	109,3	24,27
22	2229	44,6	27,67	13083	111,8	24,30
1,2	2231	111,6	27,72	13091	154,0	28,88
1,00E-01	2447	305,9	33,35	14272	317,2	28,89
1,00E-02	2448	349,7	33,38	14275	375,7	28,92
1,00E-03	2451	408,5	33,46	14282	476,1	28,91
1,00E-04	2450,5	429,9	33,44	14278	492,3	28,91
1,00E-05	2451	612,8	33,46	14278	528,8	28,91

ANEXO 4.: DATOS MICROMEMBRANAS

En la tabla siguiente se incluye la estimación del área permeable con respecto a la apertura de la ventana en la cara dorso.

Tabla 37: Estimación teórica del área permeable de cada micromembrana para un espesor de óblea de 380 μm .

Diseño w_m cara dorso	A: 1×5^2 mm^2	B: 4×2^2 mm^2	C: 24×1^2 mm^2	D: $44 \times 0,83^2$ mm^2	E: $61 \times 0,7^2$ mm^2
L máscara W_m (μm)	5000	2000	1000	830	700
L membrana W_0 (μm)	4463	1463	463	293	163
nº membranas	1	4	24	44	61
Área teórica (mm^2)	19,91	8,56	5,14	3,77	1,61

A parte de los diseños expuestos en el grueso de esta memoria:

- 1 apertura de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ con enrejado circular de 60 μm)
- 4 aperturas $2 \times 2 \text{ mm}^2$ con enrejado cuadrado de 200 μm)

se incluyen aquí los otros tres diseños incluidos en la máscara.

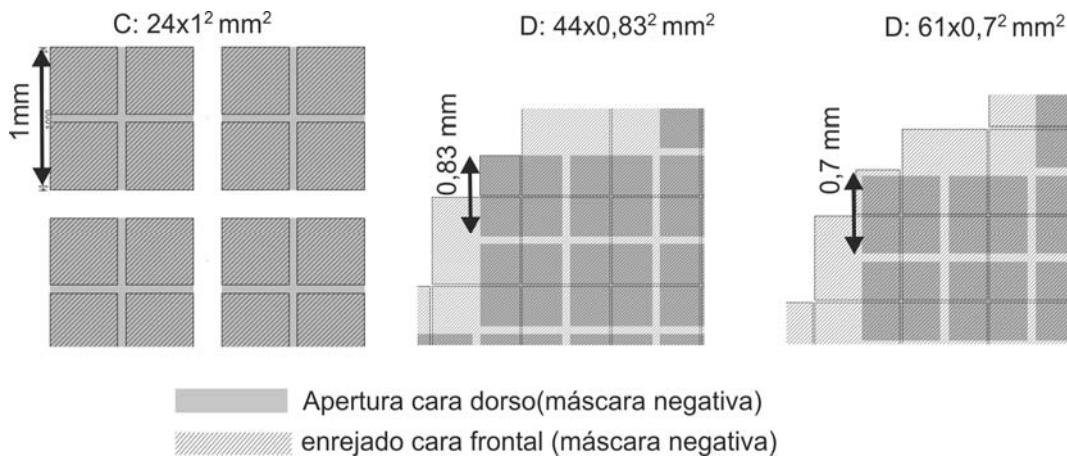


Ilustración 149: 24 aperturas de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ con enrejado cuadrado

Tabla 38: Resumen de las características de las membranas medidas. Cálculo del área total y área de permeación

μmebrana	Lado (mm)	Nº Cuadrados	area total (mm ²)	Porosidad rejilla	area permeable (mm ²)	Espesor (μm)
O3_1	0,284	61	4,93	95%	4,68	4
O3_2	0,585	24	8,21	95%	7,80	4
O3_3	0,330	44	4,79	95%	4,55	4
O3_4	0,442	40	7,82	90%	7,04	4
O3_5	0,260	66	4,46	80%	3,57	4
O3_6	1,822	3,75	12,44	83%	10,28	4
O3_7	1,757	4	12,35	69%	8,57	8
O3_8	1,537	3	7,09	69%	4,92	4
O3_9	1,822	2	6,64	69%	4,61	4
O3_10	0,442	42	8,21	90%	7,39	4
O3_11	0,442	40	7,82	90%	7,04	4

Tabla 39: Resumen de las micromembranas medidas. Permeación de mezclas CO₂/H₂ a 23°C.

