

Universidad Autónoma de Baja California
Campus Ensenada
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



**“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA PARA
SÍNTESIS DE PELÍCULAS ULTRA DELGADAS POR
MEDIO DE LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR CAPA
ATÓMICA”**

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

Jorge Adolfo Jurado González

DIRECTORES:

Dr. Hugo Tiznado Vázquez

Dr. Franklin Muñoz Muñoz

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. MAYO DE 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA ARQUITECTURA Y DISEÑO

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA PARA SÍNTESIS DE PELÍCULAS
ULTRA DELGADAS POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE DEPOSITO POR CAPA
ATÓMICA**

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

JORGE ADOLFO JURADO GONZÁLEZ

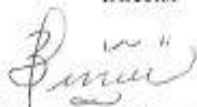
APROBADA POR:



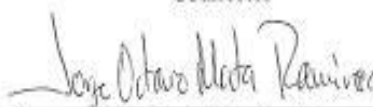
Dr. Hugo Tiznado Vázquez
Director



Dr. Franklin Muñoz Muñoz
Codirector



Dra. Eunice Vargas Viveros
Sinodal



Dr. Jorge Mata Ramírez
Sinodal



M.I. Guillermo Amaya Parra
Sinodal

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Dr. Hugo Tiznado por tener la paciencia, haberme enseñado y apoyado desde cero.

A mi codirector de tesis Dr. Franklin Muñoz, por haberme apoyado y creer en mí.

Al M.C. David Domínguez por su apoyo con la caracterización XPS y el desarrollo electrónico del sistema.

Al Dr. Nicola Radnev Nedev por su apoyo con la caracterización elipsométrica.

A Edgar Andrés Sánchez Hernández y Eduardo Antonio Escalona Leyva, estudiantes de ingeniería en computación, UABC campus Ensenada, por su apoyo con todo lo relacionado con la programación y electrónica del sistema.

Al grupo de trabajo de Físicoquímica de Nanomateriales del CNyN – UNAM (Dr. Gerardo Soto, Dr. Hugo Borbón, Dr. Javier López, M.C. Jesús Martínez, Dr. Mario Farías), por apoyarme estos últimos dos años.

Al grupo de profesores de la UABC (M.C. Dante Magdaleno, Dra. Eunice Vargas, M.I. Guillermo Amaya, M.C. Haydeé López, Dr. Jorge Mata), por haberme enseñado durante toda la carrera.

A Alejandro Tiznado y Enrique Medina encargados del taller de máquinas y herramientas del CNyN-UNAM, por haberme enseñado y apoyado en todo lo relacionado con máquinas y herramientas.

A mis amigos Cristian Covarrubias, Jorge Vázquez y Oscar Romo por ayudarme en este proyecto.

A la entidad DGAPA-UNAM, proyectos PAPIIT IN107715 y IN105114, por haber financiado este proyecto.

DEDICATORIA

La lista es muy larga debido a que muchas personas me han apoyado a lo largo de mi vida tanto académicamente como personalmente.

A Dios por permitirme estar vivo.

A mis padres Jorge Adolfo Jurado Solís y María Irene González Leonardo, por haberme apoyado en todos los aspectos durante toda mi vida y gracias a ellos estoy aquí.

A mi hermano Javier Saturnino Jurado González por haberme soportado y apoyado todos estos años.

A mi tata y mi nana Saturnino González Navarro y Cristina Leonardo Vázquez por apoyarme y ser una motivación para ser alguien en la vida.

A mi tata y mi nana Adolfo Jurado y Soila Solís porque sabemos que estaremos ahí para apoyarnos.

A todos/as mis tíos y tías por apoyarme a lo largo de toda mi vida.

A mis primo/as por ser como unos hermanos más que están ahí para apoyar.

A mis sobrinos y próximos sobrinos para que se esfuercen y sigan estudiando.

A mi novia Rosaura Díaz Franco y su familia por haberme soportado y apoyado estos últimos 3 años y por los que vienen.

A los “Fantasiosos Team”, Alan Calderón, Billy Vega, Daniel Muñoz, Eddie Ojeda, Osualdo Gómez, Rodolfo Ibarra, por ser mis mejores amigos y creer en mí.

A los “Nanolokotes”, todos mis amigos de la carrera, los amigos que son para toda la vida.

A “Los de la 20”, Benjamín Flores, Carlos Hernández, Dayana Badilla, Eduardo Jasso, Gerardo Ortega, Maura González, Nayeli Montoya, Paulina Peralta, Ricardo Gómez, Yahaira Delgado, que esta amistad nunca termine.

RESUMEN

Se diseñó, construyó y se verificó el correcto funcionamiento un sistema de “depósito de capa atómica” (ALD) con el propósito de reducir los costos del sistema en comparación de los sistemas actuales en la industria. El diseño se realizó en Solidworks[®], un software de “*Diseño Asistido por Computadora*” (CAD) en 3D. La construcción del sistema ALD se realizó utilizando tubería de acero, válvulas, componentes eléctricos y electrónicos, entre otros elementos comercialmente disponibles. Una vez ensamblado el sistema, se procedió a la verificación de su correcto funcionamiento mediante la síntesis películas delgadas de Al_2O_3 depositadas sobre silicio, el cual fue usado como sustrato. Para lograr el depósito de Al_2O_3 , se utilizó trimetilaluminio (TMA) como precursor, y agua desionizada como agente oxidante. Todos los depósitos se realizaron a 100 ciclos, cada uno variando el tiempo de purga y la dosis del precursor y agente oxidante. Los materiales sintetizados con el sistema ALD propuesto fueron caracterizados por XPS para conocer su composición química, y elipsometría para determinar el espesor de la nanopelícula. Finalmente, se encontró que Al_2O_3 fue depositado efectivamente, con una tasa de crecimiento de $\pm 1.7 \text{ \AA}$ por ciclo. Además, se reportaron las curvas de calibración del equipo que garantizan un control del proceso a escala nanométrica. El costo total del sistema fue de aproximadamente \$180,000 moneda nacional, un costo muy bajo en comparación de los sistemas actuales en la industria.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	ANTECEDENTES	4
2.1	Depósito por capa atómica.....	4
2.1.1	Ciclo ALD	5
2.1.2	Ventajas de la técnica ALD	7
2.1.3	Desventajas de la técnica ALD	9
2.1.4	Aplicaciones	10
2.2	Sistema ALD.....	11
2.2.1	80/20 inc.	12
2.2.2	Swagelok Company	13
2.3	Caracterización de depósitos ALD.....	15
2.3.1	Elipsometría	16
2.3.2	XPS.....	17
3	HIPÓTESIS.....	18
4	OBJETIVOS	19
4.1	Objetivos generales	19
4.2	Objetivos específicos	19
5	METODOLOGÍA.....	20
5.1	Materiales.....	21
5.1.1	Lista de componentes para la base del sistema ALD	21
5.1.2	Lista de componentes para el múltiple de admisión del sistema ALD. ..	22
5.1.3	Lista de componentes para el control de temperatura del sistema ALD	22
5.1.4	Lista de componentes para el control de presión del sistema ALD.....	23
5.1.5	Lista de componentes para el control de válvulas del sistema ALD	23
5.2	Métodos.....	24
5.2.1	Diseño en Solidworks®	24
5.2.2	Construcción de base del sistema ALD	25
5.2.3	Construcción del múltiple de admisión del sistema ALD.....	26
5.2.4	Conexión del control de temperatura	27
5.2.5	Control de vacío	28
5.2.6	Control de válvulas.....	29
5.2.7	Depósitos de películas ultra delgadas.....	31

6	RESULTADOS Y DISCUSIONES	32
6.1	Caracterización química por XPS.....	32
6.2	Curvas características del proceso ALD.....	33
6.3	Experimento 1.....	36
6.3.1	Curva de saturación y purga para TMA y H ₂ O	36
6.4	Experimento 2 y 3	38
6.4.1	Curva de saturación y purga para TMA y H ₂ O.....	38
7	CONCLUSIONES Y PROYECCIONES.....	40
8	BIBLIOGRAFÍA	42
9	ANEXOS.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Micrografía TEM de un depósito Al_2O_3 ALD.....	4
Figura 2. Esquema de los cuatro pasos principales que componen un ciclo ALD	6
Figura 3. Esquema de correlación	10
Figura 4. Diferentes proyectos realizados con productos de la compañía 80/20 inc.....	12
Figura 5. Diagrama de ensamble de tuberías Swagelok® VCR.....	15
Figura 6. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo en este proyecto.....	20
Figura 7. Diseño del sistema ALD mediante el software Solidworks®	24
Figura 8. Base del sistema ALD	25
Figura 9. Sistema ALD en proceso de construcción.	27
Figura 10. Controlador OMEGA CN616TC1, controlando la zona 6 a 100 °C.....	28
Figura 11. Medidor de presión KJLC 205A	28
Figura 12. Diagrama general para controlar la mayoría de las válvulas.	29
Figura 13. Interfaz del software encargado del control de válvulas	30
Figura 14. Diagrama de apilamiento de películas delgadas	30
Figura 15. Portamuestras con sujetador de alambre de tungsteno.....	31
Figura 16. Espectro de XPS de la muestra “Prueba 1”.	33
Figura 17. Curva de saturación para ideal por medio de la técnica ALD.....	34
Figura 18. Curva de purga ideal por medio de la técnica ALD.	35
Figura 19. Curvas de saturación y purga para TMA y H_2O	37
Figura 20. Válvula ALD 3 vías obstruida con un tapón de Al_2O_3	37
Figura 21. Grafica de curvas de saturación y purga para TMA y H_2O	39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Costo de diferentes sistemas ALD en la industria.	11
Tabla 2. Comparación de información	14
Tabla 3. Principales componentes de la base	21
Tabla 4. Principales componentes para el múltiple de admisión	22
Tabla 5. Principales componentes para el control de temperatura	22
Tabla 6. Principales componentes para el control de presión.	23
Tabla 7. Principales componentes para el control de válvulas.....	23
Tabla 8. Parámetros de depósito para la muestra “Prueba 1”	32

1 INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a dicha escala, (Cabrerizo y Perez, 2008). En este ámbito, actualmente se están desarrollando técnicas y sistemas para crear nanomateriales con propiedades interesantes que provienen de un control específico del tamaño y homogeneidad del sistema nanoestructurado. Entre este tipo de materiales sobresalen las películas ultra delgadas, los cuales se han convertido en un componente básico para muchas tecnologías relacionadas especialmente con el campo de la electrónica.

Para la fabricación de películas delgadas, la técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés: “*Atomic Layer Deposition*”) destaca como una herramienta para crear depósitos de diversos materiales, teniendo un control estricto del espesor. En ALD, la película crece sobre un sustrato sólido expuesto a gases específicos (precursores), donde ocurren reacciones de superficie cíclicas alternadas. Es así como los depósitos obtenidos mediante esta técnica adoptan la geometría nanométrica del sustrato, permitiendo recubrir superficies lisas, amorfas o porosas, (Tiznado, 2014).

