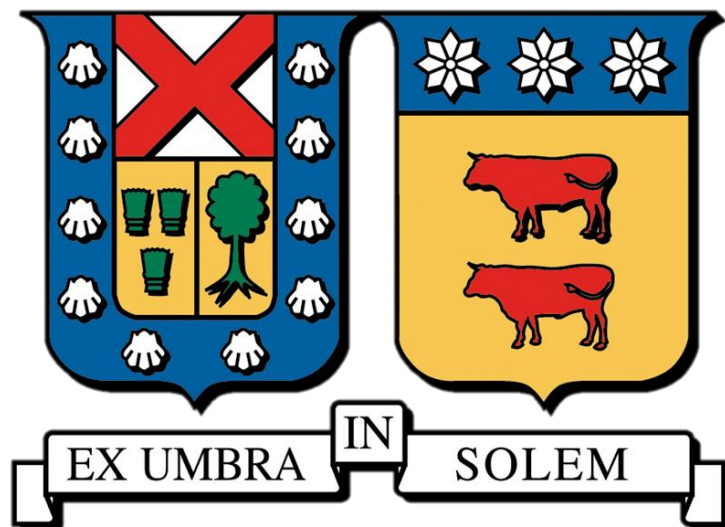


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN ALEATORIA Y SECUENCIAL
DE ALDEHÍDOS EN SUPERFICIES CRISTALINAS DE
NITRURO DE SILICIO

FRANCISCO JAVIER LÓPEZ MADRID

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PROFESORA GUÍA: PhD TANIA SANDOVAL SALAS

PROFESOR CO-REFERENTE: PhD IVÁN CORNEJO GARCÍA

DICIEMBRE-2023

Resumen

La constante disminución en escala de los dispositivos electrónicos ha sido responsable de empujar los límites tecnológicos en los procesos productivos de la industria de semiconductores. Sin embargo, las técnicas de fabricación utilizadas comúnmente en la industria están alcanzando un punto donde las limitaciones físicas de los procedimientos podrían frenar el desarrollo de dispositivos de menor tamaño, mayor potencia y mayor eficiencia. La nanotecnología, entrega nuevas herramientas para controlar los materiales a nivel molecular, modificando sus propiedades intrínsecas ofreciendo un abanico de opciones aplicables a la producción de dispositivos semiconductores que permitan continuar con el desarrollo tecnológico. Una de las técnicas con más proyección para los altos volúmenes de fabricación requeridos por la industria es la deposición selectiva de capa atómica (AS-ALD), la cual permite posicionar con preciso control monocapas de material para una gran variedad de aplicaciones, no obstante, su aplicación en la industria plantea la necesidad de encontrar moléculas inhibidoras pequeñas (SMI) y precursores que puedan incorporarse al proceso, e interactuar con la superficie a funcionalizar. Entre los materiales más comúnmente utilizados en la actualidad en la industria se encuentra el Nitruro de Silicio (Si_3N_4), debido a sus propiedades químicas, mecánicas y electrónicas.

En este contexto, se tiene como objetivo de esta memoria describir la adsorción de aldehídos como SMI en superficies de Si_3N_4 en condiciones de saturación, utilizando la metodología RSA para conocer la viabilidad de su utilización como inhibidores en el proceso de AS-ALD. Se evalúan diferentes parámetros físicos que describen la efectividad del bloqueo de precursores de la capa inhibidora generada, los cuales corresponden a la cobertura, la densidad superficial del inhibidor, el área cubierta y la distribución de tamaño de huecos. Tres moléculas son evaluadas, acetaldehído, benzaldehído y 3,5,5-trimetilhexanal, utilizando simulaciones computacionales de RSA, sobre los sitios activos de una representación la superficie cristalina $\beta - Si_3N_4(0001)$.

Finalmente, se concluye que los aldehídos presentan importantes ventajas en la generación de una monocapa inhibidora sobre el material, debido a la facilidad de la reacción entre estos y los grupos funcionales terminales de la superficie, además estos alcanzan una alta efectividad en el bloqueo de precursores con tamaño superior a los 3,3 Å al alcanzar la saturación del inhibidor sobre el material, combinando para esto efectos de pasivación química ocupando los sitios activos de la superficie al reaccionar con esta, e impedimento estérico. Se observó que, de las moléculas estudiadas, y, en términos físicos, el acetaldehído alcanza mayor efectividad en el bloqueo de moléculas precursoras debido a que alcanza un valor de 75,78% de cobertura, 62,35% de área cubierta y $4,51 \times 10^{14}$ moléculas/cm² de Densidad superficial, los valores más altos en cada uno de estos parámetros entre las moléculas estudiadas, además que posee el menor tamaño máximo

de hueco respecto a las otras moléculas y, por tanto, es la más apropiada entre los SMI estudiados para ser aplicada en un proceso de AS-ALD con un alto volumen de fabricación.

Abstract

The continuous decrease in the scale of electronic devices has been the main responsible for pushing technological boundaries in the production processes of the semiconductor industry. However, the manufacturing techniques commonly used in the industry are reaching a point where the physical limitations of procedures could hinder the development of smaller, more powerful, and more efficient devices. Nanotechnology introduces new tools to control materials at the molecular level, modifying their intrinsic properties and offering a range of options applicable to the production of semiconductor devices that enable the continuation of technological development. One of the techniques with large potential for the high manufacturing volumes required by the industry is Area Selective Atomic Layer Deposition (AS-ALD), which allows the precise positioning of monolayers of material for a variety of applications. However, its application in the industry raises the need to find small molecule inhibitors (SMI) and precursors that are suitable to be incorporated into the process and interact with the surface to be functionalized. Among the most common used materials today in semiconductor industry is the Silicon Nitride (Si_3N_4) due to its chemical, mechanical, and electronic properties.

