UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



"OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE RUTENIO Y ÓXIDO DE RUTENIO"

TESIS

QUE PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

FERNANDO SOLORIO SOTO

DIRECTORES:

DR. HUGO TIZNADO VÁZQUEZ

DR. FRANKLIN DAVID MUÑOZ-MUÑOZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO, DICIEMBRE DE 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE RUTENIO Y ÓXIDO DE RUTENIO

TESIS

QUE PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

FERNANDO SOLORIO SOTO

Aprobada por:

Dr. Hugo Jesús Tíznado Vázquez Director (Presidente)

Dra. Eunice Vargas Viveros Sinodal (Vocal)

Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez Sinodal (Vocal)

Tun

Dr. Franklin David Mañoz Muñoz Codirector (Secretario)

Dr. Eder Germán Lizárraga Medina Sinodal (Vocal)

Resumen

Se fabricaron películas delgadas de rutenio por la técnica de depósito de capa atómica (ALD) usando Bis(etilciclopentadienil)rutenio (Ru(EtCp)₂) como precursor y ozono (O₃) u oxígeno (O₂) como agente oxidante. Se utilizó silicio (100) recubierto con óxido de zirconio (ZrO₂) como material de soporte, mientras que el proceso fue realizado en un reactor ALD modelo Beneq TFS-200. Se logró disminuir la temperatura de depósito de 350 °C a 250 °C al usar O₃ como agente oxidante. Las muestras resultantes fueron caracterizadas por Elipsometría, Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (XRD) y medición de cuatro puntas como prueba eléctrica.

De acuerdo con los resultados de composición química de las muestras, se logró determinar la influencia de los diferentes parámetros de depósito para la obtención de películas de rutenio (Ru) u óxido de rutenio (RuO₂). Se propuso también una guía de colores asociada al espesor y estado de oxidación. El encontrar la menor temperatura de depósito posible, incrementa la compatibilidad con diferentes materiales para trabajar en un proceso continuo de fabricación por ALD en forma de nanolaminados.

Abstract

Ruthenium thin films were grown by Atomic Layer Deposition (ALD) using Ru(EtCp)2 (Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium) as precursor and ozone (O₃) or oxygen (O₂) as reactant. Silicon wafers (100) covered with zirconium oxide film as glue layer were used as substrates. The process was developed in a Beneq TFS-200 model. The temperature was lowered from 350 °C to 250 °C using O₃ as reactant. The fabricated films were characterized by Ellipsometry, X-ray Photoelectrons Spectroscopy, X-ray Diffraction and four probe resistivity measurement.

By chemical analysis was determined how the parameters involved in the process are a key to obtain either ruthenium (Ru) or ruthenium oxide (RuO₂) by controlling the thin film oxidation state. Also a color guide was proposed related to thickness and oxidation state. Lower temperature deposition increases the compatibility to work with different materials in nanolaminates fabrication, it means, under the same process.

Dedicatoria

De manera muy especial, este trabajo lo dedico para una persona que siempre estuvo conmigo, aún en las primeras etapas de este este trabajo. Tristemente para mí, para sus descendientes, las personas de la cuadra, los choferes de los microbuses, y todos los que la conocieron, se nos adelantó al cielo. Este trabajo lo dedico con cariño a mi abuelita Lupe, quien siempre se preocupó por mí; quien siempre podía brindarme un taquito de frijoles preparado con mucho amor; quien me compartió su techo mis primeros tres años de vida y sus últimos cinco. Ahora al fin descansa, después de 84 años de no sentarse porque siempre andaba limpiando, cocinando o regañando a los muchachos de la cuadra, esto siempre y cuando estuviera su corrida de toros o lucha libre. De ella aprendí muchas cosas y con gusto las llevaré en mi memoria, pero sobre todo aprendí que siempre hay algo por hacer en todo momento. Por todo lo que no le pude decir, mi esfuerzo se lo dedico con este trabajo y todos los que se me presenten en la vida.

Agradecimientos

A mis padres por apoyarme siempre en mis decisiones, y por ayudarme a forjar mi camino. Por enseñarme que la vida se gana con esfuerzo y dedicación. A mis pequeñas hermanas, por ser mi motivo de salir adelante, y darme la fuerza de servirles de ejemplo.

Al Dr. Hugo Tiznado, por confiarme este trabajo y permitirme adquirir experiencia en el laboratorio, además de transmitirme enseñanzas y modos de pensar a lo largo de este tiempo. Al Dr. Franklin Muñoz-Muñoz por abrirme la puerta para entrar en el mundo de los laboratorios de nano. Al comité de tesis por su disposición y apoyo.

A la Universidad Autónoma de Baja California por permitirme formarme académicamente, y por el apoyo brindado para usar sus laboratorios, así como permitirme realizar mi intercambio estudiantil. Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por permitirme usar sus instalaciones.

A los técnicos que me apoyaron en el desarrollo de resultados. Al M. C. David Domínguez, por su apoyo en XPS. A la Dra. Noemi Abundiz y Dr. Eder Lizárraga por su apoyo en el tratamiento de datos de elipsometría. A Dr. Nicola Nedev y M. I. Óscar Pérez, por su apoyo en la medición por elipsometría. Al Dr. Enrique Iñiguez y M.C. Eloísa Aparicio por su apoyo en medidas por XRD. Al M. I. Jorge Vázquez por su apoyo en mediciones eléctricas. A Dr. Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Dr. Enrique Murillo, Dr. Jesús Díaz por su apoyo técnico.

A los proyectos UNAM-DGAPA-PAPIME PE100318, PE101317, PE210219; UNAM-DGAPA-PAPIIT IN113219, IN112117, IN113219, IA101018; y FORDECyT 272894, por respaldar este trabajo.

A todos los integrantes del laboratorio de Ingeniería en Superficies, por enseñarme lo que sé, por confiar en mi trabajo y por permitirme apoyarlos en todas las actividades que se han presentado. A los Dr. Hugo Borbón y Dr. Javier López, por ser más que mentores, un amigo con quien contar.

A mis amigos y compañeros que hice durante toda la carrera, que estuvieron siempre para pasar un buen momento y hacer de esta experiencia la más placentera, aun en periodos de exámenes y tesis. Nombraría a cada uno, pero necesitaría más hojas de lo que conlleva esta tesis. Sin embargo, espero que cada uno tenga claro el aprecio que le tengo.