Esta técnica ofrece la posibilidad de ser adaptada para producciones a gran escala, lo que ha despertado la atención, especialmente del sector industrial. Cabe resaltar que en el mercado actual existen distintas empresas líderes en sistemas de depósitos de películas delgadas basados en la técnica ALD. Sin embargo, los costos económicos relacionados con la implementación y funcionamiento de estos sistemas resultan muy elevados, con precios que oscilan entre los 100,000 y 300,000 dólares por cada sistema comercial, (Lubitz, Medina, Antic, Rosin, y Fahlman, 2014).

Como ejemplo se tienen los siguientes sistemas ALD: Antic, Beneq, Fahlman, Iv, Lubitz, entre otros. En consecuencia, en este proyecto se presenta el diseño y construcción de un sistema ALD, buscando reducir los costos de implementación para ofrecer una herramienta con la capacidad de realizar depósitos conformales sobre muestras sólidas, especialmente en forma de polvos. Para su construcción, se aplicaron todos los principios de ingeniería y conocimientos científicos de la técnica, con el propósito de ofrecer una herramienta indispensable para el desarrollo de productos nanotecnológicos, procurando superar limitaciones relacionadas con la funcionalidad del reactor, disponibilidad de materiales, limitantes de tiempo y capital económico o presupuesto. Con ello se busca además satisfacer las necesidades de instituciones académicas que ofrecen programas relacionados con el estudio y aplicación de nanotecnología, las cuales requieren de sistemas económicos, prácticos y de fácil uso para la fabricación de nanomateriales.

El diseño del sistema ALD propuesto se realizó por medio de Solidworks[®], un software CAD para modelado en 3D, el cual cubre todos los aspectos involucrados con el desarrollo de herramientas de producción. Por lo tanto, este programa permite que diseñadores e ingenieros puedan incluir fácilmente varias disciplinas en un diseño experimental, lo que acorta el ciclo de elaboración de un sistema tecnológico, (Rojas Lazo y Rojas Rojas, 2006).

Una vez concluido el proceso de diseño, la construcción del sistema ALD propuesto se realizó usando tubería de acero, válvulas, componentes eléctricos y electrónicos, entre otros elementos comercialmente disponibles. Con ello se buscó reducir los costos de fabricación y lograr competir, en términos de funcionalidad, con otros sistemas comerciales aptos para realizar la síntesis de películas ultra delgadas.

Una vez terminado el proceso de ensamblaje del sistema ALD, se verificó su correcto funcionamiento llevando a cabo la síntesis películas delgadas de óxido de aluminio (Al_2O_3). Para lograr el depósito de Al_2O_3 se utilizó trimetilaluminio (TMA) como precursor y agua desionizada como agente oxidante, así como obleas de silicio como sustrato. La composición química los productos fueron caracterizados por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), el espesor de los depósitos y la tasa de crecimiento fue evaluada por elipsometría espectroscópica. Finalmente, el reactor ALD construido en este trabajo ofrece la versatilidad de lograr adaptarse a cambios tanto en su configuración, como en otros factores como el gas inerte de arrastre, el uso de otros precursores o agentes oxidantes, o el uso de válvulas solenoides, entre otras. Por lo tanto, este trabajo impacta sobre el sector académico e industrial, a través de la implementación de tecnologías de bajo costo para aplicaciones especializadas.

2 ANTECEDENTES

2.1 Depósito por capa atómica

La técnica de depósito ALD es una técnica que permite controlar el crecimiento de películas ultra delgadas, las cuales adoptan la geometría nanométrica del sustrato, independientemente de que sean sólidos planos o se encuentren en forma de polvo. Las superficies pueden ser lisas, rugosas o porosas. De forma general, la técnica ALD se destaca por ofrecer un grado de control mucho más estricto sobre el espesor del recubrimiento, comparado con otras técnicas como CVD (deposición de vapor químico) y erosión iónica, (Hugo Tiznado, 2014). En la Figura 1 se muestra el recubrimiento uniforme y homogéneo sobre un soporte irregular, demostrando la versatilidad y eficiencia de la técnica ALD.

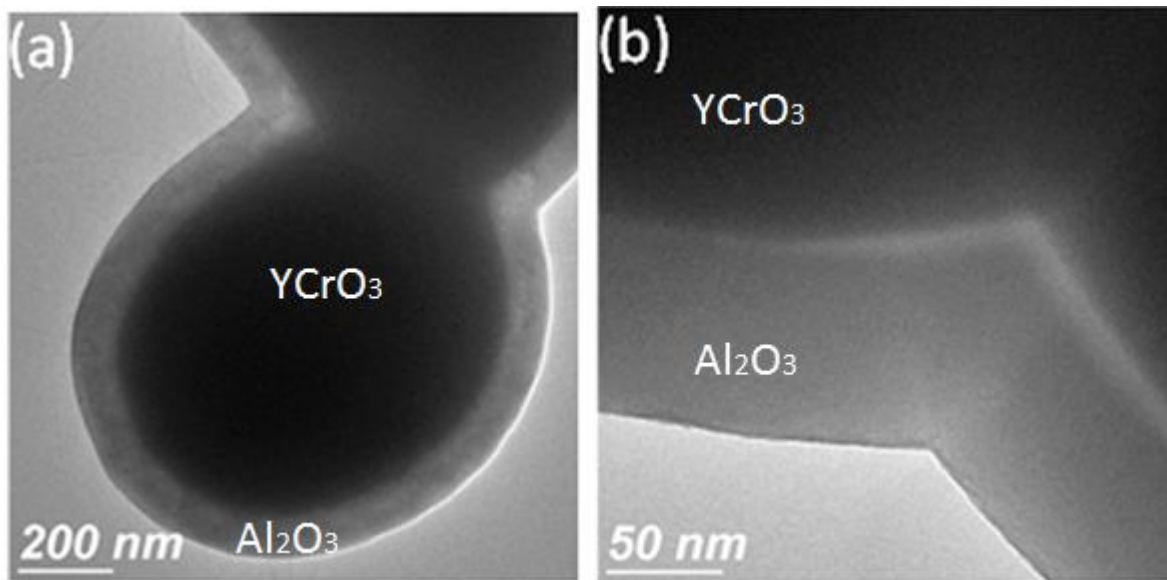


Figura 1. Micrografía TEM de un depósito Al_2O_3 ALD (tono claro) sobre una partícula de YCrO_3 (tono oscuro). Se observa que el recubrimiento sigue fielmente la geometría del sustrato, es decir, es conformal, (H. Tiznado et al., 2014).

En general, la técnica ALD se clasifica principalmente en reactores térmicos y asistidos con plasma. Las dos tienen en común que la reacción para formar el material de depósito ocurre en la superficie del soporte, y de forma auto-limitada, es decir, la cantidad de precursor depositada es constante y es independiente del tiempo, debido a que las reacciones están limitadas por la saturación superficial del sustrato.

La reacción llevada a cabo en un reactor de ALD utiliza como mínimo dos sustancias denominadas frecuentemente como precursores y agentes oxidantes. Hasta el momento se han estudiado más de 300 de estas sustancias para la síntesis de películas ultra delgadas. Sin embargo, para muchos de los precursores evaluados se han reportado problemas asociados a su estabilidad térmica y reactividad específica (Niinisto, 2014).

2.1.1 Ciclo ALD

Para comprender el funcionamiento de la técnica, se debe describir con mayor detalle el término: ciclo ALD. El crecimiento de la película se lleva a cabo a través de un procedimiento repetitivo, que consta de cuatro pasos principales, los cuales en conjunto, componen un ciclo ALD, tal como se muestra en la Figura 2. Por lo tanto, si para cierto material se tiene un rendimiento (tasa de crecimiento) de 0.1 nm por ciclo, se necesitarían 10 ciclos ALD para obtener un depósito con un espesor de 1 nm.

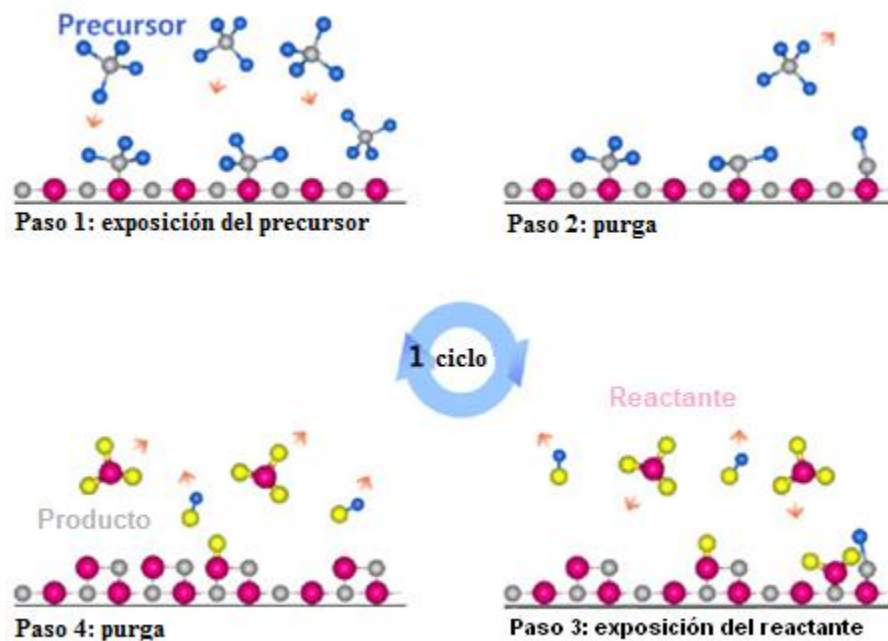


Figura 2. Esquema de los cuatro pasos principales que componen un ciclo ALD (Hyungjun Kim, 2009).

Las etapas que componen un ciclo ALD se describen de la siguiente manera, (Niinisto, 2014):

1. **Dosificación del precursor.** En esta etapa se dosifica el reactor con una cantidad específica de precursor (compuesto químico que contiene el metal a depositar) en estado gaseoso. Aquí ocurre la quimisorción del precursor sobre la superficie del sustrato.
2. **Purga del precursor no adsorbido.** Durante esta etapa se lleva a cabo una purga del sistema por medio del arrastre con gas inerte y vacío para desechar el exceso de precursor (en fase gas) no adsorbido.

3. **Dosis del reactante.** En esta parte del ciclo se dosifica el reactivo (agente oxidante en la Figura 2) para inducir la reacción química con el precursor previamente adsorbido (durante la etapa 1).
4. **Purga del reactante en exceso y productos reacción (en fase gas).** Nuevamente se purga el reactor con gas inerte para desechar tanto el exceso de reactante como los productos secundarios de la reacción en la superficie. El producto principal permanece sobre el sustrato (fase sólida).

2.1.2 Ventajas de la técnica ALD

Entre las principales ventajas que ofrece la técnica ALD se encuentran:

- **Control específico del espesor de la película:** se obtiene variando el número de ciclos de depósito, además el crecimiento auto limitado que ofrece la técnica ALD permite un depósito con una excelente uniformidad. Siempre que la dosis del precursor sea suficiente para saturar todos los sitios de la superficie disponible, será posible recubrir superficies lisas, amorfas o porosas.
- **Reproducibilidad:** el mecanismo de crecimiento autolimitado asegura una buena reproducibilidad y sencillez a la hora de escalar los procesos, especialmente para aplicaciones industriales, un ejemplo claro son las más de 3 millones de pantallas vendidas por Planar[®] hechas por la técnica ALD (Isomäki y Beneq, 2008).

