

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

CICESE© 2023. Todos los derechos reservados

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Evaluación de moléculas autoensambladas en el proceso ALD
selectivo**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Luis Enrique López González

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
Luis Enrique López González

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Director de tesis

Dr. Franklin David Muñoz Muñoz

Dr. Víctor Ruiz Cortés

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Luis Enrique López González** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias

Evaluación de moléculas autoensambladas en el proceso ALD selectivo

Resumen aprobado por:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Director de tesis

Se evaluaron monocapas autoensambladas (SAM) de fácil remoción, para inhibir selectivamente el depósito por capa atómica (ALD). La evaluación se dividió en dos partes, primero se estudió, mediante teoría del funcional de la densidad, la adsorción de monoacetato de sorbitano (SMA) (como un modelo de grupo cabeza de surfactantes derivados de sorbitano) en superficies de Cu (111) y Cu₂O (111). Se incluyeron las configuraciones de adsorción más estables. Cuando SMA se adsorbe en Cu (111), surgen interacciones de Van der Waals como los componentes de mayor estabilización. En contraste, para Cu₂O (111), SMA se une por medio de enlaces de coordinación y enlaces de hidrógeno. El análisis de transferencia de carga en los enlaces Cu-O formados, muestra que los átomos de oxígeno de la molécula se comportan como electro-atractores y los átomos de Cu actúan como electro-donadores. El análisis de índice de interacciones no covalentes reveló que las interacciones de Van der Waals en ambos sistemas presentan una componente atractiva. Los resultados presentados ayudan a explicar cómo el grupo cabeza de los surfactantes interacciona con superficies (111) de cobre y óxido de cobre, qué tipo de enlaces e interacciones están presentes en el proceso de adsorción y qué tan fuertes son, y a elucidar su aplicabilidad en técnicas de depósito selectivo al área como un agente de pasivación de cobre de remoción fácil. En la segunda parte, se propone la SAM de ácido esteárico (SA) como un agente de remoción suave en la pasivación para aplicaciones de depósito por capa atómica selectivo al área. Primero, la cinética de formación de la SAM y su estabilidad térmica se evaluaron en una superficie de cobre. Se observó una monocapa altamente ordenada, empaquetada e hidrofóbica. La temperatura de transición del orden al desorden se observó por encima de los 160 °C. A continuación, se evaluó la SAM de SA en Cu como una superficie de no-crecimiento para el ZnO ALD, y se monitorizó por espectroscopía de foto electrones emitidos por rayos X. Los parámetros óptimos ALD fueron determinados a 70 ° C, con dosis de dietil zinc y agua de 25 ms para cada precursor, la purga se fijó en 10 s para cada uno. En estas condiciones, la atenuación de crecimiento permaneció por lo menos hasta 40 ciclos; a pesar del depósito limitado de zinc en los primeros tres ciclos. Finalmente, la remoción de la monocapa de SA se investigó con agua, acetona y etanol a temperatura ambiente. De acuerdo con infrarrojo y ángulo de contacto de agua, el etanol resultó ser el más efectivo, mostrando una remoción completa después de 30 minutos de inmersión (sin sonicación o agitación). Se concluyó que la SAM de SA es un agente efectivo de pasivación para depósito por capa atómica selectiva al área, y de remoción eficiente sin exponer a la muestra a condiciones agresivas, como decapados o tratamientos con ácidos.

Palabras clave: monocapa, autoensamblada, ALD, selectivo, remoción

Abstract of the thesis presented by **Luis Enrique López González** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanoscience

Self-assembled molecules evaluation in the process of selective ALD

Abstract approved by:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Thesis Director

Easy removal of self-assembled monolayers (SAM) for selective inhibition of atomic layer deposition (ALD). The assessment was divided into two parts. First, the adsorption of sorbitan monoacetate (SMA) (as a model of the headgroup of sorbitan-derived surfactants) in Cu (111) and Cu₂O (111) surfaces was studied by means of density functional theory. The most stable adsorption configurations were included. When SMA is adsorbed on Cu (111), Van der Waals interactions emerge as the major stabilization components. In contrast, for Cu₂O (111), SMA binds through coordination bonds and hydrogen bonds. The charge transfer analysis in the formed Cu-O bonds shows that oxygen atoms in the molecule behave as electron attractors and Cu atoms are electron donors. The non-covalent interactions index analysis revealed that Van der Waals interactions in both systems present an attractive component. Results presented help to explain how the surfactants headgroup interacts with (111) surfaces of copper and copper oxide, what kind of bonds and interactions are present in the adsorption process and how strong these are, and to elucidate their applicability in selective deposition techniques as an easy removal copper passivating agent. In the second part, the stearic acid (SA) SAM is proposed as a soft removal passivating agent for area-selective atomic layer deposition applications. First, the formation kinetics and its thermal stability were assessed on a copper surface. A highly ordered, packed and hydrophobic monolayer was observed. The transition temperature from order to disorder was observed above 160 °C. Next, the SA SAM was evaluated on Cu as a non-growth surface for ZnO ALD, and it was monitored by X-ray photoelectron spectroscopy. The ALD optimal parameters were determined at 70 °C, with a dose of diethylzinc and water of 25 ms for each precursor; purge was fixed in 10 s for each one. In these conditions, growth attenuation remained for at least 40 cycles, even though there was a limited zinc deposition in the first three cycles. Finally, the removal of the SA monolayer was investigated with water, acetone, and water at room temperature. Ethanol resulted the most effective according to infrared and water contact angle, showing a complete removal after 30 minutes of immersion (without sonication or agitation). We conclude that SA SAM is an effective passivating agent for area-selective atomic layer deposition of efficient removal without exposing the sample to harsh conditions, such as etchings or acid treatments.

Keywords: monolayer, self-assembled, ALD, selective, removal

Dedicatoria

A mi familia y amigos

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por el apoyo económico y de infraestructura para realizar investigación en especial por la beca de manutención otorgada 784505. Además, el apoyo financiero brindado por el CONAHCyT a través de los proyectos FORDECyT 272894, SENER-CONACyT 117373. También, CONACyT A1-S-21084, A1-S-26789, A1-S-21323 y 21077. Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) por permitirme formar parte de la institución y prestar todo el apoyo de infraestructura y equipo, al CNyN-UNAM por permitirme trabajar, aprender y desarrollar investigación de alto impacto en sus instalaciones. Se agradece el apoyo financiero brindado por la DGAPA-UNAM a través de los proyectos de investigación PAPIIT: IN108821, IN119023, IN103220. Se agradece a D. Domínguez, F. Ruiz, J. Mendoza, J. A. Díaz, I. Gradilla, E. Murillo, E. Medina, y E. Aparicio por su asistencia técnica.

Agradezco a mi comité y a mi director de tesis: al Dr. Mario, Dr. Franklin, al Dr. Victor y al Dr. Hugo por todo el apoyo, disponibilidad y libertad que me brindaron para realizar este proyecto. A mis profesores, en especial al Dr. Jonathan Guerrero y al Dr. Rodrigo Ponce por impulsarme y apoyarme desde sus clases. Agradezco a la Dra. Catalina López Bastidas, al Dr. Luis Aguilar, al Dr. Luis Delgado y a la Dra. Claudia Leyva por ser una inspiración y recordarme por qué me hice científico.

Agradezco profundamente mi familia, por ser mi lugar seguro a pesar de todas las dificultades. Por siempre alentarme a nunca dejar de soñar, a ser yo mismo y no rendirme. Por todas sus valiosas enseñanzas y sobre todo por todo el apoyo que me han dado. Definitivamente sin ustedes no estaría aquí en este momento y por eso estoy eternamente agradecido. A mis amigos, porque el camino puede perder sentido sin alguien con quien compartir anécdotas, penas y risas. Gracias por escucharme y apoyarme en las buenas y en las malas. A Karla, Abigail y Emilio por estar ahí justo en el momento exacto incluso a pesar de la distancia, gracias por tanto tiempo. A Pedro, Fernando y Karolina por escucharme siempre. A Ivonne Pintor, Laura Escalante, Eduardo Pascual y Jesús Geraldo por las aventuras y las risas compartidas. A Carlos y a Josep por invitarme a las noches de juegos de mesa y escucharme en esas pláticas con vino. Agradezco a Jorge, Carolina y Daniel por todas las buenas pláticas y anécdotas. A Pedro Gama por transmitirme su apreciación por la vida. A Ivonne Julieta por acompañarme todo este tiempo, por compartir todos los pequeños detalles que me sacan una sonrisa en mi día a día, por las grandes aventuras, recuerdos compartidos y por no rendirse junto conmigo.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	ix
Lista de tablas.....	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	4
1.1.1 El proceso de autoensamblaje	4
1.1.2 Monocapas autoensambladas (SAM)	5
1.1.2.1 SAMs de tioles	7
1.1.2.2 SAMs de silanos.....	8
1.1.2.3 SAMs de ácidos fosfónicos	9
1.1.2.4 SAMs de ácidos carboxílicos.....	9
1.1.3 Mecanismos y cinética de formación de monocapas autoensambladas.....	10
1.1.3.1 Cinética de recubrimiento.....	12
1.1.4 Depósito por capa atómica selectivo al área	13
1.2 Hipótesis.....	17
1.3 Objetivos	18
1.3.1 Objetivo general	18
1.3.2 Objetivos específicos.....	18

Capítulo 2. Metodología.....	19
2.1 Estudio computacional de la adsorción de monoestearato de sorbitano en cobre y óxido de cuproso.....	19
2.1.1 Energía y geometría de adsorción.....	19
2.1.2 Transferencia de carga.....	20
2.1.3 Interacciones no covalentes.....	20
2.2 Estudio experimental de la capacidad de la SAM de ácido esteárico para inhibir el crecimiento de ZnO ALD.....	21
2.2.1 Evaluación cinética y estabilidad térmica de la monocapa de ácido esteárico	23
2.2.2 Parametrización del proceso de depósito por capa atómica selectivo al área.....	23
2.2.3 Retardo de la nucleación y depósito selectivo al área	24
2.2.4 Desorción molecular de ácido esteárico en diferentes ambientes de polaridad	24
Capítulo 3. Resultados	25
3.1 Estudio computacional de la adsorción de monoestearato de sorbitano en cobre y óxido de cuproso.....	25
3.1.1 Energía y geometría de adsorción.....	25
3.1.1.1 Superficie de Cu (111)	27
3.1.1.2 Superficie de óxido cuproso (111).....	28
3.1.2 Transferencia de carga	30
3.1.3 Interacciones no covalentes.....	31
3.2 Estudio de la capacidad de la SAM de ácido esteárico para inhibir el crecimiento de ZnO ALD	35
3.2.1 Evaluación cinética y estabilidad térmica de la monocapa de ácido esteárico	35
3.2.2 Parametrización del proceso de depósito por capa atómica selectivo al área.....	41
3.2.3 Retardo de la nucleación y depósito selectivo al área	43
3.2.4 Desorción molecular de ácido esteárico en diferentes ambientes de polaridad	45

Capítulo 4. Discusión.....	48
4.1 Estudio computacional de la adsorción de monoestearato de sorbitano en cobre y óxido cuproso.....	48
4.1.1 Energía y geometría de adsorción.....	48
4.1.2 Transferencia de carga	50
4.1.3 Interacciones no covalentes.....	51
4.1.4 Comportamiento de las superficies hacia la adsorción.....	52
4.2 Estudio de la capacidad de la SAM de ácido esteárico para inhibir el crecimiento de ZnO ALD	53
4.2.1 Evaluación cinética y estabilidad térmica de la monocapa de ácido esteárico	53
4.2.2 Parametrización del proceso de depósito por capa atómica selectivo al área.....	58
4.2.3 Retardo de la nucleación y depósito selectivo al área	60
4.2.4 Desorción molecular de ácido esteárico en diferentes ambientes de polaridad	62
Capítulo 5. Conclusiones	64
Literatura citada	66
Anexos	74

Lista de figuras

Figura	Página
1. Esquema de una SAM ideal y sus características principales.....	6
2. Representación esquemática de monocapa de ácido carboxílico en AgO y en Al ₂ O ₃	10
3. Representaciones esquemáticas de las secuencias típicas de crecimiento de monocapas autoensambladas. (A) por debajo del punto triple, (B) por encima del punto triple	11
4. Fabricación convencional y auto alineada de patrones. (a) Fabricación de patrones convencional. Consiste en el depósito, litografía y decapado. En patrones menores a 5nm se presentan errores de alineación. (b) ALD selectivo al área. Permite la fabricación auto-alineada permitiendo el depósito sólo sobre materiales específicos.....	14
5. Representación gráfica del comportamiento de nucleación ALD en las áreas de crecimiento y no crecimiento en ALD selectivo.....	15
6. Resultados del análisis de composición atómica por XPS después de diferentes ciclos ALD de ZnO para la SAM de ODPA en Cu y en Si.	16
7. Método empleado para fabricar nanoestructuras ALD usando litografía de oxidación AFM en sustratos con SAM de ODTs. (a) Formación de la SAM de ODTs.....	17
8. Isosuperficies de densidad de carga coloreadas por potencial electrostático. a) monoestearato de sorbitano (SMS) y monoacetato de sorbitano (SMA), b) vistas superiores y laterales de la superficie de cobre (111), c) vistas superiores y laterales de la superficie de óxido cuproso (111).	26
9. Modelos de la molécula y superficies estudiadas. (a) Monoestearato de sorbitano (SMS) y el monoacetato de sorbitano (SMA). Modelos en bulto (arriba) y de superficie (111) (abajo) para(b) cobre prístino y para (c) óxido cuproso.....	26
10. Modelos de adsorción de SMA en superficie prístina de cobre (111) y su energía de adsorción.	27
11. Modelos de adsorción en diferentes configuraciones probables de SMA en la superficie de óxido cuproso (111).....	29
12. Isosuperficies de diferencia de densidad de carga para adsorción de SMA sobre Cu ₂ O aumentando gradualmente el ángulo de inclinación de (a) a (c).	30
13. Interacciones no covalentes presentadas como las isosuperficies de gradiente reducido coloreadas por los valores de densidad	32
14. Interacciones no covalentes de los modelos de mayor energía de adsorción representados como las isosuperficies de gradiente reducido coloreadas por los valores de densidad	34

15. Ángulo de contacto de agua (WCA) para Cu y Si como función del tiempo de inmersión en SA en solución.	35
16. (a) Espectro de ATR-IR en sustratos con películas de Cu después de la formación de la SAM de SA en solución después de 24 h. Micrografías de AFM de la SAM de SA después de 48 h de inmersión en solución de SA. Imágenes de (b) amplitud y (c) fase.....	36
17. (a) Espectros de ATR-IR para la adsorción de la SAM de SA a diferentes tiempos de inmersión en solución. (b) Análisis espectral como función del tiempo.....	37
18. La relación de intensidad de absorción de los estiramientos antisimétrico y simétrico de metileno (ν_{as} / ν_s) como función del tiempo de inmersión en solución 1 mA de SA en una película de Cu en Si.	39
19. Espectros de ATR-IR a diferentes temperaturas de la SAM de SA en Cu.....	40
20. Resultados del análisis espectral de ATR-IR a diferentes temperaturas para la SAM de SA en Cu.	41
21. Ángulo de contacto como función del número de ciclos ALD de ZnO a 70 °C (10 s de tiempo de purga por ciclo) para la SAM de SA en Cu (pentágono rojo) y un sustrato de Si de referencia (triángulo azul).	42
22. Espectros de XPS sondeo a diferentes ciclos de ZnO ALD para (a) la SAM de SA en Cu y (b) referencia de Si.....	43
23. Espectro de XPS de sondeo para una la referencia de Cu a diferentes ciclos ALD.	44
24. Análisis de composición atómica de Zn por XPS a diferentes ciclos ALD. (a) El porcentaje atómico de Zn como función de los ciclos ALD de ZnO. (b) Espectros de alta resolución de XPS para la ventana de Zn 2p a diferentes ciclos de ZnO ALD.	44
25. Ángulo de contacto de agua como función del tiempo de lavado en agua (hexágono azul), etanol (cuadro rojo) y acetona (pentágono verde) de la monocapa autoensamblada de ácido esteárico en cobre.....	46
26. (a) Máximo de absorción del estiramiento metileno antisimétrico como función del tiempo de inmersión en etanol de la SAM de SA en Cu. (b) Espectros de ATR-IR de la SAM de SA en Cu a diferentes tiempos de baño en etanol.....	47
27. Optimización de parámetros computacionales para Cobre en bulto. La energía total del sistema en función de (a) corte de energía de onda simple, (b) corte de energía de densidad de carga, (c) puntos k, (d) parámetro de red.....	74
28. Optimización de parámetros computacionales para Cu ₂ O en bulto. La energía total del sistema en función de (a) corte de energía de onda simple, (b) corte de energía de densidad de carga, (c) puntos k, (d) parámetro de red.....	75
29. Imagen de topografía de microscopía de fuerza atómica en modo de contacto de una película delgada de Cu depositada por evaporación térmica sobre Si.....	76

30. Porcentaje atómico de (a) oxígeno y (b) carbono en función de los ciclos ALD para Cu con SA SAM (verde), referencia de Cu (rojo), referencia de Si (azul). 77
31. Ángulo de contacto de agua como función del tiempo de inmersión en agua de SA-SAM en Cu. 78

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Lista de adsorbatos para superficies específicas.	7
2. Distancia de los átomos interactuantes de cada configuración evaluada y su interacción resultante.	29
3. Análisis de carga de Bader y energías de adsorción para modelos de adsorción Cu ₂ O – SMA.	31
4. Parámetros cinéticos estimados por ajuste con el modelo de Langmuir para la SAM de SA en Cu.	39

Capítulo 1. Introducción

La fabricación de dispositivos electrónicos involucra múltiples pasos, principalmente el depósito de películas delgadas, litografía y decapado (Bobb-Semple et al., 2019). Al migrar la escala de fabricación hacia dimensiones nanométricas, lograr patrones menores a 5 nm se ha convertido en un reto significativo, especialmente tomando en cuenta las múltiples etapas de decapado, las cuales pueden resultar en errores de alineación impactando el rendimiento del proceso (Liu et al., 2020). En este sentido, es necesario estudiar nuevos acercamientos de fabricación, los cuales puedan ya sea reducir los pasos requeridos o eliminar el procesamiento “top-down” en los métodos para crear patrones.

El depósito selectivo al área (ASD por su acrónimo en inglés) ha ganado importancia recientemente debido a la posibilidad de una fabricación a escala pequeña más sencilla y barata (Liu et al., 2020). El ASD es un proceso selectivo a la superficie en el cual se deposita una película dada exclusivamente en áreas de crecimiento designadas (Pasquali et al., 2021). El depósito por capa atómica (ALD por su acrónimo en inglés) es una poderosa técnica para el depósito sobre áreas grandes. ALD recae fuertemente en la quimisorción autolimitada de un precursor en la superficie, la cual es afectada por las especificidades químicas del sustrato. Consecuentemente, es posible observar un retardo en la nucleación inducida por el sustrato de una película ALD dada, donde el crecimiento ocurre en un área diferente (Pasquali et al., 2021). Por lo tanto, puede lograrse un depósito selectivo modificando los grupos funcionales de la superficie en un patrón de interés para evitar el crecimiento de una película en ciertas regiones espaciales (Minaye Hashemi et al., 2016).

Se han explorado diferentes acercamientos para modificar la química de superficie (Pujari et al., 2014). El método que utiliza monocapas autoensambladas (SAMs por su acrónimo en inglés) es un acercamiento común para modificar químicamente la superficie del sustrato. Las SAMs son películas orgánicas que se depositan de forma termodinámicamente espontánea en superficies sólidas. Las moléculas empleadas para la formación de SAMs son típicamente anfífilas (hidrofílicas de un lado e hidrofóbicas del otro). Estas consisten en un grupo cabeza reactivo que se enlaza químicamente con la superficie del sustrato, una cadena alquilo que favorece las atracciones de van der Waals entre moléculas para formar monocapas altamente ordenadas y un grupo cola que determina las propiedades de mojado de la superficie (Bobb-Semple et al., 2019). Muchos estudios han demostrado que las SAMs altamente empaquetadas pueden bloquear el área de una superficie específica para evitar el crecimiento por ALD, logrando el depósito por capa atómica selectivo al área (AS-ALD) (W. Lee & Prinz, 2009; Minaye Hashemi et al., 2015, 2016). Los

grupos cabeza más comunes son tioles (Minaye Hashemi et al., 2016), silanos (J. P. Lee & Sung, 2004) y ácidos fosfónicos (Minaye Hashemi et al., 2015), los cuales se unen fuertemente a la superficie de interés.

Un ejemplo es el ácido octadecil fosfónico (ODPA por su acrónimo en inglés), que es utilizado para dirigir el ALD selectivo al área en obleas de silicio con patrones de cobre. El ODPA también forma una capa estable y bien empaquetada en las superficies cobre y óxido de cobre (CuO , Cu_2O y Cu) (Cabrita et al., 2010; Fonder et al., 2011). Por otra parte, no se une químicamente a la superficie de SiO_2 nativo a temperatura ambiente (Nie et al., 2006, 2007).

La eliminación de la monocapa residual, típicamente, requiere un tratamiento fuerte como el plasma (K. Chen & Bent, 2006), luz UV (Herzer et al., 2010; Wan et al., 2020) o decapado con ácidos (W. Lee & Prinz, 2009; Minaye Hashemi et al., 2015), lo cual se convierte en un problema para varias aplicaciones. En este contexto, la búsqueda de moléculas que puedan desactivar superficies específicas y de fácil remoción es clave para mejorar las técnicas de depósito selectivo.

Los ácidos carboxílicos han sido ampliamente estudiados como SAMs. Una molécula prometedora es el ácido esteárico (SA, por su acrónimo en inglés). Forma SAMs en óxido de plata (Thompson & Pemberton, 1995), óxido de aluminio (Thompson & Pemberton, 1995), óxido de cobre y también sobre cobre (Talesh Bahrami et al., 2019). Li y colaboradores encontraron que la temperatura de transición de orden a desorden varía entre 130 y 140 °C (Li et al., 2016). Larrabe y colaboradores (Larrabee et al., 2013) probaron la SAM de SA como un inhibidor del crecimiento de Al_2O_3 por ALD en un cristal de cuarzo para micro balanza durante 50 ciclos. Ellos encontraron que el ácido esteárico inhibe el crecimiento, por lo menos, durante 35 ciclos. Los resultados anteriormente descritos denotan que esta molécula puede ser viable para AS-ALD a temperaturas de depósito bajas, sin embargo, no se estudiaron detalles cinéticos sobre el proceso de adsorción, así como el proceso y las condiciones necesarias para su remoción.

De manera similar, los ésteres de cadena larga de carbohidratos, como son los ésteres derivados de sorbitano, destacan como candidatos promesa. Son moléculas de tipo surfactante típicamente empleadas en alimentos, cosméticos y son comercialmente conocidos como Spans. La estabilidad de monocapas de estos surfactantes se ha estudiado en la interfase agua-aire por Peltonen y colaboradores (Peltonen et al., 2001). Ellos muestran que la monocapa de moléculas de Span60 es la más estable a temperatura ambiente. Los enlaces de hidrógeno juegan un papel determinante en la estabilidad de la monocapa. Su estabilidad fue estudiada de manera teórica por Ritwiset y colaboradores (Ritwiset et al., 2014) a temperaturas ligeramente más altas en la interfase agua-aire por medio de simulaciones de dinámica

molecular. Aunque los esteres de sorbitano han sido ampliamente utilizados en la industria, no se han empleado como inhibidores de crecimiento.

Por otro lado, la selección de una superficie de no crecimiento se basa en la compatibilidad química con la molécula inhibitoria (López-González et al., 2022). Las superficies de Cu, CuO y Cu₂O son comúnmente utilizadas para probar SAMs para AS-ALD (Hashemi et al., 2014; Minaye Hashemi et al., 2015) debido a su baja acidez de superficie (Sanderson, 1976). Hasta donde se sabe, no hay reportes de la evaluación de ácido esteárico, ni monoestearato de sorbitano, como inhibidores de crecimiento en superficies de óxido de cobre y cobre.

Mientras que las SAMs de ODPA (Thissen et al., 2010), octadecil tiol (ODT) (Schlenoff et al., 1995) se adsorben fuertemente y son difíciles de remover al sumergirlas en agua (tiempos de inmersión mayores a 1 hora para ODPA y 25 horas para ODT, la SAM de ácido esteárico puede ser removida fácilmente cuando se sumerge en este solvente (25 minutos de tiempo de inmersión) (Lim et al., 2007). En este contexto, el ácido esteárico puede ser un candidato prometedor para el AS-ALD cuando es necesaria una remoción eficiente de la SAM residual. Similarmente, el monoestearato de sorbitano tiene una cabeza polar capaz de enlazar a las superficies como el Cu o el Cu₂O, por los grupos hidroxilo y carbonilo, los cuales son los suficientemente fuertes para mantener la molecular unida a la superficie, pero lo suficientemente débiles para que sea removida fácilmente.

Este trabajo se dividió en dos partes, en la primera parte se modeló por medio de métodos computacionales la molécula monoestearato de sorbitano y se estudió de manera teórica la adsorción del grupo cabeza tipo éster de sorbitano (monoacetato de sorbitano) en superficies de Cu (111) y Cu₂O (111). Se evaluaron diferentes configuraciones de la molécula calculando sus energías de adsorción. Los resultados obtenidos en esta primera parte proporcionaron una visión sobre cómo el grupo cabeza de tipo sorbitano se arregló geométricamente sobre ambas superficies estudiadas, qué tipo de enlaces e interacciones están presentes en el proceso de adsorción y qué tan fuertes son para evaluar su aplicabilidad en la técnica de depósito de capa atómica selectivo al área como un agente de pasivación de cobre fácilmente removible.

En la segunda parte, se investigó de forma experimental la formación de la SAM de ácido esteárico y se evaluó su estabilidad como un inhibidor de crecimiento ALD en cobre evaporado térmicamente. Como referencia se utilizó una oblea de silicio con su óxido nativo. Se evaluó la formación y la estabilidad térmica de la monocapa. Se optimizaron las condiciones ALD para lograr el crecimiento selectivo de óxido de zinc.

Se formó una monocapa altamente ordenada en las películas de Cu. La transición de fase del orden al desorden en la monocapa se observó por arriba de los 160 °C, lo cual permitió una buena ventana de estabilidad para el proceso ALD. Los límites de la selectividad se estudiaron por medio de la caracterización de la SAM de SA como función del número de ciclos ALD. La mojabilidad (medida por ángulo de contacto de agua) como función de número de ciclos ALD mostró que las películas de monocapa permanecieron altamente hidrofóbicas hasta los 150 ciclos. En comparación, la atenuación del crecimiento de ZnO se mantuvo hasta los 40 ciclos ALD, lo cual representa una ventana considerable de retardo en la nucleación. Finalmente, se investigó la remoción de la monocapa ante del ALD. Las SAMs de SA se removieron después de 40 minutos de inmersión en agua desionizada y 30 minutos cuando se sumergió en etanol. Estos resultados confirmaron que no se requiere un tratamiento de decapado fuerte para la remoción de la monocapa. En general, este trabajo proporciona un nuevo camino para el AS-ALD donde se requiere una remoción de la monocapa por métodos suaves.

1.1 Antecedentes

Desde una perspectiva histórica el trabajo más antiguo referente al autoensamblaje fue realizado en 1935 por el químico y físico Irving Langmuir y Katherine B. Blodgett referente a la formación de arreglos compactos de moléculas anfifílicas (hidrofílicas de un lado e hidrofóbicas del otro) en superficies líquidas y sólidas (Gatzen et al., 2015; Langmuir & Blodgett, 1935). Sin embargo, no fue hasta 1983 que el término “monocapa autoensamblada” (SAM por sus siglas en inglés) fue empleado por Nuzzo y Allara quienes pusieron en contacto superficies de oro con disulfuros de alquilo y al hacerlo formaron una monocapa compacta de moléculas quimisorbidas (Gatzen et al., 2015; Nuzzo & Allara, 1983).

1.1.1 El proceso de autoensamblaje

El concepto de autoensamblaje tiene un significado muy amplio. Básicamente cualquier formación espontánea de una organización de partes individuales sin la intervención humana puede ser llamado autoensamblaje (Ozin et al., 2009).

Para crear estructuras altamente organizadas por autoensamblaje se requiere un alto nivel en el control del tamaño, forma y propiedades de superficie, de tal manera que una de las metas primarias en esta área es emplear los bloques de construcción con formas y características específicas. El control sobre las fuerzas

atractivas y repulsivas entre ellos permite manipular las propiedades de superficie, con el objetivo de lograr un ensamble espontáneo sobre múltiples escalas de longitud, para crear un sistema químico, físico o biológico integrado con un propósito o una utilidad (Ozin et al., 2009).

Las metas ideales de la nanofabricación por autoensamblaje son duales, la primera es ser capaces de construir estructuras en nanoescalas verdadera, es decir a nivel molecular, y la segunda, es lograr manufacturar nanoestructuras de bajo costo (Gatzen et al., 2015). Existen diferentes tipos de sistemas autoensamblados, no obstante, unos de los más ampliamente estudiados y aplicados son las monocapas autoensambladas.

1.1.2 Monocapas autoensambladas (SAM)

Las monocapas autoensambladas son ensambles moleculares altamente ordenados formados por la adsorción de un surfactante activo, creando un sistema bidimensional de moléculas de cadena larga en una superficie sólida (Prashar, 2012). Mientras el sistema alcanza el equilibrio, una síntesis química espontánea en la interfaz produce el orden.

Las SAMs se han convertido un tema de investigación de años recientes ya que las aplicaciones de estos ensambles moleculares en superficies metálicas varían desde áreas tecnológicas importantes como la lubricación, corrosión, catálisis y óptica, hasta biomedicina. Son ideales para estudios en nanociencia y nanotecnología porque son fáciles de preparar ya que no requieren ningún equipo especializado, y pueden construirse en objetos de diferente tamaño y forma como películas delgadas, nanopartículas, nanocables y coloides. Las SAMs ofrecen una combinación única de propiedades físicas que permiten estudios fundamentales de química interfacial, interacciones molécula-solvente y autoorganización (Jadhav, 2011).