Contenido

Resumen II
AbstractIII
DedicatoriaIV
AgradecimientosV
Índice de figuras VII
Índice de tablas VIII
1. Introducción1
2. Antecedentes
3. Hipótesis
4. Objetivos10
4.1. Objetivo General10
4.2. Objetivos específicos10
5. Metodología11
5.1. Generador de ozono11
5.2. Fabricación de películas delgadas12
5.3. Caracterización de películas delgadas14
6. Resultados y discusiones16
6.1. Nucleación
6.2. Disminución de temperatura17
6.3. Ozono
7. Conclusiones
8. Bibliografía
9. Anexos
9.1. Métodos de caracterización
9.1.1. Elipsometría
9.1.2. XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X)
9.1.3. XRD (Difracción de Rayos X)
9.1.4. Método de cuatro puntas

Índice de figuras

Figura	1	Colores de Ru reportados para cada estado de oxidación que presenta	.1
Figura	2	Aplicaciones del rutenio: celdas solares, supercapacitores, y en nanotecnología	.1
Figura	3	Clasificación de nanoestructuras tridimensionales.	.2
Figura	4	Dispositivos comerciales basados en películas delgadas	.2
Figura	5	Materiales depositados por ALD sobre obleas de silicio	.3
Figura	6	Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃) a distintos espesores crecidos por ALD	.3
Figura	7	Proceso del ciclo ALD.	.4
Figura	8	Ventajas de ALD frente a otras técnicas	.5
Figura	9	Molécula de Bis(etilciclopentadienil)rutenio.	.5
Figura	10	El equilibrio entre la temperatura de depósito, la concentración y la capacidad del	
		oxidante determinan las condiciones del proceso necesarias para la fabricación	.6
Figura	11	El rango óptimo de trabajo de un precursor se conoce como ventana ALD	.7
Figura	12	Gradiente de colores en un reactor ALD: A:Mayor espesor; B: Menor espesor	.8
Figura	13	a) Diagrama de línea de gases para generador de O3. b) Sistema instalado en ALD.	
			. 1
Figura	14	Lista de variables consideradas en este trabajo1	.2
Figura	15	Etapas del proceso de experimentación1	2
Figura	16	Sustratos utilizados para la prueba de adherencia1	.3
Figura	17	Restrictores de flujo fabricados para aumentar la presión del reactor 1	.3
Figura	18	Equipos utilizados en este trabajo. A) ALD, B) Elipsómetro, C) XPS, D) XRD, E)	
		Sourcemeter	.5
Figura	19	Cambio de color en muestras con distintos sustratos1	.6
Figura	20	Interpretación de espesores obtenidos, producto de la nucleación en cada material.	17
Figura	21	Efecto de O ₃ sobre la temperatura de fabricación1	.8
Figura	22	Distribución de colores presentados al trabajar con O ₃ (200 g/m ³)1	.8
Figura	23	Índices de refracción obtenidos por elipsometría espectroscópica1	.9
Figura	24	Influencia de valores sobre el efecto de O3: a) presión de entrada, b) dosis2	20
Figura	25	Influencia de la presión y tiempo de residencia2	20
Figura	26	Cinta calefactora cubriendo línea de O_2/O_3	!1
Figura	27	Efecto del calentamiento de O2 a 275 °C en el índice de refracción2	21
Figura	28	Área de depósito de Ru al calentar O ₃ previo al reactor2	2
Figura	29	Condiciones de depósito para la obtención de Ru y RuO ₂ 2	2
Figura	30	Comparación elipsométrica entre Ru fabricado con O_2 (Ru-350°C-O ₂) y con O_3	
		(Ru-250°C-O ₃)	23
Figura	31	Resultados XPS para las muestras (Ru-250°C-O ₃) y (RuO ₂ -275°C-O ₃)2	23
Figura	32	Comparación de XRD entre rutenio fabricado con O ₂ a 350 °C (Ru-350°C-O ₂) -	
		línea verde- y con O_3 a 250 °C (Ru-250°C- O_3) –línea azul	24
Figura	33	Diferencia de espectros XRD entre Ru (Ru-350°C-O ₂) -línea verde- y RuO ₂ (RuO ₂	2-
		275°C-O ₃) –línea rosa2	24
Figura	34	Imagen de SEM a corte transversal de una película de Ru2	25

Figura 35 Guía de colores para RuO ₂ y Ru.	26
Figura 36 Diagrama de análisis por elipsometría.	31
Figura 37 Esquema de la técnica de XPS.	32
Figura 38 Fundamento de medición de XRD, basado en la ley de Bragg	33
Figura 39 Configuración para la medición de 4 puntas para resistividad.	34

Índice de tablas

Tabla 1 Espesores obtenidos por elipsometría, con su respectivo error cuadrático med	io(MSE)
y tasa de crecimiento(GPC), así como espesor obtenido por SEM	25
Tabla 2 Valores de resistividad para diferentes muestras fabricadas	26

1. Introducción

Rutenio (Ru) pertenece al grupo de los metales nobles, puede presentar distintos estados de oxidación (-2, 0, +2, +3, +4, +6, y +8)¹, donde 0, +4 y +8 son los más estables. Por esta razón, estos últimos son los más representativos para este trabajo (Figura 1). En su estado metálico es de color plateado. El óxido de rutenio (IV) (RuO₂) se caracteriza por ser un sólido negro en bulto, aunque en espesores delgados se han reportado en colores morado y/o azul.² Además de estos, el óxido de rutenio (VIII) (RuO₄) es un sólido volátil de color amarillo con punto de evaporación a 130 °C.³



Figura 1 Colores de Ru reportados para cada estado de oxidación que presenta.

Además, la buena conductividad de rutenio, incluso en estado oxidado, lo hace propicio para emplearlo en contactos eléctricos.¹ Ésta propiedad ha sido aprovechada en la nanoescala, catalogándolo como un candidato atractivo como electrodo en películas delgadas, no sólo Ru sino también RuO₂, con aplicaciones en celdas solares, transistores, supercapacitores, memorias de acceso aleatorio (RAM), entre otras, (Figura 2) debido a su alta compatibilidad con materiales de alta constante dieléctrica, alta estabilidad térmica y baja resistencia.^{2,4–6}



Figura 2 Aplicaciones del rutenio: celdas solares, supercapacitores, y en nanotecnología.

Las nanoestructuras se pueden clasificar de acuerdo a sus dimensiones geométricas, desde cero-dimensional (0D) hasta tri-dimensional (3D) (Figura 3).⁷ Las películas delgadas se clasifican como estructuras 2D, donde es el espesor la dimensión que se debe controlar, mientras que las dos dimensiones laterales se dejan extender libremente. Éstas han jugado un rol importante para el desarrollo de nuevas tecnologías, especialmente aquellas que ayudan a miniaturizar y optimizar componentes electrónicos, dotando a dispositivos ya existentes con nuevas propiedades.^{8,9}



Figura 3 Clasificación de nanoestructuras tridimensionales.

Las películas delgadas tienen aplicaciones en diversas áreas (Figura 4).Su aplicación en electrónica ha ayudado a reducir las dimensiones de los dispositivos e incrementado sus capacidades, ratificando así la ley de Moore.^{9,10} Incluso se habla de electrónica flexible y transparente, como en celulares y celdas solares.^{11–13} También se han aplicado en filtros ópticos, como protección UV en las ventanas de los vehículos o como sensores transparentes.¹⁴ De igual forma, su aplicación biomédica en ingeniería de tejidos o entrega de medicamentos resulta de interés por los alcances potenciales que ofrece esta tecnología.¹⁵



Figura 4 Dispositivos comerciales basados en películas delgadas.

Por otra parte, se sabe que el color de los objetos es producto de la interacción de la luz con éstos.¹⁴ Por lo tanto, es de esperarse que el color a escala nanométrica cambie entre distintos materiales como lo hacen en la macroescala (Figura 5). Incluso en la nanoescala se presentan diferencias de color al variar el espesor de una película delgada del mismo material, (Figura 6).



Figura 5 Materiales depositados por ALD sobre obleas de silicio.



Figura 6 Óxido de aluminio (Al_2O_3) a distintos espesores crecidos por ALD.

