



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 372 846**

② Número de solicitud: 201000911

⑤ Int. Cl.:
H01J 37/28 (2006.01)
G01N 1/28 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **12.07.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2012**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
27.01.2012

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Cádiz
OTRI-Universidad de Cádiz
c/ Benito Pérez Galdós, s/n
11002 Cádiz, ES**

⑦ Inventor/es: **Hernández Saz, Jesús;
Herrera Collado, Miriam y
Molina Rubio, Sergio Ignacio**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Método para fabricar nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica.**

⑤ Resumen:

Método para fabricar nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica.

Este método está relacionado con la preparación de muestras por FIB para su análisis por cualquier técnica donde es interesante estudiar una característica independiente del material, o donde es útil tener una característica concreta en una nanoaguja como para la fabricación de nanoagujas SNOM. La preparación de muestra por FIB permite seleccionar características concretas de la superficie de la muestra a escala nanométrica, pero cuando la zona de interés está localizada en el interior de una muestra sólida, es necesario una nueva metodología. Este método se presenta en la presente invención, donde se combina fabricación por FIB incluyendo la introducción de marcas en una capa de material electron-transparente y la observación por TEM, de modo que se consigue seleccionar una característica concreta del interior del material y fabricar una nanoaguja con ella.

ES 2 372 846 A1

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica.

Sector de la técnica

La invención está relacionada con la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica; en concreto, está relacionada con la fabricación de nanoagujas alrededor de zonas particulares de la muestra usando un haz de iones focalizado, para diferentes aplicaciones como el análisis de ciertas zonas de la muestra por técnicas de microscopía electrónica como tomografía electrónica, o cualquiera otra técnica, o en general para aplicaciones donde es interesante tener una característica microestructural concreta dentro de una nanoaguja. Por ejemplo, para la fabricación de nanoagujas SNOM (Near-field scanning optical microscopy, microscopía óptica de barrido de campo cercano) con propiedades ópticas controladas y determinadas por una característica particular localizada en la nanoaguja, o para nanoagujas para otras técnicas como UFM (ultrasonic force microscopy, microscopía de fuerza ultrasónica). Por lo tanto, se puede englobar en el campo de la Nanotecnología.

Estado de la técnica

La fabricación de nanoagujas de distintos materiales tiene una gran variedad de aplicaciones, desde la preparación de muestra para análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) u otras técnicas, hasta la fabricación de nanoagujas para técnicas como microscopía óptica de barrido de campo cercano. Por ejemplo, la optimización de la tomografía electrónica requiere un espesor uniforme de la muestra durante todo el rango de giro, así como una geometría de la muestra que permita el máximo grado de inclinación; estos requerimientos sólo se pueden conseguir con muestras en forma de aguja. Debido a esto, en los últimos años ha habido una investigación intensiva en la forma de fabricar estas nanoagujas, para optimizar sus características para distintas aplicaciones.

Así, tradicionalmente el electropolido ha sido una de las principales técnicas para fabricar nanoagujas para algunas aplicaciones como microscopía de sonda atómica (Melmed, A. J., The art and science and other aspects of making sharp tips. *J. Vac. Sci. Technol. B* 1991, 9, (2), 601-608). Otros métodos para fabricar nanoagujas están basados en ataque químico selectivo (Kim, Y. C.; Seidman, D. N., An electrochemical etching procedure for fabricating scanning tunneling microscopy and atom-probe field-ion microscopy tips. *Met. Mater.-Int.* 2003, 9, (4), 399-404), a veces aplicado tras litografía (Larson, D. J.; Wissman, B. D.; Martens, R. L.; Viellieux, R. J.; Kelly, T. F.; Gribb, T. T.; Erskine, H. F.; Tabat, N., Advances in atom probe specimen fabrication from planar multilayer thin film structures. *Microsc. microanal.* 2001, 7, (1), 24-31) o tras el corte mecánico de la muestra (Morris, R. A.; Martens, R. L.; Zana, I.; Thompson, G. B., Fabrication of high-aspect ratio Si pillars for atom probe "lift-out" and field ionization tips. *Ultramicroscopy* 2009, 109, (5), 492-496). Se han propuesto otros métodos más específicos para fabricar nanoagujas con propiedades magnéticas definidas para microscopía de barrido de fuerza magnética, basada en la descomposición selectiva de compuestos orgánicos volátiles por medio de un haz de iones focalizado (US

Patent Number 5,171,992), o para agujas para microscopía de fuerza atómica, basados en ataque químico (US Patent Number 6,457,350 B1 y 5,611,942). Además, se han usado métodos basados en el ataque con un haz de iones para fabricar agujas con una apertura para su uso en microscopía óptica de barrido de campo cercano (US Patent Number 6,633,711 B1), para agujas para microscopía de barrido de sonda o incluso para fabricar filamentos de emisión de electrones (US Patent Number 5,727,978).