- **Posibilidad de realizar depósitos multicapa:** la composición de la película puede ser controlada fácilmente agregando otro precursor u agente dopante durante los ciclos de crecimiento, o alternando las parejas de precursores o agentes oxidantes durante el proceso. Lo anterior indica que es posible y sencillo hacer depósitos de materiales en formas de multicapas, (Niinisto, 2014).
- **Baja temperatura de depósito:** en comparación con otras técnicas como CVD, la temperatura de depósito puede ser considerablemente baja, estando entre 100 y 350 °C. El rango de temperatura utilizado depende del precursor que se pretenda depositar y del soporte sobre el que va a realizar el recubrimiento (Niinisto, 2014). Existen algunos agentes oxidantes que permiten que la reacción sobre el soporte se lleve a cabo a temperaturas por debajo de 100 °C, lo que permite utilizar esta técnica para realizar recubrimientos sobre sistemas biológicos, (Zhang & Knez, 2013).
- **Amplia gama de materiales para depositar:** aunque aún existen problemas relacionados tanto con el almacenaje como con su vulnerabilidad debido a su baja estabilidad térmica y reactividad, hasta el momento existen más de 300 precursores metálicos estudiados y disponibles comercialmente para realizar nanorecubrimientos por medio de la técnica ALD, (Niinisto, 2014).

2.1.3 Desventajas de la técnica ALD

La técnica ALD también presenta algunas desventajas, que son las siguientes:

- **Largo tiempo de depósito:** la principal desventaja de este método es que la tasa de crecimiento es del orden de Angstroms (Å) por ciclo; lento en comparación a otras técnicas. Cada ciclo puede durar desde algunos segundos hasta minutos. Las características de purgado y difusión de los precursores en el sustrato (tiempo de residencia) dictan el tiempo del ciclo.
- **Selección de material:** debido a las propiedades de superficie, existen casos en los que sobre algunos materiales no se puede crecer o carecen de procesos de producción eficaces utilizando la técnica ALD. Ejemplos claros son Si, Ge, Cu, etc. Actualmente la lista se sigue expandiendo, pero sobre este tipo de problemas se prevén soluciones que están relacionadas con el estudio de los fenómenos de superficie y la afinidad de algunos materiales para interaccionar con ciertas sustancias químicas, (Niinisto, 2014).
- **Impurezas:** las impurezas pueden ser provenientes del precursor o del mismo sistema ALD. La presencia de elementos no deseados puede llevar a un proceso de ALD con bajo rendimiento. Por lo tanto, un proceso ALD exitoso es aquel donde el porcentaje de impurezas es menor al límite de detección de las herramientas de caracterización, (Niinisto, 2014). Una elección adecuada de los precursores basada en la calidad y alta pureza, además de una limpieza programada del equipo ALD, son acciones que pueden reducir significativamente este problema.

2.1.4 Aplicaciones

La fabricación de nanomateriales como nanopartículas, nanohilos, o nanodepósitos, entre otros, son la base de la nanotecnología. En este ámbito, la tecnología ALD puede ser utilizada para crear materiales con diferentes propiedades basados en las técnicas de nanomoldeo. En este caso, la fabricación de nanomateriales biocompatibles a partir del recubrimiento de nanopartículas, nanotubos o de materiales porosos utilizados como plantillas para la síntesis de nanovarillas, son algunos ejemplos claves de la importante aplicación de esta técnica. Como ejemplos particulares, los trabajos publicados por Romo-Herrera, (Romo-Herrera et al., 2015) y Muñoz-Muñoz, (Muñoz-Muñoz et al., 2015) reportaron la síntesis de nanotubos de Al_2O_3 por la técnica ALD, usando nanotubos de carbono como plantilla removible. En la Figura 3 se ilustra, de manera general, las diferentes aplicaciones que pueden tener los materiales sintetizados por la técnica ALD.



Figura 3. Esquema de correlación entre las principales aplicaciones de la técnica ALD,

(Kim, Lee, & Maeng, 2009).

2.2 Sistema ALD

En el mercado actual el costo de los equipos comerciales de depósito por capa atómica superan el valor de 200,000 dólares, manteniendo una relación del precio con respecto a la calidad, eficiencia, instrumentación, sustratos, reactivos, pureza, etc., (Lubitz, Iv, Antic, Rosin, y Fahlman, 2014). En la Tabla 1 se enlistan los precios de algunos sistemas ALD comerciales

Tabla 1.Costo de diferentes sistemas ALD en la industria.

Compañía	Costo (dlls)
Beneq	250,000
Lesker	250,000
P.S.T.	220,000

Si se recurre al sistema para búsqueda de patentes de Google[®] (<https://patents.google.com>), al introducir la palabra “ALD” se encuentran 3,426,638 resultados, los cuales están directamente relacionados con métodos de depósito logrados por la técnica ALD. Esto demuestra que existe una demanda significativa del sistema ALD en el mercado.

Por lo tanto, el propósito de este proyecto consistió en llevar a cabo el diseño, construcción y verificación del correcto funcionamiento de un sistema ALD, tratando de reducir los costos del sistema con base en la información disponible en la literatura sobre los precios actuales de los sistemas ALD disponibles en el mercado. Además, para la construcción del sistema ALD en este trabajo, se recurrió a contactar y recopilar la información proveniente de diferentes proveedores tales como “80/20 inc.”, “Swagelok Company”, etc., quienes distribuyen piezas fundamentales para la fabricación de este tipo de reactores, ya que para este trabajo, algunas herramientas o accesorios fueron diseñados y creados especialmente para la construcción de un sistema ALD.

2.2.1 80/20 inc.

La empresa 80/20 inc. Fundada por Don Wood en 1989 – 1990 fue creciendo en sus primeros 25 años a más de 400 empleados en un campus en Columbia City, Indiana. Esta ofrece diferentes servicios tales como: asistente de diseño, maquinado personalizado, servicio de ensamblado, (80/20 Inc., 2015).

Sus principales productos son los tubulares de aluminio con ranuras T, los cuales son fuertes, ligeros, resistentes, ofrecen la ventaja de ser de fácilmente maquinados y se pueden utilizar para construir prácticamente cualquier tipo de sistema tecnológico, (80/20 Inc., 2015).

Para este proyecto, la línea de productos de esta empresa ofrece ventajas económicas, de tiempo y facilidad, y se han utilizado para realizar diferentes proyectos tales como estaciones de trabajo, exhibidores, automatizaciones, contenedores, etc., (Figura 4).



Figura 4. Diferentes proyectos realizados con productos de la compañía 80/20 inc. (80/20 Inc., 2015).

Es importante resaltar que para la realización de este proyecto se utilizaron diferentes productos de la compañía 80/20 inc, especialmente para la construcción de la base del sistema ALD, debido a las ventajas que ofrece en comparación de otros productos en el mercado. En la Tabla 2 se resumen las cualidades y ventajas de los productos de 80/20 inc, comparados con otros proveedores.

2.2.2 Swagelok Company

La empresa Swagelok Company fue fundada en 1947 por Fred A. Lennon (1905-1998), y se especializa en ofrecer servicios y productos relacionados con tuberías, válvulas, mangueras, conectores, etc. Estos productos se caracterizan por cumplir con rigurosos estándares de calidad certificados.

Específicamente para este proyecto los productos de Swagelok Company cubren un papel fundamental para la construcción del sistema ALD, ya que se utilizaron válvulas ALD, las cuales ofrecen un ultra alto ciclo de vida, accionamiento de alta velocidad, capacidad de trabajar hasta 200 °C, y resultan adecuadas para aplicaciones de ultra alta pureza. Estas piezas son principalmente construidas con cuerpo de acero inoxidable, etc.

También se utilizaron diferentes tipos de tuberías Swagelok® VCR (*“Vacuum Coupling Radiation”*), las cuales ofrecen un sellado metal-metal. El sellado ocurre al prensar una junta entre los bordes pulidos de dos bridas (Figura 5), las cuales a su vez, son comprimidas entre sí mediante tuercas macho y hembra. Este tipo de conexiones están acondicionadas para trabajar en condiciones de vacío (a presiones bajas) y, por lo tanto, a prueba de fugas, manteniendo condiciones de alta pureza, (Swagelok Company, 2014).

Tabla 2. Comparación de información sobre las ventajas que ofrecen los productos de la compañía 80/20 inc. (80/20 Inc., 2015). (Comparaciones realizadas en moneda nacional)

Proyecto ejemplo					
80/20			Otros		
					
\$ 3308			VS \$ 4133		
Lo que se necesita para fabricarlo			Lo que se necesita para fabricarlo		
Tiempo de diseño			Tiempo de diseño		
Lista de materiales			Lista de materiales		
Comprar los materiales			Comprar los materiales		
Montar el diseño			Cortar medidas		
Beneficios			Quitar rebabas		
No soldaduras			Configurar los accesorios		
No pintar			Soldar		
Fácil de maquinar			Limpiar residuos de soldadura		
Fácil de fabricar			Taladrar para montar accesorios		
Aceptado en la industria			Quitar grasa		
Gran estética			Tapar el área que no se pintara		
Posibilidad de reconfigurar			Pintar		
No requiere equipo adicional costoso para fabricar			Requiere de equipo adicional para fabricar		
			Sierra de banco		
			Soldadora		
			Pintura		
			Mano de obra calificada		
Lista de materiales para fabricar el proyecto ejemplo			Lista de materiales para fabricar el proyecto ejemplo		
u	# de serie	Precio	u	# de serie	Precio
4	1515	567	4	Tubo de 1.5 “ X 1.5 “ X 18””	681.8
4	1515	661.5	4	Tubo de 1.5 “ X 1.5” X 21 “	774.025
8	#7010	273	-	Materiales necesarios para llevar a cabo el proyecto: pintura, soldadura, limpieza, etc.	577.5
8	#4301	602			
32	#33205	336			
1	6110	87.5			
1	6100	30.62			
4	2030	94.5			
1/2 hr,	Trabajo de ensamblado 1312.5.00/hr	656.25	4hr	Trabajo 525.00/hr	2100
Costo total del proyecto		3308	Costo total del proyecto		4133

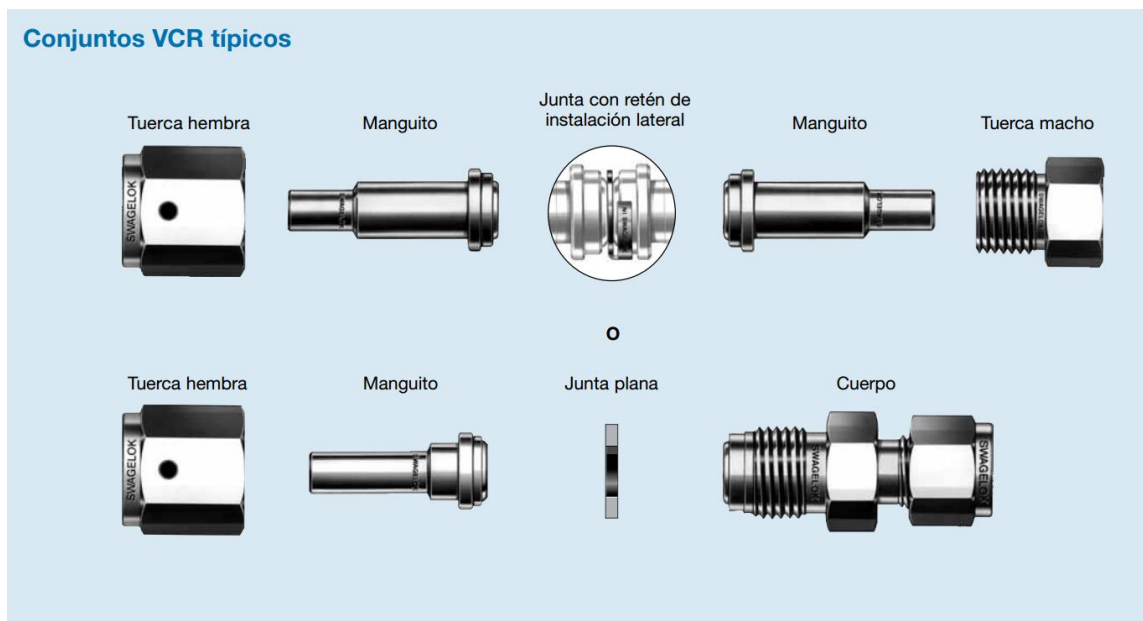


Figura 5. Diagrama de ensamblaje de tuberías Swagelok® VCR, (Swagelok Company, 2014).

