



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 369 943**

② Número de solicitud: 201030712

⑤ Int. Cl.:

G01Q 60/42 (2010.01)

B82Y 15/00 (2011.01)

B82B 3/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **13.05.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2011**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
09.12.2011

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦ Inventor/es: **Román García, Elisa Leonor;**
Martínez Orellana, Lidia;
Díaz Lagos, Mercedes y
Huttel, Yves

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Modificación de puntas de microscopía de fuerzas atómicas mediante depósito de nanopartículas con una fuente de agregados.**

⑤ Resumen:

Modificación de puntas de microscopía de fuerzas atómicas mediante depósito de nanopartículas con una fuente de agregados.

La presente invención se refiere a un procedimiento para recubrir puntas de AFM (*Atomic Force Microscopy*, microscopio de fuerzas atómicas) mediante el depósito de un material en forma de nanopartículas con una fuente de agregados.

DESCRIPCIÓN

Modificación de puntas de microscopía de fuerzas atómicas mediante depósito de nanopartículas con una fuente de agregados.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para recubrir puntas de AFM (*Atomic Force Microscopy*, microscopio de fuerzas atómicas) mediante el depósito de un material en forma de nanopartículas con una fuente de agregados.

10 **Estado de la técnica anterior**

En la actualidad, el límite de resolución de un microscopio de fuerza atómica (AFM) está condicionado por la geometría de las puntas empleadas para el proceso de medida. Generalmente se puede apreciar la topografía de nano-objetos, como por ejemplo de nanopartículas de cobalto depositadas sobre una superficie plana de silicio: un perfil realizado de dichas nanopartículas esféricas revela una anchura mucho mayor que la altura. Este es un hecho conocido entre los usuarios de microscopía de sonda de barrido (SPM, *Scanning Probe Microscopy*) y se debe a la convolución de la forma de la punta con la morfología de los objetos, en este caso de las partículas cuyas características se están midiendo. Puntas con una mayor relación de aspecto (diferencia entre longitud y radio de la punta) permiten un mayor acercamiento de la punta para sondear huecos y grietas, lo que mejora la resolución de las medidas del SPM. En general, las puntas de AFM suelen ser pirámides de base cuadrada con un radio medio de unos 7 nm. También se comercializan puntas con alta relación de aspecto que poseen radios de curvatura menores, si bien su procesado de fabricación individualizado por la técnica de bombardeo iónico (“ion milling”) hace que su coste se encarezca mucho, además de su inherente fragilidad que hace que su vida media sea menor que la de puntas más convencionales.

25 La modificación de puntas es algo bastante extendido entre los usuarios avanzados de SPM, de manera que se modifican puntas comerciales para su empleo en medidas de Microscopía de Fuerzas Magnéticas (MFM), piezo-respuesta, etc... Esta funcionalización no va encaminada hacia la modificación de la relación de aspecto de la punta, sino a lograr determinadas propiedades (magnéticas, piezoeléctricas, etc.) a través de la modificación de su composición química [G. Macedo, D. Ananias, P. S. André, R. A. Sa Ferreira, A. L. Kholkin, L. D. Carlos y J. Rocha, *Nanotechnology*, 19 (2008) 295702], Es más, los procesos de fabricación empleados en ocasiones suponen una disminución de la relación de aspecto, como se describe en el artículo de A. Geissler *et al.* [A. Geissler, M.-F. Vallat, L. Vidal, J.-C. Voegel, J. Hemmerle, P. Schaaf, y V. Roucoules, *Langmuir* 24 (2008) 4874-4880], y en el artículo de Quy K. Ong *et al.* [Quy K. Ong, Igor Sokolov, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 (2007) 385-390].

35 Por otro lado, los avances en la mejora de la relación de aspecto van dirigidos a funcionalizar las puntas con nanotubos de carbono, como se describe en el artículo de S. S. Wong *et al.* [S. S. Wong, A. T. Woolley, E. Joselevich, C. M. Lieber, *Chemical Physics Letters*, 306 (1999) 219-225] (de muy reciente comercialización y gran coste). Hay que resaltar que este tipo de modificación no permite la modificación de la química de la punta de un modo sencillo para determinadas aplicaciones.

