



**Universidad Autónoma de Baja California**

**Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BICAPA DE  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$   
PARA SU APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE  
FOTOMÁSCARAS**

**T E S I S**

Para obtener el título de:

**Ingeniero en Nanotecnología**

Presenta:

**Alicia Márquez Sánde**

Director de Tesis:

**Franklin David Muñoz Muñoz**

Co-Director de Tesis:

**Angélica María Garzón Fontecha**



Ensenada, Baja California, México a 11 de septiembre de 2019.

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BICAPA DE $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ PARA SU APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE FOTOMÁSCARAS

TESIS

Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de

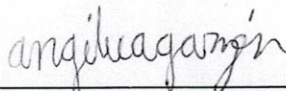
**Ingeniero en Nanotecnología**

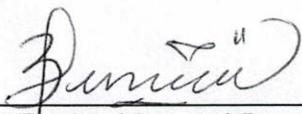
Presenta:

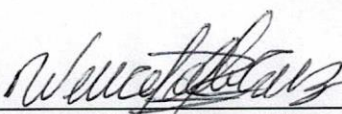
**Alicia Márquez Sáenz**

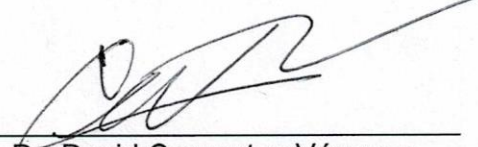
Aprobada por:

  
Dr. Franklin David Muñoz Muñoz  
Director  
(Presidente)

  
M. C. Angélica Garzón Fontecha  
Codirector  
(Secretario)

  
Dra. Eunice Vargas Viveros  
Sinodal  
(Vocal)

  
Dr. Wencel De la Cruz Hernández  
Sinodal  
(Vocal)

  
Dr. David Cervantes Vásquez  
Sinodal  
(Vocal)

## Resumen

Resumen de la tesis que presenta Alicia Márquez SándeZ como requisito parcial para la obtención del grado de Ingeniero en Nanotecnología.

### **Síntesis y caracterización de bicapa de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ para su aplicación en la fabricación de fotomáscaras.**

En este trabajo de tesis, se llevó a cabo la síntesis de películas delgadas de óxido de cromo (III) sobre cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ ) en sustratos de vidrio y soda-lime, por el método de erosión iónica reactiva DC, para la fabricación de fotomáscaras con aplicación en fotolitografía. Con el objetivo de encontrar los parámetros experimentales para el sistema bicapa, se sintetizaron películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por erosión iónica reactiva DC, donde se llevó a cabo la variación los flujos de Ar y  $\text{O}_2$ , además de la potencia y la presión de trabajo. Para conocer las propiedades químicas, ópticas y morfológicas de las películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se utilizaron las técnicas de caracterización de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS), elipsometría espectroscópica (SE), microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopia electrónica de barrido (SEM), respectivamente. La relación estequiométrica entre los elementos Cr y O en la película sintetizada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fue 2.0:3.0 (Cr:O), mientras que para el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  fue 2.0:3.5. Se obtuvieron películas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con rugosidades de 3.74 nm y 1.37 nm, respectivamente. La tasa general de crecimiento para el Cr fue de 10.15 nm/min y para el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fue de 4.02 nm/min. Se comprobó la síntesis de un sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  con 214 nm de espesor, compuesto de una capa de 34 nm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 180 nm de Cr. Con el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  obtenido, se fabricaron fotomáscaras por escritura con láser. Las fotomáscaras obtenidas fueron comparadas ópticamente con una fotomáscara comercial. Las propiedades ópticas presentadas por la fotomáscara fabricada presentan un comportamiento similar a las de una fotomáscara comercial. Por otra parte, se realizó un análisis de costos para determinar los precios de fabricación de una fotomáscara, encontrándose una reducción de costos, comparada con las de origen comercial. La implementación de esta metodología para la obtención de fotomáscaras binarias tiene las ventajas de ser más accesible económicamente, presentando propiedades ópticas, morfológicas y químicas equiparables a las de una fotomáscara comercial.

**Palabras clave:** Fotomáscaras binarias, cromo, óxido de cromo (III), películas delgadas, fotolitografía, erosión iónica reactiva DC.

## Abstract

Abstract of the thesis presented by Alicia Márquez Sáñez as a partial requirement to obtain the degree in Nanotechnology Engineering.

### **Synthesis and characterization of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ bilayer for application in the manufacture of photomasks.**

In this thesis project, the synthesis of thin films of chromium (III) oxide on chromium ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ ) on glass and soda-lime substrates were carried out, by DC sputtering, for the manufacture of photomasks with application in photolithography. To find the experimental parameters for the bilayer system, thin films of Cr and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  were synthesized by DC sputtering, where the variation of Ar and  $\text{O}_2$  flows was carried out, in addition to the power and pressure of work. To know the chemical, optical and morphological properties of the thin films of Cr and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , the characterization techniques of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), spectroscopic ellipsometry (SE), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), respectively, were used. The stoichiometric ratio between the Cr and O elements in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  synthesized film was 2.0: 3.0 (Cr:O), while for the  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  bilayer system it was 2.0: 3.5. Cr and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  films were obtained with roughnesses of 3.74 nm and 1.37 nm respectively. The overall growth rate for Cr was 10.15 nm/min and for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  it was 4.02 nm/min. The synthesis of a  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  bilayer system with 214 nm thickness, composed of a 34 nm layer of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and 180 nm of Cr was verified. With the obtained  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  bilayer system, laser masks were manufactured by laser writing. The obtained photomasks were compared optically with a commercial photomask. The optical properties presented by the manufactured photomask have similar behavior to those of a commercial photomask. On the other hand, a cost analysis was performed to determine the manufacturing prices of a photomask, finding a cost reduction, compared to those of commercial origin. The implementation of this methodology for obtaining binary photomasks has the advantages of being more economically accessible, presenting optical, morphological and chemical properties comparable to those of a commercial photomask.

**Keywords:** Binary photomasks, chromium, chromium oxide (III), thin films, photolithography, reactive DC sputtering.

## **Dedicatoria**

*Este trabajo de tesis lo dedico con mucho afecto, amor y cariño a cada una de las personas que creyeron en mí y me brindaron su consejo para salir adelante, que me brindaron ánimos cuando lo necesitaba y sin saberlo marcaron mi vida de una manera muy especial de la cual siempre estaré agradecida. En especial, quiero dedicar esta tesis a mi madre Angélica Sáñez, por brindarme su amor y apoyo incondicional.*

## **Agradecimientos**

A mi madre, por ser la persona que me ha proporcionado todo su apoyo, cariño y amor incondicional desde el primer día de mi existencia. Mi más sincero agradecimiento.

A mi familia, por brindarme su cariño a su manera.

A la M.C. Angélica María Garzón Fontecha, por su apoyo incondicional durante el desarrollo de mi tesis, así como por su tiempo, disposición, paciencia y consejos. Muchas gracias por su amistad.

Al Dr. Wencel de la Cruz Hernández, por transmitirme su conocimiento, permitirme ser parte de su grupo de trabajo y por su apoyo incondicional. Siempre estaré agradecida.

Al Dr. Franklin Muñoz Muñoz por brindarme su apoyo a lo largo de mi carrera y en este trabajo de tesis, así mismo por proporcionar un ejemplo a seguir.

A mi comité de tesis, a la Dra. Eunice Vargas Viveros, al Dr. Wencel de la Cruz Hernández y al Dr. David Cervantes Vásquez, por sus valiosos consejos.

Al Dr. Harvi Castillo por su apoyo y consejos en el proceso de fabricación de las fotomáscaras y en el cuarto limpio.

A la Dra. Noemi Abundiz, al Ing. Israel Gradilla y al M.C. Eduardo Murillo, por su asistencia en la caracterización de las películas delgadas

Al grupo de trabajo NANODID conformado por Angélica Garzón, Ana Luisa Aguayo, Citlalli Montserrat Valdés, Santiago Cortez, Mario Rodríguez, Harvi Castillo, Norma Barboza, Jocelyn Solorio y Ángel Regalado, a cargo del Dr. Wencel de la Cruz.

A la Universidad Autónoma de Baja California por ser la casa de mis estudios universitarios estos últimos años, brindándome las herramientas y conocimientos necesarios para ejercer como Ingeniero en Nanotecnología.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México, por permitirme desarrollar este trabajo de tesis. Así como enseñarme que el desarrollo de la ciencia y tecnología no es un sueño imposible de realizar.

A Darío Díaz Guzmán por ser una gran parte de mi vida, brindarme su compañía, apoyo, consejo y ayudarme a ser una mejor persona. Muchísimas gracias por todo.

A mis amigos que me han apoyado cuando lo he necesitado, pero en especial a Luz Rodríguez, Anahí López, Yesenia Barajas y Valeria González.

A mis compañeros de clase a Gerdany Zuñiga, Marlen Valadez, Lizeth Alvarez, Alejandra Ruiz, Axel Ortiz, Manuel Aguilar, Eduardo Hernández, Fernando Solorio, Andrea Bernal, Guillermo Pereda, Frida Aceves y Yesenia Martínez.

Al proyecto DGAPA – PAPIIT No. IN112918.

## Contenido

---

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| <b>Resumen</b> .....                                      | iii |
| <b>Abstract</b> .....                                     | iv  |
| <b>Dedicatoria</b> .....                                  | v   |
| <b>Agradecimientos</b> .....                              | vi  |
| <b>Índice de figuras</b> .....                            | ix  |
| <b>Índice de tablas</b> .....                             | xi  |
| <br>                                                      |     |
| 1. Introducción.....                                      | 1   |
| 2. Marco teórico.....                                     | 4   |
| 2.1 Películas delgadas.....                               | 4   |
| 2.2 Cromo (Cr).....                                       | 5   |
| 2.3 Óxido de cromo (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )..... | 6   |
| 2.4 Fotolitografía.....                                   | 7   |
| 2.4.1 Tipos de fotolitografía.....                        | 9   |
| 2.4.2 Proceso de fotolitografía.....                      | 10  |
| 2.4.3 Fotolitografía en México.....                       | 12  |
| 2.5 Fotomáscaras.....                                     | 13  |
| 2.5.1 Materiales para fabricación de fotomáscaras.....    | 14  |
| 2.5.2 Tipos de fotomáscaras.....                          | 15  |
| 2.5.3 Método de fabricación de una fotomáscara.....       | 17  |
| 2.5.4 Producción de fotomáscaras.....                     | 18  |
| 2.6 Métodos de síntesis de materiales.....                | 19  |
| 2.6.1 Erosión iónica reactiva DC.....                     | 20  |
| 2.6.2 Mecanismo de crecimiento de películas delgadas..... | 22  |
| 2.7 Técnicas de caracterización.....                      | 23  |
| 2.7.1 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X.....   | 23  |
| 2.7.2 Elipsometría espectroscópica.....                   | 25  |
| 2.7.3 Microscopía de fuerza atómica.....                  | 28  |
| 2.7.4 Microscopía electrónica de barrido.....             | 29  |
| 3. Antecedentes.....                                      | 32  |

|       |                                                                                                                 |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.    | Hipótesis y Objetivos .....                                                                                     | 36 |
| 4.1   | Hipótesis .....                                                                                                 | 36 |
| 4.2   | Objetivos .....                                                                                                 | 36 |
| 4.2.1 | Objetivo general .....                                                                                          | 36 |
| 4.2.2 | Objetivos específicos .....                                                                                     | 36 |
| 5.    | Materiales y métodos .....                                                                                      | 37 |
| 5.1   | Equipo experimental .....                                                                                       | 38 |
| 5.2   | Síntesis de películas delgadas .....                                                                            | 39 |
| 5.2.1 | Limpieza del blanco.....                                                                                        | 39 |
| 5.2.2 | Depósito de películas delgadas de Cr y $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....                                            | 40 |
| 5.2.3 | Síntesis de un sistema bicapa de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ .....                                        | 41 |
| 5.3   | Caracterización de películas delgadas.....                                                                      | 42 |
| 5.3.1 | Caracterización química.....                                                                                    | 42 |
| 5.3.2 | Caracterización óptica.....                                                                                     | 43 |
| 5.3.3 | Caracterización morfológica.....                                                                                | 44 |
| 5.4   | Fabricación de una fotomáscara.....                                                                             | 45 |
| 6.    | Resultados y discusión .....                                                                                    | 46 |
| 6.1   | Caracterización química.....                                                                                    | 46 |
| 6.2   | Caracterización óptica.....                                                                                     | 52 |
| 6.3   | Caracterización morfológica.....                                                                                | 58 |
| 6.4   | Aplicación de un sistema bicapa de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ en la fabricación de una fotomáscara ..... | 62 |
| 6.5   | Costo de fabricación de una fotomáscara.....                                                                    | 64 |
| 7.    | Conclusiones .....                                                                                              | 66 |
| 8.    | Bibliografía .....                                                                                              | 68 |

## Índice de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Cabezas de flecha encontradas en los guerreros de Terracota datados de la dinastía Qin. Recuperado de: Martín-Torres et al., 2014. ....                                                                                                                                         | 4  |
| <b>Figura 2.</b> Espectro completo de longitudes de onda de fotones. Recuperado de: Cui, 2017. ....                                                                                                                                                                                              | 8  |
| <b>Figura 3.</b> Ilustración esquemática de las tres formas de fotolitografía: (a) contacto; (b) proximidad; (c) proyección (Adaptación de: Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications. Pimpin et al., 2011). ....                                                   | 9  |
| <b>Figura 4.</b> Ilustración esquemática del proceso de fotolitografía: exposición del sustrato con una capa de fotoresina, revelado de la fotoresina y decapado del material (Adaptación de: Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications. Pimpin et al., 2011). .... | 11 |
| <b>Figura 5.</b> Tipos de fotomáscaras de cambio de fase óptica PSM (Recuperado y adaptado de: <i>Chemistry and Lithography</i> . SPIE, Okoroanyanwu, 2010). ....                                                                                                                                | 17 |
| <b>Figura 6.</b> Ilustración esquemática del proceso de fotolitografía para la fabricación de una fotomáscara (Recuperado y adaptación de: <i>Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications</i> . Pimpin et al., 2011). ....                                            | 18 |
| <b>Figura 7.</b> Representación del proceso de erosión iónica DC. ....                                                                                                                                                                                                                           | 20 |
| <b>Figura 8.</b> Representación de un sistema de erosión iónica reactiva DC asistido con magnetrón. ....                                                                                                                                                                                         | 22 |
| <b>Figura 9.</b> Esquema de un posible proceso atómico sobre la superficie de un sólido. ....                                                                                                                                                                                                    | 22 |
| <b>Figura 10.</b> Representación de los tres modelos básicos de crecimiento de películas delgadas. ....                                                                                                                                                                                          | 23 |
| <b>Figura 11.</b> Proceso de emisión de fotoelectrones para un modelo atómico. Un fotón incidente causa la expulsión de un fotoelectrón. El proceso de relajación causa un electrón Auger. ....                                                                                                  | 24 |
| <b>Figura 12.</b> La elipsometría determina el cambio de estado de polarización de la luz una vez haya reflexión en la muestra. El plano de incidencia contiene un haz de luz normal hacia la muestra. (Recuperado y adaptado de: <i>Surface Science Techniques</i> , Canepa, 2013). ....        | 27 |
| <b>Figura 13.</b> Esquema de la operación del AFM en modo estático (Recuperado y adaptación de: <i>Atomic force microscopy</i> , Voigtländer, 2019). ....                                                                                                                                        | 29 |
| <b>Figura 14.</b> Diagrama esquemático de un SEM (JSM-5410) (Recuperado y adaptación de: <i>Scanning Microscopy for Nanotechnology</i> , Zhou et al., 2006). ....                                                                                                                                | 31 |
| <b>Figura 15.</b> Proceso esquemático de la fabricación de fotomáscaras. (Recuperado y adaptado de: <i>An Overview of the New Mask-Making System</i> . Howland, 1970). ....                                                                                                                      | 33 |
| <b>Figura 16.</b> Esquema general de la metodología seguida para la síntesis y caracterización de los materiales propuestos en este trabajo de investigación. ....                                                                                                                               | 37 |
| <b>Figura 17.</b> Equipo de erosión iónica utilizado. ....                                                                                                                                                                                                                                       | 38 |
| <b>Figura 18.</b> Esquema de los componentes del equipo de erosión iónica utilizado. ....                                                                                                                                                                                                        | 39 |
| <b>Figura 19.</b> (a) Plasma con flujo de Ar y (b) Plasma con flujo de Ar + O <sub>2</sub> . ....                                                                                                                                                                                                | 41 |
| <b>Figura 20.</b> Representación de la estructura del sistema bicapa de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr. ....                                                                                                                                                                                 | 41 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 21.</b> Ajuste de las películas delgadas sobre el portamuestras utilizando una cinta de carbono. a. De izquierda a derecha se colocaron las películas delgadas de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ y Cr. b. De izquierda a derecha se colocaron las películas delgadas de Cr y $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . ..... | 44 |
| <b>Figura 22.</b> Espectros generales de XPS para las muestras Cr_b, $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_2$ , Bicapa_Cr y Bicapa_ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....                                                                                                                                                                                              | 47 |
| <b>Figura 23.</b> Espectros XPS de alta resolución del Cr 2p para las muestras Cr_b, $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_2$ , Bicapa_Cr y Bicapa_ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . .....                                                                                                                                                                            | 48 |
| <b>Figura 24.</b> Espectros XPS de alta resolución del O 1s para las muestras Cr_b, $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_2$ , Bicapa_Cr y Bicapa_ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . .....                                                                                                                                                                             | 49 |
| <b>Figura 25.</b> Espectros XPS de alta resolución del C 1s para las muestras Cr_b, $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_2$ , Bicapa_Cr y Bicapa_ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . .....                                                                                                                                                                             | 49 |
| <b>Figura 26.</b> Espectro Auger de una película delgada de Cr al ser expuesta al ambiente sin erosión con iones de Ar. ....                                                                                                                                                                                                                        | 51 |
| <b>Figura 27.</b> Espectro Auger de una película delgada de Cr al ser expuesta al ambiente con 18 minutos de erosión con iones de Ar. ....                                                                                                                                                                                                          | 51 |
| <b>Figura 28.</b> Espectro Auger del Cr. Recuperado de: J. Moulder et al., <i>Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS</i> , Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp, 1992. ....                                                                    | 52 |
| <b>Figura 29.</b> Parámetros elipsométricos psi ( $\psi$ ) y delta ( $\Delta$ ) en función de la longitud de onda (nm) para la fotomáscara comercial.....                                                                                                                                                                                           | 53 |
| <b>Figura 30.</b> Índice de refracción $n$ y coeficiente de extinción $k$ en función de la longitud de onda (nm) de las capas de Cr y $\text{Cr}_2\text{O}_3$ de la fotomáscara comercial.....                                                                                                                                                      | 54 |
| <b>Figura 31.</b> Espesor de la película delgada de Cr (nm) en función del tiempo de depósito. Simbología: datos experimentales (■) y ajuste lineal (- -).....                                                                                                                                                                                      | 55 |
| <b>Figura 32.</b> Espesor de la película delgada de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (nm) en función del tiempo de depósito. Simbología: datos experimentales (■) y ajuste lineal (- -).....                                                                                                                                                                 | 57 |
| <b>Figura 33.</b> Parámetros elipsométricos psi ( $\psi$ ) y delta ( $\Delta$ ) en función de la longitud de onda (nm) para el sistema bicapa de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ . ....                                                                                                                                                           | 57 |
| <b>Figura 34.</b> Índice de refracción $n$ y coeficiente de extinción $k$ en función de la longitud de onda (nm) de las capas de Cr y $\text{Cr}_2\text{O}_3$ del sistema bicapa sintetizado. ....                                                                                                                                                  | 57 |
| <b>Figura 35.</b> Topografía por AFM de la muestra: (a) Cr_a; (b) Cr_b. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 59 |
| <b>Figura 36.</b> Análisis topográfico por AFM de la muestra: (a) $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_1$ ; (b) $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_2$ . ....                                                                                                                                                                                                          | 60 |
| <b>Figura 37.</b> Análisis topográfico por AFM de la muestra $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}_a$ .....                                                                                                                                                                                                                                              | 60 |
| <b>Figura 38.</b> Imagen obtenida por SEM para la muestra: (a) Cr_a; (b) Cr_b. ....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 61 |
| <b>Figura 39.</b> Imagen obtenida por SEM para la muestra: (a) $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_1$ ; (b) $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_2$ . ....                                                                                                                                                                                                             | 61 |
| <b>Figura 40.</b> Imagen obtenida por SEM para la muestra Bicapa_Cr y Bicapa_ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . ....                                                                                                                                                                                                                                        | 62 |
| <b>Figura 41.</b> Imagen tomada por microscopio óptico de un patrón grabado después de ser: (a) revelado; (b) decapado; (c) removida la fotoresina; (d) fotomáscara terminada. ....                                                                                                                                                                 | 63 |
| <b>Figura 42.</b> Patrón de fotomáscara transferido a una película delgada de ITO a través del proceso de fotolitografía. ....                                                                                                                                                                                                                      | 63 |

## Índice de tablas

|                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> Especificaciones y aplicaciones de las principales técnicas de litografía (Recuperado de: Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications. Pimpin et al., 2011). .....                                            | 8  |
| <b>Tabla 2.</b> Materiales utilizados en sustratos para fotomáscaras (Recuperado de: Nanolithography: The art of fabricating nanoelectronic and nanphotonic devices and systems. Feldman, 2014).....                                                     | 15 |
| <b>Tabla 3.</b> Características ópticas de las películas delgadas de cromo a diferentes longitudes de onda fotolitográficas (Recuperado de: Chemistry and Lithography. Okoroanyanwu, 2010). .....                                                        | 15 |
| <b>Tabla 4.</b> Tipos de fotomáscaras (Recuperado de: Nanolithography: The art of fabricating nanoelectronic and nanphotonic devices and systems. Feldman, 2014).....                                                                                    | 16 |
| <b>Tabla 5.</b> Condiciones de trabajo para limpieza de blanco de Cr por erosión iónica DC. ....                                                                                                                                                         | 40 |
| <b>Tabla 6.</b> Condiciones de trabajo para depósito de Cr por erosión iónica DC. ....                                                                                                                                                                   | 40 |
| <b>Tabla 7.</b> Condiciones de trabajo para depósitos de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por erosión iónica reactiva DC. ...                                                                                                                              | 41 |
| <b>Tabla 8.</b> Condiciones de trabajo para depósitos de Cr y Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para el sistema bicapa de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr por erosión iónica reactiva DC. ....                                                           | 42 |
| <b>Tabla 9.</b> Resultados de la concentración atómica de las muestras Cr_b, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _d_2, Bicapa_Cr y Bicapa_ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , obtenidos por XPS. ....                                                           | 50 |
| <b>Tabla 10.</b> Resultados de la composición porcentual elemental de la película delgada de Cr_b al realizarle una limpieza con iones de Ar por espectroscopia Auger.....                                                                               | 50 |
| <b>Tabla 11.</b> Medición por elipsometría de las películas delgadas de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sintetizadas con diferentes parámetros experimentales, que varían la potencia de 30 – 60W y la relación de flujos de Ar y O <sub>2</sub> . .... | 55 |
| <b>Tabla 12.</b> Resultado del análisis para determinar el costo unitario de una fotomáscara. ....                                                                                                                                                       | 65 |
| <b>Tabla 13.</b> Costo unitario de una fotomáscara comercial binaria con dimensiones de 5" × 5". .....                                                                                                                                                   | 65 |

## 1. Introducción

---

La era moderna es la “era de la electrónica”, la cual se ha desarrollado gracias a los dispositivos semiconductores, que son aquellos dispositivos electrónicos que su funcionamiento utiliza las propiedades de los materiales semiconductores. Los dispositivos semiconductores modernos contienen millones de elementos conectados por miles de conexiones conductivas. Estas estructuras son colocadas en distintas capas discretas, cada una definiendo el diseño de un patrón específico, interconexión o matriz de los circuitos integrados (CI). Siendo utilizados en la mayoría de los equipos electrónicos como una parte indispensable en su funcionamiento (Dhaulakhandi, 2015; Feldman, 2014; Hernández, 2010; Microelectronics, 2007; Xiao, 2012).

La necesidad de dispositivos semiconductores cada vez más capaces, ha llevado a que el desarrollo de los CI sea una pieza fundamental en el avance tecnológico. Actualmente, la producción de los CI es realizada a través de un proceso llamado *fotolitografía* o *litografía óptica*. En la fotolitografía se transfiere el diseño de los elementos en cada capa discreta del CI utilizando una *máscara* o *fotomáscara*. La fotolitografía determina las dimensiones del dispositivo, su rendimiento y costo. Dentro de este proceso, una fotomáscara es una plantilla que contiene el diseño que será transferido al sustrato para la fabricación de los CI. El uso de fotomáscaras agiliza el proceso de fabricación de los dispositivos semiconductores, al imprimir cada capa del diseño de los CI en un periodo de tiempo muy corto, además de que permite un proceso económico debido a la reusabilidad de cada fotomáscara. Es importante resaltar que los CI son fabricados capa por capa, y cada capa requiere una fotomáscara única (Dhaulakhandi, 2015; Feldman, 2014; Hernández, 2010; Microelectronics, 2007; Xiao, 2012).

Para la fabricación de una fotomáscara es necesario un blanco de fotomáscara (del inglés “mask blank”) que está comprendido por dos componentes esenciales: un sustrato rígido y una película delgada opaca. Siendo vidrio el más común para el sustrato y cromo (Cr) para la película delgada opaca, gracias a su buena adhesión al vidrio, estabilidad química y durabilidad mecánica (Feldman, 2014; Myers, 2003; Pandian, 2015).

La película delgada opaca debe tener una reflectividad baja a la longitud de onda de exposición, para evitar reducir el contraste de la imagen o generar distorsiones del diseño en la superficie del sustrato. El Cr es un material altamente reflectivo (45 – 65%), por lo que requiere una capa antirreflejante de óxido de cromo (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre el Cr para reducir su reflectividad entre 10 – 20%, evitando que la luz sea dispersada y difractada al sustrato. En su totalidad, la película delgada opaca de la fotomáscara está compuesta por 80% de Cr metálico, mientras que el restante 20% es de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como capa antirreflejante (Dhaulakhandi, 2015; Microelectronics, 2007; Myers, 2003).

Existen diversos métodos para sintetizar la bicapa de películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  como: CVD (del inglés *Chemical Vapor Deposition* “Depósito Químico de Vapor”), implantación iónica y PVD (del inglés *Physical Vapor Deposition* “Depósito Físico de Vapor”), que incluye depósito por *Evaporación térmica*, *Ablación láser* y depósito por *Erosión iónica* (también conocido como *Pulverización catódica*) (Cui, 2017; Myers, 2003; Rizvi, 2005).

De los métodos mencionados, el más utilizado para sintetizar la bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  es empleando erosión iónica reactiva DC, debido a que ésta presenta grandes ventajas sobre otros métodos de síntesis de materiales. Las ventajas que presenta este método son: reproducibilidad, síntesis a temperatura ambiente y posibilidad de depositar sobre extensas áreas. Asimismo, una elección adecuada de los parámetros experimentales de depósito permite controlar la composición y crecimiento de la película a nivel de monocapas. Por ejemplo, al sintetizar por erosión iónica reactiva DC con ciertos parámetros experimentales, es posible obtener películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con propiedades similares a las propiedades del Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en bulto (Bedoya, 2015; Cui, 2017; Mohammadtaheri et al., 2018; Myers, 2003; Pandian, 2015; Rizvi, 2005; Shgair, 2010).

A pesar de que la fabricación de fotomáscaras se encuentra bastante desarrollada a nivel mundial, se ha observado que no existen actualmente compañías que las fabriquen y distribuyan en México, recurriendo a la importación desde de otros países, lo que provoca un aumento en su precio individual, además de tiempo invertido y un riesgo asociado con la fiabilidad del producto comprado.