In that context, the objective of this work is to describe the adsorption of aldehydes as SMIs on Si_3N_4 surfaces under saturation conditions, using the RSA methodology to determine the viability of their use as inhibitors in the AS-ALD process. Several physical parameters describing the effectiveness of the generated inhibitory layer in precursor blocking are evaluated, these are coverage, inhibitor surface density, covered area, and gap size distribution. Three molecules are considered: acetaldehyde, benzaldehyde, and 3,5,5-trimethylhexanal, using computational RSA simulations on the active sites of a representation of the $\beta - Si_3N_4(0001)$ crystalline surface.

In conclusion, it is found that aldehydes have significant advantages in generating an inhibitory monolayer on the material due to the ease of reaction between them and the terminal functional groups of the surface. They also achieve high effectiveness in blocking precursors larger than $3,3 \text{ \AA}$ upon reaching inhibitor saturation on the material, this is achieved by combining chemical passivation effects by occupying active surface sites when aldehydes react with the material, and steric hindrance. Of the studied molecules, acetaldehyde achieves the highest effectiveness in blocking precursor molecules, this is due to reaching a value of 75.78% coverage, 62.35% covered area, and a surface density of $4,51 \times 10^{14}$ molecules/cm², these are the highest values for each of these parameters among the studied molecules. Additionally, it has the smallest maximum hole size compared to other molecules and, therefore, is the most suitable among the studied SMIs for application in a high-volume AS-ALD manufacturing process.

Agradecimientos

Se agradece al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT), por el financiamiento al proyecto N°1231197, además me gustaría agradecer a Joost F.W. Maas por su ayuda en el desarrollo y aplicación del código utilizado para llevar a cabo este trabajo, sin su apoyo nada de esto habría sido posible.

Quiero aprovechar este espacio para agradecer y destacar a aquellas personas que estuvieron presentes en cada momento de esta etapa, agradecer a mi esposa Camila Olave, quien fue mi cable a tierra y mi mayor motivación durante todos estos años, gracias por que estuviste a mi lado desde el principio y tu amor se convirtió en mi combustible, permitiéndome dar siempre un poco más. A pesar de todo siempre buscaste formas de ayudarme, siempre lograste contenerme, gracias por tu compañía y entrega todos estos años amor.

También es necesario agradecer a mis padres Francisco López y Noemí Madrid, por confiar siempre en mí y dedicarme sus palabras de aliento en los momentos difíciles, gracias por no dejarme bajar los brazos nunca llegar hasta aquí no sería posible sin ustedes. A mi hermana, Martina López a pesar de la diferencia de edad supo ser un pilar importante en mi salud mental, las alegrías de todos estos años han hecho más llevadero las jornadas de estrés propias de la universidad.

Finalmente agradecer a todos quienes fueron parte del proceso, los llevo en mi corazón y de una forma u otra contribuyeron a que me encuentre aquí el día de hoy, esta no es una conclusión, sino más bien un inicio de muchos nuevos desafíos en la vida, llevo conmigo los recuerdos y enseñanzas de todos para enfrentar lo que el futuro me depara.