40 **Descripción de la invención**

La presente invención proporciona un procedimiento para el recubrimiento de puntas de Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) mediante el depósito de nanopartículas con una fuente de agregados (también denominado ICS, por “ion cluster source”).

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de al menos una punta de AFM mediante la técnica de fuente de agregados con el material a recubrir en forma de nanopartículas.

50 En una realización preferida el material empleado para recubrir la punta de AFM se selecciona de la lista que comprende: metálico, magnético, piezoeléctrico, conductor, aislante, dieléctrico y cualquiera de sus combinaciones. En una realización más preferida, metálico, magnético o semiconductor. Este material se encuentra en una primera cámara denominada fuente de agregados.

55 En una realización preferida la técnica de fuente de agregados se realiza en condiciones de vacío o ultra alto vacío en la primera cámara, y en una cámara anexa conectada a la fuente de agregados donde se encuentra la punta de AFM a recubrir.

60 El procedimiento de la invención propone una modificación de la relación de aspecto de la punta de AFM a través del depósito de nanopartículas de tamaño controlado. Ello conlleva además la posibilidad de depositar nanopartículas de un material específico deseado (metálico, magnético, piezoeléctrico, conductor, aislante, ...), de manera que, a la vez que se obtiene una mejora de la relación de aspecto, se obtendría una modificación de la composición química de la punta; expresado con otras palabras, se consiguen puntas de AFM que permiten obtener mejores resoluciones y que están funcionalizadas.

65 El procedimiento de la invención se lleva a cabo mediante la técnica de fuente de agregados, que consiste en el depósito mediante una fuente de agregados, en condiciones de vacío o ultra alto vacío (UHV). El funcionamiento de este equipo consiste en la generación de un plasma de iones del material deseado en una atmósfera controlada de un

gas. Preferiblemente dicho gas se selecciona entre argón, helio, nitrógeno, oxígeno o cualquiera de sus combinaciones, y más preferiblemente argón o helio, dado que favorecen la agregación de los iones del material para generar nanopartículas.

5 Con este tipo de ICS se obtiene un preciso control del tamaño y densidad de recubrimiento de nanopartículas.

El empleo de una ICS garantiza la pureza química de los agregados al ser un proceso de vacío o UHV. Además, permite la fabricación de agregados de tamaños controlados de cualquier tipo de material sobre todo tipo de superficies (cualquier punta comercializada o conocida por cualquier experto en la materia). Es una técnica que gracias a la adsorción con moderada energía cinética “soft landing” de las nanopartículas durante el proceso de depósito evita, a diferencia de otros métodos de fabricación, el dañado de la punta original.

10 Con esta técnica se obtiene un control preciso del proceso de fabricación de nanopartículas a través del ajuste de las diferentes variables que lo determinan (flujo del gas, potencia del magnetrón, distancia de agregación, tiempo ...), a la vez que un control preciso de la distribución de tamaños de las nanopartículas y la densidad de recubrimiento de la superficie a recubrir (punta AFM). Las nanopartículas fabricadas mediante este método están homogénea y aleatoriamente distribuidas sobre la reducida superficie de la punta de AFM.

15 Las condiciones de operación de forma general son: el tiempo de recubrimiento, la distancia de agregación, la potencia del magnetrón y los flujos de gases, siendo todos estos parámetros dependientes entre sí, y variables según el tipo de material a usar.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una punta de AFM recubierta obtenible por el procedimiento de la invención.

25 Es importante destacar que el procedimiento de modificación de puntas de AFM de la presente invención tiene una fácil implantación a escala industrial, ya que los procesos de pulverización catódica (*sputtering*) en cámaras de vacío son ya habitualmente empleados por la industria. Acoplar una ICS a estas cámaras ya existentes permitiría una modificación en continuo de las puntas de AFM.

30 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de la punta de AFM según se ha descrito anteriormente para la caracterización morfológica de superficies, determinación de propiedades magnéticas o piezoeléctricas de objetos y deposición de nanopartículas. Por otro lado, la funcionalización de las puntas de AFM mediante el depósito de nanopartículas de composición química controlada permite la caracterización de los nano-objetos desde un punto de vista de sus propiedades físico-químicas. Por ejemplo, las puntas de AFM se pueden recubrir de nanopartículas de materiales piezo-eléctricos o magnéticos para explorar las propiedades piezo-eléctricas o magnéticas de los nano-objetos.

