

Nano-Películas delgadas por ALD

APLICACIONES EN LA INDUSTRIA

Artículo de divulgación

Jorge Adolfo Jurado González^{1,2}, Nicola Radnev Nedev³, Hugo Tiznado Vázquez²

¹Posgrado en Nanociencias, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Carretera Tijuana-Ensenada 3918, Fraccionamiento Zona Playitas, 22860 Ensenada, Baja California, México.

²Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Carretera Tijuana-Ensenada km107, Playitas, 22860 Ensenada, Baja California, México.

³Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal s/n Col. Insurgentes Este, C. P. 21280 Mexicali, Baja California, México.

Haz escuchado el término “película delgada”, “ALD” y no tienes idea a que se refiere, ¡Este artículo es para ti! Desarrollaremos de una manera sencilla el concepto básico de película delgada, como se fabrica y sus aplicaciones. Empecemos con la pregunta principal.

- ¿Qué son las películas delgadas?

Una película delgada también, conocida como lamina delgada, película fina o laminado, es una capa de algún material con un espesor que puede variar desde fracciones hasta decenas de nanómetros. Entonces con esta definición podemos describir una película delgada como un “nanorecubrimiento” que se crece sobre otro material normalmente llamado “sustrato” (Fig.1).

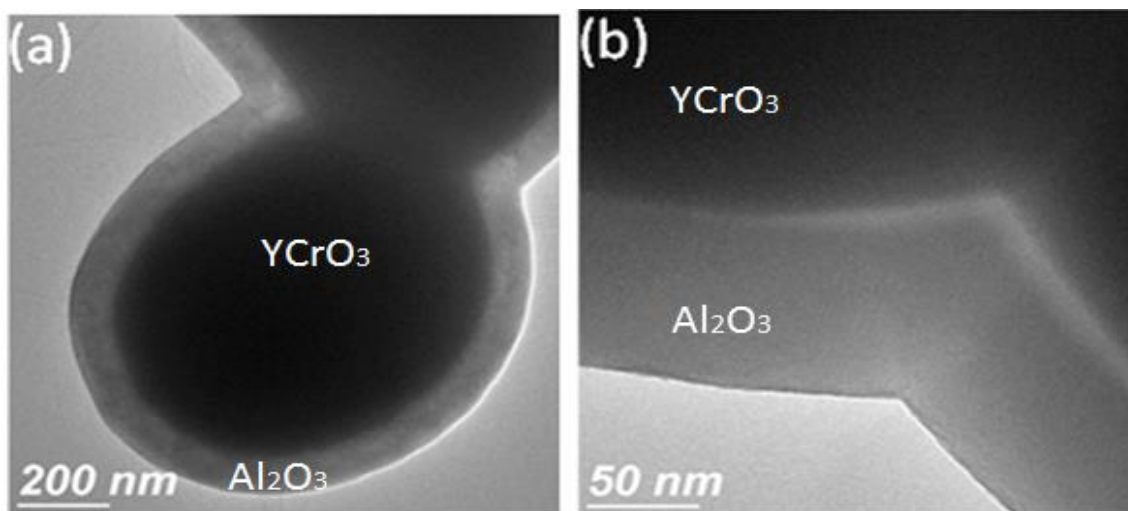


Figura 1.- Imagen SEM a) película delgada de Al_2O_3 sobre un sustrato de $YCrO_3$ b) Se observa que el recubrimiento sigue fielmente la estructura del sustrato (Tiznado et al., 2014).

Bueno ahora que ya sabemos que es una película delgada, ustedes se preguntaran:

- **¿Cómo se hacen este tipo de nanomateriales?**

Existen diferentes técnicas para realizar este tipo de nanomateriales, principalmente se dividen en métodos físicos y químicos. Entre los métodos físicos, destaca la técnica depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) y pulverización catódica (“Sputtering”), mientras que en los métodos químicos existen técnicas como depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés). Esta última se destaca por mantener un control preciso del espesor, uniformidad, calidad del material y además ofrece la posibilidad de recubrir una gran cantidad de sustratos a la vez, es decir, es fácilmente escalable.

- **¿Cuál es el fundamento de la técnica ALD?**

Para comprender el fundamento de la técnica, se debe describir con mayor detalle el término: “Ciclo ALD” (Fig. 2). El crecimiento de la película se lleva a cabo a través de un procedimiento repetitivo, que consta de cuatros pasos principales:

1. Exposición 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. Exposición 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 el paso 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).

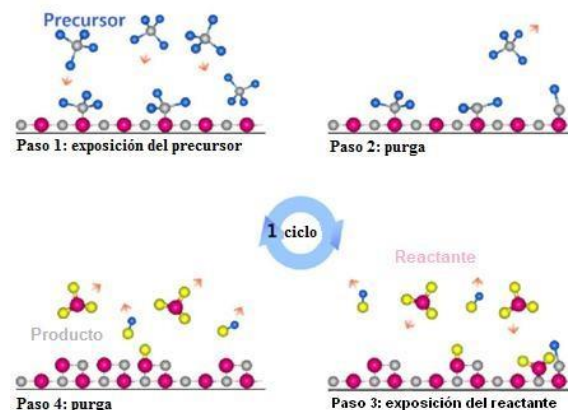


Figura 2.- Esquema de los cuatro pasos principales que componen un Ciclo ALD (Kim, Lee, & Maeng, 2009).