Índice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introducción | 1 |
| 2 | Marco Teórico | 6 |
| | 2.1.- Mecanismos de adsorción. | 6 |
| | 2.2.- Aldehídos | 8 |
| | 2.3.- Footprint | 10 |
| | 2.4.- Random Sequential Adsorption..... | 11 |
| 3 | Metodología | 13 |
| | 3.1.-Superficies. | 13 |
| | 3.1.1.- Nitruro de Silicio Cristalino. | 13 |
| | 3.2.- Generación de la Huella 2D. | 15 |
| | 3.2.1.- Análisis de sensibilidad: Footprint suavizado. | 16 |
| | 3.3.- Simulaciones RSA..... | 17 |
| | 3.3.1.-Efecto del Tamaño de Superficie y la Condición de Borde. | 20 |
| 4 | Resultados | 24 |
| | 4.1.- Representación de la Superficie | 24 |
| | 4.2.- CASO 1: RSA. Adsorción de Acetaldehído..... | 25 |
| | 4.2.1.- CASO 1: Distribución de Tamaños de Hueco. Acetaldehído | 25 |
| | 4.3.- CASO 2: RSA. Acetaldehído Suavizado..... | 26 |
| | 4.3.1.- CASO 2: Distribución de Tamaños de Hueco. Acetaldehído Suavizado..... | 27 |
| | 4.4.- CASO 3: RSA. Adsorción de Benzaldehído | 28 |
| | 4.4.1.- CASO 3: Distribución de Tamaños de Hueco. Benzaldehído | 29 |
| | 4.5.-CASO 4: RSA. Benzaldehído Suavizado | 29 |
| | 4.5.1.- CASO 4: Distribución de Tamaños de Hueco. Benzaldehído Suavizado | 30 |
| | 4.6.-CASO 5: RSA. Adsorción de 3,5,5-Trimetilhexanal | 31 |
| | 4.6.1.- CASO 5: Distribución de Tamaños de Hueco. 3,5,5-Trimetilhexanal..... | 32 |
| | 4.7.-CASO 6: RSA. 3,5,5-Trimetilhexanal Suavizado | 32 |
| | 4.7.1.- CASO 6: Distribución de Tamaños de Hueco. 3,5,5-Trimetilhexanal Suavizado | 33 |
| | 4.8.- Comparativa..... | 34 |
| 5 | Conclusiones | 35 |
| 6 | Bibliografía | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 7 Anexos | 41 |
| 7.1 Anexo A: Resultados de las simulaciones | 41 |
| 7.1.1.- Acetaldehído. | 41 |
| 7.1.2.- Acetaldehído suavizado. | 41 |
| 7.1.3.- Benzaldehído..... | 42 |
| 7.1.4.- Benzaldehído suavizado..... | 42 |
| 7.1.5.- TMH..... | 43 |
| 7.1.6.- TMH suavizado..... | 43 |
| 7.2.- Anexo B: Códigos utilizados para generar el footprint de las moléculas estudiadas | 44 |
| 7.2.1.- Acetaldehído. | 44 |
| 7.2.2.- Acetaldehído suavizado | 44 |
| 7.2.3.- Benzaldehído..... | 45 |
| 7.2.4.- Benzaldehído suavizado..... | 45 |
| 7.2.5.- TMH..... | 46 |
| 7.2.5.- TMH suavizado..... | 46 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1: Diagrama esquemático para un ciclo de ALD de óxido de aluminio saturándolo de manera secuencial con $(Al(CH_3)_3)$ y agua, separado por pasos de purga utilizando un gas inerte. Extraído de (Parsons et al., 2011)..... | 3 |
| Figura 1.2: Esquematzación de reacciones involucradas en AS-ALD mediante la pasivación de una superficie, usando un proceso de ALD tipo ABC (Merckx et al., 2020). | 4 |
| Figura 2.1: Curvas de energía potencial para la fisisorción y la quimisorción. Violeta es para la entalpía de la fisisorción y azul para la de la quimisorción con energía de activación. Extraído de (31.6, 2014)..... | 7 |
| Figura 2.2: Reacción de formación de una Base de Schiff (Wade, 2012). | 8 |
| Figura 2.3: Esquematzación de las configuraciones para el enlace CN entre el benzaldehído y la superficie de Nitruro de Silicio. Adaptado de (Gasvoda, Zhang, et al., 2021) | 9 |
| Figura 2.4: Fórmula estructural de las moléculas: a) Acetaldehído. b) Benzaldehído. c)TMH. | 10 |
| Figura 2.5: Ejemplo del desarrollo del footprint de una molécula: a) Se posiciona la molécula sobre la superficie para ver su orientación. b) Se trazan los radios de Van der Waals sobre cada átomo de la molécula. c) Se traza el contorno exterior de las circunferencias para formar la huella de la molécula. Extraído de (Tezsevin et al., 2023). 11 | |
| Figura 3.1: Representación tridimensional de la celda cristalina de β - Si_3N_4 con sus nitrógenos terminales saturados con hidrógeno: a) Vista superior. B) Vista lateral. Extraído de (Yusup et al., 2016)..... | 14 |
| Figura 3.2: Esquematzación del proceso utilizado para la obtención del parámetro de Lattice utilizado en la representación de los sitios activos de la superficie. | 14 |
| Figura 3.3: Planos proyectados para la generación de los footprints utilizados en el proceso de RSA: a) Acetaldehído. b) benzaldehído. c)TMH..... | 15 |
| Figura 3.4: Footprints utilizados en el proceso de RSA: a) Acetaldehído. b) Benzaldehído. c)TMH..... | 16 |
| Figura 3.5: Footprints suavizados para cada molécula. a) Acetaldehído. b) Benzaldehído. c)TMH. | 16 |
| Figura 3.6: Algoritmo que describe el proceso utilizado en las simulaciones RSA para el estudio de la absorción de moléculas inhibitoras. Adaptado de (Li et al., 2022). | 18 |
| Figura 3.7: Ilustración esquemática del proceso utilizado para determinar el Tamaño efectivo de hueco, en los sitios activos sin ocupar. Adaptado de (Li et al., 2022). | 20 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.8: Diferentes condiciones de borde durante simulaciones de RSA. | 21 |
| Figura 3.9: Estudio de los efectos del tamaño de superficie y condición de borde sobre los parámetros analizados. a) Densidad superficial de moléculas de acetaldehído para diferentes tamaños de simulación y condiciones de borde. b) Área cubierta por moléculas de acetaldehído para diferentes tamaños de simulación y condiciones de borde. | 22 |
| Figura 4.1: Representación 2-dimensional de los sitios activos de β -Si ₃ N ₄ (0001). | 24 |
| Figura 4.2: Histograma del tamaño de hueco para el acetaldehído. | 26 |
| Figura 4.3: Histograma del tamaño de hueco para el acetaldehído suavizado. | 27 |
| Figura 4.4: Histograma del tamaño de hueco para el benzaldehído. | 29 |
| Figura 4.5: Histograma del tamaño de hueco para el benzaldehído suavizado. | 30 |
| Figura 4.6: Histograma del tamaño de hueco para el TMH. | 32 |
| Figura 4.7: Histograma del tamaño de hueco para el TMH suavizado. | 33 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 4.1: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el acetaldehído. | 25 |
| Tabla 4.2: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el acetaldehído suavizado. | 26 |
| Tabla 4.3: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el benzaldehído. | 28 |
| Tabla 4.4: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el benzaldehído suavizado. | 30 |
| Tabla 4.5: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el TMH. | 31 |
| Tabla 4.6: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el TMH suavizado. | 33 |
| Tabla 7.1: Resultados obtenidos de las simulaciones para el Acetaldehído. | 41 |
| Tabla 7.2: Resultados obtenidos de las simulaciones para el Acetaldehído suavizado. | 41 |
| Tabla 7.3: Resultados obtenidos de las simulaciones para el Benzaldehído. | 42 |
| Tabla 7.4: Resultados obtenidos de las simulaciones para el Benzaldehído suavizado. | 42 |
| Tabla 7.5: Resultados obtenidos de las simulaciones para el TMH. | 43 |
| Tabla 7.6: Resultados obtenidos de las simulaciones para el TMH suavizado. | 43 |