35 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

45 Descripción de las figuras

Figura. 1. La imagen de la izquierda muestra la topografía adquirida mediante AFM de nanopartículas de cobalto (derecha) perfil de una nanopartícula. Se observa en el perfil realizado de dichas nanopartículas esféricas que la anchura es mucho mayor que la altura.

50 Figura. 2. Ejemplos de imágenes SEM (*Scanning Electron Microscopy*) de puntas comerciales (nanosensors) obtenidas por bombardeo de iones.

Figura. 3. a) imagen AFM de nanopartículas de 2-3 nm sobre un substrato de Si(100); b) perfil de nanopartícula; c) esquema de punta de AFM con nanopartículas.

55 Figura. 4. Izquierda: imagen de AFM obtenida con una punta comercial sin modificar; derecha: imagen de la misma muestra obtenida con la punta comercial modificada mediante la deposición de nanopartículas; abajo: perfiles en zonas específicas de las imágenes superiores.

60 Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de la invención para el recubrimiento o modificación de la superficie de puntas de AFM.

65 Los ensayos realizados se centraron en comparar las imágenes AFM obtenidas con puntas de AFM comerciales sin modificar y con puntas comerciales modificadas mediante el depósito de nanopartículas generadas por una fuente de agregados.

ES 2 369 943 A1

Los depósitos se han realizado en condiciones de ultra alto vacío utilizando una fuente de agregados fabricada por Oxford Applied Research y un blanco de aleación $\text{Co}_{95}\text{Au}_5$.

5 El proceso de fabricación de las nanopartículas ha sido optimizado, de manera que con la ayuda de la ICS se fabricaron nanopartículas esféricas de 2-3 nm. Para ello los parámetros relevantes fueron los siguientes: potencia aplicada al magnetrón: 20 W; longitud de agregación: 50 mm; flujo de argón: 60 sscm; flujo de helio: 50 sscm; distancia entre fuente de agregados y puntas de AFM: 190 mm; tiempo de depósito: 2 minutos. En la Figura 3 a-b se presenta un ejemplo de depósito de estas nanopartículas de aproximadamente 2-3 nm de diámetro; en la figura 3 a-b, las nanopartículas están depositadas sobre un sustrato plano de silicio. El depósito de estas nanopartículas sobre
10 puntas comerciales de AFM tiene como resultado la obtención de puntas con una mejor relación de aspecto y además composición química controlada (Figura 3c).

Se han realizado medidas de una muestra patrón con puntas de AFM comerciales no modificadas y puntas de AFM comerciales modificadas con un depósito de nanopartículas de 2-3 nm de diámetro. La figura 4 presenta una
15 comparativa de las medidas realizadas con ambas puntas en exactamente la misma área de la muestra patrón. Las imágenes corresponden a un área de $450 \times 450 \text{ nm}^2$. Se puede apreciar claramente en la imagen registrada con la punta de AFM modificada una serie de estructuras que no aparecían en la imagen registrada con la punta comercial. Esto se debe a que la punta modificada con nanopartículas tiene una mejor resolución que las puntas comerciales ya que tiene un grado de incertidumbre menor, lo que permite resolver estructuras con una mayor resolución. Los perfiles que se
20 presentan debajo de la figura 4 ilustran de forma más precisa la resolución mejorada de la punta modificada. En estos perfiles se puede apreciar una reducción sistemática de las estructuras medidas (anchura de los picos) debido a una mejor resolución.

En la Figura 4 se muestra el efecto morfológico que tiene el depositar nanopartículas sobre una punta comercial.
25 A ello habría que añadirle el efecto químico en cada caso, como, por ejemplo, la deposición de material magnético, que permitirá el empleo de estas puntas para medidas de MFM (microscopio de fuerzas magnéticas).