El uso de métodos basados en ataque con haces de iones focalizados con un sistema de barrido de doble haz (haz de iones focalizados y haz de electrones) al que llamaremos FIB a partir de ahora ha demostrado ser una forma rápida y fiable de fabricar nanoagujas de una gran variedad de materiales (Miller, M. K.; Russell, K. F.; Thompson, G. B., Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB. *Ultramicroscopy* 2005, 102, (4), 287-298; Thompson, K.; Lawrence, D.; Larson, D. J.; Olson, J. D.; Kelly, T. F.; Gorman, B., *In situ* site-specific specimen preparation for atom probe tomography. *Ultramicroscopy* 2007, 107, (2-3), 131-139). La forma más extendida de fabricar nanoagujas consiste en atacar la muestra sólida con un patrón en forma de anillo con diámetro variable (el llamado *Annular Milling Method*, AMM) (Miller, M. K.; Russell, K. F.; Thompson, G. B., Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB. *Ultramicroscopy* 2005, 102, (4), 287-298; Larson, D. J.; Foord, D. T.; Petford-Long, A. K.; Liew, H.; Blamire, M. G.; Cerezo, A.; Smith, G. D. W. In Field-ion specimen preparation using focused ion-beam milling, *Irbid, Jordan*, Sep 12-18, 1998; Elsevier Science Bv: *Irbid, Jordan*, 1998; pp 287-293). Sin embargo, se han propuesto otras formas de fabricar nanoagujas con el FIB, como cortar un hilo horizontal de la superficie de la muestra y llevarlo a una rejilla (Saxey, D. W.; Cairney, J. M.; McGrouther, D.; Honma, T.; Ringer, S. P., Atom probe specimen fabrication methods using a dual FIB/SEM. *Ultramicroscopy* 2007, 107, (9), 756-760), o el método *cut-out*, donde a una lámina adelgazada se le cortan ambos lados dejando un pilar de reducido tamaño en medio (Saxey, D. W.; Cairney, J. M.; McGrouther, D.; Honma, T.; Ringer, S. P., Atom probe specimen fabrication methods using a dual FIB/SEM. *Ultramicroscopy* 2007, 107, (9), 756-760). La principal ventaja de la fabricación de nanoagujas por FIB consiste en que la zona de interés donde se fabricará la aguja puede ser seleccionada de la superficie de la muestra con una precisión del orden del nanómetro, lo cual no se puede conseguir con otras técnicas como electropolido. Sin embargo, cuando la zona de interés necesita ser seleccionada de características estructurales localizadas en el interior de la muestra sólida (y la mayoría de las veces estas características estructurales no son visibles con el detector de electrones secundarios del FIB incluso aunque estuvieran en la superficie) la preparación presenta complicaciones adicionales, y hasta el momento, sólo algunos avances en la instrumentación utilizada ha permitido superar esta dificultad. Por ejemplo, la observación de puntos cuánticos de InAs desde varias direcciones fabricando un pilar que incluya uno de esos puntos cuánticos ha sido posible usando un microscopio electrónico equipado con un sistema FIB, donde es posible hacer el ataque iónico *in-situ* (Inoue, T.; Kita, T.; Wada, O.; Konno, M.; Yaguchi, T.; Kamino, T.; Ieee, Multidirectional trans-

mission electron microscope observation of a single InAs/GaAs self-assembled quantum dot. In 2007 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Conference Proceedings, Ieee: New York, 2007; pp 579-581). Se han publicado otros estudios relacionados con la preparación de muestra en zonas de la muestra localizadas debajo de su superficie, como el análisis de bordes de grano (Pérez-Willard, F.; Wolde-Giorgis, D.; Al-Kassab, T.; López, G. A.; Mittemeijer, E. J.; Kirchheim, R.; Gerthsen, D., Focused ion beam preparation of atom probe specimens containing a single crystallographically well-defined grain boundary. *Micron* 2008, 39, (1), 45-52) o de grietas de corrosión por estrés (Lozano-Perez, S., A guide on FIB preparation of samples containing stress corrosion crack tips for TEM and atom-probe analysis. *Micron* 2008, 39, (3), 320-328), pero en estos casos el defecto o ya es visible con el detector de electrones secundarios porque alcanza la superficie de la muestra, o se puede hacer visible en la superficie mediante ataque químico o pulido.

En la presente invención, se muestra un proceso de fabricación para obtener nanoagujas en lugares específicos localizados en el interior de una muestra sólida, usando un FIB comercial equipado con un detector de electrones secundarios. La utilización de este método se ejemplifica aplicándolo a una muestra de puntos cuánticos de InAs/GaAs crecida por la técnica de epitaxia de gota (Alonso-González, P.; Alen, B.; Fuster, D.; González, Y.; González, L.; Martínez-Pastor, J., Formation and optical characterization of single InAs quantum dots grown on GaAs nanoholes. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, (16). Se ha diseñado un método que engloba preparación por FIB y observación mediante TEM convencional para encontrar la localización de la característica estructural de interés y fabricar una nanoaguja exactamente en esa posición. La relativa simplicidad de este método hace que se pueda aplicar a una gran variedad de características estructurales en diferentes materiales, permitiendo la fabricación de nanoagujas en zonas concretas para una gran diversidad de aplicaciones.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

La preparación de muestra en la forma de nanoagujas es importante, entre otras aplicaciones, porque permite el estudio de características independientes de un material mediante técnicas de caracterización como tomografía electrónica, microscopía de sonda atómica, etc. Para tomografía electrónica, las nanoagujas constituyen el mejor diseño de la muestra para cumplir los requerimientos de espesor de muestra fijo en el rango de giro, etc. Algunos métodos de fabricación de nanoagujas como ataque químico no son específicos respecto a la zona concreta donde se quiere fabricar la aguja, por lo que tienen aplicaciones limitadas. La preparación de muestra usando un haz de iones focalizados, por otro lado, tiene como ventaja principal que el área de interés se puede seleccionar con una precisión del orden de nanómetros en la superficie de la muestra. Sin embargo, para muchos estudios la zona de interés está localizada en el interior de la muestra, por lo que no son visibles desde la superficie de ésta.