Una molécula surfactante típica para SAMs se compone de tres secciones (**Figura 1**). La primera sección o grupo cabeza debe presentar alta afinidad química que le permita adsorberse sobre la superficie del sustrato. Idealmente, el proceso de adsorción implica ocupar todos los sitios de adsorción que resulte en una monocapa compacta. La segunda sección o cadena alquilo causa interacciones tipo Van der Waals con cadenas vecinas, provocando ordenamiento a largo alcance. La tercera parte, llamada grupo terminal construye la nueva superficie que podrá interactuar con moléculas del ambiente. La cadena alquilo puede terminar con una amplia variedad de grupos terminales, tal como CH_3 , OH , COOH , o NH_2 , permitiendo la modulación de las propiedades de superficie. En particular, se puede inducir una baja

energía libre de superficie, que favorecerá generar una superficie químicamente pasiva (Moshe & Mastai, 2013).

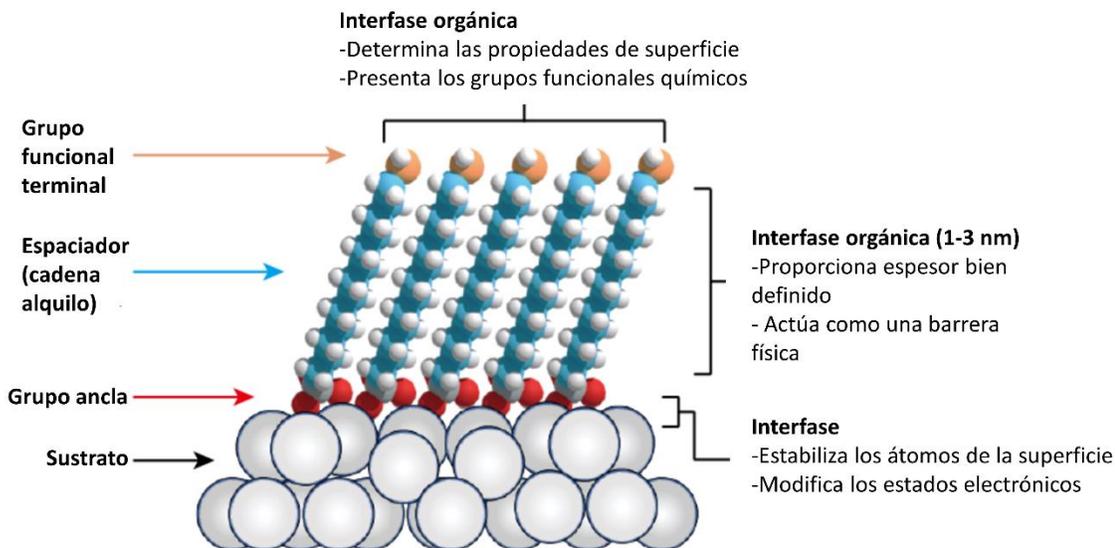


Figura 1. Esquema de una SAM ideal y sus características principales (Love et al., 2005).

Existe una cantidad de grupos cabeza que se unen a metales, óxidos metálicos y semiconductores específicos (**Tabla 1**). Las SAMs más estudiadas son, sin duda, las SAMs de alcanotioles en oro, plata, cobre, paladio y platino (Love et al., 2005). Se puede observar que los compuestos orgánicos que contienen tior, disulfuro y ácido carboxílicos son las clases de SAMs más estudiadas, empleándose en una gran variedad de metales, semiconductores y superficies de óxidos (Jadhav, 2011).

Para preparar una SAM, típicamente, un sustrato es inmerso en la solución conteniendo el ligante o expuesto a vapor de la especie reactiva. Las SAM más investigadas son compuestos de tipo de alcanotiolatos adsorbidos sobre una superficie de Au (111) espontáneamente (Gatzen et al., 2015). En las siguientes subsecciones se revisan las características principales de los grupos cabeza más empleados en la literatura.

Sin duda los tioles son el grupo cabeza más empleado para formar SAMs, debido a que se caracterizan por presentar afinidad particularmente hacia metales nobles como la plata y el oro. Dicha afinidad también favorece el desplazamiento de materiales orgánicos contaminantes cuya adsorción, usualmente, cumple

la disminución requerida de la energía de superficie de la interfase entre el metal o el óxido metálico y el ambiente. Este tipo de moléculas pueden formar SAMs altamente ordenadas, las cuales se han aplicado en micro fabricación, biomateriales, biosensores, electrónica molecular, además de aplicaciones para el estudio o análisis de fenómenos interfaciales, protección a la corrosión y modificación de electrodos (Jadhav, 2011).

Tabla 1. Lista de adsorbatos para superficies específicas (Jadhav, 2011).

Superficie	Sustrato	Adsorbato
Metal	Ag	R-SH, R-S-S-R, R-S-R
	Ag	R-NH ₂ , R-NC, R-COOH
	Pt	R-NC, R-SH
	Cu	R-SH
	Hg	R-SH
Semiconductor	GaAs	R-SH
	InP	R-SH
	CdSe	R-SH
	ZnSe	R-SH
Óxido	Al ₂ O ₃	R-COOH
	TiO ₂	R-COOH, R-PO ₃ H
	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	R-NH ₂
	ITO	R-COOH, R-SH, R-SiX ₃
	SiO	R-SiX ₃

1.1.2.1 SAMs de tioles

Algunos de los problemas encontrados en la fabricación de monocapas sobre películas de oro incluyen la estabilidad en la superficie de la película completamente formada cuando entra en contacto con líquidos, el impacto de la oxidación en los adsorbatos individuales, el rol de la luz ultravioleta (UV) en la pérdida de la integridad de la película y la influencia que tiene las variaciones de la temperatura y el ambiente químico en las películas completas (Srisombat et al., 2011).

Entre las estrategias para mejorar la estabilidad de las SAMs de tipo tiol son: la creación de entrecruzamiento entre los adsorbatos en la forma de enlaces químicos o interacciones intermoleculares, diseño de adsorbatos multi dentados que ofrecen varios enlaces en la superficie para reducir o eliminar el proceso de desorción e intercambio y producir sistemas de adsorbatos que incorporan estructuras aromáticas las cuales pueden mejorar el enlace con la superficie o crear componentes de rigidez únicos (Srisombat et al., 2011).

1.1.2.2 SAMs de silanos

El crecimiento de SAMs basadas en silano (triclorsilano, trimetoxisilano y trietoxisilano) es único entre los sistemas de monocapas autoensambladas ya que involucra un paso de entrecruzamiento covalente irreversible, el cual consiste en la formación de enlaces Si-O no solo con los grupos hidroxilos, sino también con los átomos de silicio en las cadenas vecinas (Herzer et al., 2010). Esto es crítico para las propiedades de este tipo de SAM, incluyendo su robustez química y mecánica en una variedad de sustratos (Jadhav, 2011).

El requerimiento para formar este tipo de SAMs es una superficie hidroxilada como sustrato para su formación. Algunos sustratos en los que se ha preparado exitosamente este tipo de monocapa son el óxido de silicio, óxido de aluminio, cuarzo, vidrio, mica, seleniuro de zinc, óxido de germanio y oro. Una de las consideraciones para la preparación de este tipo de SAMs es que es difícil lograr una monocapa altamente empaquetada ya que exceso de agua en el solvente de reacción favorece la formación de oligómero, mientras que la ausencia de agua forma una monocapa incompleta. McGovern y colaboradores (McGovern et al., 1994) sugieren una cantidad de humedad de 0.15 mg en 100 mL de solvente como la condición óptima para la formación de monocapas altamente empaquetadas. Por otro lado, la temperatura juega un papel importante en la formación de la monocapa. El umbral de temperatura por debajo del cual se logra obtener una monocapa altamente ordenada es 18 °C para octadeciltriclorosilano y 10 °C para el tetradeciltriclorosilano. La competencia entre la formación de oligómero y la reacción con la superficie depende directamente de la temperatura. A menor temperatura se favorece la reacción con la superficie. Por otra parte, la disminución de la temperatura produce una velocidad de reacción más lenta resultando en un menor desorden térmico, con la subsecuente formación de un ensamble ordenado (Ulman, 1996).

1.1.2.3 SAMs de ácidos fosfónicos

Se ha demostrado que los ácidos fosfónicos pueden formar monocapas organizadas en distintas superficies de metales y óxidos metálicos. El estudio del proceso de crecimiento de SAMs de ácido octadecilfosfónico (ODPA) en mica de una solución de tetrahidrofurano fue estudiado en diferentes publicaciones por Schwartz y colaboradores. Las mediciones de AFM mostraron evidencia de crecimiento en forma de islas y sugiere que las regiones entre islas se encuentran virtualmente limpias (Schwartz, 2001).

La estabilidad térmica de diferentes SAMs de ácidos fosfónicos se estudió en sustratos de alumina por Wan y colaboradores, por medio de mediciones de espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS, por su acrónimo en inglés), encontraron que en el rango de 3000-923 K que la estabilidad térmica es dependiente de la composición química de las moléculas que forman la SAM, sin embargo la estabilidad general de estas moléculas resultó alta a temperaturas por debajo de 523 K (250 °C), lo cual da la posibilidad del uso de este tipo de SAM para una gran cantidad de aplicaciones (Wan et al., 2020).

1.1.2.4 SAMs de ácidos carboxílicos

Otro grupo de importancia y del cual se han realizado muchos estudios sobre las SAMs que forman es el de los ácidos carboxílicos. En los últimos años se ha estudiado bastante la adsorción espontánea de ácidos carboxílicos terminales de cadena lineal. Se ha descrito que la adsorción puede darse de diferentes maneras: por una reacción ácido-base y que la fuerza que impulsa la reacción es la formación de la sal en la superficie entre el anión carboxilato y el catión metálico en la superficie; también puede suceder quimisorción por medio de la transferencia de un protón a un oxígeno de la red para formar monocapas, por otro lado, puede haber quimisorción sin transferencia del protón (Allara & Nuzzo, 1985).

Algunos estudios importantes son los realizados por Allara y Nuzzo (Allara & Nuzzo, 1985) y Ogawa y colaboradores (Ogawa et al., 1985) quienes estudiaron la adsorción de ácidos n-alcanóicos y dicarboxílicos aromáticos, respectivamente. Por otra parte, el estudio de Tao (Tao, 1993) mostró que la quimisorción de ácidos alcanóicos en diferentes óxidos metálicos amorfos no es igual. El encuentra que, en superficies de óxido de plata, AgO, los dos átomos de oxígeno del carboxilato se unen a la superficie casi simétricamente, mientras que en las superficies de CuO y Al₂O₃ el carboxilato se une asimétricamente a la superficie, mostrando ángulos de inclinación cercanos a cero, como se observa en la **Figura 2**.

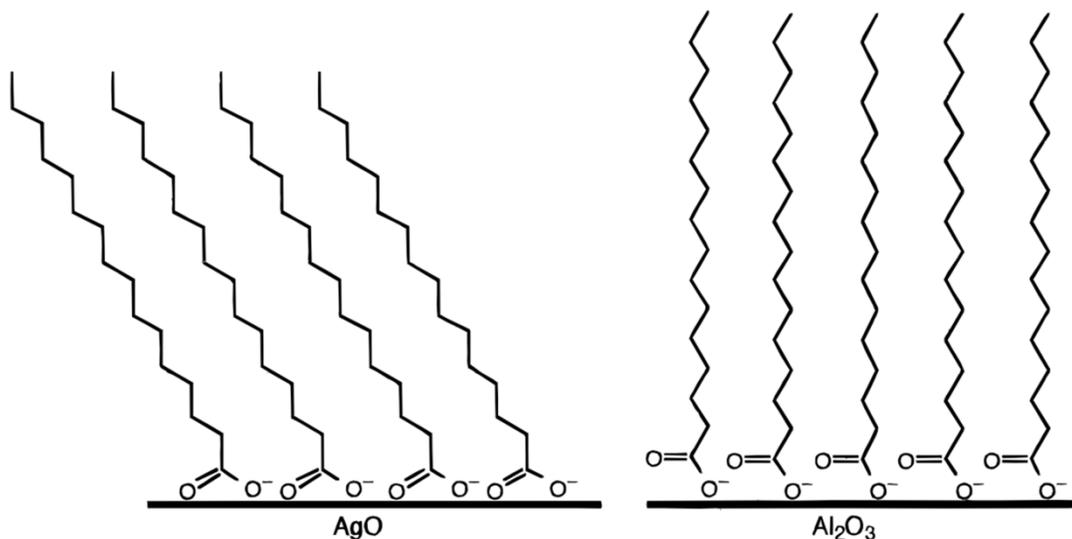


Figura 2. Representación esquemática de monocapa de ácido carboxílico en AgO y en Al₂O₃ (Ulman, 1996).

Por otra parte, la estabilidad térmica de este tipo de monocapa de ácido octadecanoico o ácido esteárico fue estudiada en sustratos de zafiro por medio de ángulo de contacto de agua y AFM por Li y colaboradores. Ellos encontraron que estas películas son estables por encima de los 70 °C. En el rango de temperatura entre 130 y 140 °C sucedió un cambio en el mecanismo de desorción. Por debajo de esta temperatura se eliminan las moléculas adsorbidas físicamente mientras que por encima de este rango de temperaturas ocurre desorción de las moléculas químicamente unidas a la superficie (S. Li et al., 2016). Dentro de los tipos de SAMs referidos anteriormente, los ácidos carboxílicos son los de particular interés en el presente trabajo.

1.1.3 Mecanismos y cinética de formación de monocapas autoensambladas

Muchos procesos están involucrados en el crecimiento de SAMs. El primer paso es el transporte de las moléculas adsorbato en la fase solución hacia la interfase sólido-líquido, la cual puede involucrar transporte difusivo y convectivo. Esto es seguido por la adsorción en el sustrato con cierta velocidad de adsorción. El proceso de adsorción dinámica, en conjunto, se puede controlar por difusión, por la velocidad de adsorción, o un régimen intermedio de cinética mezclada (Schwartz, 2001).

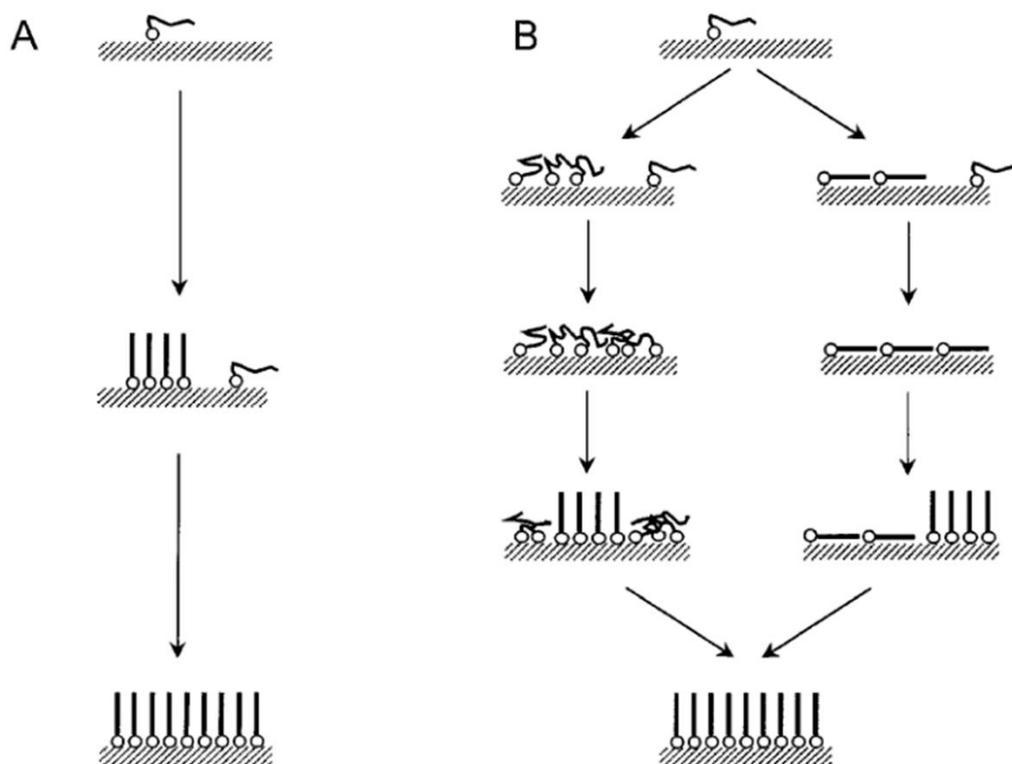


Figura 3. Representaciones esquemáticas de las secuencias típicas de crecimiento de monocapas autoensambladas. (A) por debajo del punto triple, (B) por encima del punto triple (Schwartz, 2001).

La organización bidimensional de las moléculas es un ingrediente clave para la estabilidad y función de la SAM. En el proceso de formación de la SAM, por lo tanto, debe existir una evolución hacia el orden molecular al progresar la adsorción y que recubrimiento de la superficie se incremente. Por ejemplo, las etapas iniciales del proceso pueden verse como moléculas aisladas adsorbidas, conformacionalmente desordenadas y aleatoriamente distribuidas en el sustrato. La película final involucra moléculas del adsorbato altamente empaquetadas con orientación y conformación molecular relativamente uniforme. Aunque se podría pensar que este es un proceso directo, la evidencia experimental indica que se trata de un proceso que involucra diferentes pasos. Los pasos posibles son: (a) una fase de baja densidad, en la cual se depositan moléculas del adsorbato aisladas y móviles aleatoriamente en la superficie, (b) una fase de densidad intermedia, que puede involucrar moléculas conformacionalmente desordenadas o algunas orientadas de forma horizontal a la superficie, y (c) una fase final de alta densidad en la cual las moléculas están ordenadas, empaquetadas y orientadas verticalmente aproximadamente con respecto a la normal de la superficie con un posible ángulo de inclinación menor a 30° . No obstante, son posibles más estados (Schwartz, 2001).

Dependiendo de la temperatura, el proceso puede seguir diferentes rutas. Si la temperatura se encuentra por debajo del punto triple se dará un crecimiento inicial con moléculas aisladas desordenadas, posteriormente puede darse una fase intermedia de crecimiento con moléculas aisladas ordenadas, es decir, un crecimiento en forma de islas, para posteriormente dar como resultado un ordenamiento periódico de las moléculas en la superficie (**Figura 3a**). Por otra parte, cuando la temperatura de depósito es mayor al punto triple, puede haber dos puntos intermedios después de la etapa inicial, uno donde las moléculas están conformacionalmente desordenadas, las cuales se ordenan gradualmente, el otro, donde las moléculas se encuentran orientadas horizontalmente con respecto a la normal, para ordenarse gradualmente (**Figura 3b**) (Schwartz, 2001).

1.1.3.1 Cinética de recubrimiento

Típicamente, las cinéticas de recubrimiento se comparan al modelo simple de Langmuir, que asume que la velocidad de depósito es proporcional al espacio libre en la superficie, esto es, $d\theta/dt=k(1-\theta)$, donde k es la constante de velocidad. Esto lleva a la expresión integrada $\theta= 1-\exp(-kt)$, la cual se utiliza frecuentemente para ajustar los datos cinéticos para el crecimiento de la SAM. Este modelo es utilizado ya que ajusta cuantitativamente con los datos y es típicamente considerado uno de los modelos más simples. Por otra parte, aunque el modelo de Langmuir, frecuentemente, describe la cinética de recubrimiento adecuadamente, hay claras limitantes en este modelo: en tiempos tempranos y tardíos. A tiempos tempranos, hay una discrepancia entre el recubrimiento observado y la predicción de la forma Langmuir. Algunas veces se observa un periodo de inducción antes de que inicie el crecimiento. Sin embargo, vale la pena considerarlo ya que nos brinda bastante información de manera sencilla (Schwartz, 2001).

Mediante estudios de espectroscopía de infrarrojo *in situ* del crecimiento de SAMs de alquilsilano encontraron resultados acordes a la cinética de Langmuir (Cheng et al., 1992; Richter et al., 2000). De igual manera, tanto estudios de monocapas de ácidos carboxílicos en óxido de aluminio fueron consistentes también con la cinética de Langmuir (S. H. Chen & Frank, 1989), como también estudios de AFM *in situ* para las etapas iniciales del crecimiento de la monocapa de ácidos fosfónicos en mica (Doudévski et al., 1998).

Por otro lado, se ha estudiado el impacto del efecto del solvente en la cinética de formación de SAMs. Danneberg y colaboradores (Dannenberger et al., 1999) encontraron que el solvente afecta a la cinética

de crecimiento de SAMs de tiol en el orden, de más rápido al más lento: hexano > etanol > dodecano > hexadecano. Ellos sugieren que un paso limitante puede involucrar el desplazamiento de moléculas de solvente por las moléculas del adsorbato en la superficie, por lo tanto, solventes con interacciones más fuertes con la superficie resultaría en adsorción y crecimiento de la SAM más lentos (Schwartz, 2001).

1.1.4 Depósito por capa atómica selectivo al área

La técnica de depósito de películas delgadas conocida como depósito de capa atómica (ALD por su acrónimo en inglés) se basa en la alternación de exposición del sustrato al precursor y co-reactante logrando, así, una reacción autolimitada. La repetición de estas exposiciones en los ciclos ALD permite el depósito capa sobre capa con control preciso del espesor, alta uniformidad en obleas largas y conformalidad incomparable en superficies nanoestructuradas. La técnica ALD recae fuertemente en la química de superficie, lo que proporciona una oportunidad para desarrollar procesos ALD para los cuales la iniciación de crecimiento dependa del material sustrato. En este contexto, un depósito selectivo al área ocurre si en los primeros ciclos en un proceso ALD se produce un crecimiento inmediato en la superficie de un material específico, mientras que hay un retardo en la nucleación antes del inicio del crecimiento en la superficie de los otros materiales presentes en la misma muestra (Mackus et al., 2019).

Recientemente, el ALD selectivo al área ha atraído la atención en la industria de semiconductores, principalmente debido a su potencial aplicación en sistemas de fabricación “auto-alineada”, fenómeno que se ilustra en el esquema mostrado en la **Figura 4**.

El término selectividad involucra dos características de proceso de ALD selectivo. Primero, define las regiones donde el proceso ALD debe y no debe ocurrir, las cuales son referidas como el área de crecimiento y de no crecimiento, respectivamente (**Figura 4**). Segundo, la selectividad describe la diferencia en cuanto un material es depositado en el área de crecimiento relativa al área de no crecimiento (Mackus et al., 2019).

Por otra parte, el ALD selectivo se aprovecha frecuentemente de las diferencias en el comportamiento de nucleación en el proceso ALD en superficies diferentes. Esto puede apreciarse claramente en la

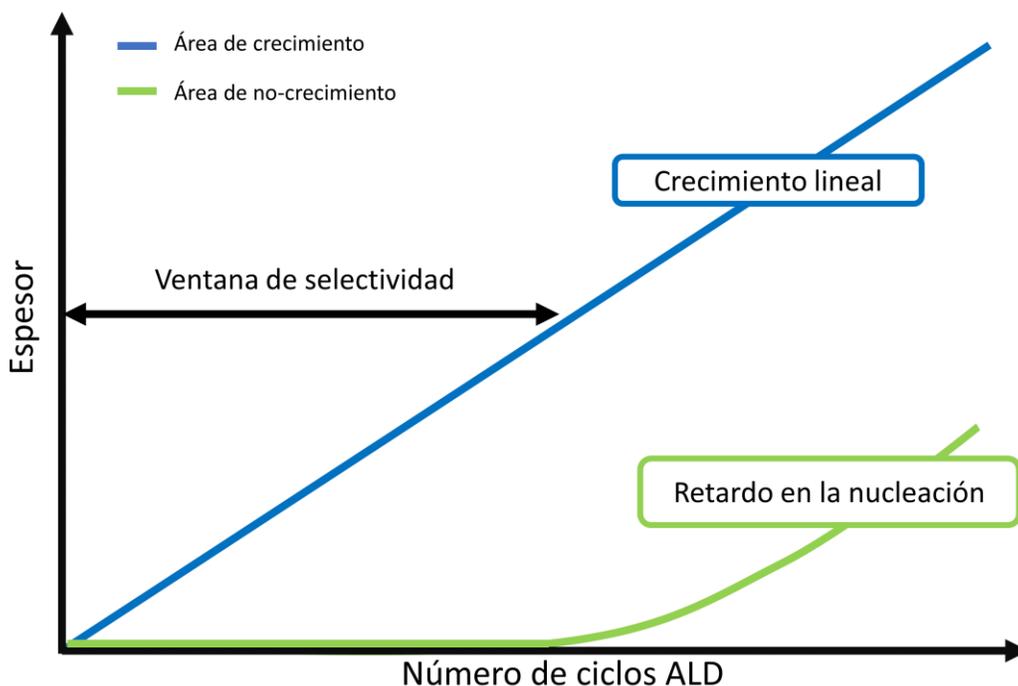


Figura 5, donde es posible definir el término ventana de selectividad como el número de ciclos que pueden realizarse antes que el crecimiento ALD inicie en el área de no-crecimiento (Mackus et al., 2019).

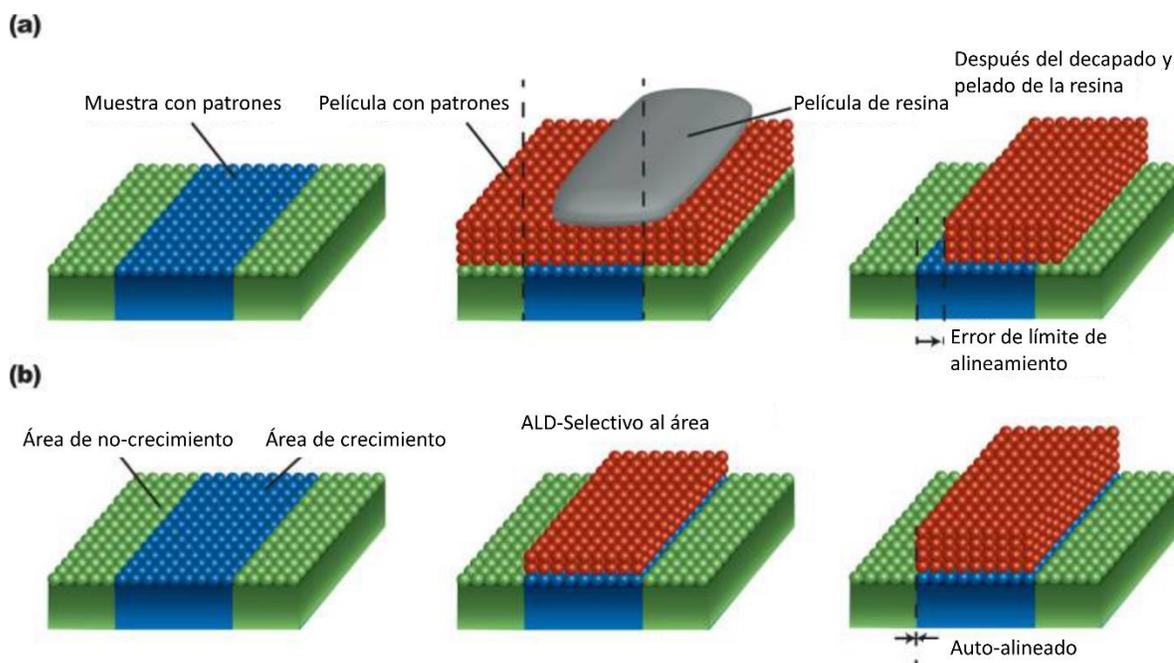


Figura 4. Fabricación convencional y auto alineada de patrones. (a) Fabricación de patrones convencional. Consiste en el depósito, litografía y decapado. En patrones menores a 5nm se presentan errores de alineación. (b) ALD selectivo al área. Permite la fabricación auto-alineada permitiendo el depósito sólo sobre materiales específicos (Mackus et al., 2019).

Existen tres acercamientos convencionales para lograr el proceso de ALD selectivo. Éstos, consideran las reacciones de superficie que ocurren para depositar determinado material. Si la adsorción de un precursor (primero) o de un agente oxidante (segundo) no se lleva a cabo en una superficie específica, este comportamiento puede aprovecharse para lograr ALD selectivo al área. Debido a que las posibilidades de lo anterior son relativamente limitadas, una alternativa importante es funcionalizar selectivamente la superficie previa al depósito (tercero).

Dentro de este último acercamiento, uno de los métodos más estudiados es desactivar localmente el crecimiento utilizando SAMs. La SAM se aplica antes del proceso ALD, típicamente, utilizando química en solución. Muchas moléculas empleadas en SAMs tienen la capacidad de adsorberse selectivamente en superficies específicas. Después de la funcionalización, la selectividad recae, ya sea en la adsorción selectiva del precursor o del co-reactante (Mackus et al., 2019).

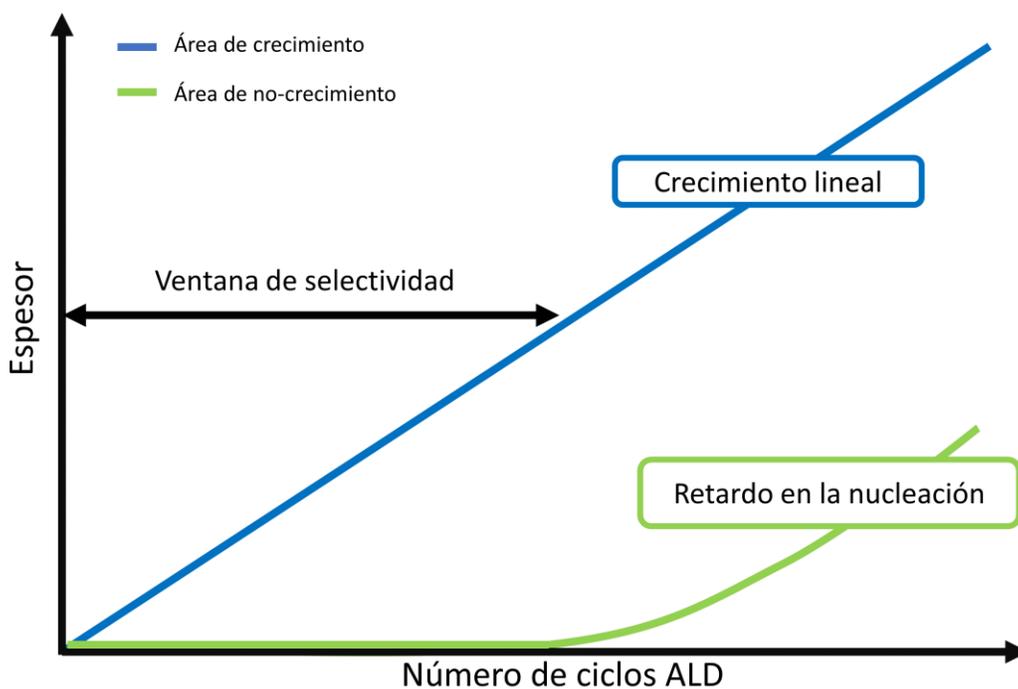


Figura 5. Representación gráfica del comportamiento de nucleación ALD en las áreas de crecimiento y no crecimiento en ALD selectivo (Mackus et al., 2019).