Con respecto a las fotomáscaras comerciales, las principales compañías que actualmente se destacan en su producción son: Toppan Photomasks, DNP, Photronics Y Hoya (Dewar, 2018). No obstante, aunque la manufactura de circuitos integrados es en mayor proporción un proceso utilizado en la industria, la investigación en este campo juega un rol importante. En ese aspecto, la necesidad de fotomáscaras para su utilización en universidades y centros de investigación es también considerable. De las fotomáscaras comerciales disponibles su precio individual varía entre 250 – 800 dólares. Considerando que para la fabricación de cada dispositivo semiconductor se requieren al menos 10 fotomáscaras diferentes (CNSI, 2018; Material Research Laboratory, 2019).

El enfoque de este trabajo es conducido hacia la síntesis de la bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  por erosión iónica reactiva DC para la fabricación de blancos para fotomáscaras. Su aplicación será para el campo de la fotolitografía, en especial, en la producción de fotomáscaras localmente, utilizando una metodología especializada para obtener una calidad equiparable con la de las fotomáscaras comerciales, obteniendo una reducción de costos y tiempos.

En consecuencia, esta tesis de investigación parte de que en las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, ubicado en Ensenada, B.C. México, es posible la fabricación de fotomáscaras binarias y blancos de fotomáscaras a un costo más bajo, cumpliendo con las características y funcionalidades de una fotomáscara comercial de características similares.

Este trabajo de tesis está dividido en 7 capítulos. El capítulo 1 se presenta la introducción hacia el trabajo de tesis. En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos de la fotolitografía y fotomáscaras, además de la descripción de los materiales involucrados en su fabricación (Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Se muestra más a detalle los métodos de síntesis de las películas delgadas (especialmente para Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), las cualidades de las películas delgadas, su mecanismo de crecimiento y la descripción de las técnicas de caracterización de las películas delgadas.

En el capítulo 3 se describen los antecedentes que han precedido a este trabajo de la síntesis de las películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y su utilización en la fabricación de fotomáscaras para fotolitografía. En el capítulo 4 se plantea la hipótesis y objetivos.

En el capítulo 5 se presentan como fueron aplicadas las técnicas de síntesis y caracterización que han sido empleadas, y en capítulo 6 se describen y discuten los resultados.

Se finaliza con el capítulo 7 con las conclusiones obtenidas con base en el trabajo realizado.

## 2. Marco teórico

---

### 2.1 Películas delgadas

---

Las películas delgadas son estructuras sólidas con espesores del orden de pocos nanómetros a cientos de micras. Son comúnmente definidas como un material de bajas dimensiones creado por condensar una por una, especies de materia atómica, molecular o iónica. En sus inicios, las películas delgadas han sido utilizadas en procesos de recubrimientos metálicos con fines decorativos; un ejemplo de esto son los antiguos egipcios, ellos maquinaban el oro en láminas delgadas como recubrimiento de joyas, ataúdes y monumentos; en la dinastía Qin de la antigua China, el óxido de cromo (III) era empleado como recubrimiento para la protección de armas (en la Figura 1 se muestran flechas encontradas junto con los guerreros de Terracota que contienen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Posteriormente, en el siglo XVII se utilizaban películas delgadas de plata metálica como ornamento. No fue hasta la década de 1930, donde los científicos e ingenieros comenzaron a considerar seriamente las aplicaciones de la nanotecnología al contar con las herramientas necesarias para poder interactuar con estas estructuras de una manera mucho más directa (Bedoya, 2015; Dhaulakhandi, 2015; Feldman, 2014; Lunk, 2015; Martín-Torres et al., 2014; Wasa et al., 2004).



**Figura 1.** Cabezas de flecha encontradas en los guerreros de Terracota datados de la dinastía Qin. Recuperado de: Martín-Torres et al., 2014.

A partir de la segunda mitad del siglo XX, las películas delgadas obtuvieron otra utilidad además de ornamentación, al ser utilizadas en la fabricación de dispositivos electrónicos: como sistemas multicapas, partes constituyentes de diodos, transistores, capacitores y en los procesos de fotolitografía. Otras aplicaciones de las películas delgadas son: en componentes ópticos, donde se utilizan recubrimientos para modificar las propiedades de reflexión y transmisión de la luz; en instrumentación que está sujeta a desgaste como motores y herramientas de corte, al colocarle recubrimientos para aumentar la dureza y resistencia a la abrasión, corrosión y deterioro térmico (Bedoya, 2015; Dhaulakhandi, 2015; Feldman, 2014; Wasa et al., 2004).

Considerando que las películas delgadas cuentan con un espesor reducido, estas son depositadas sobre otro material sólido o flexible, denominado sustrato. En general, las películas delgadas son empleadas para optimizar las propiedades del sustrato (como recubrimientos), o añadirle propiedades nuevas (fabricación de dispositivos semiconductores) (Bedoya, 2015). Dentro de las propiedades que otorgan, se encuentran la resistencia, reactividad, conductibilidad, flexibilidad y durabilidad al material recubierto (Záyago-Lau et al., 2010).

Las propiedades básicas de las películas delgadas, como composición, fase cristalina, espesor, morfología, estructura óptica y estructura química, son controladas por el método de depósito. Igualmente, una variación en los parámetros que están involucrados en el proceso, como el material que será el sustrato y el material a depositar, afecta las propiedades finales de las películas delgadas. Dadas las exigencias que precisan estos materiales, existen diferentes métodos de depósito y crecimiento de películas delgadas que se ajustan a la aplicación que se requiera; dentro de estos métodos, se destacan CVD, implantación iónica, ALD (del inglés *Atomic Layer Deposition* “Depósito por capa atómica”) y PVD. PVD incluye el método de depósito por Evaporación térmica, Ablación láser y depósito por Erosión iónica, método que será explicado en los capítulos siguientes (Bedoya, 2015; Heras, 2016; Wasa et al., 2004).

## 2.2 Cromo (Cr)

---

El cromo (Cr) es un metal de transición del grupo 6 (VIB) de la tabla periódica que presenta una estructura cristalina BCC (Del inglés *Body Centered Cubic* “Estructura cúbica centrada”). Este material es lustroso, antiferromagnético, con alta dureza y alta estabilidad térmica. El nombre del elemento viene del griego χρώμα (*chróma*) que significa color. El Cr en forma de películas delgadas se emplea con distintas propiedades morfológicas, estructurales y distintos grosores dependiendo de la aplicación en la cual se quiera utilizar. Las películas delgadas de Cr han sido caracterizadas ya sea por sus propiedades eléctricas, estructurales u ópticas (Cunat, 2004; Foroughi-abari et al., 2012; Khelifa et al., 2017; Kulkarni et al., 1997; Lunk, 2015).

El Cr se utiliza en la fabricación de divisores de haz, diafragmas, celdas solares y espejos para sistemas ópticos. También es usado en la industria de los semiconductores, y es ampliamente empleado dentro del proceso de fotolitografía. Esto debido a que este material es un componente principal de las fotomáscaras, tanto en su estado metálico (Cr) o Cr metálico junto de una película delgada de Cr en su estado oxidado ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (Cunat, 2004; Foroughi-abari et al., 2012; Khelifa et al., 2017; Kulkarni et al., 1997; Lunk, 2015).

De los distintos métodos reportados para la síntesis de películas delgadas de Cr, el método de erosión iónica DC asistido con magnetrón se destaca por su posibilidad de escalamiento a niveles de producción industrial, siendo otros métodos de depósito para el Cr: CVD, evaporación térmica, implantación iónica y crecimiento epitaxial por haces moleculares (Gesheva et al., 2007; Rauf et al., 2016; Venkataraj et al., 2006).

### **2.3 Óxido de cromo (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )**

---

Los óxidos de los metales de transición en forma de películas delgadas han encontrado numerosas aplicaciones en la industria, de los cuáles los óxidos de cromo ( $\text{Cr}_x\text{O}_y$ ), son de gran interés debido a que cuando el Cr se oxida es capaz de adoptar propiedades electrónicas que pueden exhibir carácter metálico, semiconductor o aislante. Esto es posible ya que Cr tiene la capa electrónica *d* incompleta, lo que permite que exhiba un amplio espectro de oxidación (Carmona, 2015).

El óxido de cromo (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), es el óxido con mayor estabilidad del Cr en forma de películas delgadas, tiene un comportamiento dieléctrico, antiferromagnético, anticorrosivo y antireflejante. También presenta alta dureza (29.5 Gpa) y se asemeja a sus propiedades en bulto, lo que lo hace accesible para su aplicación a gran escala (Eklund et al., 2008; Gesheva et al., 2007; Mohammadtaheri et al., 2018; Pang et al., 2009; F. Wang et al., 2018). Este material es utilizado en recubrimientos protectores contra la corrosión y oxidación, en colectores solares, sensores, como soporte para catalizadores y en electrodos electrocrómicos. Asimismo, el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es usado en la fabricación de circuitos integrados, en donde al combinar la electrónica con la óptica, se aprovecha para lograr su aplicación en la construcción de fotomáscaras para fotolitografía.

Para la síntesis de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , el método de erosión iónica DC asistido con magnetrón es extensivamente utilizado por la posibilidad del ajuste de las condiciones de trabajo dependiendo de la aplicación deseada (siendo estos parámetros: presión, temperatura, densidad de corriente en el sustrato, etc.). Al igual que en las películas delgadas de Cr, el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puede ser sintetizado por otros métodos de depósito como, CVD, evaporación térmica, implantación iónica y crecimiento epitaxial por haces moleculares (Gesheva et al., 2007; Sidelev et al., 2017; Venkataraj et al., 2006).

Por otra parte, cabe destacar que para diversas aplicaciones correspondientes al campo de la óptica y la electrónica, se utiliza la bicapa de películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  ya que el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  actúa sobre todo como una capa antireflejante y evita la oxidación continua del Cr metálico.

Para la síntesis de la bicapa  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  existen distintos métodos dependiendo de la aplicación dada. En el caso de las aplicaciones ópticas la bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  se ha utilizado como componente de los colectores solares, y películas delgadas protectoras para ventanas. Así, este material presenta un apreciable orden de transmitancia en las regiones del espectro visible y cerca del IR, además de una reflectancia moderada en la región UV (Rauf et al., 2016).

## 2.4 Fotolitografía

---

El proceso utilizado para transferir el diseño o patrón de los elementos al sustrato por capas se llama *litografía*. La litografía se deriva de dos palabras griegas *litos* (piedra) y *grafía* (escribir). Fue un proceso inventado en 1796 por Aloys Senefelder, y posteriormente en 1960, esta técnica fue retomada y modificada por la industria de la electrónica al diseñar y construir los microchips y CI utilizando una fuente de luz. La litografía que utiliza luz o fotones es llamada a su vez *litografía óptica* o *fotolitografía*. Que puede ser dividida en dos grandes procesos: *fotolitografía con fotomáscara* y *fotolitografía de escritura directa*. El proceso de fotolitografía que utiliza fotomáscaras, permite la transferencia del patrón sobre un área grande simultáneamente, por lo que da lugar a un alto rendimiento de hasta varias decenas de sustratos u obleas por hora. Los procesos de fotolitografía que utilizan fotomáscaras incluyen: fotolitografía, litografía de nanoimpresión y litografía suave (Dhaulakhandi, 2015; Feldman, 2014; Hernández, 2010; Okoroanyanwu, 2010; Pimpin et al., 2011).

La fotolitografía ha sido y continua siendo la principal técnica de manufactura en la industria semiconductora desde la invención del transistor y los CI. La razón fundamental de esto, es debido a que la fotolitografía es la técnica de litografía más económica para la manufactura de los CI. En la Tabla 1 se sintetizan las especificaciones y aplicaciones de los principales tipos de litografía (Dhaulakhandi, 2015; Feldman, 2014; Hernández, 2010; Okoroanyanwu, 2010; Pimpin et al., 2011; Ronse, 2017).

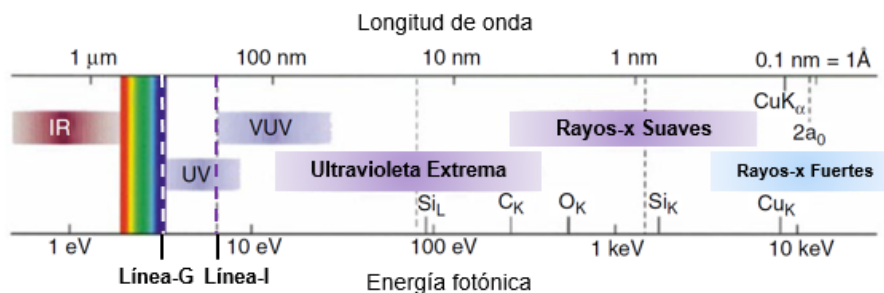
Cabe destacar que el objetivo final de la fotolitografía es el de transferir el patrón o diseño de la fotomáscara al sustrato u oblea del semiconductor. Para esto, se incide luz a través de una fotomáscara hacia un sustrato designado cubierto con una pequeña capa de un polímero específico llamado *fotoresina*. La energía del fotón es enfocada hacia la fotoresina, causando una escisión en cadena o un entrecruzamiento. Posteriormente, el patrón de la fotomáscara es delineado en la fotoresina después de ser revelada. Los circuitos integrados son fabricados capa por capa, y cada capa requiere una fotomáscara única (Cui, 2017; Dhaulakhandi, 2015; Xiao, 2012).

**Tabla 1.** Especificaciones y aplicaciones de las principales técnicas de litografía (Recuperado de: Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications. Pimpin et al., 2011).

| Técnica de litografía                               | Resolución mínima | Rendimiento                                       | Aplicaciones                                                                          |
|-----------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Fotolitografía (impresión de contacto y proximidad) | 1-3 $\mu\text{m}$ | Muy alto                                          | Transferencia de patrones a nivel laboratorio, fotomáscaras y producción de CI y MEMS |
| Fotolitografía (impresión por proyección)           | 37 nm             | Alta - muy alta (60-80 obleas por hora)           | Productos comerciales y electrónica avanzada                                          |
| Litografía por haz de electrones                    | < 5 nm            | Muy baja (8 horas para la escritura de un patrón) | Fotomáscaras y producción de CI, canales para nanofluídica                            |
| Litografía suave                                    | 30 nm             | Alta                                              | LOCs para diversas aplicaciones                                                       |
| Litografía de nanoimpresión                         | 6-40 nm           | Alta (>5 obleas por hora)                         | Biosensores, bioelectrónica                                                           |

Debido a que el resultado final de la fabricación de los circuitos integrados depende fuertemente de la calidad de la fotomáscara utilizada, la producción de fotomáscaras es considerada clave dentro de la manufactura de semiconductores (Okoroanyanwu, 2010; Rizvi, 2005).

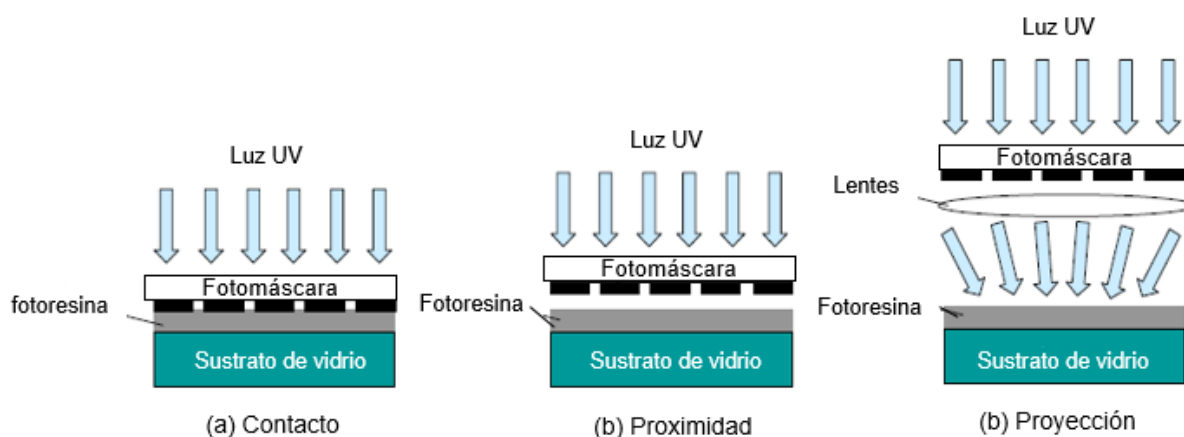
Existe un espectro amplio de radiación electromagnética (como se muestra en la Figura 2) que se puede explorar por la fotolitografía. Inicialmente, la fotolitografía era realizada con luz visible, por lo que el proceso no era muy diferente al de copiar fotografías. Conforme la dimensión de los circuitos integrados fue reduciéndose, se utilizaron longitudes de ondas más cortas, con emisiones de longitud de onda a la línea-G (del inglés “*G-line*”) en  $\lambda=436\text{nm}$  y línea-I (del inglés “*I-line*”) en  $\lambda=365\text{nm}$ , siendo las elecciones predilectas para la exposición hacia la fotoresina (Cui, 2017).



**Figura 2.** Esquema del espectro electromagnético. Recuperado de: Cui, 2017.

### 2.4.1 Tipos de fotolitografía

La fotolitografía puede ser clasificada en términos de los tipos de exposición utilizadas para la creación de una imagen por el patrón de una fotomáscara, los cuales son tres tipos: fotolitografía de contacto, proximidad y proyección. Los tres tipos de fotolitografía se muestran en la Figura 3. En los procesos de fotolitografía de contacto y de proximidad se coloca una fotomáscara en contacto con o cerca del sustrato que tiene una película de fotoresina. Generalmente, estas fotolitografías son capaces de hacer patrones con una resolución menor de un micrómetro; además de que, el tamaño del patrón de la fotomáscara es designado para que sea de la misma medida como será impresa en la oblea o sustrato designado. Este tipo es referido como fotolitografía 1X (o 1:1). Por lo tanto, normalmente se utilizan en la fabricación de patrones de resolución moderada, especialmente en laboratorios y pequeñas y medianas empresas.



**Figura 3.** Ilustración esquemática de las tres formas de fotolitografía: (a) contacto; (b) proximidad; (c) proyección (Adaptación de: Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications. Pimpin et al., 2011).

Cabe señalar que la fotolitografía en la mayoría de los trabajos de investigación normalmente se refiere a impresiones de contacto o de proximidad. Por el contrario, un sistema de impresión por proyección (denominado del inglés “*stepper*”, traducido como “*repetidor*”) utiliza un sistema de lentes ópticas para proyectar un patrón UV profundo de un láser excimer (longitud de onda de 193 o 248 nm) en la fotoresina que permite la reducción del tamaño del patrón en 2 – 10 veces. Sin embargo, requiere un sistema sofisticado de lentes ópticas y sistemas de control precisos de la temperatura y la posición, lo que resulta en una configuración muy costosa (Pimpin & Srituravanich, 2011; Rizvi, 2005).

A pesar de que la fotolitografía es un proceso bastante estudiado, el progreso de la electrónica y a su vez, de los dispositivos semiconductores sigue siendo una necesidad vigente, ya que se sigue buscando optimizar los dispositivos actuales y fabricarlos en materiales con propiedades que se adecuan a las necesidades actuales.

Esto lleva a que la investigación en esta área tenga una brecha bastante grande, en donde la aplicación de la fotolitografía y el desarrollo de fotomáscaras siga siendo un componente esencial en el desarrollo tecnológico mundial.

Es importante remarcar que la notable longevidad de la fotolitografía es una consecuencia directa de los avances que han estado presentes en los instrumentos de exposición ópticos, en la calidad de la fotoresina y las tecnologías de proceso. Aunque el principio del proceso es similar, existen sutiles diferencias que han evolucionado alrededor de los años en esta técnica (Okoroanyanwu, 2010).

Quizá la ventaja más importante de la fotolitografía es la posibilidad de transferir simultáneamente imágenes que consisten de millones de características para cada elemento. Asimismo, la fotolitografía determina las dimensiones de los dispositivos, el rendimiento en producción y el costo de manufactura. Es esta ventaja en donde subyace la gran eficiencia tecnológica y económica de la fotolitografía y hace posible la gran cantidad de dispositivos semiconductores dentro de cada circuito integrado (Dhaulakhandi, 2015; Seisyan, 2011).

#### **2.4.2 Proceso de fotolitografía**

La fotolitografía es un proceso crítico en el cual son transferidos patrones específicos, interconexión o matriz de circuitos integrados en obleas para la fabricación de dispositivos semiconductores. El proceso de fotolitografía se divide en tres operaciones principales: (1) exposición, (2) revelado y (3) decapado (Dhaulakhandi, 2015).

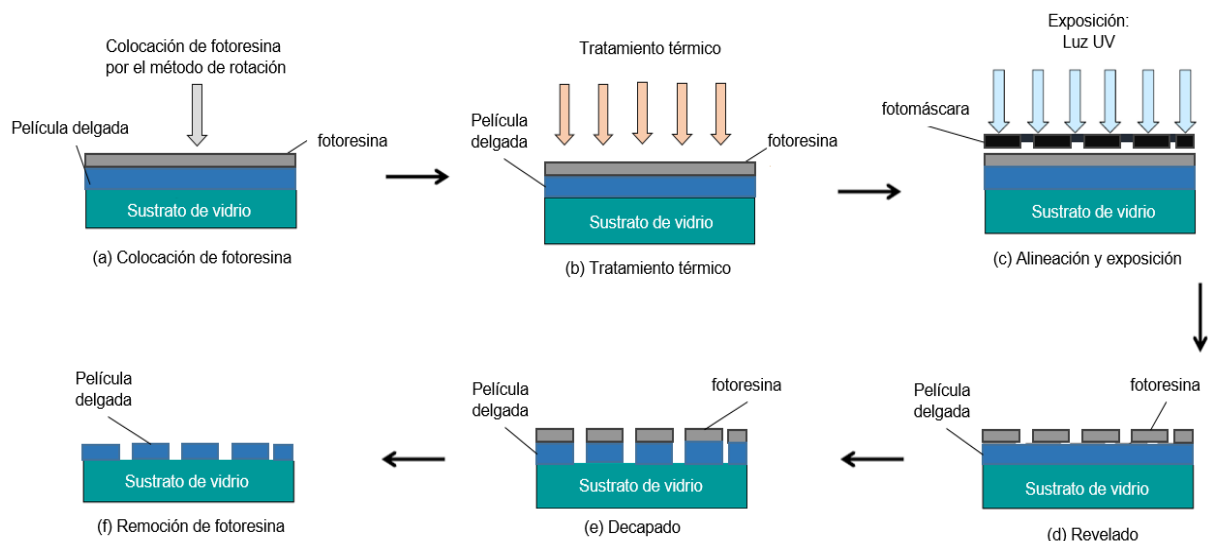
Primero, se prepara el sustrato en el cual se realizará el proceso. Después se aplica una capa de fotoresina líquida en la parte superior del sustrato por el método de rotación (del inglés "*spin-coating*"). El espesor típico de fotoresina sobre un sustrato para el proceso de fotolitografía es normalmente entre 300 a 3,000 nm. El sustrato recubierto con fotoresina es llevado a un tratamiento térmico en donde la mayoría del solvente dentro de la fotoresina es evaporado y la fotoresina cambia de un estado líquido a estado sólido. Este tratamiento térmico (del inglés "*soft bake*") mejora a su vez la adhesión de la fotoresina a la superficie del sustrato. La temperatura involucrada dentro de este paso depende de las especificaciones de la fotoresina utilizada (Dhaulakhandi, 2015; Robbins, 2007; Xiao, 2012).

Posteriormente, el sustrato recubierto con fotoresina es alineado y expuesto a una luz ultravioleta (UV) a través de una fotomáscara, con el patrón deseado. La química de la fotoresina expuesta cambia por reacciones fotoquímicas bajo las áreas transparentes de la fotomáscara en donde la luz UV pasa, haciendo de esta soluble o insoluble. Una vez realizado lo anterior, se revela, es decir, se remueve la fotoresina que se ha solubilizado.

Al removerla, se muestra el patrón deseado, siendo análogo al procedimiento utilizado cuando se revelan fotografías. Se continúa por enjuagar la solución de revelador del sustrato, con la finalidad de prevenir de que la fotoresina que no se haya solubilizado se remueva del sustrato u oblea. Una vez realizado esto, el sustrato u oblea es secado y está listo para el siguiente paso (Dhaulakhandi, 2015; Robbins, 2007; Xiao, 2012).

Finalmente, se prosigue por eliminar el material no cubierto por fotoresina, usando un decapante acorde al material utilizado para las películas delgadas. Se remueve la fotoresina restante y la muestra final es inspeccionada para asegurarse de que el proceso se realizó correctamente. En la Figura 4 se coloca el proceso de fotolitografía.

Se debe mencionar que para la fabricación de estructuras complejas como las que conforman un transistor y las distintas conexiones que conectan los transistores dentro de un circuito integrado, el proceso de fotolitografía son repetidos al menos 10 veces, pero típicamente se realizan de 20 a 30 veces para un solo circuito integrado. Cada patrón impreso en el sustrato designado, es alineado a los patrones impresos previamente, por lo que los componentes conductores, aislantes y semiconductores son colocados de forma planar para fabricar el dispositivo final. De los elementos básicos que se requieren para el proceso de fotolitografía, en este trabajo se enfocará en la fabricación de una fotomáscara, tomando como principal objetivo la síntesis de los materiales sobre un sustrato de vidrio y soda-lime. Por lo que se mencionará con más detalle lo concerniente a las fotomáscaras.



**Figura 4.** Ilustración esquemática del proceso de fotolitografía: exposición del sustrato con una capa de fotoresina, revelado de la fotoresina y decapado del material (Adaptación de: Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications. Pimpin et al., 2011).

### 2.4.3 Fotolitografía en México

En México, actualmente no existen compañías en las cuales se realicen fotomáscaras para litografía, teniendo el inconveniente de tener que importarlas de otros países, haciendo que el precio de las fotomáscaras incremente exponencialmente. No obstante, si existen laboratorios a nivel nacional en los cuales se realice fotolitografía y en pocos de ellos, se realizan fotomáscaras para el propósito de la fabricación de dispositivos semiconductores. A continuación se colocan los principales laboratorios a nivel nacional en los que se realicen fotolitografía y se describen sus principales operaciones, así como la relevancia que tienen estos en cuanto a la fabricación de dispositivos semiconductores.

La Unidad de Nanofabricación *UNaFab*, del Centro de Nanociencias y Nanotecnología *CNyN* (ubicado en Ensenada, Baja California) cuenta con las instalaciones para el diseño y fabricación de dispositivos semiconductores a escala micro y nanométrica, por medio de fotolitografía y nanoimpresión. Se realizan investigaciones relacionadas con el diseño y fabricación de dispositivos semiconductores y todo el proceso involucrado, desde el depósito de las películas delgadas hasta el dispositivo final.

El Laboratorio de Fabricación de Dispositivos Micro electromecánicos *SEDEAM*, del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial *CIDESI* (ubicado en Santiago de Querétaro, Querétaro) cuenta con las instalaciones para la fabricación de dispositivos semiconductores por medio de fotolitografía, en donde se han realizado investigaciones y fabricado MEMS, específicamente sensores para aplicaciones médicas (Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, n.d.-a, n.d.-b).

El laboratorio Nacional de Nanoelectrónica *LNN* y el Laboratorio de Innovación en MEMS *LIMEMS*, del Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica *INAOE* (ubicado en Tonantzintla, Puebla) tiene un cuarto limpio clase 10 empleado para la fabricación de dispositivos semiconductores por medio de fotolitografía (Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica, n.d.).

El laboratorio Nacional de Micro y Nano Fluídica *LABMyN*, con sede en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica *CIDETEQ*, cuenta con un cuarto limpio clase 100,000 especializado en micro fabricación por fotolitografía y posible fabricación de fotomáscaras. Además de desarrollar dispositivos referentes a micro/nanofluídica, dispositivos bióticos y materiales bimetálicos (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Electroquímica, n.d.).

El laboratorio Multidisciplinario de Caracterización de Nanoestructuras y Materiales y el Laboratorio Nacional de Micro y Nanotecnología, del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías *CNMN*, del Instituto Politécnica Nacional *IPN*, cuenta con un cuarto limpio clase 1000 y uno clase 100, con equipamiento para la fabricación de micro y nanodispositivos MEMS y sensores. Dentro del equipamiento tienen fabricación por medio de fotolitografía y, a su vez, fotomáscaras (Instituto Politécnico Nacional, n.d.).