La invención que se presenta proporciona un método para la preparación de nanoagujas en zonas concretas en la escala del nanómetro localizadas en el interior de la muestra, mediante el uso de un haz de

iones localizados. En este método, se introducen una serie de marcas en la superficie de una capa de material previamente adelgazada hasta electrón-transparenta, permitiendo la localización de la zona de interés mediante la localización de dichas marcas para el posterior paso de fabricar la aguja.

Este método comprende la deposición de una capa protectora (de polímero o metal, etc.) en la superficie de la muestra, y la eliminación del material localizado a ambos lados de esta capa protectora mediante ataque iónico para dejar una fina capa de material. Posteriormente, esta capa de material se lleva a una rejilla de TEM con un micromanipulador, donde se adelgaza hasta electrón-transparenta por ataque iónico. La mayoría de las características de la microestructura de un material no son observables con el detector de electrones secundarios del FIB y necesitan ser localizadas en un TEM. Así, el método comprende la introducción de unas marcas en la superficie de la capa de material, y la observación de dicha capa por TEM para encontrar la posición de la zona de interés con respecto a las marcas introducidas. Tras esto, se marca la superficie de la capa protectora justo encima de la zona de interés, y se fabrica la nanoaguja por ataque iónico justo en esa marca superficial. Finalmente, si es necesario limpiar la superficie de la aguja de material amorfizado, se puede hacer observando la nanoaguja durante cierto tiempo con un haz de iones de bajo voltaje.

Breve descripción de las figuras

Figura 1.A.- Representación de la capa protectora sobre la superficie de la muestra.

Figura 1.B.- Ilustración de las capas de material eliminadas mediante ataque iónico.

Figura 1.C.- Micromanipulador unido a la capa de material de interés.

Figura 1.D.- Capa de material unida tanto al micromanipulador como a la rejilla de TEM.

Figura 2.A.- Capa de material con marcas grabadas y observada en sección transversal.

Figura 2.B.- Representación del haz de iones durante el ataque para fabricar una nanoaguja.

Figura 3.A.- Capa de material con marca en la superficie de la capa protectora, justo encima de la zona de interés.

Figura 3.B.- Capa de material marcada, observada desde arriba.

Figura 4.- Imagen de TEM en condiciones 002 en campo oscuro de un QD de InAs/GaAs en una lámina marcada.

Descripción detallada de la invención

El método para la fabricación de nanoagujas en zonas localizadas que se propone en esta patente requiere de una capa fina de material electrón-transparente unida a una rejilla de TEM. Para obtener esta capa de material, la utilización del FIB es la opción más adecuada ya que es preciso, rápido y fiable, y se puede aplicar a una gran variedad de diferentes materiales. En la literatura, se proponen distintas formas de obtener una capa fina de material mediante FIB; los métodos clásicos son la técnica *H-bar* (Li, J.; Malis, T.; Dionne, S., Recent advances in FIB-TEM specimen preparation techniques. *Mater. Charact.* 2006, 57, (1), 64-70) y la técnica *lift-out* (Mayer, J.; Giannuzzi, L. A.; Kamino, T.; Michael, J., TEM sample preparation and FIB-induced damage. *MRS Bull.* 2007, 32, (5), 400-407) entre otros, y también se han propuestos algunas variaciones de estos métodos clásicos (Flo-