2.3 Caracterización de depósitos ALD

Hoy en día las técnicas de análisis de superficies son utilizadas por un gran número de investigadores para entender las propiedades físico-químicas de las superficies de los materiales. Por lo tanto, para la caracterización de los depósitos realizados por el sistema ALD propuesto para este proyecto, se utilizaron dos técnicas de análisis de superficies de materiales a escala nanométrica: elipsometría y XPS, (Barlolo-Pérez, Peña, y Farías, 1998).

2.3.1 Elipsometría

La elipsometría es una técnica fundamental para la caracterización de películas delgadas, debido a que permite obtener información de las propiedades ópticas de un material a partir del cambio de polarización que sufre la luz al interaccionar con la muestra, esta técnica permite estudiar con gran precisión diferentes materiales: metales, semiconductores, materiales complejos con multicapas, etc.

Esta técnica ofrece ventajas tales como:

- Tiene gran precisión (sensibilidad de 1 Å).
- Se pueden hacer la medición de una o varias capas.
- No es una técnica destructiva y no tiene contacto con la muestra.
- No necesita una preparación especial de la muestra.
- Relativamente fácil de operar.
- El equipo puede estar solo o acoplado (por ejemplo, reactores químicos, cámaras de vacío, etc.).
- La técnica puede ser *Ex-situ* o *In-Situ*.

Con la caracterización basada en esta técnica se puede obtener el espesor de la película, índice de refracción (n), coeficiente de extinción (k) etc. (Fujiwara, 2007).

En este proyecto se realizó una caracterización elipsométrica por medio del elipsómetro M-2000 horizontal de J.A. Woollam Co. para conocer los diferentes espesores de las películas ultra delgadas de diferentes muestras, (J.A. Woollam Co., 2015).

2.3.2 XPS

La espectroscopia fotoelectrónica (XPS) fue descubierta a mediados de 1960 por Kai Siegbahn y su grupo de investigación en la Universidad de Uppsala en Suecia, siendo actualmente una de las técnicas más utilizadas para el estudio de superficie de materiales, esto debido a que proporciona información de la composición atómica de la muestra y el estado de oxidación de los elementos (Moulder, Stickle, Sobol, y Bomben, 1992).

El análisis superficial por medio de XPS se lleva a cabo mediante la irradiación de una muestra con rayos X y el análisis de la energía de los electrones detectados. Generalmente se utilizan rayos X de Mg K_{α} (1253.6 eV) o Al K_{α} (1486.6 eV).

El principio de funcionamiento consiste en que los fotones pueden interactuar en la región superficial de un material, haciendo que los electrones de la superficie se emitan debido al efecto fotoeléctrico. Debido a que cada elemento tiene un conjunto único de energías de enlace, la técnica XPS se utiliza para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie del material (Moulder et al., 1992).

En este proyecto se realizó una caracterización de XPS por medio del equipo de alta resolución (SPECS) a diferentes muestras para corroborar el depósito de Al_2O_3 sobre la superficie del sustrato (silicio).

3 HIPÓTESIS

Es posible desarrollar un equipo automatizado de bajo costo en comparación con los productos actuales en la industria para fabricar recubrimientos ultra-delgados, homogéneos y conformales sobre sustratos en forma de película o polvo, que opere bajo el principio de depósito por capa atómica (ALD).

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivos generales

- Diseñar, construir y comprobar el correcto funcionamiento de un sistema para síntesis de películas ultra delgadas por medio de la técnica ALD, reduciendo los costos del sistema, en comparación con los sistemas actuales en la industria.

4.2 Objetivos específicos

- Realizar un diseño del sistema ALD asistido por computadora mediante el software Solidworks®.
- Realizar un listado detallado con todos los componentes necesarios para construir el sistema ALD propuesto.
- Construir la base soporte del sistema ALD por medio de productos comerciales ofrecidos por la compañía 80/20 inc.
- Construir el sistema de tuberías y válvulas de gases para el sistema ALD utilizando tubería de acero, válvulas, componentes eléctricos y electrónicos, entre otros elementos comercialmente disponibles.
- Realizar la síntesis de varias películas ultra delgadas de Al_2O_3 .
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de la película delgada por medio de espectroscopia XPS.
- Caracterizar las propiedades ópticas de la película ultra delgada por medio de elipsometría.
- Realizar la curva de saturación para TMA y H_2O en el sistema ALD propuesto.
- Realizar la curva de purga para TMA y H_2O en el sistema ALD propuesto.

5 METODOLOGÍA

En la Figura 6 se muestra el diagrama de flujo de la metodología en forma general llevada a cabo en este proyecto para lograr los objetivos planteados anteriormente.

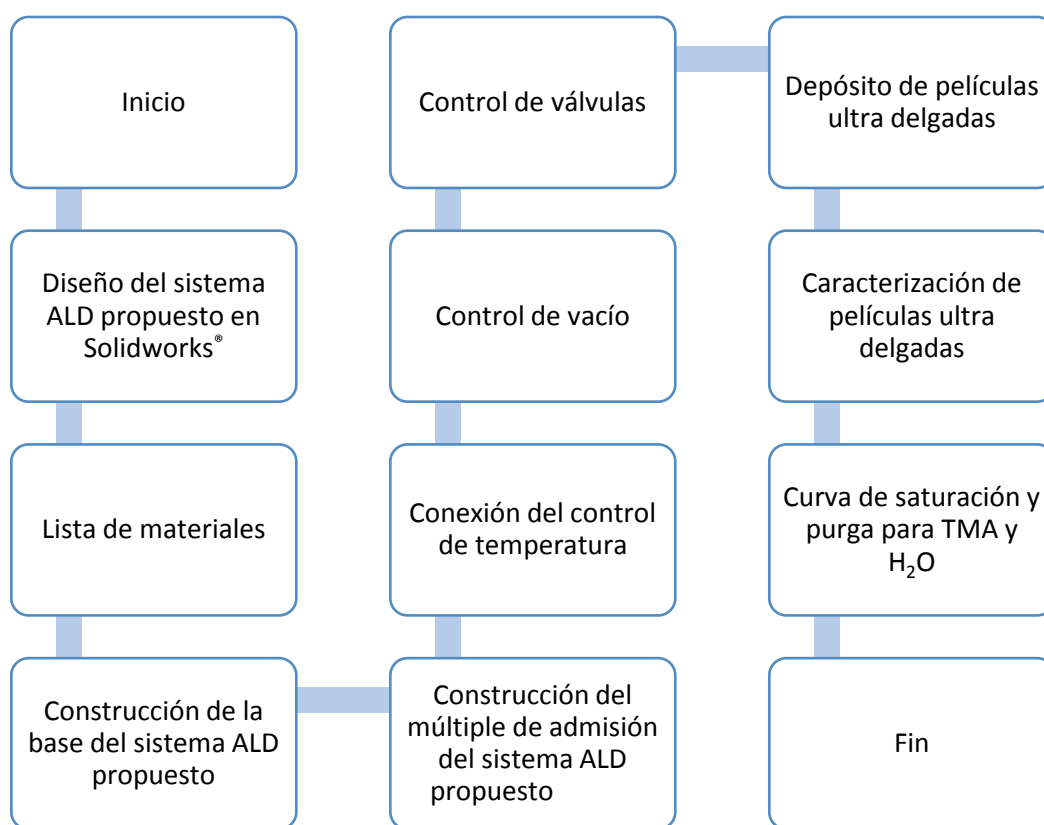


Figura 6. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo en este proyecto.

5.1 Materiales

A continuación se resumen los materiales o componentes utilizados para la fabricación del sistema ALD propuesto en este proyecto. La clasificación se divide en las partes fundamentales del reactor: base, múltiple de admisión, control de presión, temperatura y válvulas.

5.1.1 Lista de componentes para la base del sistema ALD fabricado en este proyecto

Como todo sistema tecnológico, requiere de una base de sostenimiento que permita al sistema ALD propuesto, permanecer en una posición fija y, además, facilitar el desplazamiento de algunas partes en un solo eje para lograr introducir la muestra o ensamblar futuras partes. En la Tabla 3 se enlistan los componentes usados para la construcción de esa base para el sistema ALD propuesto.

Tabla 3. Principales componentes de la base del sistema ALD. El precio se reporta en moneda nacional.

Cantidad	Nombre del producto	Compañía	Número de parte/serie	Precio (\$)	Sub-Total (\$)
20	10, 20 & 25 Series 2 Hole – 18mm Slotted Inside Corner Bracket with Dual Support	80/20 inc	14059	12.95	259.00
2	48 Inches (1219.2 Millimeters) 1.00" X 1.00" T-Slotted Profile – Four Open T-Slots	80/20 inc	1010	227.41	454.82
10	20 Inches (508 Millimeters) 1.00" X 1.00" T-Slotted Profile – Four Open T-Slots	80/20 inc	1010	114.67	1,146.70
8	10 Series 10-32 Standard Slid-in T-Nut	80/20 inc	3205	13.83	110.64
40	Bolt Assembly: 10-32 x .375" Black SHCS and Slide-In Economy T-Nut-centered Thread-Black Zin	80/20 inc	3457	5.60	224.00
6	Varilla de aluminio (13")	-	-	100.00	600.00
6	Solido de aluminio (2" x 2.5" x 12")	-	-	100.00	600.00
Total (\$)					3,395.16

5.1.2 Lista de componentes para el múltiple de admisión del sistema ALD propuesto.

Tabla 4. Principales componentes para el múltiple de admisión del sistema ALD propuesto con el precio en moneda nacional.