μmebrana	área mm ²	H ₂ CO ₂		Selectividad ideal CO ₂ /H ₂	Factor separación CO ₂ /H ₂	
		Permeación (mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹)·10 ⁻⁷				
O3_1	4,68	2,1	14,1	6,7	5,9	OK
O3_2	7,80					ROTA
O3_3	4,55	22,7	68,6	3	2,4	OK
O3_4	7,04	37,8	81,3	2,2	1,8	OK
O3_5	3,57	37,5	84,9	2,3	1,9	OK
O3_6	10,28	22,6	26	1,1	1,06	NO
O3_7	8,57	56,1	55,9	0,92	0,95	NO
O3_8	4,92	34,8	44,4	1,27	1,21	NO
O3_9	4,61			<1		NO
O3_10	7,39			<1		NO
O3_11	7,04	25	36,7	1,5	1,4	NO

ANEXO 5.: DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS DISTINTOS DISEÑOS DE MICROPALANCAS PROPUESTOS

Se diseñaron seis modelos de chips diferentes incluyendo en ellos los modelos de características similares. Cinco de los chips están formados por 10 micropalancas cada uno dispuestos en 2 columnas con dos dispositivos enfrentados. En el otro diseño se incluyen en un solo chip las distintas formas, longitudes y anchuras de los diseños anteriores, pero en este caso no se ha incluido ni pistas calefactoras ni sistema de detección. A continuación se describen detalladamente los chips que se han fabricado.

CHIP1-500: 10 estructuras distribuidas en dos columnas que tienen forma rectangular de longitud 500 μm . 5 micropalancas de 100 micras y 5 de 200 micras de ancho.

Micropalancas 1 y 6 no tiene capa de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 2 y 7 no tiene capa de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 3 y 8 25% de zeolita, el calefactor ocupa ese 25%

Micropalancas 4 y 9 50% de zeolita, el calefactor ocupa ese 50%

Micropalancas 5 y 10 66% de zeolita, el calefactor ocupa ese 66%

CHIP2-800: 10 estructuras distribuidas en dos columnas que tienen forma rectangular de longitud 800 μm . 5 *micropalancas* de 100 micras y 5 de 200 micras de ancho

Micropalancas 1 y 6 no tiene capa de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 2 y 7 no tiene capa de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 3 y 8 25% de zeolita, el calefactor ocupa ese 25%

Micropalancas 4 y 9 50% de zeolita, el calefactor ocupa ese 50%

Micropalancas 5 y 10 de zeolita, el calefactor ocupa ese 75%

CHIP3-350: 10 estructuras ditribuidas en dos columnas que tienen forma rectangular de longitud 800 μm . 5 *micropalancas* de 100 micras y 5 de 200 micras de ancho

Micropalancas 1 y 6 no tiene capa de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 2 y 7 no tiene capa de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 3 y 8 de zeolita, el calefactor ocupa ese 20%

Micropalancas 4 y 9 40% de zeolita, el calefactor ocupa ese 40%

Micropalancas 5 y 10 de zeolita, el calefactor ocupa ese 50%

CHIP4-500: 10 estructuras distribuidas en dos columnas que tienen forma rectangular de longitud 500 μm y 200 μm de ancho. Una de las columnas el sistema de detección es un puente de Wheatstone en forma de cuadrado y la otra en paralelo

Micropalancas 1 y 6 no tiene capa de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 2 y 7 no tiene capa de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 3 y 8 25% de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 4 y 9 de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

Micropalancas 5 y 10 66% de zeolita, el calefactor ocupa todo la micropalanca

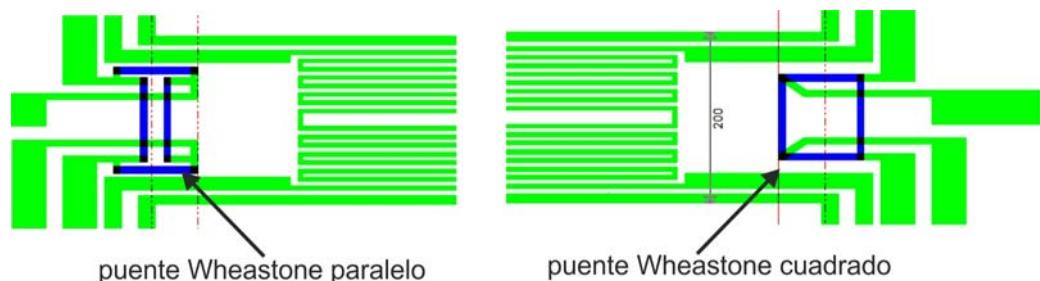


Ilustración 150: Micropalanca de silicio con el diseño del puente de Wheatstone. (puente en cuadrado y puente en paralelo)

CHIP5-P500: 10 estructuras distribuidas en dos columnas que tienen forma cuadrangular: Longitud 500 μm y 500 μm de ancho. Las micropalancas de tipo pala, con 1, 2 o 3 anclajes de 100x100 micras cada uno, y uniformemente distribuidos en la base. Todos ellos tienen sistema de calefacción por toda la pala. La diferencia entre ellos es que unos la pala tiene agujeros de 20x20 μm y los otros el material es denso (ver Ilustración 151).