resca, H. C.; Jeon, J.; Wang, J. G. G.; Kim, M. J., The Focused Ion Beam Fold-Out: Sample Preparation Method for Transmission Electron Microscopy. *Microsc. microanal.* 2009, 15, (6), 558-563)). Aunque cualquiera de estos métodos son válidos para fabricar la fina capa de material necesaria en el método de la presente invención siempre que sean capaces de controlar el espesor final de dicha capa de material, se recomienda el uso de la técnica *in-situ lift-out* (Giannuzzi, L. A.; Drown, J. L.; Brown, S. R.; Irwin, R. B.; Stevie, F., Applications of the FIB lift-out technique for TEM specimen preparation. *Microsc. Res. Tech.* 1998, 41, (4), 285-290; Giannuzzi, L. A.; Drown, J. L.; Brown, S. R.; Irwin, R. B.; Stevie, F. A., Focused ion beam milling and micromanipulation lift-out for site specific cross-section TEM specimen preparation. In *Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials Iv*, Anderson, R. M.; Walck, S. D., Eds. Materials Research Society: Warrendale, 1997; Vol. 480, pp 19-27; Giannuzzi, L. A.; Stevie, F. A., A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. *Micron* 1999, 30, (3), 197-204; Langford, R. M.; Rogers, M., *In situ lift-out: Steps to improve yield and a comparison with other FIB TEM sample preparation techniques.* *Micron* 2008, 39, (8), 1325-1330; Overwijk, M. H. F.; Vandenheuvel, F. C.; Bullelieuwma, C. W. T., Novel scheme for the preparation of transmission electron-microscopy specimens with a focused ion-beam. *J. Vac. Sci. Technol. B* 1993, 11, (6), 2021-2024) ya que tiene una alta probabilidad de éxito ya que es un proceso bien controlado; debido a esto, se va a describir este método en detalle. Sin embargo, cabe destacar que esta descripción no pretende limitar esta invención a este método de fabricación de capas electrón-transparentes, ya que cualquier otro método para fabricar dichas capas con las características incluidas en las reivindicaciones es igualmente válido. También cabe destacar que en adelante, en la utilización del FIB el voltaje de aceleración del haz de iones estará en el rango 5 kV-30 KV, siendo un haz de iones Ga, de iones Au, de iones Ar, de iones Li, e iones Be, de iones He o de iones de Au-Si-Be, y la corriente está en el rango 1 pA-20 nA.

La Fig. 1.a-d muestra esquemáticamente el proceso de fabricación de una capa electrón-transparente de material mediante el método *in-situ lift-out*. La Fig. 1.a muestra una capa protectora (1) depositada en la superficie de la muestra (2); normalmente, la capa protectora es una capa de metal depositada con la ayuda del haz de electrones o de iones mediante deposición en fase vapor (CVD), aunque puede estar hecha de otros materiales como C, polímeros, etc. La Fig. 1.b muestra el resultado de eliminar material (3) a ambos lados de la capa protectora (2) mediante ataque con el haz de iones; de esta forma, debe quedar una capa de material de unas 2 μm de espesor. La corriente del haz de iones para eliminar material debe ser adecuada para la naturaleza del material de la muestra: debe alcanzarse un compromiso de modo que el proceso de ataque no sea excesivamente agresivo, pero que se pueda realizar en un tiempo razonable. La Fig. 1.c muestra el micromanipulador (4) que se une a la capa delgada de material (5); dicha capa debe ser separada de la muestra cortando por la línea de puntos (6) y llevada a la rejilla de TEM (7), como se muestra en la Fig. 1.d. La unión de la capa fina de material al micromanipulador o a la rejilla se produce

depositando una capa de material (8) entre ellos (puede ser el mismo material que la capa protectora), y la separación de dicha capa del material de partida o del micromanipulador se lleva a cabo por ataque iónico a lo largo de la línea de puntos (6) en las figuras.

Una vez que la capa de material está unida a la rejilla de TEM, debe ser adelgazada hasta electrón-transparentencia. En el método descrito en esta invención, el espesor final de la capa en este paso debe alcanzar un compromiso: debe ser electrón-transparente, ya que la posición de la zona de interés debe ser observable por TEM. Sin embargo, no debe ser demasiado fina, ya que esto la haría demasiado débil para los pasos posteriores de marcar la superficie de la capa y fabricar la nanoaguja. El espesor final deberá ser elegido según la naturaleza del material de la muestra (en general, deberá estar comprendido en el rango 20-350 nm), pero una buena aproximación sería un valor entre 150 y 250 nm. La corriente del haz de iones debe ser tan pequeña como sea posible manteniendo un tiempo de ataque razonable, para obtener una buena precisión en el ataque. Debe intentar mantenerse la mayor parte de la capa protectora que se pueda durante el ataque, para lo que es muy útil seguir el proceso de ataque observando con el haz de electrones.

En este punto, la muestra estaría lista para ser observada en TEM y encontrar la posición de la zona de interés, pero no hay que olvidar que la posición de esta zona debe ser reconocible posteriormente en el FIB para poder fabricar la nanoaguja exactamente en esa posición (una gran parte de las características de interés de un sólido no son visibles con el detector de electrones secundarios del FIB). Para conseguir esto, es necesario marcar la capa fina de material con unas marcas que deberán cumplir una serie de requisitos. La idea es que la posición de la zona de interés observada por TEM pueda ser localizada en el FIB a partir de la posición de dichas marcas. Así, como primera condición, las marcas deben ser visibles tanto en TEM como en FIB. Segundo, deben tener la densidad y tamaño apropiadas de modo que la posición de la zona de interés se pueda localizar a partir de la posición de las marcas con un error de localización razonablemente pequeño. Además, la introducción de estas marcas en la capa no debe afectar a la calidad estructural del área de interés que se quiere estudiar, y deben ser eliminadas preferentemente durante el proceso de fabricación de la nanoaguja. La Fig. 2.a muestra una capa electrón-transparente (6) cubierta por una capa protectora (2) donde se han introducido algunas marcas (10) con el haz de iones para localizar la zona de interés A respecto de dichas marcas. Una vez que la capa está marcada, se puede observar en el TEM para encontrar la posición de la zona de interés respecto de las marcas, y luego se llevará al FIB de nuevo para fabricar las nanoagujas.