Específicamente en el proceso de ALD selectivo al área, se han realizado estudios utilizando distintas moléculas para formar monocapas autoensambladas. Uno de los más estudiados es el ácido octadecil fosfónico (ODPA). En un trabajo reportado por Thissen y colaboradores (Thissen et al., 2010) se estudió la estabilidad de monocapas de ácido fosfónico en superficies de óxido de aluminio. Ellos encontraron que

la unión superficial de ODPA con Al_2O_3 está basado en interacciones iónicas entre grupos fosfonato y la superficie hidroxilada con carga positiva. No obstante, existe competencia entre distintos tipos de interacciones. Hashemi y colaboradores (Minaye Hashemi et al., 2015) implementaron exitosamente ODPA como monómero SAM en su método de depósito ALD selectivo de alta calidad en sustratos de Si con patrones de Cu.

En otro estudio, reportado por el mismo grupo demuestran el uso de ODPA como una capa resistiva para depósitos selectivos tanto en ALD, donde, en este caso, utilizaron ZnO como sistema modelo de óxido metálico debido a su fácil procesamiento y su potencial aplicación (Hashemi et al., 2014). En la **Figura 6** se muestran resultados del análisis de composición por XPS del porcentaje atómico de Zn como función del número de ciclo ALD obtenidos es este trabajo.

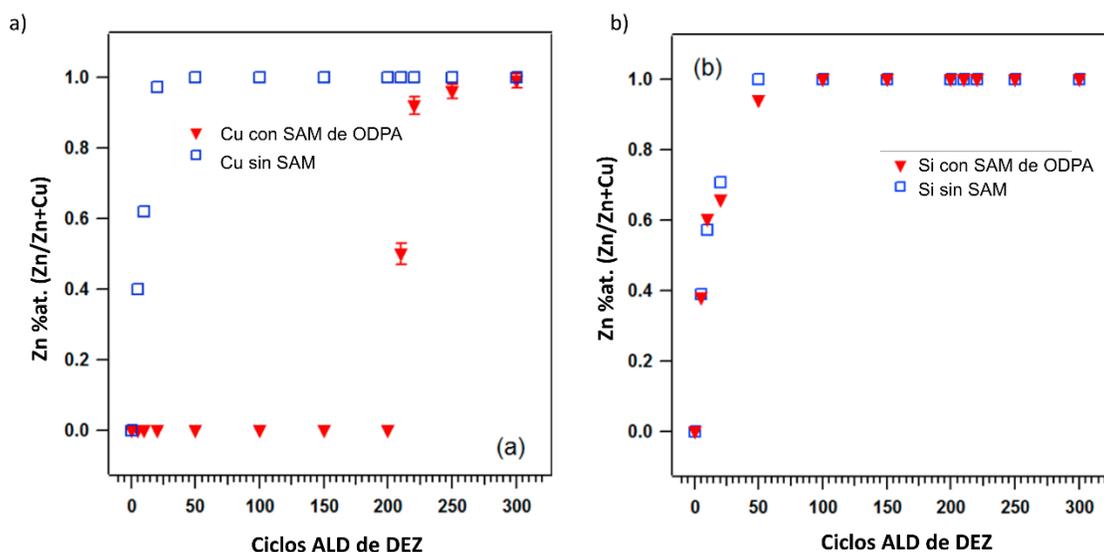


Figura 6. Resultados del análisis de composición atómica por XPS después de diferentes ciclos ALD de ZnO para la SAM de ODPA en Cu y en Si. (Hashemi et al., 2014).

Otra molécula de importancia empleada para forma SAMs es el octadeciltriclorosilano (ODTS). Wang y colaboradores (Wang & Lieberman, 2003) reportaron el crecimiento de monocapas autoensabladas de ODTS en SiO_2 . En su trabajo, ellos describen el mecanismo por el cual el ODTS reacciona con la superficie para formar enlaces covalentes, formando una monocapa altamente ordenada. Por otra parte, Lee y colaboradores (W. Lee et al., 2010) reportaron el uso de este monómero para obtener depósitos por ALD selectivo al área. Ellos demostraron la capacidad de las SAM de ODTS para bloquear el depósito de películas delgadas de PbS por ALD.

A su vez, este monómero SAM se ha implementado en procesos de nano fabricación combinando litografía por microscopía de fuerza atómica (AFM) para ALD selectivo en una técnica llamada “litografía de oxidación AFM”, como un método para crear patrones a nano escala y el SAM como un resistor químico donde, después, se lleva a cabo un decapado químico y procesado ALD (Lee & Prinz, 2009). La **Figura 7** muestra el esquema del método empleado por este grupo.

Por otro lado, para distintas aplicaciones, se necesita la remoción de la SAM residual posterior al proceso ALD. Sin embargo, existen pocos estudios al respecto. Los más destacados son: el realizado por Hashemi y colaboradores (Minaye Hashemi et al., 2015), donde ellos utilizan ácido acético para remover la monocapa de ODPA del sustrato de cobre y el realizado por Herzer y colaboradores (Herzer et al., 2010), quienes usan luz UV para crear patrones en SAMs de silano. Ambos métodos involucran someter a la muestra a tratamientos fuertes. En este sentido, la búsqueda de moléculas que puedan formar SAMs para ser empleadas como agentes de inhibición del crecimiento en ALD selectivo al área y que sean de fácil remoción es de profundo interés para mejorar las técnicas de AS-ALD. De esta manera, se propusieron la hipótesis y objetivos descritos en las siguientes secciones.

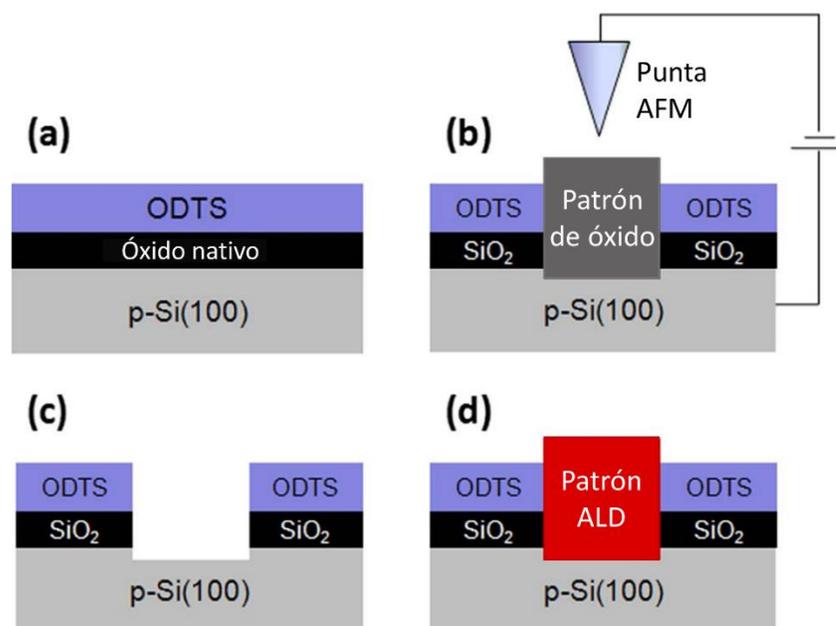


Figura 7. Método empleado para fabricar nanoestructuras ALD usando litografía de oxidación AFM en sustratos con SAM de ODTS. (a) Formación de la SAM de ODTS (W. Lee & Prinz, 2009).

1.2 Hipótesis

Las moléculas de ácido esteárico y de monoestearato de sorbitano forman monocapas autoensambladas de remoción suave en superficies de óxido de cobre, facilitando la obtención de depósitos selectivos por medio de la técnica de ALD.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Evaluar, fabricar y caracterizar monocapas moleculares sobre películas de Cu para inhibir el crecimiento por ALD.

1.3.2 Objetivos específicos

- Evaluar de teóricamente la capacidad de monoestearato de sorbitano para formar monocapas autoensambladas en Cu por medio de cálculos de la teoría del funcional de la densidad.
- Evaluar experimentalmente la capacidad de ácido esteárico para formar monocapas autoensambladas en Cu mediante mediciones de ángulo de contacto de agua y espectroscopía de infrarrojo como función del tiempo.
- Caracterizar la monocapa por espectroscopía de infrarrojo y microscopía de fuerza atómica para conocer su topografía y su grado de orden molecular
- Determinar la estabilidad a diferentes temperaturas de la monocapa de ácido esteárico para parametrizar el depósito ALD por medio de espectroscopía de infrarrojo.
- Depositar óxido de zinc sobre los sustratos con monocapa mediante la técnica de ALD y de mediciones de espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X para obtener curvas de crecimiento.
- Evaluar la capacidad de diferentes solventes para remover la monocapa de ácido esteárico sobre Cu mediante mediciones de ángulo de contacto de agua y espectroscopía de infrarrojo

Capítulo 2. Metodología

La metodología utilizada se dividirá en secciones para contrastar la hipótesis planteada. Primero, se describen los procedimientos computacionales para evaluar la adsorción de monoestearato de sorbitano en cobre y óxido de cobre; después, se describen las condiciones experimentales empleadas para la fabricación de muestras, incluyendo la caracterización de la formación y eliminación de monocapas de ácido esteárico en películas de Cu.

2.1 Estudio computacional de la adsorción de monoestearato de sorbitano en cobre y óxido de cuproso.

2.1.1 Energía y geometría de adsorción

En esta parte del trabajo se realizaron cálculos dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad empleando el código PWscf del paquete Quantum ESPRESSO (Giannozzi et al., 2009). Las energías de intercambio y correlación se trataron usando la aproximación del gradiente generalizado con el funcional Perdew, Burke, Erzenholf (PBE) de gradiente corregido (Perdew et al., 1996). Se consideraron las interacciones de van der Waals de dispersión corregida utilizando el marco de Grimme DFT-D3 (Grimme et al., 2010). Las interacciones ion-electrón se trataron empleando pseudopotenciales de Vanderbilt ultrasuaves de acuerdo con el método del pseudopotencial (Vanderbilt, 1990). Se realizó una optimización completa de los modelos de Cu y Cu₂O como materiales en bulto (**Anexo A: Figura 27 y Figura 28**). Los estados electrónicos fueron expandidos en ondas planas con una energía de corte optimizada de 45 Ry y 360 Ry para la densidad de carga para el Cu prístino, y 35 Ry y 280 Ry para el Cu₂O. El mallado de puntos K optimizado para el Cu y el Cu₂O fue 9 × 9 × 9 y 6 × 6 × 6 puntos K, respectivamente. Por último, los parámetros de red fueron optimizados para el Cu y el Cu₂O fijando los valores $a = 3.621 \text{ \AA}$ y $a = 4.288 \text{ \AA}$, respectivamente. Para la optimización geométrica se consideró que todas las componentes de fuerza fueran menores que 0.026 eV. Considerando los parámetros de red optimizados para el bulto, se construyeron modelos de superficie empleando el método de la supercelda. Cada supercelda contiene una losa de 4 capas atómicas y un espacio vacío de 20 Å para evadir interacciones entre superficies adyacentes (Chiter et al., 2020). La integración de la zona de Brillouin se hizo usando un “smearing” de tipo Methfessel-Paxton de 0.02 Ry y una rejilla de puntos K de tipo Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack,

1976) de $3 \times 3 \times 1$ para Cu y $2 \times 2 \times 1$ para Cu_2O . La adsorción fue tratada utilizando una supercelda $3 \times 3 \times 1$ para el cobre y $2 \times 2 \times 1$ para el óxido cuproso. Experimentalmente, las superficies más observadas para Cu y Cu_2O son la (111), (110) y (001). La superficie (111) de ambos materiales es la más estable y la más estudiada debido a su alta estabilidad (C. Li et al., 2010; Sun et al., 2010). Por lo tanto, se decidió utilizar las superficies Cu (111) y Cu_2O (111). Dadas las características geométricas de la molécula de sorbitano se consideró un recubrimiento alto para el presente estudio.

La molécula monoestearato de sorbitano se optimizó en una caja de 25 \AA de vacío en el punto K Gamma. Tomando en cuenta el análisis de isosuperficies de potencial electrostático, se determinó que los sitios activos de la molécula no incluyen la cadena alquilo, por lo tanto, no contribuye a la adsorción en superficie. Considerando este aspecto, se utilizó monoacetato de sorbitano (SMA por su acrónimo en inglés) como un sistema modelo para capturar la mayor parte de la química del monoestearato de sorbitano.

La adsorción superficie-molécula se analizó utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{mol-slab} - (E_{slab} + E_{mol}) \quad (1)$$

donde E_{mol} , E_{slab} y $E_{mol-slab}$ son las energías totales para la molécula aislada, la superficie y el sistema molécula superficie, respectivamente (Guerrero-Sánchez et al., 2019).

2.1.2 Transferencia de carga.

Cuando se presentó quimisorción, el carácter de los enlaces se analizó a través del análisis de cargas de Bader y diferencias de densidad de carga (R. F. W. Bader, 1991).

2.1.3 Interacciones no covalentes.

Para comprender las interacciones a largo alcance que surgen entre la molécula y la superficie, se empleó el índice de interacciones no covalentes (NCI por su acrónimo en inglés), usando el código CRITIC2 (Otero-De-La-Roza et al., 2014) extendiendo el método de NCI (Johnson et al., 2010) a densidades electrónicas de

sistemas de estado sólido periódicos. Este análisis ayuda a revelar enlaces de hidrógeno, interacciones repulsivas e interacciones de van der Waals (vdW) entre molécula y superficie.

Para realizar el análisis de índice de NCI, se calculan dos campos escalares para mapear las propiedades locales de enlace: la densidad electrónica (ρ) y el gradiente reducido de la densidad (RDG, por su acrónimo en inglés) que se define como (Otero-De-La-Roza et al., 2014):

$$RDG = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2)$$

El RDG es una cantidad adimensional para describir la desviación de la distribución electrónica homogénea (Hohenberg & Kohn, 1964). La gráfica de RDG (s) vs (ρ) multiplicada por el signo del segundo eigenvalor de la matriz Hessiana ($\text{signo}(\lambda_2)$) presenta formas características en las regiones de baja ρ y baja s . Estas regiones corresponden a las colas decadentes de densidad (lejanas del núcleo). Los enlaces covalentes pueden visualizarse de las propiedades de la densidad electrónica (es decir los puntos críticos del enlace) a través de la teoría de átomos en moléculas (R. Bader, 1990).

Los enlaces, corresponden a los puntos silla en la gráfica de RDG donde $s=0$, con alta ρ . Las interacciones no covalentes inducen una caída notable de s cercana a cero (picos a baja ρ) (Contreras-García et al., 2011). El signo del Laplaciano ($\nabla^2\rho$) cuya contribución corresponde a $\text{signo}(\lambda_2)$ (el signo del segundo valor propio de la matriz Hessiana), es utilizado para distinguir entre diferentes NCIs. Los enlaces de hidrógeno producen acumulación de densidad ($\lambda_2 < 0$), las interacciones de vdW se caracterizan por presentar un traslape de densidad negligente ($\lambda_2 \approx 0$) y las repulsiones estéricas producen agotamiento de la densidad ($\lambda_2 > 0$) (Contreras-García et al., 2011).

2.2 Estudio experimental de la capacidad de la SAM de ácido esteárico para inhibir el crecimiento de ZnO ALD

La selección de la técnica para depositar monocapas autoensambladas se basó en las propiedades del monómero y de la monocapa. Las muestras se prepararon siguiendo el procedimiento descrito por Hashemi y colaboradores (Minaye Hashemi et al., 2016), con algunas modificaciones. Inicialmente, se depositaron películas de cobre (Cu) por medio de evaporación térmica (presión base $< 5 \times 10^{-5}$ Torr) sobre

obleas de silicio (Si) (University Wafer) para obtener sustratos de Cu/Si completamente recubiertos. El ácido acético ayudó a remover posible óxido nativo. Debido a la naturaleza superficial de la formación de la monocapa autoensamblada, el espesor de la película de Cu no juega un papel esencial en el depósito de la SAM o en el AS-ALD. Las películas de Cu y sustratos de Si se utilizaron para experimentos en muestras de referencia.

Para el proceso de depósito de la SAM, las muestras se sumergieron en una solución 1 mM de ácido esteárico (>98%, Meyer) en tolueno (>99%, Sigma Aldrich) a temperatura ambiente. Para evaluar el tiempo de depósito para alcanzar un recubrimiento total, las muestras se sumergieron en una solución de SA a diferentes intervalos, iniciando a los 30 min hasta las 48 horas. Subsecuentemente, los sustratos recubiertos con ácido esteárico y las muestras de Si de referencia se transfirieron a un reactor ALD (Beneq TSF200) para el depósito de ZnO a 70 °C, temperatura lo suficientemente baja para mantener la estabilidad térmica de la monocapa (de acuerdo con mediciones de espectroscopía de infrarrojo y ángulo de contacto de agua) y lo suficientemente alta para facilitar el proceso ALD.

Como precursores, se utilizó una dosis de 25 ms de dietilzinc (DEZ, Strem chemicals) y 25 ms de agua desionizada. El tiempo de purga de nitrógeno entre pulsos se fijó en 10 s. Bajo estas condiciones, el depósito presentó curvas de crecimiento lineales con una tasa de depósito de 1.9 Å /ciclo en sustratos de Si con óxido nativo. Se caracterizaron las muestras posteriormente al depósito ALD.

Dentro de la caracterización de las muestras, con la finalidad de determinar las propiedades de mojabilidad de la superficie, se realizaron mediciones de ángulo de contacto de agua (WCA, por su acrónimo en inglés) en un goniómetro de ángulo de contacto (Ossila) para lo cual se colocaron gotas de cinco μL de agua desionizada sobre las muestras. Se realizaron mediciones de espectroscopía de infrarrojo en un equipo Bruker Tensor27 FT-IR utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR-IR, por su acrónimo en inglés) (Harrick VARIGATR).

La resolución de IR fue 4 cm^{-1} para cada espectro colectado entre 4000 y 600 cm^{-1} durante 2048 escaneos. Se utilizó aire como línea base. Se realizó microscopia de fuerza atómica (AFM) en un microscopio Park Sytem XE-100 en modo no contacto con un tamaño de escaneo de $10 \times 10\ \mu\text{m}$. Las mediciones de XPS se midió en un equipo SPECS-System Phibos 150 WAL.

La descripción del procedimiento realizado en cada uno de los experimentos se describe en los siguientes subtítulos.

2.2.1 Evaluación cinética y estabilidad térmica de la monocapa de ácido esteárico

Para evaluar cinéticamente la formación de la monocapa autoensamblada se emplearon películas de Cu depositadas por evaporación térmica sobre sustratos de Si y se sumergieron en una solución 1 mM de ácido esteárico en tolueno. Se monitorizó la formación por medio de mediciones de ángulo de contacto de agua y de espectroscopía de infrarrojo, en condiciones de temperatura ambiente. El intervalo de tiempo de medición, en ángulo de contacto, fue de 1 a 48 horas. Se realizaron muestreos cada 10 minutos en las primeras 4 horas y después a las 12, 24 y 48 horas.

Los muestreos para la evaluación cinética de la formación de monocapas por medio de espectroscopía de IR se realizaron cada media hora durante las primeras 4 horas, para después medir a las 20 y 72 horas. Con la finalidad de obtener una estimación de los máximos de la absorción normalizada de los estiramientos de metileno antisimétrico se ajustaron al modelo de Langmuir dependiente del tiempo según la metodología descrita por Chen y Frank (S. H. Chen & Frank, 1989, 1990).

Por otra parte, para determinar la estabilidad térmica de la SAM se realizaron mediciones de espectroscopía de infrarrojo a diferentes temperaturas. Se partió de una muestra de SAM previamente formada durante 48 horas en solución 1 mM de SA en tolueno, la cual se colocó en el accesorio de ATR y en la parte posterior del sustrato de Si, se colocó una resistencia cerámica conectada a una fuente de poder y un termopar con un controlador de temperatura. Se efectuaron mediciones incrementando la temperatura en pasos de 20 °C. El tiempo de calentamiento por muestra fue de 10 minutos más, aproximadamente, 20 minutos de medición.

2.2.2 Parametrización del proceso de depósito por capa atómica selectivo al área

La parametrización del depósito se realizó partiendo de una receta calibrada para el equipo ALD Beneq TSF200, ajustando los tiempos de purga de acuerdo con lo reportado por Seo y colaboradores (Seo et al., 2017). Se realizó una curva de calibración a 70 °C fijando la dosis de ambos precursores en 25 ms y el tiempo de purga en 10 s, variando el número de ciclos. Se obtuvo un crecimiento lineal con una tasa de depósito de 1.9 Å /ciclo. Por otro lado, para determinar los parámetros fijados para el depósito, se realizaron curvas de crecimiento en una serie de muestras de SAM de SA en Cu y se compararon con sustratos de Si de referencia. Esta serie de muestras se midió a continuación por medio de mediciones de ángulo de contacto de agua.

2.2.3 Retardo de la nucleación y depósito selectivo al área

Se preparó una serie de muestras de SAM de SA en Cu, películas de Cu y sustratos de Si como referencias a diferente número de ciclos de ZnO ALD. Posteriormente, se realizaron mediciones de XPS tanto de los espectros de sondeo como las ventanas de alta resolución para Zn 2p, Cu 2p y Si 2p. Estas últimas se utilizaron para cuantificar los porcentajes atómicos.

La cuantificación se realizó considerando el área del pico del elemento de interés en la correspondiente ventana de alta resolución y dividiendo entre el factor de sensibilidad relativo (RSF, por sus siglas en inglés). La cuantificación del porcentaje atómico se obtuvo dividiendo la contribución del elemento a determinar entre la suma de la contribución de todos los elementos y multiplicando por 100. Para las películas de Cu el porcentaje atómico de Zn se determinó como $\%Zn = [Zn / (Zn + Cu)] \times 100$, mientras que para las muestras en sustratos de Si como $\%Zn = [Zn / (Zn + Si)] \times 100$.

2.2.4 Desorción molecular de ácido esteárico en diferentes ambientes de polaridad

Con la finalidad de estudiar la remoción de la SAM en diferentes solventes se partió de muestras de la SAM de SA en Cu, las cuales se sumergieron en agua desionizada, etanol (Sigma Aldrich >99%) y acetona (Sigma Aldrich >99%) y se realizaron mediciones de ángulo de contacto de agua con respecto al tiempo de inmersión en cada uno de los solventes. Por otra parte, se realizaron mediciones de espectroscopía de IR como función del tiempo de inmersión en etanol. Se realizaron mediciones cada 5 min para cada experimento.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Estudio computacional de la adsorción de monoestearato de sorbitano en cobre y óxido de cuproso.

Con la finalidad de evaluar moléculas candidatas que presentan la particularidad de adsorberse, lo suficientemente fuerte para mantenerse unidas a las superficies en las que se desea bloquear el depósito de capa atómica, pero lo suficientemente débil para que sean fácilmente removidas, se estudió por métodos computacionales la adsorción de la molécula monoestearato de sorbitano. Los resultados se presentan en las siguientes subsecciones.

3.1.1 Energía y geometría de adsorción

Inicialmente, con la finalidad definir los sitios de unión y orientación más probables, se obtuvieron mapas de densidad de carga coloreados por potencial electrostático (**Figura 8**), mostrando que los hidroxilos y carbonilo fueron los grupos con un potencial electrostático altamente negativo, los cuales son probables que se unan electrostáticamente a los átomos de Cu en las superficies (**Figura 8a y b**).

Por otra parte, los oxígenos en la superficie de Cu_2O muestran un potencial electrostático altamente negativo, surgiendo como sitios potenciales formadores de enlaces de hidrógeno con los H de potencial positivo en los grupos hidroxilos de la molécula (**Figura 8c**).

La geometría optimizada de los modelos de monoestearato de sorbitano y monoacetato de sorbitano junto con las etiquetas de átomos se muestran en la **Figura 9a**. Todos los átomos de cobre en la superficie son equivalentes para Cu (111) (**Figura 9b**).

Por otro lado, la superficie de Cu_2O (111) presenta dos tipos de átomos de Cu: coordinativamente saturados (CSA) y coordinativamente insaturados (CUS por sus acrónimos en inglés) (Gustinčič & Kokalj, 2015), como se observa en la **Figura 9c**. Por lo tanto, los modelos de adsorción se enfocaron en estos sitios de interacción.

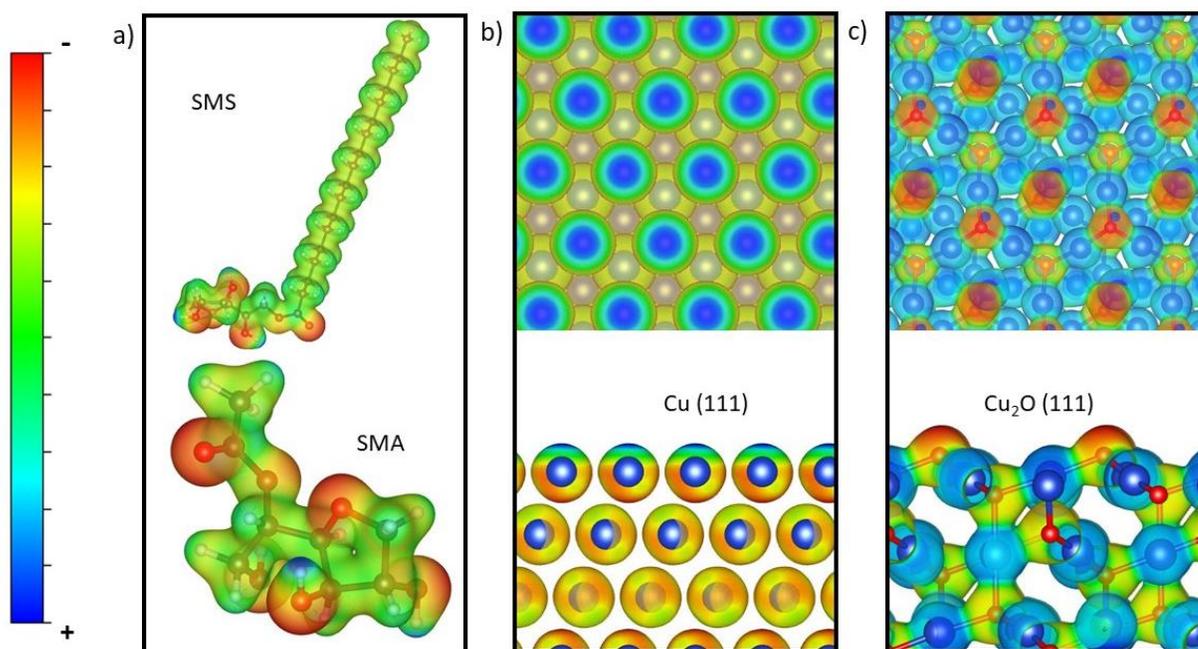


Figura 8. Isosuperficies de densidad de carga coloreadas por potencial electrostático. a) monoestearato de sorbitano (SMS) y monoacetato de sorbitano (SMA), b) vistas superiores y laterales de la superficie de cobre (111), c) vistas superiores y laterales de la superficie de óxido cuproso (111). La escala de colores indica un potencial electrostático positivo como azul y uno negativo como rojo.

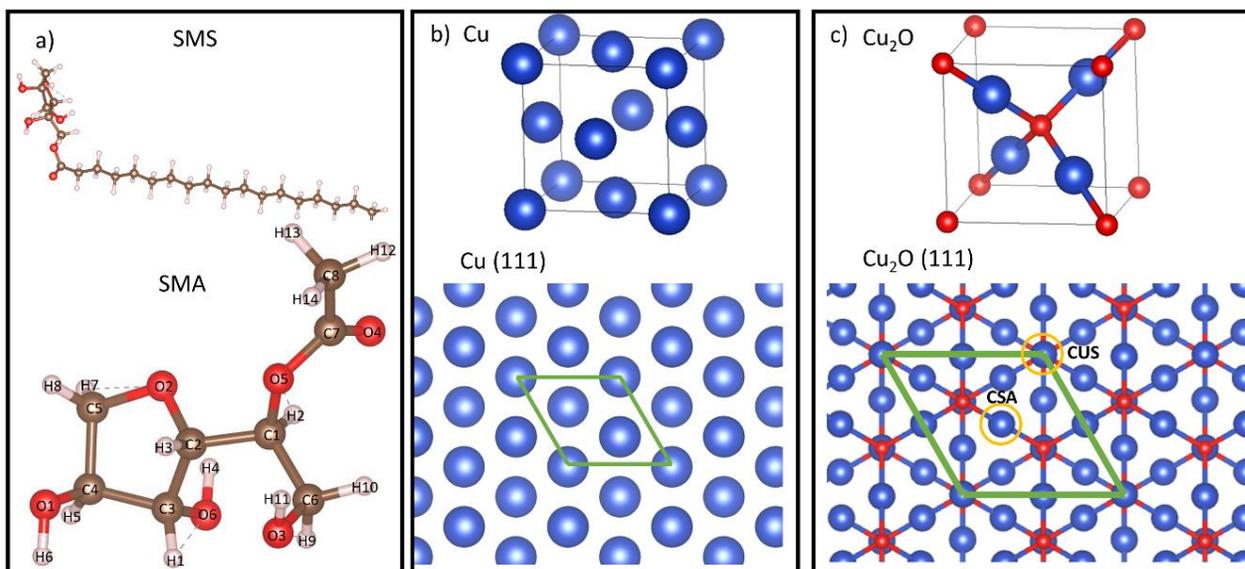


Figura 9. Modelos de la molécula y superficies estudiadas. (a) Monoestearato de sorbitano (SMS) y el monoacetato de sorbitano (SMA). Modelos en bulto (arriba) y de superficie (111) (abajo) para (b) cobre prístino y para (c) óxido cuproso. El cuadro verde indica la celda unitaria y las imágenes periódicas se muestran en los paneles inferiores. Los círculos naranjas indican el tipo de cobre, coordinadamente saturado (CSA) y coordinadamente no saturado (CUS).