Micropalancas 1,2,6 y 7, dos anclajes, Fila 2 tiene capa de zeolita,

Micropalancas 3 y 8 tres anclajes, con capa de zeolita

Micropalancas 4,5,9 y 10, un anclaje, Fila 5 con capa de zeolita

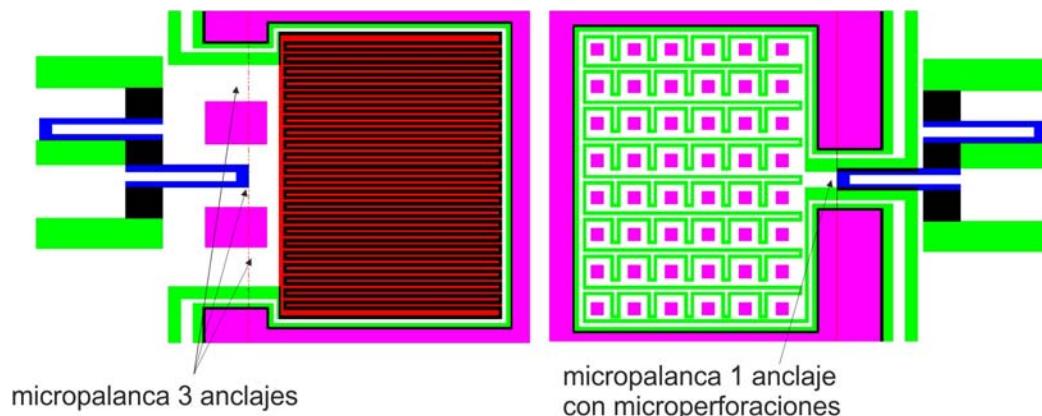


Ilustración 151: Dispositivos del chip5-P500. En violeta la zona que delimita los anclajes y los agujeros, en rojo la zona con zeolita. Izq.: Micropalanca tipo pala con tres anclajes y dcha.: Micropalanca tipo pala con un anclaje y agujeros (diseño sin incluir zeolita)

CHIP ZEOLITE: Se han incluido también un chip que incluya estructuras de distintas longitudes, anchuras y formas, tanto de los dispositivos de tipo rectangular como los de tipo pala. En la figura se muestra el diseño de la máscara de fotolitografía. Este chip la zona de zeolita ocupa todo la micropalanca así como la base.

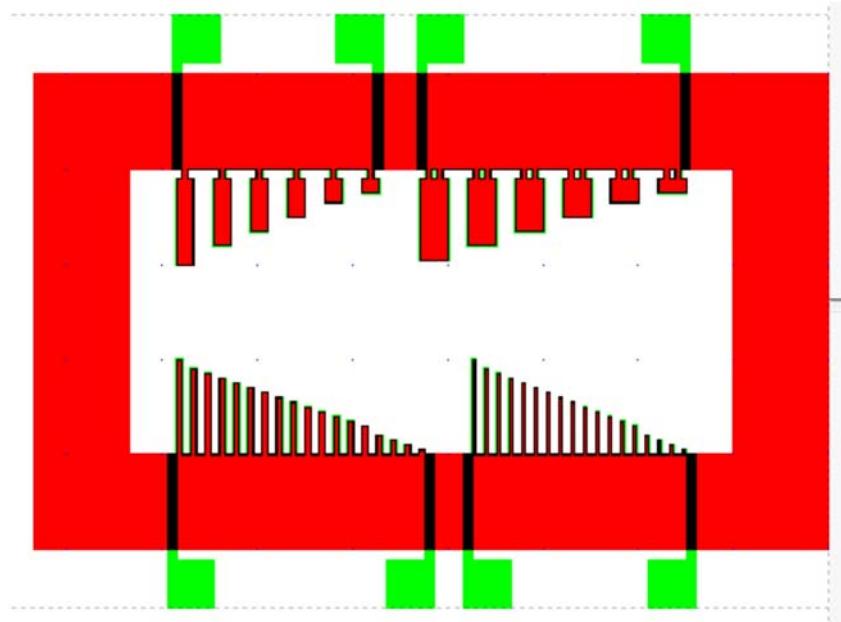


Ilustración 152 Diseño de la máscara para el CHIP ZEOLITA. En rojo la zona que ocupa la zeolita.