Cantidad	Nombre del producto	Compañía	Numero de parte/serie	Precio (\$)	Sub-Total (\$)
1	Flujometro	AALBORG	GFC-010654	15,662.50	15,662.50
2	Valvula ALD 3 vias y valvula solenoide	Swagelok	6LVV-ALD3TC3222P-CV	13,056.75	26,113.50
2	Valvula ALD 2 vias y valvula solenoide	Swagelok	6LVV-ALD3FR4-P-C	7,647.50	15,295.00
1	Valvula de aislamiento	Nor-Cal Products	ESVP-0752-NWB	5,162.50	5,162.50
1	Trampa	MDC Vacuum Products	431031	7,875.00	7,875.00
1	Bomba de vacio	LEYBOLD	Trivac D4A	27,912.50	27,912.50
1	Reactor	-	-	500.00	500.00
2	Cilindros / valvula	Swagelok	-	17 425	34,850.00
Total (\$)					133,371.00

5.1.3 Lista de componentes para el control de temperatura del sistema ALD propuesto

Tabla 5. Principales componentes para el control de temperatura del sistema ALD propuesto con el precio en moneda nacional.

Cantidad	Nombre del producto	Compañía	Numero de parte/serie	Precio (\$)	Sub-Total (\$)
1	Controlador de temperaturas de 6 zonas	Omega	CN616TC1	11,830.00	11,830.00
1	Cable para termopar	Omega	EXTT-K-20-100	1,907.50	1,907.50
12	Ensamble termopar	Omega	SMPW-CC-K-M	42.87	514.50
6	Cinta calefactora	HTS/Amptek	AWH-101-040D	1,242.50	7,455.00
1	Transformador variable	Philmore	48-1310	2,275.00	2,275.00
1	Módulo de 16 relevadores	-	-		350.00
Total (\$)					24,332.00

5.1.4 Lista de componentes para el control de presión del sistema ALD

Tabla 6. Principales componentes para el control de presión del sistema ALD propuesto con el precio en moneda nacional.

Cantidad	Nombre del producto	Compañía	Numero de parte/serie	Precio (\$)	Sub-Total (\$)
1	Medidor de presión analógico	Kurt J. Lesker Company	KJLC 205A	4500	4,500.00
Total (\$)					4,500.00

5.1.5 Lista de componentes para el control de válvulas del sistema ALD

Tabla 7. Principales componentes para el control de válvulas del sistema ALD propuesto con el precio en moneda nacional.

Cantidad	Nombre del producto	Compañía	Numero de parte/serie	Precio (\$)	Sub-Total (\$)
1	Arduino UNO	Arduino	-	150	150
1	Fuente 12 Volts	-	-	1000	1000
1	Fuente 24 Volts	-	-	1000	1000
1	Computadora	-	-	10000	10000
Total (\$)					12150

5.2 Métodos

5.2.1 Diseño en Solidworks®

El diseño se llevó acabo en el software Solidworks®. Para su construcción, se tuvo en cuenta los principales componentes que se requieren para construir un sistema ALD.

En la Figura 7 se muestra el diseño que más se ajustó a las necesidades y requerimientos para realizar nanodepósitos de Al_2O_3 por medio de la técnica ALD. Este diseño fue utilizado como modelo para la construcción del sistema ALD, ajustado plenamente a las medidas y características del mismo.

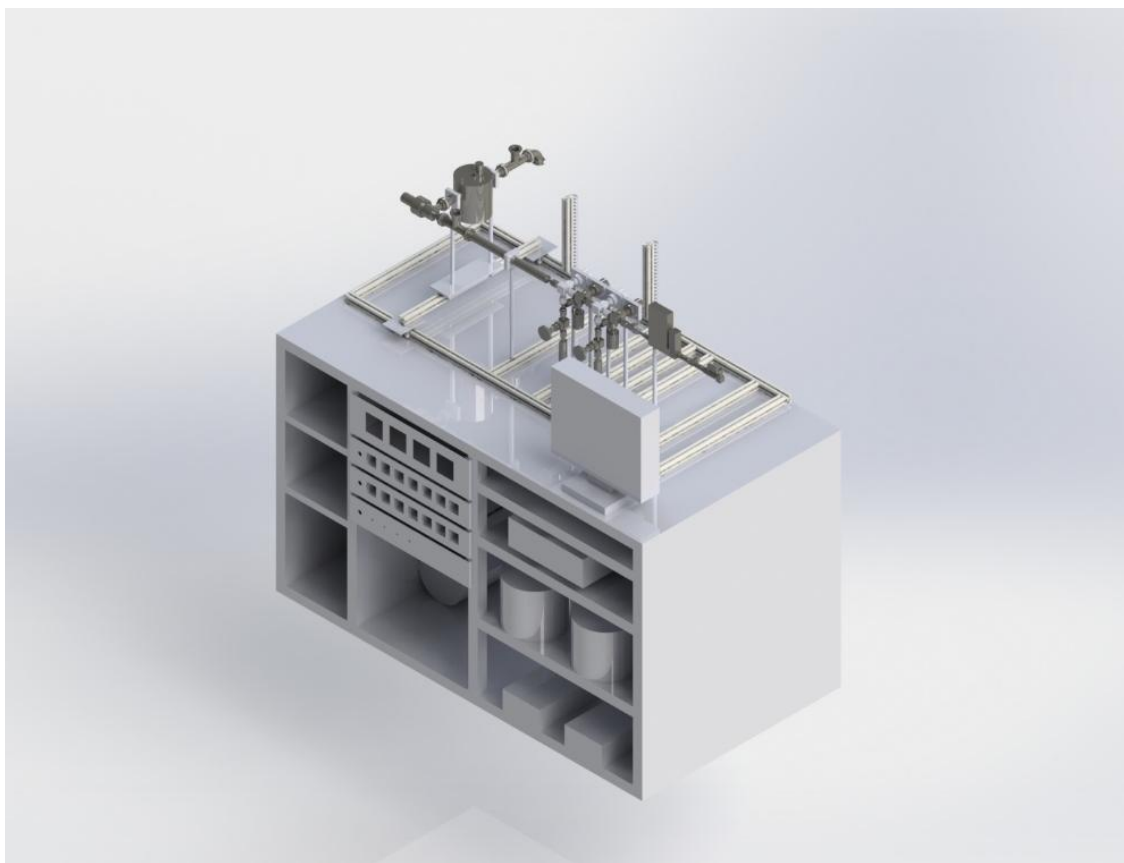


Figura 7. Diseño del sistema ALD mediante el software Solidworks®.

5.2.2 Construcción de base del sistema ALD

La base del sistema ALD fue construida con medidas de 20 pulgadas de ancho por 48 pulgadas de largo, todas con tubulares de la serie 1010 de la compañía 80/20 inc (Figura 8).

La base cuenta con nueve tubulares intermedios de 20 pulgadas cada uno, los cuales cumplen la función de soporte de diferentes componentes del múltiple de admisión del sistema ALD.

Junto con los accesorios proporcionados por la compañía 80/20 se logró tener un ensamble rápido y sencillo. Los soportes perpendiculares a la base del sistema fueron diseñados y maquinados especialmente para este sistema. En la Figura 8 se muestra con detalle la configuración la base que se utilizó como soporte del sistema. El sistema construido permitió el desplazamiento de algunas partes del reactor en el eje horizontal.



Figura 8. Base del sistema ALD construido en su mayoría por productos de la compañía 80/20 inc.

5.2.3 Construcción del múltiple de admisión del sistema ALD

El múltiple de admisión del sistema ALD, tal como se muestra en la Figura 9 cuenta con un flujómetro, el cual tiene la función de controlar la entrada y cantidad del gas de arrastre (nitrógeno). Su funcionamiento es controlado mediante la computadora. Adicionalmente, también se instaló otra válvula neumática que se controla de manera manual, la cual se utiliza para insertar nitrógeno al reactor y subir la presión del sistema (es decir, igualar con la presión atmosférica) para poder introducir o sacar la muestra de la cámara de reacción.

El múltiple de admisión contiene dos válvulas ALD de dos vías las cuales cumplen la función de controlar el vacío entre cada válvula ALD de 3 vías, evitando así la reacción entre precursor y reactantes antes de llegar al reactor.

El reactor es de forma tubular tiene 8 pulgadas de largo y 1 pulgada de diámetro externo, especial para el portamuestras. Contiene otra válvula neumática de dos vías, la cual controla el vacío entre el la bomba de vacío y el reactor, esto para poder sacar la muestra.

La trampa tiene la función de atrapar los excesos de precursor y productos de reacciones que ocurren dentro de todo el sistema.

El medidor de presión analógico permite medir la presión dentro del sistema.



Figura 9. Sistema ALD en proceso de construcción y los principales componentes del múltiple de admisión.

5.2.4 Conexión del control de temperatura

Se utilizó un controlador de temperatura OMEGA CN616TC1 (Figura 10), el cual tiene la ventaja de controlar 6 zonas del reactor. Para este proyecto fue necesario utilizar cintas 6 calefactoras para garantizar una temperatura homogénea sobre todo el trayecto del reactor. Cada una de estas cintas cubre una zona del múltiple de admisión, siendo controladas para eliminar variaciones abruptas en la temperatura en alguna zona del sistema.

Además de ser controlado de manera manual, este controlador es capaz de ser configurado mediante un software, facilitando al usuario su manipulación. Para la programación por computadora, fue necesaria la participación de estudiantes y expertos en el área de ingeniería en computación durante esta etapa del proyecto.

Las cintas calefactoras que se utilizaron, son capaces de resistir una temperatura de hasta 760 °C, (HTS/Amptek, s.f.).



Figura 10. Controlador OMEGA CN616TC1, controlando la zona 6 a 100 °C

5.2.5 Control de vacío

Se utilizó un medidor de presión tipo termopar de la serie KJLC 205A de Kurt. J Lesker Company (Figura 11), para medir la presión dentro del sistema ALD. Este dispositivo ayudó a medir la presión de vacío que proporcionaba la bomba mecánica, así como también para medir los pulsos de los precursores dentro del sistema ALD, (Kurt J. Lesker Company, s.f.),

Existe también la posibilidad de implementar un medidor de vacío digital para evitar errores a la hora medir la presión total del sistema.



Figura 11. Medidor de presión KJLC 205A utilizado en los experimentos del sistema
ALD.

5.2.6 Control de válvulas

El sistema de control de válvulas consta de 5 componentes principales: software, microcontrolador (Arduino), relevadores, válvulas solenoides, válvula neumática, (Figura 12), que juntos logran controlar los distintos tiempos de depósito de la técnica ALD de una manera amigable para el usuario.