El control del espesor y la composición química de las películas delgadas es un aspecto fundamental para el desarrollo de cualquier tipo de tecnología. La medición de tales espesores se puede realizar por una variedad de técnicas, como lo son elipsometría, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La composición química se puede determinar por técnicas como Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS), Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), entre otras. Sin embargo, estas técnicas especializadas resultan ser costosas y algunas requieren mucho tiempo. ^{16–18}

Por esta razón, con este trabajo se propone un método muy práctico que permite identificar el espesor y estado de oxidación de películas de Ru y RuO₂, el cual consiste en observar a simple vista el color de la muestra y comparar contra una escala de colores. Para lo anterior, se optimizaron las condiciones de fabricación a alta temperatura, y enseguida, se desarrollaron protocolos para fabricar a menores temperaturas. Se utilizó ozono (O₃) como agente oxidante, lo cual implicó diseñar e instalar un sistema de generación y suministro de O₃.

2. Antecedentes

La técnica ALD fue introducida en 1977 como ALE (del inglés, "Atomic Layer Epitaxy") siendo una variante del tipo de depósitos por vapor químico (CVD).^{19,20} En esta técnica el depósito de las películas se basa en el crecimiento autolimitado de capas monoatómicas mediante la repetición de cuatro pasos que componen un ciclo, el cual se muestra en la Figura 7. La primera mitad del ciclo típicamente consiste en dosificar un pulso de precursor que contiene el material deseado a depositar, el cual se adsorbe en la superficie del sustrato al reaccionar con las especies de óxido nativo presentes. Tras un tiempo suficiente de reacción se realiza una purga, haciendo vacío al reactor con la finalidad de eliminar el excedente de precursor en la cámara, así como los residuos de las reacciones llevadas a cabo. El segundo medio ciclo consiste en un pulso de un agente reactante para la remoción de las moléculas o partículas diferentes al material deseado ya adsorbido. Por ejemplo, en el caso que se trate de una molécula organometálica, el agente reactante eliminará la parte orgánica de la molécula. Nuevamente se realiza una purga para retirar de la cámara aquellos residuos de la reacción y excedentes del reactante. Durante el proceso se emplea un gas inerte, como lo puede ser nitrógeno o argón.^{9,19,21,22}



Figura 7 Proceso del ciclo ALD.

Como resultado de esta secuencia de pasos, se obtiene una película uniforme y conformal, es decir, de alta calidad. Ya que el depósito no depende de la línea de vista es

indiferente a la dirección de llegada de los precursores, resultando en recubrimientos uniformes sin importar la geometría del sustrato. La baja rugosidad de los depósitos promueve el crecimiento epitaxial, si las condiciones son adecuadas. Otra ventaja es su preciso control de espesor, ya que se puede calcular anticipadamente considerando la tasa de crecimiento.^{21–23} (Figura 8 Ventajas de ALD frente a otras técnicas.



Figura 8 Ventajas de ALD frente a otras técnicas.

Con relación a lo anterior, se ha reportado la fabricación de películas de Ru y de RuO_2 técnica.5,24 De por esta los precursores organometálicos existentes. el Bis(etilciclopentadienil)rutenio (Ru(EtCp)₂) permite la formación de uno u otro material (Figura 9).^{24–26} Este precursor cuenta con una presión de vapor de 0.18 Torr a 80 °C. La temperatura de fabricación con este precursor ha sido reportada entre 225 °C y 400 °C.^{27,28} En general, las películas de Ru obtenidas por esta técnica han resultado con valores de resistividad en el rango de 12-20 $\mu\Omega$ ·cm, mientras que en RuO₂ los valores oscilan alrededor de 70 $\mu\Omega$ ·cm.^{5,25,28,29} (Cu=1.72 $\mu\Omega$ ·cm; Al=2.68 $\mu\Omega$ ·cm; Pt=10.6 $\mu\Omega$ ·cm)³⁰



Figura 9 Molécula de Bis(etilciclopentadienil)rutenio.

El producto final, Ru, RuO₂ o RuO₄ depende de las condiciones de depósito.^{24,25} Se ha encontrado que una alta presión de Oxígeno (O₂) en el proceso favorece la formación de RuO₂ sobre la de Ru. Del mismo modo, mayores temperaturas favorecen al RuO₂,^{24,31} es decir, el

producto obtenido depende del equilibrio entre la temperatura de depósito, la capacidad oxidante y concentración del reactante y la presión de éste en el medio (Figura 10);²⁷ en otras palabras, mayor oxidante presente en la reacción, más oxidada será la muestra.



Figura 10 El equilibrio entre la temperatura de depósito, la concentración y la capacidad del oxidante determinan las condiciones del proceso necesarias para la fabricación.

La capacidad oxidante del reactante debe ser capaz de romper los enlaces de la molécula precursora. Algunos reactantes utilizados son agua, O_2 , O_3 y plasma, siendo el agua el reactante más común por su costo y fácil manejo.²² Sin embargo, el precursor Ru(EtCp)₂ no ha sido reportado con agua, requiere de algo más reactivo como lo es O_2 .^{27,32}

El uso de O_3 como agente reactante, al ser a su vez más reactivo que O_2 , ha reportado depósitos de mayor pureza y una reducción en la nucleación. Además, permite disminuir la temperatura de fabricación respecto al O_2 .²⁶ El O_3 se obtiene de ionizar gas de O_2 . La concentración total del gas está en función de la energía suministrada por una diferencia de potencial. Este no puede ser almacenado, ya que su concentración disminuye con el tiempo y con la temperatura. Por esto, se requiere preferentemente de un generador de O_3 instalado directamente en el equipo de fabricación de películas delgadas.

Kim et. al. encontraron que usar diferente concentración de este gas en la reacción con el precursor mencionado de Ru, es posible obtener ya sea Ru, RuO₂ y/o RuO₄. Los valores reportados de concentración de O₃ son del rango de 0-100 g/m³, 100-200 g/m³ y mayor de 200 g/m³ respectivamente. Estos valores fueron reportados a una temperatura baja en el orden de 250 °C, logrando películas de mayor pureza que con O₂, además de promover una mejor nucleación del material.²⁶

Los metales nobles como este, requieren un mayor número de ciclos de incubación o nucleación que los óxidos dieléctricos y nitruros.^{21,27,32,33} Esto significa que el material no comenzara a crecer en el primer ciclo, sino que requiere un cierto número de ciclos para que se origine la primer capa, de la cual comenzará un crecimiento normal. Esta afinidad depende del sustrato sobre el cual se pretenda fabricar.^{33,34}

La temperatura mínima de fabricación con O_3 tiene un límite que depende del precursor. En ALD existe un término llamado "ventana ALD", haciendo referencia al rango de temperaturas óptimo en cual se puede trabajar y obtener un crecimiento controlado.^{21,22,35} Fuera de este rango ocurre condensación o descomposición del precursor, lo cual conlleva al modo de crecimiento CVD, también se puede tener baja reactividad o desorción del precursor lo cual se expresa como deficiencias en la calidad de la película (Figura 11).



Figura 11 El rango óptimo de trabajo de un precursor se conoce como ventana ALD.

Cuando se presenta un crecimiento no controlado, con reacciones tipo CVD (en el atmosfera y de adsorción sobre el sustrato),^{16,36} es posible observar a simple vista la diferencia con un depósito de calidad ALD. En la Figura 12 se aprecia un reactor que presenta un gradiente de colores (efecto arcoíris). Este efecto, a pesar de ser llamativo, representa un depósito incorrecto; que incluso puede tener repercusiones en el equipo. Este efecto arcoíris se traduce en un gradiente de espesores, donde la región de color blanco señalada con "A", indica un espesor muy grueso. A medida que se avanza en el reactor en "B", los colores van cambiando indicando espesores más delgados.