ANEXO 6. EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Puesto que el diagrama de difracción de rayos X depende únicamente de la forma, tamaño y tipo de red, posiciones de los átomos y naturaleza de los mismos, es evidente que cada especie cristalina presentará un diagrama de polvo característico de ella, constituyendo, por así decirlo, una tarjeta de identidad de la sustancia. Así pues, se trata de un método universal de identificación y caracterización de sólidos cristalinos.

En el presente trabajo la difracción de rayos X se ha utilizado para:

Identificar el producto obtenido en la síntesis de cristales y capas de zeolita mediante comparación con patrones (http://zeolites.ethz.ch/IZA-SC/Collection_pdf/PowderPattern.pdf), estableciendo así, si la fase cristalina era la zeolita pretendida.

Determinar el grado de cristalinidad en función de la línea base del difractograma. Una línea base elevada con relación a los picos indica la existencia de material amorfó en la muestra.

Deducir la orientación de la capa analizando la intensidad relativa de los picos característicos de la zeolita y comparándolas con el polvo patrón de dicha zeolita.

Los espectros de difracción que se muestran en este trabajo han sido obtenidos en un difractómetro con un generador de rayos X de ánodo rotatorio con unidad de bajo voltaje RU 300, provisto de un goniómetro de la marca Rygaku/Max System. La detección de los fotones incidentes y transmitidos se realiza mediante una cámara de ionización y un detector (fast detection) de estado sólido. Se ha utilizado un monocromador de grafito, a fin de seleccionar la radiación CuK α del ánodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), y se ha trabajado con un ángulo de barrido (2θ) entre 5 y 40 $^\circ$ para las muestras de zeolita, a una velocidad de 0.03 $^\circ/\text{s}$, valores suficientes para abarcar todos los picos importantes característicos de las muestras sintetizadas. El Servicio de Difracción de Rayos X, englobado en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza se encarga de las medidas y del correcto funcionamiento y mantenimiento del equipo.

MICROSCOPÍA ÓPTICA

El microscopio óptico ha sido un instrumento muy utilizado en este trabajo debido a la variedad de información dimensional que suministra y a que es una técnica que no requiere la destrucción de la muestra.

Las muestras se han estudiado mediante microscopía óptica de campo claro y campo oscuro en un microscopio Leica DMB, con platina giratoria y sobreplatina x-y. Se han utilizado objetivos PLAN FLUORITA BF/DF de polarización de 5x, 10x, 20x y 50 y objetivos PLAPO 150x y 250x cubriendo un rango total de aumentos de 50 a 2500.

MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La principal diferencia entre la microscopía óptica y la electrónica estriba en la naturaleza del haz que incide sobre la muestra, siendo luz visible en la primera y un haz de electrones en la segunda. Esto origina una mayor ampliación, mejor

resolución y mayor profundidad de campo en el caso de la microscopía electrónica. Así pues, es posible examinar la estructura tridimensional y la textura de las superficies porosas objeto de este trabajo sin necesidad de procesos de pulido.

Esta técnica ha permitido obtener la siguiente información de las muestras:

Analizar la morfología, el tamaño, la orientación y el intercrecimiento de los cristales que conforman la capa zeolítica así como, la presencia de defectos.

Determinar la distribución aproximada del material zeolítico sobre el soporte mediante el modo de detección de electrones retrodispersados. Se obtiene un contraste de composiciones donde las fases compuestas por elementos con mayor masa atómica son más brillantes, mientras que las zeolitas (menor masa atómica) son más oscuras.

Para caracterizar las muestras se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido INSPECT FEI del Instituto de Nanociencia de Aragón. Las muestras son previamente recubiertas por una lámina de oro, de 15 nm de espesor, para mejorar la conductividad, utilizando para ello una unidad de recubrimiento por evaporación en alto vacío marca Balzers modelo MED 010.