- **¿Qué materiales se pueden depositar por ALD?**

ALD ofrece una amplia gama de materiales para depositar (óxidos, nitruros, sulfuros, etc.), Actualmente existen más de 300 precursores químicos estudiados y disponibles comercialmente para realizar nanorecubrimientos por ALD.

- **Ventana ALD ¿Cómo determinar los parámetros de depósito ALD?**

Un problema que se presenta al momento de crecer una película por ALD con un nuevo precursor, es que no se conocen sus **parámetros** de depósito: tiempo de dosificación de precursor, purga, presión, temperatura. Estos parámetros se obtienen por medio de la “Ventana ALD” (Fig. 2).

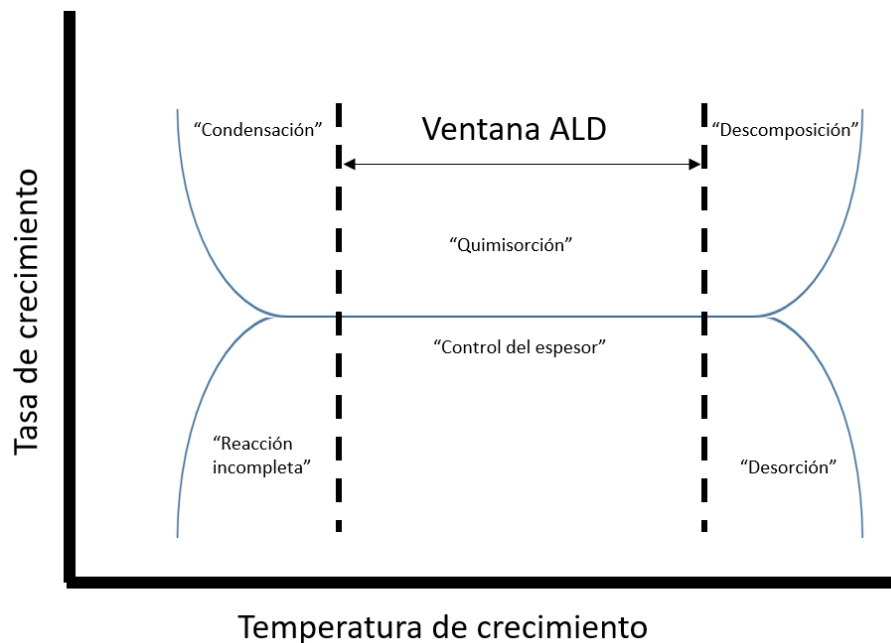


Figura 2.- Esquema del proceso de crecimiento de películas delgadas por ALD, (Saleem, Ali, Khan, Honkanen, & Turunen, 2014).

En la figura 2 muestra los diferentes procesos que se pueden llevar a cabo durante el depósito por ALD. Se le llama “ventana ALD” donde existe un control preciso del espesor debido a que los parámetros mencionados anteriormente son ideales para realizar el depósito. Si existen temperaturas por debajo de la ventana ALD, puede ocurrir que se tenga una reacción incompleta, o un proceso de condensación, por lo tanto, no se tiene un control del espesor. Por otra parte, si se aumenta la temperatura en exceso, puede ocurrir un proceso de descomposición o desorción de precursor.

Experimento: tiempo de purga

Una forma sencilla para encontrar el tiempo de purga de precursor es mediante un experimento denominado “Curva de Saturación”. Este consiste en dosificar y purgar precursores a diferentes tiempos, determinando el espesor obtenido. Cuando el espesor sea independiente del tiempo de dosis y purga, se han encontrado los parámetros ideales.

Por ejemplo, para determinar el tiempo adecuado de purga para Trimetilaluminio (TMA) y agua, precursores de óxido aluminio (Al_2O_3), se realizaron 100 ciclos ALD a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en un reactor Beneq TFS200 (equipo localizado en CNYN-UNAM, Ensenada). En cada depósito el **tiempo de purga** de TMA fue incrementando desde 300 hasta 1500 milisegundos. El espesor de la película resultante se determinó mediante la técnica de elipsometría, utilizando un sistema M-2000 horizontal de J.A. Woollam Co. (equipo localizado en el Instituto de Ingeniería de la UABC, campus Mexicali).