Figura 12 Gradiente de colores en un reactor ALD: A:Mayor espesor; B: Menor espesor .

La importancia del color en la etapa de fabricación no solo ayuda a esclarecer problemas técnicos y atenderlos oportunamente, sino que puede ayudar a la identificación del espesor y del estado de oxidación de un material. Comparando con una guía de colores, se puede tener un aproximado del resultado de fabricación, evitando así, la asistencia constante de una técnica especializada que requiere dinero y tiempo, permitiendo una rápida toma de decisiones.

Entre las distintas técnicas especializadas, se encuentra la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, o mejor conocida del inglés como XPS. Ésta permite conocer la composición química del material analizado, además de saber la concentración de cada elemento presente en el material. Diversos autores han identificado las señales principales de Ru y RuO₂ (Ru: $3d_{5/2}=280$ eV, $3d_{3/2}=284.1$ eV; RuO₂: $3d_{5/2}=280.8$ eV, $3d_{5/2}=285$ eV). ^{17,37,38}

Difracción de Rayos X (XRD) ha demostrado que la fase metálica Ru cuenta con una estructura cristalina hexagonal (hcp), mientras que RuO₂ presenta una estructura de tipo rutilo (tetragonal). De cierta forma, es posible identificar no solo la cristalinidad, sino también analizar cambios de composición en el material, permitiendo distinguir entre ambos materiales.^{2,35,39}

Por otra parte, elipsometría permite la posibilidad de inferir el estado de oxidación de las muestras fabricadas de rutenio ALD, comparando el índice de refracción medido con el reportado de Ru y RuO₂. Por esta razón, es una alternativa frente a XPS y XRD en términos de tiempo de medición y costo, contando con un procesamiento de datos más rápido. Además, esta técnica permite principalmente calcular el espesor de películas delgadas, lo cual ayuda a determinar la tasa de crecimiento por ciclo ALD.^{14,16,18}

3. Hipótesis

El uso de oxígeno enriquecido con ozono permite disminuir la temperatura de depósito de rutenio en la técnica de depósito por capa atómica (ALD), al mismo tiempo que se obtiene mayor control en el depósito de películas delgadas de este material para obtener recubrimientos con estado de oxidación 0 o +4, es decir, controlando la formación de Ru o RuO₂.

4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Fabricar una guía colorimétrica a la mínima temperatura de depósito del proceso para la fabricación de películas delgadas metálicas y óxido-metálicas de Ru por la técnica ALD y relacionar las características químicas y eléctricas obtenidas con las condiciones de depósito.

4.2. Objetivos específicos

• Diseñar e instalar un generador de ozono al sistema de depósito por capa atómica Beneq TFS 200.

• Encontrar las condiciones generales de depósito de Ru a la menor temperatura posible con O_2 y con O_3 .

• Controlar y optimizar las condiciones de depósito para obtener recubrimientos de Ru o RuO₂.

• Caracterizar los nanolaminados por medio de elipsometría.

• Caracterizar la composición química de los nanolaminados por XPS.

- Determinar los patrones de difracción cristalinos de los depósitos por medio de XRD.
- Caracterizar las muestras eléctricamente por la técnica de cuatro puntas.
- Relacionar las propiedades químicas y eléctricas con las condiciones de depósito.

• Elaborar guía de colores para la reproducibilidad del proceso de fabricación de Ru y de RuO₂.

5. Metodología

La metodología realizada en este trabajo se dividió en tres partes principales. La primera consistió en la instalación de un sistema de generación de O₃. Después se procedió la parte experimental de fabricación de rutenio, y por último se caracterizaron las muestras obtenidas.

5.1. Generador de ozono

Se diseñó e instaló un sistema de generación de O_3 , (Figura 13) el cual fue acoplado al sistema ALD Beneq TFS-200, localizado en el laboratorio de Ingeniería de Superficies, dentro de las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. El generador BMT-803N fue instalado con un juego de válvulas, medidores y controladores neumáticos, tal como se muestra en la Figura 13-b. El O₃ generado por el equipo es llevado al reactor por medio de una línea de acero inoxidable hasta llegar a una válvula neumática que suministra las dosis establecidas para el depósito. El analizador utilizado para conocer la concentración fue el modelo BMT-964-BT. Éste se encuentra en una línea paralela al reactor. Por esta misma línea mencionada, se encuentra en serie, un destructor de O₃ para la completa degradación del gas en O₂ y su devolución al ambiente.



Figura 13 a) Diagrama de línea de gases para generador de O₃. b) Sistema instalado en ALD.

5.2. Fabricación de películas delgadas

El número de variables consideradas para el control de la fabricación en este trabajo ascienden a 10. (Figura 14) Por cada una de ellas, se pueden considerar por lo menos 3 distintos valores para analizar la tendencia que representan en el proceso. La permutación de las posibles variaciones es un número grande que representa mucho trabajo, tiempo y recursos, por lo que se torna un problema complicado de resolver. Por esta razón, se requiere criterio en la toma de decisiones para llegar a la solución.



Figura 14 Lista de variables consideradas en este trabajo.

La síntesis de películas delgadas de Ru se realizó partiendo de una receta conocida para el equipo ALD del Laboratorio de Ingeniería de Superficies, en un reactor de 3 mm de altura a una temperatura de 350 °C para el reactor y 9 psi de presión de entrada de O₂, con pulsos de dosis de 500 ms para el precursor y reactante. El precursor utilizado en la síntesis es Ru(EtCp)₂.

El proceso de experimentación se dividió en 3 etapas (Figura 15). La primera consistió en la optimización de recursos para aprovechar de mejor manera la experimentación. La segunda etapa consistió exclusivamente en la disminución de la temperatura utilizando O_2 y O_3 como reactantes. Por último, y como consecuencia de los resultados de la etapa anterior, se procedió con parámetros de presión de trabajo y concentración de O_3 principalmente. Las etapas mencionadas se desglosan con más detalle a continuación:



Figura 15 Etapas del proceso de experimentación.

1) Se utilizaron cuatro diferentes óxidos sobre sustratos de silicio de 1 cm por lado, siguiendo el esquema de la Figura 16, con el fin de analizar el efecto de nucleación de Ru sobre estos. Los óxidos utilizados fueron: óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de titanio (TiO_2), óxido de zirconio (ZrO_2) y óxido de silicio (SiO_2).



Figura 16 Sustratos utilizados para la prueba de adherencia.

2) Utilizando O_2 y O_3 como reactante, se hicieron pruebas de depósito a diferentes temperaturas en el rango de 250 °C a 350 °C. Las otras condiciones de trabajo se mantuvieron fijas: 9 psi de presión de entrada de O_2 y 500 ms de dosis de precursor y agente oxidante. El O_3 se trabajó con una concentración aproximada de 200 g/m³.

3) En la tercera etapa se trabajaron los parámetros relacionados al O_3 de forma individual (presión de entrada de O_2 , concentración de O_3 , dosis, temperatura de línea de reactante), partiendo de condiciones favorables de depósito. De esta forma, se analizó el efecto de cada variable sobre la fabricación, para concluir las condiciones que favorecen la obtención de Ru y RuO₂.

Para fortalecer los efectos de presión/tiempo de residencia, se fabricaron reductores de flujo (Figura 17), y fueron colocados en la salida de gases del reactor. La concentración de O₃ se trabajó en un rango de 40 g/m³ hasta 250 g/m³, siendo controlada por medio de un rango de voltaje de 1 V a 5 V. Por último, la temperatura de la línea del gas reactante, es decir O₂/O₃, se calentó hasta 200°C para tener un equilibrio térmico entre la línea (generalmente a temperatura ambiente) y el reactor.



