

**15**

**NANO-PELÍCULAS  
DELGADAS POR ALD  
APLICACIONES EN LA  
INDUSTRIA**

# Nano-Películas delgadas por ALD

## Aplicaciones en la industria

Jorge Adolfo Jurado González<sup>1,2</sup>, Nicola Radnev Nedev<sup>3</sup>, Hugo Tiznado Vázquez<sup>2</sup>

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

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

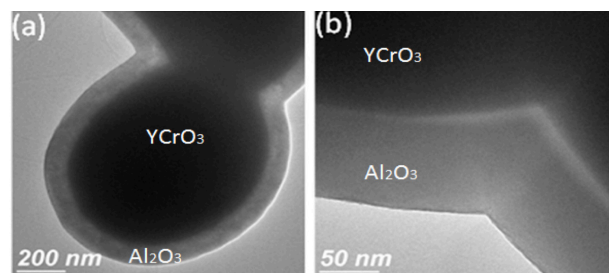
<sup>3</sup>Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal s/n Col. Insurgentes Este, C. P. 21280 Mexicali, Baja California, México.

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.

### Películas delgadas

Una película delgada también, conocida como lámina 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” (**Figura 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).

Existen diferentes técnicas para fabricar este tipo 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.

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

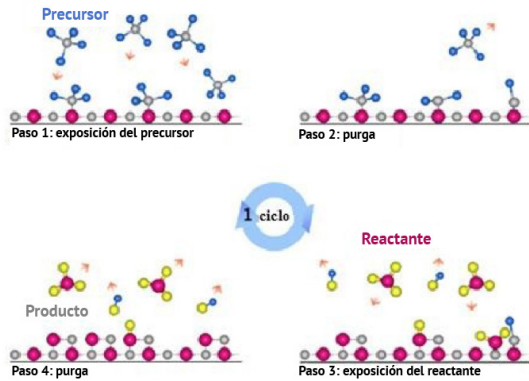
**1. Exposición del precursor.** En esta etapa se dosifica el reactor con una cantidad específica de precursor (compuesto químico que contiene el metal a depositar) en estado gaseoso. Aquí ocurre la quimisorción,

es decir cuando una molécula del precursor se aproxima e interacciona con las moléculas de la superficie del sustrato y dan lugar a una nueva especie química.

**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, evitando la contaminación con especies químicas no deseadas y permitiendo el crecimiento homogéneo de la película.

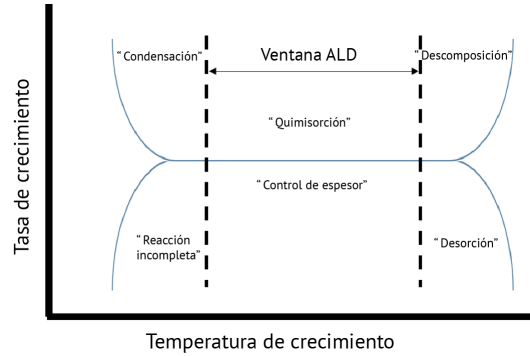
**3. Exposición del reactante.** En esta parte del ciclo se dosifica el reactante (agente oxidante en la *Figura 2*) para inducir la reacción química con las moléculas del precursor que previamente interaccionaron y se adhirieron a la superficie del sustrato (paso 1).

**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).

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. 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” (**Figura 3.**)



**Figura 3.** Esquema de los cuatro pasos principales que componen un Ciclo ALD (Kim, Lee, & Maeng, 2009).

La figura 3 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 descom

posición o desorción de precursor, perdiendo el control del espesor o aumentando el número de contaminantes en la película.

### Detrás de la curva de saturación

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 °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 (**Figura 4.**) El espesor de la película resultante de determinó mediante la técnica de elipsometría, utilizando un sistema M-2000 horizontal de J.A. Woolam Co. (equipo localizado en el Instituto de Ingeniería de la UABC, campus Mexicali).

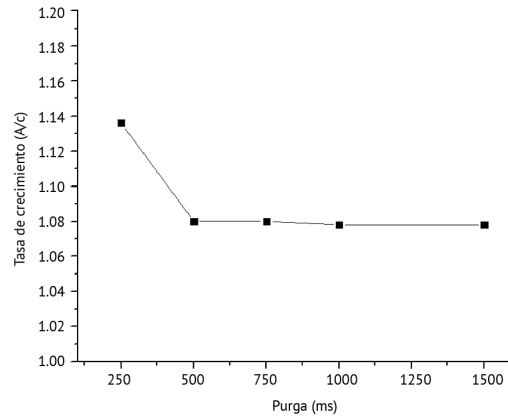


Figura 4. Curva de saturación para TMA a 100 °C.

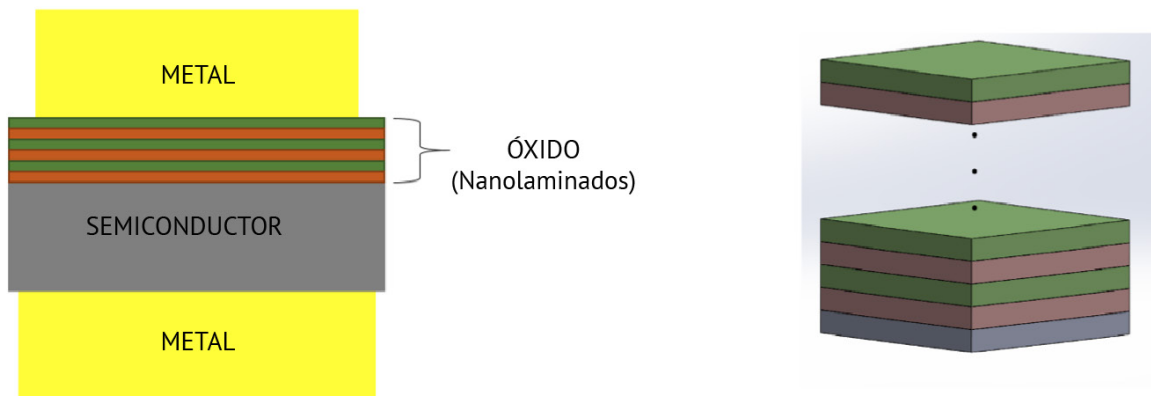
Se puede observar que el espesor es constante a partir de 500 ms de purga de TMA, con una tasa de crecimiento de 1.08 Å/ciclo.

### Fabricando celdas fotovoltaicas con películas delgadas

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 (**Figura 5**). La selección de estos materiales, se basa en materiales de una alta constante dieléctrica ( $k$ ), preferentemente, superior a la del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Un ejemplo claro es el óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) con una constante dieléctrica de 25. Sin

embargo, uno de los problemas que se presentan al trabajar con  $\text{ZrO}_2$ , 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) disminuye la cristalización. Por lo tanto, una manera de aprovechar estas propiedades es fabricar nanolaminados ( $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), variando la relación del espesor de las multicapas.



**Figura 5.** 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>

## 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>