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 369 943 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el recubrimiento de al menos una punta de AFM mediante la técnica de fuente de agregados con el material a recubrir en forma de nanopartículas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el material se selecciona de la lista que comprende: metálico, magnético, piezoeléctrico, conductor, aislante, dieléctrico, semiconductor y cualquiera de sus combinaciones.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el material se selecciona de entre metálico, magnético o semiconductor.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde en la zona de agregación de la técnica de fuente de agregados se emplea un gas que se selecciona de entre helio, argón, oxígeno, nitrógeno o cualquiera de sus combinaciones.
- 15 5. Procedimiento según cualquiera la reivindicación 4, donde el gas se selecciona de entre argón o helio.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde en la cámara anexa a la zona de agregación de la técnica de fuente de agregados se realiza en condiciones de vacío o ultra vacío.
- 20 7. Punta de AFM recubierta obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Uso de la punta de AFM según la reivindicación 7, para la caracterización morfológica de superficies, determinación de propiedades magnéticas o piezoeléctricas de objetos y deposición de nanopartículas.
- 25

30

35

40

45

50

55

60

65

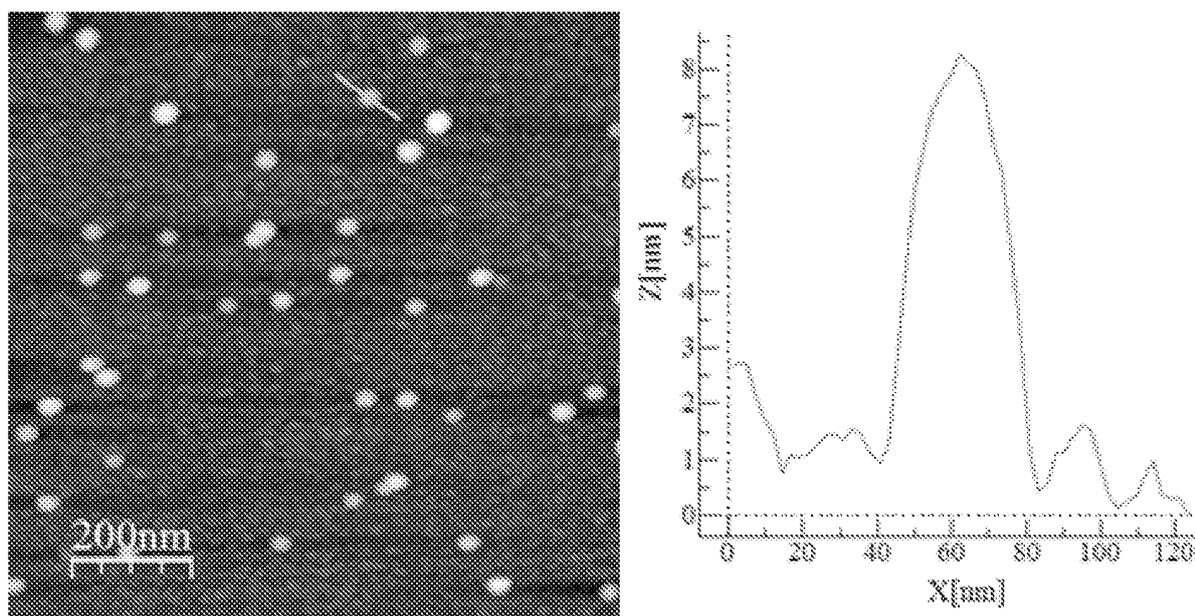


FIG. 1

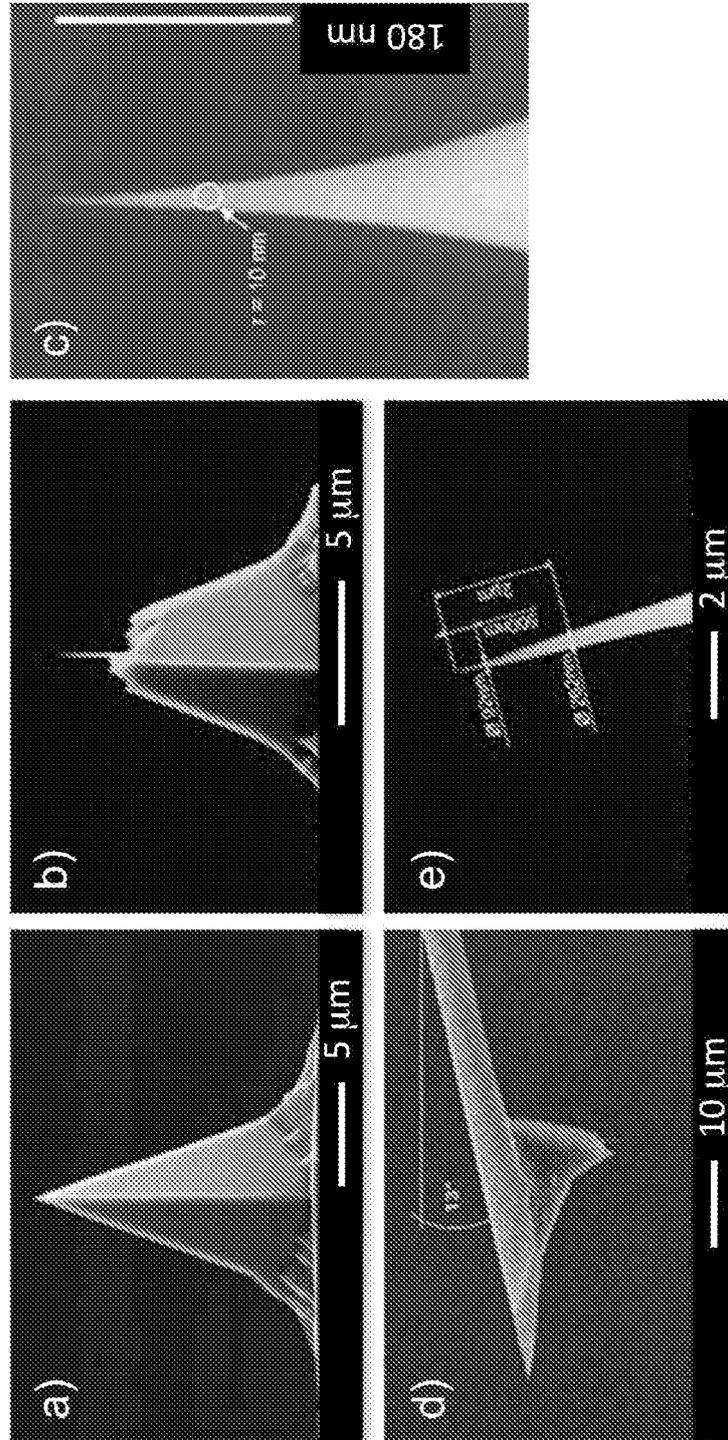


FIG. 2

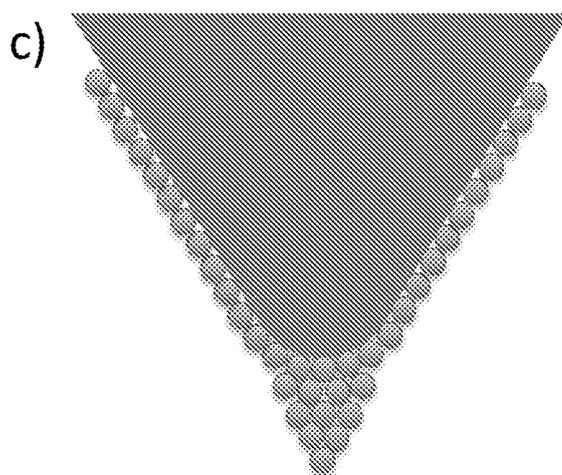
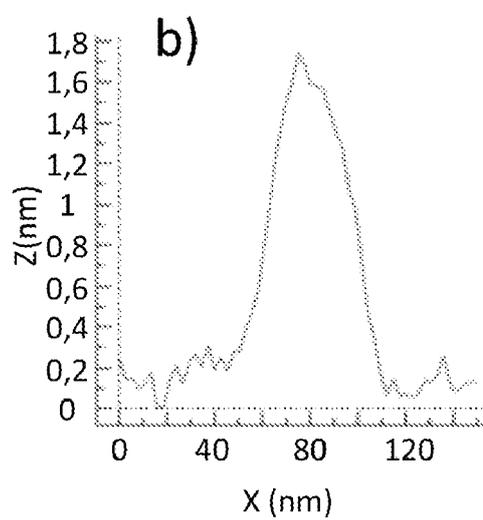
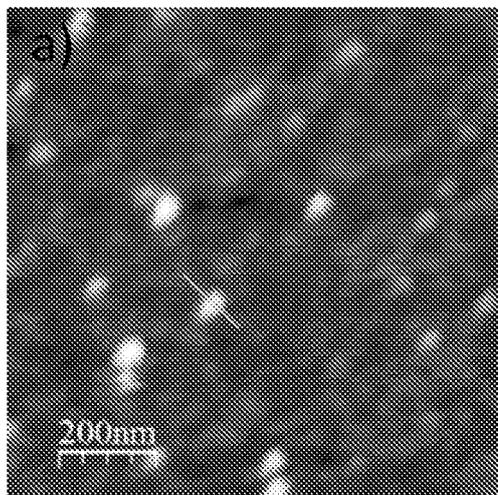