Hay diversos métodos para la fabricación de nanoagujas, tales como electropulido (Melmed, A. J., The art and science and other aspects of making sharp tips. *J. Vac. Sci. Technol. B* 1991, 9, (2), 601-608), ataque químico (Kim, Y. C.; Seidman, D. N., An electrochemical etching procedure for fabricating scanning tunneling microscopy and atom-probe field-ion microscopy tips. *Met. Mater.-Int.* 2003, 9, (4), 399-404), etc. Sin embargo, los métodos basados en la utilización del FIB son de los únicos con suficiente precisión para ser utilizados en el método de la presente invención. En lo que sigue, se va a explicar el

AMM (Larson, D. J.; Foord, D. T.; Petford-Long, A. K.; Liew, H.; Blamire, M. G.; Cerezo, A.; Smith, G. D. W. In *Field-ion specimen preparation using focused ion-beam milling*, Irbid, Jordan, Sep 12-18, 1998; Elsevier Science Bv: Irbid, Jordán, 1998; pp 287-293; Miller, M. K.; Russell, K. F.; Thompson, G. B., Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB. *Ultramicroscopy* 2005, 102, (4), 287-298), aunque esta descripción no pretende limitar esta invención a dicho método ya que cualquier otro también basado en el uso del FIB y capaz de fabricar una nanoaguja mediante ataque iónico sería también válido.

La Fig. 2.b muestra un esquema de la aplicación del AMM para fabricar una nanoaguja (11), donde el haz de iones (12) ataca la superficie de la capa protectora (8) según un patrón en forma de anillo con un diámetro interior y exterior determinados. Para aplicar el AMM al método de esta invención, debe tenerse en cuenta la posición relativa de las marcas. Las marcas sólo son visibles con el haz de iones cuando la muestra se observa en sección transversal, sin embargo la nanoaguja se fabrica por ataque iónico desde la superficie superior de la capa protectora, como se muestra en la Fig. 2.b. Así, para fabricar la nanoaguja según las marcas en la sección transversal de la capa, es necesario añadir una marca adicional en la parte superior de la capa protectora, justo encima de una de las marcas anteriores, que podrá tener cualquier forma geométrica de modo que cumpla que la zona en cuestión sea inequívocamente localizable al observarla desde su superficie con el haz de iones, y un tamaño inferior al tamaño final que tendrá la nanoaguja. La Fig. 3.a muestra una visión transversal de la capa donde se muestra la posición de la nueva marca (13) en la superficie superior de la capa protectora (8), y la Fig. 3.b muestra una visión de la parte superior de la capa protectora (8) con la nueva marca (13), como se observaría justo antes de comenzar el ataque iónico para fabricar la nanoaguja.

En esta orientación, se puede fabricar una nanoaguja por ataque iónico, usando un patrón anular de diámetro progresivamente inferior, y eligiendo una serie de corrientes adecuadas en función de la naturaleza del material pero intentando mantenerlas lo más pequeñas posible para conseguir suficiente precisión para fabricar una nanoaguja de reducido diámetro. Una vez que la nanoaguja está fabricada, para algunas aplicaciones como para análisis por TEM es recomendable limpiar la superficie de la aguja observándolo con el haz de iones a 5 kV durante algunos minutos.

Ejemplo de realización de la invención

La metodología para la fabricación de nanoagujas en zonas concretas a escala nanométrica localizadas debajo de la superficie de la muestra se puede aplicar a la preparación de muestra para tomografía electrónica de muestras de estructuras epitaxiales de QDs de InAs crecidos sobre substratos de GaAs, en muestras donde la densidad de QDs es muy baja.

Para el proceso de fabricación de la nanoaguja, el primer paso del método consiste en proteger la superficie de la muestra para luego eliminar material por ataque iónico hasta formar una capa delgada que será llevada a una rejilla de TEM. Para la mayoría de semiconductores, una deposición de Pt inicial producida con el haz de electrones durante una media hora (15 kV, 2 nA) es suficiente para reforzar la superficie de la muestra antes de la deposición de Pt mediante

el haz de iones (30 kV, 0.3 nA). Preferiblemente, esta capa de Pt debe tener un espesor de unas 2 μm , una anchura de entre 1 y 3 μm , y la longitud puede variar entre 2 y 20 μm , aproximadamente (normalmente depositamos una capa de unas 10-15 μm). Tras esto, se elimina material a ambos lados de la capa de Pt para dejar una capa fina de material de interés; la profundidad de la capa de material que se elimina es normalmente de entre 2 y 10 μm dependiendo de dónde se encuentre la zona de interés (en nuestro caso, 4 μm es suficiente), la longitud de esta capa de material a eliminar será ligeramente superior a la longitud de la capa protectora de Pt y la anchura debe ser tal que longitud/anchura = 1.5-2. La capa de material de interés final debe ser de unas 2 μm de espesor. Para eliminar material en este paso, se suelen usar corrientes de 7 nA hasta una distancia de 4 μm de la capa de Pt, y a partir de ahí de 1 nA.

Tras esto, la capa de material se lleva desde la muestra hasta la rejilla de TEM con un micromanipulador. La unión de la capa de GaAs al micromanipulador o a la rejilla de TEM se realiza depositando C con una corriente de 0.1 nA, mientras que la separación de dicha capa de la muestra o del micromanipulador, por ataque iónico a 0.1 nA.