Figura 17 Restrictores de flujo fabricados para aumentar la presión del reactor.

5.3. Caracterización de películas delgadas

En la Figura 18 se presentan fotografías de los equipos utilizados. El espesor y el estado de oxidación de las muestras fabricadas fue inferido por la técnica de Elipsometría espectroscópica con un equipo J. A. Woollam M-2000. La medición se realizó en tres diferentes ángulos: 55 °, 65 ° y 75 °. Los valores de Ψ y Δ se ajustaron en la región espectral de 350nm a 1000nm. Respecto al modelo físico-matemático, no se encontró uno específico para rutenio y sus óxidos en la base de datos del software compleateEASE, por lo que se desarrolló uno basado en osciladores de Lorentz. El valor de error del ajuste máximo aceptado (MSE, "Mean Square Error") fue 10.

El tiempo de medición es de 5 minutos, y el de análisis de datos 0.5 horas para rutenio (una vez teniendo el modelo adecuado). Opera a condiciones ambientales y el desgaste del equipo es mucho menor a XPS y XRD. Por estas razones es la técnica de elección para deducir el estado de oxidación de las muestras.

La composición química de muestras selectas fue obtenida por XPS en un equipo Specs Phoibos 150 wal. Para esta prueba, fue necesario tomar una fracción de la muestra de 4 mm por lado, por lo que las muestras tomadas fueron excluidas para mediciones posteriores.

Para corroborar la presencia de estructuras cristalinas correspondientes a Ru y/o RuO₂, se hicieron mediciones por difracción de rayos-x (XRD, por sus siglas en inglés) en un equipo Bruker D8 por el método de haz rasante, en un intervalo de 20 $^{\circ}$ a 60 $^{\circ}$, con cuchilla para la prevención de ruido en ángulos bajos. Las cartas cristalográficas usadas como referencia fueron:

Ru: 00-006-0663 RuO₂: 01-088-0322 ZrO₂: 00-003-0640

Finalmente, la resistividad de hoja fue determinada por el método de cuatro puntas, con un equipo SourceMeter Keysight 2450 y una estación de pruebas eléctricas equipado con microposicionadores.



Figura 18 Equipos utilizados en este trabajo. A) ALD, B) Elipsómetro, C) XPS, D) XRD, E) Sourcemeter.

6. Resultados y discusiones

En el capítulo anterior se presentó la metodología de fabricación en tres etapas para la reducción del número de experimentos a realizar. Los resultados de cada etapa se presentan a continuación.

6.1. Nucleación

La nucleación de Ru se realizó sobre películas de Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2 . Por cambios de coloración de la muestra a simple vista y resistencia eléctrica, es posible intuir el crecimiento de películas. De esta manera, se tomaron decisiones por criterio, evitando el gasto de tiempo y recursos en caracterización sofisticada.



Figura 19 Cambio de color en muestras con distintos sustratos.

Se presenta un ejemplo en la Figura 19. Después del proceso de depósito ALD se observan diferentes cambios. En sustrato con ZrO₂ tiene una apariencia metálica no translúcida

y su resistencia eléctrica fue baja (decenas de ohms), en contraste el sustrato con TiO₂ tiene una capa de material translucido con resistencia alta (centenas de ohms). Mientras que en sustrato con Al₂O₃, no se observó material translúcido, sólo cambió el color; sin embargo, la resistencia fue similar al caso de TiO₂, sugiriendo que el material depositado fue óxido de rutenio (ver la siguiente sección). Finalmente, en sustrato con SiO₂, no presentó cambio de color y la resistencia medida era muy alta (mega-ohms), descartando el depósito de rutenio.

Considerando estas observaciones, se interpretó una mejor nucleación sobre ZrO_2 , seguido por TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂ (Figura 20). Para el resto de la experimentación se eligió ZrO_2 debido a la mejor nucleación, lo cual implica un menor número de ciclos; menor gasto de precursor.



Figura 20 Interpretación de espesores obtenidos, producto de la nucleación en cada material.

6.2. Disminución de temperatura

Muestras en la zona de salida. Las temperaturas de trabajo fueron 350 °C, 300 °C, 275 °C y 250 °C para O₂ y para O₃. Ver esquema en Figura 21 basado en observaciones de color a simple vista y mediciones de resistencia eléctrica. A 350 °C se obtuvo una película plateada metálica para ambos oxidantes. A 300°C se conservó el resultado anterior para O₃, mientras que para O₂ se observó una película más delgada que permitía ver a través de ella el color amarillo del ZrO₂. Este mismo resultado se apreció a 275 °C usando O₃. Por último, a 250 °C se consideró que no hubo depósito para ambos oxidantes, al no presentar cambio de color y mantener una resistencia de mega-ohms. Al ver las curvas de la Figura 21, se entiende que efectivamente, el uso de O₃ ayuda a disminuir la temperatura de depósito.



Figura 21 Efecto de O₃ sobre la temperatura de fabricación.

Coloración de muestras en otras regiones y en el reactor mismo, oxidante: O_3 . La coloración resultante de la muestra colocada en la zona media del reactor y del reactor mismo fue morada (RuO₂),² a diferencia del plateado observado en la muestra de la zona de salida. La muestra de la zona de entrada mantuvo el color amarillo del ZrO₂, mientras que el reactor mantuvo el color gris característico del aluminio. (Figura 22)



Figura 22 Distribución de colores presentados al trabajar con O_3 (200 g/m³).

La ausencia de depósito en la zona de entrada se puede explicar si consideramos que la concentración de O_3 va disminuyendo (descomposición térmica) a lo largo del reactor. En la zona de entrada la concentración es alta y rutenio se oxida hasta RuO₄, el cual es volátil a 130

°C, por lo que no existe un depósito y no presenta cambios. En la zona media la concentración es un poco menor y se forma RuO₂, mientras que en la salida la concentración es adecuada para remover sólo la parte orgánica del precursor, formando Ru.

6.3. Ozono

Las variables (parámetros experimentales) de mayor influencia sobre el estado de oxidación de rutenio son: presión de oxígeno, temperatura del reactor y concentración de ozono. En la Figura 23 se grafica el índice de refracción obtenido después de haber variado los parámetros mencionados, como referencias se incluyen los índices de refracción reportados para Ru y RuO₂ con línea de guiones (---).^{40,41} Los resultados arrojaron tres grupos de índice de refracción. El grupo con tonos de color azul presenta valores de índice de refracción cercanos a 4 (a $\lambda = 1000$ nm), y su forma es muy similar a la reportada para rutenio metálico, por tanto, se asocian a éste estado de oxidación (Ru). El grupo en tonos de color morado presenta valores cercanos a 1.3, y su forma es similar a la referencia de RuO₂. Un tercer grupo graficado con línea en tonos de verde se encuentra entre Ru y RuO₂, sugiriendo ser un estado de oxidación intermedio. *Nota: en las gráficas subsecuentes, los modelos obtenidos localizados en los extremos de la Figura 23 se utilizarán como referencias de Ru y RuO₂ en línea punteada (....).*



Figura 23 Índices de refracción obtenidos por elipsometría espectroscópica.