Glosario

- **ALD** Deposición de capa atómica, sigla proveniente del inglés *Atomic Layer Deposition*.
- **Aldehído** Corresponde a un compuesto orgánico caracterizado por la presencia de un grupo funcional carbonilo. Este corresponde a un carbono central unido mediante un doble enlace al oxígeno, por un enlace simple a un hidrógeno y mediante un enlace simple a un tercer sustituyente.
- **AS-ALD** Deposición Selectiva de capa atómica, sigla proveniente del inglés *Area Selective Atomic Layer Deposition*.
- **Bandgap** Diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción en un material.
- **Base de Schiff** Compuesto químico que contiene una estructura de imina, que es una función orgánica caracterizada por un doble enlace entre un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno.
- **Bottom-Up** Método en el cual los materiales o estructuras se construyen a partir de componente más pequeño, incluso a nivel molecular. Implica el ensamblaje de unidades más pequeñas para formar estructuras de mayor tamaño y más complejas.
- **Constante de Lattice** Corresponde a la distancia característica entre los centros de los átomos de una red cristalina. Puede determinar la distancia y estructura del cristal.
- **DFT** Teoría de funcionales de densidad, sigla proveniente del inglés *Density Functional Theory*.
- **Etching** Proceso utilizado para corroer o grabar superficies de materiales, con el objetivo de crear patrones, diseños o texturas específicas. Es comúnmente utilizado en la fabricación de circuitos integrados y la producción de placas de circuito.
- **Footprint** Modelo 2-dimensional que corresponde a la proyección de la molécula sobre la superficie al adsorberse.
- **Fotolitografía** Proceso usado en la fabricación de circuitos integrados y otros dispositivos microelectrónicos. Se utiliza para transferir patrones de diseño en una máscara fotográfica a una superficie fotosensible, que se convertirá en parte de un circuito electrónico. Este proceso involucra varios pasos entre los más comunes se encuentran: Oxidación, Deposición del fotoresistente, Exposición a la luz, *Develop*, *Etching*, Limpieza.
- **Índice de Miller-Bravais** sistema de notación utilizado en cristalografía para describir planos cristalinos y direcciones en un cristal. Son comúnmente utilizados para describir la orientación y la posición de los planos cristalinos y las direcciones en estructuras cristalinas hexagonales.

- **Monocapa** Película única de átomos o moléculas depositada de forma controlada sobre un sustrato. Puede también referirse a la capa mas externa en la superficie de un material.
- **Nanotecnología** Campo interdisciplinario que centra su estudios en la manipulación y control de los materiales a nivel nanométrico.
- **Posición Atómica** Se refiere a la ubicación específica de un átomo en un sistema o estructura, como un cristal. La descripción de la posición atómica implica la determinación de las coordenadas espaciales que indican la posición tridimensional del átomo en el espacio. Estas coordenadas suelen ser expresadas en términos de la longitud de los ejes de la celda unitaria del cristal.
- **RSA** Adsorción secuencial aleatoria, sigla proveniente del inglés *Random Sequential Adsorption*.
- **SAM** Monocapas autoensambladas, sigla proveniente del inglés *Self-Assembled Monolayers*.
- **SMI** Moléculas inhibitoras pequeñas, sigla proveniente del inglés *Small Molecule Inhibitor*.
- **Si₃N₄** Fórmula molecular del Nitruro de Silicio.
- **Top-Down** Método en el cual los materiales o estructuras se fabrican mediante la reducción de estructuras mas grandes.
- **β – Si₃N₄(0001)** Superficie cristalografica mas estable, para el polimorfo cristalino mas estable en un mayor rango de temperaturas del Si₃N₄.

1 Introducción

En las últimas décadas, la disminución en escala de los dispositivos electrónicos se ha convertido en una constante y también en principal impulsora de nuevos desafíos en los procesos de fabricación para esta industria. Ya en 1965 el ganador del premio Nobel de Física, Richard Feynman, en su discurso *There's Plenty of Room at the Bottom* visionaba los fundamentos conceptuales de lo que hoy llamamos nanotecnología. Este es un campo definido por su tamaño, el cual consiste en el estudio y la manipulación de la materia a escala nanométrica, específicamente en un rango de 1 a 100 nanómetros, permitiendo cambiar las propiedades intrínsecas de los materiales para encontrar nuevas aplicaciones al modificar su estructura molecular, y que incluye una serie de diversas disciplinas científicas, como la ciencia de materiales, química orgánica, biología molecular, física, entre otras. Los avances en la industria nanotecnológica permean diversos aspectos de la vida humana beneficiando a las energías renovables, reduciendo los costos de celdas solares, aumentando su eficiencia y posibilitando nuevas formas de almacenar energía. También presenta aplicaciones en la medicina, para el desarrollo de nuevos tratamientos, al entender de forma más profunda las alteraciones estructurales que generan las enfermedades y expandiendo los límites de los dispositivos electrónicos (Álvarez-Láinez, 2020).

Gordon E. Moore, cofundador de Intel en el año 1968, propuso una ley empírica conocida como la Ley de Moore. En un principio esta indicaba que anualmente la cantidad de transistores al interior de un circuito integrado se duplicaría, sin embargo, de forma posterior en 1975 modificó sus dichos para reflejar la tendencia observada en la cantidad de transistores indicando que la duplicación ocurriría cada 2 años, afirmación que se cumplió hasta mediados de la década de 2010. Como efecto de esta Ley los ordenadores y sus componentes se vuelven más pequeños, disminuyen sus costos y aumentan su potencia con el paso del tiempo. En la actualidad, la Ley de Moore se enfrenta a un cierto estancamiento en el número de transistores en los circuitos integrados dado que las tecnologías de manufacturación actuales están alcanzando sus límites físicos, debido al desafío que representa la miniaturización continua, que conlleva problemas como la gran cantidad de energía requerida para enfriar los transistores y, el llamado efecto de túnel cuántico (Tirado Fernández, 2017).

El nitruro de silicio (Si_3N_4) es un material de gran interés y continúa siendo sujeto de intensa investigación, desarrollo y fabricación en múltiples campos tecnológicos, debido

a sus propiedades químicas, mecánicas y electrónicas. Este posee gran estabilidad química, una constante dieléctrica alta, una barrera energética alta que evita la difusión de impurezas, una gran brecha energética o *bandgap* y alta resistencia contra la radiación (Krstic & Krstic, 2012). Estas características lo han convertido en uno de los materiales dieléctricos más comúnmente utilizados en la fabricación de dispositivos semiconductores, como un aislante de entrada y una barrera de difusión en circuitos integrados.