3.1.1.1 Superficie de Cu (111)

Se investigó un considerable número de geometrías de adsorción para cada sistema. La **Figura 10** muestra las geometrías relajadas de la molécula monoacetato de sorbitano en la superficie Cu (111), con las energías de adsorción correspondiente para cada modelo. Se presentan las estructuras de adsorción más estables (energía de adsorción más negativa). El comportamiento de adsorción general del sistema resultó en una estabilidad por fisisorción.

En la **Tabla 2** se muestran los átomos interactuantes y su distancia de la superficie de Cu (111). Los grupos funcionales con oxígeno de la molécula tendieron a relajarse en una posición “on-top” respecto a los átomos de Cu.

La configuración de energía de adsorción, E_{ads} , más negativa (-1.10 eV) presentó el grupo acetilo lejos de la superficie (“orientación de pie”), tres de los grupos hidroxilo hacia los átomos de Cu y un enlace formado con el OH del grupo metileno no perteneciente al anillo (O3) de SMA (**Figura 10a**). Por otro lado, las otras dos geometrías de alta energía de adsorción correspondieron a configuraciones de tipo “orientada plana”, en la cual los grupos carbonilo e hidroxilo se encuentran hacia la superficie y no se observó la formación de enlaces.

Empero, en la **Figura 10b**, el anillo de tetrahidrofurano (THF) se centró en un átomo de Cu (en fase) y esta estructura resultó en una energía de adsorción menor.

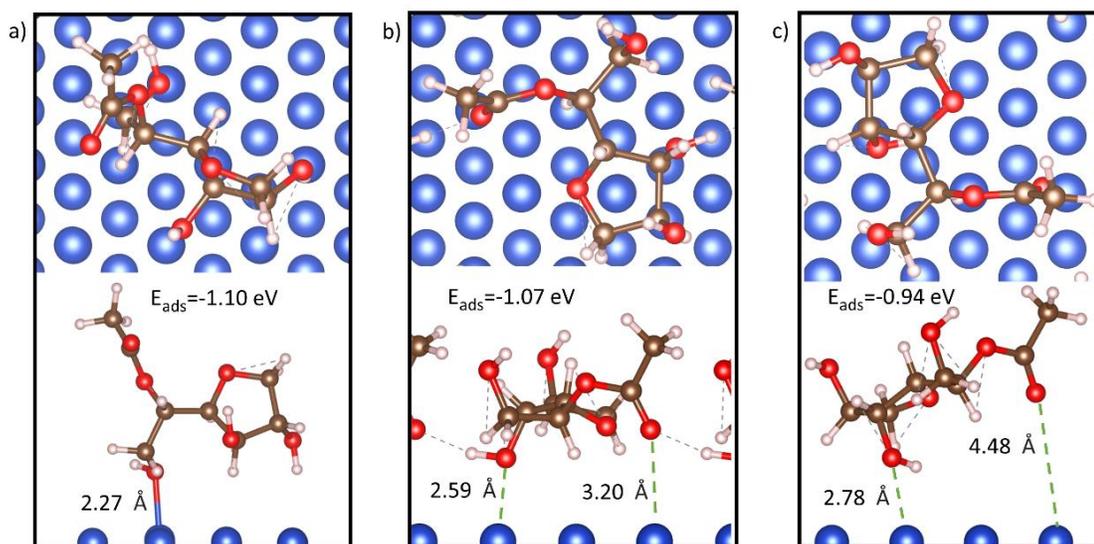


Figura 10. Modelos de adsorción de SMA en superficie prístina de cobre (111) y su energía de adsorción.

3.1.1.2 Superficie de óxido cuproso (111)

Una vez que las configuraciones de adsorción se evaluaron en la superficie de cobre, se investigaron aquellas más estables en Cu_2O (111). Los resultados se resumen en la **Figura 11**, donde se muestran los modelos de energía de adsorción más baja. El comportamiento general de adsorción de este sistema presenta una tendencia hacia la formación de enlaces de coordinación entre Cu CUS y los grupos funcionales que contienen oxígeno en SMA, lo cual resultó en una quimisorción. Los átomos interactuantes y sus distancias con respecto a la superficie Cu_2O (111) se muestran en la **Tabla 2**. Por otro lado, en la **Figura 11** se muestra la unión de SMA a la superficie en la forma “orientada plana”, donde el anillo de THF, el grupo carbonilo e hidroxilo, son los sitios de unión.

A continuación, se decidió evaluar un arreglo geométrico similar basado en la orientación anterior, pero modificando la conformación de la molécula. Se tomó ventaja de la naturaleza rotativa del enlace acetilo y los enlaces C-O para ver si el número de sitios de unión podían incrementar en la “orientada plana” (**Figura 11b**). Aunque los átomos CUS y los grupos carbonilo e hidroxilo si forman enlaces, la formación de dos enlaces de hidrógeno entre átomos oxígeno superficial produjeron una energía de adsorción más negativa (-2.29 eV)

Finalmente, se optó por estudiar cómo el ángulo de inclinación en la configuración “orientada de pie” afectó a la energía de adsorción por medio de la disminución gradual del ángulo formado entre el anillo de THF y la superficie (**Figura 11d-f**). Aunque el número de enlaces de hidrógeno aparentemente disminuyó de la **Figura 11d** a la **f**, no se observó un cambio significativo en la energía de adsorción, sugiriendo que la interacción de enlace de hidrógeno permaneció a pesar del cambio de distancia. Para corroborar esta aseveración se calcularon y graficaron las diferencias de densidad de carga ($\Delta\rho$) (Gustinčič & Kokalj, 2015) para estos tres modelos.

Los resultados se presentan en la **Figura 12**. Un lóbulo amarillo prominente en el átomo de oxígeno en la superficie. Un lóbulo azul muestra una zona de agotamiento en el hidrógeno del grupo OH. Estos resultados fueron consistentes en las tres configuraciones. Para conocer más a fondo los procesos de transferencia de carga en las distintas geometrías de adsorción, específicamente en los enlaces formados, se realizó un análisis de cargas de Bader. Estos resultados se muestran en la siguiente subsección.

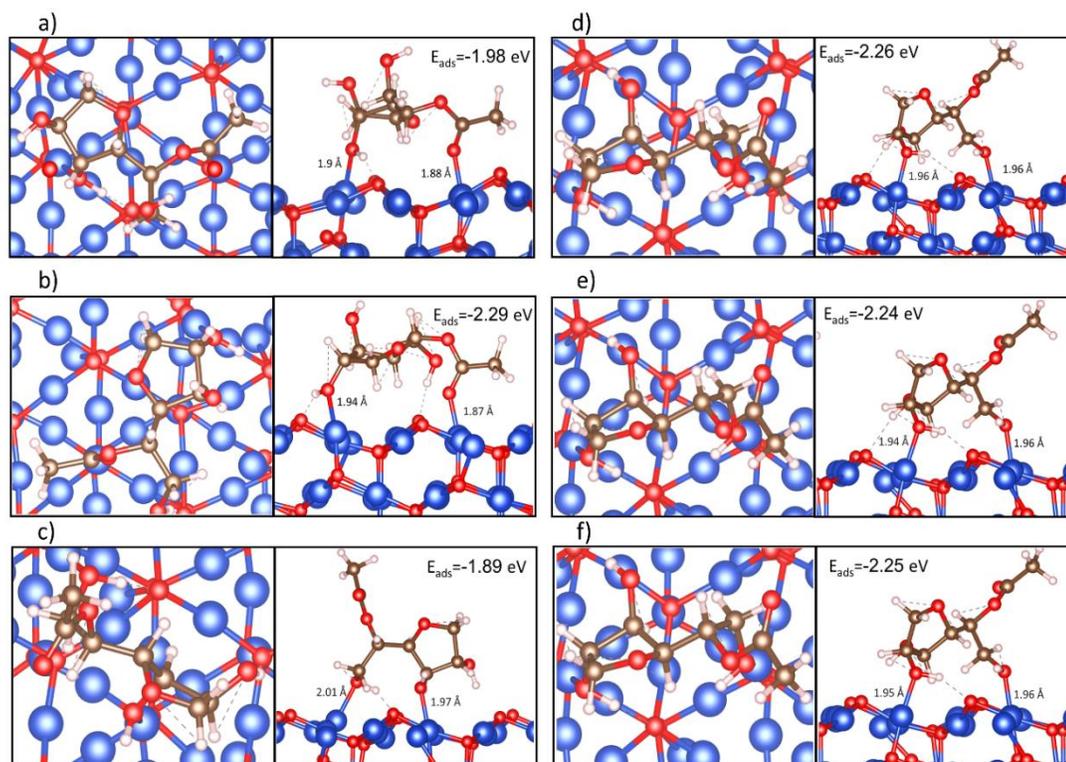


Figura 11. Modelos de adsorción en diferentes configuraciones probables de SMA en la superficie de óxido cuproso (111).

Tabla 2. Distancia de los átomos interactuantes de cada configuración evaluada y su interacción resultante.

Modelo	Átomos interactuantes	Distancia	Interacción
Cu (111)			
(a)	Cu-OH	2.27 Å	Enlace de coordinación
(b)	Cu-OH Cu-O=C	2.59 Å 3.20 Å	Van der Waals Van der Waals
(c)	Cu-OH Cu-O=C	2.78 Å 4.48 Å	Van der Waals Van der Waals
Cu ₂ O (111)			
(a)	Cu-OH Cu-O=C	1.9 Å 1.88 Å	Enlace de coordinación Enlace de coordinación
(b)	Cu-OH Cu-O=C	1.94 Å 1.87 Å	Enlace de coordinación Enlace de coordinación
(c)	Cu-OH Cu-OH	2.01 Å 1.97 Å	Enlace de coordinación Enlace de coordinación
(d)	Cu-OH Cu-OH	1.96 Å 1.96 Å	Enlace de coordinación Enlace de coordinación
(e)	Cu-OH Cu-OH	1.94 Å 1.96 Å	Enlace de coordinación Enlace de coordinación
(f)	Cu-OH Cu-OH	1.95 Å 1.96 Å	Enlace de coordinación Enlace de coordinación

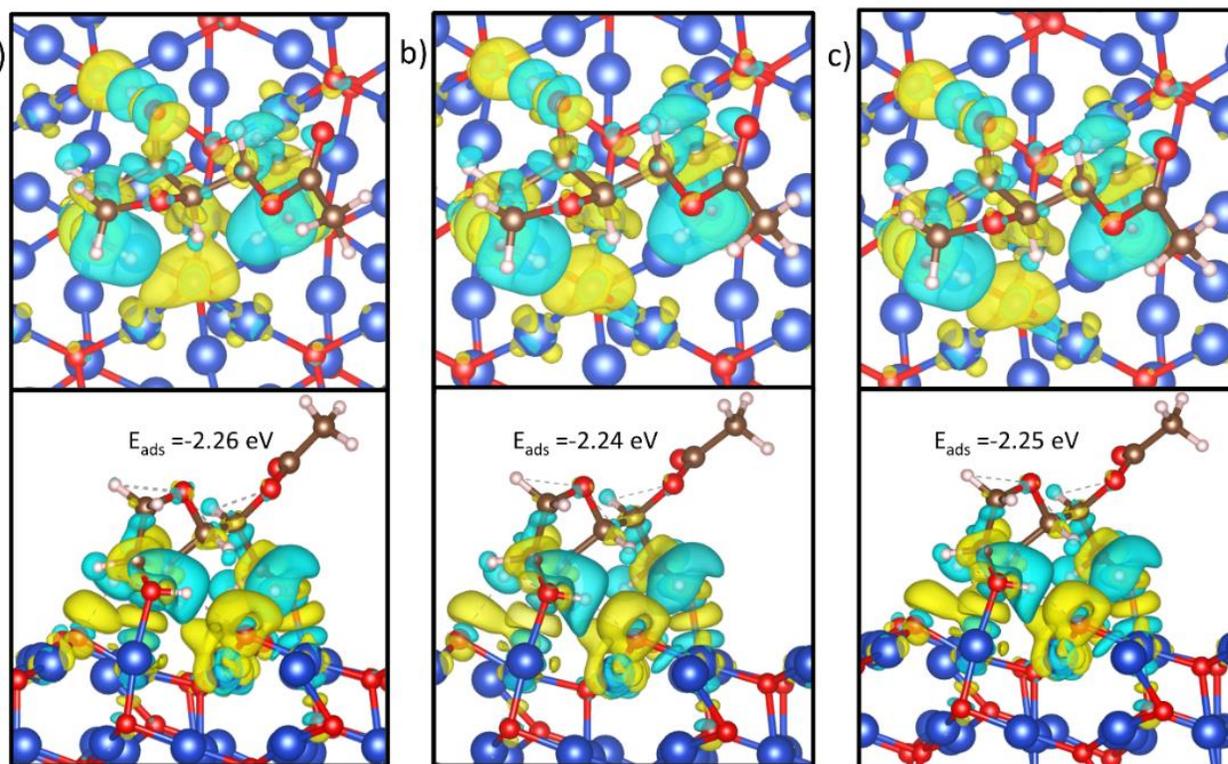


Figura 12. Isosuperficies de diferencia de densidad de carga para adsorción de SMA sobre Cu₂O aumentando gradualmente el ángulo de inclinación de (a) a (c). El amarillo representa las zonas de acumulación de carga, mientras que el azul muestra las áreas de agotamiento de la carga.

3.1.2 Transferencia de carga

Para tener una visión más amplia hacia la naturaleza de los enlaces formados entre molécula y superficie, se cuantificó la transferencia de carga usando la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM por sus siglas en inglés) (R. Bader, 1990; R. F. W. Bader, 1991). La **Tabla 3** resume los resultados del análisis de cargas de Bader. Se observó que la carga neta para cada átomo enlazante de cobre es parcialmente positiva, con valores en un rango que va desde los +0.30e a los +0.63e. Para los átomos de oxígeno enlazantes, la carga neta varió desde -1.28e hasta -1.84e.

Por último, con la finalidad de determinar el carácter de cada una de las contribuciones a la energía de adsorción, se realizó un estudio de interacciones no covalentes en las distintas configuraciones de adsorción evaluadas, los resultados obtenidos se presentan a continuación.

Tabla 3. Análisis de carga de Bader y energías de adsorción para modelos de adsorción Cu₂O – SMA.

Energía de adsorción	Enlace	Carga neta (e)
a) -1.98 eV	Cu-O=C Cu O	+0.30 -1.73
	Cu-O-H Cu O	+0.63 -1.84
b) -2.29 eV	Cu-O=C Cu O	+0.62 -1.83
	Cu-O-H Cu O	+0.60 -1.67
c) -1.89 eV	Cu-O-H (cadena) Cu O	+0.59 -1.68
	Cu-O-H (anillo) Cu O	+0.57 -1.39
d) -2.26 eV	Cu-O-H (anillo) Cu O	+0.59 -1.28
e) -2.24 eV	Cu-O-H (anillo) Cu O	+0.59 -1.44
	Cu-O-H (cadena) Cu O	+0.57 -1.39
f) -2.25 eV	Cu-O-H (anillo) Cu O	+0.59 -1.47
	Cu-O-H (cadena) Cu O	+0.58 -1.44

3.1.3 Interacciones no covalentes

El índice de NCI ayudó a identificar las interacciones a largo alcance entre la molécula de SMA y la superficie. En la **Figura 13** y en la **Figura 14** se muestra el mapeo de las NCIs representado como isosuperficies de RDG coloreada por la densidad (isovalor = 0.5) y la gráfica de RDG vs $\text{signo}(\lambda_2)\rho$ para los modelos más estables (menores energías de adsorción) de las superficies de cobre (111) y óxido cuproso

(111), respectivamente. Rojo, verde y azul indican repulsión, interacciones de vdW y atracciones, respectivamente. La **Figura 13a** muestra las isosuperficies de RDG para el SMA “orientado parado” revelando la formación del enlace de coordinación entre oxígeno y cobre como un anillo azul intenso, que aparece a un valor de -0.05 de densidad. Una atracción débil correspondiendo a hidrógenos de hidroxilos y el grupo metino del anillo de THF en una posición en puente entre cobres apareció con valor de densidad de -0.015 . La **Figura 13b** muestra un área significativa de interacciones débiles atractivas (verde) para la configuración “orientada plana”, la cual, curiosamente, resultó en el segundo modelo con la energía de adsorción más negativa para la superficie cobre prístino. Se observó una región azul de atracción fuerte entre el oxígeno de hidroxilo y el átomo de cobre más cercano rodeada por una zona de repulsión. También se mapearon las regiones azul claro de atracción entre los átomos de hidrógeno en una posición puente con respecto a los átomos de cobre más cercanos.

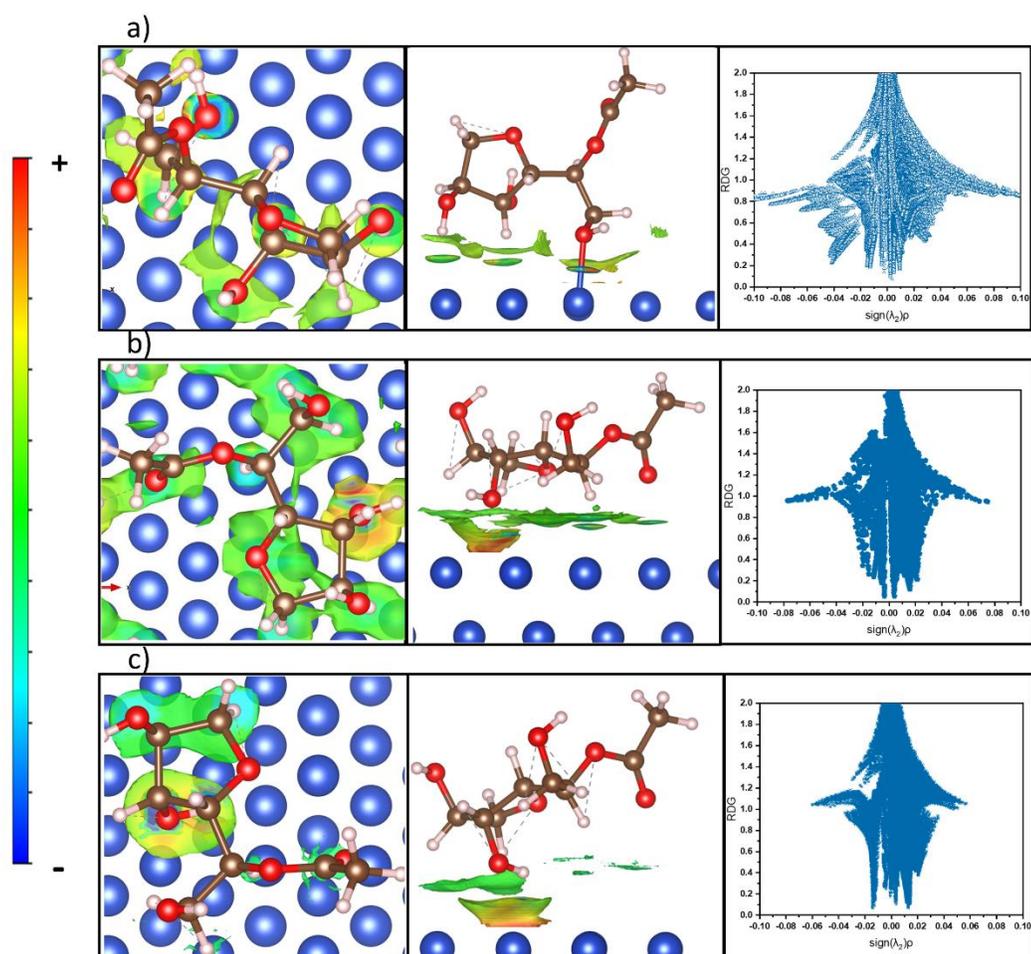


Figura 13. Interacciones no covalentes presentadas como las isosuperficies de gradiente reducido coloreadas por los valores de densidad (vista superior y lateral, isovalor = 0,5), así como la gráfica del gradiente reducido vs la densidad multiplicada por el signo del segundo valor propio de la matriz Hessiana para la adsorción de SMA sobre superficie de cobre (111). La escala de colores indica el valor de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$. Las interacciones atractivas fuertes se muestran en azul, las atracciones de van der Waals en verde y las repulsiones de obstáculos estéricos en rojo.

La **Figura 13c** representa una vista desde arriba y lateral de las isosuperficies de RDG coloreadas por la densidad, mostrando los dominios atractivos en azul, vdW en verde y las regiones repulsivas en rojo de SMA en una configuración “orientada plana”. Se analizan en la gráfica las contribuciones de cada componente de interacción. Un valor mínimo de RDG indica la presencia de una interacción. La magnitud de la densidad indica la fuerza de la interacción. Un valor negativo indica una atracción, mientras que, un valor positivo, una repulsión. En este caso, aparecieron atracciones fuertes a un valor de densidad de -0.015, correspondiendo a las regiones azules del mapa de isosuperficies. También aparecieron atracciones débiles relacionadas al color verde en el mapa de isosuperficies.

En la **Figura 14a**, las isosuperficies de RDG coloreadas por los valores de densidad se muestran para el modelo de adsorción más estable de SMA en la superficie de Cu_2O , el cual correspondió a la molécula en una configuración “orientada plana”. En esta configuración se cambió conformacionalmente la estructura.

Los enlaces de coordinación se observan en regiones azul intenso entre oxígeno y cobre. Estas interacciones fuertes aparecen a un valor de densidad de -0.1. También, se aprecia la formación de enlaces de hidrógeno como una isosuperficie azul entre el oxígeno de la superficie y el hidrógeno del grupo hidroxilo no enlazante. Otro enlace de hidrógeno se observó entre el hidrógeno de grupo hidroxilo enlazante y oxígeno de la superficie.

Por otra parte, en la **Figura 14b**, las isosuperficies de RDG mostraron dos nodos entre verde y amarillo entre el hidrógeno de los hidroxilos en SMA. A su vez se observa una gran área de atracciones de van der Waals, de manera diferente, En la **Figura 14c**, esta área disminuyó en tamaño. En general, el comportamiento de adsorción es distinto en magnitud de energía entre ambas superficies estudiadas.

Los resultados obtenidos mostraron la viabilidad de moléculas de tipo éster de sorbitano o con grupos funcionales activos similares (hidroxilo, carboxilo y carbonilo) para adsorberse fuertemente en cobre y óxido cuproso, lo cual abre el camino a su futura evaluación de este sistema de forma experimental.

Dentro de las moléculas con características estructurales y de adsorción similares al monoestearato de sorbitano, se encuentra el ácido esteárico, que es un precursor del monoestearato de sorbitano. Como parte de la investigación de moléculas potenciales que puedan frenar el crecimiento ALD de manera que la SAM formada sea fácilmente removible, se llevó a cabo un estudio experimental utilizando el ácido esteárico como candidato.

Se evaluó su capacidad de adsorción, formación de monocapas autoensambladas e inhibición del crecimiento de óxido de zinc por ALD. Además, se investigó la eficacia de solventes suaves para remover esta molécula una vez aplicada. Los resultados obtenidos se estudian en el siguiente subcapítulo.

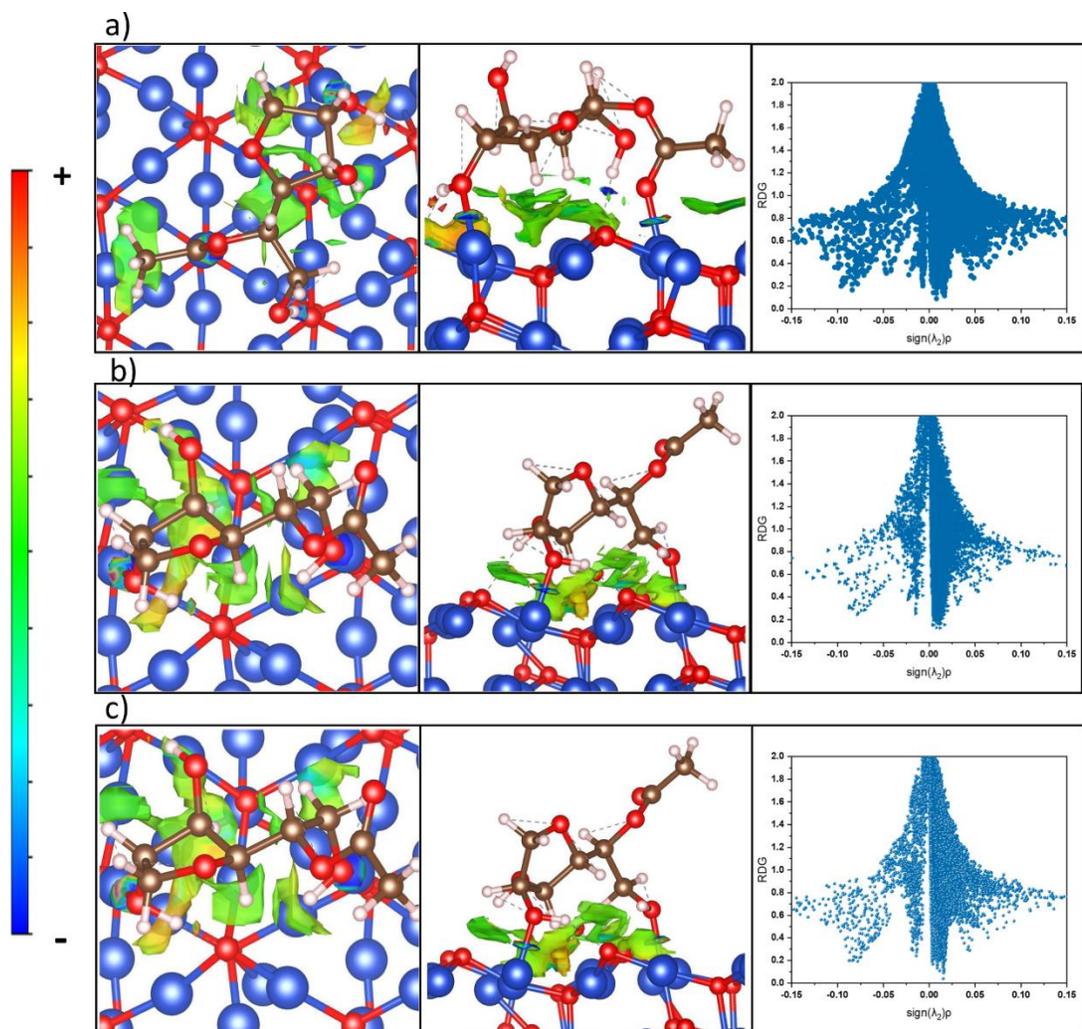


Figura 14. Interacciones no covalentes de los modelos de mayor energía de adsorción representados como las isosuperficies de gradiente reducido coloreadas por los valores de densidad (vista superior y lateral, isovalor = 0,5), así como la gráfica del gradiente reducido vs la densidad multiplicada por el signo del segundo valor propio de la matriz Hessiana para la adsorción de SMA sobre la superficie de Cu_2O (111). La escala de colores indica el valor de signo $(\lambda_2)\rho$. Las interacciones atractivas fuertes se muestran en azul, las atracciones de van der Waals en verde y las repulsiones de obstáculos estéricos en rojo.

3.2 Estudio de la capacidad de la SAM de ácido esteárico para inhibir el crecimiento de ZnO ALD

3.2.1 Evaluación cinética y estabilidad térmica de la monocapa de ácido esteárico

Inicialmente, se estudió la formación de la monocapa en el sistema seleccionado, para lo cual se prepararon películas de Cu por evaporación térmica y se sumergieron en una solución 1 mM de ácido esteárico en tolueno por 48 h. También se sumergió un sustrato de Si en dicha solución y se midió el ángulo de contacto de agua (WCA, por sus siglas en inglés) como función del tiempo de inmersión.

Los resultados se resumen en la **Figura 15**. Primero, el WCA para las películas de Cu antes de ser sumergidas en solución mostró cierto carácter hidrofílico, el cual presentó valores cercanos a los 70°. Después del primer minuto de inmersión, los valores de ángulo de contacto aumentaron, llegando hasta valores hidrofóbicos.

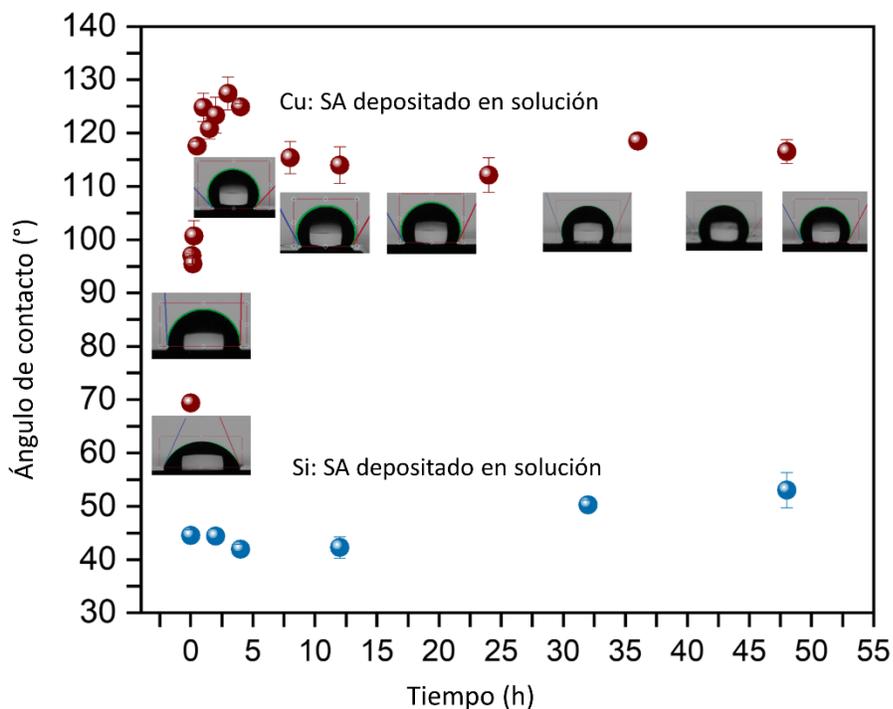


Figura 15. Ángulo de contacto de agua (WCA) para Cu y Si como función del tiempo de inmersión en SA en solución.

Después de 4 horas, los valores de WCA alcanzaron una alta hidrofobicidad, logrando valores arriba de los 125°. Luego, se estabilizaron cerca de los 115 ° después de alcanzar las 10 horas y, finalmente, permanecieron en valores similares por el resto del tiempo de depósito. Para el caso del sustrato de Si, el valor de ángulo de contacto antes de la inmersión en solución fue 45°. Después de 48 h de depósito, permaneció en valores hidrofílicos sin cambio significativo.