El microscopio tiene asociado una sonda EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) (INCA Oxford Instruments). Se trata de una técnica analítica de análisis elemental y químico de la muestra. Mediante esta técnica se ha caracterizado la composición química de las zeolitas intercambiada. Cuando se ha de usar EDX, la muestra se recubre con carbono, en vez de con oro, ya que este por su elevado número atómico, puede apantallar la señal de rayos X proveniente del resto de la muestra.

ESPECTROSCOPIA DE CORRELACIÓN DE FOTONES (PCS, “PHOTON CORRELATION SPECTROSCOPY”)

Mediante el equipo de espectroscopía de correlación de fotones se determina la distribución de tamaño de partículas de una disolución coloidal, en este trabajo, la de los cristales individuales utilizados. Se ha utilizado un equipo Brookhaven Instrument 90 Plus. La medida para estos equipos es aplicable a partículas entre 1 y 5000 nm.

La medida se basa en la dispersión dinámica de la luz. La luz interacciona con los electrones enlazados en un material y estos re-irradian la luz como luz dispersada. La luz puede interactuar cambiando el estado energético del electrón en la materia, lo que se denomina absorción. Para hacer una medida de la luz dispersada por una muestra, es necesario separar la luz incidente de la dispersada. Esto se logra empleando un colimador o bien luz focalizada. Los equipos de espectroscopía de correlación de fotón disponen de láser, lo que proporciona la ventaja de ser un haz colimado, es estable y presenta una única longitud de onda (habitualmente llamada línea láser). Para hacer una medida, cada correlador cambia cuando se produce una fluctuación en la luz en un lapso de tiempo.

Las partículas se mueven aleatoriamente sometidas a movimientos térmicos o Brownianos. Estos movimientos originan que la intensidad de la luz dispersada cambie y pueda ser detectada como un cambio en la intensidad con el tiempo mediante las ópticas adecuadas y con fotomultiplicadores. Las partículas grandes se

mueven más lentamente que las pequeñas, por lo que la velocidad de variación de la luz dispersada desde ellas es menor. La espectroscopía de correlación de fotones usa la velocidad de cambio de esas fluctuaciones en la luz para determinar la distribución de tamaños de partículas de la luz dispersada.

SUPERFICIE DE ADSORCIÓN BET (ASAP2020)

Los fenómenos de superficie de materiales nanoestructurados son muy interesantes debido a su elevada superficie específica. El conocimiento del tipo de poros, de su tamaño y de la superficie total del material es relevante para su caracterización, y posterior aplicación. La adsorción física de gases en sólidos es un proceso exotérmico, es decir, se libera energía, que aumenta conforme se incrementa la presión y disminuye la temperatura.

Las medidas de adsorción de gases consisten en conocer los moles de gases adsorbidos en una cantidad determinada de sólido. Para ello, se hace pasar una corriente de gas a través de una muestra sólida, previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77,35 K a una atmósfera). Este tipo de medidas se ha utilizado en este trabajo para caracterizar muestras de polvo de distintas zeolitas sintetizadas.

Para realizar estas medidas se ha utilizado un equipo Micromeritics ASAP 2020 el cual posee un puerto de desgasificación y dos puertos de análisis de muestra. Una vez realizados los experimentos, la información recogida se trata para obtener la superficie específica de la muestra por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

TERMOGRAVIMETRÍA (TGA)

Mediante termogravimetría se pueden medir las variaciones de peso de una muestra mientras se aplica un programa de temperatura controlado en una atmósfera determinada.

Esta técnica se ha utilizado para observar los cambios de peso ocurridos durante el proceso de calcinación de distintas zeolitas, debidos a la descomposición del agente estructurante, de la perdida de agua superficial e intercristalina.

Estas medidas se han llevado a cabo mediante con dos equipos, un equipo de TGA-DTA de la marca Metter Toledo TGA/DTA 851^e SF/1100°C con una resolución de 1 µg y otro equipo TA Instruments TGA-Q5000, que tiene mejor resolución 0,01 µg.

ANÁLISIS FTIR

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica que permite conocer la composición química de una muestra. Cada enlace átomo-átomo posee unos niveles distinto de excitación. A partir del espectro de adsorción, se puede determinar los tipos de enlace presentes en la muestra objetivo. Esta técnica se ha utilizado corroborar la presencia o no de agente estructurante dentro de las zeolitas y ha servido para determinar cual de los procesos de calcinación ha sido eficaz. Los espectros FTIR realizados han sido obtenidos con un equipo Vortex 70 con un portamuestras MKII Golden Gate ATR y se ha trabajado en un rango de medida de 4000 – 600 cm⁻¹ con resolución de banda de 5 cm⁻¹.