La producción masiva de dispositivos con base en semiconductores, como los circuitos integrados y transistores, en la actualidad es realizada casi exclusivamente mediante el proceso de fotolitografía, la cual consiste en transferir un patrón a la superficie de un sustrato siguiendo una serie de pasos. Este mismo proceso permitió alcanzar un alto nivel de sofisticación y una importante reducción en el tamaño de los dispositivos. Sin embargo, como la resolución del patrón depende de la longitud de onda utilizada en el proceso, este se encuentra alcanzando los límites de su capacidad de miniaturización, no solo por el problema de fabricar dispositivos con características más pequeñas, sino que también la alineación de estas en dispositivos de varias capas debido al limitado margen con el que se encuentra a estas dimensiones, convirtiéndose en un impedimento para continuar con el desarrollo tecnológico (Madou, 2012). Este enfoque *top-down* del proceso productivo que predomina en la industria, ha producido como consecuencia que en la actualidad la industria nanotecnológica se enfrente a importantes desafíos que exigen un cambio en el enfoque y la implementación de procesos *bottom-up* en algunas de las etapas críticas de la producción.

Por esto, se ha convertido en necesidad de la industria actual el control de las estructuras sólidas con precisión a nivel molecular y atómico, para continuar con el desarrollo tecnológico. La técnica Deposición de Capa Atómica, ALD sigla proveniente del inglés *Atomic Layer Deposition*, ofrece la capacidad de depositar películas delgadas de material con excelente uniformidad sobre nanoestructuras 2D y 3D. Además de un preciso control del grosor a nivel subnanométrico o de monocapa para una gran variedad de aplicaciones, esto es conseguido a través del uso de reacciones superficiales auto-limitantes, en secuencia. En los últimos años, la técnica de fabricación ALD ha ganado gran notoriedad e importancia en la producción de semiconductores, que a su vez ha sido una importante motivación para el desarrollo y mejora del proceso de ALD (George, 2010). Además, esta técnica puede ser categorizada como fabricación *bottom-up*, por lo que se presenta como la transición ideal para la implementación del enfoque ascendente en la industria. La técnica ALD depende en gran medida de la química de las superficies por lo que el inicio del crecimiento de la película dependerá de la composición del sustrato. Por lo tanto, cuando el recubrimiento se deposita en una superficie de un material específico mientras que existe un retraso en el comienzo de la deposición al variar el material en la misma pieza, entonces hablamos de Deposición Selectiva de Capa Atómica, AS-ALD sigla proveniente del inglés

Area Selective Atomic Layer Deposition (Mackus et al., 2019). En la Figura 1.1, se observa un ejemplo de un ciclo de ALD para la deposición de Óxido de Aluminio.

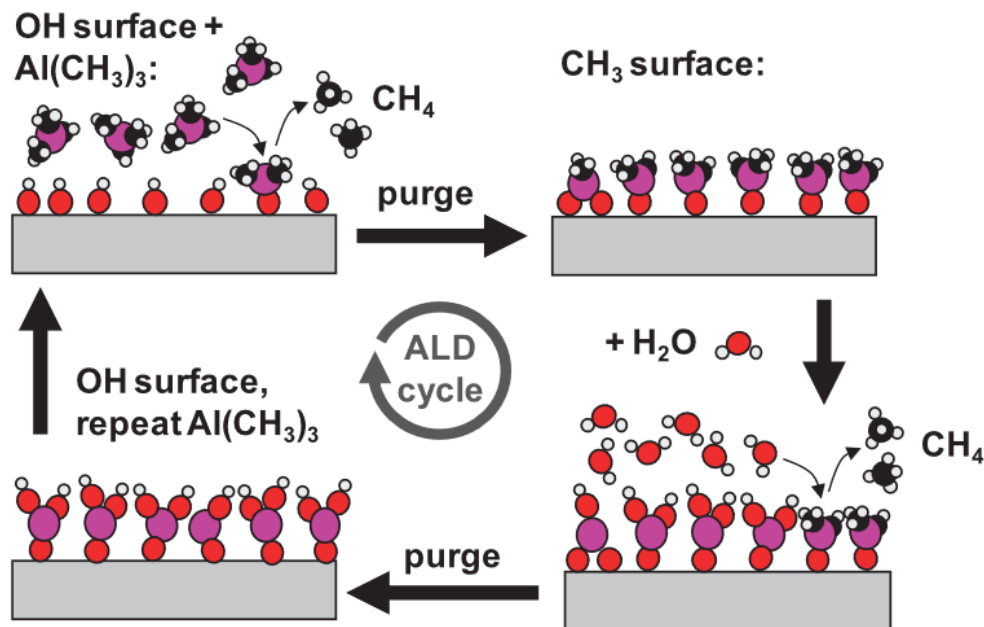


Figura 1.1: Diagrama esquemático para un ciclo de ALD de óxido de aluminio saturándolo de manera secuencial con $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ y agua, separado por pasos de purga utilizando un gas inerte. Extraído de (Parsons et al., 2011).

La aplicación de AS-ALD al proceso de fabricación de dispositivos electrónicos y circuitos integrados permitiría transferir el patrón directamente sobre la superficie del sustrato, depositando la película del material deseado exclusivamente donde es necesario, lo que permitiría ahorrar algunos pasos y solucionar algunos de los problemas actuales del proceso productivo de los nanodispositivos electrónicos. Este control puede ser alcanzado explotando las diferencias existentes en el proceso de deposición en diferentes materiales de una misma superficie, para esto se modifican las propiedades de la superficie del sustrato donde se depositará la película, el enfoque más estudiado para la funcionalización de superficies consiste en desactivar de forma localizada los sitios activos limitando el crecimiento de la capa atómica (Merkx et al., 2020). Un ejemplo de esto se observa en el proceso de ALD tipo ABC, en estos ciclos en el primer paso o paso A, las moléculas del inhibidor son suministradas en fase vapor y de forma selectiva se adsorben sobre la superficie a pasivar (llamada como área de no crecimiento). A continuación, en el paso B se suministran las moléculas precursoras, estas se ven bloqueadas por los inhibidores en la superficie pasivada por lo que se adsorben de manera selectiva en la zona que se desea tener deposición (llamada también área de crecimiento). Finalmente, en el paso C, una molécula denominada como correactante es suministrada a la superficie y se encarga de remover los ligandos de los precursores y las moléculas inhibidoras, por lo que el

correactante debe ser una molécula altamente reactiva, completando así un ciclo ALD tipo ABC, estos ciclos se repiten en la cantidad de veces necesarias hasta alcanzar el estado de saturación en el cual no pueden depositarse nuevas partículas sobre la superficie sin sobreponerse a otras ya fijadas (Talbot et al., 2000). El proceso previamente descrito se encuentra representado en la Figura 1.2. Para seleccionar el par SMI-Precursor, se debe tener entendimiento de las interacciones químicas y estéricas, entre moléculas y de estas con la superficie a funcionalizar (Li et al., 2022).