El ordenamiento de la monocapa se evaluó por medio de espectroscopía de infrarrojo de reflectancia total atenuada (ATR-IR, por sus siglas en inglés). La **Figura 16a** muestra el espectro de infrarrojo en la región desde 3000 a 2750 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a los estiramientos C-H del grupo metileno en los modos antisimétrico y simétrico aparecieron a 2916 y 2850 cm^{-1} , respectivamente. Ambas bandas mostraron una buena definición y su posición se encontró en valores de alcanos altamente ordenados (Snyder et al., 1982).

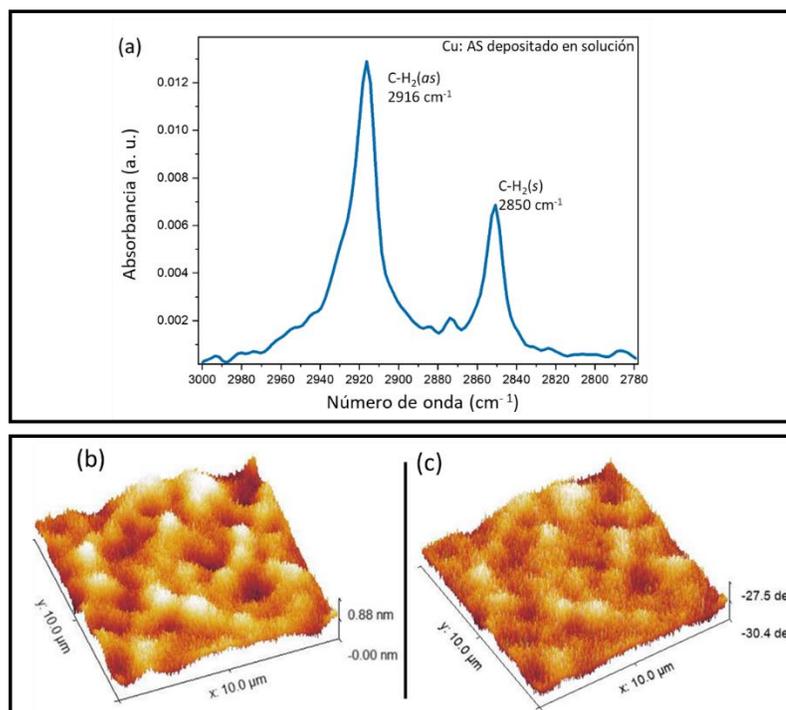


Figura 16. (a) Espectro de ATR-IR en sustratos con películas de Cu después de la formación de la SAM de SA en solución después de 24 h. Micrografías de AFM de la SAM de SA después de 48 h de inmersión en solución de SA. Imágenes de (b) amplitud y (c) fase.

Una vez confirmado que se obtuvo un monocapa altamente ordenada, se determinó la topografía de la superficie por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) en modo no contacto. Las micrografías en tres dimensiones se muestran en la **Figura 16b**. La imagen de amplitud

muestra que la superficie no es totalmente plana, presentando valles y crestas, donde el valor máximo de amplitud fue de 0.9 nm con valor de rugosidad 0.1 nm. La imagen de fase no mostró un cambio drástico en el ángulo de fase, lo cual indica la formación de una monocapa continua y es acorde con los resultados de infrarrojo correspondientes a un sistema altamente ordenado.

Por otra parte, para tener una visión más amplia sobre la estabilidad del proceso de adsorción de la SAM de SA y, a su vez, identificar de qué manera el grupo cabeza se unió a la superficie, se estudió la adsorción por ATR-IR de ácido esteárico en Cu a diferentes tiempos de inmersión en solución 1 mM usando tolueno como solvente. La **Figura 17^a** muestra los espectros de absorción obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en la región de 3100 a 1300 cm^{-1} . Primero, se observó la intensificación gradual en las señales correspondientes a los estiramientos C-H antisimétrico y simétrico, cuyas posiciones en un principio se ubicaron a 2926 y 2856 cm^{-1} , respectivamente. De manera progresiva, estas señales se desplazaron hacia valores menores de número de onda (2916 y 2850 cm^{-1}) (Snyder et al., 1982). A tiempos iniciales, apareció una banda ancha en la región entre 1600 y 1750 cm^{-1} , correspondiendo a estiramientos carbonilo desordenados debido a la predominancia de diferentes modos de adsorción (Lim et al., 2007).

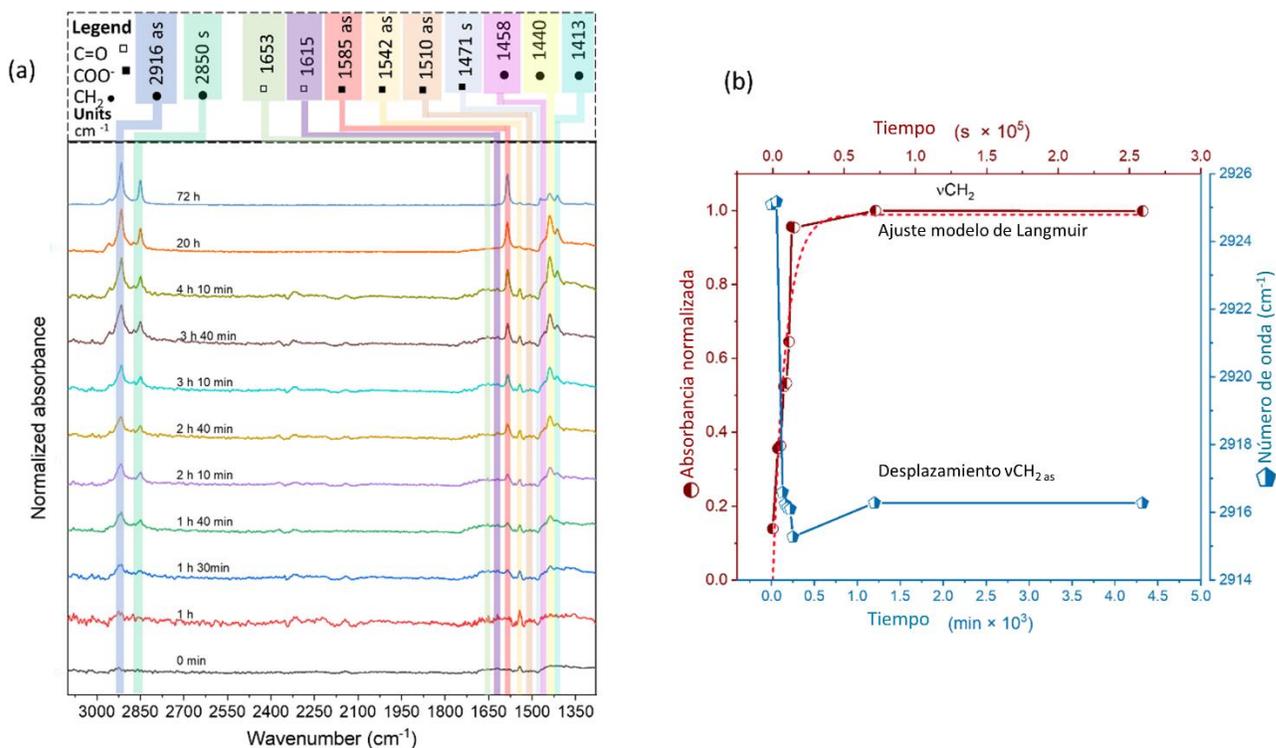


Figura 17. (a) Espectros de ATR-IR para la adsorción de la SAM de SA a diferentes tiempos de inmersión en solución. (b) Análisis espectral como función del tiempo.

Al progresar el tiempo, esta banda ancha disminuyó para, finalmente, aparecer como dos picos de baja intensidad a 1653 y 1615 cm^{-1} . Adicionalmente, se observaron tres señales a 1585, 1542 y 1510 cm^{-1} , correspondientes a estiramientos antisimétricos de ($\nu\text{COO-AS}$). La intensidad se incrementó gradualmente para la primera, mientras que, para las otras dos, disminuyó. A su vez el pico a 1471 cm^{-1} , que correspondió al estiramiento simétrico de carboxilato, que a su vez incrementó con el tiempo. Por otra parte, las señales a 1458, 1440 y 1413 cm^{-1} , fueron asignadas a modos de tijera y sacudida (wagging, en inglés) de los grupos metileno. Para tiempos mayores, la intensidad también se incrementó.

Los resultados fueron posteriormente analizados para obtener los parámetros cinéticos del proceso de adsorción, para lo cual se ajustaron a la ecuación descrita por Chen y Frank (S. H. Chen & Frank, 1989, 1990) para la cinética de Langmuir dependiente del tiempo para la adsorción de surfactantes en superficies planares. Ésta, se escribe de la siguiente forma:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k_a}{N_0} c (1 - \theta) - \frac{k_d}{N_0} \theta \quad (3)$$

Donde θ es el recubrimiento fraccional de la superficie calculado a partir de la intensidad de la absorbancia normalizada del pico de IR, t es el tiempo de adsorción, k_a y k_d son las constantes de velocidad de adsorción y desorción, respectivamente, N_0 es la concentración del adsorbato en la superficie al recubrimiento total, y c es la concentración de la solución del adsorbato.

Al integrar la ecuación anterior, con la condición inicial $\theta=0$ a $t=0$, se obtiene

$$\theta = \frac{k_a c}{k_a c + k_d} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{k_a}{N_0} \left(c + \frac{k_d}{N_0} \right) t \right] \right\} \quad (4)$$

El máximo de absorción normalizado del estiramiento metileno antisimétrico se graficó como función de tiempo de inmersión en solución. Estos resultados se muestran en la **Figura 17b**, donde la ecuación 2 se utilizó para ajustar los datos empleando el valor de N_0 determinado por Chen y Frank (S. H. Chen & Frank, 1989, 1990) para la monocapa de ácido esteárico en aluminio. El ajuste del modelo fue razonablemente bueno (R cuadrado del ajuste =0.863). Las constantes cinéticas obtenidas partir del ajuste se muestran en la **Tabla 4**, donde k_a y k_d son las constantes de adsorción y desorción estimadas, respectivamente. La κ se

define como la relación k_d/k_a , la cual es proporcional a $\exp(\Delta G^a/RT)$, donde ΔG^a es la energía libre de adsorción a dilución infinita, y la constante de equilibrio (K_{eq}) se define como la relación de k_a/k_d .

Tabla 4. Parámetros cinéticos estimados por ajuste con el modelo de Langmuir para la SAM de SA en Cu.

Parámetro cinético	Valor estimado
k_a (cm/s)	$(9.4 \pm 1.4) \times 10^{-8}$
k_d (mol/cm ² s)	$(1.0 \pm 7.8) \times 10^{-15}$
κ (mol/cm ³)	$(1.1 \pm 6.5) \times 10^{-8}$
ΔG^a (Kcal/mol)	-10.9 ± 6.1
K_{eq} (cm ³ /mol)	9.4×10^7

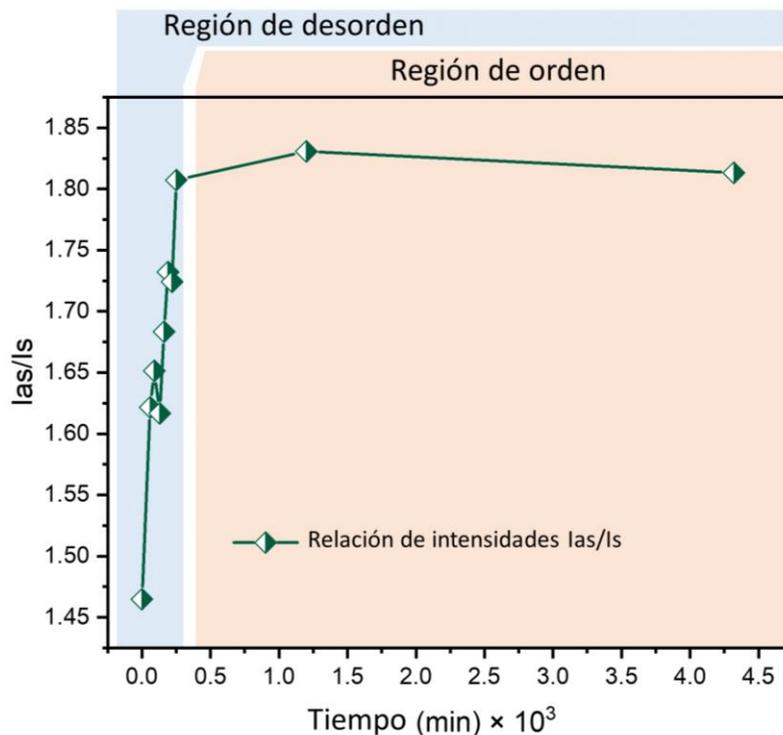


Figura 18. La relación de intensidad de absorción de los estiramientos antisimétrico y simétrico de metileno (I_{as}/I_s) como función del tiempo de inmersión en solución 1 mM de SA en una película de Cu en Si.

Con la finalidad de tener una visión más amplia de la evolución desde moléculas adsorbidas de manera desordenada hacia una monocapa altamente ordenada, se graficó la relación de intensidades del estiramiento antisimétrico y simétrico (**Figura 18**). la cual muestra que, al incrementar el tiempo de inmersión en solución, la relación de intensidad aumenta hasta alcanzar un valle, representando la

transición del desorden al orden. Por otro lado, la absorbancia normalizada y el desplazamiento del estiramiento antisimétrico como función del tiempo de inmersión (**Figura 17b**) mostró un aumento gradual en la absorbancia. En contraste, al incrementar el tiempo, el máximo de absorción se desplazó de 2925 a 2916 cm^{-1} . Incluso a bajas intensidades de absorción, la monocapa tiene cierto grado de orden.

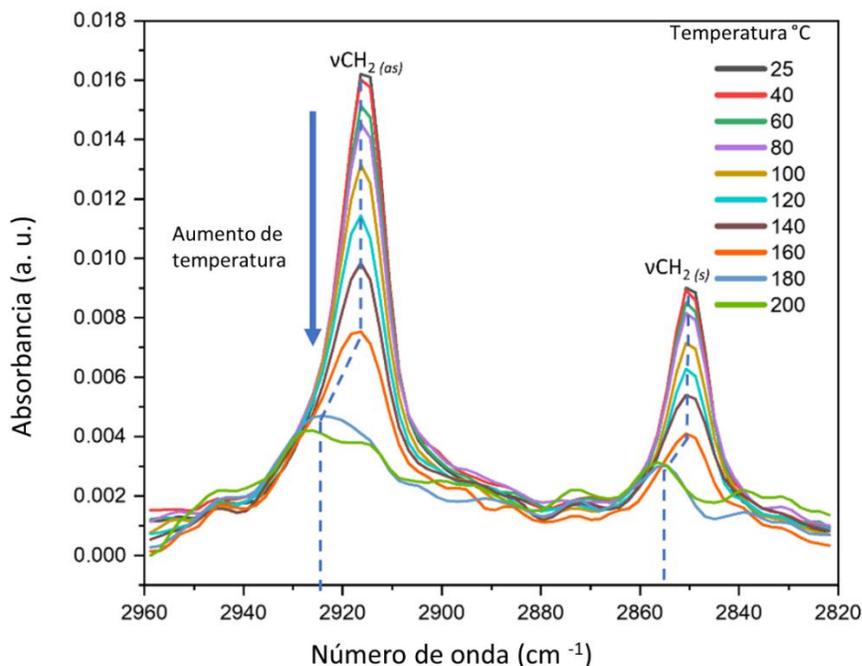


Figura 19. Espectros de ATR-IR a diferentes temperaturas de la SAM de SA en Cu.

A continuación, fue necesario encontrar una ventana de estabilidad térmica para emplear el sistema de la monocapa autoensamblada para la inhibición del crecimiento ALD, para lo cual, la estabilidad de la monocapa formada se monitorizó por espectroscopía de infrarrojo como función de la temperatura. La muestra se calentó por 10 min en el accesorio de ATR, la adquisición de cada espectro tomó cerca de 20 min, para cada temperatura. Se midió la ventana espectral entre 2950 y 2820 cm^{-1} para seguir el cambio en los modos de estiramiento de C-H metileno simétrico y antisimétrico como se aprecia en la **Figura 19**. Los valores iniciales de número de onda para las bandas de 2916 y 2850 cm^{-1} , para antisimétrico y simétrico, respectivamente. Estos valores iniciales corresponden a una monocapa altamente ordenada. Al incrementar la temperatura, la intensidad de absorción disminuyó gradualmente y las bandas se ensancharon. Una vez que la temperatura alcanzó los 160 °C, se observó un desplazamiento hacia mayor número de onda, el cual alcanzó valores de 2926 y 2856 cm^{-1} , antisimétrico y simétrico respectivamente.

Además, el análisis espectral de estos resultados permite una visión más profunda y clara de las propiedades térmicas de la monocapa, específicamente para entender a qué temperatura la monocapa cambia de una fase ordenada hacia una desordenada. Una manera para realizar este análisis es graficar la intensidad de absorción y el máximo del número de onda como función de la temperatura de calentamiento del estiramiento antisimétrico de metileno (**Figura 20**). El desplazamiento del número de onda se graficó como hexágonos azules. Al incrementar la temperatura, la posición de la banda se mantuvo constante hasta los 160 °C; a 180 °C, los valores de número de onda alcanzaron 2924 cm^{-1} y a 200 °C, alcanzaron 2926 cm^{-1} . En cuadros rojos, se aprecia la reducción gradual como función de la intensidad, siguiendo la misma tendencia en caída desde los 20 hasta los 160 °C. Cuando se alcanzaron los 180 °C, la tendencia cambió hacia una pendiente menos pronunciada. En triángulos verdes, la relación de intensidad entre los estiramientos antisimétrico y simétrico, como función de la temperatura de calentamiento, no mostró un cambio significativo hasta los 160 °C. Después de que la muestra sobrepasó esta temperatura, se observó un cambio drástico en la relación de intensidad. La región de relación de intensidad más baja reveló la temperatura de transición de fase de una monocapa ordenada a una desordenada.

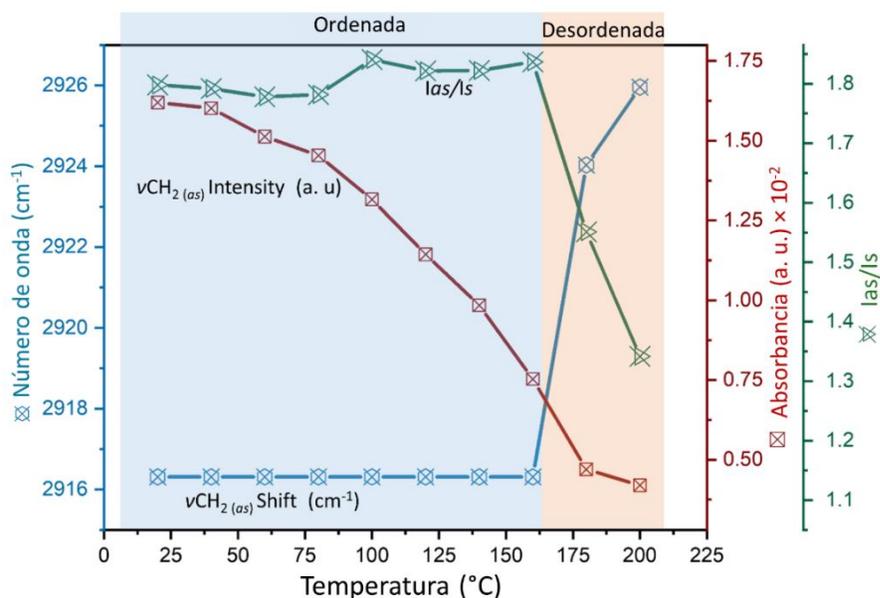


Figura 20. Resultados del análisis espectral de ATR-IR a diferentes temperaturas para la SAM de SA en Cu.

3.2.2 Parametrización del proceso de depósito por capa atómica selectivo al área

Una vez que se definió la ventana de temperaturas de trabajo, se parametrizó el depósito ALD. Primero, se seleccionó una temperatura fija de 70 °C, lo suficientemente baja para mantener la estabilidad de la

monocapa durante el tiempo de depósito y lo suficientemente alta para que el precursor de ALD reaccione y no se condense en la superficie de la muestra. Las condiciones utilizadas fueron: una dosis del precursor dietilzinc (DEZ) de 25 ms, con un tiempo de purga de nitrógeno de 10 s. La **Figura 21** muestra los resultados de las mediciones de ángulo de contacto de agua como función de los ciclos ALD de ZnO para una película de Cu tratada con la monocapa de ácido esteárico y un sustrato de silicio como referencia. Al incrementar los ciclos de ZnO, los valores de ángulo de contacto para la muestra con SAM permanecieron altamente hidrofóbicos, por encima de los 108 °.

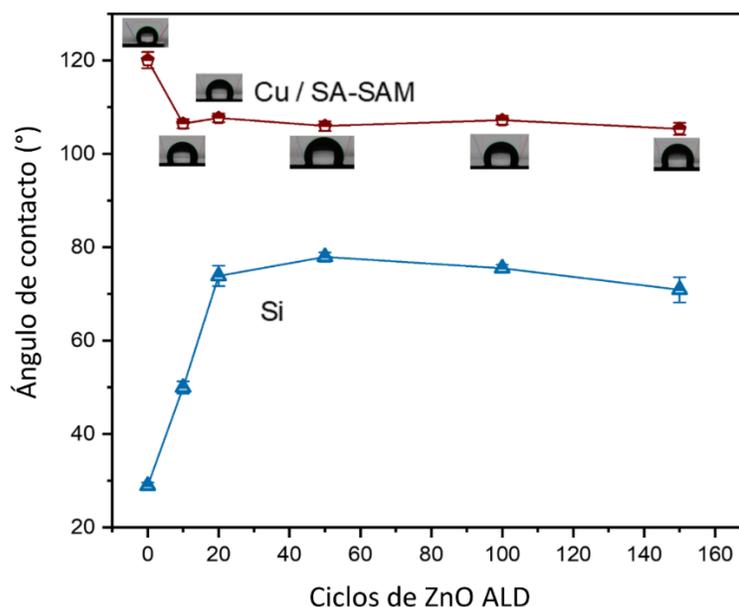


Figura 21. Ángulo de contacto como función del número de ciclos ALD de ZnO a 70 °C (10 s de tiempo de purga por ciclo) para la SAM de SA en Cu (pentágono rojo) y un sustrato de Si de referencia (triángulo azul).

Por otro lado, el sustrato de referencia de Si mostró un cambio rápido de valores altamente hidrofílicos, hasta alcanzar valores alrededor de los 75°. En este punto, el incremento gradual del número de ciclos no mostró una diferencia significativa en el WCA. La conservación de valores altamente hidrofóbicos para la monocapa de SA en Cu y el cambio drástico en el sustrato control de indicó que la parametrización del proceso ALD para el depósito selectivo al área fue seleccionada correctamente.

Una serie similar de muestras fue posteriormente analizada por medio de XPS con la finalidad de explorar el retardo en la nucleación en los sustratos con películas de Cu tratados con monocapa comparadas con un Si control como función de número de ciclos ALD de ZnO. Estos resultados son discutidos en la siguiente subsección.

3.2.3 Retardo de la nucleación y depósito selectivo al área

Se estudió el comportamiento de la monocapa autoensamblada de ácido esteárico depositada en una película de cobre, variando el número de ciclos de ZnO ALD por medio de XPS. Se midieron espectros de sondeo y ventanas de alta resolución para una serie de muestras de la SAM de SA y para películas de cobre y sustratos de silicio como referencia desde 3 hasta 40 ciclos ALD de ZnO. Los espectros de sondeo para las muestras de Cu con la SAM de SA y referencias de Si se muestran en las **Figura 22a y b**, respectivamente, y la referencia de Cu se muestra en la **Figura 23**. Los picos correspondientes a Cu 2p y Zn 2p se etiquetaron y, además, se señalaron entre barras naranjas y azules respectivamente. Los picos de O 1s, C 1s y Si 2p también se etiquetaron. En la **Figura 22a**, los picos de Zn 2p aparecieron con baja intensidad incluso en los 3 primeros ciclos ALD. Al incrementarse el número de ciclos, la intensidad de estos picos no aumentó significativamente comparada con los espectros de las muestras de Si en a **Figura 22b**. En contraste, a cinco ciclos, se observó una intensificación drástica del pico de Zn 2p, mientras que la intensidad de picos correspondientes a Si 2p disminuyó progresivamente.

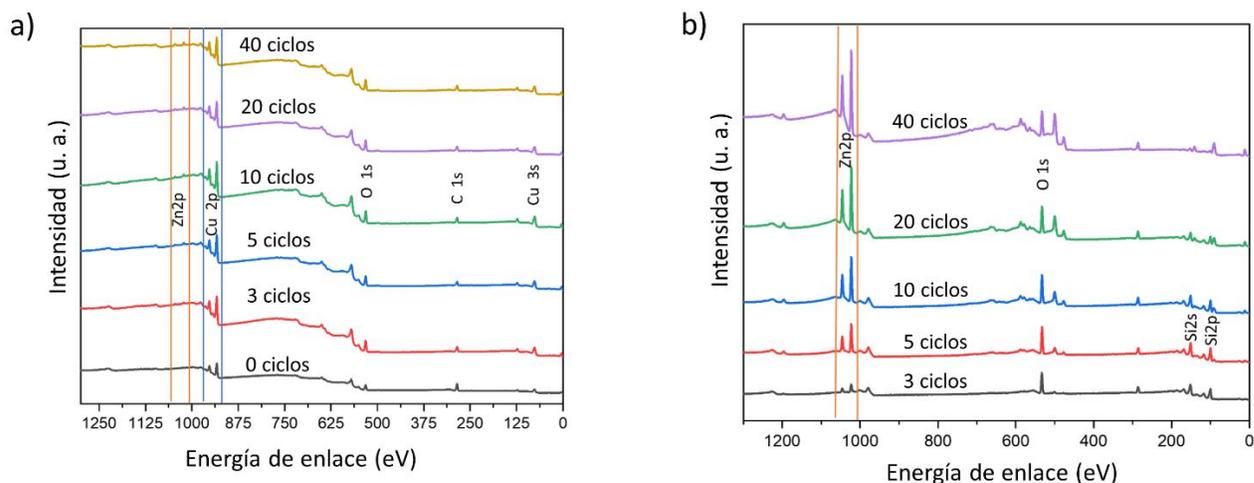


Figura 22. Espectros de XPS sondeo a diferentes ciclos de ZnO ALD para (a) la SAM de SA en Cu y (b) referencia de Si.

Esta tendencia fue evidente en la gráfica de porcentaje atómico de zinc como función de los ciclos ALD de ZnO, la cual se construyó a partir del área de los picos de las ventanas de alta resolución de Zn 2p dividido por el área de los picos de Zn 2p, Cu 2p o Si 2p, dependiendo del sustrato, los cuales se determinaron para las muestras de SAM de SA y las referencias de Cu y Si. Por otra parte, la **Figura 23** mostró la referencia de Cu, esta presentó un incremento gradual en la intensidad de los picos correspondientes a Zn 2p, sin

embargo, el incremento no fue tan notorio como para el caso de la referencia de Si, pero si mayor que para la SAM de SA.

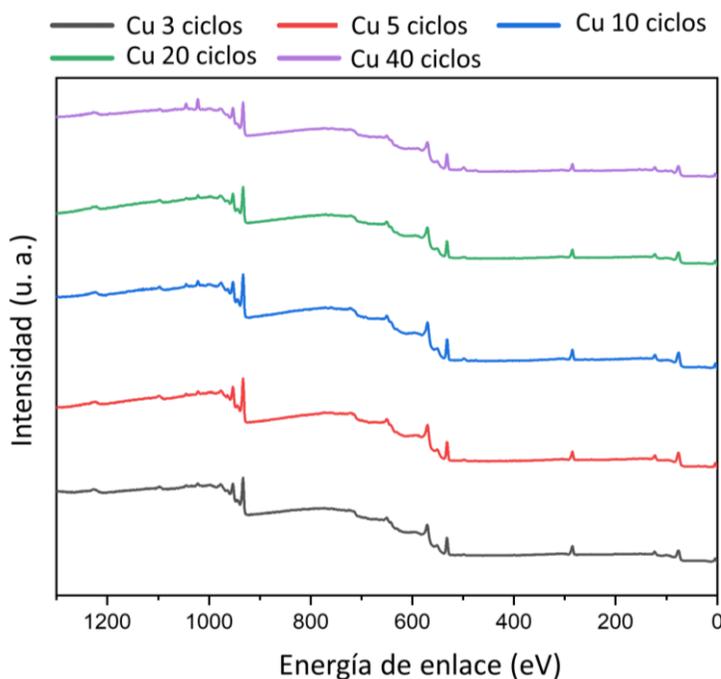


Figura 23. Espectro de XPS de sondeo para una la referencia de Cu a diferentes ciclos ALD.

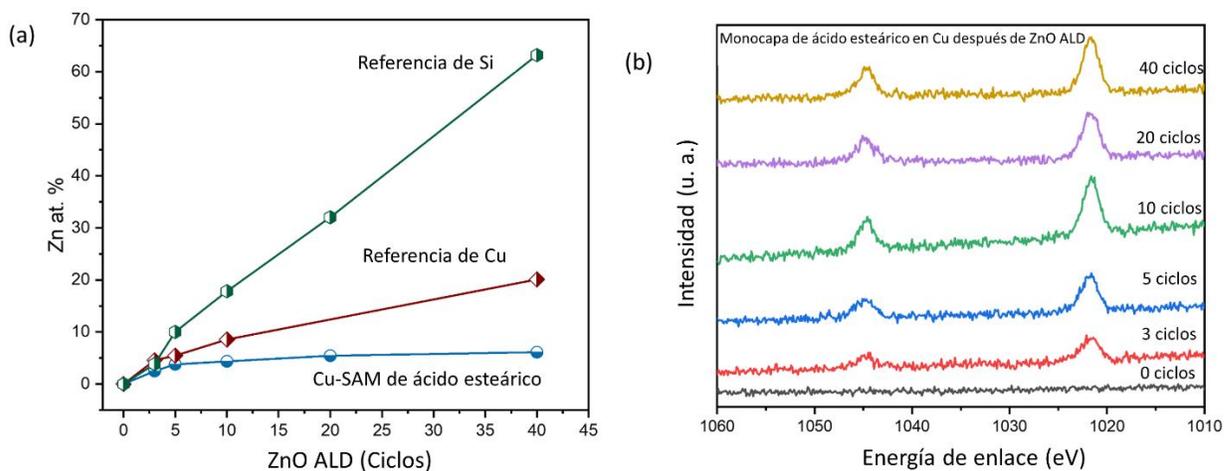


Figura 24. Análisis de composición atómica de Zn por XPS a diferentes ciclos ALD. (a) El porcentaje atómico de Zn como función de los ciclos ALD de ZnO. (b) Espectros de alta resolución de XPS para la ventana de Zn 2p a diferentes ciclos de ZnO ALD en muestras SAM de SA.