A pesar de que estos laboratorios tengan las instalaciones y facilidades para la fabricación de fotolitografía, es una gran ventaja fabricar las fotomáscaras a nivel local desde cero, sin necesidad de recurrir con algún proveedor o centros de investigación para alguno de los pasos involucrados, lo que tiene como consecuencia la fabricación de fotomáscaras a un bajo costo, en un tiempo corto, y con características equiparables a las comerciales, logrando aportar un avance a investigaciones que se realicen en los centros de investigación y compañías cercanas. En este trabajo de tesis, el proceso involucrado en la fabricación de la fotomáscara fue realizado en la *UNaFab*, en donde se obtuvo un proceso eficaz y con resultados favorables para el apoyo próximo a la comunidad científica e industria.

## **2.5 Fotomáscaras**

---

Una fotomáscara es una plantilla que contiene el patrón o diseño de un circuito integrado sobre un sustrato de vidrio, cuarzo o soda-lime (Dhaulakhandi, 2015; Feldman, 2014). Desde la invención del circuito integrado en 1959 en Texas Instruments, la fabricación de las fotomáscaras se ha convertido en una parte integral de la producción de obleas para semiconductores. En sus comienzos hasta la década de 1970, las fotomáscaras eran fabricadas a mano al crear el diseño con una navaja de *rubylith*, que es una cinta fotográfica compuesta de una película roja laminada a una base polimérica transparente. Actualmente, las fotomáscaras son fabricadas en cuartos limpios, usando haz de electrones, haz de iones dirigido o escritura por láser (Rizvi, 2005).

Las fotomáscaras pueden ser referidas en dos términos generales: fotomáscaras o retículas. En el caso de las fotomáscaras el patrón impreso es del mismo tamaño que el que se transfiere al sustrato. Por otra parte, en una retícula el patrón solo se escribe en una parte pequeña del sustrato. Por lo que se dice que utiliza una desmagnificación óptica, usualmente de 4X, es decir, que el patrón impreso es reducido 4 veces (Dhaulakhandi, 2015; Feldman, 2014; Rizvi, 2005).

Conforme el tipo de patrón o diseño que será transferido hacia el sustrato u oblea, las fotomáscaras pueden ser categorizadas en dos grupos: fotomáscaras binarias y en escala de grises. El patrón o diseño transferido desde una fotomáscara binaria hacia el sustrato

u oblea es una estructura bidimensional (2D), mientras que el patrón transferido desde una fotomáscara en escala de grises es tridimensional (3D). En este trabajo de tesis solo se mencionarán las fotomáscaras binarias (Dhaulakhandi, 2015).

### 2.5.1 Materiales para fabricación de fotomáscaras

Existen dos componentes esenciales dentro de una fotomáscara: Un sustrato rígido y una película delgada opaca. Las propiedades que debe de tener la película delgada opaca es un alto contraste, una estabilidad química alta, una adhesión fuerte al sustrato y una conductividad eléctrica moderada (Dhaulakhandi, 2015). El sustrato rígido provee una plataforma estable, y debe ser transparente a la longitud de onda expuesta (Feldman, 2014; Myers, 2003). Para la fabricación de fotomáscaras se pueden usar varios tipos de vidrio, por ejemplo, el vidrio soda-lime (con una resolución de 300 nm), el borosilicato BSG (250 nm) y cuarzo (200 nm) (Anner, 1990).

El vidrio soda-lime es uno de los materiales más utilizados para fabricación de fotomáscaras, ya que tiene una fiabilidad alta, un amplio espectro de transmisión y es mucho más económico con respecto al cuarzo. El vidrio soda-lime está compuesto por aproximadamente 70% de  $\text{SiO}_2$ , 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  (soda) y 5%  $\text{CaO}$  (lime) (Feldman, 2014; Myers, 2003). En la Tabla 2 se muestran los tipos de sustratos más comunes y sus propiedades más relevantes.

Para la película delgada opaca, los materiales normalmente utilizados son el cromo, óxido de hierro, siliciuro de molibdeno y óxidos de silicio. Como se mencionó anteriormente, el cromo (Cr) es el más utilizado para definir los patrones en el sustrato, gracias a su buena adhesión al vidrio, estabilidad química y durabilidad mecánica. Las fotomáscaras que utilizan este material son conocidas como COG (Del inglés *Chrome On Glass* “Cromo en Vidrio”) o *Fotomáscaras Binarias*, por tener solo dos estados (opaco y transparente). Típicamente este tipo de fotomáscaras bloquean la longitud de onda donde el metal está presente y transmite luz donde el metal ha sido removido (Feldman, 2014; Myers, 2003; Pandian, 2015; U.S. Patent No. 4670365, 1987).

La película delgada opaca de Cr utilizada en las fotomáscaras binarias, está comprendida por una bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , compuesta por 80% de cromo metálico mientras que el restante 20% es de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como capa antirreflejante (AR) (Dhaulakhandi, 2015; Microelectronics, 2007; Myers, 2003).

Normalmente, las películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  utilizadas para la fabricación de las fotomáscaras son depositadas por el método de erosión iónica hacia sustratos de vidrio con un espesor entre 50 y 110 nm, las constantes ópticas del Cr a las diferentes longitudes de onda utilizadas en fotolitografía son mostradas en la Tabla 3 (Okoroanyanwu, 2010).

**Tabla 2.** Materiales utilizados en sustratos para fotomáscaras (Recuperado de: Nanolithography: The art of fabricating nanoelectronic and nanphotonic devices and systems. Feldman, 2014).

| Material                                                           | Coefficiente de expansión térmica (ppm/K) | Módulo de Young (GPa) | Límite elástico (MPa) | Rango de transmisión óptica (nm) |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Soda-lime                                                          | 8.9                                       | 72                    | 40                    | 330 – 2700                       |
| Borosilicato o vidrio Crown (BSG)                                  | 3.3                                       | 65                    | 50                    | 380 – 2500                       |
| Cuarzo (Corning, 1991)                                             | 0.52                                      | 73                    | 50                    | 180 – 2500                       |
| Fluoruro de calcio (Batchelder, 1964; Dickinson, 1975; Anon, 1982) | 18.9                                      | 76                    | 36                    | 140 – 7000                       |
| LTEM (Corning, 2006)                                               | 0.00 ± 0.03                               | 68                    | 50                    | N/A                              |

**Tabla 3.** Características ópticas de las películas delgadas de cromo a diferentes longitudes de onda fotolitográficas (Recuperado de: Chemistry and Lithography. Okoroanyanwu, 2010).

| Longitud de onda (nm) | Índice de refracción | Reflexión <i>R</i> de la interferencia del cromo sobre vidrio | Transmisión <i>T</i> sobre una película de 60nm de cromo | $(1 - R) \times T \times 100\%$ |
|-----------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 436                   | 1.79 4.05i           | 0.60                                                          | 0.0009                                                   | 0.036                           |
| 365                   | 1.39 3.24i           | 0.56                                                          | 0.0012                                                   | 0.055                           |
| 248                   | 0.85 2.01i           | 0.47                                                          | 0.0022                                                   | 0.119                           |
| 193                   | 0.84 1.65i           | 0.38                                                          | 0.0016                                                   | 0.098                           |
| 157                   | 0.68 1.11i           | 0.32                                                          | 0.0048                                                   | 0.310                           |

### 2.5.2 Tipos de fotomáscaras

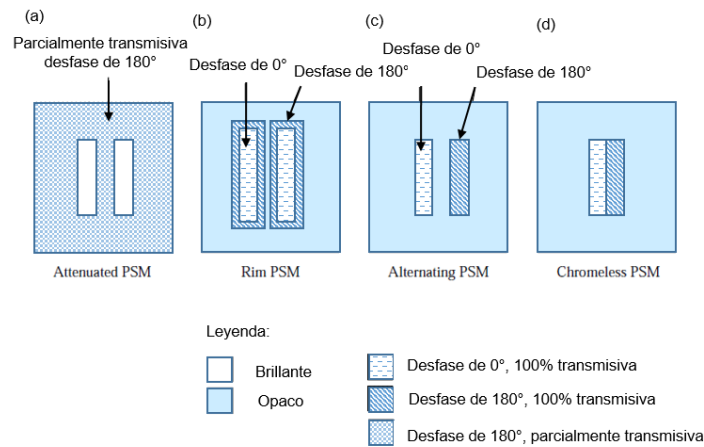
Las fotomáscaras pueden ser clasificadas dependiendo de los tipos de exposición en donde son utilizadas, así como en la tecnología involucrada para su fabricación. En la Tabla 4 se muestran algunos de los tipos más comunes con características definidas en algunas de las fotomáscaras que son descritas a continuación (Feldman, 2014).

Además de las fotomáscaras binarias, otro tipo de fotomáscaras que utiliza el mismo tipo de sustrato y el mismo tipo de película delgada opaca, son las fotomáscaras de cambio de fase óptica (del inglés "*Phase shift mask*" o "*PSM*"), que son aquellas en donde la luz transmitida consiste en dos o más fases. En la Figura 5, se muestran los 4 tipos de PSM (Feldman, 2014; Okoroanyanwu, 2010).

- (i) Las fotomáscaras de cambio de fase óptica (del inglés *Attenuating phase shift mask*). En éstas las películas delgadas de Cr y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen huecos deliberadamente, además de que permite transmitir una pequeña fracción de la luz incidente (alrededor de 6%), y la fase óptica de esta luz es desplazada 180°, la imagen contrastada será mejorada.
- (ii) Rim PSM. Estas, contienen un borde (del inglés "*rim*") con una sobrerresolución que contiene las características de la región de la fase y un cambio de fase de 180°, con respecto a la región de la fase.
- (iii) Alternating PSM. Estas contienen regiones vecinas que conllevan la misma transmitancia, pero con un desfase de 180° (las dos áreas de la fase son separadas por las áreas opacas).
- (iv) Chromeless PSM. Son aquellas en las que las fases vecinas forman bordes o regiones al lado del área siguiente directamente, sin ninguna área opaca en medio. Estas fotomáscaras son idénticas a las PSM atenuadas, con excepción de que tienen una transmisión del 100%.

**Tabla 4.** Tipos de fotomáscaras (Recuperado de: Nanolithography: The art of fabricating nanoelectronic and nanophotonic devices and systems. Feldman, 2014).

| Tipo de fotomáscara      | Fuente de exposición | Sustrato                            | Material absorbente           | Transmisiva o reflectiva |
|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Binaria óptica           | Luz visible o UV     | Soda-lime o cuarzo                  | Cromo, siliciuro de molibdeno | Transmisiva              |
| Cambio de fase óptica    | Luz visible o UV     | Soda-lime o cuarzo                  | Cromo, siliciuro de molibdeno | Transmisiva              |
| Proximidad por rayos x   | 1 keV de rayos x     | Polímeros o silicio                 | Oro, tungsteno                | Transmisiva              |
| Proyección de electrones | 10 – 100 keV         | Polímero o silicio                  | Oro, tungsteno                | Transmisiva              |
| Proyección de iones      | 50 – 250 keV         | Sílice                              | Oro, tungsteno                | Transmisiva              |
| EUV                      | 13.5 nm de rayos x   | Vidrio o cerámica de baja expansión | Nitrato de tantalio           | Reflectiva               |



**Figura 5.** Tipos de fotomáscaras de cambio de fase óptica PSM (Recuperado y adaptado de: *Chemistry and Lithography*. SPIE, Okoroanyanwu, 2010).

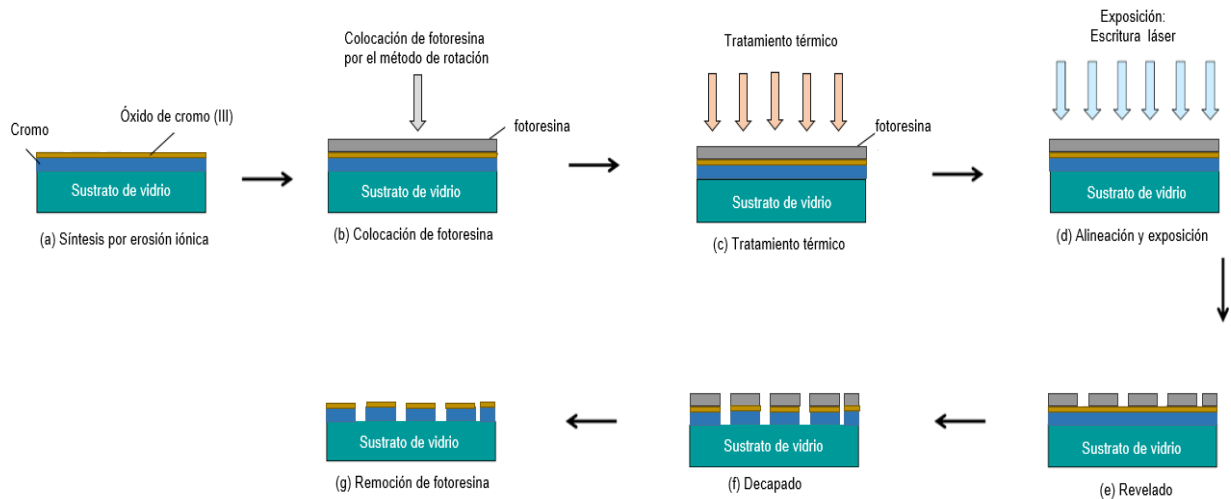
### 2.5.3 Método de fabricación de una fotomáscara

Para realizar una fotomáscara es necesario emplear el proceso de fotolitografía descrito en la sección 2.4.2, con la diferencia de que en lugar de irradiar luz a través de otra fotomáscara, la fabricación involucra la transformación de un diseño o patrón realizado previamente en un software compatible con el método de escritura, hacia una forma física que permita la formación de un patrón geométrico. El patrón es después transferido a un sustrato de vidrio cubierto con una bicapa de películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y, dependiendo del tipo de fotomáscara la generación de los patrones será de acuerdo a uno de los tres equipos utilizados para este propósito: (i) haz de electrones, (ii) haz de iones dirigido y (iii) escritoras láser. En el presente trabajo, la fotomáscara será realizada por escritora láser. La Figura 6 muestra el proceso general de fabricación de una fotomáscara (Okoroanyanwu, 2010; Xiao, 2012).

El proceso comienza con el depósito sobre un sustrato de vidrio una película delgada de Cr por el método de erosión iónica, seguido de un depósito de una película delgada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , usando el mismo método. Después, se coloca una capa de fotoresina en la parte superior de las películas delgadas. Se continúa por exponer la fotoresina a luz ultravioleta por medio de una escritora láser en ciertos puntos, para formar así un patrón o diseño previamente cargado en el software compatible con la escritora láser. Por lo general, este paso tiene una dependencia con el diseño o patrón que se quiera colocar en la fotomáscara, ya que el tiempo de exposición puede variar de minutos a días.

Posteriormente a la exposición, se continúa por revelar el diseño o patrón creado en la fotoresina. La fotoresina que fue expuesta al láser es disuelta y el diseño se vuelve visible. El siguiente paso es decapar al Cr que no esté recubierto por la fotoresina. Esto puede ser realizado por un decapante en líquido o en seco.

Una vez que la capa de cromo ha sido removida, la fotoresina restante es eliminada al colocar la fotomáscara en un solvente, siguiendo para ello un protocolo que depende de la fotoresina utilizada. Finalmente, la fotomáscara es inspeccionada para una mejor calidad y lavada si es requerido.



**Figura 6.** Ilustración esquemática del proceso de fotolitografía para la fabricación de una fotomáscara (Recuperado y adaptación de: *Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications*. Pimpin et al., 2011).

## 2.5.4 Producción de fotomáscaras

La producción global de fotomáscaras es una industria renovada constantemente, la cual es influenciada por la industria de los semiconductores, y considerando esto las compañías productoras de fotomáscaras alrededor del globo son: Hoya Corporation, SK-Electronics, Dai Nippon Printing Co., Ltd, Toppan Photomasks, Inc., LG Innotek, Photronics (PKL), Taiwan Mask Corporation, Shenzhen Newway Photomask y Shenzhen Qingyi Photomask (Hub, 2018). Según la CNSI las compañías que se encuentran a la vanguardia en la fabricación de fotomáscaras son: Toppan Photomasks, DNP, Photronics y Hoya (CNSI, 2018).

No obstante, aunque la manufactura de circuitos integrados es en mayor proporción un proceso utilizado en la industria, la investigación en este campo juega un rol importante. En ese aspecto, la necesidad de fotomáscaras para su utilización en universidades y centros de investigación es también considerable.

Respecto a la inversión de las fotomáscaras, en el año 2017 se alcanzaron los 960 millones de dólares y se estima que llegará a 1040 millones de dólares para 2023, según el informe de *Market Research Hub*. La creciente demanda estará impulsada por la fabricación de televisiones de pantalla plana y mercado de panel LCD (Hub, 2018).

## 2.6 Métodos de síntesis de materiales

---

La demanda por depósito de materiales con propiedades ideales siempre es crítica. Para el procesamiento de los sustratos en la industria de los semiconductores es necesario la adición de materiales conductores (que sirvan como interconectores) y dieléctricos (como aislantes), así también en los de elaboración de fotomáscaras. Por lo que existe un considerable número de métodos que pueden ser utilizados para este fin. Los más comunes se realizan en vacío y pueden ser clasificados como PVD y CVD. Durante el proceso de depósito por PVD, un blanco (es un material de fuente sólida que se va a depositar) es calentado o erosionado, provocando una vaporización del material que es atraída hacia la superficie del sustrato, formando una película delgada (Anner, 1990; Baptista et al., 2018; Macleod, 2010; Pandian, 2015; Xiao, 2012).

PVD es una tecnología empleada para sintetizar películas delgadas con propiedades que pueden ser ajustadas a las características requeridas del material que se quiera depositar. Esta técnica cuenta con la ventaja de que se obtienen películas delgadas con mayor calidad, menor concentración de impurezas y menor resistividad (Heras, 2016; Pandian, 2015; Wasa et al., 2004).

Los procesos de PVD pueden ser divididos en dos categorías: (1) Evaporación térmica y (2) Erosión iónica o Pulverización catódica (Del inglés *Sputtering*). A su vez, la erosión iónica se divide en (a) DC (del inglés *Direct Current* "Corriente Directa"), (b) RF (del inglés *Radio Frequency* "Radio Frecuencia"), (c) Reactivo y (d) Erosión iónica asistida con magnetrón. Existen distintos mecanismos donde estos procesos son utilizados contiguamente, como un ejemplo, la erosión iónica reactiva DC asistida con magnetrón (Heras, 2016; Pandian, 2015; Wasa et al., 2004).

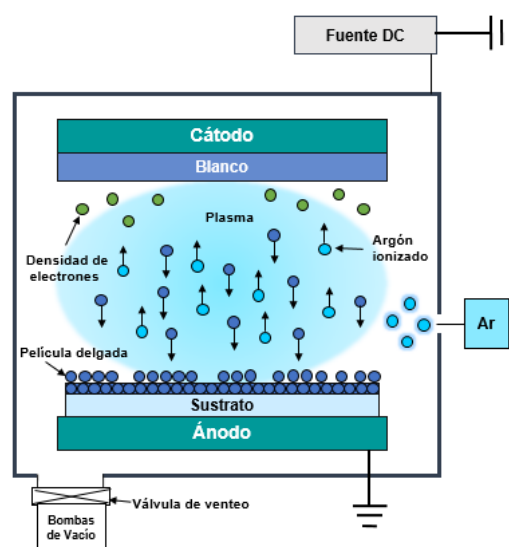
De los procedimientos mencionados, la erosión iónica DC es una técnica ampliamente utilizada, ya que es uno de los procesos más efectivos en la síntesis de materiales de películas delgadas enfocadas a su aplicación en la industria de semiconductores, dado que con ésta es posible depositar sobre grandes áreas de sustrato, a una temperatura relativamente baja, es económico y no existe un riesgo ambiental asociado. Asimismo, una elección adecuada de los parámetros experimentales de depósito permite controlar la composición y crecimiento de la película a nivel de monocapas (Bedoya, 2015; Pandian, 2015). El objetivo de este trabajo es la síntesis de películas delgadas por erosión iónica DC reactiva asistida con magnetrón. Para lograr esto, se muestra la relación existente entre las condiciones de trabajo y su efecto en las propiedades finales de las películas delgadas. A continuación se coloca los fundamentos básicos del método de erosión iónica reactiva DC, asistida con magnetrón, así como el mecanismo de crecimiento de las películas delgadas.

### 2.6.1 Erosión iónica reactiva DC

La erosión iónica es un proceso de vaporización no térmica en la que los átomos de la superficie de una fuente del material a depositar, son físicamente expulsados hacia un sustrato con la finalidad de formar una película delgada. Las películas delgadas usualmente tienen espesores que pueden variar desde capas atómicas hasta micrómetros. Siendo sus principales aplicaciones en el área industrial como películas delgadas decorativas, protección en sistemas ópticos y en electrónica, siendo un ejemplo de esto, en los procesos de fotolitografía para fabricación de CI (Alfonso et al., 2012; Baptista et al., 2018; Bedoya, 2015; Melo, 2010).

De manera general, un equipo de erosión iónica está conformado por una cámara conectada a un sistema para realizar alto vacío. El vacío que se produce dentro de la cámara está conformado por varios controladores, como es el caso de válvulas de venteo, controladores de flujo y medidores de presión. Algo que cabe destacar es que la presión que es creada dentro de la cámara, es usualmente más baja que la presión utilizada para el proceso de depósito. Esta presión se conoce como presión base y la presión utilizada en el proceso de depósito como presión de trabajo (Pandian, 2015).

Dentro de la cámara del equipo, además del sistema de vacío, se encuentran presentes dos electrodos. Los electrodos utilizados son el ánodo (sustrato) y el cátodo (blanco). El blanco es aquel de donde se desprende material para depositar la película delgada. Es normalmente metálico, con forma de disco y está conectado a un recirculador de agua, que lo enfría y evita que este tenga fracturas por sobrecalentamiento (Bedoya, 2015; Pandian, 2015). En la Figura 7 se muestra un diagrama de un sistema de erosión iónica DC.

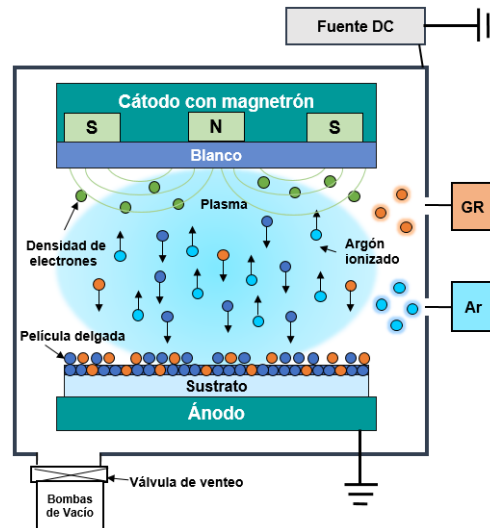


**Figura 7.** Representación del proceso de erosión iónica DC.

El proceso de erosión iónica se obtiene de la extracción de átomos de la superficie del cátodo. Los átomos de la superficie bombardeada constituyen el material que se va a depositar y crecer en película delgada (Bedoya, 2015). Para realizar el proceso, dentro de la cámara se tiene la presencia de un gas, siendo el argón (Ar) el de uso más frecuente. Las ventajas del Ar es que es inerte, relativamente pesado, abundante (~1%) y económico (Xiao, 2012). Este gas ayuda a definir algunas de las condiciones con las cuales se trabajarán, como es el caso de la presión de trabajo. Luego, se aplica una descarga de voltaje entre el ánodo y el cátodo. El voltaje se aplica por medio de una fuente de corriente directa (DC), colocando al blanco un potencial negativo. El voltaje aplicado puede ser de cientos de voltios y ayuda al proceso de aceleración de electrones hacia el sustrato. Como resultado se forman iones de argón ( $\text{Ar}^+$ ) cuando los electrones entran en contacto con los átomos presentes en la descarga, que ayudan a la ionización del gas y forman a su vez plasma. Estos iones tratan de incidir en la superficie del ánodo (sustrato), produciendo a su vez el recubrimiento con el material del blanco. Mientras tanto, cuando los electrones entran en contacto con los átomos presentes en la descarga, se forman electrones secundarios junto con los iones de argón ( $\text{Ar}^+$ ), los cuales ayudan a mantener el plasma estable (Bedoya, 2015; Constantin et al., 2011; Pandian, 2015).

No obstante, una desventaja que puede presentar la erosión iónica DC es que tiene una baja ionización del gas, lo que provoca una menor tasa de depósito. Una forma de incrementar la ionización del gas es colocando un campo magnético paralelo al sustrato y perpendicular al campo eléctrico. Los electrones generados dentro del campo magnético quedan confinados en cicloides, circulando en la superficie del blanco. Por lo que la máxima producción de iones que se forman es en esta región y aumenta la densidad iónica. Como consecuencia, se obtiene una mayor tasa de depósito, a una temperatura baja y con una baja presión de trabajo (Bedoya, 2015; Melo, 2010; Pandian, 2015).

La técnica de erosión iónica puede ser utilizada en presencia de un gas reactivo, tal como oxígeno (O) y nitrógeno (N), de manera que los átomos que son expulsados hacia el sustrato interaccionan con los átomos del gas reactivo dando lugar a películas delgadas de nitruros, óxidos, oxinitruros u oxicarburos. Esta técnica al estar conformada por un magnetrón y gases reactivos, es denominada erosión iónica reactiva por magnetrón, mencionando igualmente el tipo de fuente (DC o RF), como es mostrado en la Figura 8 (Bedoya, 2015; Garzón, 2016).

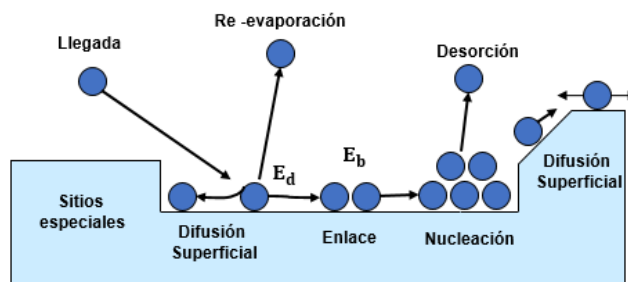


**Figura 8.** Representación de un sistema de erosión iónica reactiva DC asistido con magnetrón.

### 2.6.2 Mecanismo de crecimiento de películas delgadas

El método de PVD es una tecnología bien establecida que es ampliamente utilizada para el depósito de películas delgadas con propiedades medidas. El mecanismo de crecimiento de películas delgadas por PVD incluye: i) nucleación, ii) crecimiento de islas, iii) coalescencia, iv) formación de una red de islas y canales, v) desarrollo de una estructura continua basada en la disminución de los canales y vi) crecimiento continuo de la película delgada (Heras, 2016; Wasa et al., 2004).

En la Figura 9 se muestra como los átomos son acomodados en la superficie. En el proceso de difusión, los átomos o moléculas adsorbidos (denominados como *adátomos*) recorren una cierta distancia y pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. Debido a esto, la partícula quedaría enlaza con la superficie y se iniciaría un sitio de nucleación. En las películas delgadas producidas por PVD, se observa una nucleación heterogénea, es decir, la condensación de los adátomos en la superficie están compuestos por átomos diferentes de aquellos de los presentes en el vapor. Asimismo, la estructura de la película delgada puede contener estrés, dependiente de las condiciones de depósito en la etapa de nucleación (Albella et al., 2003; Heras, 2016; Kaiser, 2002).