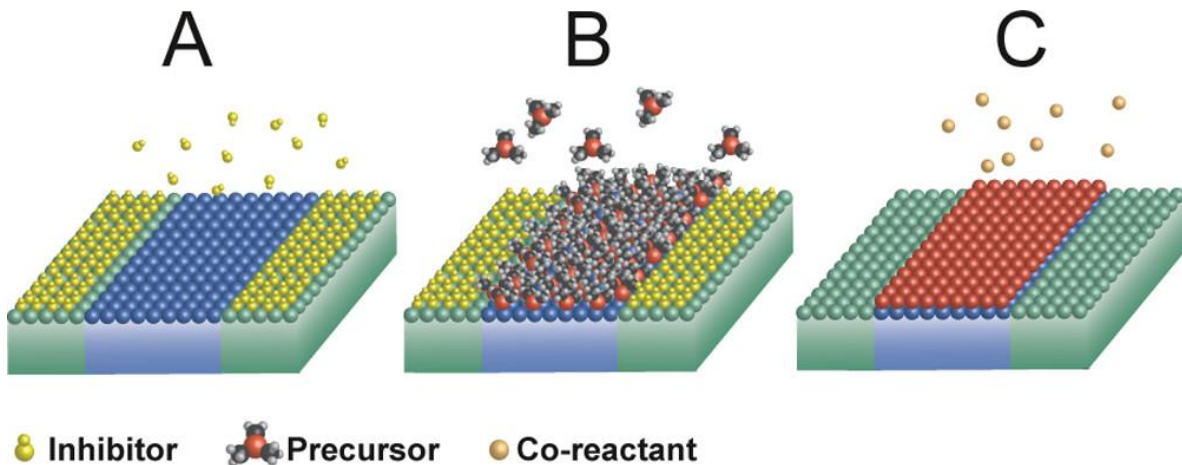


Figura 1.2: Esquemización de reacciones involucradas en AS-ALD mediante la pasivación de una superficie, usando un proceso de ALD tipo ABC (Merckx et al., 2020).

En este proceso, la selectividad es el primero de los parámetros por analizar para determinar el éxito de AS-ALD, este se encarga de evaluar la capacidad de depositar la película de material en las zonas deseadas de la superficie sin tener deposición en áreas donde no es necesario (Yarbrough et al., 2021). En la actualidad, el método más estudiado es usando para esto Monocapas Auto-Ensambladas, SAM, sigla proveniente del inglés *Self-Assembled Monolayers*, estas se aplican previamente al proceso de ALD usando química húmeda. Usualmente la unidad de las SAM son moléculas que consisten en un grupo funcional que se adhiere fácilmente a la superficie a funcionalizar, seguida de una cadena de carbonos lo suficientemente larga como para garantizar su ordenamiento como monocapa, también presentan al final de la cadena un grupo funcional con que determinará las características de la superficie posterior al proceso. A pesar, de la efectividad de los SAM para funcionalizar una superficie y de su gran capacidad de recubrimiento, presentan un problema que los hace incompatibles con los altos volúmenes de producción requeridos por la industria, ya que, para alcanzar una alta densidad de empaquetado requiere de largos tiempos de reacción que varían entre 24 y 72 horas (Tezsevin et al., 2023).

El alto volumen de producción requerido exige el uso de inhibidores que se puedan incorporar al proceso en fase gaseosa, e integrar rápidamente a procesos actuales de

fabricación, por lo que se busca disminuir la brecha entre la investigación y las aplicaciones prácticas en la industria. Dentro de esta categoría se encuentran las *Small Molecule Inhibitors* (SMI), moléculas inhibitoras pequeñas y volátiles (Yarbrough et al., 2021). Estas pueden ser usadas para bloquear la adsorción de precursores, que transportan el material a ser depositado, a través de la desactivación química y física de la superficie que se requiere inhibir, esto se logra a través de un proceso de quimisorción donde los SMI son suministrados en fase vapor durante un proceso de ALD.

Con la finalidad de prevenir la deposición de moléculas de precursor en el material no deseado, y obtener un proceso con alta selectividad, se busca obtener un empaquetado de moléculas inhibitoras lo suficientemente denso como para evitar la presencia de moléculas precursoras en los sitios activos del material de la superficie que se busca proteger, evitando la pérdida de selectividad (Tezsevin et al., 2023). El empaquetado de las moléculas puede ser descrito con la ayuda de simulaciones de *Random Sequential Adsorption* (RSA), ya que en estas los objetos son puestos sobre una superficie ocupando un espacio dado de forma secuencial y estas han sido utilizadas en una gran variedad de fenómenos en distintas áreas de las ciencias (Li et al., 2022). En estos modelos, un espacio es llenado posicionando aleatoriamente objeto (por ejemplo, una molécula) sobre ella, en sucesión, el modelo se encarga de revisar que no exista una superposición de los objetos y en caso de existir, el nuevo objeto a posicionarse es removido, repitiendo el proceso hasta que en el espacio definido no pueden añadirse más objetos sin sobreponerse a los ya fijados. Las simulaciones de RSA pueden entregar una aproximación valiosa a la adsorción aleatoria esperada en el proceso de AS-ALD con SMI, entregando un mejor entendimiento del empaquetado de las moléculas en una superficie y su capacidad para bloquear de forma efectiva las moléculas precursoras en las áreas de no crecimiento.