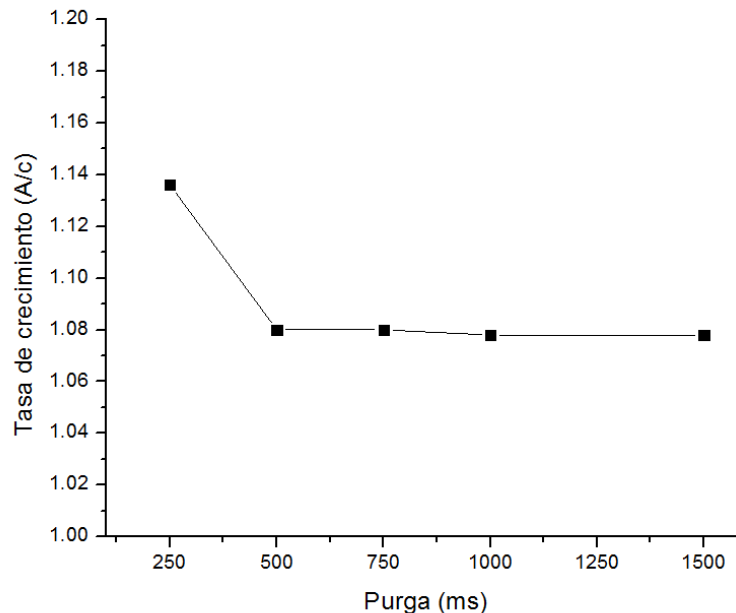


Figura 2.- Curva de saturación para TMA a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Se puede observar que el espesor es constante a partir de 500 ms de purga de TMA, con una tasa de crecimiento de 1.08 \AA/ciclo .

Aplicaciones

Hoy en día el campo de aplicación de películas delgadas es muy amplio, por ejemplo, en la fabricación de celdas fotovoltaicas, pantallas, sensores, componentes ópticos (lentes, espejos, vidrios), microelectrónica, herramientas de corte para aumentar su dureza y resistencia, entre muchas otras aplicaciones.

En los últimos años, en el área de almacenamiento de energía se han utilizado películas delgadas para fabricar capacitores metal-óxido-semiconductor (MOS), donde el óxido se reemplaza por nanoestructuras en forma de multicapas (nanolaminados), es decir capas de diferentes materiales apiladas una sobre otra (Fig. 3). La selección de estos materiales, se basa en materiales de una alta constante dieléctrica (k), preferentemente, superior a la del óxido de silicio (SiO_2). Un ejemplo claro es el óxido de zirconio (ZrO_2) con una constante dieléctrica de 25. Sin embargo, uno de los problemas que se presentan al trabajar con ZrO_2 , este permite corrientes de fuga demasiado altas cuando el material se cristaliza. Para prevenir este problema, se ha propuesto que la combinación de este material con óxido de aluminio (Al_2O_3) disminuye la cristalización. Por lo tanto, una manera de aprovechar estas propiedades es fabricar nanolaminados (ZrO_2 - Al_2O_3), variando la relación del espesor de las multicapas.

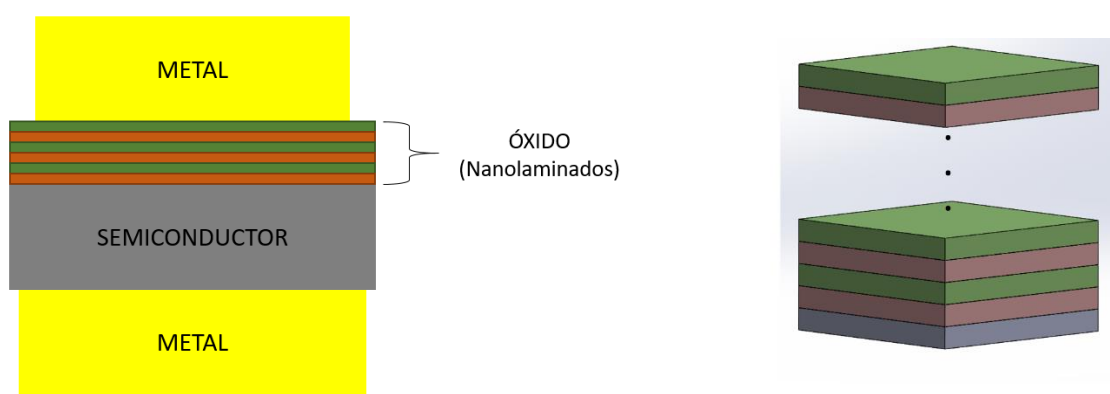


Figura 3.- Esquema de un capacitor MOS con nanolaminados, sustrato de color gris, óxido A rojo, óxido B verde, donde A y B son óxidos diferentes.

Agradecimientos

A la Red Temática de Energía Solar del CONACyT, por su financiamiento para la realización de la estancia de investigación en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. A DGAPA-UNAM por el apoyo brindado en los proyectos IT100314, IN107715, IN112117, PE101517 y PE101317. Al Dr. Hugo Borbón Nuñez por su apoyo en los diferentes proyectos. Al Dr. Javier López Medina por su apoyo en la síntesis y caracterización de películas delgadas por ALD. Al M.C. David Domínguez por su apoyo para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

- Kim, H., Lee, H., & Maeng, W. (2009). Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices, *517*, 2563–2580. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.007>
- Saleem, M. R., Ali, R., Khan, M. B., Honkanen, S., & Turunen, J. (2014). Impact of Atomic Layer Deposition to Nanophotonic Structures and Devices. *Frontiers in Materials*, *1*, 18. <https://doi.org/10.3389/fmats.2014.00018>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.07.034>