En este punto, la capa de material es adelgazada hasta electrón-transparente. Como se ha mencionado anteriormente, el espesor final de la capa debe alcanzar un compromiso ya que debe ser transparente a los electrones pero no debe ser demasiado fina ya que esto la haría demasiado débil para los pasos posteriores de marcar la superficie de la capa. Para GaAs, un espesor final de 250 nm es aceptable. La corriente para este proceso de adelgazamiento debe reducirse secuencialmente para mejorar la precisión del ataque químico a la vez que se optimiza la duración del proceso. Para GaAs, se puede usar 0.1 nA hasta que la capa de material mida unos 400 nm de espesor aproximadamente, y 0.05 nm hasta que mida unos 250 nm.

El siguiente paso en el método de esta patente consiste en marcar la capa de material y llevarla al TEM, para observar la posición de los QDs y ser capaz de localizarlos en el FIB tomando como referencia las marcas introducidas. Dichas marcas deben cumplir los requerimientos mencionados anteriormente. Para ello y sabiendo que los QDs tienen un diámetro de unos 25-30 nm, se han diseñado las marcas como una línea de círculos grabados en la superficie de la capa con el haz de iones, con diámetro de 50 nm y profundidad de <50 nm, cuyos centros están separados unos 150 nm. Estas marcas se graban en la capa de GaAs situada sobre los puntos de InAs, ya que si se grabaran en la capa de Pt, lo cual sería más seguro para la muestra, no se observan bien en el TEM. Se recomienda que la capa de material tenga una longitud máxima de 3 μm , ya que si no un número excesivo de marcas en la capa haría difícil localizar los QDs en el FIB. Si la capa de material original es más larga de 3 μm , puede ser cortada en capas más pequeñas cuando se lleva a la rejilla de TEM. Una vez que la capa está marcada, se puede observar en el TEM. La Fig. 4 muestra una imagen de TEM de la muestra marcada en condiciones 002 en campo oscuro, donde se incluye uno de los puntos de InAs.

Para fabricar la nanoaguja en la posición donde está el QD (una vez que ha sido observado en TEM), necesitamos seleccionar la marca más próxima a dicho QD, y grabar una nueva marca en la superficie de

la capa de Pt. Para esta aplicación experimental particular, la nueva marca es un cilindro de diámetro 50-100 nm y profundidad 250 nm justo en la superficie del Pt. La nueva marca servirá para localizar la posición donde se fabricará la nanoaguja. Para obtener una nanoaguja de pequeño diámetro, (<100 nm) para optimizar el análisis por tomografía electrónica, se debe atacar con el haz de iones a un voltaje reducido

de 20 kV. Esto normalmente se lleva a cabo en dos pasos, el primero hasta un diámetro de 200 nm, y el segundo hasta el diámetro final de la nanoaguja. Finalmente, la calidad de la superficie de la nanoaguja se puede mejorar observando la nanoaguja a 5 kV durante algunos minutos (<30 min, dependiendo de la magnificación), para reducir el espesor de la capa de amorfo superficial.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, que partiendo del depósito de una capa de material protector en la superficie de la muestra, la eliminación del material de la muestra a ambos lados de la capa protectora de manera que se deje una capa fina de muestra, la unión de dicha capa fina de muestra a un micromanipulador, cortar la unión entre la capa fina de material y el resto de la muestra, y llevar dicha capa fina de material con el micromanipulador a una rejilla de microscopía electrónica de transmisión, comprende los siguientes pasos:

- Fabricación de una capa de material electrón-transparente unida a una rejilla de TEM.
- Grabar una serie de marcas en la superficie de la capa de material en sección transversal con un haz de iones focalizados.
- Llevar la capa de material marcado al TEM para localizar la zona de interés.
- Grabar una marca en la superficie superior de la capa protectora justo sobre la zona de interés con un haz de iones focalizados.
- Fabricar una nanoaguja en la posición señalada por esta nueva marca con el haz de iones focalizados.

2. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, según la reivindicación 1, donde la capa de material formada por ataque iónico tiene un espesor de entre 20 y 350 nm.

3. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, según la reivindicación 1, donde el voltaje de aceleración del haz de iones está en el rango 5 kV-30 kV, y la corriente está en el rango 1 pA-20 nA.

4. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, según la reivindicación

1, donde el haz de iones focalizados es de iones Ga, de iones Au, de iones Ar, de iones Li, e iones Be, de iones He o de iones de Au-Si-Be.

5. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, según la reivindicación 1, donde las marcas deben ser visibles tanto en TEM como en FIB.

6. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, según la reivindicación 1, donde las marcas deben tener la densidad y tamaño apropiadas de modo que la posición de la zona de interés se pueda localizar a partir de la posición de las marcas con un error de localización suficientemente pequeño como para alcanzar el objetivo del método.

7. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, según la reivindicación 1, donde la marca en la superficie superior de la capa protectora grabada con el haz de iones tenga cualquier forma geométrica de modo que cumpla que la zona en cuestión sea inequívocamente localizable al observar-la desde su superficie con el haz de iones.

8. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, según la reivindicación 1, donde el tamaño de la marca en la superficie superior de la capa protectora sea inferior al tamaño final que tendrá la nanoaguja.

9. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, según la reivindicación 1, donde la nanoaguja se fabrica recomendablemente con un patrón en forma de anillo, o con cualquier otro de los procedimientos mencionados en la literatura que tengan la precisión requerida.

10. Método para la fabricación de nanoagujas en zonas de interés localizadas en el interior de muestras sólidas a escala nanométrica, según la reivindicación 1 donde la nanoaguja se fabrica con una serie de corrientes lo suficientemente pequeñas como para que dicha nanoaguja tenga un diámetro reducido, dichas corrientes dependerán del material con el que se esté trabajando.

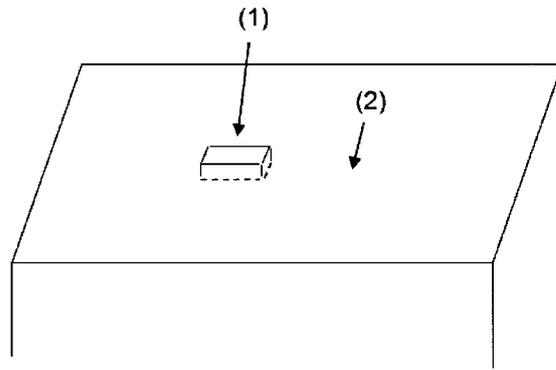


Fig. 1.A

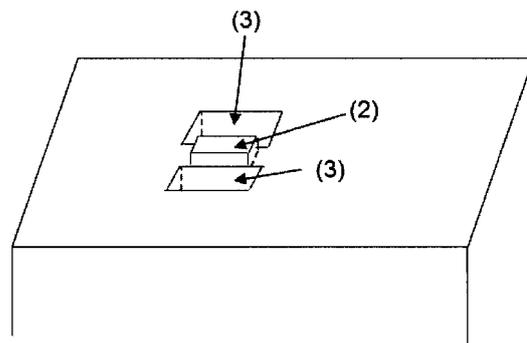


Fig 1.B

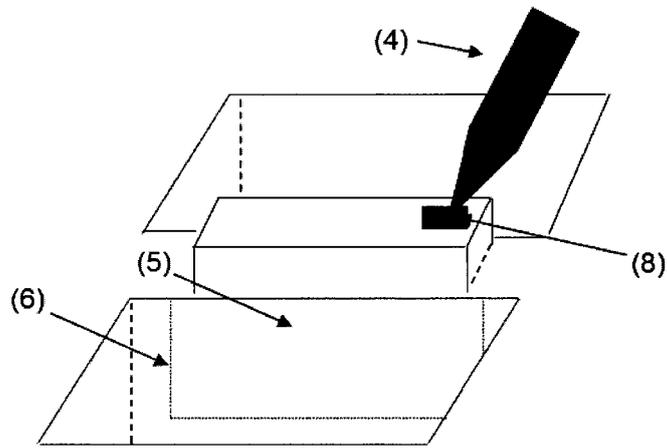


Fig 1.C

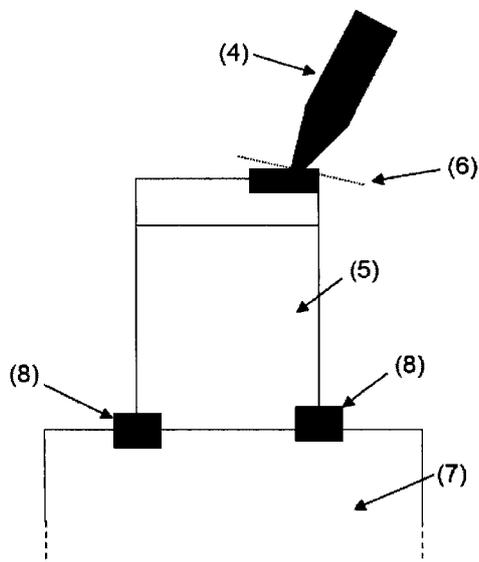


Fig 1.D

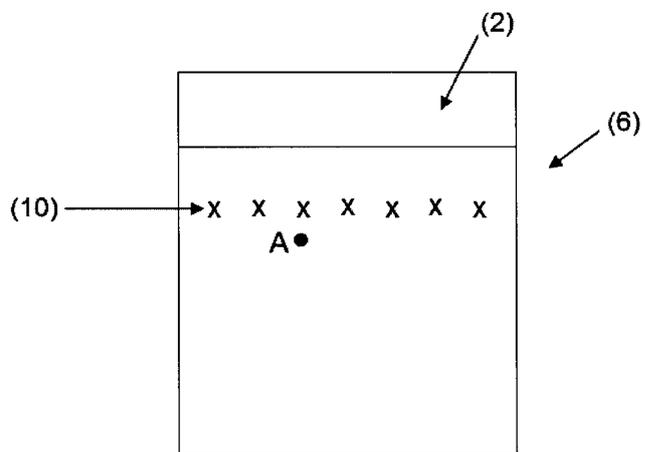


Fig 2.A

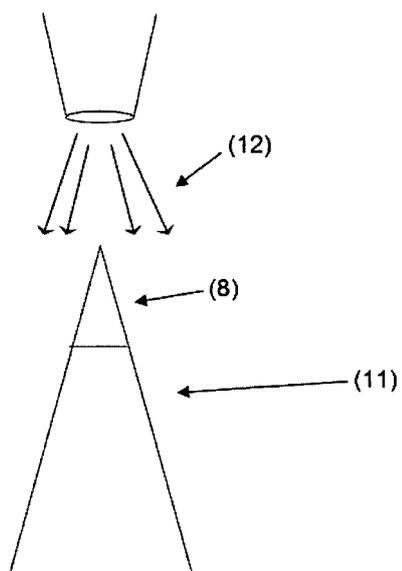


Fig. 2.B.

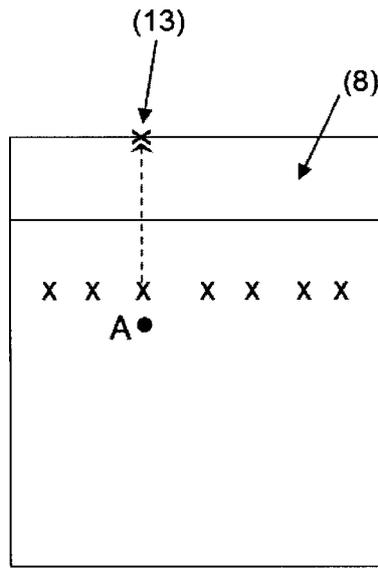


Fig. 3.A

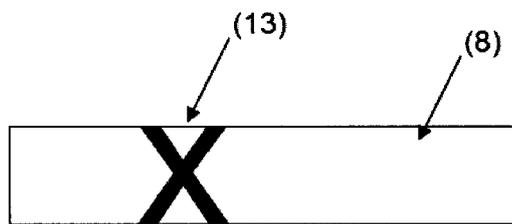


Fig 3.B

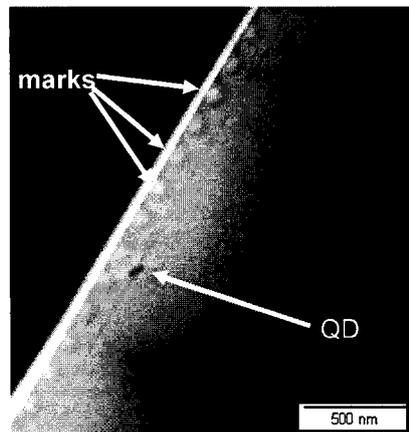


Fig. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201000911

②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.07.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **H01J37/28** (2006.01)
G01N1/28 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2008051880 A2 (FEI CO et al.) 02.05.2008, párrafos [11-18].	1-10
A	US 2003183776 A1 (TOMIMATSU SATOSHI et al.) 02.10.2003, párrafos [6],[147].	1-10
A	EP 1209737 A2 (HITACHI LTD) 29.05.2002, párrafos [42-43].	1-10
A	US 2004245464 A1 (IWASAKI KOUJI et al.) 09.12.2004, párrafos [2],[6-7].	1-10

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
26.09.2011

Examinador
B. Aragón Urueña

Página
1/4

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

H01J, G01N