El objetivo general de la presente memoria consiste en analizar la adsorción de diferentes aldehídos como SMI en superficies de silicio nitrado, en condiciones de saturación, utilizando la metodología de adsorción aleatoria y secuencial de moléculas, RSA (*Random Sequential Adsorption*). Además, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Generar una representación 2-dimensional de los sitios activos de la superficie cristalina de nitruro de silicio, para su utilización en simulaciones de RSA.
- Caracterizar las propiedades físicas de la capa inhibitora generada por los aldehídos en un proceso de ALD.
- Evaluar la efectividad del bloqueo de precursores de moléculas tipo aldehído.
- Determinar la viabilidad de la utilización de diferentes aldehídos como SMI en el proceso de deposición selectiva de capa atómica.

Los resultados de este estudio podrán entregar un primer acercamiento a la exploración de los aldehídos como moléculas adecuadas para ser SMI en un proceso de AS-ALD.

2 Marco Teórico

2.1.- Mecanismos de adsorción.

Innumerables procesos físicos y químicos ocurren en el límite entre dos fases, se utiliza el término adsorción para describir el proceso mediante el cual incrementa la concentración de uno o más componentes de un fluido, líquido o gas, sobre la superficie de un sólido, esta se debe a las fuerzas de atracción existentes entre las moléculas de la superficie y el fluido. El sólido es comúnmente denominado adsorbente, mientras que las sustancias adsorbidas sobre su superficie son llamadas adsorbato (Dąbrowski, 2001). Es posible diferenciar dos comportamientos para la adsorción según el tipo de fuerzas que interactúan.

Cuando las fuerzas corresponden a las del tipo *Van der Waals*, entonces el proceso que ocurre en la superficie del adsorbente es denominado fisisorción y este es resultante de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido. A su vez la fisisorción, corresponde a un proceso exotérmico en que los calores liberados son semejantes a las entalpías de condensación del adsorbato, también la molécula adsorbida por fisisorción mantiene su identidad química ya que no existe rotura o generación de nuevos enlaces. Sin embargo, su geometría puede verse distorsionada producto de la interacción con la superficie del adsorbente. Por lo general en este proceso la selectividad suele ser mínima, ya que las fuerzas que interactúan durante la fisisorción son mucho más débiles que un enlace químico y dependen de la orientación y naturaleza de las moléculas involucradas, no tanto de su afinidad química y también puede ocurrir en multicapas debido a que la capa de material adsorbido puede seguir generando interacciones con moléculas del mismo (Dąbrowski, 2001).

En el caso de que se genere un enlace químico fuerte que mantenga unidas las moléculas del fluido y las de la superficie, se tiene entonces una quimisorción o adsorción activada. La interacción entre moléculas es considerablemente más fuerte que en la fisisorción, sumado a esto, la energía requerida para llevar a cabo este proceso es también mayor. Al ser un proceso normalmente espontáneo este requiere que el cambio en la energía libre de Gibbs sea necesariamente negativo ($\Delta G < 0$). La energía que describe la interacción puede ser matemáticamente representada de la siguiente forma:

$$\Delta E_{adsorción} = E_{sistema} - E_{superficie} - E_{molecula} \quad (1)$$

Donde $E_{sistema}$ se define como la energía electrónica de la molécula adsorbida en la superficie, $E_{superficie}$ es la energía de la superficie y depende directamente del material que la componga y, $E_{molécula}$ que corresponde a la energía de la molécula sin reaccionar (Tezsevin et al., 2023). La quimisorción es específica a la reactividad que tiene una superficie, por ejemplo, en el caso de los aldehídos en silicio de nitruro, estas moléculas presentan una preferencia por adsorberse en sitios de reacción tipo NH_2 y NH . Por lo tanto, se dice que existe selectividad de las moléculas que interactúan y, debido a que existe formación de enlaces entre las moléculas en la superficie del adsorbente y las del adsorbato, este proceso solo puede ser llevado a cabo en monocapa una vez se vean ocupados o desactivados por efecto estérico todos los sitios activos de la superficie el proceso de quimisorción se detendrá (Dąbrowski, 2001). En la Figura 2.1 se observan las curvas de energía potencial para ambos tipos de adsorción según la proximidad de la molécula con la superficie.

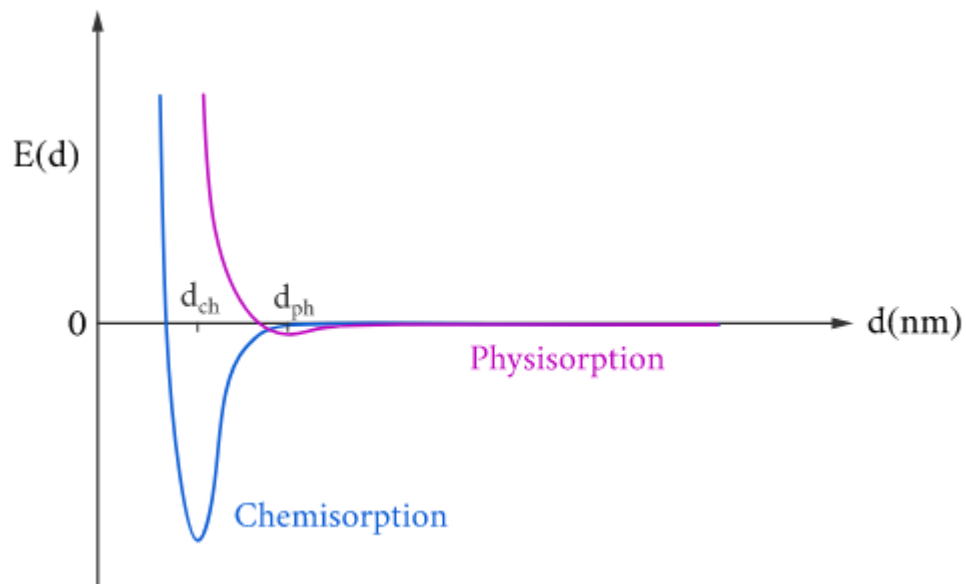


Figura 2.1: Curvas de energía potencial para la fisisorción y la quimisorción. Violeta es para la entalpía de la fisisorción y azul para la de la quimisorción con energía de activación. Extraído de (31.6, 2014).