Estos resultados y las ventas de alta resolución de Zn 2p al incrementar el número de ciclos para las muestras de SAM de SA se muestran en las **Figura 24a y b**, respectivamente. La **Figura 24a** exhibe que el zinc estuvo presente en un pequeño porcentaje en la muestra de SAM de SA a 3 ciclos. Sin embargo,

cuando se incrementó gradualmente el número de ciclos, el porcentaje atómico de Zn permaneció por debajo del 5% para la SAM de SA. Por otro lado, éste incrementó de manera lineal para el sustrato de Si, alcanzando 65% a 40 ciclos. Curiosamente las muestras de Cu de referencia alcanzaron solo 15% a 40 ciclos. Aunque no sobrepasaron los valores del Si, fue tres veces más alto que el porcentaje de la SAM de SA.

3.2.4 Desorción molecular de ácido esteárico en diferentes ambientes de polaridad

Adicionalmente a la capacidad inhibitoria de la SAM de SA en el sistema de Cu en métodos de depósito selectivos, un parámetro significativo para su posterior aplicación es la remoción de la SAM residual. Durante el proceso de desorción de la SAM de la superficie de cobre, cuyo grupo funcional terminal es de tipo alquilo, la hidrofobicidad de la superficie disminuye. Este cambio en hidrofobicidad puede ser utilizado para determinar la fracción de la SAM que permanece en la superficie por medio de la medición de ángulo de contacto de agua. Al incrementar el tiempo de desorción, la tendencia de la disminución de la hidrofobicidad proporciona una visión en la cinética de desorción de la SAM formada en Cu (Schlenoff et al., 1995). Por este motivo, se midió el ángulo de contacto de agua en las muestras de Cu tratados con SAM de SA como función del tiempo de inmersión en varios solventes con diferentes polaridades: agua, etanol y acetona. Estos resultados se presentan en la **Figura 25**.

En general, la hidrofobicidad de las muestras disminuyó progresivamente al incrementar el tiempo de inmersión. Las gráficas para cada solvente siguieron una tendencia similar, presentando dos regiones diferentes. Para el caso del agua, la región inicial correspondió desde los 0 hasta los 30 minutos, en etanol desde los 0 hasta los 3 min y en acetona desde los 0 a los 10 min caracterizado por una disminución rápida en el ángulo de contacto de agua. En esta región, los ángulos de contacto disminuyeron rápidamente en un 24 % para el agua, 34 % para el etanol y 42 % para la acetona. La segunda región inició desde los 30 hasta los 120, de los 3 a los 30 y de los 15 a los 30 minutos para agua, etanol y acetona, respectivamente. Esta región se caracterizó por una leve disminución en los valores de ángulo de contacto. Para la muestra que se sumergió en agua y etanol, los valores disminuyeron lentamente un 6 y un 13 % respectivamente, mientras que en acetona no hubo un cambio significativo. En este punto los valores tendieron a ser asintóticos.

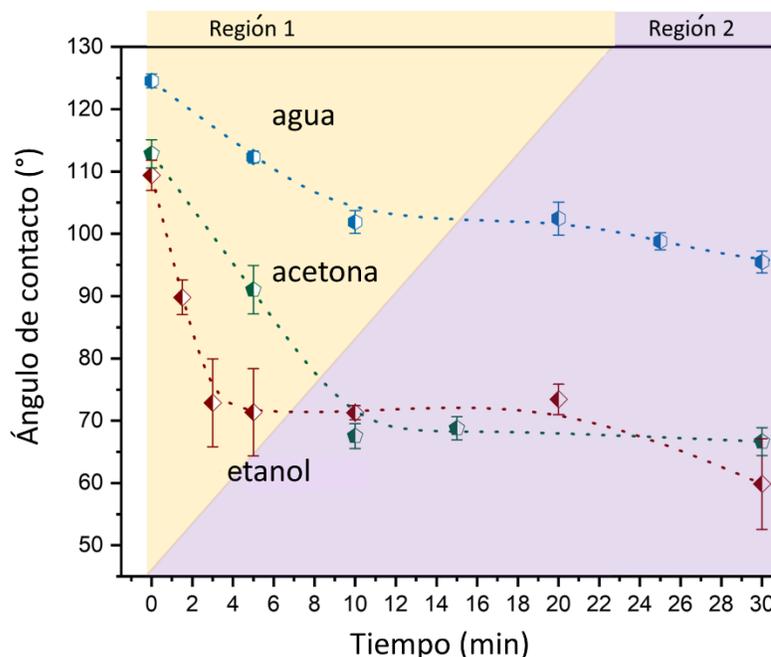


Figura 25. Ángulo de contacto de agua como función del tiempo de lavado en agua (hexágono azul), etanol (cuadro rojo) y acetona (pentágono verde) de la monocapa autoensamblada de ácido esteárico en cobre.

Considerando los resultados de ángulo de contacto de agua, el etanol es el solvente más eficiente para remover la SAM de SA del Cu. Por este motivo, con la finalidad de entender mejor la remoción de la monocapa en este solvente, se siguió por espectroscopía de IR la señal de la SAM por diferentes tiempos de inmersión.

La **Figura 26a** muestra la absorbancia normalizada del estiramiento antisimétrico de los grupos metileno ($\nu\text{CH}_{2\text{ as}}$) como función del tiempo de inmersión. Se observó la disminución de la intensidad de absorción y una clara tendencia exponencial, que decae al incrementar el tiempo. A los 5 minutos se observó una ligera caída, para, entonces, decaer drásticamente a los 10 minutos. Finalmente, la intensidad de la absorción se estabilizó a los 30 minutos, alcanzando valores de absorbancia normalizada de alrededor de 0.3. La gráfica de los espectros en la región de los estiramientos de C-H mostró una disminución gradual en los estiramientos metileno antisimétrico y simétrico a 2016 y 2849 cm^{-1} , respectivamente (**Figura 26b**). Además, no se observó diferencia aparente cuando el espectro de 45 minutos se comparó con la referencia.

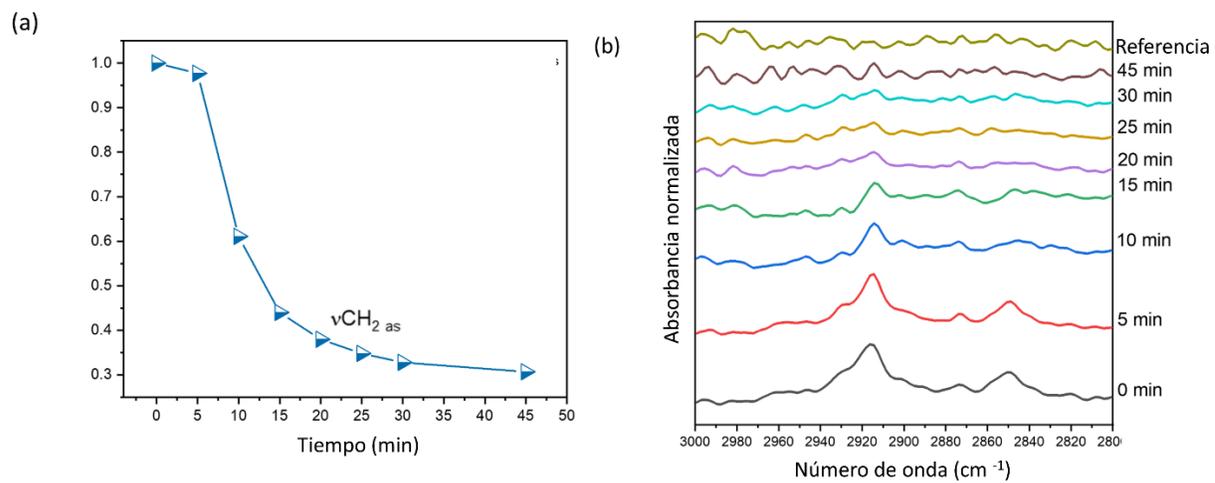


Figura 26. (a) Máximo de absorción del estiramiento metileno antisimétrico como función del tiempo de inmersión en etanol de la SAM de SA en Cu. (b) Espectros de ATR-IR de la SAM de SA en Cu a diferentes tiempos de baño en etanol.

Capítulo 4. Discusión

4.1 Estudio computacional de la adsorción de monoestearato de sorbitano en cobre y óxido cuproso.

Como parte del trabajo de búsqueda y evaluación de potenciales moléculas que forman monocapas auto ensambladas para que funcionen como potenciales inhibidores de crecimiento del depósito por capa atómica, inicialmente, se realizó un estudio computacional sobre la adsorción de la molécula monoestearato de sorbitano sobre superficies de Cu y Cu₂O (111), con la finalidad de conocer qué tan fuerte es la adsorción con dichas superficies y determinar qué tipo de adsorción se presenta así como el tipo de interacciones presentadas en el proceso de adsorción. Los resultados obtenidos dentro de este estudio se discuten en las siguientes subsecciones, partiendo por el estudio de energía de adsorción en las configuraciones más favorables para cada superficie, y continuando con el análisis de transferencia de carga y el estudio de interacciones no covalentes.

4.1.1 Energía y geometría de adsorción.

Inicialmente, para determinar los sitios de unión más favorables entre molécula y superficie se realizaron mapeos de densidad de carga coloreados por potencial electrostático (**Figura 8**), los cuales revelaron que los oxígenos en la molécula presentan un carácter electronegativo, mientras que los átomos de cobre en ambas superficies presentan un carácter electropositivo. Esto indica que los grupos funcionales que contienen oxígeno y cobre en las respectivas superficies son los sitios de unión más probables.

Una variedad de configuraciones o modos de adsorción posibles se evaluaron para ambas superficies. Para el caso de la superficie de Cu (111) (**Figura 10**), el sistema resultó estable, mayoritariamente, por medio de fisorción, donde los oxígenos de la molécula se relajaron principalmente de forma “on top” de los átomos de cobre. No obstante, las responsables de la presencia de fisorción, aparentemente, resultaron ser las repulsiones de los hidrógenos de los grupos metileno en la molécula frente a los átomos de Cu de la superficie, lo cual se reflejó como una menor tendencia de SMA a formar enlaces y una mayor probabilidad de adsorberse por medio de interacciones débiles. Cuando se compara la configuración de menor energía de adsorción para la superficie de Cu (**Figura 10a**) con las configuraciones de la **Figura 10b**

y c queda claro que el valor de energía de adsorción más negativo obtenido para esta configuración puede deberse a la ausencia de impedimento estérico del anillo de tetrahidrofurano (THF) en las interacciones con la superficie, además de la orientación favorable del par de electrones no enlazantes en el átomo O3. Los calores de energía de adsorción resultaron un poco mayores que los reportados por Yao y colaboradores (Yao et al., 2019) para la adsorción de ácido fórmico en la superficie de Cu (110) (0.77 eV) con la formación de un enlace covalente entre el grupo carbonilo y un átomo de Cu. Sin embargo, las energías resultaron similares a aquellas reportadas por Abrahamsi y colaboradores (Abrahamsi et al., 2019) para la adsorción de glicerol en Cu (111), donde ellos encontraron valores ligeramente más negativos para las distintas orientaciones en la superficie de Cu. Ellos también reportan la formación de interacciones no covalentes después de las configuraciones de adsorción.

Por otro lado, en la **Figura 10b**, se observa la posible formación de un enlace de hidrógeno entre moléculas contiguas, lo cual puede ser una vía de estabilización extra, produciendo la energía de adsorción obtenida; este comportamiento se ha detectado anteriormente en SAMs con grupos cabeza formadores potenciales de enlaces de hidrógeno (Du et al., 1998)

Para el caso de la superficie de Cu₂O (111) se presentó una tendencia hacia la formación de enlaces de coordinación entre Cu CUS en la superficie y los grupos funcionales que contienen oxígeno en la molécula de SMA (**Figura 11**). En este sentido, la superficie de cobre oxidada es más probable que quimisorba a SMA, mientras que, en la superficie de cobre prístino, la fisorción resultó la forma de adsorción más estable. La configuración donde el grupo carbonilo y los grupos hidroxilo son los modos de unión, en una forma “orientada plana” (**Figura 11a**) presentó la formación de un enlace de hidrógeno del H6 hacia un oxígeno de la superficie, logrando así una energía de adsorción casi el doble de negativa que la adsorción en cobre prístino con un valor de -1.98 eV. Estos resultados son comparables con los reportados por Kokalj y Peljhan (Kokalj & Peljhan, 2015), donde ellos evalúan la adsorción de benzotriazol en diferentes superficies de Cu₂O. Para los modelos de adsorción en Cu₂O (111), ellos encuentran enlaces covalentes entre nitrógeno y átomos CUS y energías de adsorción dentro del rango de -1.59 y -1.84 eV.

Al considerar la naturaleza rotativa del enlace acetilo se obtuvo el modelo presentado en la **Figura 11b**. La obtención de una gran cantidad de interacciones y la energía de adsorción muy negativa presentadas implican que la energía de adsorción, en este sistema, no solo depende de la configuración de la molécula hacia la superficie, sino también, de la conformación interna de la molécula. Por lo tanto, los efectos dinámicos, que pueden jugar un papel adicional en la adsorción, no han sido investigados. En la **Figura 11c** los enlaces formados por medio de los oxígenos de la molécula, así como el enlace de hidrógeno,

resultaron diferentes en valores de energía de adsorción a las configuraciones presentadas en las **Figura 11c y f**, los cuales se formaron con hidroxilos distintos en cada caso. Esto puede deberse a la tensión generada en los enlaces con los átomos de Cu CUS por la distancia más corta entre hidroxilos en la **Figura 11c** (-1.89 eV) que en la **Figura 11f** (-2.25 eV)

Por último, en el estudio realizado para evaluar la influencia del ángulo de inclinación de la molécula presentado en la **Figura 11d a f**, se corroboró que el enlace de hidrógeno, que aparentemente desaparecía al ir variando el ángulo de inclinación, por medio de gráficas de diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$) (**Figura 12**). Esto indicó la acumulación de carga en la región del enlace de hidrógeno, caracterizado por un lóbulo amarillo en el átomo de oxígeno de la superficie.

Adicionalmente se indica transferencia de carga del enlace de hidrógeno, la cual aparece como un lóbulo azul, mostrando una zona de agotamiento en el hidrógeno del grupo OH. Estos resultados son consistentes en las tres conformaciones evaluadas. Las distancias de los enlaces Cu-O formados resultaron acordes con distancias de enlaces Cu-O para otros compuestas de oxígeno adsorbidos en Cu₂O (111) (Mishra et al., 2016; Yu et al., 2015). Por otra parte, el análisis de las contribuciones correspondientes a las cargas en los enlaces formados se discute a continuación.

4.1.2 Transferencia de carga

Con la finalidad de conocer, a mayor profundidad, el carácter de los enlaces formados entre molécula y superficie se cuantificó la transferencia de carga, obteniendo el análisis de cargas presentado en la **Tabla 3**. Los resultados mostrados implican que el carácter de los enlaces formados es de tipo covalente coordinado, mostrando una transferencia de carga metal-ligando. Esto está de acuerdo con la alta electronegatividad del oxígeno y la tendencia hacia la electro-positividad del cobre. La transferencia de carga en los enlaces C=O-Cu y el HO-Cu es similar. Por otra parte, para determinar la naturaleza de las contribuciones de largo alcance correspondientes al proceso de adsorción, se realizó un estudio de interacciones no covalentes, para el cual el análisis de los resultados obtenidos se presenta en la siguiente subsección.

4.1.3 Interacciones no covalentes

Los mapas de isosuperficies de RDG coloreadas por densidad y la gráfica de RDG contra $\text{signo}(\lambda^2)\rho$ resumen los resultados del análisis de interacciones no covalentes y se presentan en la **Figura 13** y en la **Figura 14** para las configuraciones de adsorción más estables para la superficie de Cu (111) y Cu_2O (111), respectivamente. Estas muestran las distintas contribuciones correspondientes a interacciones de largo alcance en los modelos con energía de adsorción más negativos. La **Figura 13a** corresponde a la configuración “orientada de pie”, cuyo mapa de RDG confirmó la formación de un enlace covalente coordinado entre oxígeno de los grupos funcionales de la molécula y un cobre superficial. A su vez, las atracciones débiles entre hidrógenos (CH, OH) y cobres en la posición “bridge” (puente) revelan que, si bien, la contribución principal a la energía de adsorción ocurre por medio del enlace covalente, las atracciones de van der Waals juegan un papel importante en la energía de adsorción obtenida. Por otra parte, en la **Figura 13b y c**, cada una correspondiente a la configuración “orientada plana”, se indica que la contribución mayoritaria a la energía de adsorción fue puramente van der Waals. Además de atracciones, la componente repulsiva presente puede ser la responsable mayoritaria en la ausencia de formación de enlaces covalentes con la superficie de Cu. En la **Figura 13c** los hidrógenos de los grupos metileno y metino en el residuo THF tienen una componente altamente atractiva favorecida por su orientación en la posición “bridge” con respecto a los átomos de cobre más cercanos. El grupo carbonilo muestra una pequeña contribución atractiva, a pesar de su distancia grande con la superficie.

De manera similar, los resultados mostrados en la **Figura 14a** corresponden al modelo de energía de adsorción más negativa en la superficie de Cu_2O . Esto se observa de enlaces de coordinación entre Cu de la superficie y O de la molécula. Por otra parte, se observaron dos interacciones de enlace de hidrógeno, una fuertemente atractiva mientras que, la otra, apareció como una repulsión, lo cual puede deberse a la baja direccionalidad y alta tensión en el enlace (Perrin, 2009; Takahashi et al., 2010). A su vez, se observaron interacciones de van der Waals atractivas, las cuales se aprecian como regiones verdes, principalmente, en las cadenas hidrocarbonadas. El efecto aditivo de cada contribución descrita es el responsable de la energía de adsorción de valor muy negativo observado para este modelo.

Es interesante que el modelo en la configuración “orientada de pie” con energía de adsorción muy similar, tiene el mismo número y tipo de interacciones. Sin embargo, ambos enlaces de hidrógeno formados parecieran ser débilmente repulsivos, aunque atractivos hasta cierto grado, como se aprecia en la **Figura 14b**. Las isosuperficies de RDG muestran dos regiones verde-amarillas de los hidroxilos en SMA, de igual manera esto se apreció en la gráfica de RDG contra densidad, dónde un mínimo aparece +0.05 de valor de

densidad, pero ninguno aparece a -0.05 . También, los resultados indicaron la formación de enlaces de coordinación entre cobres de tipo CUS y OH de la molécula. Un área significativa de atracciones de van der Waals puede ser la responsable por la compensación observada en la energía de adsorción debido a las contribuciones repulsivas de los enlaces de hidrógeno. Esto también se apreció en la **Figura 14c, ya que** al tratarse de una menor área de atracciones de van der Waals se refleja una energía de adsorción menos negativa (-2.24 eV). En este caso, la molécula se encuentra ligeramente inclinada de tal manera que la distancia entre el hidroxilo no enlazante de SMA y el átomo de oxígeno de la superficie aumenta. Consecuentemente, la correspondiente repulsión del enlace de hidrógeno no aparece. En su lugar, se aprecian atracciones de vdW. No obstante, un enlace de hidrógeno permaneció repulsivo. No de menor importancia, los enlaces de coordinación de los hidroxilos de SMA con los átomos de Cu de tipo CUS permanecieron como las contribuciones más significativas a la energía de adsorción.

4.1.4 Comportamiento de las superficies hacia la adsorción

El carácter electrostático de cada superficie y geometría estudiadas impactan el tipo y número de interacciones observadas después de la adsorción. Sin embargo, se observaron algunas similitudes entre superficies. Para el cobre prístino, la formación de enlaces de coordinación recae en la posición de los oxígenos enlazantes con respecto a los átomos de cobre de la superficie, que únicamente se observa en la posición "on-top". Esta preferencia axial parece ser aplicable también para el Cu_2O en los Cu CUS, donde los enlaces siguen siendo coordinados axialmente (siguiendo el enlazamiento O-Cu-O descrito en la literatura para Cu_2O (Wells, 2012)) con casi un ángulo de 180° entre el oxígeno de SMA, Cu CUS y el oxígeno debajo de Cu CUS en todos los modelos evaluados. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por Calderón y colaboradores para la adsorción de alcanotioles en la superficie de Cu_2O (Calderón et al., 2010). Una diferencia notable entre el comportamiento de la superficie es que el Cu_2O (111) permite mayor tolerancia a la geometría de la molécula que el Cu (111). Para Cu (111), los átomos de hidrógeno de las cadenas hidrocarbonadas, al posicionarse encima de un átomo de cobre, complican la posibilidad encontrar una configuración "orientada plana" enlazante debido a repulsiones estéricas, ya que se favorece la repulsión en lugar de la atracción. En el Cu_2O , la presencia de átomos de oxígeno permite que los enlaces de hidrógeno estabilicen las repulsiones estéricas, favoreciendo el enlazamiento incluso cuando se cambia la configuración y conformación de la molécula. Una consecuencia directa es el tipo de adsorción. La molécula se une por medio de fisisorción en la superficie de Cu, mientras que en Cu_2O , interacciona por quimisorción. Otra consecuencia es la magnitud de la energía de adsorción, la cual es el doble para Cu_2O comparada con Cu.

Considerando estos resultados, la superficie adecuada para la técnica de depósito de capa atómica selectivo al área utilizando SAMs derivadas de sorbitano sería Cu_2O debido a su alta estabilidad de adsorción. El Cu_2O es la capa de óxido nativo de cobre metálico (Gattinoni & Michaelides, 2015), proporcionando la posibilidad de realizar la formación de una SAM a condiciones ambiente. Por el contrario, el Cu_2O se puede oxidar hasta CuO bajo condiciones de alta temperatura (Gattinoni & Michaelides, 2015), lo cual es un factor que considerar para ALD. Utilizar una superficie limpia de Cu y una molécula derivada de sorbitano puede facilitar la remoción de la SAM debido a la adsorción débil. Sin embargo, debido a que no se consideró ni la dinámica ni el efecto del solvente en esta parte del trabajo, Cu_2O puede ser un buen candidato.

Como parte del estudio de moléculas candidatas para inhibir el crecimiento ALD las cuales sean de fácil remoción, se realizó la evaluación experimental de la molécula ácido esteárico, la cual es precursor del monoestearato de sorbitano, para inhibir el crecimiento de ZnO ALD y se estudió su remoción con solventes suaves. Los resultados obtenidos se discuten a continuación en el siguiente subcapítulo.

4.2 Estudio de la capacidad de la SAM de ácido esteárico para inhibir el crecimiento de ZnO ALD

4.2.1 Evaluación cinética y estabilidad térmica de la monocapa de ácido esteárico

En esta parte del trabajo, inicialmente, se evaluó la capacidad de ácido esteárico para formar una monocapa autoensamblada en cobre por medio de mediciones de WCA en películas delgadas de Cu depositada sobre sustrato de Si . La **Figura 15** muestra que el ángulo de contacto se incrementa con el tiempo de inmersión. Inicia desde valores de WCA hidrofílicos, alrededor de 70° y alcanza valores mayores que 110° ; los cuales corresponden a valores de WCA comúnmente reportados en la literatura para monocapas autoensambladas altamente ordenadas terminadas en metilo (Minaye Hashemi et al., 2016; Pasquali et al., 2021). Estos valores se estabilizan alrededor de 115° después de 12 h de inmersión en solución, lo cual sugiere que la formación de una monocapa bien empaquetada en este tiempo. No obstante, la literatura asociada afirma que algunas SAMs no logran prevenir el depósito por ALD a tiempos de inmersión de 12 h (Hashemi et al., 2014). Por esta razón, se trabajó con SAMs depositadas durante 48 h para todos los experimentos de ALD selectivo. Por otro lado, el sustrato de Si permanece altamente

hidrofílico sin un cambio significativo en los valores de WCA a pesar de los largos tiempos de inmersión. Esto indica que no hubo formación de SAM en la superficie de SiO₂.

Como confirmación de que se obtuvo un sistema altamente ordenado, el grado de orden en la monocapa autoensamblada se determinó por espectroscopía de IR. La importancia de grado de cristalinidad en las SAMs recae en la noción que SAMs altamente hidrofóbicas formadas en superficies metálicas protegen el sustrato del ALD, mientras que se sabe que SAMs menos ordenadas permiten el ALD (Minaye Hashemi et al., 2016). El espectro de ATR-IR se midió en una muestra de Cu con SAM de SA con 48 horas de inmersión en solución (**Figura 16a**). Los modos de estiramiento metileno (CH₂) y su intensidad indican el grado de cristalinidad de la monocapa (Snyder et al., 1982). Para moléculas de tipo alcano desordenadas, el estiramiento metileno simétrico $\nu_s(\text{CH}_2)$ y antisimétrico $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ aparecen a valores de número de onda de 2856 y 2926 cm⁻¹ (Minaye Hashemi et al., 2016), respectivamente. Sin embargo, en alcanos altamente ordenados, la posición de estas señales se encuentra desplazada a valores de número de onda más bajos. Los valores presentados en la **Figura 16a** aparecieron a 2850 y 2916 cm⁻¹ para estiramientos metileno simétrico y antisimétrico, respectivamente. Estos resultados indican la presencia de una monocapa de ácido esteárico altamente ordenada sobre la película de cobre y son consistentes con reportes previos para la SAMs de ácido esteárico (Lim et al., 2007). Aunque se confirmó la presencia de SAMs altamente ordenadas y empaquetadas, los resultados de microscopía de fuerza atómica (**Figura 16b y c**) muestran que la superficie no es completamente plana, mostrando regiones en forma de crestas y valles (**Figura 16b**). Esta rugosidad en la superficie se atribuye a la rugosidad inherente de las películas de Cu (**Anexo B: Figura 29**). Por otra parte, la altura entre crestas y valles no es superior a 1 nm. La imagen de fase (**Figura 16c**) no presenta un cambio drástico en el ángulo de fase, sugiriendo que no hay defectos significativos, como agujeros pequeños en la monocapa formada.

Por otra parte, se analizó, posteriormente, la cinética de adsorción por medio de mediciones de los espectros de IR de ATR como función del tiempo de inmersión. Primero, la posición de máximo de metileno para ambos estiramientos corresponde a moléculas de SA desordenadas. Luego, el aumento gradual en intensidad de absorción y el desplazamiento al rojo (**Figura 17a y b**) indican la formación progresiva de un sistema ordenado, mostrando orden, incluso a bajos valores de intensidad de absorción (alrededor de 3 horas).

Debido a la naturaleza química de la molécula de ácido esteárico, esta se puede unir a la superficie en varios modos de adsorción. Esto se puede observar en la región de carbonilo y carboxilato del espectro de infrarrojo. Al incrementar el tiempo, la banda ancha de carbonilo cambió gradualmente y formó dos

picos correspondientes a estiramientos C=O en dos modos diferentes de adsorción, donde el grupo carbonilo todavía tiene carácter de doble enlace (Lim et al., 2007). Los diferentes estiramientos de carboxilato antisimétrico pueden atribuirse a diferentes fuerzas de la unión bidentada (Lim et al., 2007). Conforme el tiempo se incrementó, un modo de adsorción se volvió dominante. Por lo tanto, se observó un aumento de la intensidad en el carboxilato localizado a valores mayores de número de onda y la disminución de los otros dos.

Considerando que los enlaces más fuertes vibran a frecuencias mayores que los enlaces más débiles (Pavia et al., 2014), la predominancia de la señal del estiramiento antisimétrico de carboxilato a frecuencias más altas implica que el modo preferido de adsorción de la monocapa altamente ordenada no es necesariamente el enlace más fuerte entre COO y Cu. En el estudio realizado por Lu y colaboradores (Lu & Miller, 2002), se investiga por FT-IR la adsorción y la orientación de la molécula de ácido esteárico en fluorita entre otras superficies. Ellos discuten que cuando dos señales de carboxilato antisimétrico son observadas, las moléculas están menos alineadas con la normal de la superficie correspondiendo a un carboxilato no restringido y una cadena alquilo menos ordenada.

La coordinación completa no es posible cuando el carboxilato está restringido por la superficie (altamente empaquetado). Bajo estas condiciones, solo se observa una banda y se logra un estado más ordenado de la superficie. Para métodos de ALD selectivo se requiere una SAM de SA altamente empaquetada, por lo tanto, el enlace entre la molécula y superficie puede no ser el más fuerte. Sin embargo, un alto empaquetamiento es una particularidad deseada para que el sistema bloquee el ALD de forma adecuada. La observación de una sola banda de COO antisimétrico observada después de 72 horas corrobora la formación de una SAM de SA altamente empaquetada. El estiramiento de carboxilato antisimétrico se intensificó gradualmente al empaquetarse cada vez más la monocapa. De igual manera, al incrementar el tiempo, la intensidad de los modos de tijereteo (scissoring) y sacudida (wagging) incrementó debido a un aumento en la población de los grupos metileno (Tolstoy et al., 2003).

Con la finalidad de tener una visión más clara del proceso de adsorción de la monocapa en sustrato con cobre, la cinética de adsorción se estudió asumiendo que la absorción en el nivel de valle de la absorbancia normalizada de la banda de FT-IR corresponde a un recubrimiento completo de los "sitios" de superficie del sustrato. La absorbancia normalizada del estiramiento metileno antisimétrico como función del tiempo se graficó en la **Figura 17b**. Los resultados se ajustaron al modelo de Langmuir dependiente del tiempo para obtener los parámetros de adsorción (**Tabla 4**) como se encuentra descrito por Chen y Frank (S. H. Chen & Frank, 1989, 1990). La calidad de ajuste fue aceptable (R cuadrado = 0.863). Los resultados

cinéticos muestran que la monocapa se formó totalmente alrededor de las primeras 4 horas de inmersión. Además, la posición del estiramiento de metileno antisimétrico indicó que el sistema está mayormente ordenado, sugiriendo que la SAM de SA pudiera emplearse en ALD alrededor de este tiempo. Empero, la literatura asociada manifiesta que una SAM estrechamente empaquetada se logra después de por lo menos 48 horas de depósito para otras moléculas SAM empleadas en ALD selectivo, como lo es el ODPa (Bobb-Semple et al., 2019) y el ODTS (W. Lee et al., 2010b). Por esta razón se utilizó 48 horas de depósito para el SA. La tendencia obtenida es similar a los resultados de ángulo de contacto de agua. Ambas cantidades aumentan con el tiempo y alcanzan un valle cuando los “sitios” de la superficie se ocupan por completo. Los parámetros cinéticos resultan comparables con otros reportes de adsorción de SAMs de ácidos alcanóicos en metales y óxidos metálicos (S. H. Chen & Frank, 1989, 1990) con constantes de adsorción siete órdenes de magnitud mayor que el proceso de desorción.