La presión/volumen de O_3 en el sistema se puede controlar por medio de la presión de O_2 que alimenta al generador de ozono (V2 de la Figura 14), dosis del gas (V7) y por restricción

en la salida del reactor (V8), entre otros. Regular la presión de entrada (V2) no mostró cambios significativos de acuerdo a los resultados de elipsometría presentados en la Figura 24-a. Mientras que variaciones de dosis (V7) si tuvo cambios en el índice de refracción, aunque estos cambios se mantuvieron en un estado intermedio de oxidación. (Figura 24-b)



Figura 24 Influencia de valores sobre el efecto de O₃: a) presión de entrada, b) dosis.

Para aumentar la presión y tiempo de residencia del gas oxidante en el reactor, se fabricaron 3 restrictores de flujo (Figura 17) de aluminio, con diámetros de orificio entre 0.100 a 0.160 milésimas de pulgada. Las piezas se montaron en la apertura de salida del reactor, el cual conduce a la línea de vacío. Para todos los restrictores se observaron índices de refracción similar, en el grupo de RuO₂ (Figura 25). Esto indica que altas presiones favorecen el crecimiento de RuO₂, así como lo señaló Kim en 2007.²⁹ *Nota: el equipo TFS-200 no cuenta con válvula entre el reactor y la bomba de vacío, por lo que no se puede conocer el tiempo de residencia específico.*



Figura 25 Influencia de la presión y tiempo de residencia.

La diferencia de presión entre la línea de alimentación de O_2/O_3 y el reactor es del orden de libras (psi), por tanto, la velocidad del gas a través del reactor es muy alta. Esto pudiese implicar que la temperatura del gas no alcanza a igualarse con la del reactor/muestra. Para probar esta hipótesis, se instaló una cinta de calefacción en la línea de alimentación de O_2/O_3 (Figura 26). La fabricación (275 °C en reactor) con línea de alimentación de O_2 a temperatura ambiente no presentó depósito, en cambio, con la línea a 200 °C si lo hay en todas las zonas del reactor. Esto a su vez demuestra que si es posible depositar por abajo de 300 °C (Figura 27).



Figura 26 Cinta calefactora cubriendo línea de O_2/O_3 .



Figura 27 Efecto del calentamiento de O₂ a 275 °C en el índice de refracción.

En el caso de O₃, reactor a 275 °C y línea a 200 °C, se obtuvo Ru en la zonas de entrada media del reactor (Figura 28), en contraste, cuando no se calienta la línea se obtienen distintos estados de oxidación (Figura 26).



Figura 28 Área de depósito de Ru al calentar O₃ previo al reactor.

Con las observaciones hechas en los experimentos anteriores, las condiciones de fabricación de elección para la obtención de Ru y RuO₂ a 250 °C con O₃ se listan en la Figura 29. El calentamiento de la línea se aplica en ambos. La presión de entrada de oxígeno es 1 psi y 5 psi para obtener Ru y RuO₂, respectivamente. El uso de restrictores de flujo es una buena opción para obtener RuO₂, pero en el caso de querer depositar otros materiales en la misma sesión, se tendría que recalibrar los parámetros existentes.



Figura 29 Condiciones de depósito para la obtención de Ru y RuO₂.

Vale la pena resaltar que el modelo óptico de índice de refracción de las películas de Ru a 250 °C y 350 °C son similares (Figura 30). Recordemos que a 350 °C la presión de O_2 es 16 psi, la línea de alimentación se encuentra a temperatura ambiente y las dosis de precursor son altas.



Figura 30 Comparación elipsométrica entre Ru fabricado con O₂ (Ru-350°C-O₂) y con O₃ (Ru-250°C-O₃).

Para investigar el estado de oxidación en la superficie de las películas se hizo análisis XPS a muestras selectas (Figura 31). La muestra depositada a 250 °C con O₃ (Ru-250°C-O₃), así como el resto de películas de color plateado (no presentadas en la figura), coincidieron con los valores de energía de enlace y firma reportados para rutenio metálico (Ru⁰).^{17,38,42} El análisis XPS de las muestras de color morado corresponde a Ru⁺⁴, es decir, RuO₂. En el espectro se exhibe la muestra fabricada a 275 °C usando O₃ como reactante (RuO₂-275°C-O₃).



Figura 31 Resultados XPS para las muestras (Ru-250°C-O₃) y (RuO₂-275°C-O₃).

Para determinar la estructura cristalina del material en el bulto de las películas, se obtuvieron espectros por XRD. (Figura 32) Tanto la muestra fabricada con O_2 a 350 °C (Ru-350°C-O₂) como la fabricada con O_3 a 250 °C (Ru-250°C-O₃), muestran un patrón correspondiente a una estructura cristalina hexagonal de Ru metálico (carta cristalográfica 00-006-0663). El patrón de la muestra Ru-250°C-O₃ también revela la presencia de Ru metálico.

Los picos adicionales pertenecen a la capa adherente de ZrO_2 (carta cristalográfica 00-003-0640). El hecho de detectar ZrO_2 , sugiere una ligera menor tasa de crecimiento que en el caso de Ru-350°C-O₂, esto apoya los resultados obtenidos por elipsometría (ver Tabla 1) (ambos depósitos tienen la misma cantidad de ciclos ALD: 250 ciclos).



Figura 32 Comparación de XRD entre rutenio fabricado con O_2 a 350 °C (Ru-350°C- O_2) -línea verde- y con O_3 a 250 °C (Ru-250°C- O_3) –línea azul-.

En el caso de los patrones para las muestras de color morado (Figura 33), se observó estructura cristalina de tipo rutilo del óxido de rutenio (carta 01-088-0322), es decir, RuO₂. En la figura se presenta el patrón de la muestra RuO₂-275°C-O₃. De esta forma, se afirma la relación color-estado de oxidación con tres técnicas diferentes.



Figura 33 Diferencia de espectros XRD entre Ru (Ru-350°C-O₂) **-línea verde-** y RuO₂ (RuO₂-275°C-O₃) **-línea** rosa-.

Los espesores elipsométricos y MSE de las muestras analizadas por XPS y XRD se enlistan en la Tabla 1.

Muestra	Espesor(nm)	MSE	GPC (Å/Ciclo)	Espesor SEM (nm)
Ru-350°C-O2	40	1	1.6	40
Ru-250°C-O ₃	35	0.8	1.4	
RuO2-275°C-O3	25	5	1	

Tabla 1 Espesores obtenidos por elipsometría, con su respectivo error cuadrático medio(MSE) y tasa de crecimiento(GPC), así como espesor obtenido por SEM

Para corroborar los espesores elipsométricos obtuvieron imágenes por corte transversal por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), (Figura 34) para muestras selectas. La imagen de SEM para Ru-350°C-O₂ revela un espesor aproximado de 90 nm, de los cuales 50 nm corresponden a ZrO₂ y los 40 nm restantes a Ru. Considerando este espesor y una nucleación perfecta, se tiene una tasa de crecimiento promedio de 1.4 Å/ciclo para Ru.



Figura 34 Imagen de SEM a corte transversal de una película de Ru

En este trabajo, con O₂ siempre se obtuvieron muestras plateadas (metálicas). Con O₃ se pudieron obtener muestras plateadas (metálicas) y de color rosa-morado, morado, azul o negro (RuO₂). Estas últimas, fueron medidas por elipsometría, y se encontró una tendencia para la relación espesor-color. (Figura 35) Las muestras rosa-morado (translucidas) se asociaron a espesores delgados por debajo de 10 nm. Las muestras de color morado coincidieron en el rango de 10-55 nm, las de color azul de 55-80 nm y en negro para espesores mayores a 80 nm (bulto). En el caso de Ru no se apreció una coloración distinta al plateado, solo un tono translucido para espesores delgados.