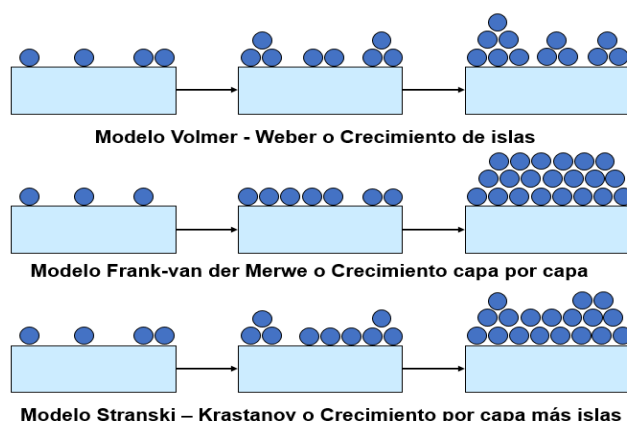


**Figura 9.** Esquema de un posible proceso atómico sobre la superficie de un sólido.

La difusión y nucleación de los átomos pueden darse en tres modelos de crecimiento, como son mostrados en la Figura 10. El modelo Volmer-Weber (o crecimiento de islas) describe la formación de islas tridimensionales sobre el sustrato, que ocurre cuando los adátomos tienen una interacción más fuerte entre ellos que hacia el sustrato. El caso opuesto, que es el modelo de Frank-van der Merwe (o crecimiento capa por capa), los adátomos son atraídos con mayor fuerza hacia el sustrato que hacia otros adátomos. El caso intermedio entre ambos modelos, es el modelo Stranski-Krastanov, que ocurre después de la formación de una o más monocapas, el crecimiento de las capas se vuelve desfavorable y se crean islas (Heras, 2016; Kaiser, 2002; Melo, 2010).

Estos procesos son afectados principalmente por la temperatura del sustrato y la energía de las partículas entrantes, que pueden ser utilizadas para la manipulación de la movilidad de los adátomos y las tasas de nucleación. La morfología de las películas delgadas compuestas es mucho más compleja que la de los elementos puros. En estos sistemas multi-elementos, la solubilidad limitada de los componentes puede resultar en la existencia de una película amorfa.

Sin embargo, la utilización de estos modelos es una manera cualitativa de entender la evolución de la microestructura de las películas delgadas y relacionarlas con los parámetros de depósito empleados.



**Figura 10.** Representación de los tres modelos básicos de crecimiento de películas delgadas.

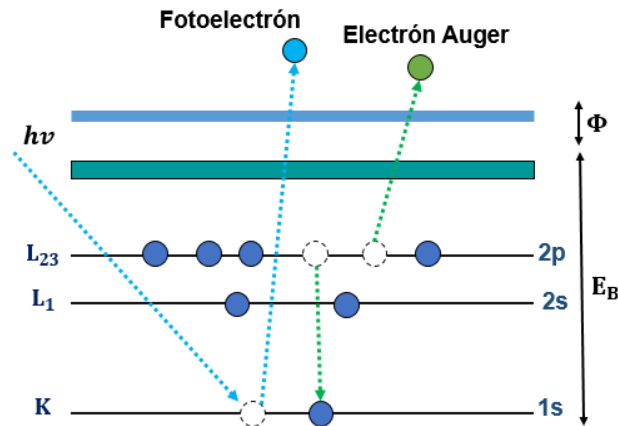
## 2.7 Técnicas de caracterización

### 2.7.1 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones por rayos X o XPS (del inglés “*X-ray Photoelectron Spectroscopy*”) es una técnica experimental que es utilizada para conocer la composición química de un material sólido. Esta técnica es fundamentada en el efecto fotoeléctrico, en donde se inciden fotones monoenergéticos en la superficie del material, generando una ionización. Como resultado, se produce un intercambio de energía en donde se emite un

fotoelectrón con determinada energía cinética ( $E_k$ ), como se observa en la Figura 11. Una vez que se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja y emite un electrón, el cual se conoce como electrón Auger. Aunque los fotones tienen un poder de penetración en un sólido en el orden de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , estos interactúan principalmente con los átomos de la región superficial del material. Esto es debido, a que el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, por lo que los electrones detectados son originados a partir de capas superficiales, es decir de 2 a 10 nm. Como consecuencia, la espectroscopía de fotoelectrones por rayos X es considerada una técnica sensible para el análisis químico superficial (Bedoya, 2015; Hofmann, 2012; Moulder et al., 1992).

Para realizar el análisis superficial por XPS se requiere la irradiación con rayos X a un sólido en condiciones de vacío y analizar la energía de los electrones detectados. La energía incidente varía dependiendo de la fuente de rayos X utilizada, siendo las fuentes más comunes Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) y Al K $\alpha$  (1486.6 eV). La información que se obtiene directamente de este espectro, es una gráfica del número de electrones detectados por el intervalo de energía  $N(E)$  (eje vertical) contra energía de enlace  $E_B$  (eje horizontal). La energía del fotón incidente está descrita por  $h\nu$ , siendo  $h$  la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34} \text{ J}$ ) y  $\nu$  la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ) sobre la  $\lambda$  correspondiente.



**Figura 11.** Proceso de emisión de fotoelectrones para un modelo atómico. Un fotón incidente causa la expulsión de un fotoelectrón. El proceso de relajación causa un electrón Auger.

Esta energía característica de los rayos X es transferida a un electrón con una cierta energía de enlace ( $E_B$ ). La energía del fotón incidente debe de ser superior a la  $E_B$ , para que el electrón sea emitido. La energía de enlace es determinada restando la energía de los fotones irradiados a la energía cinética de los fotoelectrones emitidos (Bedoya, 2015; Garzón, 2016; Moulder et al., 1992), y está dada por la ecuación (1):

$$E_B = h\nu - E_k - \phi_f - \phi \quad (1)$$

Donde  $E_B$  es la energía de enlace del orbital atómico del cual proviene el electrón,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $E_k$  es la energía cinética del fotoelectrón emitido,  $\phi$  es el efecto de carga y  $\phi_f$  es una función trabajo determinada por el espectrofotómetro. La relación entre la  $E_k$  y la  $E_B$ , se observa en la ecuación (2):

$$E_k = h\nu - E_B \quad (2)$$

Es así como queda definido el elemento y el nivel atómico del cual procede el electrón. La energía de enlace de los fotoelectrones es una propiedad intrínseca de cada elemento, el cual no cambia para fuentes de rayos X de distinta energía. Cabe destacar que cada elemento tiene un espectro único, y para un compuesto con más de dos elementos, su espectro es la suma de los picos de los componentes individuales. Por lo que la  $E_B$  muestra cambios sutiles que dependen del ambiente químico que rodea al átomo; por ejemplo, átomos de cromo enlazado con átomos cromo (Cr-Cr), o cromo enlazado con oxígeno (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estas variaciones en el ambiente químico son reflejados en corrimientos en el valor de  $E_B$  y pueden ser utilizados para identificar el estado químico de los materiales analizados (Hofmann, 2012; Moulder et al., 1992).

En una gráfica de un espectro de XPS, se observan los picos o transiciones característicos del nivel nuclear, superpuestos en un fondo electrones dispersados inelásticamente y transiciones Auger. Estos picos característicos provienen de fotoelectrones que no han perdido energía y contribuyen en intensidad al pico característico de una transición determinada. Se puede estimar la concentración atómica (en porcentaje) de los elementos presentes en la superficie del sólido por medio de la altura o área bajo la curva de las transiciones principales (Bedoya, 2015).

## 2.7.2 Elipsometría espectroscópica

La elipsometría espectroscópica o SE (del inglés "*Spectroscopic ellipsometry*") es una técnica de medición que caracteriza la reflexión (o transmisión) de la luz, para determinar las propiedades ópticas, la morfología y el espesor de una muestra. Es posible medirlo a partir del cambio en el estado de polarización de la luz reflejada (o transmitida), del haz de luz inducido hacia la superficie de la muestra. La elipsometría espectroscópica es una técnica de caracterización no destructiva y relativamente rápida de realizar. No es necesario la utilización de vacío y esta técnica es sensible hacia películas delgadas con una monocapa de espesor ( $\sim 0.1$  Å). Sin embargo, existen tres restricciones generales que se aplican en la medición por elipsometría; la primera, es que la rugosidad de las muestras tiene que ser muy pequeña, ya que la intensidad del haz de luz decrece conforme la luz es dispersada en la rugosidad de la muestra, resultando difícil determinar el estado de polarización del haz de luz y aumenta el grado de error en la medición.

La segunda, es que el espesor de la muestra generalmente no debe de sobrepasar los 100 nm, debido a que la intensidad de la luz puede decrecer en tal medida que no puede ser medida por el detector. La tercera, es que la medición se debe realizar a un ángulo de incidencia oblicuo. El ángulo de incidencia es elegido para asegurar la máxima sensibilidad de la medición, puede ser elegido dependiendo de las constantes ópticas de las muestras. Para la caracterización de los semiconductores es típicamente 70 – 80° (Barton et al., 2017; Fujiwara, 2007).

El nombre de “elipsometría” proviene de que la luz polarizada para realizar una medición normalmente se convierte en “elíptica”, una vez que es reflejada (o transmitida). En elipsometría, las ondas de luz polarizada-p ( $r_p$ ) y luz polarizada-s ( $r_s$ ) son irradiadas hacia la muestra en el ángulo de Brewster, donde el espesor de la película delgada y las constantes ópticas de la muestra son medidas por el cambio de estado de polarización de la luz. En cada medición, la variación de la reflexión de la luz es calculado como el cambio de estado de polarización, caracterizado por los parámetros psi ( $\psi$ ), que representa la amplitud del radio reflejado y delta ( $\Delta$ ), que representa la diferencia de fase entre las ondas de luz polarizada-p y luz polarizada-s, como se muestra en la Figura 12. Los ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) medidos son definidos a partir de la relación de los coeficientes de reflexión de amplitud para las polarizaciones p y s:

$$\rho = \tan \psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad (3)$$

En donde  $\rho$  es el coeficiente de reflexión complejo y  $r_s, r_p$  son los coeficientes de reflexión de Fresnel para la luz polarizada s y p, respectivamente (Canepa, 2013; Fujiwara, 2007).

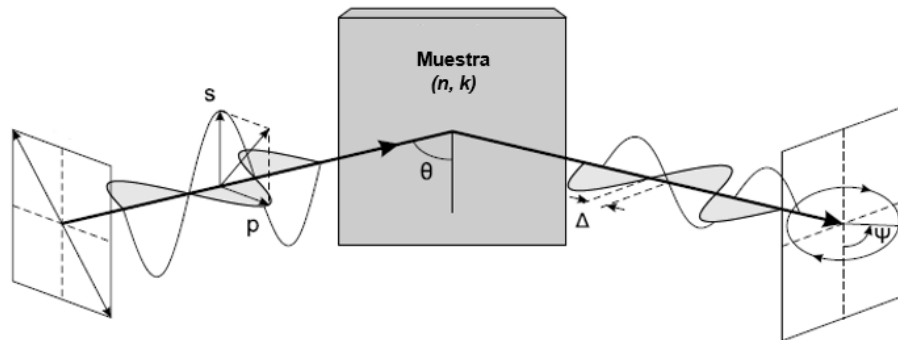
Del análisis de datos, se pueden extraer de forma indirecta propiedades físicas que incluyen las constantes ópticas (índice de refracción  $n$  y el coeficiente de extinción  $k$ ) y el espesor de la muestra. La refracción de la luz ocurre cuando la luz avanza hacia un medio óptico diferente y es determinada con el índice de refracción  $n$ , que es clásicamente definido como:

$$n \equiv c/s \quad (4)$$

Donde  $s$  representa la velocidad de la luz en un medio,  $n$  el índice de refracción y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Sin embargo, en la medición por elipsometría a diferentes materiales ocurren fenómenos como la absorción de la luz, que no puede ser descrita solo con  $n$ . Por lo que se introduce el coeficiente de extinción  $k$ , y se define el índice de refracción  $N$  como:

$$N = n + ik \quad (5)$$

Donde el índice de refracción  $N$  consiste en una parte real  $n$  (descrita por la ecuación 4) y una parte compleja  $k$ , que describe la pérdida de la energía de las ondas polarizadas en el material de la muestra (Fujiwara, 2007).



**Figura 12.** La elipsometría determina el cambio de estado de polarización de la luz una vez que haya reflexión en la muestra. El plano de incidencia contiene un haz de luz normal hacia la muestra. (Recuperado y adaptado de: *Surface Science Techniques*, Canepa, 2013).

Cabe mencionar que un componente inherente en la elipsometría espectroscópica, es su caracterización de naturaleza indirecta. Especialmente, el análisis de datos requiere un modelo óptico que es definido por las constantes ópticas y el espesor de la muestra. En ocasiones, se debe de construir un modelo óptico aun cuando la estructura de la muestra no es totalmente clara. Cuando se tiene un material heterogéneo (como es el caso de multicapas sintetizadas por erosión iónica), resulta difícil su modelado por elipsometría, por lo que existe una herramienta que permite modelar este tipo de materiales al cambiar el material heterogéneo en uno homogéneo. Esta herramienta es llamada *Aproximación de Medio Efectivo* (o EMA del inglés “*Effective Medium Approximation*”) y, la diferencia principal que se tiene al utilizarlo es que en lugar de utilizar el índice de refracción  $n$ , se utiliza la energía del fotón (eV). Las propiedades ópticas de una película delgada efectiva son construidas a partir de las propiedades ópticas de los materiales (Canepa, 2013; Fujiwara, 2007).

Esto, tiene la particular ventaja de que es posible tomar en cuenta otros parámetros además del espesor de la película delgada, que puede estar afectando las propiedades de la muestra. Por ejemplo, cuando se sintetiza Cr por erosión iónica y posteriormente, arriba de esa película, se coloca una película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por erosión iónica reactiva, es posible que se encuentren huecos en la estructura, además de estos materiales base. Por lo que, utilizando el modelo EMA se definen estos parámetros y ayudan a una aproximación por el modelo más efectiva.

### 2.7.3 Microscopía de fuerza atómica

La Microscopía de fuerza atómica o AFM (del inglés “*Atomic Force Microscopy*”) es una técnica que permite ver la topografía de la superficie de un material a escala nanométrica. A diferencia de otras técnicas de microscopía, la morfología de la superficie por AFM no es percibida a través de luz o electrones, sino que realiza una medición de su *altura* utilizando una punta muy fina que mapea la superficie (Haugstad, 2012). El funcionamiento del AFM se basa en la interacción local entre una punta muy fina y la muestra, lo que proporciona imágenes tridimensionales de la superficie con alta resolución espacial en tiempo real (Baró et al., 2012). Las interacciones que ocurren entre la punta y la superficie de la muestra, son traducidas como una fuerza que es medida utilizando un *cantilever*, que es una punta en forma de V, en donde su curvatura final es del orden de nanómetros.

El cantilever actúa como un resorte, donde al estar en contacto a través de la superficie de la muestra, censa la altura de la topografía de la superficie. Si la rigidez del cantilever como resorte es conocida, la fuerza entre la punta y la superficie puede ser determinada por la deflexión del cantilever (Voigtländer, 2019). La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals. Esto puede ser descrito por la ley de Hooke:

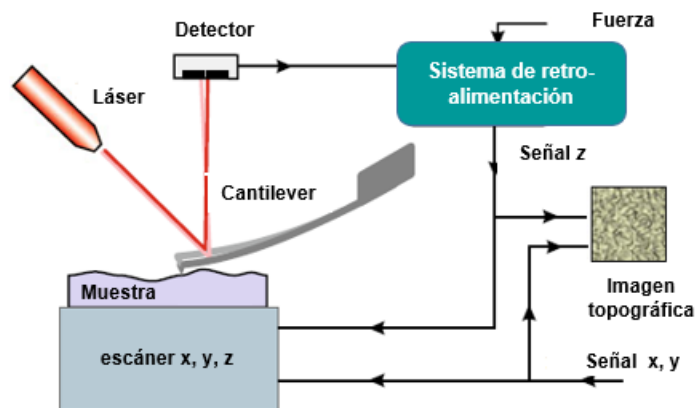
$$F_{resorte} = -kz \quad (3)$$

Donde la  $F_{resorte}$  es la fuerza del resorte del cantilever y  $z$  es la distancia de torsión relativa del cantilever a su posición de equilibrio sin la muestra presente. La torsión es medida por la reflexión de un rayo láser enfocado en la parte trasera del cantilever, siendo frecuentemente utilizado por la mayoría de los AFM para amplificar dicho movimiento y registrarlo. El rayo láser es directamente reflejado hacia un fotodiodo, dividido en cuatro cuadrantes que provee un voltaje dependiendo de su posición (Baró et al., 2012; Bellitto, 2012; Voigtländer, 2019). Como es mostrado en la Figura 13.

AFM al ser una técnica de caracterización de alta resolución, permite que la cantidad de materiales que puedan ser examinados sea ilimitada. Los modos de operación del AFM pueden ser divididos en *modo estático (DC)*, en el cual la punta no vibra durante la operación y *modo dinámico (AC)*, en donde el cantilever es excitado para vibrar en una frecuencia resonante. En el modo estático, el contorno de la superficie se mapea mientras es escaneada al cambiar la posición  $z$ , de tal forma que la distancia o fuerza entre la superficie de la muestra y la punta se mantienen constantes. Los correspondientes cambios en la posición  $z$  requieren una constante retroalimentación para mantener la fuerza constante (Bellitto, 2012; Voigtländer, 2019).

Estos cambios en la posición  $z$  corresponden a la topografía de la muestra. Si las mediciones son cuando los últimos átomos de la punta se encuentran en contacto mecánico con la superficie de la muestra, se conoce como *modo de contacto* (Bellitto, 2012; Voigtländer, 2019).

En el modo dinámico, el cantilever vibra en una frecuencia determinada y, cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra, la interacción entre la punta y la muestra cambian la frecuencia resonante del cantilever. La fuerza existente entre la punta y la muestra puede ser representada como un segundo resorte adicional. El resorte adicional guía hacia un cambio de la frecuencia de resonancia del cantilever que corresponde a un cambio de la amplitud del mismo. Este cambio en amplitud puede ser empleado como una señal que es detectada y sirve como retroalimentación para regular la distancia entre la punta y la muestra. En este modo, el AFM puede operar ya sea en amplitud modulada (AM-AFM) o en frecuencia modulada (FM-AFM). Usualmente, AM-AFM es referido como modo de contacto intermitente, mientras que FM-AFM es referido como modo de no contacto (Bellitto, 2012; Voigtländer, 2019).



**Figura 13.** Esquema de la operación del AFM en modo estático (Recuperado y adaptación de: *Atomic force microscopy*, Voigtländer, 2019).

#### 2.7.4 Microscopía electrónica de barrido

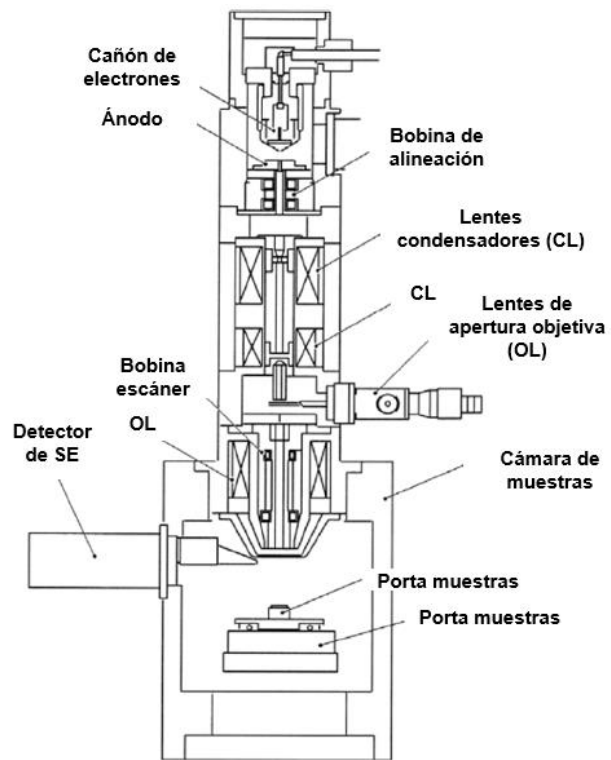
La Microscopía electrónica de barrido o SEM (del inglés “*Scanning Electron Microscopy*”) es una técnica de caracterización que permite conocer características de la muestra como morfología y composición química. Asimismo, examina la estructura microscópica al escanear la superficie de los materiales a una amplia resolución con un haz de electrones. La Figura 14 muestra la estructura en forma de columna de un SEM. Está constituido por un cañón de electrones (colocado en la parte superior de la columna) que produce un haz de electrones. Posteriormente, el haz de electrones es acelerado, en donde la energía de los electrones ( $E_0$ ) se encuentran en el rango de  $E_0 = 0.1$  a 30 keV.

Debido a que el diámetro del haz es bastante grande ( $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$  para un filamento de tungsteno), un SEM también cuenta con una serie de lentes y aperturas electromagnéticas, que ayudan a reducir el diámetro del haz (a 1-100 nm). Después, el haz es enfocado para escanear la superficie de la muestra en un cierto punto, donde detectores de señales captan las interacciones que ocurren y se registran para la formación de una imagen, gracias a un sistema de observación en tiempo real (Goldstein et al., 2018; Leng, 2009; Zhou et al., 2006).

Cabe resaltar que para realizar este proceso, es necesario un ambiente de alto vacío que permita a los electrones viajar sin ser dispersados por el aire. Muestras con propiedades dieléctricas se recomienda recubrirlas con una pequeña capa conductora para facilitar las interacciones de los electrones con la muestra (Goldstein et al., 2018; Leng, 2009; Zhou et al., 2006).

La formación de una imagen por SEM es dependiente de la adquisición de las señales producidas por las interacciones entre el haz de electrones y la muestra. Estas interacciones pueden ser divididas principalmente en las interacciones elásticas y las interacciones inelásticas. Las interacciones elásticas (o dispersión elástica) resultan de la deflexión de un electrón incidente por un núcleo atómico de la muestra o por electrones de la capa externa con la misma energía. Este tipo de interacción se caracteriza por una pérdida de energía mínima durante la colisión y por un gran cambio angular en la dirección del electrón dispersado. Los electrones incidentes que se dispersan elásticamente a través de un ángulo mayor a  $90^\circ$ , se llaman electrones retro dispersados o BSE (del inglés "*Backscattered electrons*"), y producen una señal útil para la obtención de las imágenes de la muestra (Zhou et al., 2006).

Las interacciones inelásticas (o dispersión inelástica) ocurren debido a una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones (y átomos) de la muestra, que da como resultado que el haz de electrones primario, transfiera energía substancial a ese átomo. La cantidad de energía perdida depende si los electrones dentro de la muestra, son excitados individual o colectivamente y, de la energía de enlace del electrón del átomo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos, conduce a la generación de electrones secundarios o SE (del inglés "*Secondary electrons*"), que poseen energías menores a 50 eV (la mayoría por debajo de 5 eV) y se pueden utilizar para obtener imágenes o analizar a la muestra. Adicionalmente, a estas señales que se utilizan para la formación de una imagen por SEM, también se forman un cierto número de señales como emisión de rayos X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia (Goldstein et al., 2018; Zhou et al., 2006).



**Figura 14.** Diagrama esquemático de un SEM (JSM-5410) (Recuperado y adaptación de: *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Zhou et al., 2006).

### 3. Antecedentes

---

El desarrollo de la microelectrónica ha revolucionado el mundo. Una contribución significativa la realizó Bell Labs en la década de 1960, al desarrollar un proceso de fabricación y producción de los CI (como se muestra en la Figura 15). Cabe destacar que este proceso se sigue utilizando actualmente. Las fotomáscaras son la columna vertebral en la fotolitografía moderna (Dhaulakhandi, 2015; Howland, 1970).

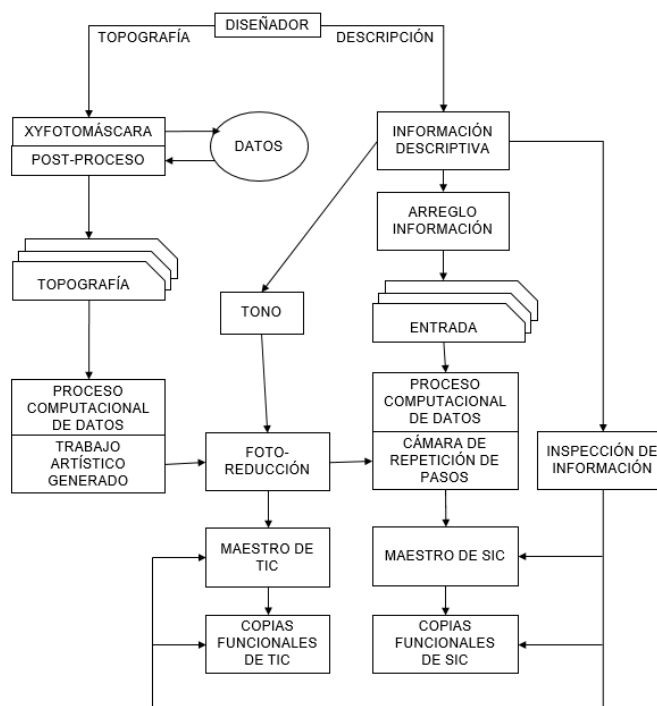
A principios de la década de 1960, las compañías interesadas en producir dispositivos semiconductores necesitaban comenzar desde cero. Para fabricar la fotomáscara era necesario un material sustrato que dejara pasar la radiación expuesta, y un material absorbente para la capa opaca que bloqueara toda la radiación (Dhaulakhandi, 2015).

Los materiales elegidos para la capa opaca fueron aquellos de “superficie dura”, como el óxido de hierro (FeO) y cromo (Cr), destacando este último debido a su durabilidad contra la radiación, estabilidad química, fuerte adhesión al sustrato, conductividad eléctrica moderada, estabilidad al contacto físico y por su densidad óptica (Dhaulakhandi, 2015; Rizvi, 2005).

La elección del material para la realización de este trabajo fue orientada hacia uno de los materiales con mejores propiedades para su aplicación en fotomáscaras, que en este caso es el Cr. Ya que este material es muy reflectivo, al ser utilizado como único recubrimiento para las fotomáscaras puede causar reflexiones no deseadas en la imagen, alterando el patrón que se desea colocar en el sustrato, formando otras siluetas y bajando el contraste significativamente. No obstante, al colocarle una capa antireflejante del mismo elemento pero oxidado ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), los inconvenientes pueden reducirse significativamente o eliminarse. A continuación se detallarán trabajos previos acerca del Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . De igual manera se muestran trabajos previos relevantes de la formación de la bicapa de estos materiales para su aplicación en fotomáscaras y en otras áreas.

Cashau, et al., 1970 realizaron el crecimiento de películas delgadas de Cr por depósito físico de vapor (PVD), con un espesor final de 100 nm, sobre un sustrato de vidrio soda-lime. Posteriormente, este material fue utilizado para la fabricación de fotomáscaras y estandarización del proceso (Cashau et al., 1970). Kulkarni, et al., 1997 sintetizaron películas delgadas de Cr por erosión iónica y por haz de electrones (del inglés *electron beam*), con espesores entre 25 a 500 nm, sobre sustratos de vidrio y aluminio, con la finalidad de estudiar las propiedades eléctricas y resistivas que este material presenta. Ellos encontraron que la rugosidad superficial de las películas delgadas era el parámetro que tenía mayor influencia en la resistividad del material, obteniendo resistividades en un rango de 58 – 107  $\mu\Omega/\text{cm}$  para las películas depositadas sobre vidrio, y resistividades en un rango de 155 – 573  $\mu\Omega/\text{cm}$  para las películas depositadas sobre aluminio.

Asimismo, ellos observaron que las películas depositadas por erosión iónica presentaban mayor resistividad que las depositadas por haz de electrones, debido a la contaminación superficial de C y O que las películas presentaron (Kulkarni et al., 1997).



**Figura 15.** Proceso esquemático de la fabricación de fotomáscaras. (Recuperado y adaptado de: *An Overview of the New Mask-Making System*. Howland, 1970).

Rauf, et al., 2016, estudiaron las propiedades ópticas de películas delgadas de Cr y Ag (plata), con espesores de 200 y 160 nm, respectivamente, que fueron depositadas por PVD sobre sustratos de vidrio. Ellos observaron que a pesar de que las películas delgadas son amorfas por naturaleza, el Cr tiene una estructura cristalina preferencial en bcc (110), además de que la transmisión en el espectro visible de este elemento es nula, mostrando un comportamiento tipo espejo y teniendo una mejor adherencia al sustrato de vidrio, comparado con las películas delgadas de Ag (Rauf et al., 2016).