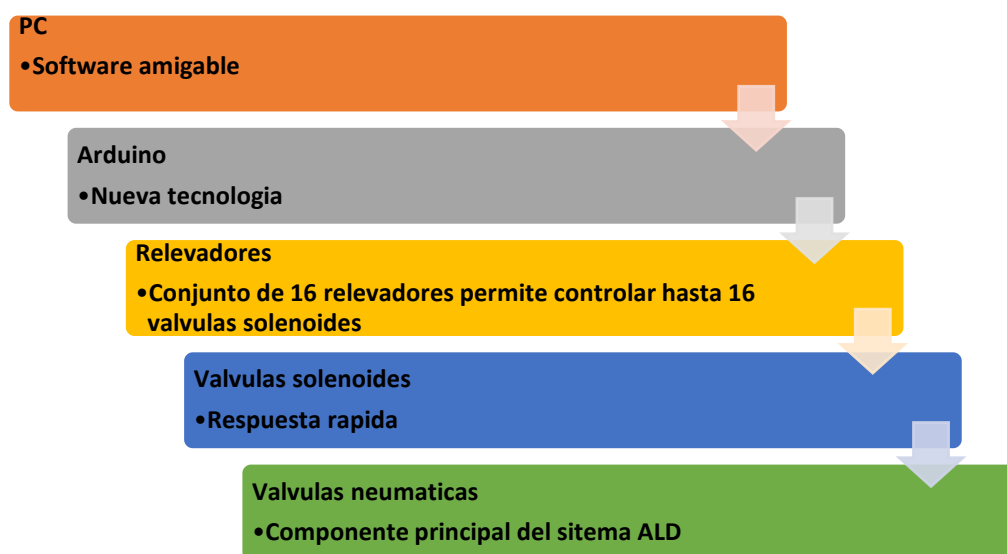


Figura 12. Diagrama general para controlar la mayoría de las válvulas del sistema ALD.

El software fue diseñado y desarrollado por estudiantes de Ingeniería en Computación, UABC campus Ensenada (Edgar Sánchez y Eduardo Escalona). La interfaz se observa en la Figura 13. Además de ofrecer las principales funciones para que se lleve a cabo un depósito ALD, el software permite cerrar una válvula colocada en la salida del reactor, con lo cual se puede retener el precursor en el reactor por largos periodos de tiempo, incrementando así el tiempo de contacto entre el precursor y el sustrato (tiempo de residencia). Lo anterior asegura la saturación completa de sustratos porosos, (R. Londergan, 2008).

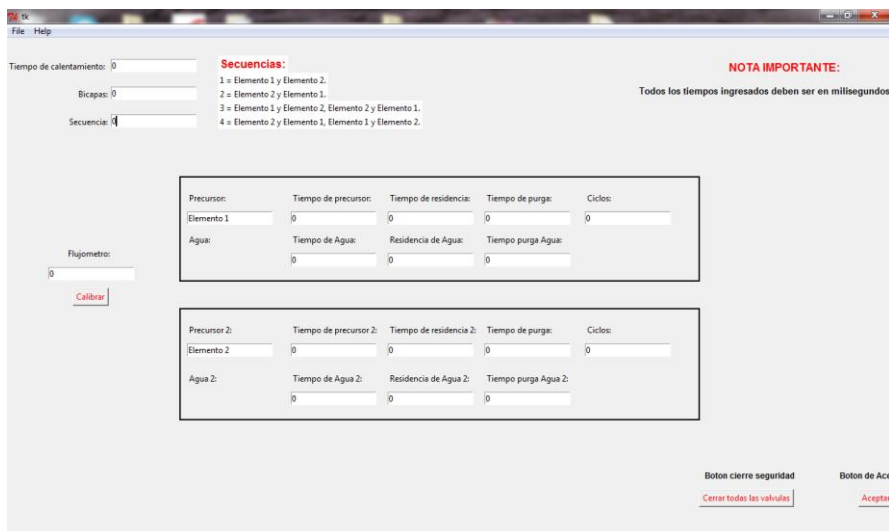


Figura 13. Interfaz del software encargado del control de válvulas para el sistema ALD propuesto.

Mediante esta interface, fue implementada la opción de escoger cuatro diferentes opciones para realizar ciclos ALD alternados de dos precursores, (Figura 14):

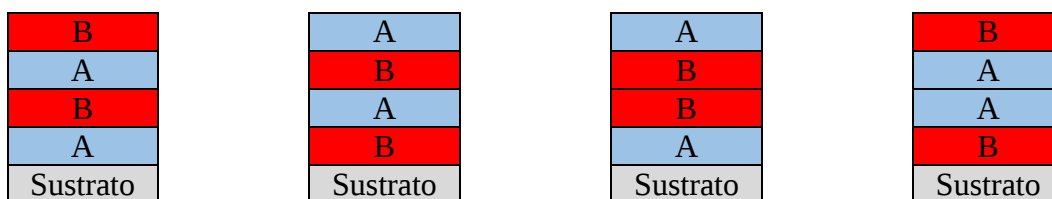


Figura 14. Diagrama de apilamiento de películas delgadas que se pueden depositar con el sistema ALD y software desarrollado. A y B representan distintos materiales.

Con esta opción, se garantiza que el sistema ALD propuesto en este proyecto, tenga la capacidad para realizar diferentes tipos de materiales apilados (denominados: nanolaminados), compuestos de capas de materiales diferentes, de espesor controlado, conformal y homogéneo. Esta versatilidad puede aprovecharse para la síntesis de materiales útiles para la industria electrónica, (Viter et al., 2016).

5.2.7 Depósitos de películas ultra delgadas

Los depósitos fueron realizados utilizando sustratos de silicio situados en la parte de arriba portamuestras (Figura 15). Para realizar un recubrimiento sobre estos sustratos, estos son fijados con alambre de tungsteno, para evitar su desplazamiento dentro del reactor por influencia del vacío o arrastre de nitrógeno durante el experimento.

Se utilizó TMA (STREM 93-1360 Aluminum Trimethylaluminum, min. 98%) como precursor de aluminio y agua desionizada como agente oxidante para sintetizar los depósitos de películas ultra delgadas de Al_2O_3 . Los tiempos de pulso y de purga de cada precursor fueron distintos por cada experimento.

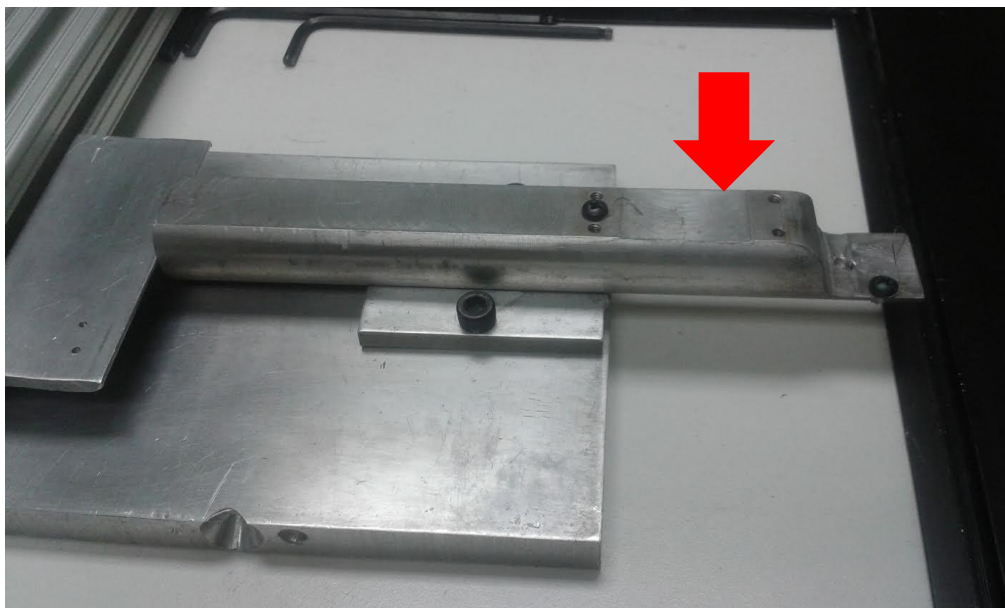


Figura 15. Portamuestras con sujetador de alambre de tungsteno, señalando la parte de arriba donde se colocó el sustrato de silicio.

6 RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Caracterización química por XPS

Las características químicas de la superficie de la muestra “Prueba 1”, cuyos parámetros de depósito se encuentran en la Tabla 8, fueron determinadas por medio de espectroscopia de fotoelectrones emitidos (XPS). La Figura 16 muestra los diferentes picos que representan las energías de enlace de O 2s (23 eV), O 1s (531 eV), O $KL_{23}L_{23}$ (978 eV), Al 2s (118 eV) Al 2s (73 eV), C (285 eV) y C KVV (1223 eV), (Moulder et al., 1992), demostrando que los elementos químicos correspondientes al compuesto Al_2O_3 están presentes en la película depositada. Este resultado demuestra que la reacción entre TMA y H_2O está generando el producto deseado.

Tabla 8. Parámetros de depósito para la muestra “Prueba 1”

Nombre de la muestra	Ciclos	Temperatura	Tiempo de pulso para TMA (ms)	Tiempo de purga para TMA (s)	Tiempo de pulso para H_2O (ms)	Tiempo de purga para H_2O (s)
Prueba 1	50	100 C	100	30	100	30

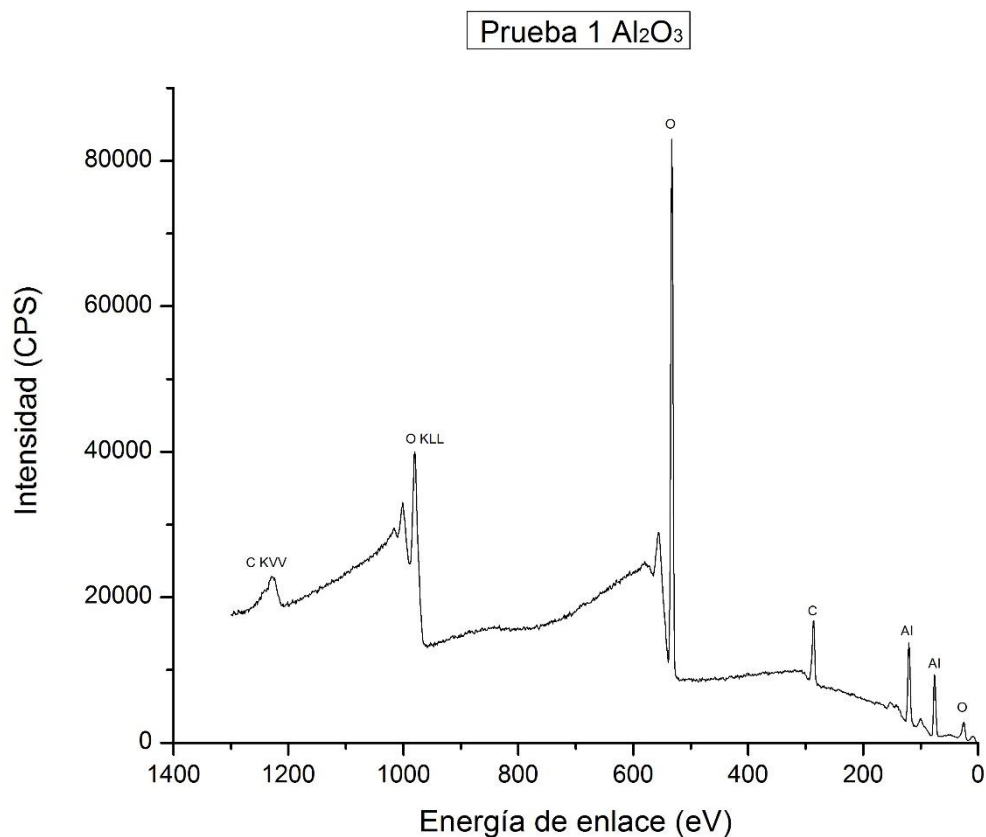


Figura 16. Espectro de XPS de la muestra “Prueba 1”.