Por otro lado, la κ y el ΔG_a° resultaron en valores similares a aquellos reportados por Chen y Frank (S. H. Chen & Frank, 1990). Sin embargo, el proceso de adsorción es más lento que aquellos valores reportados para SAMs de tipo tiol (Karpovich & Blanchard, 1994, 1995; Kosuri et al., 2004). Cuando se comparan los parámetros cinéticos estimados con los de otras moléculas SAM empleadas previamente en métodos de ALD selectivo, el ODTS (Kulkarni et al., 2005) en Si tiene adsorción más rápida pero también desorción más rápida. La constante de equilibrio ($K_{eq} = k_a/k_d$) resulta dos órdenes de magnitud más favorable para la adsorción de ácido esteárico en cobre y el ΔG_a° el doblemente negativo; para el ODPa en Al_2O_3 (Meltzer et al., 2018) la adsorción y desorción son también más rápidas, pero K_{eq} y ΔG_a° favorecieron la adsorción de SA en Cu. Finalmente, la comparación de SA en Cu con el ODT en Au (Karpovich & Blanchard, 1994) arroja un comportamiento similar a las dos moléculas anteriormente referidas. Esto implica que, aunque la SAM de SA pudiese requerir tiempos mayores de depósito, la formación de la monocapa es más favorable para el SA en Cu. En general, el SA en Cu fue más exergónico y el equilibrio favoreció la construcción del estado adsorbido en comparación con otras moléculas SAMs usadas en ALD selectivo al área.

Una vez que se confirmó la formación de una monocapa altamente ordenada e hidrofóbica en el Cu, se buscó aclarar qué tan estable es el sistema seleccionado bajo diferentes temperaturas usando espectroscopía de infrarrojo (**Figura 19**). La disminución gradual de la intensidad, así como también el ensanchamiento de las bandas en ambas señales de metileno y el desplazamiento gradual a valores mayores de número de onda, corresponde a la introducción de conformeros de tipo *gauche* en las cadenas alquilo, lo cual se debe al aumento de movimiento térmico inducido por la temperatura. Esto es, un mayor movimiento de cadenas alquilo y una disminución en la densidad de empaquetamiento. El aumento de

estos tipos de confórmeros en las moléculas lleva a la transición de fase del orden al desorden de la monocapa (Du et al., 1998). La transición de fase se observó por encima de los 160 °C, con un desplazamiento drástico a valores más altos de número de onda. Estos valores son similares a los reportados por Valiokas y colaboradores (Valiokas et al., 2002), quienes investigaron la estabilidad térmica de una serie de monocapas autoensambladas de tipo tiol en oro por desorción por temperatura programada acoplada a espectroscopía de infrarrojo de absorción reflexión (IRAS, por sus siglas en inglés). Ellos obtuvieron la transición de fase del orden al desorden partiendo de las bandas de IR del estiramiento de CH₂ y observaron valores de temperaturas de transición de 156 y 179 °C, dependiendo si el grupo terminal es hidroxilo o hidroxilamida. En este contexto, de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, determinamos que la ventana de temperatura de trabajo ALD para el SA es desde temperatura ambiente hasta un máximo de 120 °C, para mantener la monocapa altamente ordenada y evitar desorción significativa.

Por otro lado, las mediciones de espectros de IR se realizaron calentando la misma muestra por lo menos, durante 30 min (10 minutos de calentamiento más cerca de 20 minutos de medición) a cada temperatura, asegurando que la SAM soportaría los tiempos de depósito. Cuando se compararon los resultados obtenidos con una SMA típicamente empleada en ALD selectivo, como el ODTs en Si, es, sin duda, térmicamente más estable. Sin embargo, la molécula se une fuertemente a la superficie, sin desorberse hasta la descomposición, como lo muestra Mirji (Mirji, 2006). Los valores de WCA de ODTs se mantienen altamente hidrofóbicos hasta la descomposición de la molécula (rompimiento de enlaces C-C) a 230 °C. Una desorción completa de la molécula a temperaturas relativamente altas es ventajosa, principalmente, si el proceso de fabricación se realiza en un solo paso. La descomposición de la molécula, como el ODTs, deja residuos de carbono (Li et al., 2020), lo cual puede afectar el desempeño en la futura aplicación.

Para obtener una visión detallada del desordenamiento y determinar la temperatura de transición de fase, los espectros IR se analizaron por completo. El cambio de frecuencia inducido por la temperatura de la banda de estiramiento de CH₂ antisimétrico (hexágono azul), junto con el cambio en la intensidad (cuadros rojos) y la relación de intensidad (I_{as}/I_s) (triángulo verde), se presentan en la **Figura 20**. En la gráfica del desplazamiento de frecuencia, la temperatura correspondiente al punto medio entre los valores más altos y bajos de las frecuencias de estiramiento CH₂ antisimétrico debe reflejar la temperatura de la transición de fase del orden al desorden (Du et al., 1998), la cual fue cercana a los 170 °C. Esto define el intervalo de temperaturas que mantuvo estable a la SAM de ácido esteárico y permite trabajar en el proceso de ALD. Por otra parte, cuando la SAM de SA en Cu se compara con moléculas de SAMs usadas en métodos de ALD selectivo, presenta una temperatura de transición del orden al desorden mayor que la de ODT en Au. En

el trabajo de Bensebaa y Ellis (Bensebaa et al., 1998), el desorden conformacional se observa por medio de mediciones de FTIR alrededor de los 77 °C (350 K). La transición del orden al desorden aparece entre 350 y 450 K. Esto implica que, aunque el SA se puede unir a la superficie de Cu por medio de diferentes modos de adsorción, es más estable a la temperatura que la SAM de ODT en Au con un solo modo de adsorción.

La disminución gradual en intensidad desde 40 hasta 160 °C indica el aumento de la población de defectos conformacionales en las cadenas alquilo y desorción de moléculas. Cuando se comparan las gráficas de posición y absorbancia en la **Figura 20** con la **Figura 17b**, las tendencias observadas son casi opuestas, corroborando la desorción de moléculas de SA a aumentar la temperatura. Por otra parte, no se observa cambio en el máximo de número de onda hasta los 160 °C. Esto sugiere que, aunque la población de defectos conformacionales aumenta gradualmente con la temperatura, la monocapa permanece ordenada hasta que alcanza la temperatura de transición de fase.

Por otro lado, la gráfica de la relación de intensidad del estiramiento antisimétrico y simétrico de los estiramientos metileno proporciona una visión hacia la orientación de la cadena alquilo debido a que los momentos de transición de los estiramientos simétrico y antisimétrico CH_2 son ortogonales entre sí. Es decir, el cambio en la relación de intensidad debería correlacionarse con la orientación de la cadena alquilo (Du et al., 1998). Un cambio drástico en la relación de intensidades por encima de los 160 °C indica que la orientación promedio de las cadenas alquilo en el estado desordenado es remarcablemente diferente del aquel anterior a la transición de fase, debido al aumento del movimiento térmico causado por el aumento de la temperatura.

4.2.2 Parametrización del proceso de depósito por capa atómica selectivo al área

Se estudiaron las condiciones óptimas en ALD para lograr depósitos selectivos al área, utilizando la monocapa autoensamblada de ácido esteárico en cobre como una superficie de no crecimiento y silicio como una superficie de crecimiento. Los parámetros de depósito se seleccionaron basados en una receta convencional de ZnO ALD, pero con un tiempo de purga incrementado (10 s) para remover por completo moléculas de precursor adsorbidas físicamente (Minaye Hashemi et al., 2015; Seo et al., 2017). El ángulo de contacto de agua se midió como función de los ciclos ALD de ZnO. En la **Figura 21** se muestra el resumen de estos resultados. En los ciclos iniciales, aparentemente, para la SAM de SA en la muestra de Cu, hay una ligera disminución en los valores de WCA después de 150 ciclos. Una posible explicación al por qué se

observó una caída inicial es que calentar la muestra a 70 °C durante el tiempo de depósito pudo haber aumentado la población de defectos de tipo *gauche*, lo cual está de acuerdo con los resultados de espectroscopía de IR. Por otro lado, estos defectos no fueron suficientes para afectar la estructura altamente empaquetada de la monocapa, como se observa en los valores altamente hidrofóbicos de WCA sin ningún cambio significativo al incrementar los ciclos de ZnO ALD.

En contraste, la muestra de Si muestra cómo los valores de WCA cambiaron drásticamente, desde altamente hidrofílicos (30 °) a menos hidrofílicos (75 °) y permanecieron con valores cercanos, incluso a 150 ciclos de ZnO ALD. Estos valores son similares a los reportados por Chai y colaboradores (Chai et al., 2014) para películas de ZnO en Si. Los primeros 10 ciclos incrementó a 50 ° y a 20 ciclos alcanzaron valores por encima de los 75 °. Lo anterior indica que, en los primeros ciclos, aunque hubo un crecimiento de ZnO, puede no ser un recubrimiento completo de la superficie del sustrato. A los 20 ciclos, se alcanza la saturación de la superficie con ZnO ya que, al incrementar, posteriormente, el número de ciclos no hay un cambio significativo en los valores de WCA. Baji y colaboradores encontraron evidencia similar en el proceso de nucleación de ZnO ALD en diferentes sustratos, donde ZnO en Si tiende a crecer en forma de islas en los primeros 15 ciclos (Baji et al., 2012).

La selección adecuada del tiempo de purga fue clave para obtener el resultado descrito en la **Figura 21**. Seo y colaboradores realizaron un estudio donde se llevó a cabo una parametrización extensiva para lograr ALD selectivo al área utilizando SAMs (Seo et al., 2017). Ellos estudiaron el mecanismo de depósito selectivo al área para nanopatrones de Al₂O₃. Inicialmente, evalúan el sistema de SAM de ODPA en un sustrato de titanio. Posteriormente, miden el WCA como función de los ciclos ALD de Al₂O₃ bajo los parámetros de una receta ALD típica para este material y encuentran una disminución gradual de los valores de WCA desde altamente hidrofóbicos (~110°) hasta altamente hidrofílicos (~45°) al incrementar gradualmente el número de ciclos ALD para la muestra con SAM de ODPA. Posterior a eso, realizaron un estudio computacional para la adsorción del precursor trimetilaluminio (TMA) utilizando teoría del funcional de la densidad. Encontraron un estado estable de fisisorción entre el precursor y el grupo terminal de la SAM. Ellos atribuyen la disminución gradual del WCA a este estado estable de fisisorción el cual causa la nucleación inicial en la superficie recubierta con ODPA. En este contexto, cuando ellos incrementan los tiempos de purga y reducen las presiones del precursor en los parámetros del ALD, mejoraron la eliminación de moléculas de precursor fisisorbidas en la SAM. Por lo tanto, el uso de tiempos de purga relativamente largos ayuda a mantener el retardo en la nucleación en la superficie de no crecimiento. Estos resultados previamente reportados se consideraron para seleccionar los tiempos de

purga utilizados es este estudio. Nuestros resultados fueron similares a aquellos obtenidos por Seo y colaboradores para su sistema óptimo hasta el grado de 150 ciclos.

4.2.3 Retardo de la nucleación y depósito selectivo al área

El análisis de la superficie por XPS apuntó el desempeño de la SAM de SA como una superficie inhibidora del crecimiento para depósito de capa atómica selectivo al área de óxido de zinc. Se estudió el porcentaje atómico de Zn al incrementar gradualmente el número de ciclos ALD para la SAM de SA y las referencias de Cu y Si. El espectro de sondeo (en inglés, survey) para la SAM de SA depositada en Cu y la referencia de Si (**Figura 22a y b**) muestra una tendencia clara en el aumento de la intensidad de los picos de Zn 2p al incrementar el número de ciclos y una diferencia remarcable entre la SAM de SA y las muestras de Si. Para la SAM de SA, la intensidad de los picos de Zn 2p fue muy baja comparada con la referencia de Si, incluso a 40 ciclos, implicando un retardo en la nucleación en la SAM de SA. Este comportamiento fue posteriormente confirmado al analizar los espectros XPS de las ventanas de alta resolución de Zn 2p, Cu 2p y Si 2p como una gráfica del porcentaje atómico de Zn como función de los ciclos ALD de ZnO (**Figura 24a**). Aunque las muestras de Cu con SAM de SA mostraron la presencia de Zn a los tres ciclos (**Figura 24b**) (~3%), no se observó un incremento significativo al incrementar el número de ciclos ALD de ZnO. Remarcablemente, a 40 ciclos, el cálculo solo indica un valor cercano al 5 % de la concentración de Zn.

Al comparar esta tendencia a la referencia de Si, es evidente que la SAM de SA inhibe el crecimiento de ZnO hasta cierto punto. Para la referencia de Si, se observa el crecimiento lineal de Zn desde el tercer ciclo, alcanzando cerca del 60 % a 40 ciclos.

Es interesante que la referencia de Cu mostró una relación de $Zn/[Zn+Cu]$ mayor que la de la SAM de SA, pero más bajo que la referencia de Si. Estos resultados son consistentes con las mediciones de WCA como función de los ciclos ALD. A 40 ciclos, se observan valores todavía altamente hidrofóbicos para las muestras de SA SAM, implicando que las cantidades pequeñas de ZnO son insuficientes para cambiar las propiedades de mojado de la superficie de forma significativa. Cuando se compararon los resultados con la capacidad de otras moléculas SAM para bloquear ALD, el ácido esteárico muestra una habilidad similar para inhibir, sin embargo, no bloquea el crecimiento perfectamente. Minaye-hashemi y colaboradores investigaron el uso de SAMs de octadeciltiol (ODT) (Minaye Hashemi et al., 2016) y ODPA (Hashemi et al., 2014) en Cu para inhibir el crecimiento ZnO y estos dos sistemas inhiben por lo menos 100 ciclos manteniendo los valores de 0% de Zn y una ruptura hasta los 350 ciclos.

Por otro lado, el efecto de inhibición del crecimiento es comparable con aquel reportado por Liu y colaboradores (Liu et al., 2021), quienes utilizaron SAMs octadeciltriclorosilano (ODTS) para inhibir el crecimiento en Si y estudiaron el rompimiento de la monocapa. Este sistema bloquea el crecimiento de ZnO, por lo menos, 25 ciclos. Por otra parte, Bobb-Semple y colaboradores (Bobb-Semple et al., 2019) reportan que el sistema de Cu-ODPA presenta atenuación del crecimiento de ZnO después de 25 ciclos ($Zn/[Zn+Cu] \sim 10\%$).

Hay una gran cantidad de variables, de las cuales depende el desempeño del sistema de depósito selectivo como el precursor ALD, la cristalinidad, el recubrimiento y empaquetamiento de la monocapa y, a su vez, el sustrato. Como se discute en el trabajo de Bobb-Semple y colaboradores (Bobb-Semple et al., 2019), la preparación del sustrato puede impactar significativamente en la formación de la SAM y en la habilidad para bloquear el ALD. Ellos también muestran que el límite de rompimiento para el bloqueo de ZnO ALD en Cu-ODPA es 25 ciclos, mientras que en otros reportes es 200 ciclos (Hashemi et al., 2014) y especulan que las características iniciales de la superficie de Cu fueron diferentes debido al tipo al método de depósito.

Nuestros resultados muestran que el crecimiento en Cu inicia a partir de los ciclos ALD iniciales para el caso de ácido esteárico. Curiosamente, la tendencia observada en el porcentaje atómico determinado por XPS para la SAM de SA en Cu implica que sucede un proceso distinto de la nucleación típica. Desde los primeros 3 a 5 ciclos, se observa una tendencia lineal con una pendiente similar a los sustratos de referencia de Cu y Si. A continuación, no se observa un cambio significativo al irse acumulando el número de ciclos ALD. En este sentido, se especula que este comportamiento puede deberse a la presencia de defectos sutiles en la monocapa, como agujeros de alfiler (del inglés “pinholes”) en la SAM (Liu et al., 2021), o la temperatura empleada en el reactor ALD favorece la formación de defectos conformacionales de tipo *gauche*, permitiendo la difusión del precursor DEZ (Du et al., 1998; Liu et al., 2021). Por otro lado, la posible presencia de una cantidad mínima de moléculas desordenadas remanente de ácido esteárico en la superficie de la monocapa podría haber proporcionado las anclas químicas para unir trazas de ZnO en ciclos tempranos. No obstante, la evidencia aquí necesita ser más concluyente y es necesario hacer más estudios.

Como mencionan Lee y colaboradores (W. Lee et al., 2010b), si la reactividad o la afinidad al oxígeno es lo suficientemente fuerte, el precursor puede penetrar la SAM para reaccionar con la superficie del sustrato. Tomando lo anterior como base, una explicación más plausible puede ser que el proceso de difusión del precursor de DEZ sucedió en los primeros ciclos, alcanzando la interfaz sustrato-grupo cabeza y

reaccionando para formar, posiblemente, una especie de terminación no reactiva. El agua no pudiese haber difundido debido a la alta hidrofobicidad, de esta manera, atenuando posteriormente el crecimiento de ZnO. Esta explicación estaría de acuerdo con los resultados de XPS para el porcentaje atómico de O como función de ciclos ALD (**Anexo C: Figura 30a y b**), donde el porcentaje atómico de oxígeno permanece sin cambio aparente comparado con la referencia de Si, que presentó un aumento lineal del porcentaje de O. Por otra parte, Chen y colaboradores (R. Chen et al., 2005) discuten que, para bloquear el proceso ALD efectivamente, es necesario utilizar una monocapa altamente hidrofóbica y densamente empaquetada para repeler la permeación de los precursores ALD. Sin embargo, también es sabido que los defectos, como los huecos de alfiler y las fronteras de dominio ocurren naturalmente en la formación de la SAM (Vericat et al., 2005) permitiendo la difusión de DEZ hasta cierto punto. No obstante, es necesario realizar más estudios para corroborar la presente especulación.

Sin embargo, la atenuación del crecimiento de ZnO permanece por lo menos durante 40 ciclos, comparable a otros sistemas a otros sistemas de SAM utilizados en aplicaciones de ALD selectivo al área, por ejemplo, ODPa (Bobb-Semple et al., 2019) y ODTs (Liu et al., 2021). Estas dos moléculas SAM son removidas por decapado con ácido (Minaye Hashemi et al., 2015) y métodos oxidativos (W. Lee et al., 2008; W. Lee & Prinz, 2009). Cabe destacar que la remoción de la SAM de SA en Cu fue posible con métodos más suaves.

4.2.4 Desorción molecular de ácido esteárico en diferentes ambientes de polaridad

Finalmente, se estudió la cinética de desorción de la monocapa bajo diferentes condiciones de solvente. Se sumergió una muestra de SAM de SA en Cu en agua, etanol y acetona y se efectuaron mediciones de ángulo de contacto de agua como función del tiempo de inmersión. La **Figura 25** presenta un perfil de reducción de la hidrofobicidad de superficie como función del tiempo de inmersión, mostrando dos regiones de características. Dependiendo de la polaridad del solvente de inmersión, este perfil cambió, principalmente en la región inicial. El fenómeno observado se puede entender por las diferentes velocidades de desorción, dependiendo en las condiciones del solvente. Esta región inicial en la curva resultó en una pendiente menos pronunciada para el agua que aquellas del etanol y la acetona, alcanzando los valores de estabilización cerca de los 40 min (**Anexo D: Figura 31**). Esto era esperado ya que el grupo metilo terminal es hidrofóbico. Por lo tanto, las interacciones son menos favorecidas entre la SAM y las moléculas del agua. No obstante, aunque el proceso parece relativamente lento, la hidrofobicidad disminuyó gradualmente, hasta estabilizarse eventualmente alrededor de los 88 °. Comparado con el etanol y la acetona, el ángulo de estabilización es más hidrofóbico. Esta diferencia se puede atribuir a una

posible oxidación gradual de la superficie de cobre debida al prolongado tiempo de inmersión en agua ya que los valores de WCA para una superficie oxidada de cobre son muy similares (Kaur et al., 2022).

Por otra parte, la desorción en etanol y acetona resultó curiosamente rápida, mostrando que en los primeros 3 minutos de inmersión en etanol, la curva alcanza valores donde un cambio significativo no es apreciable. Para la acetona, estos valores estables se alcanzaron a los 10 minutos de inmersión. El proceso de desorción es más rápido en etanol que en acetona, aunque el etanol (constante dieléctrica: 25.16) (Gregory & Clarke, 2005) es más polar que acetona (constante dieléctrica: 21.13) (Gregory & Clarke, 2005). Esto implica que solventes de polaridad intermedia, como los alcoholes, son mejores para la remoción de la SAM de SA que agua (polaridad alta) o acetona, que es menos polar que el etanol. Esta particularidad proporciona una excelente oportunidad para el ALD selectivo al área, ya que no es necesario ningún tratamiento fuerte, por ejemplo, decapado con ácidos para remover la SAM residual.

Considerando el eficiente desempeño del etanol, se estudió, posteriormente, la desorción de la monocapa por ATR-IR en este solvente, por medio de la medición de los espectros a diferentes tiempos de inmersión. Se observó la disminución de la intensidad de absorción del estiramiento $\nu\text{CH}_2_{\text{as}}$, como se muestra en la **Figura 26a**. Cuando comparamos estos resultados con el WCA como función de tiempo de inmersión en el mismo solvente, la absorción decae drásticamente a los 10 min. En comparación, en WCA a los 3 minutos, si asumimos que el comportamiento es similar a aquel de la desorción de ácido esteárico en Al_2O_3 estudiado por Lim y colaboradores (Lim et al., 2007), esta diferencia puede ser atribuida a la formación de islas y parches como fracciones de la SAM después de los primeros minutos de inmersión en etanol, cambiando drásticamente las propiedades de mojado. En su trabajo, Lim y colaboradores muestran que el WCA se estabiliza después de una disminución drástica alrededor de los 120 minutos de inmersión en agua. Sin embargo, después de 240 minutos de inmersión, el espectro de IR muestra solo un 40 % de reducción en la intensidad de absorción al compararse con el espectro del recubrimiento total.

Por otra parte, al incrementar el tiempo de inmersión, la posición de los máximos de absorción de los estiramientos metileno simétrico y antisimétrico permanece en los mismos valores ($\nu\text{CH}_2_{\text{as}} < 2918 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu\text{CH}_2_{\text{s}} < 2850 \text{ cm}^{-1}$) (**Figura 26b**), solo cambia la intensidad de absorción, implicando que la fracción de monocapa remanente permanece empaquetada y ordenada, este comportamiento también es de acuerdo con el trabajo de Lim y colaboradores (Lim et al., 2007). A su vez, el tiempo de inmersión requerido para alcanzar valores de absorción cerca de la referencia (recubrimiento muy bajo) es relativamente corto y es más accesible que el agua. Esto pone en evidencia la viabilidad de etanol como un eficiente, accesible y suave solvente para remover la SAM después del proceso ALD.

Capítulo 5. Conclusiones

El presente trabajo se divide en dos partes. En la primera, se estudia la adsorción de surfactante monoestearato de sorbitano en superficies de cobre y óxido de cobre utilizando métodos de la teoría del funcional de la densidad y modelando el grupo cabeza de la molécula como monoacetato de sorbitano. Se presenta una evaluación sistemática de las configuraciones de adsorción más probables y se identifican las interacciones responsables de la adsorción.

Las consideraciones para entender las interacciones entre molécula- metal y molécula- óxido metálico incluyen el carácter electro donador y atractor de los grupos funcionales y la configuración espacial de la molécula. El análisis geométrico revela dos orientaciones principales, una con el anillo de THF perpendicular a la superficie (“orientada de pie”) y otra donde el anillo está de cara a la superficie (“orientada plana”). Para el Cu (111) la configuración más estable fue la “orientada de pie”. Para la superficie de Cu₂O (111), los átomos de cobre insaturados de forma coordinativa (CUS) son los sitios de unión más probables, mientras que los átomos de oxígeno permiten la formación de interacciones de enlace de hidrógeno. La adsorción en el óxido cuproso es casi doblemente más estable que para el cobre prístino. Esta diferencia en energía recae en la conformación molecular y comportamiento de la adsorción hacia la superficie, donde en el Cu₂O, SMA tiende a adsorberse por quimisorción y en el cobre prístino la adsorción por fisorción resulta más estable.

El análisis de transferencia de carga revela que la transferencia de carga metal a ligando existe entre Cu CUS y los grupos hidroxilo de SMA. Finalmente, el análisis de interacciones no covalentes (NCI) revela la contribución de enlaces de hidrógeno y muestra la importancia de las interacciones de van der Waals en la energía de adsorción.

Estos resultados proporcionan una pista para la formación de monocapas autoensambladas y el depósito de capa atómica selectivo al área, donde se necesita una remoción eficiente del inhibidor. Para lograr una adsorción más estable de esta molécula, es posible que se requieran temperaturas de depósito para controlar el factor conformacional. También, este estudio da una visión hacia cómo el grupo cabeza de los surfactantes Span interacciona con superficies de cobre y óxido de cobre, que es un sistema de interés específico para las técnicas de nanofabricación “bottom-up” como el depósito de capa atómica selectivo al área. En la segunda parte, se evalúa la formación, estabilidad térmica y aplicabilidad de la monocapa autoensamblada de ácido esteárico en cobre como una superficie de no crecimiento en el depósito

selectivo al área de ZnO utilizando SiO₂ nativo como superficie de crecimiento. Finalmente, se estudia la remoción de la monocapa residual.

El ácido esteárico forma monocapas autoensambladas densamente empaquetadas y altamente hidrofóbicas en cobre, presentado valores de ángulo de contacto de agua más altos que 110°. El sistema resulta, a su vez, altamente ordenado y presentó estabilidad a las temperaturas de trabajo ALD exhibiendo una transición de fase de 170 °C del estado ordenado al desordenado. Este resultado define una ventana de temperatura de trabajo ALD por debajo de la temperatura de transición de fase. La optimización de las condiciones ALD para lograr depósito selectivo al área por medio de mediciones de WCA como función del número de ciclos de ZnO da una visión hacia las limitaciones del uso de SAMs como inhibidores de crecimiento, como el impacto de la fisisorción del precursor en la monocapa terminada en grupos metilo en la pérdida gradual de la inhibición del crecimiento. Por otro lado, el retardo en la nucleación se confirmó por XPS y muestra una atenuación del crecimiento de ZnO hasta los 40 ciclos ALD. Este resultado apunta la capacidad de inhibición de la SAM de SA y su potencial aplicación en depósitos selectivos al área

Finalmente, la investigación de la remoción de la SAM revela que la SAM de ácido esteárico puede ser fácilmente removida con solventes moderadamente polares como lo es el etanol. Esto es una gran ventaja contra otras moléculas empleadas para formar monocapas autoensambladas, las cuales necesitan decapados químicos para remover la SAM residual en el sistema de ALD selectivo.

Literatura citada

- Abrahami, S. T., Chiter, F., Klein, L. H., Maurice, V., Terryn, H., Costa, D., & Marcus, P. (2019). In Situ EC-STM Study and DFT Modeling of the Adsorption of Glycerol on Cu(111) in NaOH Solution. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(36), 22228–22238. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04856>
- Allara, D. L., & Nuzzo, R. G. (1985). Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface. *Langmuir*, 1(1), 45–52.
- Bader, R. (1990). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*: Oxford Univ. Press.: Oxford.
- Bader, R. F. W. (1991). A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91(5), 893–928. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
- Baji, Z., Lábadı, Z., Horváth, Z. E., Molnár, G., Volk, J., Bársony, I., & Barna, P. (2012). Nucleation and growth modes of ALD ZnO. *Crystal Growth and Design*, 12(11), 5615–5620. <https://doi.org/10.1021/cg301129v>
- Bensebaa, F., Ellis, T. H., Badia, A., & Lennox, R. B. (1998). *Thermal Treatment of n-Alkanethiolate Monolayers on Gold, As Observed by Infrared Spectroscopy*.
- Bobb-Semple, D., Nardi, K. L., Draeger, N., Hausmann, D. M., & Bent, S. F. (2019). Area-Selective Atomic Layer Deposition Assisted by Self-Assembled Monolayers: A Comparison of Cu, Co, W, and Ru. *Chemistry of Materials*, 31(5), 1635–1645. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04926>
- Cabrita, J. F., Viana, A. S., & Abrantes, L. M. (2010). *Copper Protection by Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers*.
- Calderón, C. A., Ojeda, C., MacAgno, V. A., Paredes-Olivera, P., & Patrino, E. M. (2010). Interaction of oxidized copper surfaces with alkanethiols in organic and aqueous solvents. the mechanism of Cu₂O reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(9), 3945–3957. <https://doi.org/10.1021/jp9045148>
- Chai, Z., Liu, Y., Lu, X., & He, D. (2014). Reducing adhesion force by means of atomic layer deposition of ZnO films with nanoscale surface roughness. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(5), 3325–3330. <https://doi.org/10.1021/am4053333>
- Chen, K., & Bent, S. F. (2006). Highly stable monolayer resists for atomic layer deposition on germanium and silicon. *Chemistry of Materials*, 18(16), 3733–3741. <https://doi.org/10.1021/cm0607785>
- Chen, R., Kim, H., McIntyre, P. C., & Bent, S. F. (2005). Investigation of self-assembled monolayer resists for hafnium dioxide atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 17(3), 536–544. <https://doi.org/10.1021/cm0486666>
- Chen, S. H., & Frank, C. W. (1989). Infrared and fluorescence spectroscopic studies of self-assembled n-alkanoic acid monolayers. *Langmuir*, 5(4), 978–987. <https://doi.org/10.1021/la00088a017>
- Chen, S. H., & Frank, C. W. (1990). *n-Alkanoic acid self-assembled monolayers: Adsorption kinetics*. ACS Publications.