Figura 35 Guía de colores para RuO₂ y Ru.

Por otra parte, se midió la resistividad de muestras selectas mediante el método de cuatro puntas, y tomando en cuenta el espesor estimado por elipsometría, se calcularon sus respectivos valores de resistividad (Tabla 2). Las muestras Ru- 350° C-O₂ y Ru- 250° C-O₃ tuvieron una resistividad en el orden de 1E- 7Ω ·cm. Las películas correspondientes a RuO₂ presentaron un orden de magnitud mayor. En la Tabla 2**;Error! No se encuentra el origen de la referencia.** s e presenta el valor para RuO₂- 275° C-O₃. Se observan valores similares para el resto de las muestras. A pesar de que los valores no coinciden con la literatura, la tendencia coincide a la reportada.^{5,24,25}

Medidas de resistividad						
Muestra	Espesor (nm)	Rs (Ω)	ρ (Ω·cm)			
Ru-350°C-O₂	40	9	3E-7			
Ru-250°C-O₃	35	19	6E-7			
RuO₂-275°C-O₃	25	453	3E-6			

Tabla 2 Valores de resistividad para diferentes muestras fabricadas.

7. Conclusiones

La disminución de la temperatura de depósito para Ru de 350 °C a 250 °C se logró con la asistencia de O_3 como gas oxidante.

Elipsometría puede ayudar a inferir el estado de oxidación de las películas de rutenio por comparación del índice de refracción.

La tasa de crecimiento para Ru a baja temperatura (Ru-250°C-O₃) es 1.4 Å/ciclo. Para RuO₂ (RuO₂-275°C-O₃) es 1 Å/ciclo.

Se obtuvo una guía de colores para estimar el espesor y estado de oxidación. La guía presentada aplica para el caso cuando se deposita en sustratos de silicio con 50 nm de ZrO_2 .

XRD y XPS corroboran los resultados obtenidos por elipsometría.

Se estudió la influencia de las distintas variables involucradas en el depósito de películas de Ru y RuO₂ ALD, y se establecieron las condiciones de fabricación óptimas.

La implementación del sistema generador de O_3 me permitió obtener conocimiento de sistemas de presión, flujo, válvulas, trazado de líneas y de manejo de gases en un laboratorio. Por otro lado, este desarrollo tecnológico, permitirá al laboratorio la promoción de nuevos experimentos y optimizar los depósitos ALD en otros materiales.

8. Bibliografía

- 1. Grenwood, N. N. & Earnshaw, A. Iron, Ruthenium and Osmium. in *Chemistry of the Elements* 1070–1112 (1997). doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50031-6
- Green, M. L., Gross, M. E., Papa, L. E., Schnoes, K. J. & Brasen, D. Chemical Vapor Deposition of Ruthenium and Ruthenium Dioxide Films. *J. Electrochem. Soc.* 132, 2677–2685 (1985).
- 3. Gatineau, J., Yanagita, K. & Dussarrat, C. A new RuO4 solvent solution for pure ruthenium film depositions. *Microelectron. Eng.* **83**, 2248–2252 (2006).
- 4. Aoyama, T. & Eguchi, K. Ruthenium films prepared by liquid source chemical vapor deposition using bis-(ethylcyclopentadienyl) ruthenium. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1134–L1136 (1999).
- 5. Aaltonen, T., Alen, P., Ritala, M. & Leskelä, M. Ruthenium Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Chem. Vap. Depos.* **9**, 45–49 (2003).
- 6. Wojcik, H. *et al.* Physical Characterization of PECVD and PEALD Ru(-C) Films and Comparison with PVD Ruthenium Film Properties. *J. Electrochem. Soc.* **159**, H166 (2012).
- 7. Pokropivny, V. V. & Skorokhod, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Mater. Sci. Eng. C* 27, 990–993 (2007).
- 8. Henini, M. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. Microelectronics Journal **31**, (2000).
- 9. Seshan, K. & Schepis, D. *Handbook of Thin Film Deposition*. (Elsevier, 2018). doi:10.15713/ins.mmj.3
- 10. Street, R. A. Thin-film transistors. *Adv. Mater.* **21**, 2007–2022 (2009).
- 11. Park, S. *et al.* In-depth studies on rapid photochemical activation of various sol-gel metal oxide films for flexible transparent electronics. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2807–2815 (2015).
- 12. Ishikawa, F. N. *et al.* Transparent electronics based on transfer printed aligned carbon nanotubes on rigid and flexible substrates. *ACS Nano* **3**, 73–79 (2009).
- 13. Zhang, J., Wang, C. & Zhou, C. Rigid/flexible transparent electronics based on separated carbon nanotube thin-film transistors and their application in display electronics. *ACS Nano* **6**, 7412–7419 (2012).
- 14. Macleoud, H. A. *Thin-Film Optical Filters*. (CRC Press, 2010).
- 15. Kumar, C. Nanostructured Thin Films and Surfaces. (Wiley-VCH, 2010).
- 16. Frey, H. & Khan, H. R. *Handbook of Thin-Film Technology*. (Springer, 2015). doi:10.1007/978-3-642-05430-3
- 17. Kötz, R. XPS Studies of Oxygen Evolution on Ru and RuO[sub 2] Anodes. J. *Electrochem. Soc.* **130**, 825 (1983).
- Podraza, N. J. & Jellison, G. E. Ellipsometry. *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* 482–489 (2016). doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.10991-6
- 19. Suntola, T. & Antson, J. Method for Producing Compound Thn Films. (1977).
- 20. Puurunen, R. L. A short history of atomic layer deposition: Tuomo Suntola's atomic

layer epitaxy. Chem. Vap. Depos. 20, 332-344 (2014).