FIG. 3

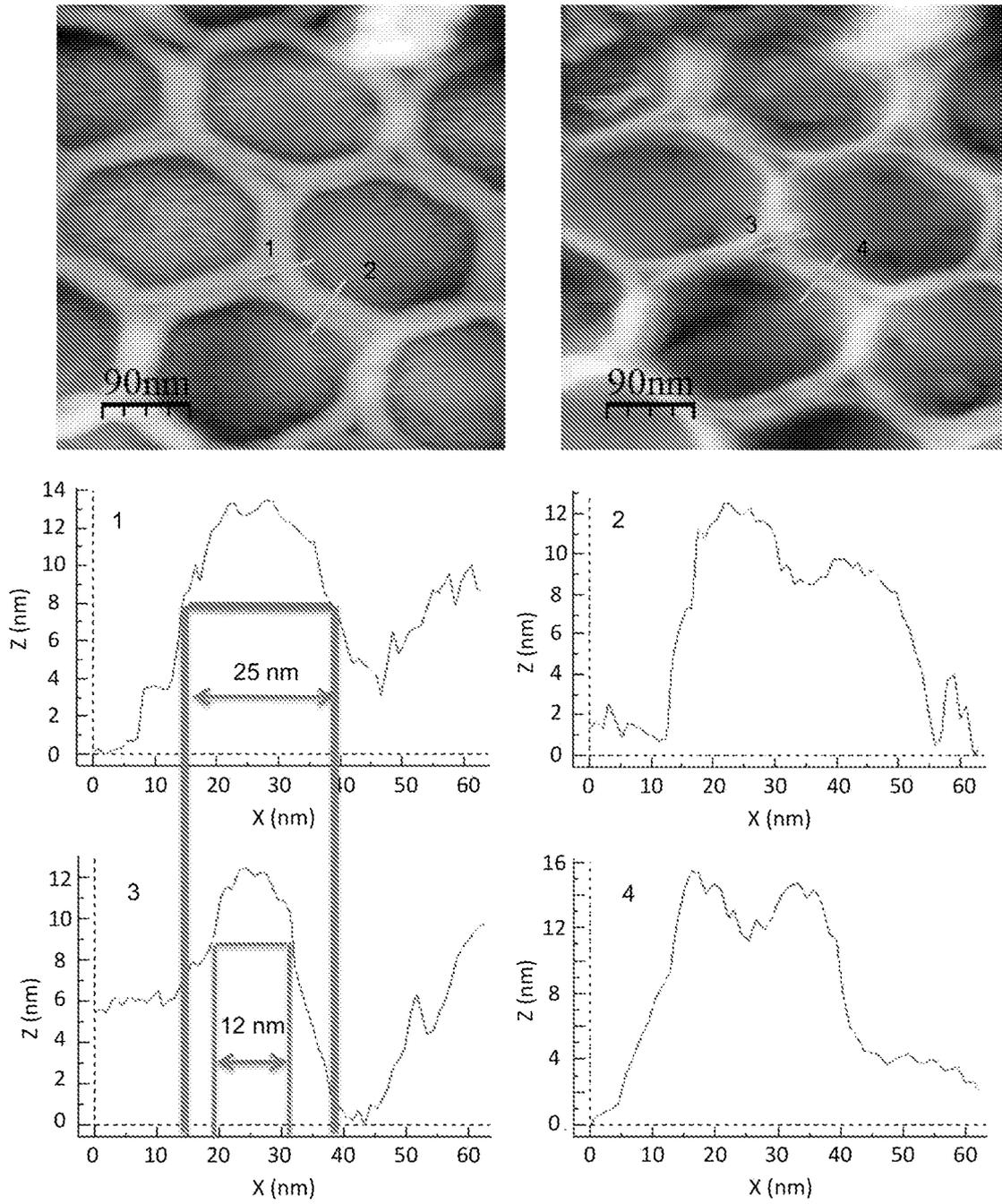


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030712

②② Fecha de presentación de la solicitud: 13.05.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DAS, T., et al., Measurement on hydrophobic and hydrophilic surfaces using a porous gamma alumina nanoparticle aggregate mounted on atomic force microscopy cantilevers, Thin Solid Films, 2010, vol. 518, págs. 2769-2774. Resumen; apartado "2.Experimental details"; fig. 1.	1-8
A	ONG, Q.K., et al., Attachment of nanoparticles to the AFM tips for direct measurements of interactions between a single nanoparticle and surfaces, Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 310, págs. 385-390. Resumen; apartado "2.2. Attachment of nanoparticles to the AFM tip"; fig. 1.	1-8
A	HAN,C.S., et al., Fabrication and characterization of carbon nanotube tip modified by focused ion beam, Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/micro Engineered and molecular Systems, 16-19 enero 2007, Bangkok, Tailandia, págs. 290-293. Resumen; apartados "II.Fabrication of the CNT-tip".	1-8
A	CESPEDES, O., et al., Fabrication of magnetic force microscopy tips via electrodeposition and focused ion beam milling, IEEE Transactions on magnetics, 2008, Vol. 44, págs. 3248-3251. Resumen; apartado "II.Description of the fabrication method"; fig. 4.	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
14.04.2011

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G01Q60/42 (2010.01)

B82Y15/00 (2011.01)

B82B3/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01Q, B82Y, B82B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.04.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	DAS, T., et al., Measurement on hydrophobic and hydrophilic surfaces using a porous gamma alumina nanoparticle aggregate mounted on atomic force microscopy cantilevers, Thin Solid Films, 2010, vol. 518, págs. 2769-2774.	