En este proyecto se decidió realizar las curvas de saturación y purga para depósitos de Al₂O₃ por medio de la técnica ALD, con el fin de conocer el correcto funcionamiento del sistema ALD propuesto.

6.2 Curvas características del proceso ALD

ALD es un proceso donde la tasa de crecimiento es independiente del tiempo de dosis de precursor y reactivo. Para lograr lo anterior, se dosifica precursor sobre el sustrato hasta que su superficie ya no pueda adsorber más. Esta condición se conoce como saturación.

A partir de este momento la superficie no adsorberá más precursor aunque la dosificación continúe. Esta condición se conoce como autolimitación, (C. Jones & L. Hitchman, 2009).

La curva característica de saturación de precursor se muestra en la Figura 17. Esta se construye depositando un número constante de ciclos ALD (por ejemplo 100) a diferentes tiempos de dosis de precursor, dejando constante la dosis de reactivo y tiempos de purga. Se grafica la tasa de crecimiento (espesor/número de ciclos ALD) contra el tiempo de dosis (tiempo de apertura de la válvula de precursor). En la gráfica se observa que al inicio, la tasa de crecimiento aumenta proporcionalmente con el tiempo. Aquí, la superficie del sustrato no se ha saturado completamente con precursor. Una vez que el sustrato se satura, el crecimiento es independiente del tiempo; previendo que se cuenta con purga y temperatura adecuada.

Si el tiempo de disparo continúa y no se llega a un control de espesor, es decir, si la gráfica se comporta de manera lineal se interpreta como una gráfica característica de CVD debido a que el espesor depende del tiempo, (C. Jones & L. Hitchman, 2009).

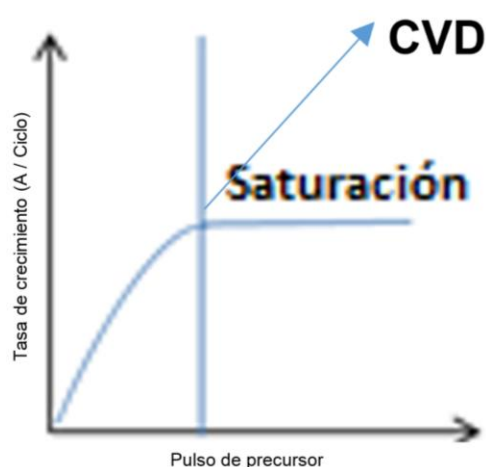


Figura 17. Curva de saturación para ideal por medio de la técnica ALD, (DNANOTECH, 2002).

Por otro lado, la curva característica de purga para precursor se muestra en la Figura 18, donde se observa que a menor tiempo de purga existe un mayor espesor del sustrato debido a que el tiempo necesario para la extracción del precursor sobrante dentro del reactor fue insuficiente, (Fei, Liu, Wang, & Fan, 2015).

Una vez que se purga suficiente, la tasa de crecimiento es independiente del tiempo de purga.

En caso de que la tasa de crecimiento disminuya, es decir la pendiente es negativa, existe la posibilidad de desorción de precursor, esto es, el tiempo de vida de las especies adsorbidas es muy corto. Por tanto, la reacción (dosificación de reactante) se debe completar antes de que esto ocurra.

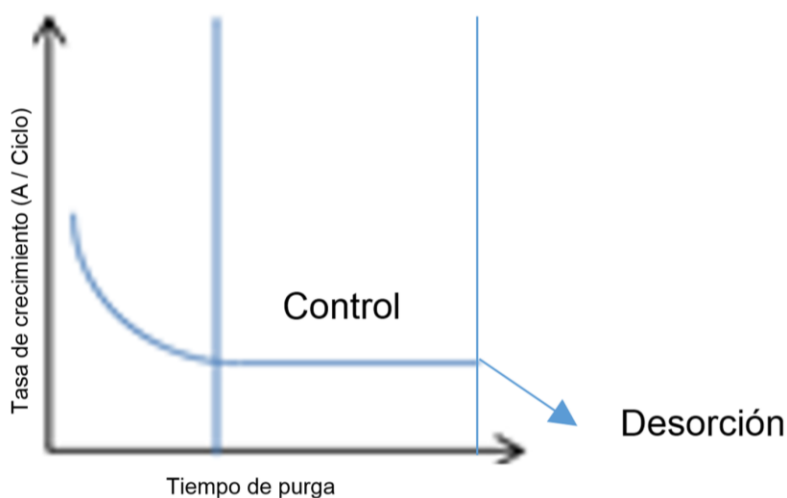


Figura 18. Curva de purga ideal por medio de la técnica ALD.

6.3 Experimento 1

6.3.1 Curva de saturación y purga para TMA y H₂O

En la Figura 19 se muestra las curvas de saturación y purga para TMA, así como reacción y purga para H₂O. La Figura 19 despliega la tasa de crecimiento para distintos pulsos (dosis) de TMA. En la curva de saturación de TMA (Figura 19a) la tasa de crecimiento es de 1.8 Å/ciclo para un pulso de 50 ms de TMA. Al incrementar la duración del pulso hasta 200 ms, la tasa varía ± 0.2 Å/ciclo, es decir, el crecimiento es independiente de la dosis de precursor. En la curva de purga de TMA (Figura 19b) se observa una tasa de crecimiento de 1.8 Å/ciclo entre 10-30 s de purga. Sin embargo para 40 s la tasa se incrementa a 2.0 Å/ciclo. En la gráfica de la curva de reacción de agua (19c). Un pulso de 10-100 ms resulta en una tasa de 1.6-1.7 Å/ciclo. Pero al aumentar el pulso a 150, 200 ms, la tasa incrementa a 2.1 Å/ciclo. Esto indica que la purga fue insuficiente para eliminar el agua del reactor. La Figura 19d indica el efecto del tiempo de purga de agua sobre la tasa de crecimiento. La tasa observada es 2.0 Å/ciclo para 15 s de purga. Pero al aumentar la purga a 30 s la tasa es 1.7 Å/ciclo. Sin embargo, vuelve a aumentar hasta 1.9 Å/ciclo para 40 s de purga. Aunque se observa un comportamiento general ALD, se detecta variación significativa de la tasa de crecimiento, especialmente para tiempos largos de purga de TMA o H₂O. Esto podría indicar un problema en el equipo.

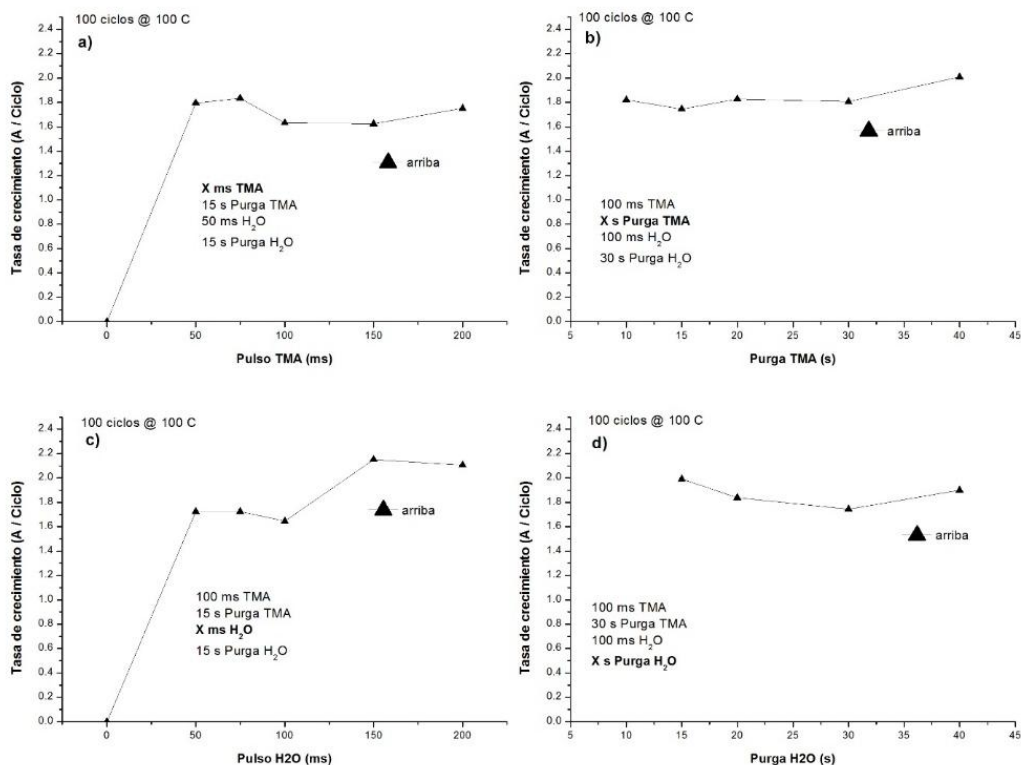


Figura 19. Curvas de saturación y purga para TMA, así como reacción y purga para H₂O, a) saturación TMA, b) purga TMA, c) saturación H₂O, d) purga H₂O.

En este punto se decidió revisar el equipo y se detectó una fuga pequeña, así como la válvula de TMA obstruida mostrada en la Figura 20.



Figura 20. Válvula ALD 3 vías obstruida con un tapón de Al₂O₃ debido a una fuga en el sistema ALD.

6.4 Experimento 2 y 3

Una vez que el equipo estuvo en condiciones adecuadas se corrieron nuevamente las curvas de saturación y purga para TMA, así como reacción y purga para H₂O. En el experimento 2 (E2) se decidió repetir el experimento 1 (E1). En el experimento 3 (E3), se aumentaron los tiempos de purga al doble y, en algunos casos, se disminuyeron los tiempos de pulso (dosis). En la Figura 21 se presenta la tasa de crecimiento obtenidos de experimentos E2 y E3.

6.4.1 Curva de saturación y purga para TMA y H₂O

La gráfica obtenida para la curva de saturación de TMA se presenta en la Figura 21a. Para E2 se observa un aumento continuo de la tasa de crecimiento; característico de CVD. A diferencia, E3 muestra que la tasa de crecimiento es independiente del tiempo de dosis a partir de 50 ms; denotando un comportamiento ALD. Ahora, para la curva de reacción de H₂O se observa en la Figura 21c.

Para E2 se observa de nuevo que la tasa de crecimiento aumenta continuamente; característico de CVD. Esto se debe al tiempo de purga insuficiente (15 s). En cambio, en E3 la tasa de crecimiento es constante a partir de 50 ms de H₂O y 30 s de purga; característico de ALD.

La purga de TMA se presenta en la Figura 21b. Para ambos experimentos la tasa de crecimiento es independiente del tiempo, sin embargo, la tasa es mayor en E2 que en E3. Esto se debe a que la dosis de precursor y reactivo es mayor en E3.

Para la curva de purga de H₂O en la figura 21d, en ambos experimentos la tasa de crecimiento es independiente del tiempo E2 empieza con una tasa de crecimiento de 1.9 Å/ciclo y disminuyó a 1.7 Å/ciclo mostrando una curva característica de purga de ALD.