- Cheng, S. S., Scherson, D. A., & Sukenik, C. N. (1992). In situ observation of monolayer self-assembly by FTIR/ATR. *Journal of the American Chemical Society*, *114*(13), 5436–5437.
- Chiter, F., Costa, D., Maurice, V., & Marcus, P. (2020). DFT-Based Cu(111)|Cu₂O(111) Model for Copper Metal Covered by Ultrathin Copper Oxide: Structure, Electronic Properties, and Reactivity. *Journal of Physical Chemistry C*, *124*(31), 17048–17057. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04453>
- Contreras-García, J., Johnson, E. R., Keinan, S., Chaudret, R., Piquemal, J.-P., Beratan, D. N., & Yang, W. (2011). NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *7*(3), 625–632. <https://doi.org/10.1021/ct100641a>
- Dannenberger, O., Buck, M., & Grunze, M. (1999). Self-Assembly of n-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation. *The Journal of Physical Chemistry B*, *103*(12), 2202–2213. <https://doi.org/10.1021/jp983433l>
- Doudevski, I., Hayes, W. A., & Schwartz, D. K. (1998). Submonolayer island nucleation and growth kinetics during self-assembled monolayer formation. *Physical review letters*, *81*(22), 4927. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4927>
- Du, X., Shi, B., & Liang, Y. (1998). N-octadecanoyl-L-alanine amphiphile monolayer at the air/water interface and LB film studied by FTIR spectroscopy. *Langmuir*, *14*(13), 3631–3636. <https://doi.org/10.1021/la971095u>
- Fonder, G., Minet, I., Volcke, C., Devillers, S., Delhalle, J., & Mekhalif, Z. (2011). Anchoring of alkylphosphonic derivatives molecules on copper oxide surfaces. *Applied Surface Science*, *257*(14), 6300–6307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.071>
- Gattinoni, C., & Michaelides, A. (2015). Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides. *Surface Science Reports*, *70*(3), 424–447. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.07.001>
- Gatzen, H. H., Saile, V., & Leuthold, J. (2015). Nanofabrication by Self-Assembly. En H. H. Gatzen, V. Saile, & J. Leuthold (Eds.), *Micro and Nano Fabrication: Tools and Processes* (pp. 409–423). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44395-8_8
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., Gironcoli, S. De, Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., ... Umari, P. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Gregory, A. P., & Clarke, R. N. (2005). Traceable measurements of the static permittivity of dielectric reference liquids over the temperature range 5–50 °C. *Measurement Science and Technology*, *16*(7), 1506–1516. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/16/7/013>
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *Journal of Chemical Physics*, *132*(15). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>

- Guerrero-Sánchez, J., Takeuchi, N., & Zaera, F. (2019). Density Functional Theory Study of the Surface Adsorption and Dissociation of Copper(I) Acetamidinates on Cu(110) Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(7), 4341–4348. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12131>
- Gustinčič, D., & Kokalj, A. (2015). A DFT study of adsorption of imidazole, triazole, and tetrazole on oxidized copper surfaces: Cu₂O(111) and Cu₂O(111)-w/o-CuCUS. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(43), 28602–28615. <https://doi.org/10.1039/c5cp03647j>
- Hashemi, F. S. M., Prasittichai, C., & Bent, S. F. (2014). A New Resist for Area Selective Atomic and Molecular Layer Deposition on Metal–Dielectric Patterns. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(20), 10957–10962. <https://doi.org/10.1021/jp502669f>
- Herzer, N., Hoepfner, S., & Schubert, U. S. (2010). Fabrication of patterned silane based self-assembled monolayers by photolithography and surface reactions on silicon-oxide substrates. *Chemical Communications*, 46(31), 5634–5652. <https://doi.org/10.1039/C0CC00674B>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Jadhav, S. A. (2011). Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: An overview. *Central European Journal of Chemistry*, 9(3), 369–378. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0024-8>
- Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J., Cohen, A. J., & Yang, W. (2010). Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132(18), 6498–6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>
- Karpovich, D. S., & Blanchard, G. J. (1994). Direct Measurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface. En *Langmuir* (Vol. 10).
- Karpovich, D. S., & Blanchard, G. J. (1995). An Undergraduate Laboratory Experiment for the Direct Measurement of Monolayer-Formation Kinetics. *Journal of Chemical Education*, 72(5), 466. <https://doi.org/10.1021/ed072p466>
- Kaur, J., Khanna, A., Kumar, R., & Chandra, R. (2022). Growth and characterization of Cu₂O and CuO thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08506-0>
- Kokalj, A., & Peljhan, S. (2015). Density functional theory study of adsorption of benzotriazole on Cu₂O surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(21), 11625–11635. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01677>
- Kosuri, M. R., Cone, R., Li, Q., Han, S. M., Bunker, B. C., & Mayer, T. M. (2004). Adsorption kinetics of 1-alkanethiols on hydrogenated Ge(111). *Langmuir*, 20(3), 835–840. <https://doi.org/10.1021/la035521p>
- Kulkarni, S. A., Mirji, S. A., Mandale, A. B., Gupta, R. P., & Vijayamohan, K. P. (2005). Growth kinetics and thermodynamic stability of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer on Si (100) substrate. *Materials Letters*, 59(29–30), 3890–3895. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.026>
- Langmuir, I., & Blodgett, K. B. (1935). Über einige neue Methoden zur Untersuchung von monomolekularen Filmen. *Colloid & Polymer Science*, 73(3), 257–263.

- Larrabee, T. J., Mallouk, T. E., & Allara, D. L. (2013). An atomic layer deposition reactor with dose quantification for precursor adsorption and reactivity studies. *Review of Scientific Instruments*, *84*(1). <https://doi.org/10.1063/1.4774042>
- Lee, J. P., & Sung, M. M. (2004). A new patterning method using photocatalytic lithography and selective atomic layer deposition. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(1), 28–29.
- Lee, W., Chao, C.-C., Jiang, X., Hwang, J., Bent, S., & Prinz, F. (2008). Oxidative Removal of Self-Assembled Monolayers for Selective Atomic Layer Deposition. *ECS Transactions*, *16*(4), 173–179. <https://doi.org/10.1149/1.2979992>
- Lee, W., Dasgupta, N. P., Trejo, O., Lee, J. R., Hwang, J., Usui, T., & Prinz, F. B. (2010a). Area-selective atomic layer deposition of lead sulfide: Nanoscale patterning and DFT simulations. *Langmuir*, *26*(9), 6845–6852. <https://doi.org/10.1021/la904122e>
- Lee, W., Dasgupta, N. P., Trejo, O., Lee, J.-R., Hwang, J., Usui, T., & Prinz, F. B. (2010b). Area-Selective Atomic Layer Deposition of Lead Sulfide: Nanoscale Patterning and DFT Simulations. *Langmuir*, *26*(9), 6845–6852. <https://doi.org/10.1021/la904122e>
- Lee, W., & Prinz, F. B. (2009). Area-Selective Atomic Layer Deposition Using Self-Assembled Monolayer and Scanning Probe Lithography. *Journal of The Electrochemical Society*, *156*(9), G125. <https://doi.org/10.1149/1.3158593>
- Li, C., Wang, F., Li, S. F., Sun, Q., & Jia, Y. (2010). Stability and electronic properties of the O-terminated Cu₂O(111) surfaces: First-principles investigation. *Physics Letters A*, *374*(29), 2994–2998. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2010.05.029>
- Li, M., Huang, X., Luo, W., Chen, Y., Han, F., & Cheng, X. (2020). Thermal degradation behavior of self-assembled monolayer surfactant on silicon substrate. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, *38*(3), 032602. <https://doi.org/10.1116/1.5143307>
- Li, S., Zheng, Y., Qi, Z., Li, X., & Chen, C. (2016). Thermal Behavior of Self-assembled Stearic Acid Monolayers on Sapphire Surface. *Physics Procedia*, *85*, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.079>
- Lim, M. S., Feng, K., Chen, X., Wu, N., Raman, A., Nightingale, J., Gawalt, E. S., Korakakis, D., Hornak, L. A., & Timperman, A. T. (2007). Adsorption and desorption of stearic acid self-assembled monolayers on aluminum oxide. *Langmuir*, *23*(5), 2444–2452. <https://doi.org/10.1021/la061914n>
- Liu, T. L., Nardi, K. L., Draeger, N., Hausmann, D. M., & Bent, S. F. (2020). Effect of Multilayer versus Monolayer Dodecanethiol on Selectivity and Pattern Integrity in Area-Selective Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *12*(37), 42226–42235. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08873>
- Liu, T. L., Zeng, L., Nardi, K. L., Hausmann, D. M., & Bent, S. F. (2021). Characterizing Self-Assembled Monolayer Breakdown in Area-Selective Atomic Layer Deposition. *Langmuir*, *37*(39), 11637–11645. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02211>
- López-González, L. E., Ponce-Pérez, R., Takeuchi, N., Tiznado, H., & Guerrero-Sánchez, J. (2022). Adsorption of sorbitan ester surfactant on copper and Cuprous oxide surfaces: A density functional theory study. *Applied Surface Science*, *589*, 153061. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153061>

- Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., & Whitesides, G. M. (2005). Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical reviews*, *105*(4), 1103–1170.
- Lu, Y., & Miller, J. D. (2002). Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, *256*(1), 41–52. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8112>
- Mackus, A. J. M., Merx, M. J. M., & Kessels, W. M. M. (2019). From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity. *Chemistry of Materials*, *31*(1), 2–12. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03454>
- McGovern, M. E., Kallury, K. M. R., & Thompson, M. (1994). Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane. *Langmuir*, *10*(10), 3607–3614. <https://doi.org/10.1021/la00022a038>
- Meltzer, C., Yu, H., Peukert, W., & Braunschweig, B. (2018). Molecular structure of octadecylphosphonic acids during their self-assembly on α -Al₂O₃(0001). *Physical Chemistry Chemical Physics*, *20*(29), 19382–19389. <https://doi.org/10.1039/c8cp02391c>
- Minaye Hashemi, F. S., Birchansky, B. R., & Bent, S. F. (2016). Selective Deposition of Dielectrics: Limits and Advantages of Alkanethiol Blocking Agents on Metal–Dielectric Patterns. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*(48), 33264–33272. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09960>
- Minaye Hashemi, F. S., Prasittichai, C., & Bent, S. F. (2015). Self-Correcting Process for High Quality Patterning by Atomic Layer Deposition. *ACS Nano*, *9*(9), 8710–8717. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03125>
- Mirji, S. A. (2006). Octadecyltrichlorosilane adsorption kinetics on Si(100)/SiO₂ surface: Contact angle, AFM, FTIR and XPS analysis. *Surface and Interface Analysis*, *38*(3), 158–165. <https://doi.org/10.1002/sia.2309>
- Mishra, A. K., Roldan, A., & De Leeuw, N. H. (2016). A density functional theory study of the adsorption behaviour of CO₂ on Cu₂O surfaces. *Journal of Chemical Physics*, *145*(4). <https://doi.org/10.1063/1.4958804>
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, *13*(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Moshe, H., & Mastai, Y. (2013). Atomic layer deposition on self-assembled-monolayers. En *Materials Science-Advanced Topics*. IntechOpen.
- Nie, H.-Y., McIntyre, N. S., & Lau, W. M. (2007). Selective removal of octadecylphosphonic acid (OPA) molecules from their self-assembled monolayers (SAMs) formed on a Si substrate. *Journal of Physics: Conference Series*, *61*, 869–873. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/61/1/173>
- Nie, H.-Y., Walzak, M. J., & McIntyre, N. S. (2006). Delivering Octadecylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on a Si Wafer and Other Oxide Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(42), 21101–21108. <https://doi.org/10.1021/jp062811g>
- Nuzzo, R. G., & Allara, D. L. (1983). Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, *105*(13), 4481–4483.

- Ogawa, H., Chihara, T., & Taya, K. (1985). Selective monomethyl esterification of dicarboxylic acids by use of monocarboxylate chemisorption on alumina. *Journal of the American Chemical Society*, 107(5), 1365–1369.
- Otero-De-La-Roza, A., Johnson, E. R., & Luaña, V. (2014). Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Computer Physics Communications*, 185(3), 1007–1018. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.10.026>
- Ozin, G. A., Hou, K., Lotsch, B. V., Cademartiri, L., Puzzo, D. P., Scotognella, F., Ghadimi, A., & Thomson, J. (2009). Nanofabrication by self-assembly. *Materials Today*, 12(5), 12–23.
- Pasquali, M., De Gendt, S., & Armini, S. (2021). Understanding the impact of Cu surface pre-treatment on Octadecanethiol-derived self-assembled monolayer as a mask for area-selective deposition. *Applied Surface Science*, 540(P1), 148307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148307>
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2014). *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning.
- Peltonen, L., Hirvonen, J., & Yliruusi, J. (2001). *The Effect of Temperature on Sorbitan Surfactant Monolayers*. 138, 134–138. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7520>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*.
- Perrin, C. L. (2009). Symmetry of hydrogen bonds in solution. *Pure and Applied Chemistry*, 81(4), 571–583. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-08-14>
- Prashar, D. (2012). Self assembled monolayers-a review. *Int J ChemTech Res*, 4(1), 258–265.
- Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M., & Zuilhof, H. (2014). Covalent surface modification of oxide surfaces. En *Angewandte Chemie - International Edition*. Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>
- Richter, A. G., Yu, C.-J., Datta, A., Kmetko, J., & Dutta, P. (2000). In situ and interrupted-growth studies of the self-assembly of octadecyltrichlorosilane monolayers. *Physical Review E*, 61(1), 607. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevE.61.607>
- Ritwiset, A., Kongsuk, S., & Johns, J. (2014). Molecular structure and stability of the sorbitan monostearate (Span60) monolayers film at the water–air interface: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Molecular Liquids*, 195, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.02.032>
- Sanderson, R. T. (Robert T. (1976). *Chemical bonds and bond energy*. Academic Press.
- Schlenoff, J. B., Li, M., & Ly, H. (1995). Stability and Self-Exchange in Alkanethiol Monolayers. En *J. Am. Chem. Soc* (Vol. 117).
- Schwartz, D. K. (2001). Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation. *Annual Review of Physical Chemistry*, 52(1), 107–137. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.52.1.107>
- Seo, S., Yeo, B. C., Han, S. S., Yoon, C. M., Yang, J. Y., Yoon, J., Yoo, C., Kim, H. J., Lee, Y. B., Lee, S. J., Myoung, J. M., Lee, H. B. R., Kim, W. H., Oh, I. K., & Kim, H. (2017). Reaction Mechanism of Area-Selective Atomic Layer Deposition for Al₂O₃ Nanopatterns. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(47), 41607–41617. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13365>

- Snyder, R. G., Strauss, H. L., & Elliger, C. A. (1982). C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long, Disordered Chains. En *J. Phys. Chem* (Vol. 86).
- Srisombat, L., Jamison, A. C., & Lee, T. R. (2011). Stability: A key issue for self-assembled monolayers on gold as thin-film coatings and nanoparticle protectants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 390(1–3), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.09.020>
- Sun, B. Z., Chen, W. K., & Xu, Y. J. (2010). Reaction mechanism of CO oxidation on Cu₂O(111): A density functional study. *The Journal of Chemical Physics*, 133(15), 154502. <https://doi.org/10.1063/1.3489663>
- Takahashi, O., Kohno, Y., & Nishio, M. (2010). Relevance of weak hydrogen bonds in the conformation of organic compounds and bioconjugates: Evidence from recent experimental data and high-level ab initio MO calculations. *Chemical Reviews*, 110(10), 6049–6076. <https://doi.org/10.1021/cr100072x>
- Talesh Bahrami, H. R., Azizi, A., & Saffari, H. (2019). Influence of different parameters of preparing self-assembled monolayers on copper surfaces in the dropwise condensation heat transfer: an experimental study. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 41(3). <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1660-8>
- Tao, Y.-T. (1993). Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum. En *J. Am. Chem. Soc* (Vol. 115).
- Thissen, P., Valtiner, M., & Grundmeier, G. (2010). Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminum Oxide Surfaces in Aqueous Solution. *Langmuir*, 26(1), 156–164. <https://doi.org/10.1021/la900935s>
- Thompson, W. R., & Pemberton, J. E. (1995). Characterization of Octadecylsilane and Stearic Acid Layers on Al₂O₃ Surfaces by Raman Spectroscopy. En *Langmuir* (Vol. 11).
- Tolstoy, V. P., Chernyshova, I., & Skryshevsky, V. A. (2003). *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. John Wiley & Sons.
- Ulman, A. (1996). *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*.
- Valiokas, R., Östblom, M., Svedhem, S., Svensson, S. C. T., & Liedberg, B. (2002). Thermal stability of self-assembled monolayers: Influence of lateral hydrogen bonding. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(40), 10401–10409. <https://doi.org/10.1021/jp0200526>
- Vanderbilt, D. (1990). *Rapid Communications*. 41(11), 7892–7895.
- Vericat, C., Vela, M. E., & Salvarezza, R. C. (2005). Self-assembled monolayers of alkanethiols on Au(111): Surface structures, defects and dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3258–3268. <https://doi.org/10.1039/b505903h>
- Wan, X., Lieberman, I., Asyuda, A., Resch, S., Seim, H., Kirsch, P., & Zharnikov, M. (2020). Thermal Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Alumina Substrates. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(4), 2531–2542. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10628>
- Wang, Y., & Lieberman, M. (2003). Growth of Ultrasooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂. *Langmuir*, 19(4), 1159–1167. <https://doi.org/10.1021/la020697x>

Wells, A. F. (2012). *Structural inorganic chemistry*. Oxford university press.

Yao, Y., Guerrero-Sánchez, J., Takeuchi, N., & Zaera, F. (2019). Co-adsorption of Formic Acid and Hydrazine on Cu(110) Single-Crystal Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(13), 7584–7593. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01804>

Yu, X., Zhang, X., Tian, X., Wang, S., & Feng, G. (2015). Density functional theory calculations on oxygen adsorption on the Cu₂O surfaces. *Applied Surface Science*, 324, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.056>

Anexos

Anexo A

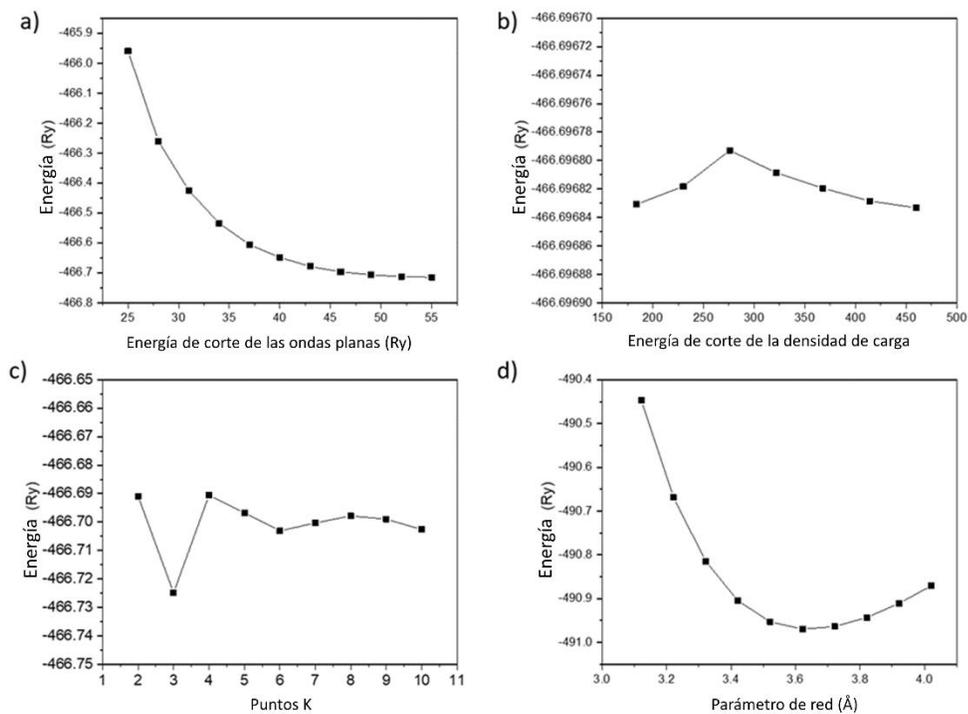


Figura 27. Optimización de parámetros computacionales para Cobre en bulto. La energía total del sistema en función de (a) corte de energía de onda simple, (b) corte de energía de densidad de carga, (c) puntos k, (d) parámetro de red.

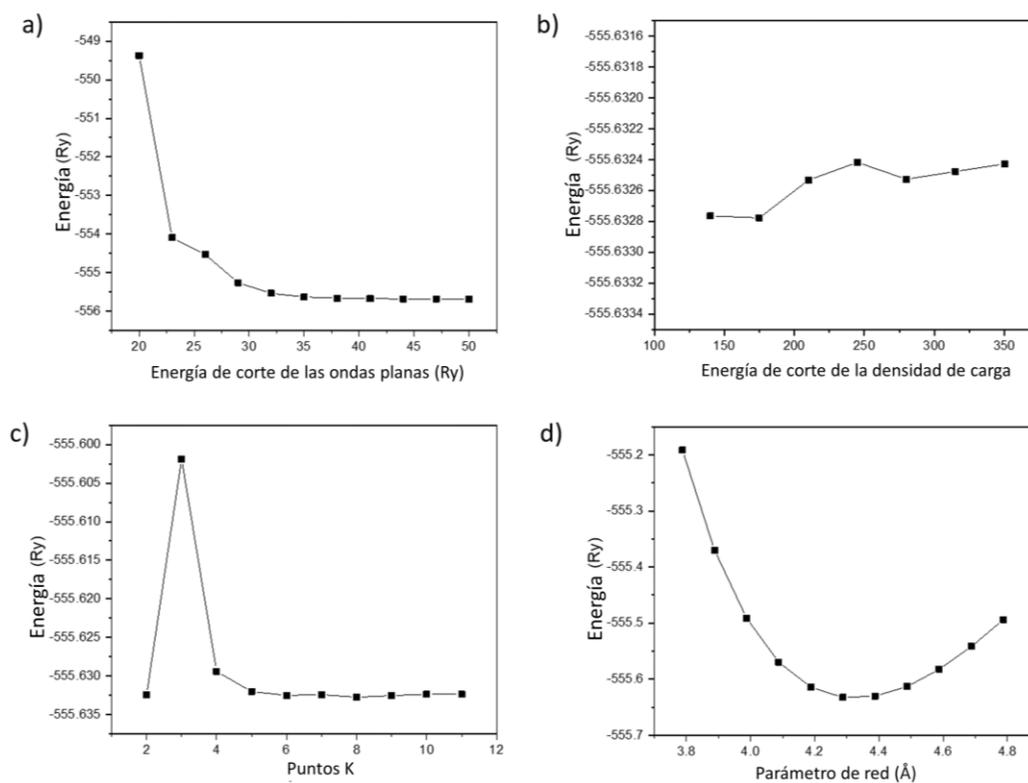


Figura 28. Optimización de parámetros computacionales para Cu₂O en bulto. La energía total del sistema en función de (a) corte de energía de onda simple, (b) corte de energía de densidad de carga, (c) puntos k, (d) parámetro de red.

Anexo B

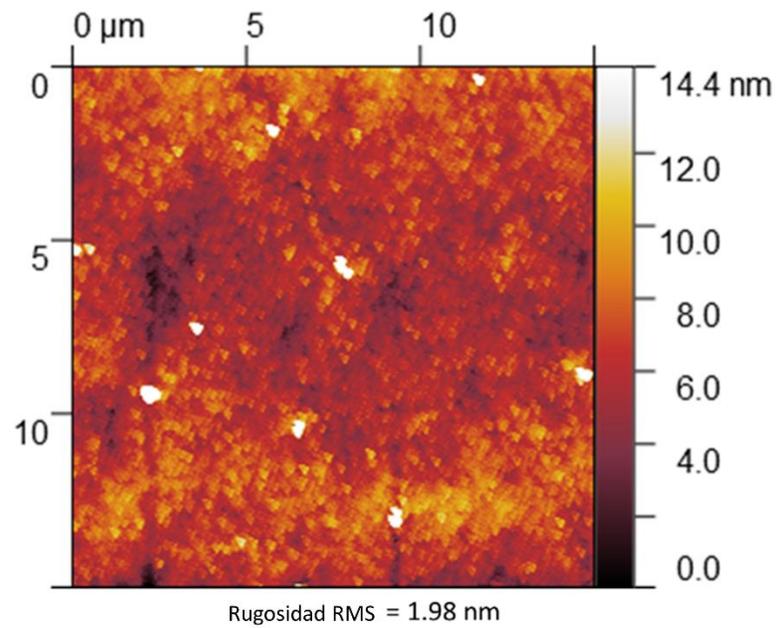


Figura 29. Imagen de topografía de microscopía de fuerza atómica en modo de contacto de una película delgada de Cu depositada por evaporación térmica sobre Si.

Anexo C

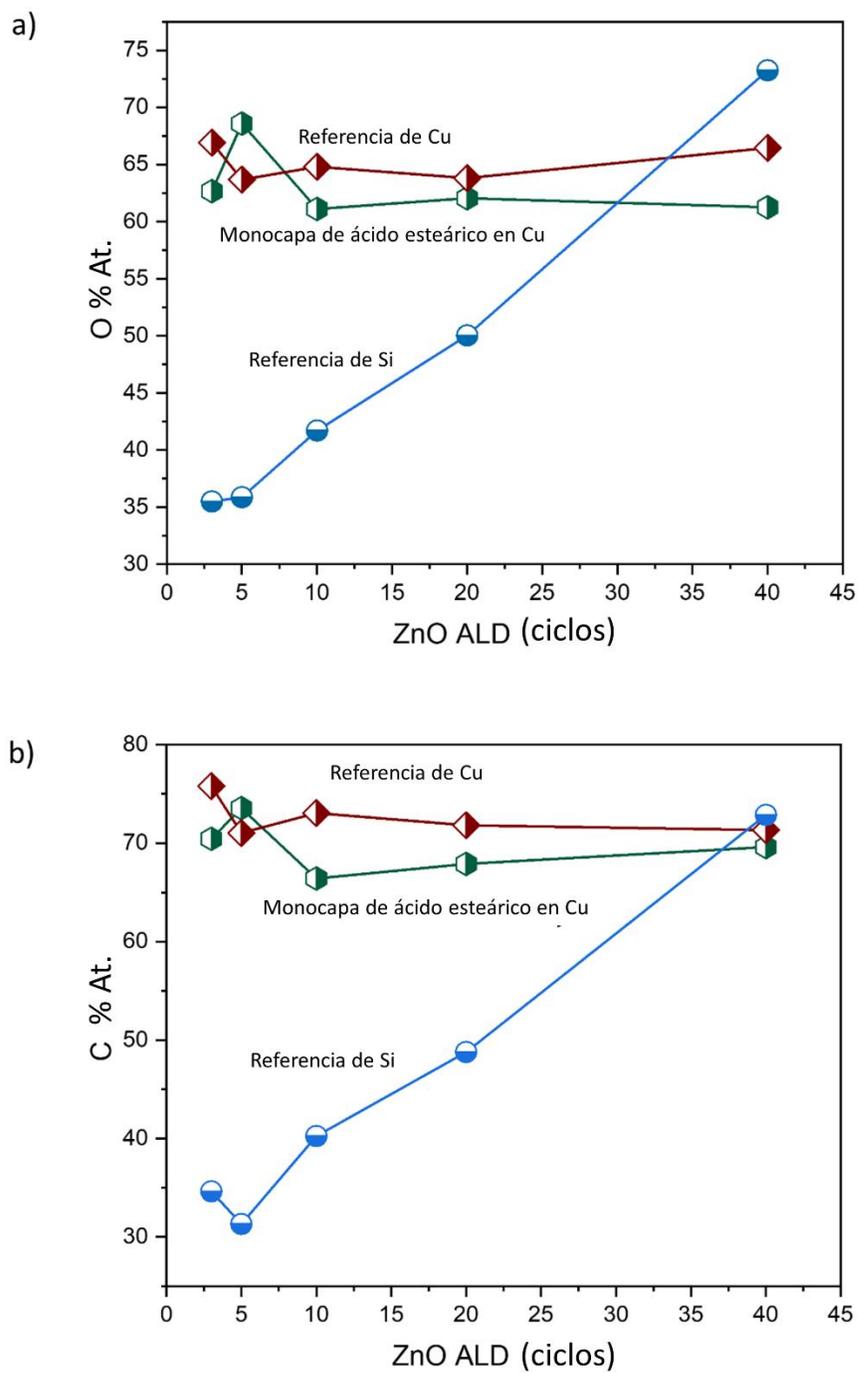


Figura 30. Porcentaje atómico de (a) oxígeno y (b) carbono en función de los ciclos ALD para Cu con SA SAM (verde), referencia de Cu (rojo), referencia de Si (azul).

Anexo D

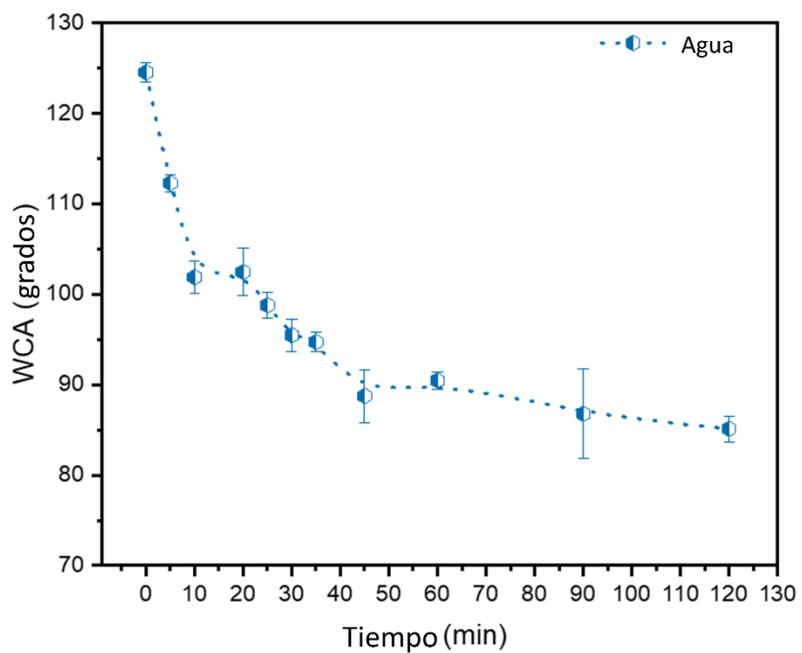


Figura 31. Ángulo de contacto de agua como función del tiempo de inmersión en agua de SA-SAM en Cu.