Por otra parte, Sidelev, et al., 2017, realizaron un estudio comparativo entre las propiedades de películas delgadas de Cr obtenidas por erosión iónica RF asistida con magnetron con blancos con temperatura alta y temperatura baja, con la finalidad de encontrar mejores tasas de crecimiento para su aplicación en la industria. Señalaron que al realizar la síntesis con una temperatura elevada en el blanco, la tasa de crecimiento y su rugosidad aumenta, su dureza decrece, y se forma una estructura cristalina en bcc (110) y (200). Por otra parte, en la síntesis a temperatura baja se obtuvieron películas con una baja rugosidad, con estructura preferencial de bcc (110) y un aumento en su dureza (Sidelev et al., 2017).

Foroughi-Abari et al., 2012, depositaron películas delgadas de Cr utilizando el método de erosión iónica en dos equipos con diferente grado de limpieza con los mismos parámetros de depósito, sobre sustratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (dióxido de silicio sobre silicio). En este trabajo exhibieron la relación entre las condiciones de depósito con las características finales de las películas delgadas. Se observó que a presiones más altas, las películas delgadas de Cr son más porosas y contienen oxígeno residual de la cámara, lo que ocasiona que al exponerlas al ambiente se forme un óxido nativo más denso y un cambio en la estructura final de la película delgada (Foroughi-abari et al., 2012). Szupillo, 1973, sintetizó películas de Cr depositadas por erosión iónica, donde además agregó una capa de óxido formada en una atmósfera de aire a  $380^\circ\text{C}$ , durante dos horas, obteniendo un color amarillo, con mejores propiedades mecánicas y una reducción en la reflectancia de la superficie (Szupillo, 1973).

Para la fabricación de las fotomáscaras, se debe de tener en cuenta que las películas delgadas absorbentes de Cr, están compuestas por aproximadamente 20% de una capa antirreflejante de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la parte superior y el 80% restante de Cr. El espesor estándar utilizado en la industria se ha convertido entre 105-160 nm, comprendidos en 80-120nm de Cr y 20-35nm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Dhaulakhandi, 2015).

Takeuchi, 1978, utilizó una atmósfera de gas de dióxido de carbono, variando la concentración de este gas entre 15 y 35%, obteniendo que el cromo metálico era rápidamente oxidado, teniendo como resultado una capa de óxido de cromo de color amarillo con un espesor de 30 nm, presentando una reflectividad mínima en el intervalo de 350 – 450 nm (Takeuchi, 1978). Sin embargo, aunque los resultados obtenidos eran muy cercanos a los ideales, aun contaban con muchas desventajas, ya que el proceso de fabricación era costoso y lento, además de que no se tenía un control estequiométrico con respecto al óxido. La dificultad en obtener la estequiometría de las películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es que existen un gran número de fases estables de óxido de cromo. Entre las principales fases estables se encuentran: CrO,  $\text{Cr}_2\text{O}$ ,  $\text{CrO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Shgair, 2010).

Un proceso de síntesis de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  primordialmente utilizado para la fabricación de fotomáscaras, consiste en utilizar erosión iónica DC con un blanco de cromo en presencia de una atmósfera de gases  $\text{Ar}/\text{O}_2$ , controlando la oxidación del cromo con la relación de los gases presentes en la atmósfera, donde además, el oxígeno juega un papel importante en la determinación de la fase cristalina de la película (Shgair, 2010; Takeuchi, 1978).

Wang, et al., 2011, caracterizaron la síntesis de la bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  por erosión iónica DC en función de su aplicación como matriz en pantallas LCD. En estos estudios variaron la potencia utilizada para el depósito, conservando la atmósfera de Ar para el depósito de las películas delgadas de Cr y una atmósfera (1:1) de Ar/ $\text{O}_2$ . El resultado fue una capa de 12 nm de óxido formada sobre las películas delgadas de 130 nm de Cr al ser expuestas al ambiente. También encontraron que la bicapa de 130 nm de Cr y 40 nm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tiene una transmisión de 0%, una reflectividad de 3.82% y una densidad óptica de 4.04 (S. et al., 2011).

Considerando lo descrito anteriormente, es posible observar que la bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  es un material de gran interés y es factible su síntesis por el método de erosión iónica DC, en una atmósfera de Ar para el depósito de Cr y Ar/ $\text{O}_2$  para el depósito de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Igualmente, esta bicapa es comúnmente utilizada para la fabricación de fotomáscaras para fotolitografía.

## 4. Hipótesis y Objetivos

---

### 4.1 Hipótesis

---

La bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  sintetizada por erosión iónica reactiva por DC permite obtener fotomáscaras sobre sustratos de vidrio y soda-lime para ser utilizadas en procesos de fotolitografía, obteniéndose una calidad equiparable con las fotomáscaras comerciales.

### 4.2 Objetivos

---

#### 4.2.1 Objetivo general

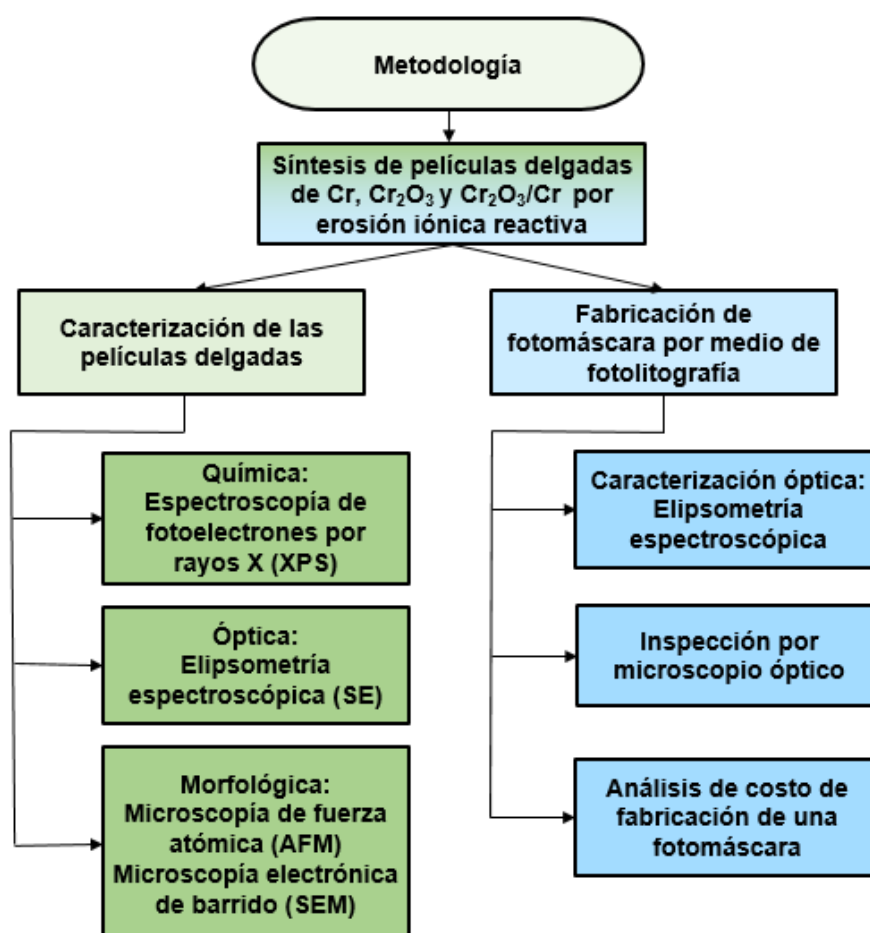
Fabricar la bicapa de películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  por el método de erosión iónica reactiva DC sobre sustratos de vidrio y soda-lime.

#### 4.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Encontrar las condiciones experimentales para obtener la tasa de crecimiento del Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre vidrio, utilizando la técnica de erosión iónica reactiva DC, con un flujo combinado de oxígeno y argón.
- ✓ Caracterizar las películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  química, morfológica y ópticamente, para conocer su composición, morfología y propiedades ópticas.
- ✓ Fabricar un sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  utilizando sustratos de vidrio por la técnica de erosión iónica reactiva DC.
- ✓ Caracterizar el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  para conocer sus propiedades ópticas, químicas y morfológicas.
- ✓ Sintetizar el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , usando sustratos de vidrio y soda-Lime para su posterior utilización en la fabricación fotomáscaras por el proceso de fotolitografía.
- ✓ Equiparar ópticamente la fotomáscara fabricada con la fotomáscara comercial.

## 5. Materiales y métodos

El presente trabajo fue desarrollado en las instalaciones del CNYN, UNAM en el laboratorio de *Síntesis de películas delgadas por métodos físicos* y en la Unidad de Nanofabricación *UNaFab*. Se realizó una síntesis de películas delgadas de Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  (para el blanco de fotomáscara) por medio de erosión iónica reactiva DC, con las cuales se obtuvieron las tasas de crecimiento. Se continuó, por caracterizar a las películas delgadas química, morfológica y ópticamente por medio de las técnicas de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopia electrónica de barrido (SEM) y elipsometría espectroscópica (SE), respectivamente. Finalmente, se procedió a la fabricación de una fotomáscara utilizando el sistema bicapa de películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ . Procedimiento que se coloca de manera general en la Figura 16.



**Figura 16.** Esquema general de la metodología seguida para la síntesis y caracterización de los materiales propuestos en este trabajo de investigación.

## 5.1 Equipo experimental

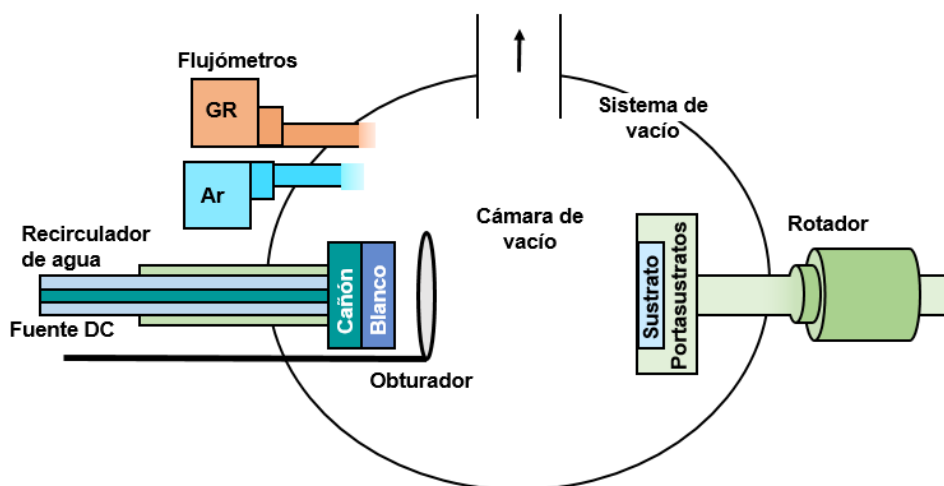
---

La síntesis de las películas delgadas fue realizada por la técnica de erosión iónica reactiva DC, utilizando el equipo mostrado en la Figura 17. El equipo fue ensamblado en las instalaciones de CNyN, UNAM, y consiste de una cámara de vacío de acero inoxidable, que está conectada a:

- a. Un sistema de vacío compuesto de una bomba mecánica y una bomba turbomolecular. Para la medición de la presión base se utilizó un medidor de vacío tipo Ion gauge (para conocer la presión en el rango de  $10^{-6}$  Torr), y para la medición de la presión de trabajo fue empleado un medidor tipo Pirani (ya que éste tiene un rango de medición de 0.1 – 100 mTorr).
- b. Un portasustratos (que tendrá la función de ánodo) y un rotador de portasustratos, con la finalidad de obtener películas delgadas homogéneas. A su vez, la cámara está conectada a una computadora y flujómetros con los cuáles se controló la cantidad de gas argón y oxígeno que se introdujeron a la hora de la síntesis.
- c. Una fuente de corriente directa (DC) Advanced Energy MDX 500, con la que el plasma fue generado, que está conectado al cátodo que está conformado por cañón de electrones con un magnetrón de 2.5" de diámetro y a un sistema de recirculador de agua que evita el sobrecalentamiento del cátodo. Además, un obturador que se encuentra entre el cátodo y el ánodo. En la Figura 18 se muestra un esquema del equipo.



**Figura 17.** Equipo de erosión iónica utilizado.



**Figura 18.** Esquema de los componentes del equipo de erosión iónica utilizado.

## 5.2 Síntesis de películas delgadas

Las películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fueron depositadas en sustratos de vidrio con dimensiones de 15 mm de largo, 15 mm de ancho, y 1 mm de espesor aproximadamente, utilizando el equipo experimental anteriormente descrito. Previo al depósito los sustratos fueron sometidos a limpieza, donde fueron lavados en ultrasonido inicialmente con agua y jabón durante 10 minutos, siendo lavados con agua destilada. Después, se continuó por lavar los sustratos en acetona usando ultrasonido durante 10 minutos y posteriormente en alcohol isopropílico con ultrasonido durante 10 minutos. Los sustratos una vez lavados fueron secados con nitrógeno industrial ( $\text{N}_2$ ).

### 5.2.1 Limpieza del blanco

En primer lugar, es necesario colocar el blanco a utilizar en el magnetrón y el sustrato en el portasustratos. La distancia entre blanco – sustrato fue de  $\sim 9$  cm. Se utilizó un blanco de Cr de 2" de diámetro y 0.250" de espesor de la compañía de Kurt J. Lesker con 99.95% de pureza para crecer ambos materiales.

Posteriormente, se realiza vacío en la cámara con el uso del sistema de vacío descrito anteriormente, hasta llegar a una presión base de  $4 \times 10^{-6}$  Torr. El tiempo en el cual se llega a esta presión suele ser de 16 horas. Posterior a ese tiempo, se verifica que la presión base haya llegado a ese valor y se continúa por realizar una limpieza al blanco. Para esto, es necesario colocar los parámetros experimentales (o condiciones de trabajo) que se muestran en la Tabla 5, y encender el plasma durante el tiempo necesario para controlar la limpieza del blanco antes de depositar hacia el sustrato.

**Tabla 5.** Condiciones de trabajo para limpieza de blanco de Cr por erosión iónica DC.

| Parámetro          | Flujo Ar (sccm) | Presión (mTorr) | Potencia (Watts) | Voltaje (Volts) |
|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Limpieza de blanco | 5.0             | 7               | 50               | 360 – 390       |

### 5.2.2 Depósito de películas delgadas de Cr y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se continúa por ingresar las condiciones de trabajo que varían dependiendo del material que se quiera depositar. Para el Cr las condiciones de trabajo se encuentran en la Tabla 6 y una vez ingresadas, se prosigue a abrir el obturador e iniciar el depósito. Las modificaciones realizadas a los parámetros experimentales entre la muestra Cr\_a y la muestra Cr\_b, fue la reducción del flujo de Ar de 4.0 sccm a 3.0 sccm y una reducción en la presión de trabajo de 6 mTorr a 4 mTorr, conservando la potencia en 50 W.

**Tabla 6.** Condiciones de trabajo para depósito de Cr por erosión iónica DC.

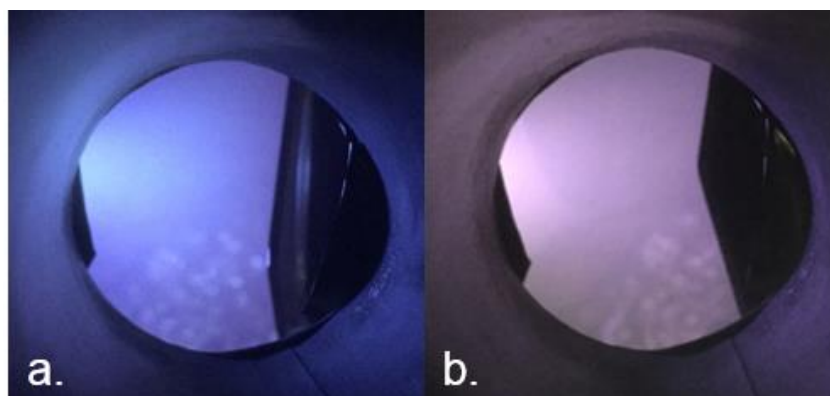
| Muestra | Flujo Ar (sccm) | Presión (mTorr) | Potencia (Watts) | Voltaje (Volts) |
|---------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Cr_a    | 4.0             | 6               | 50               | 368 – 388       |
| Cr_b    | 3.0             | 4               | 50               | 386 – 417       |

Para el depósito de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando un blanco de Cr, es necesario introducir un exceso de gas de oxígeno además de argón durante el depósito para alcanzar una composición cercana al Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Shgair, 2010). Por lo que, para encontrar las condiciones de trabajo ideales, se comenzó por realizar depósitos utilizando diferentes relaciones de oxígeno y argón. De dichas relaciones, se encontró que la relación óptima de gases es 1:1. Se prosiguió por realizar diversas muestras con dichas condiciones de trabajo a diferente tiempo de exposición al plasma. Donde las condiciones empleadas se muestran en la Tabla 7.

Un factor importante a la hora de realizar el depósito por la técnica de erosión iónica reactiva DC, es que al utilizar un gas reactivo además del argón, la capa de óxido que se forma en la superficie del blanco puede tener pequeñas diferencias que tengan como consecuencia la falta de reproducibilidad en las películas delgadas. Para evitar esta situación, se procedió a que una vez terminada la limpieza del blanco, se apagará el plasma y se volviera a colocar el obturador entre el blanco y la muestra, y se colocaran las condiciones de trabajo para el depósito del óxido, dejando a los gases mezclarse por 50 minutos. Una vez pasado este tiempo, se enciende el plasma y se espera la formación de un color rosado, indicando que existe una capa de óxido en la superficie del blanco que se está depositando al sustrato. La comparación entre la coloración del plasma de un depósito con Ar para Cr metálico y de uno con Ar + O<sub>2</sub> para Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mostrada en la Figura 19a y Figura 19b. Terminado el depósito de la película delgada, se detuvo el plasma y removió el flujo de O<sub>2</sub> (en el caso del depósito de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y finalmente la muestra fue extraída de la cámara de depósito.

**Tabla 7.** Condiciones de trabajo para depósitos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por erosión iónica reactiva DC.

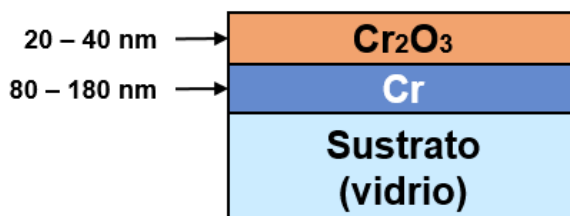
| Muestra                    | Flujo Ar (sccm) | Flujo $\text{O}_2$ (sccm) | Presión (mTorr) | Potencia (Watts) | Voltaje (Volts) |
|----------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_a$ | 3.0             | 3.0                       | 7               | 50               | 409 – 430       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_b$ | 5.0             | 3.0                       | 7               | 50               | 409 – 430       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_c$ | 4.0             | 4.0                       | 7               | 60               | 409 – 430       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d$ | 4.0             | 4.0                       | 7               | 50               | 409 – 430       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_e$ | 4.0             | 4.0                       | 7               | 40               | 409 – 430       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_f$ | 4.0             | 4.0                       | 7               | 30               | 409 – 430       |



**Figura 19.** (a) Plasma con flujo de Ar y (b) Plasma con flujo de Ar +  $\text{O}_2$ .

### 5.2.3 Síntesis de un sistema bicapa de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$

Para la fabricación de una fotomáscara, es necesario un sistema bicapa de películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  sobre un sustrato de vidrio, el cual está compuesto convencionalmente de 80% de Cr y 20% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En la Figura 20, se muestra un diagrama de la estructura del sistema bicapa.



**Figura 20.** Representación de la estructura del sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ .

Al sintetizar la bicapa, se requieren que las condiciones de trabajo estén bien definidas para obtener propiedades reproducibles, que deben de corresponder a las propiedades de las películas delgadas encontradas en una fotomáscara comercial, como por ejemplo, la potencia, flujo de gas y presión de trabajo.

En el depósito de la primera capa (Cr), se utilizaron las condiciones de trabajo que fueron encontradas anteriormente, colocadas en la Tabla 8 (Bicapa\_Cr). Después de terminado el depósito, se cerró el obturador y fueron ingresadas las condiciones de trabajo para el depósito de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dejando un tiempo de 50 minutos para el mezclado de gases. Transcurrido este tiempo se realizó el depósito de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , con las condiciones de trabajo mostradas en la Tabla 8 (Bicapa\_  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Terminado el depósito de la película delgada, se detuvo el plasma y removi6 el flujo de  $\text{O}_2$ , y finalmente la muestra fue extraída de la cámara de depósito.

**Tabla 8.** Condiciones de trabajo para dep6sitos de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  por erosión i6nica reactiva DC.

| Muestra                         | Flujo Ar (sccm) | Flujo $\text{O}_2$ (sccm) | Presi6n (mTorr) | Potencia (Watts) | Voltaje (Volts) | Tiempo (min) |
|---------------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------|
| Bicapa_Cr                       | 4.0             | –                         | 4               | 50               | 286 – 417       | 27           |
| Bicapa_ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 4.0             | 4.0                       | 7               | 50               | 409 – 430       | 15           |

### 5.3 Caracterizaci6n de pel6culas delgadas

Esta secci6n comprende los equipos y par6metros utilizados para la caracterizaci6n qu6mica, 6ptica y morfol6gica de las pel6culas delgadas de Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , por medio de las t6cnicas de XPS, SE, AFM y SEM. Asimismo, se caracterizaron las propiedades 6pticas de una fotom6scara comercial con la finalidad de encontrar similitudes con lo fabricado. Este procedimiento se muestra igualmente en esta secci6n.

#### 5.3.1 Caracterizaci6n qu6mica

Las mediciones de los espectros Auger y XPS de las pel6culas de Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  fueron realizados en el equipo Perkin Elmer PHI con un analizador PHI MODEL 20 – 805 y para el XPS, se utiliz6 un controlador de fuente de rayos X PHI MODEL 04 – 548, equipado con una fuente de Al ( $K\alpha$ ) de 1486.6 eV no monocrom6tica. Primeramente, se realiz6 una medici6n de un espectro de Auger utilizando un paso de 1 eV con 2 barridos, en un intervalo de barrido de  $E_B$  de 0 – 1000 eV.

Para la medici6n de XPS, se tom6 un espectro general con una energ6a de paso de 200 eV, en un intervalo de barrido de  $E_B$  de 0 – 1200 eV. Despu6s, se realizaron espectros de alta resoluci6n con una energ6a de paso de 50 eV y la adquisici6n de datos se tom6 con un paso de 0.2 eV, para cada una de las siguiente ventanas: Cr 2p, O 1s y C 1s se realizaron 20 ciclos por cada elemento y 10 barridos por cada ciclo. Asimismo, para la cuantificaci6n se tomaron los valores de Scofield, 2.93 para el O1s y 7.69 para el Cr 2p.

Debido a que el Cr es un material que al entrar en contacto con el medio ambiente tiende a oxidarse rápidamente y formar una capa de óxido nativo (superficial), se realizó un análisis por Auger para una muestra de Cr al ser erosionada con argón, con la finalidad de observar la naturaleza de la oxidación presente en la película delgada.

Se introdujo el argón hasta obtener una presión de  $3 \times 10^{-8}$  Torr, la energía de los iones utilizada fue de 3.3 keV y la corriente de 20 mA. Se tomaron espectros Auger a 2, 4, 6, 8, 12 y 18 minutos, después de la erosión utilizando un paso de 1 eV y tiempo de adquisición de datos de un barrido por minuto, en un intervalo de barrido de  $E_B$  de 0 – 1000 eV. Asimismo, para la cuantificación se utilizaron los intervalos de energía cinética para el Cr de 518 a 555 y para el O de 500 – 517.

Las mediciones de las películas delgadas fueron llevadas a cabo en un ambiente de ultra alto vacío con una presión de  $\sim 1 \times 10^{-9}$  Torr. Para el análisis de los datos se emplearon el software de AugerScan y CasaXPS.

### 5.3.2 Caracterización óptica

Para conocer el espesor y las constantes ópticas de las películas de Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , fue empleado el elipsómetro alpha-SE (J.A. Wollam), con un ángulo de incidencia de  $75^\circ$  hacia las muestras medidas. La medición de las películas delgadas y su posterior análisis, se llevó a cabo utilizando el software CompleteEASE. Es importante mencionar que para lograr una medición exitosa, se realizó un modelo que se adecuara a las propiedades de la fotomáscara comercial.

El procedimiento que se siguió para crear el modelo óptico a partir de una muestra es el siguiente: se debe de caracterizar, o en su debido caso, conocer el material por el cual está compuesto el sustrato. Se sigue por colocar las capas constituyentes en la muestra, conociendo con antelación los materiales y a partir de esto, calcular los parámetros elipsométricos del modelo, que en este caso al utilizar una muestra base los parámetros se adecuaron a las propiedades de ésta. En el modelo pueden ser incluidos los materiales que están reportados en la literatura y ajustarlo, teniendo como objetivo determinar y adecuar los materiales con sus características únicas de la muestra analizada.

Las características únicas de una muestra pueden ser ajustadas por EMA, que es una herramienta que ayuda a modelar un material heterogéneo al sustituirlo por uno homogéneo de índice uniforme. En este caso, al utilizar una fotomáscara comercial como muestra base para la creación del modelo óptico, se interpretó como un material heterogéneo al estar compuesto por Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , huecos y porosidad.

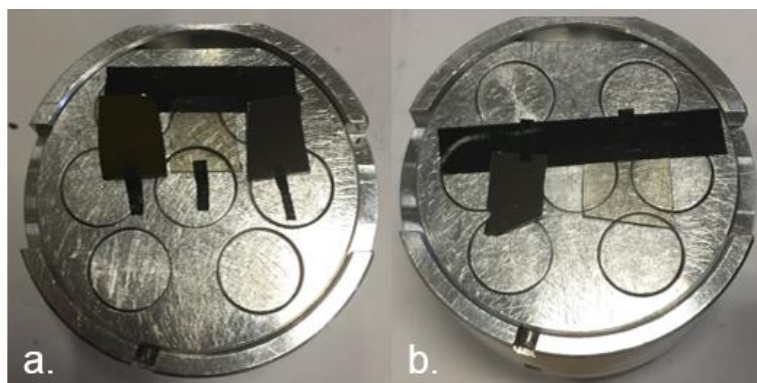
Por lo que, utilizando el modelo EMA se definen estos parámetros y ayudan a una aproximación por el modelo más efectiva. Tomando este modelo como base, se ajustaron las condiciones experimentales de la síntesis de las películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , para obtener películas delgadas de calidad similar a las de la fotomáscara.

### 5.3.3 Caracterización morfológica

Se realizó un análisis morfológico y topográfico por medio de las técnicas de SEM y AFM con la finalidad de conocer las propiedades que las películas delgadas de Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  presentan, así como la diferencia que pueden existir entre las muestras, como su homogeneidad superficial y su rugosidad.

Para la medición por AFM, se utilizó el equipo Park Systems XE - 70 en modo contacto con una punta de nitruro de silicio con un área de  $7 \text{ nm}$ , sobre un área de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  y un área de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . Previo a la medición las muestras fueron montadas sobre un portamuestras y se aproximó el cantilever hacia la muestra. Los datos obtenidos fueron analizados por el software XEI de Park Systems, donde se obtuvieron la topografía y rugosidad presentada por las películas delgadas.

Posteriormente, se realizó un análisis morfológico de las películas delgadas utilizando el equipo de SEM JEOL JIB – 4500 con una energía de  $15 \text{ kV}$  y una magnificación de  $\times 35,000$ . Las muestras fueron colocadas sobre un portamuestras utilizando una cinta de carbono, como es mostrado en la Figura 21a y Figura 21b. Las mediciones fueron llevadas a cabo en un lugar muy cercano a la cinta de carbono para evitar efecto de carga por el bombardeo de los electrones, en un ambiente de alto vacío con una presión de  $\sim 4.05 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ .



**Figura 21.** Ajuste de las películas delgadas sobre el portamuestras utilizando una cinta de carbono.

a. De izquierda a derecha se colocaron las películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y Cr.

b. De izquierda a derecha se colocaron las películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## 5.4 Fabricación de una fotomáscara

---

Para la fabricación de una fotomáscara por fotolitografía se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.5.3, el cual fue ajustado de acuerdo a las herramientas disponibles para obtener una calidad equiparable a la de una fotomáscara comercial. En la Figura 6 se muestra un diagrama con el proceso empleado para la fabricación de una fotomáscara. A continuación se muestra la descripción del procedimiento con más detalle:

Primeramente se limpió el sustrato a utilizar, siendo este un sustrato de vidrio (o soda – lime) con dimensiones de 5" de largo y 5" de ancho. Se lavó el sustrato en ultrasonido con agua y jabón durante 15 min y seguido de eso, se removieron las partículas de la superficie con un hisopo de algodón y se enjuagó el sustrato con agua destilada. Después se colocó el sustrato en acetona y se lavó en ultrasonido por 15 min. Una vez pasado ese tiempo, se sumergió el sustrato en alcohol isopropílico y se lavó en ultrasonido por 15 min. Finalmente, el sustrato se secó utilizando nitrógeno industrial ( $N_2$ ). Se verificó que no quedaran rastros ni manchas de alcohol isopropílico en la superficie del sustrato, ya que éstas pueden alterar la adhesión de la película delgada y todos los pasos siguientes, generando manchas en el patrón final de la fotomáscara.

Con el sustrato limpio, se continuó por depositar el sistema bicapa de películas delgadas de  $Cr_2O_3/Cr$  por el método de erosión iónica reactiva, sintetizando sobre el sustrato 34 nm de  $Cr_2O_3$  y 180 nm de Cr, con el procedimiento mostrado en la sección 5.2.3 y con las condiciones de trabajo mostradas en la Tabla 8.

Posteriormente, se le colocó una capa de fotoresina con un espesor de 2000 nm. Consecutivamente, el sustrato se colocó en una plancha de calentamiento, evaporando los solventes existentes en la fotoresina. Se siguió por grabar el patrón en el sustrato recubierto por fotoresina, por medio de una escritora láser en ciertos puntos, formando así el patrón que fue previamente cargado con un software compatible. Después, el sustrato ya con el patrón, fue revelado. El sustrato fue enjuagado con agua desionizada y se secó utilizando  $N_2$ . En este punto, ya es apreciable en el sustrato el patrón que se quedará en la fotomáscara final.

Continuando, se decapó (o elimina) la bicapa de películas delgadas de  $Cr_2O_3/Cr$  en aquellos puntos donde no serán necesarios para el patrón, utilizando Chromium etchant. Posteriormente, fue enjuagado el sustrato con agua destilada y secado con  $N_2$ . Para finalizar, se removió la fotoresina con acetona y después en alcohol isopropílico. El resultado final es una fotomáscara que puede ser monitoreada con un microscopio óptico para tener un control fino de lo que se está obteniendo por cada paso. La fotomáscara fue monitoreada utilizando un microscopio Leica.

## 6. Resultados y discusión

---

En este capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las películas delgadas de Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el sistema bicapa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr, así como los resultados obtenidos de la comparación óptica entre la fotomáscara comercial y la realizada en este trabajo de tesis. Además, se realizó un análisis de costos correspondientes a la fabricación de una fotomáscara.

En la primera parte se muestran los resultados correspondientes a la caracterización química de las películas de Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el sistema bicapa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr por medio de la técnica de XPS. La segunda parte corresponde a los resultados de la caracterización óptica por medio de SE, aquí se realizó una comparación entre las propiedades ópticas de los materiales fotomáscara comercial y los que se obtuvieron en este trabajo. La tercera parte muestra los resultados de la caracterización de las películas por AFM y SEM. La última parte de los resultados consiste en la fabricación de una fotomáscara.

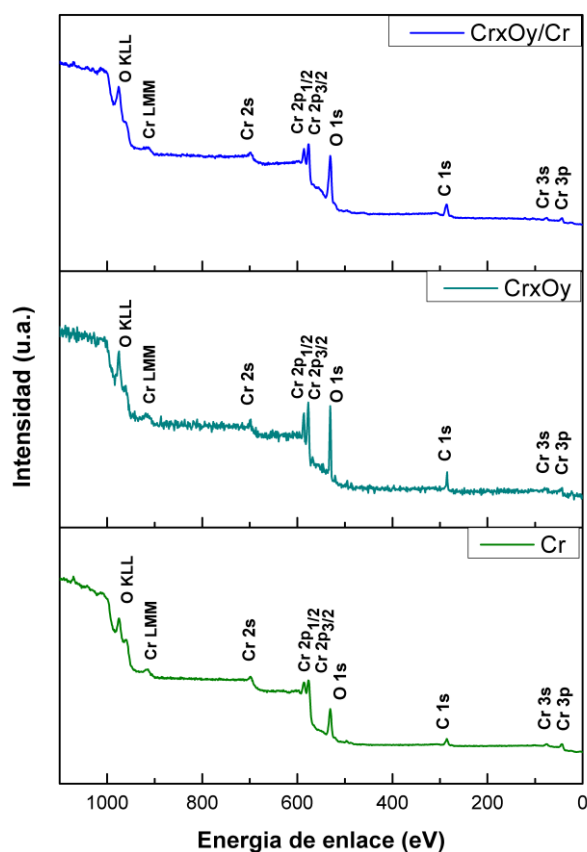
### 6.1 Caracterización química

---

Primeramente, se seleccionaron a las películas delgadas de Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr para ser analizadas por XPS. Para el Cr, se seleccionó a la muestra Cr\_b, sintetizada utilizando los parámetros experimentales mostrados en la Tabla 6 (sección 5.2.2). La muestra seleccionada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_2, sintetizada utilizando los parámetros experimentales de la Tabla 7 (sección 5.2.2) y se seleccionó a la muestra del sistema bicapa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr, que fue sintetizada utilizando los parámetros experimentales de la Tabla 8 (sección 5.2.3).

En la Figura 22 se muestra el espectro general de XPS de las muestras Cr\_b, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_2, Bicapa\_Cr y Bicapa\_Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cada espectro, se observan los picos de fotoemisión del C 1s, Cr 2p y O 1s y los picos Auger del Cr LMM y el O KLL.

Una vez realizado el espectro general por XPS, se procedió a realizar un espectro de alta resolución para las especies del Cr 2p, C 1s y O 1s para determinar cuantitativamente la contribución de cada especie. Para el análisis de los espectros, se utilizó el método de Tougaard para la substracción de la radiación de fondo. En la Figura 23 se observa el doblete de Cr 2p para las películas de Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr, siendo el pico de 2p<sub>3/2</sub> el de mayor intensidad. Para la película delgada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la energía de enlace del Cr 2p<sub>3/2</sub> se encuentra en 576.5 eV que es similar a lo reportado por M C Biesinger et al. (2004), Aronniemi et al. (2005) y Kadari et al. (2017), donde identifican a este valor correspondiente al Cr<sup>3+</sup> dentro de la estructura de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 22.** Espectros generales de XPS para las muestras Cr\_b, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_2, Bicapa\_Cr y Bicapa\_Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

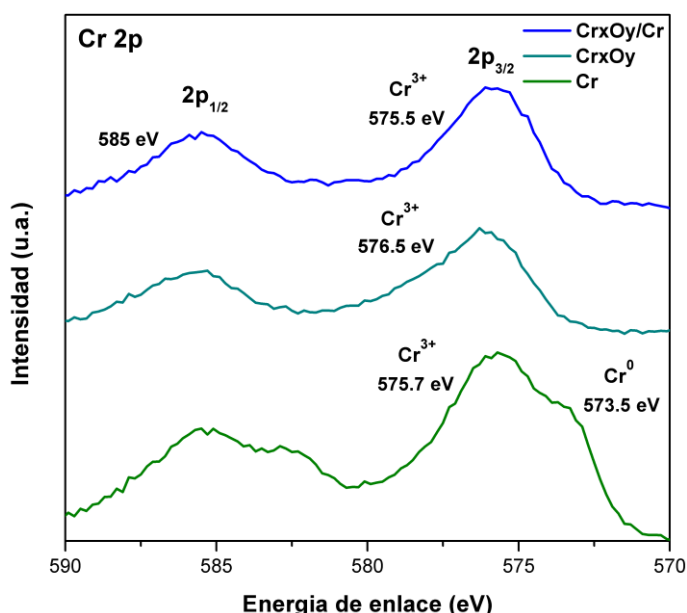
El sistema bicapa Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr tiene una energía de enlace del Cr 2p<sub>3/2</sub> en 575.5 eV que puede ser atribuido a que el Cr presenta una estructura de Cr metálico además del Cr<sup>3+</sup>, ocurriendo un desplazamiento de 576.5 eV a 575.5 eV. Asimismo, se puede observar en la Figura 23 que la forma del pico de las películas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr es similar entre ellas, indicando un enlace Cr–O. La película delgada de Cr presenta cuatro picos para el Cr 2p, que corresponde a dos especies químicas diferentes que incluye el Cr metálico en 573.5 eV y el Cr<sup>3+</sup> de la estructura de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 575.7 eV. El desplazamiento puede ser atribuido al tipo de enlace presente entre el Cr y el O (Biesinger et al., 2011).

Cabe mencionar que los análisis realizados por XPS fueron *ex-situ*, por lo que al exponer al ambiente a la película delgada de Cr, la superficie de esta fue modificada. Una de las modificaciones fue la formación una capa de óxido nativo sobre la película delgada que, al ser analizada por XPS, la película presentó especies de Cr metálico y de Cr<sup>3+</sup> de la estructura de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S. F. Wang et al., 2011).

Análogamente, en la Figura 24 se observan los espectros de alta resolución del oxígeno para la película delgada de Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el sistema bicapa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr, en donde se observa que presentan la señal del O 1s.

En la película delgada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la energía de enlace del O 1s se encuentra en 530.0 eV, siendo asociado a la formación de un óxido metálico al tener un desplazamiento de 531.0 eV para un enlace entre O–O, a 530.0 eV para un enlace entre O–Cr, reportado por Kadari et al. (2017), Moulder et al. (1992) y Payne et al. (2011), donde es atribuido a la estructura de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Para la película delgada de Cr y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , la Figura 24 muestra que la energía de enlace del O 1s está en 529.9 eV y 529.8 eV, respectivamente, indicando un óxido metálico, por lo que es atribuido al enlace entre O–Cr. En este caso, se tiene un desplazamiento entre el O de la película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y de la película de Cr de 0.1 eV, y entre el O de la película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y del sistema bicapa  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  de 0.2 eV, correspondiente en ambos casos a la estructura de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Moulder et al., 1992; Payne et al., 2011; Petkov et al., 1992).



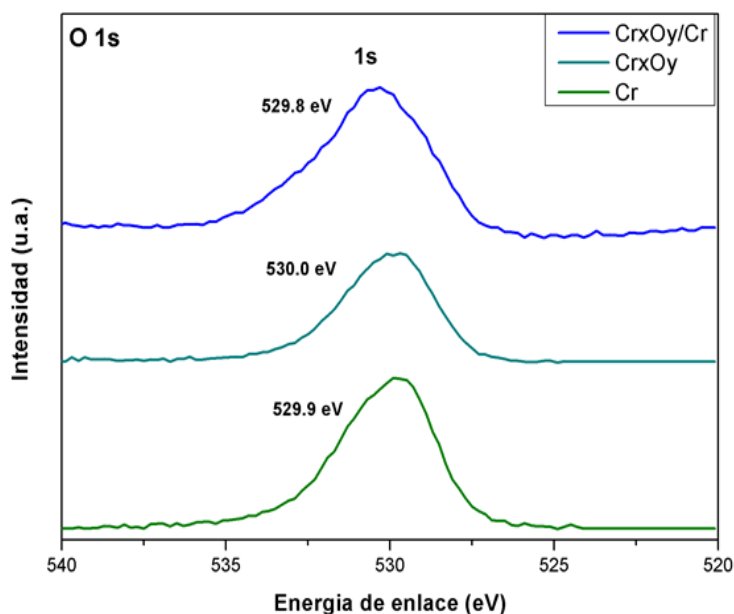
**Figura 23.** Espectros XPS de alta resolución del Cr 2p para las muestras Cr\_b,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ \_d\_2, Bicapa\_Cr y Bicapa\_  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

En cuanto al C, en la Figura 25 se muestran los espectros de alta resolución obtenidos de las películas delgadas de Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , en los cuales se observa una energía de enlace del C 1s en 284.5 eV, relacionada con el C tipo grafito. La existencia de C en las muestras se puede deber a efectos atmosféricos, al ser expuestas al ambiente ocasionando contaminación superficial (Moulder et al., 1992).

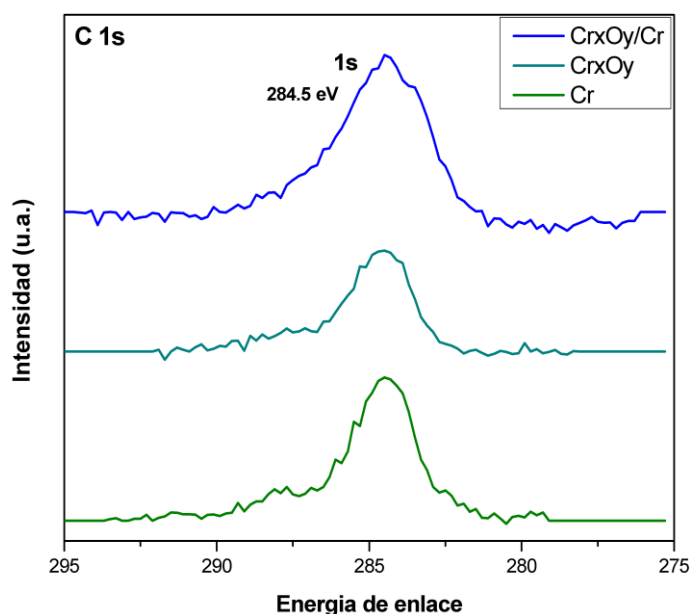
Posteriormente, en la Tabla 9 se muestra la composición porcentual elemental y la estructura de las películas delgadas de Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , que fueron calculadas a partir del análisis de los datos obtenidos por XPS. Se puede observar que para la película delgada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la estructura obtenida es en efecto el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,

marcando la relación atómica entre el Cr–O de 1.0:1.5, respectivamente. Esta estructura es similar a la utilizada en la fabricación de las fotomáscaras.

Para el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  la estructura real fue de  $\text{Cr}_2\text{O}_{3.57}/\text{Cr}$  con una relación atómica del Cr y O de 1.0:1.8 y para la película delgada de Cr, la estructura obtenida fue de  $\text{CrO}_{1.2}$  con una relación atómica entre el Cr y O de 1.0:1.2.



**Figura 24.** Espectros XPS de alta resolución del O 1s para las muestras Cr\_b,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ \_d\_2, Bicapa\_Cr y Bicapa\_  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



**Figura 25.** Espectros XPS de alta resolución del C 1s para las muestras Cr\_b,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ \_d\_2, Bicapa\_Cr y Bicapa\_  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 9.** Resultados de la concentración atómica de las muestras Cr\_b, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_2, Bicapa\_Cr y Bicapa\_Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenidos por XPS.

| Muestra                            | Cr (%) | O (%) | Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub>    |
|------------------------------------|--------|-------|-----------------------------------|
| Cr                                 | 45.6   | 54.4  | CrO <sub>1.2</sub>                |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 40.2   | 59.8  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr | 35.9   | 64.1  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3.57</sub> |

No obstante, el O presente en la película delgada de Cr puede deberse a distintas razones, como por ejemplo, cuando la película delgada fue sintetizada y algún remanente de O presente en la cámara puede interferir con la estructura final. Otra razón pudo ser que el O fue adsorbido del ambiente, ya que las mediciones por XPS fueron *ex-situ*, formándose una capa de óxido nativo sobre el Cr existente (Foroughi-abari et al., 2012). De manera que para poder conocer la composición porcentual elemental de la película delgada de Cr se realizó una limpieza con iones de Ar y un análisis por Auger a diferentes tiempos, donde los resultados son mostrados en la Tabla 10.

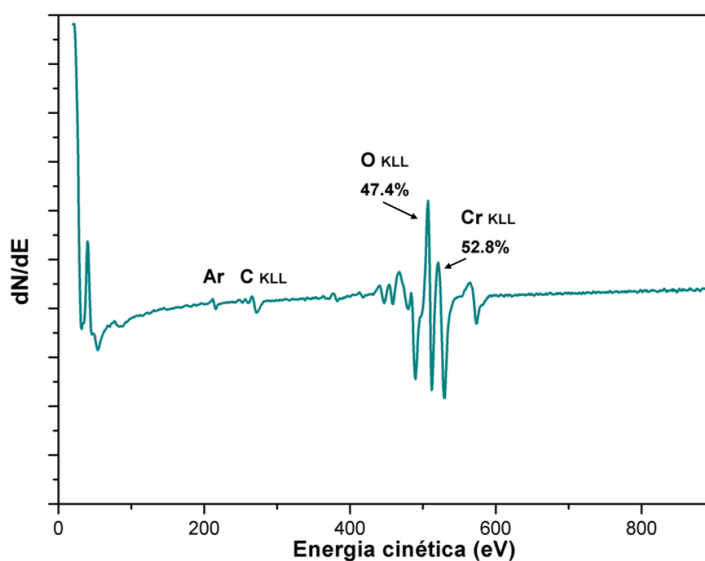
En la Tabla 10 se observa que, conforme se incrementa el tiempo de erosión con iones de Ar la concentración de O disminuye, pasando de 47.2% a 17.1% con 18 minutos de erosión. Esto comprueba que la presencia de O en la película delgada de Cr no corresponde a su composición estructural, sino que es debido al óxido nativo producido por la exposición al ambiente. La Figura 26 corresponde a un espectro Auger de la película delgada de Cr sin ser erosionada, al sacarla de la cámara de depósito.

Además de los picos de Cr, se observan los picos de O y C se adhieren a la superficie como contaminantes debido a la exposición al ambiente de las muestras, así como el pico de Ar que corresponde por su utilización en la síntesis de depósito que es mínimo, por lo que el pico de Ar y C no fueron considerados a la hora del análisis de composición porcentual.

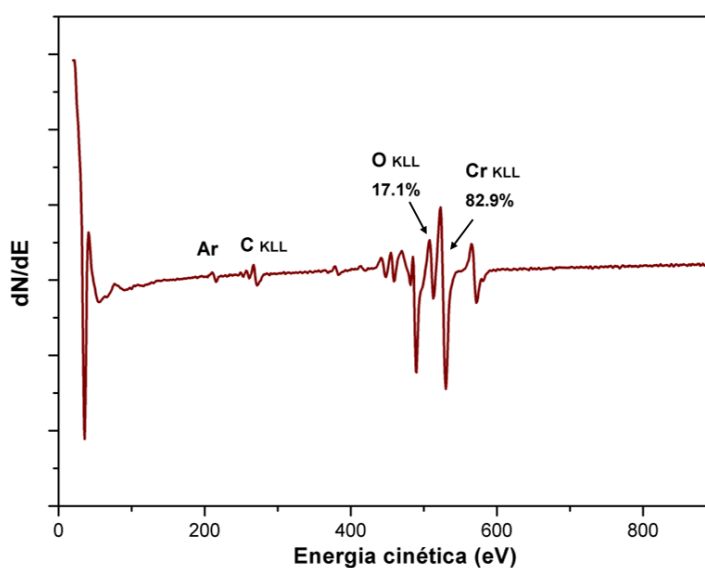
**Tabla 10.** Resultados de la composición porcentual elemental de la película delgada de Cr\_b al realizarle una limpieza con iones de Ar por espectroscopia Auger.

| Tiempo de erosión (min) | Cr (%) | O (%) |
|-------------------------|--------|-------|
| 0                       | 52.8   | 47.2  |
| 2                       | 60.4   | 39.6  |
| 4                       | 68.1   | 31.9  |
| 6                       | 72.3   | 27.7  |
| 8                       | 75.3   | 24.7  |
| 12                      | 78.4   | 21.6  |
| 18                      | 82.9   | 17.1  |

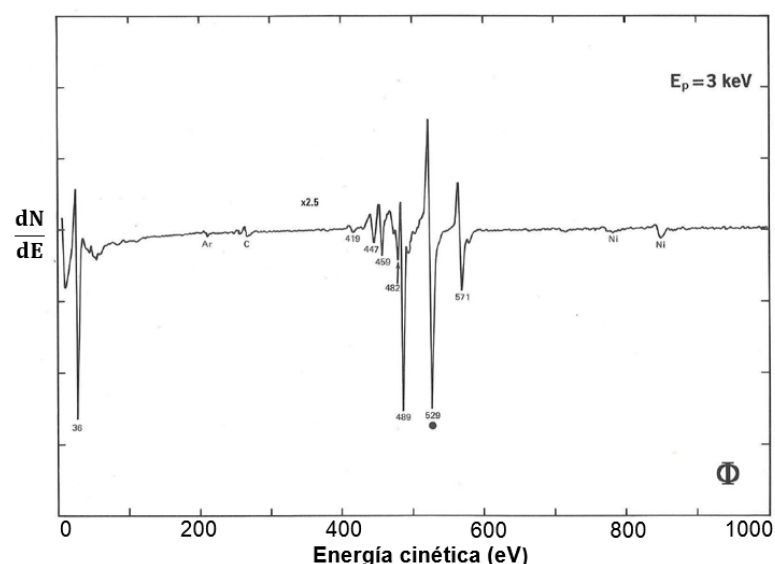
En la Figura 27, se muestra un espectro Auger de la película delgada de Cr después de 18 minutos de erosión con iones de Ar. Se puede observar el cambio de intensidad que el O presenta, lo cual se puede atribuir a la disminución de este contaminante en la superficie de la película delgada de Cr. Asimismo, se logra apreciar el cambio de la forma del espectro Auger conforme a la señales del C y Cr, lo cual indica un cambio en la estructura de la película, ya que la forma de la señal Auger proporciona información sobre el estado químico de un elemento. Al ser comparada el espectro Auger de la Figura 27 con el espectro Auger reportado en la literatura (Figura 28), se observa que éstos coinciden, indicando que en efecto se encuentra la estructura del Cr elemental (Moulder et al., 1992).



**Figura 26.** Espectro Auger de una película delgada de Cr al ser expuesta al ambiente sin erosión con iones de Ar.



**Figura 27.** Espectro Auger de una película delgada de Cr al ser expuesta al ambiente con 18 minutos de erosión con iones de Ar.



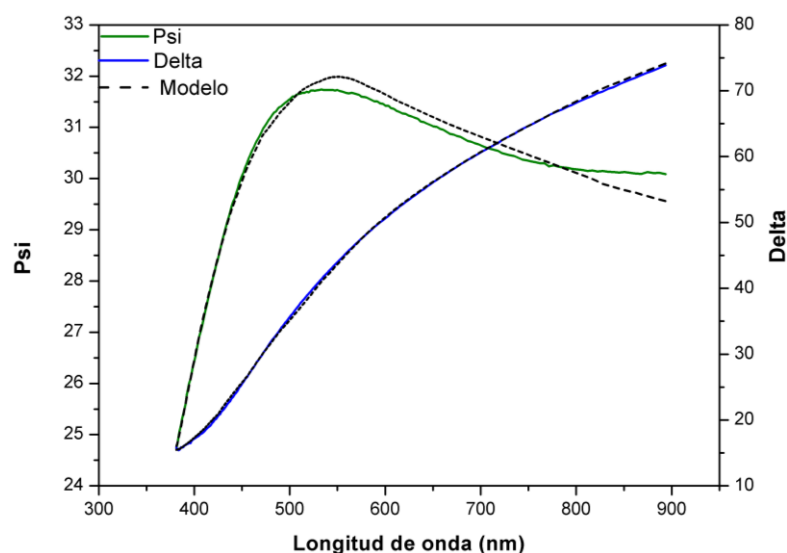
**Figura 28.** Espectro Auger del Cr. Recuperado de: J. Moulder et al., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp, 1992.

## 6.2 Caracterización óptica

Para el análisis y estudio de las propiedades ópticas, se desarrolló un modelo óptico a partir de la caracterización de una fotomáscara comercial, siguiendo el procedimiento mostrado en la sección 5.3.2. Se utilizó el ajuste inicial de EMA, con el modelo de Bruggeman para ajustar las constantes ópticas, tomando en cuenta la porosidad de las películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

El modelo EMA previamente establecido, se usó como base para que las películas delgadas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sintetizadas en este trabajo se ajustaran al modelo. Luego, a partir de esas películas delgadas con las condiciones ópticas similares a la de una fotomáscara comercial se utilizaron en la fabricación de una fotomáscara.

En la Figura 29 se muestran los parámetros elipsométricos psi ( $\psi$ ) y delta ( $\Delta$ ) para las longitudes de onda de  $\sim 400 - 900$  nm de la fotomáscara comercial, utilizando el modelo anteriormente realizado, en donde la línea punteada representa el modelo teórico y la línea sólida representa los datos experimentales. Como se puede observar en la gráfica, el ajuste que se obtuvo del parámetro  $\Delta$  es muy similar al teórico, mientras que  $\psi$  tuvo una pequeña variación en las longitudes de onda posteriores a 500 nm. No obstante, debido a que su aplicación se encuentra en una longitud de onda de  $\sim 400$  nm se consideró a este modelo adecuado.



**Figura 29.** Parámetros elipsométricos  $\psi$  ( $\Psi$ ) y  $\Delta$  ( $\Delta$ ) en función de la longitud de onda (nm) para la fotomáscara comercial.

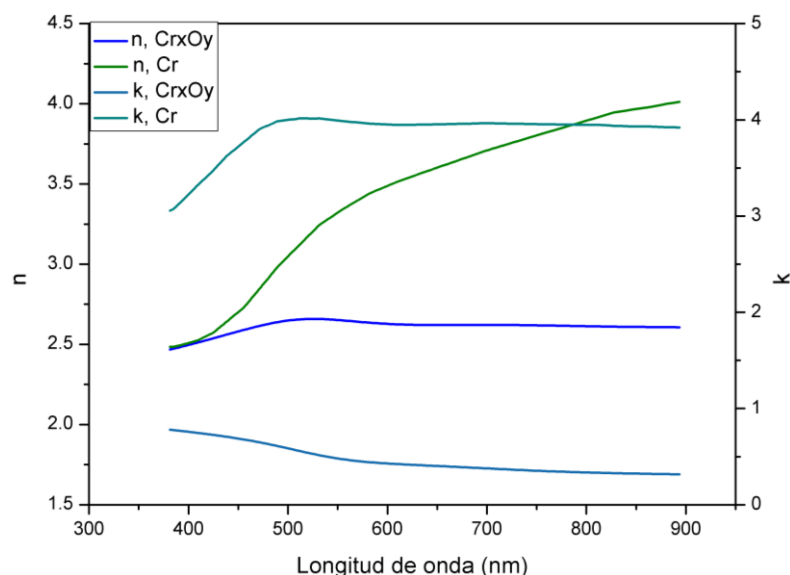
En la Figura 30 se observan el índice de refracción  $n$  y el coeficiente de extinción  $k$  para las capas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de la fotomáscara comercial. Para la capa de Cr, se puede apreciar un incremento continuo del valor de  $n$  conforme a la longitud de onda, mientras que el valor de  $k$  exhibe un valor máximo de 4.01 en 531 nm y después de eso fue disminuyendo conforme el aumento de la longitud de onda. Este comportamiento, indica que la película de Cr se encuentra en estado metálico (Barshilia et al., 2008; Palik, 1998).