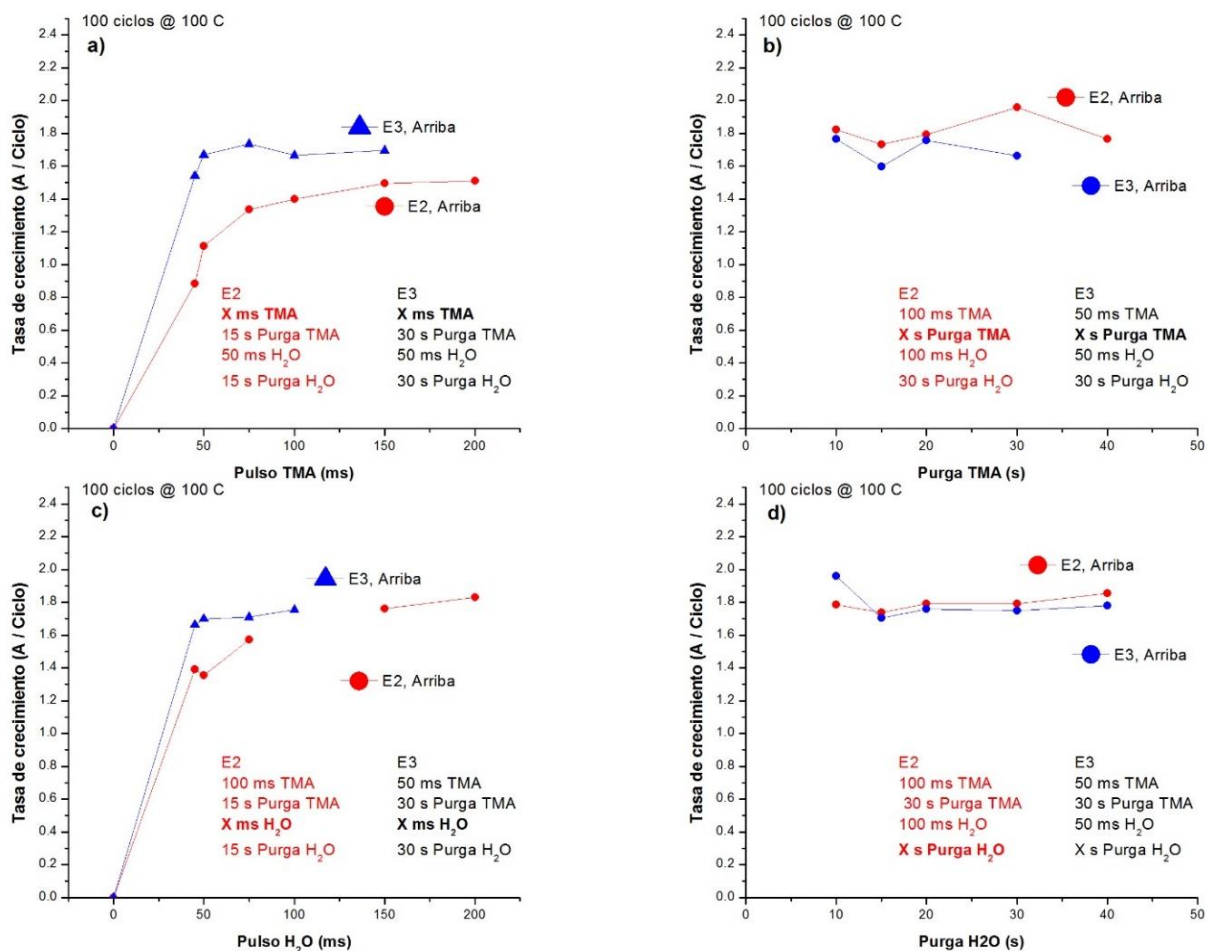


Figura 21. Grafica de curvas de saturación y purga para TMA, así como reacción y purga para H₂O para E2 y E3, a) saturación TMA, b) purga TMA, c) saturación H₂O, d) purga H₂O.

7 CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

- Se logró realizar un diseño del sistema ALD mediante el software Solidworks[®].
- Se logró realizar una lista detallada con la mayoría de componentes necesarios para construir un sistema ALD.
- Se logró construir la base del sistema ALD con productos derivados de la compañía 80/20 inc. obteniendo ventajas en forma económica, tiempo y seguridad.
- Se logró construir un múltiple de admisión para el sistema ALD la mayor parte con productos de Swagelok Company, los cuales ofrecen una gran seguridad a hora de ponerlos a prueba.
- Se logró construir el sistema de control de válvulas, temperatura, presión para llevar acabo la técnica ALD.
- Se logró la síntesis de películas ultra delgadas de Al_2O_3 .
- El espectro obtenido mediante la caracterización XPS muestra los picos característicos de Al_2O_3 .
- Todos los depósitos cuentan con 100 ciclos de depósito, cada uno variando el tiempo de purga y pulso del precursor y el agente oxidante, obteniendo una tasa de crecimiento de $\pm 1.7 \text{ \AA/ciclo}$.
- Se realizó la curva de saturación para TMA y H_2O en el sistema ALD propuesto.
- Se realizó la curva de purga para TMA y H_2O en el sistema ALD propuesto.
- Se logró construir un sistema ALD capaz de competir con los sistemas actuales en el mercado y mucho más económico que estos, con un costo alrededor de 180,000 pesos moneda nacional.

Se pretende seguir desarrollando este proyecto ya cuenta con mucho potencial a futuro, a continuación se mencionan algunas implementaciones que se desean llevar a cabo.

- Lograr la comercialización del sistema ALD.
- Implementar un sistema de seguridad en caso de ausencia de energía eléctrica en el sistema.
- Utilizar un banco de válvulas solenoides que sea programable y ocupe menos espacio.
- Crear un horno para obtener una temperatura homogénea en todo el sistema ALD.
- Obtener, desarrollar o crear válvulas neumáticas a un menor precio en comparación con las actuales en el sistema.
- Crear un nuevo reactor con el cual se reduzcan tiempos de purga y pulso de precursor.
- Desarrollar nuevas y mejores opciones en el software de control.
- Utilizar H_2O_2 como agente oxidante.
- Utilizar Argón como gas de arrastre.

8 BIBLIOGRAFÍA

- 80/20 Inc. (2015). *Catalog 20*. 1701 South 400 East, Columbia City, IN 46725.
- Andres Cabrerizo, D. M., & Barrio Perez Javier. (2008). *Ciencias para el mundo contemporáneo, 1 Bachillerato*. (S.A. EDITEX, Ed.).
- Barlolo-Pérez, P., Peña, J. L., & Farías, M. H. (1998). El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X, *44*(1), 9–2.
- C. Jones, A., & L. Hitchman, M. (2009). *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*. Royal Society of Chemistry,. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=42SnND7502UC&dq=ald+saturation&source=gbs_navlinks_s
- DNANOTECH. (2002). Atomic Layer Deposition: Self-terminating and Saturating gas-solid Chemical Reaction on the Substrate. Retrieved from http://www.dileepnanotech.com/ALD_Saturating_Chemical_Reaction.htm
- Fei, C., Liu, H., Wang, X., & Fan, X. (2015). The influence of process parameters and pulse ratio of precursors on the characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ films deposited by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters*, *10*, 180. <http://doi.org/10.1186/s11671-015-0883-6>
- Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic Ellipsometry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <http://doi.org/10.1002/9780470060193>
- HTS/Amptek. (n.d.). *Duo-Tape Heavy Insulated Tape*. Retrieved from https://cdn.shopify.com/s/files/1/0283/5140/files/Duo_All.pdf?17335
- Isomäki, N., & Beneq, C. (2008). Industrial Applications of Atomic Layer Deposition (ALD) High accuracy with automated processing – without in-situ feedback 4th Mikkeli International Industrial Coating Seminar.
- J.A. Woollam Co., E. S. (2015). *M-2000*. Lincoln, NE. Retrieved from <https://www.jawoollam.com/download/pdfs/m-2000-brochure.pdf>

- Kim, H., Lee, H., & Maeng, W. (2009). Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices, *517*, 2563–2580. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.007>
- Kurt J. Lesker Company. (n.d.). *KJL-205A Operation Manual*. Retrieved from <http://www.lesker.com/newweb/gauges/pdf/manuals/kjl-205a-operation-manual.pdf>
- Lubitz, M., Medina, P. A., Antic, A., Rosin, J. T., & Fahlman, B. D. (2014). Cost-Effective Systems for Atomic Layer Deposition. *Journal of Chemical Education*, *91*(7), 1022–1027. <http://doi.org/10.1021/ed4007698>
- Moulder, J., Stickle, W., Sobol, P., & Bomben, K. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*.
- Muñoz-Muñoz, F., Soto, G., Domínguez, D., Romo-Herrera, J., Bedolla-Valdez, Z. I., Alonso-Núñez, G., Tiznado, H. (2015). The control of thickness on aluminum oxide nanotubes by Atomic Layer Deposition using carbon nanotubes as removable templates. *Powder Technology*, *286*, 602–609. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.015>
- Niinisto, J. (2014). Atomic Layer Deposition, *4*, 101–123.
- R. Londergan, A. (2008). *Atomic Layer Deposition Applications 4*. The Electrochemical Society. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=HlhCZPn0CccC&dq=residence+time+ALD&source=gbs_navlinks_s
- Rojas Lazo, O., & Rojas Rojas, L. (2006). Diseño asistido por computador. *Diseño Y Tecnología*, *9*. Retrieved from http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/publicaciones/indata/vol9_n1/a02.pdf
- Romo-Herrera, J. M., Contreras, O. E., Domínguez, D., Rodríguez, J. R., Alonso-Núñez, G., Muñoz-Muñoz, F., & Tiznado, H. (2015). Insulating Carbon Nanotubes by Atomic Layer Deposition for Electrical Wiring Purposes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *15*(9), 6774–6778. <http://doi.org/10.1166/jnn.2015.10331>
- Swagelok Company. (2014). *Diaphragm Valves for Atomic Layer Deposition (ALD)*.

- Tiznado, H. (2014). Introducción a la técnica de depósito de capas atómicas ALD (Atomic Layer Deposition). *RUIM*.
- Tiznado, H., Domínguez, D., Muñoz-Muñoz, F., Romo-Herrera, J., Machorro, R., Contreras, O. E., & Soto, G. (2014). Pulsed-bed atomic layer deposition setup for powder coating. *Powder Technology*, 267, 201–207. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.07.034>
- Viter, R., Iatsunskyi, I., Fedorenko, V., Tumenas, S., Balevicius, Z., Ramanavicius, A., ... Bechelany, M. (2016). Enhancement of Electronic and Optical Properties of ZnO/Al₂O₃ Nanolaminate Coated Electrospun Nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(9), 5124–5132. <http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12263>
- Zhang, L., & Knez, M. (2013). Atomic Layer Deposition for Biomimicry. In *Engineered Biomimicry* (pp. 399–428). Elsevier. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-415995-2.00016-7>

9 ANEXOS

Cronograma general de actividades, Enero - Mayo 2016

Actividad	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo
Elaboración de anteproyecto					
Diseño del sistema ALD					
Construcción de sistema ALD					
Depósito y caracterización de películas delgadas					
Redacción de tesis					
Defensa de tesis					