D02	ONG, Q.K., et al., Attachment of nanoparticles to the AFM tips for direct measurements of interactions between a single nanoparticle and surfaces, Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 310, págs. 385-390.	
D03	HAN,C.S., et al., Fabrication and characterization of carbon nanotube tip modified by focused ion beam, Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/micro Engineered and molecular Systems, 16-19 enero 2007, Bangkok, Tailandia, págs.290-293.	
D04	CESPEDES, O., et al., Fabrication of magnetic force microscopy tips via electrodeposition and focused ion beam milling, IEEE Transactions on magnetics, 2008, Vol. 44, págs. 3248-3251.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de modificación de una punta de AFM.

El documento D01 divulga una punta de AFM modificada con un agregado de nanopartículas de gama alúmina porosa (resumen, fig. 1). El agregado de nanopartículas se pega a la punta de AFM utilizando Araldita (apartado "2.Experimental details").

El documento D02 divulga un método de unión/funcionalización de puntas de AFM con nanopartículas. Las partículas son pegadas a la punta con epoxi (resumen, apartado "2.2. Attachment of nanoparticles to the AFM tip", fig.1).

El documento D03 divulga puntas de AFM modificadas con nanotubos de carbon (resumen, apartado "II.Fabrication of the CNT-tip"). Las puntas se modifican por dielectrofóresis.

El documento D04 divulga puntas de AFM modificadas por nanopartículas de Ni o de CoPtPd depositadas por electrodeposición (resumen, apartado "II.Description of the fabrication method", fig.4).

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento para el recubrimiento de una punta de AFM mediante la técnica de fuente de agregados con el material a recubrir en forma de nanopartículas. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a este procedimiento a partir de la información divulgada en el estado de la técnica. Por lo tanto, el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 8 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).