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, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.09.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-10	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	WO 2008051880 A2 (FEI CO et al.)	02.05.2008
D02	US 2003183776 A1 (TOMIMATSU SATOSHI et al.)	02.10.2003
D03	EP 1209737 A2 (HITACHI LTD)	29.05.2002

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 presente invención es un método para la fabricación de nanoagujas empleando la microscopía electrónica de transmisión y el ataque con haces de iones focalizados.

El documento D01 divulga un método y aparato para la extracción de muestras. Describe las técnicas empleadas en el estado de la técnica como "lift-out" que utiliza haces de iones focalizados (FIB) para obtener muestras de un sustrato sin dañar las partes colindantes del sustrato. Las muestras que son muy finas son transferidas y montadas sobre una rejilla metálica con un film transparente electro transparente para ser sometidas a microscopía electrónica de transmisión (TEM). La muestra que se encuentra en TEM es transferido a otro sistema FIB donde la muestra es reducida en una sección. (Ver párrafos 11-18).

El documento D02 divulga un procedimiento y aparato para la fabricación de muestras. Como método convencional se emplea haces de iones focalizados (FIB). En uno de los modos de realización emplean un marcaje para especificar la posición específica de la muestra a la cual se le aplica un haz de iones focalizados. (Ver párrafos 6, 147).

El documento D03 divulga un método para la fabricación de micromuestras usando un haz de iones focalizados para la separación. Dicho haz se aplica sobre la superficie para separar una membrana fina la cual es trasladada al soporte TEM. (Ver párrafos 42, 43).

Ninguno de los documentos citados describe un método para fabricar nanoagujas por FIB incluyendo la introducción de marcas en una capa de material electrotransparente y la observación por TEM, fabricando una capa de material electro transparente como primera etapa tal y como se menciona en las reivindicaciones 1-10. Por lo tanto la invención es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6.1, Art. 8.1 Ley Patentes).