Si la película delgada presenta un valor de  $k$  mayor al valor de  $n$ , esto indica que la película absorbe la luz en lugar de reflejarla. Una forma de conocer el mecanismo de absorción que tienen es en función a los valores obtenidos por la  $n$  y  $k$ , que pueden ser por dos formas principalmente: (i) absorción intrínseca, que es caracterizada por  $k$ , y (ii) absorción inducida por interferencia, que es caracterizada por  $n$ . En este caso, la capa de Cr cuenta con un cierto grado de absorción de la luz, que puede ser debido a un efecto de interferencia por tener valores de  $n$  mayores a los de  $k$ , según lo reportado por Barshilia et al., 2008 y Khelifa et al., 2017 (Barshilia et al., 2008; Khelifa et al., 2017).

Para la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en la Figura 30 se observa un valor máximo de  $n$  de 2.65 en 531 nm y un decremento del valor de  $k$  conforme el aumento de la longitud de onda. Esto señala que la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tiene un carácter intermediario, es decir, muestra una transición entre el comportamiento metálico y dieléctrico (Barshilia et al., 2008).

Posteriormente, de las muestras de Cr sintetizadas, se seleccionaron los parámetros experimentales de la muestra Cr\_b (Tabla 6) para la síntesis de la película delgada de Cr que será utilizado para la síntesis del sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , esto, en consideración de los resultados obtenidos de las caracterizaciones químicas y morfológicas realizadas a las muestras de Cr.

En función de conocer la tasa de crecimiento, fueron depositadas películas delgadas de Cr utilizando los parámetros experimentales de Cr\_b a 3, 4, 5 y 7 minutos, siendo estos tiempos elegidos en consideración que al ser el Cr un material absorbente, el espesor máximo que se puede conocer con el elipsómetro para este propósito es de 60 nm. Los resultados obtenidos de este estudio son mostrados en la Figura 31, obteniendo una tasa de crecimiento de 10.15 nm/min.

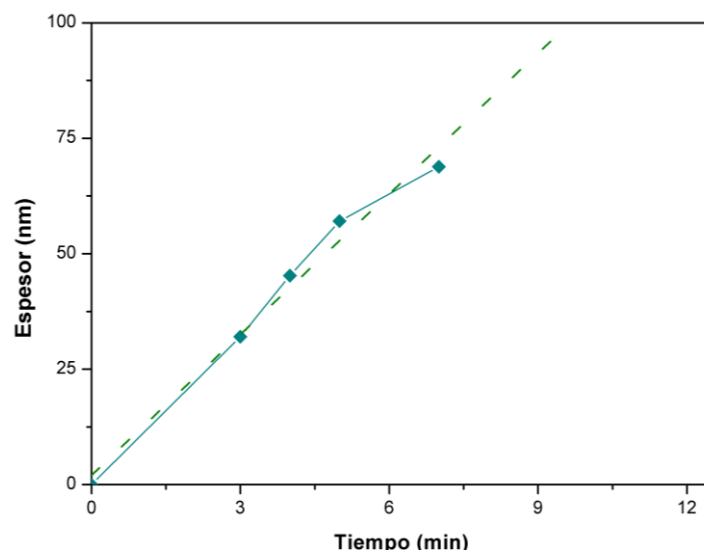


**Figura 30.** Índice de refracción  $n$  y coeficiente de extinción  $k$  en función de la longitud de onda (nm) de las capas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de la fotomáscara comercial.

Para el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se comparó el ajuste obtenido de las muestras sintetizadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Tabla 7) con la cantidad de huecos (porosidad) y porcentaje de Cr metálico ( $\text{Cr}^{3+}$ ) que presentaron las películas; de las cuales la muestra  $\text{Cr}_2\text{O}_3\_b$  fue omitida, debido a que no se ajustó al modelo utilizado, como es mostrado en la Tabla 11.

A partir de esto, se determinó que los parámetros experimentales de la muestra de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d$  eran los indicados para su utilización en el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , al presentar un buen ajuste al modelo óptico. Además, al igual que el Cr, los parámetros experimentales de la muestra de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d$  fueron elegidos en consideración de los resultados obtenidos de la caracterización química, al presentar la estequiometría esperada.

Para conocer la tasa de crecimiento del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sintetizado, se depositaron muestras utilizando los parámetros experimentales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d$  (Tabla 7) a los tiempos de 8, 10, 13 y 15 minutos, como se observa en la Figura 32, obteniendo una tasa de crecimiento de 4.02 nm/min.



**Figura 31.** Espesor de la película delgada de Cr (nm) en función del tiempo de depósito. Simbología: datos experimentales (■) y ajuste lineal (- -).

**Tabla 11.** Medición por elipsometría de las películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sintetizadas con diferentes parámetros experimentales, que varían la potencia de 30 – 60W y la relación de flujos de Ar y  $\text{O}_2$ .

| Muestra                    | Espesor (nm)      | MSE    | $\text{Cr}^{3+}$ (%) | Huecos (%) |
|----------------------------|-------------------|--------|----------------------|------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_a$ | $32.05 \pm 0.65$  | 18.49  | 22.4                 | 30.0       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_c$ | $24.09 \pm 0.89$  | 49.10  | 41.8                 | 36.0       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d$ | $49.63 \pm 0.36$  | 9.38   | 0                    | 35.1       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_e$ | $50.00 \pm 13.48$ | 83.62  | 33.1                 | 29.3       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\_f$ | $39.53 \pm 49.68$ | 123.56 | 28.0                 | 29.6       |

Una vez obtenidos los parámetros experimentales idóneos, se procedió a sintetizar el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  (Tabla 8), el cual al ser medido por elipsometría se obtuvieron los parámetros elipsométricos  $\psi$  ( $\psi$ ) y  $\Delta$  ( $\Delta$ ) para las longitudes de onda de ~ 400 – 900 nm que se muestran en la Figura 33, en donde la línea punteada representa el modelo teórico y la línea sólida representa los datos experimentales. Como se observa en la gráfica, el ajuste obtenido para ambos parámetros es muy similar, obteniendo diferencias en las longitudes de onda posteriores a 700 nm.

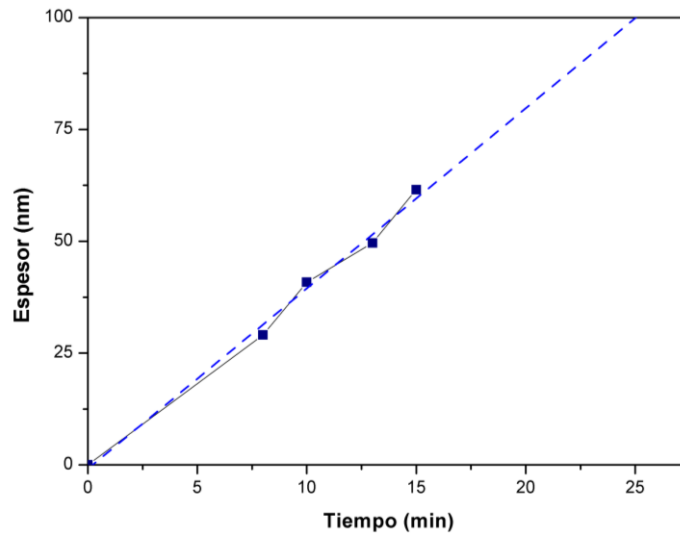
En la Figura 34 se observan el índice de refracción  $n$  y el coeficiente de extinción  $k$  para las capas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  del sistema bicapa. Para la capa de Cr, se observa un incremento continuo del valor  $n$  conforme al incremento de la longitud de onda, mientras que el valor de  $k$  muestra un valor máximo de 2.83 en 495 nm y posterior a eso una disminución gradual conforme al incremento de la longitud de onda. Este comportamiento indica que la capa de Cr se encuentra en un estado metálico al tener un valor máximo de  $k$  muy cercano a los 500 nm y después decrecer, como se encuentra reportado en el manual de las constantes ópticas (Palik, 1998).

Por los valores obtenidos de  $n$  y  $k$ , se puede deducir que la absorción de la luz en esta capa puede ser debido a un efecto de interferencia al tener valores de  $n$  mayores a los de  $k$ , pudiendo tener un efecto negativo dependiendo de la longitud de onda con la cual se incide a la película delgada (Khelifa et al., 2017).

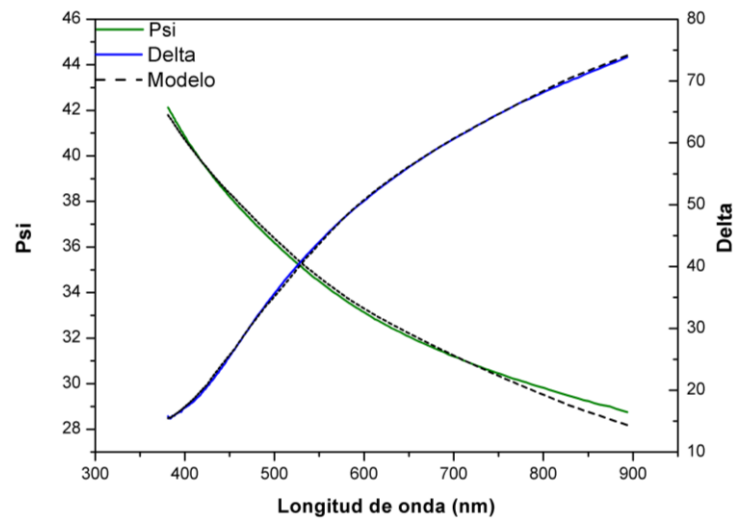
Continuando con la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en la Figura 34 se observa un valor máximo de  $n$  de 1.88 en  $\sim 380$  nm y un decremento del valor  $k$ , teniendo un valor mínimo de 0 en 630 nm. Esto señala que la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  actúa como un dieléctrico, cumpliendo con la función de una capa antirreflejante (Barshilia et al., 2008).

Al comparar los resultados obtenidos de las propiedades ópticas de la fotomáscara comercial y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  sintetizado, se puede apreciar la similitud del valor de  $n$  de la capa de Cr entre ambos, teniendo la fotomáscara comercial  $\sim 2.60$  en 500 nm y el sistema bicapa  $\sim 2.80$  en 500 nm. Sin embargo, aunque el valor de  $k$  presentado por ambos tiene un mismo comportamiento, se presenta una variación en el valor máximo de  $k$ , siendo de 4.01 en 531 nm para la fotomáscara comercial y de 2.83 en 495 nm, que se puede atribuir a la forma en que ambas películas fueron sintetizadas, así como estado de oxidación que ambas presentan (Palik, 1998).

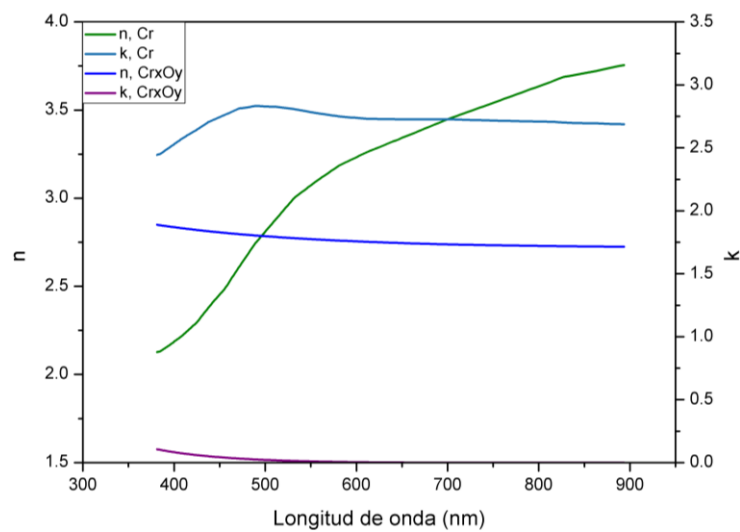
Comparando los valores obtenidos de las constantes ópticas para la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se observa que el valor de  $n$  de la fotomáscara comercial, presenta un máximo de 2.65 en 531 nm, mientras que el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  presenta un máximo de 2.83 en 495 nm. El valor de  $k$  presentado por la fotomáscara comercial es de 0.7 en  $\sim 380$  nm hasta llegar a un valor mínimo de 0.3 en 690 nm, mientras que el sistema bicapa presenta un valor máximo de  $k$  de 1.88 en  $\sim 380$  nm teniendo un decremento hasta llegar a mínimo de 0 en 630 nm. Esta diferencia es marcada por el estado de oxidación entre ambas películas, siendo más efectivo como capa antirreflejante la del sistema bicapa. Asimismo, al igual que en la capa de Cr, este cambio se puede atribuir a la forma en que ambas películas fueron sintetizadas.



**Figura 32.** Espesor de la película delgada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (nm) en función del tiempo de depósito. Simbología: datos experimentales (■) y ajuste lineal (- -).



**Figura 33.** Parámetros elipsométricos  $\psi$  ( $\psi$ ) y  $\Delta$  ( $\Delta$ ) en función de la longitud de onda (nm) para el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ .



**Figura 34.** Índice de refracción  $n$  y coeficiente de extinción  $k$  en función de la longitud de onda (nm) de las capas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  del sistema bicapa sintetizado.

### 6.3 Caracterización morfológica

---

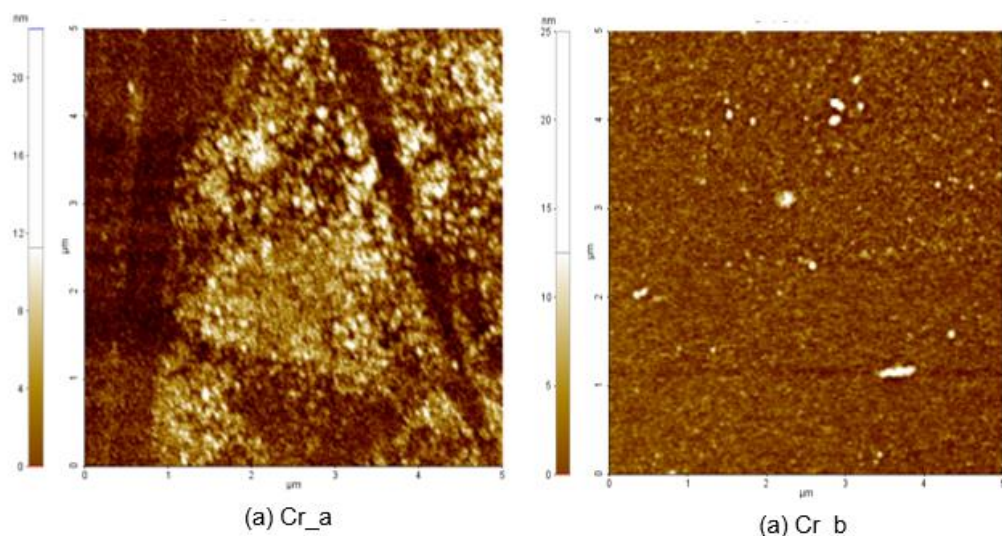
Se realizó un análisis por las técnicas de AFM y SEM, a las películas delgadas de Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el sistema bicapa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr, con la finalidad de conocer la morfología de la superficie de las películas. El análisis por AFM se efectuó sobre un área de 5  $\mu\text{m}$   $\times$  5  $\mu\text{m}$  para cada muestra.

Para el Cr, se seleccionó la muestra Cr\_a que fue sintetizada utilizando los parámetros experimentales que se muestran en la Tabla 6 (sección 5.2.2). La morfología esperada de esta muestra era una superficie uniforme, con un valor de distribución de grano homogéneo y una rugosidad promedio de 1 nm. No obstante, la muestra Cr\_a presenta una superficie no homogénea con una amplia distribución de grano, y una rugosidad promedio de 3.74 nm, como es mostrado en la Figura 35 (a). Debido a que este material constituye la primera capa de un sistema bicapa que tiene la finalidad de ser empleado como una fotomáscara, era necesario encontrar los parámetros experimentales con los cuales se pudieran obtener una superficie uniforme, a pesar de que la rugosidad obtenida fue muy baja. Esto es en consideración a que las propiedades finales que pueden presentar las películas delgadas, son una consecuencia directa de la manera que se sintetizaron, es decir, los parámetros experimentales utilizados (Mohammadtaheri et al., 2018; Sidelev et al., 2017).

Las siguientes películas delgadas de Cr que se sintetizaron, fueron utilizando parámetros experimentales que mejoraron la morfología de las muestras. Para ello, el flujo de Ar utilizado fue reducido de 4.0 sccm a 3.0 sccm con una presión de trabajo de 4 mTorr, donde la potencia se mantuvo en 50W. En la Figura 35 (b) se observa el análisis por AFM de la muestra Cr\_b, que fue sintetizada utilizando este cambio de parámetros experimentales mostrados en la Tabla 6 (sección 5.2.2). La muestra presenta una superficie homogénea con islas dispersadas, con una rugosidad superficial promedio de 1.63 nm. Asimismo, se puede observar que la muestra presenta una morfología compacta y con un valor de distribución de grano uniforme.

Continuando, para el análisis del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se seleccionaron a las muestras Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_1 y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_2, que fueron sintetizadas utilizando los parámetros experimentales que son mostrados en la Tabla 7 (sección 5.2.2). La diferencia entre los parámetros experimentales utilizados para la síntesis de ambas muestras recae en la presión base utilizada. La Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_1 fue sintetizada utilizando una presión base de  $3.5 \times 10^{-5}$  Torr y la película Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_2 se sintetizó utilizando una presión base de  $4 \times 10^{-6}$  Torr. El efecto del cambio de presión base se vio reflejado en la distribución de grano que presentaron las muestras, donde la Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_1 presenta una superficie no compacta ni homogénea, con una rugosidad promedio de 1.19 nm, como se observa en la Figura 36 (a).

Mientras que la  $\text{Cr}_2\text{O}_3_{\text{d}_2}$ , presenta una superficie compacta, con una rugosidad promedio de 1.37 nm, mostrado en la Figura 36 (b).



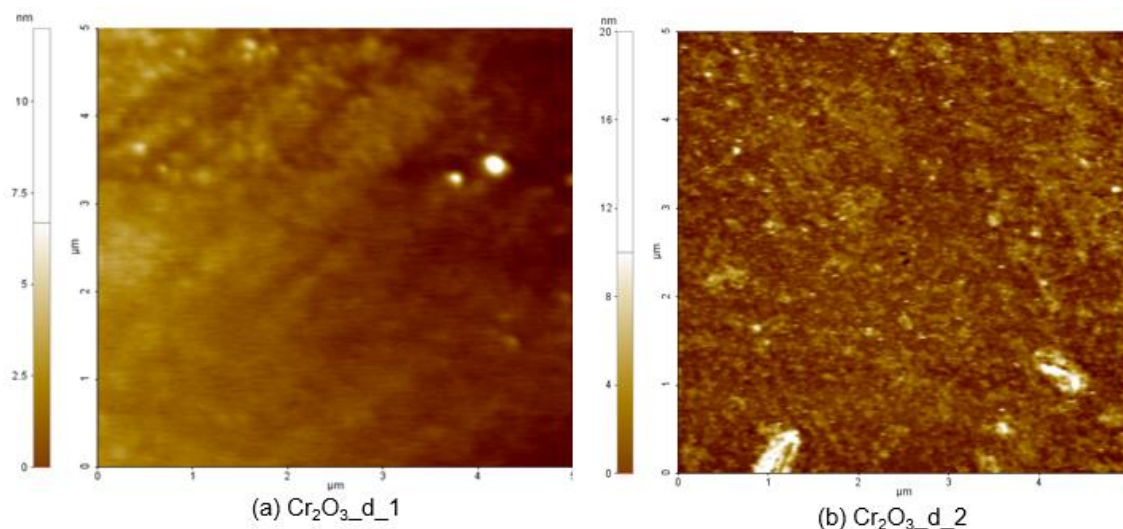
**Figura 35.** Topografía por AFM de la muestra: (a) Cr\_a; (b) Cr\_b.

Cabe mencionar que la rugosidad, el tamaño de grano y la distribución de grano son factores importantes que pueden afectar directamente a las propiedades mecánicas, químicas y ópticas de las películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Como por ejemplo, cuando se tiene una superficie con mayor rugosidad ésta puede provocar una mayor dispersión de la luz (Hajakbari et al., 2018). Siendo la dispersión de la luz un efecto no deseado en las películas delgadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por su aplicación en fotomáscaras, debido a que este recubrimiento tiene como finalidad disminuir la reflectividad y no aumentar la dispersión de la luz entre las capas.

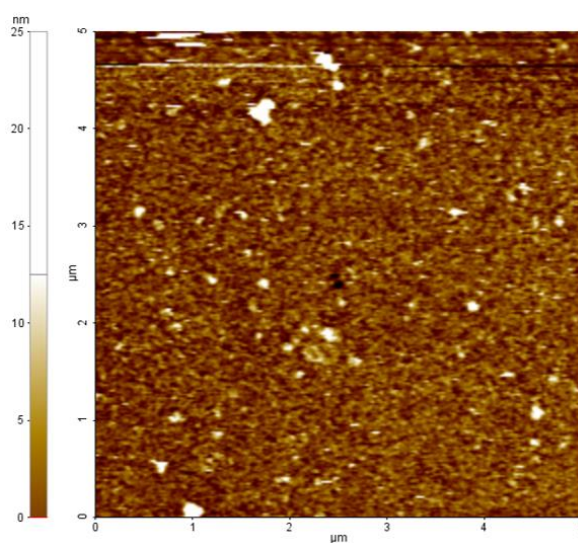
Una vez obtenidos los parámetros experimentales para obtener una morfología idónea, se continuó por realizar un análisis topográfico por AFM al sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , a través de la muestra Bicapa\_ Cr y Bicapa\_  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sintetizada utilizando los parámetros experimentales de la Tabla 8 (sección 5.2.3). En la Figura 37 se puede apreciar que se obtuvo una bicapa homogénea con islas de mayor grosor dispersadas sobre la superficie, con una distribución de grano uniforme y una rugosidad promedio de 2.46 nm. La razón de que la rugosidad del sistema bicapa sea más grande que las películas de Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , es debido a que al sintetizarse como se muestra en la Figura 20, la morfología superficial resultante es una suma de las propiedades que presentaron las capas individuales.

Ahora bien, para complementar los datos obtenidos para conocer la morfología superficial de las películas delgadas, se continuó por realizar un análisis por SEM para Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ . En cuanto al Cr, se seleccionó la Cr\_a (Tabla 6) para el análisis por SEM, que se muestra en la Figura 38 (a).

Se puede observar que la superficie no es homogénea exhibiendo una morfología tipo coliflor. Así como la zona superior la cual presenta una mayor granulación y la zona inferior es más lisa. En la Figura 38 (b) se muestra el análisis por SEM de la muestra Cr\_b (Tabla 6), que presenta una superficie homogénea y densa, aunque aún es posible observar que tiene distintas granulaciones que se puede atribuir a la forma de crecimiento de la película delgada.



**Figura 36.** Análisis topográfico por AFM de la muestra: (a) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_1; (b) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_d\_2.

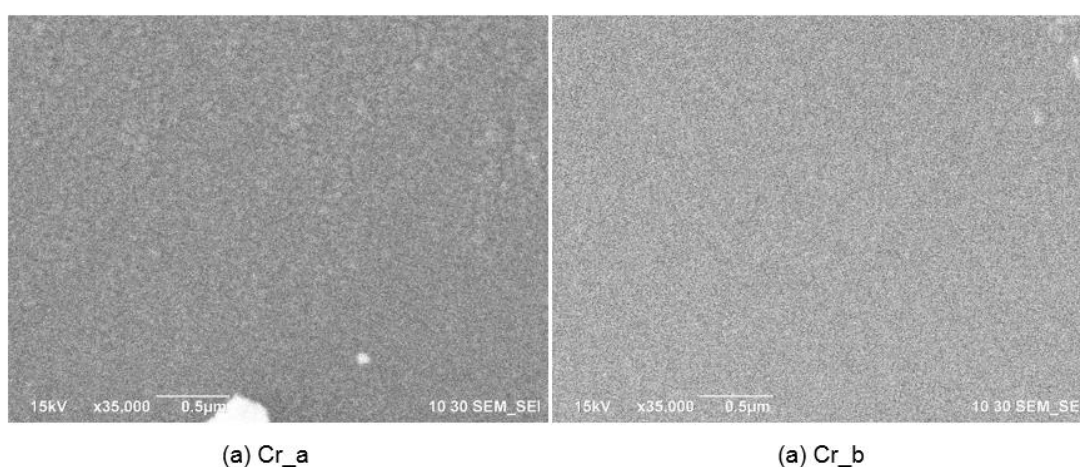


**Figura 37.** Análisis topográfico por AFM de la muestra: Bicapa\_Cr y Bicapa\_Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

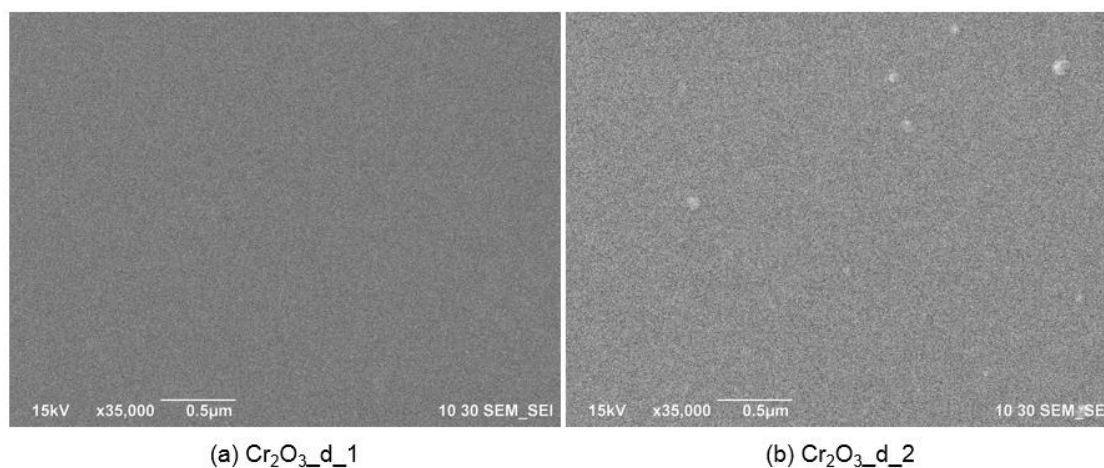
Al comparar a la muestra Cr\_a con la muestra Cr\_b, se puede apreciar la dependencia de los parámetros de depósito con la morfología final, donde a mayores presiones las películas delgadas de Cr muestran una mayor rugosidad, son menos homogéneas y menos densas. Estos resultados pueden ser favorables dependiendo de la aplicación en las cuales se utilizarán las películas delgadas de Cr.

No obstante, para aplicaciones ópticas mientras más homogéneas y densas las películas delgadas, se pueden obtener mejores resultados, por su dependencia con las constantes ópticas (Barton et al., 2017).

En la Figura 39 se muestra el análisis de las muestras  $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_1$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_2$ . A partir de esto, es posible observar que ambas muestras tienen una formación granulosa similar, que indican un cierto grado de porosidad en las muestras. Sin embargo, una diferencia entre ambas muestras es la densidad aparente que presentan, en donde la  $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_2$  se observa mucho más densa y con gránulos de mayor tamaño dispersados por la superficie. Con base en esto, se puede atribuir la influencia de la presión base en el resultado final de las películas delgadas.



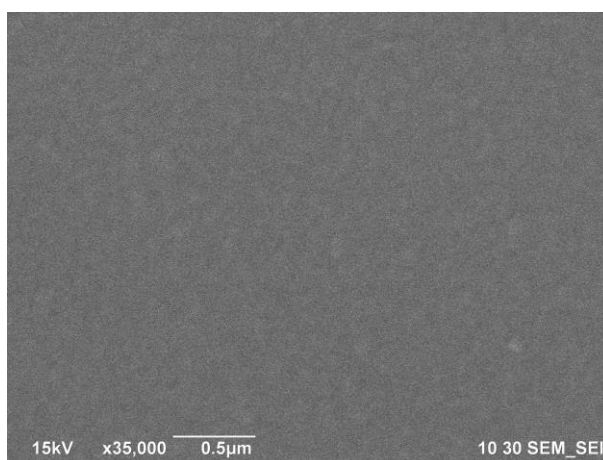
**Figura 38.** Imagen obtenida por SEM para la muestra: (a) Cr\_a; (b) Cr\_b.