- 21. George, S. M., M., G. S., George, S. M. & M, G. S. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.* **110**, 111 (2010).
- 22. Johnson, R. W., Hultqvist, A. & Bent, S. F. A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Mater. Today* **17**, 236–246 (2014).
- 23. Leskelä, M. & Ritala, M. Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures. *Thin Solid Films* **409**, 138–146 (2002).
- 24. Kim, W. H., Park, S. J., Kim, D. Y. & Kim, H. Atomic Layer Deposition of Ruthenium and Ruthenium-oxide Thin Films by Using a Ru(EtCp)(2) Precursor and Oxygen Gas. *J. Korean Phys. Soc.* **55**, 32–37 (2009).
- 25. Kwon, S.-H. *et al.* Improvement of the Morphological Stability by Stacking RuO[sub 2] on Ru Thin Films with Atomic Layer Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **154**, H773 (2007).
- Kim, J.-Y. *et al.* Ru Films from Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium Using Ozone as a Reactant by Atomic Layer Deposition for Capacitor Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 159, H560 (2012).
- 27. Haemaelaeinen, J., Ritala, M. & Leskelae, M. ChemInform Abstract: Atomic Layer Deposition of Noble Metals and Their Oxides. *ChemInform* **45**, no-no (2014).
- 28. Kwon, O.-K., Kim, J.-H., Park, H.-S. & Kang, S.-W. Atomic Layer Deposition of Ruthenium Thin Films for Copper Glue Layer. *J. Electrochem. Soc.* **151**, G109 (2004).
- 29. Kim, J. H. *et al.* Modified atomic layer deposition of Ru O2 thin films for capacitor electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 2005–2008 (2007).
- 30. Giancoli, D. C. *Physics*. (Prentice Hall, 1995).
- 31. Papadatos, F. *et al.* Chemical vapor deposition of ruthenium and ruthenium oxide thin films for advanced complementary metal-oxide semiconductor gate electrode applications. *J. Mater. Res.* **19**, 2947–2955 (2004).
- Pellin, M. J., Hersam, M. C., Elam, J. W., Comstock, D. J. & Zinovev, A. V. V. Nucleation and Growth of Noble Metals on Oxide Surfaces Using Atomic Layer Deposition. 3, 271–278 (2007).
- 33. Kim, S. K., Han, J. H., Kim, G. H. & Hwang, C. S. Investigation on the growth initiation of Ru thin films by atomic layer deposition. *Chem. Mater.* **22**, 2850–2856 (2010).
- Xie, Q. *et al.* Comparison of the Ru thin films grown on Si, TiN/Si and TaN/Si substrates by plasma enhanced atomic layer deposition. *Int. Conf. Solid-State Integr. Circuits Technol. Proceedings, ICSICT* 1231–1234 (2008). doi:10.1109/ICSICT.2008.4734770
- 35. Dutta, S. *et al.* Thickness dependence of the resistivity of Platinum group metal thin films. 1–30 (2017). doi:10.1063/1.4992089
- 36. Ohring, M. *Material Science of Thin Films*. (Academic Press, 2002).
- 37. Abe, Y., Kaga, Y., Kawamura, M., Yanagisawa, H. & Sasaki, K. Ru and RuO 2 Thin Films by XPS . *Surf. Sci. Spectra* **6**, 68–74 (2002).
- 38. Ernst, M. A. & Sloof, W. G. Unraveling the oxidation of Ru using XPS. *Surf. Interface Anal.* **40**, 334–337 (2008).
- Methaapanon, R. & Geyer, S. Size Dependent Effects in Nucleation of Ru and Ru Oxide Thin Films by Atomic Layer Deposition Measured by Synchrotron Radiation Xray Diffraction. *Chem. Mater.* 25, 3458–3463 (2013).

- 40. Roeder, G. *et al.* Characterization of Ru and RuO2 thin films prepared by pulsed metal organic chemical vapor deposition. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **5**, 1231–1234 (2008).
- 41. Huang, Y. S. & Liao, P. C. Preparation and characterization of RuO2thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **55**, 179–197 (1998).
- 42. Kim, H., Rabelo De Moraes, I., Tremiliosi-Filho, G., Haasch, R. & Wieckowski, A. Chemical state of ruthenium submonolayers on a Pt(1 1 1) electrode. *Surf. Sci.* **474**, (2001).
- 43. Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. Solid State Physics. Physics (1976).
- 44. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. (John Wiley & Sons, 2005).
- 45. Petersen, C. L. *et al.* Scanning microscopic four-point conductivity probes. *Sensors Actuators, A Phys.* **96**, 53–58 (2002).
- 46. Smits, F. M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell Syst. Tech. J.* **37**, 711–718 (1958).

9. Anexos

9.1. Métodos de caracterización

9.1.1. Elipsometría

Elipsometría espectroscópica permite estimar el espesor de películas delgadas y sus constantes ópticas (índice de refracción complejo). El principio de operación consiste en reflejar un haz de luz polarizada sobre la muestra a diferentes longitudes de onda, y observar el cambio de polarización (ρ) (Figura 36).

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$$
 (ecuación 1)

donde Ψ es el cambio de amplitud y Δ el cambio de fase entre las componentes paralelo y perpendicular de reflexión, que son los parámetros que se obtienen directamente de la medición. Para correlacionar éstos parámetros con propiedades físicas se utiliza un modelo físico-matemático para simular Ψ y Δ . El modelo incluye el apilado ("stacking") de las diferentes películas (materiales), donde se puede ajustar el espesor de ellas. El modelo es ajustado iterativamente hasta igualar los datos experimentales de Ψ y Δ . El modelo entonces puede generar el índice de refracción (*n*) y el coeficiente de extinción (*k*) de cada material, además del espesor.^{14,16,18}



Figura 36 Diagrama de análisis por elipsometría.

9.1.2. XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X)

XPS se basa en el efecto fotoeléctrico, el cual consiste en la emisión de fotoelectrones del núcleo de los átomos de un material tras la exposición a una fuente de rayos X (Figura 37). La medición de la energía cinética de los fotoelectrones expulsados se relaciona con la energía de enlace que poseen, la cual es característica para cada elemento. Esto permite conocer la composición química del material analizado, además de saber la concentración de cada elemento presente en el material, considerando el número de cuentas para cada energía de enlace presente en la muestra.^{17,37,38}



Figura 37 Esquema de la técnica de XPS.

9.1.3. XRD (Difracción de Rayos X)

Los átomos de un material pueden presentar ordenamiento periódico (estructura cristalina), la cual se puede visualizar como una repetición de bloques tridimensionales de átomos (celda primitiva). Debido a la simetría de este ordenamiento de átomos, se producen planos paralelos a lo largo del material. Al incidir un haz de rayos X monocromático sobre la película delgada, por su distancia interplanar entre átomos, una parte del haz será difractada de manera constructiva solo para ciertos ángulos de incidencia, obteniendo así un pico de intensidad, que a su vez está basado en la ley de Bragg, la cual se enuncia como $n\lambda=2dsen(\theta)$, donde la diferencia de camino óptico o espacio interplanar da el ángulo en el que la interferencia generada es constructiva. De esta forma, es posible obtener un patrón característico del material.

La Difracción de Rayos X (XRD) está basado en este fenómeno.^{43,44}(Figura 38) (*n*=número entero, λ = longitud de onda, *d*=distancia interplanar, θ =ángulo de incidencia)



Figura 38 Fundamento de medición de XRD, basado en la ley de Bragg.

9.1.4. Método de cuatro puntas

La resistividad se define como el inverso de la conductividad de un material. Es posible explicarlo como la resistencia de un material al paso de la corriente eléctrica. Esta es una propiedad intrínseca del material. Es importante que no se confunda con el término de resistencia. Aunque hacen alusión al mismo fenómeno, la resistencia depende de la geometría del material, mientras que la resistividad es independiente de la geometría.¹⁶

Para conocer este valor existen diversas técnicas, sin embargo, la más conocida para películas delgadas es la técnica de 4 puntas.^{45,46} En un acomodo en línea como el de la Figura 39, se hace fluir una corriente por las puntas externas, y el voltaje que se genera es medido por las puntas internas. Con este valor se puede calcular el valor de resistividad de hoja, que es la resistividad dividida por el espesor de la película. Es decir, se tiene que:

$$R_s = \frac{\rho}{t}$$
 (ecuación 2)

Mientras que la resistencia de hoja se calcula de la siguiente forma:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V}{I}$$
 (ecuación 3)

Donde V es voltaje y I corriente.

Para el control de la separación entre las puntas, en lo particular se utilizó como referencia un patrón de electrodos circulares distanciados por 1 mm centro-a-centro. Las puntas de prueba, con un diámetro de 10 micrómetros, funcionaron también como electrodos (todas las películas son conductoras), y fueron manipuladas individualmente con micro-posicionadores.



Figura 39 Configuración para la medición de 4 puntas para resistividad.