**Figura 39.** Imagen obtenida por SEM para la muestra: (a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_1$ ; (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3\_d\_2$ .

En la Figura 40 se coloca el análisis por SEM para el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  utilizando a la muestra Bicapa\_Cr y Bicapa\_  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Tabla 8). En donde se observa una morfología superficial granulada que corresponde a una conjunción de las propiedades presentadas del Cr y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Asimismo, se puede apreciar una granulación más grande y dispersada por la superficie. Además, de que se observa una menor porosidad, atribuido

a que si bien la capa de Cr se encontraba porosa, al depositar sobre ella una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pudo influir positivamente en la disminución de la porosidad y aumento de la densidad resultante.



**Figura 40.** Imagen obtenida por SEM para la muestra Bicapa\_Cr y Bicapa\_ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

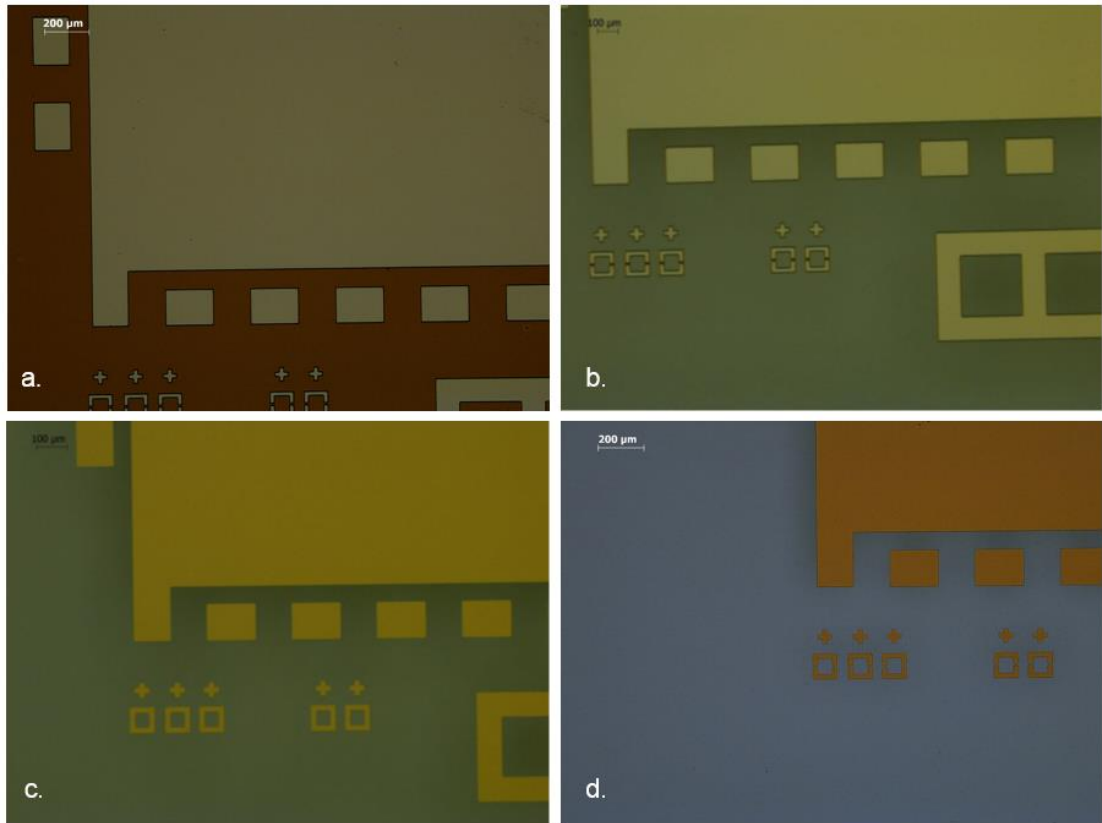
#### **6.4 Aplicación de un sistema bicapa de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ en la fabricación de una fotomáscara**

---

Una vez caracterizadas las películas delgadas de Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ , se fabricaron las fotomáscaras siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.4. Se utilizó como sustrato a un vidrio de 5"×5" y como película delgada un sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  compuesto por 34 nm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 180 nm de Cr. Después, al sustrato recubierto (blanco de fotomáscara), se le colocó una capa de fotoresina con un espesor aproximado de 2000 nm y se eliminó el solvente en una plancha de calentamiento.

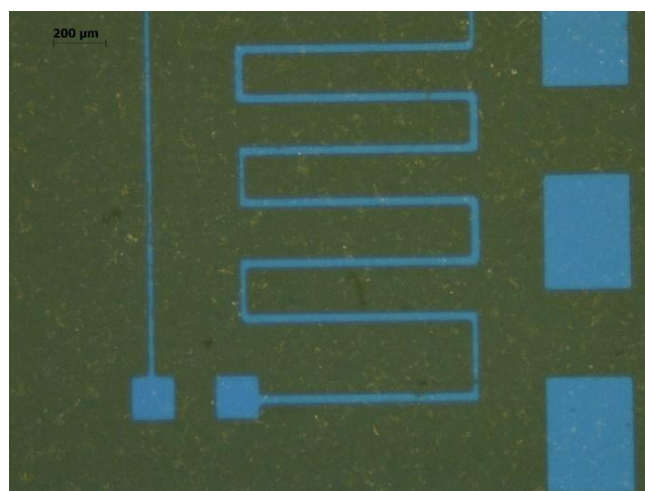
Posteriormente, al blanco de fotomáscara se le grabó un patrón predeterminado por medio de una escritora láser y seguido de eso se procedió a revelarlo. En la Figura 41 (a) se muestra un patrón grabado y revelado sobre el blanco de fotomáscara, donde las partes de color dorado corresponden al sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  y las partes de color gris claro al patrón. Cabe mencionar que cuando se graba un patrón por medio este procedimiento, al entrar en contacto el láser con la fotoresina, se entrecruza, mientras que la fotoresina que no entra en contacto se disuelve con el revelador.

Continuando, se decapó (o eliminó) la parte expuesta del sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  en el blanco de fotomáscara, como se muestra en la Figura 41 (b). En donde las partes de color gris claro corresponden al patrón, y las partes de color gris oscuro al vidrio utilizado como sustrato. Como último paso, se removió la fotoresina restante, obteniendo la fotomáscara terminada, como se observa una porción del patrón en la Figura 41 (c) y la Figura 41 (d), en las cuales, las partes de color gris corresponden al vidrio y las partes de color dorado al sistema bicapa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ .



**Figura 41.** Imagen tomada por microscopio óptico de un patrón grabado después de ser: (a) revelado; (b) decapado; (c) removida la fotoresina; (d) fotomáscara terminada.

Para corroborar que la fotomáscara terminada tuviera un buen desempeño, se procedió a realizar el proceso de fotolitografía (sección 2.4.2), obteniendo como resultado lo mostrado en la Figura 42, en donde las líneas y áreas azules son una película delgada de ITO, mientras que la región gris es el sustrato de vidrio.



**Figura 42.** Patrón de fotomáscara transferido a una película delgada de ITO a través del proceso de fotolitografía.

## **6.5 Costo de fabricación de una fotomáscara**

---

La producción de las fotomáscaras en la actualidad está vinculada tanto a las empresas que realizan procesos de fotolitografía para la fabricación de dispositivos semiconductores, como a los centros de investigación que se encuentran relacionados a estos temas, siendo de vital importancia conocer en donde se pueden adquirir los diversos equipos que se necesitan para la fabricación de dispositivos semiconductores, como la impresora láser, alineadora, fotoresina, revelador, spin coater y fotomáscaras.

Como se mencionó anteriormente, las principales compañías que se destacan en la producción de fotomáscaras a nivel mundial son: Toppan Photomasks, DNP, Photronics y Hoya, con un precio individual que varía entre 250 – 800 dólares. Esto último, sin contar los precios de transporte e importación desde otros países, considerando el riesgo de daño a las fotomáscaras en el transporte, además del tiempo que se necesita para completar este proceso. Otro factor que se debe de tomar en cuenta es que, para la fabricación de un dispositivo semiconductor se requieren al menos 10 fotomáscaras diferentes, lo que eleva significativamente la inversión en este producto en particular (CNSI, 2018; Material Research Laboratory, 2019).

Al ser la utilización de fotomáscaras un paso crucial en la manufactura de los dispositivos semiconductores es necesario llevar a cabo alternativas que agilicen este proceso y sea más económico. Para esto, es posible el fabricar fotomáscaras binarias y blancos de fotomáscaras que cumplan con las características y funcionalidades de una fotomáscara comercial de características similares en las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología, a un precio más accesible.

Por lo que se refiere al precio de la fotomáscara producida localmente, es necesario tomar en cuenta diversos factores, siendo el primer factor los materiales que se utilizan para realizar cada unidad (materia prima), y la cantidad necesaria de estos mismos. El segundo factor es la cantidad de unidades que se fabricarán al mes y el patrón que se necesitaría imprimir en cada fotomáscara, ya que el tiempo de fabricación de una fotomáscara está estrechamente relacionado al patrón que ésta conlleva.

Finalmente, el tercer factor es el destino a donde se mandaría la fotomáscara, ya que el tiempo de entrega podría ser afectado por este factor. En la Tabla 12, se presenta el resultado de un análisis conducido en el cual se muestra el precio estimado por unidad de fotomáscara que ha sido fabricada localmente, siendo el precio aproximado de 140 dólares.

Una vez obtenido el costo unitario de la fotomáscara binaria fabricada, se prosiguió a realizar una comparación con el costo unitario de las fotomáscaras binarias comerciales, con dimensiones de 5" × 5", como se muestra en la Tabla 13. De acuerdo a la tabla, se puede observar que el costo de fabricación de una fotomáscara binaria localmente es equiparable al de las fotomáscaras comerciales obteniendo una reducción de costos, lo cual da una ventaja en la comercialización de éstas dentro de México, tomando en cuenta que los precios mostrados no incluyen el envío.

**Tabla 12.** Resultado del análisis para determinar el costo unitario de una fotomáscara.

| Componentes            | Monto               |
|------------------------|---------------------|
| Costos Variables Total | \$ 72,837.74        |
| Costos Fijos Total     | \$ 6,913.35         |
| <b>Costo total</b>     | <b>\$ 79,751.09</b> |

| Costo Unitario del Producto | Monto              |
|-----------------------------|--------------------|
| Costo total                 | \$ 79,751.09       |
| Días laborados              | 30                 |
| <b>Costo unitario</b>       | <b>\$ 2,658.37</b> |

**Tabla 13.** Costo unitario de una fotomáscara comercial binaria con dimensiones de 5" × 5".

| Compañía/<br>Universidad                                             | Resolución<br>( $\mu\text{m}$ ) | Material<br>Sustrato | Precio a<br>Universidades<br>(dólares) | Precio a<br>Industria<br>(dólares) |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------------------------|------------------------------------|
| Universidad de Illinois<br>(Material Research<br>Laboratory, 2019)   | 3                               | Soda-lime            | 270.00                                 | 470.00                             |
| California<br>NanoSystems Institute                                  |                                 | Soda-lime            | 555.00                                 | 620.00                             |
| UC Santa Barbara<br>(CNSI, 2019)                                     | 1                               | Cuarzo               | 700.00                                 | 785.00                             |
| JD Photo Data<br>(JD Photo Data, 2019)                               | 1                               | Soda-lime            | 529.00                                 | 529.00                             |
|                                                                      |                                 | Cuarzo               | 647.00                                 | 647.00                             |
| The Photoplot Store<br>(International<br>Photocool Company,<br>2019) | >2                              | Soda-lime            | 500.00                                 | 500.00                             |

## 7. Conclusiones

---

En este trabajo fue posible sintetizar películas delgadas de Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr, sobre sustratos de vidrio y soda-lime por medio de la técnica de erosión iónica reactiva DC para su aplicación en fotomáscaras. Se encontró que para obtener películas delgadas de Cr con rugosidad de 1.63 nm, fue necesario utilizar una presión de trabajo de 4 mTorr. La variación de los parámetros de crecimiento tuvo un efecto directo en la densidad, morfología y propiedades ópticas de las películas. En el caso de las películas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se lograron obtener con propiedades antirreflejantes.

Los resultados obtenidos por XPS, indicaron que la señal del Cr 2p<sub>3/2</sub> tiene una contribución en 575.7 eV para la película delgada de Cr, que se recorre a 576.5 eV en la película delgada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este desplazamiento fue debido al enlace O–Cr. Las películas delgadas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron una estequiometría de 2.0:3.0 y el sistema bicapa presentó una estequiometría de 2.0:3.5. Según los análisis Auger, el O en la muestra de Cr pertenece al oxígeno adsorbido en la superficie.

La tasa de crecimiento para el Cr fue de 10.15 nm/min y para el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue 4.02 nm/min. Los valores de  $n$  y  $k$  encontrados indicaron que la capa de Cr en el sistema bicapa tiene un comportamiento metálico, mientras que el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra un comportamiento dieléctrico por lo que es posible utilizar esta película como una capa antirreflejante.

El índice de refracción  $n$  en la máscara comercial fue de 2.65 para Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 2.90 para Cr en 531 nm, y el de la fotomáscara sintetizada en este trabajo fue de 1.78 para Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 2.99 para Cr en 531 nm. Aunque el comportamiento óptico para ambas películas es el mismo en todo el espectro, la variación en el valor de  $n$  y  $k$  puede ser atribuida al estado de oxidación que presenta el material.

Los resultados obtenidos por AFM y SEM muestran la dependencia entre los parámetros de depósito y las propiedades morfológicas de las películas delgadas de Cr y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde a presiones de trabajo de 4 y 7 mTorr se observa una superficie densa, dispersión de grano baja y mayor número de islas.

Las películas delgadas de Cr y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizadas a una presión base de  $\sim 4 \times 10^{-6}$  Torr presentan una porosidad de  $\sim 25\%$  que, al ser comparadas con otras películas delgadas de Cr y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fueron sintetizadas a presión base  $\sim 3 \times 10^{-5}$  Torr se obtuvo una porosidad de  $\sim 40\%$ . Siendo atribuido al método de síntesis utilizado.

El sistema bicapa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr sintetizado en este trabajo puede ser utilizado para la fabricación de las fotomáscaras a un menor costo. Las fotomáscaras se componen de una película de 34 nm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 180 nm de Cr.

Al comparar las propiedades ópticas que se obtuvieron de la fotomáscara sintetizada con la fotomáscara comercial se puede concluir que si bien tienden a variar por el estado de oxidación presente, son equiparables las propiedades ópticas de la fotomáscara comercial. Además de que el precio por la fabricación de una fotomáscara localmente es más bajo, que al adquirir una fotomáscara comercial.

## 8. Bibliografía

---

- Albella Martín, J. M., Sánchez, O. O., & Jiménez, I. I. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Alfonso, E., Olaya, J., & Cubillos, G. (2012). Thin film growth through sputtering technique and its applications. In *Crystallization-Science and Technology*. IntechOpen.
- Anner, G. E. (1990). *Planar Processing Primer* (First). Illinois: Van Nostrand Reinhold.
- Aronniemi, M., Sainio, J., & Lahtinen, J. (2005). Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: the effect of the background subtraction method. *Surface Science*, 578(1–3), 108–123. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2005.01.019>
- Baptista, A., Silva, F., Porteiro, J., Míguez, J., & Pinto, G. (2018). Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands. *Coatings*, 8(11). <https://doi.org/10.3390/coatings8110402>
- Baró, A. M., & Reifenberger, R. G. (2012). *Atomic force microscopy in liquid: biological applications*. John Wiley & Sons.
- Barshilia, H. C., Selvakumar, N., Rajam, K. S., & Biswas, A. (2008). Structure and optical properties of pulsed sputter deposited CrxOy/Cr/Cr2O3 solar selective coatings. *Journal of Applied Physics*, 103(2), 023507. <https://doi.org/10.1063/1.2831364>
- Barton, D., & Urban, F. K. (2017). Comparison of three methods for ellipsometry characterization of thin absorbing films. *Thin Solid Films*, 644, 182–189. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2017.06.060>
- Bedoya, A. H. (2015). *Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas*. Uanl-Fime. Retrieved from <http://eprints.uanl.mx/10992/1/1080215490.pdf>
- Bellitto, V. (2012). *Atomic Force Microscopy: Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*. Croatia: BoD–Books on Demand.
- Biesinger, M C, Brown, C., Mycroft, J. R., Davidson, R. D., & McIntyre, N. S. (2004). X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. *Surface and Interface Analysis: An International Journal Devoted to the Development and Application of Techniques for the Analysis of Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 36(12), 1550–1563.
- Biesinger, Mark C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.10.051>
- California NanoSystems Institute UC Santa Barbara. (2019). Photomask Service | California NanoSystems Institute | UC Santa Barbara. Retrieved August 24, 2019, from <https://www.cnsi.ucsb.edu/resources/facilities/ncf/photomask-and-mold-services>
- Canepa, M. (2013). A Surface Scientist's View on Spectroscopic Ellipsometry. In G. Bracco & B. Holst (Eds.) (pp. 99–135). Springer Series in Surface Sciences. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_4)
- Carmona Orbezo, A. (2015). *Síntesis y caracterización de películas delgadas electrocrómicas de Óxido de Molibdeno por depósito químico en fase vapor (CVD)*. Universidad Iberoamericana Ciudad de México.
- Cashau, G. R., & James, W. (1970). *Photolithographic Masks and Methods for their Manufacture*. United States.

- Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial. (n.d.-a). MEMS Laboratory. Retrieved April 30, 2019, from <https://cidesi.com/wsite/desarrollo/mems/index.html#work>
- Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial. (n.d.-b). Microtecnologías. Retrieved April 30, 2019, from <https://www.cidesi.com/site/desarrollo/microtecnologias/>
- Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Electroquímica. (n.d.). Laboratorio Nacional de Micro y Nano Fluídica. Retrieved April 30, 2019, from <http://www.labmyn.mx/>
- CNSI. (2018). *Photomask & Microfluidic Mold Pricing*. Santa Barbara.
- Constantin, D. G., Apreutesei, M., Arvinte, R., & Andrei, O. C. (2011). Magnetron Sputtering Technique used for coatings deposition; *Technologies and Applications*, (January).
- Cui, Z. (2017). *Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits* (Second Edi). Springer Nature.
- Cunat, P. (2004). Alloying elements in stainless steel and other chromium-containing alloys. Paris: ICDA.
- Dewar, R. T. (2018). *Photronics, Inc. Global Leader in the Merchant Photomask Industry*.
- Dhaulakhandi, A. B. (2015). *Photomask Process Development For SAW Sensor Applications*. Kurukshetra University.
- Eklund, P., Mikkelsen, N.-J., Sillassen, M., Bienk, E. J., & Bøttiger, J. (2008). Chromium oxide-based multilayer coatings deposited by reactive magnetron sputtering in an industrial setup. *Surface and Coatings Technology*, 203(1–2), 156–159.
- Feldman, M. (2014). *Nanolithography: The art of fabricating nanoelectronic and nanophotonic devices and systems*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-990-1.50021-1>
- Foroughi-abari, A., Xu, C., & Cadien, K. C. (2012). The effect of argon pressure, residual oxygen and exposure to air on the electrical and microstructural properties of sputtered chromium thin films. *Thin Solid Films*, 520(6), 1762–1767. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.08.063>
- Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons.
- Garzón Fontecha, A. M. (2016). *Síntesis y caracterización de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> tipo p para aplicaciones en electrónica flexible*. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Retrieved from <https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1007/1332/1/245321.pdf>
- Gesheva, K. A., Ivanova, T., Szekeres, A. M., & Trofimov, O. (2007). Surface Characterization Of Chromium Oxide Thin Films in Dependence on CVD Growth Process Parameters. *ECS Transactions*, 2(7), 229–236. <https://doi.org/10.1149/1.2408917>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Fourth). New York, NY: Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Hajakbari, F., & Hojabri, A. (2018). Investigation of Structural, Morphological and Optical Properties of Chromium Oxide Thin Films Prepared at Different Annealing Times. *Quarterly Journal of Applied Chemical Research*, 12(1), 58–67. Retrieved from [http://jacr.kiau.ac.ir/article\\_536688.html](http://jacr.kiau.ac.ir/article_536688.html)
- Haugstad, G. (2012). *Atomic force microscopy: understanding basic modes and advanced applications* (First). John Wiley & Sons.
- Heras Pérez, I. (2016). *Multilayer solar selective coatings for high temperature solar*

- applications : From concept to design*. Universidad de Sevilla.
- Hernández, D. (2010). *Fotolitografía lineal a escalas sub-micrométricas*. Universidad Nacional Autónoma de México. <https://doi.org/10.7748/ns2009.08.23.50.40.c7213>
- Hofmann, S. (2012). *Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide* (Vol. 49). Springer Science & Business Media.
- Howland, F. L. et. al. (1970). *An Overview of the New Mask-Making System*.
- Hub, M. R. (2018). *Global TFT-LCD Photomask Market 2018 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2023*. Retrieved from <https://www.marketresearchhub.com/report/global-tft-lcd-photomask-market-2018-by-manufacturers-regions-type-and-application-forecast-to-2023-report.html>
- Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica. (n.d.). Laboratorio Nacional de. Retrieved April 30, 2019, from <https://docplayer.es/57279695-Laboratorio-nacional-de-nanoelectronica.html>
- Instituto Politécnico Nacional. (n.d.). Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías. Retrieved April 30, 2019, from <https://www.ipn.mx/assets/files/nanocentro/docs/conocenos/catalogo/catalogo-cnmn.pdf>
- International Photocool Company, L. (2019). Photomask pricing - PhotoplotStore. Retrieved August 24, 2019, from <http://www.photoplotstore.com/pages/photomasks.html>
- JD Photo Data. (2019). "Chrome Photomask - Chrome Photomasks - Glass Photomasks. Retrieved August 24, 2019, from <https://www.jd-photodata.co.uk/photomask/chrome-photomasks/5-x-5-x-0060-low-reflection-chrome-on-soda-lime-glass.html>
- Kadari, A., Schemme, T., Kadri, D., & Wollschläger, J. (2017). XPS and morphological properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by thermal evaporation method. *Results in Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.08.036>
- Kaiser, N. (2002). Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied Optics*, 41(16), 3053–3060.
- Khelifa, A. B., Khamlich, S., Nuru, Z. Y., Kotsedi, L., Mebrahtu, A., Balgouthi, M., ... Maaza, M. (2017). Growth and characterization of spectrally selective Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayered solar absorber by e-beam evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.036>
- Kulkarni, A. K., & Chang, L. C. (1997). Electrical and structural characteristics of chromium thin films deposited on glass and alumina substrates.
- Leng, Y. (2009). *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods* (pp. 121–144). John Wiley & Sons.
- Lunk, H. (2015). *Discovery , properties and applications of chromium and its compounds*. Springer International Publishing, (September). <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0007-z>
- Macleod, H. A. (2010). *Thin-film optical filters*. CRC press.
- Martinón-Torres, M., Li, X. J., Bevan, A., Xia, Y., Zhao, K., & Rehren, T. (2014). Forty Thousand Arms for a Single Emperor: From Chemical Data to the Labor Organization Behind the Bronze Arrows of the Terracotta Army. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 21(3), 534–562. <https://doi.org/10.1007/s10816-012-9158-z>
- Material Research Laboratory. (2019). *MRL Professional Photomask Services*.
- Melo Máximo, D. V. (2010). *Estudio de la prevención de metal dusting en el acero HK40 por*

*medio de recubrimientos protectores obtenidos por PVD*. Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México.

- Microelectronics, T. (2007). The Influence of Chromium Film Thickness on Photomask on Light Transmission for 3D-Lithography Application. *Nanoscience and Nanotechnology*, (8), 1–6.
- Mohammadtaheri, M., Yang, Q., Li, Y., & Corona-Gomez, J. (2018). The Effect of Deposition Parameters on the Structure and Mechanical Properties of Chromium Oxide Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Coatings*, 8(3), 111. <https://doi.org/10.3390/coatings8030111>
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. (J. Chastain, Ed.). Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.
- Myers, R. (2003). The Basics of Chemistry. *The Basics of Chemistry*, 142.
- Okoroanyanwu, U. (2010). *Chemistry and Lithography*. (S. of P.-O. I. Engineers, Ed.). SPIE, Wiley.
- Palik, E. D. (1998). *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/book/9780125444224/handbook-of-optical-constants-of-solids>
- Pandian, S. K. (2015). *Preparation and Characterization of Titanium Based Coatings By Direct-Current (Dc) Magnetron Sputtering Process*. Retrieved from <https://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/24489/Pandian.pdf?sequence=1>
- Pang, X., Gao, K., Luo, F., Emirov, Y., Levin, A. A., & Volinsky, A. A. (2009). Investigation of microstructure and mechanical properties of multi-layer Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Thin Solid Films*, 517(6), 1922–1927.
- Payne, B. P., Biesinger, M. C., & McIntyre, N. S. (2011). X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 184(1–2), 29–37. <https://doi.org/10.1016/J.ELSPE.2010.12.001>
- Petkov, K., Krastev, V., & Marinova, T. (1992). XPS analysis of thin chromium films. *Surface and Interface Analysis*, 18(7), 487–490. <https://doi.org/10.1002/sia.740180705>
- Pimpin, A., & Srituravanich, W. (2011). Review on Micro- and Nanolithography Techniques and Their Applications. *Engineering Journal*, 16(1 SE-Modern Engineering Technology). <https://doi.org/10.4186/ej.2012.16.1.37>
- Rauf, A., Ahmed, K., Nasim, F., Khan, A. N., & Gul, A. (2016). Optical and structural properties of Cr and Ag thin films deposited on glass substrate. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 146, p. 12013). IOP Publishing.
- Rizvi, S. (2005). *Handbook of photomask manufacturing technology* (First Edit). San Jose, California: CRC press.
- Robbins, R. (2007). *Photomask Making*. Dallas.
- Ronse, K. (2017). Lithography for Nanoelectronics: Materials, Devices, Applications. In *Nanoelectronics: Materials, Devices, Applications* (pp. 289–316). <https://doi.org/10.1002/9783527800728.ch12>
- Seisyan, R. P. (2011). Nanolithography in microelectronics: A review. *Technical Physics*, 56(8), 1061.

- Shgair, K. A.-. (2010). <Characterizing crystalline Chromium oxide thin film grown parameters.pdf>. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 24, 64–68.
- Sidelev, D. V., Bleykher, G. A., Bestetti, M., Krivobokov, V. P., Vincenzo, A., Franz, S., & Brunella, M. F. (2017). A comparative study on the properties of chromium coatings deposited by magnetron sputtering with hot and cooled target. *Vacuum*, 143, 479–485. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.020>
- Szupillo, R. E. (1973). Chromium Film Microcircuit Mask. United States.
- Takeuchi, S. (1978). Method of Manufacturing a Chromium Oxide Film. Japan.
- Venkataraj, S., Severin, D., Mohamed, S. H., Ngaruiya, J., Kappertz, O., & Wuttig, M. (2006). Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 502(1–2), 228–234.
- Voigtländer, B. (2019). *Atomic force microscopy* (Second edi). Germany: Springer. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-13654-3>
- Wang, F., He, N., Li, H., Ji, L., Liu, X., Ye, Y., ... Chen, J. (2018). Mechanical and tribological properties of Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer films. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 232(10), 1195–1202.
- Wang, S. F., Lin, H.-C., Bor, H.-Y., Tsai, Y.-L., & Wei, C.-N. (2011). Characterization of chromium thin films by sputter deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(41), 10110–10114.
- Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). *THIN FILM MATERIALS TECHNOLOGY: Sputtering of Compound Materials*. Japan: William Andrew; Springer.
- Xiao, H. (2012). *Introduction to Semiconductor Technology* (Second edi). SPIE.
- Yoshihara, K. (1987). 4670365. Japan.
- Záyago-Lau, E., & Foladori, G. (2010). La nanotecnología en México: un desarrollo incierto. *Economía Sociedad y Territorio*, 10(32), 143–178. <https://doi.org/10.22136/est002010155>
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (pp. 1–40). New York, NY: Springer New York. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1)