La aplicación más importante de la termodinámica en la adsorción se encuentra al calcular el equilibrio entre las fases que interactúan. Las isotermas de adsorción, representan la relación de equilibrio existente entre la cantidad de material adsorbido y la concentración en el seno del fluido a una temperatura constante, estas también son la principal fuente de información en el proceso (Dąbrowski, 2001). Para un entendimiento más completo de la adsorción y las interacciones entre moléculas se debe determinar el mecanismo de reacción apoyándose en cálculos teóricos usando la teoría funcional de

densidad (DFT la sigla en inglés para *Density Functional Theory*), una forma de química computacional que se basa en encontrar soluciones para la ecuación de Schrödinger, que describe el comportamiento cuántico de átomos y moléculas, lo que permite determinar la selectividad de la molécula al adsorberse en la superficie del sustrato también una geometría y orientación para la molécula adsorbida (Sholl & Steckel, 2009).

2.2.- Aldehídos

Los aldehídos corresponden a compuestos orgánicos caracterizados por la presencia de un grupo funcional carbonilo, este grupo funcional se obtiene al separar un átomo de hidrógeno del formaldehído. Este corresponde a un carbono central unido mediante un doble enlace al oxígeno, por un enlace simple a un hidrógeno y mediante un enlace simple a un tercer sustituyente que puede ser una cadena carbonada o un hidrógeno. Normalmente, se obtienen de la deshidratación débil de un alcohol primario y se denominan de igual forma que estos, pero cambiando la terminación -ol por -al (Wade, 2012).

Los aldehídos proveen una selectividad extremadamente alta para reaccionar con SiN_x , esto se debe a la presencia de grupos aminos primarios y secundarios terminales en la superficie del nitruro de silicio. Los aldehídos reaccionan fácilmente con las aminas primarias para formar un compuesto conocido como Base de Schiff, esta reacción comienza con una adición nucleofílica, posteriormente la desprotonación del átomo de hidrógeno produce un intermediario inestable llamado carbinolamina, este intermedio se convierte en una imina por pérdida de agua y formando un enlace doble entre el nitrógeno y el carbono. La reacción de formación de para estos compuestos se considera reversible (Wade, 2012). En la Figura 2.2 se muestra la reacción estándar para la formación de una Base de Schiff.

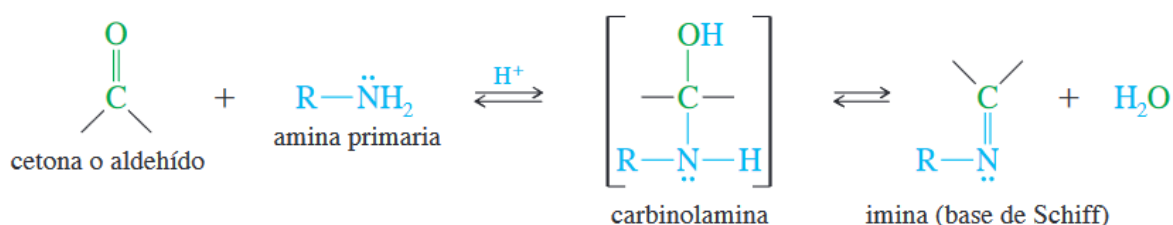


Figura 2.2: Reacción de formación de una Base de Schiff (Wade, 2012).

La reacción de un aldehído con una amina primaria forma una imina, que estructuralmente es análoga a un aldehído reemplazando el oxígeno por un nitrógeno conectado a un sustituyente, el cual usualmente es una cadena carbonada. Una posible reacción incompleta y la posible reacción de los aldehídos con las aminas secundarias de la superficie se da lugar a la existencia de dos posibles configuraciones para el enlace entre la superficie y el aldehído seleccionado, las cuales son esquematizadas para la molécula

benzaldehído en la Figura 2.3 (Gasvoda, Zhang, et al., 2021). Utilizando un aldehído volátil esta reacción puede ser llevada a cabo en fase gaseosa de forma que puede ser más fácilmente integrada en el proceso de fabricación de semiconductores (Gasvoda, Xu, et al., 2021).

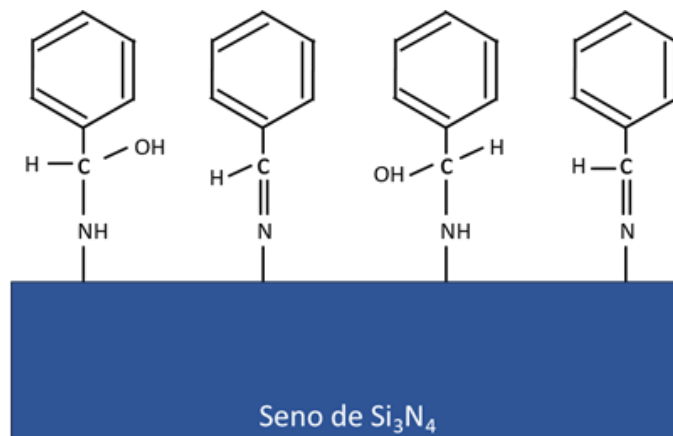


Figura 2.3: Esquematzación de las configuraciones para el enlace CN entre el benzaldehído y la superficie de Nitruro de Silicio. Adaptado de (Gasvoda, Zhang, et al., 2021)

Las moléculas inhibitoras seleccionadas para este estudio corresponden a tres aldehídos de diferentes tamaños, la más pequeña corresponde al acetaldehído seleccionada por su alta reactividad y volatilidad, también su grupo funcional reacciona selectivamente con la superficie de nitruro de silicio (Salthammer, 2023). Además, esta ha sido utilizada en otros procesos de adsorción de forma experimental (Jeong et al., 2019). Otra de las moléculas seleccionadas corresponde al benzaldehído, la cual ha sido utilizada experimentalmente en proceso de ALD en fase gaseosa previamente con resultados favorables, adsorbiéndose debido a su capacidad de reaccionar selectivamente con los grupos amino terminales de la superficie de SiN_x , protegiendo la superficie en un proceso de *etching* selectivo (Gasvoda, Zhang, et al., 2021). Finalmente, se seleccionó el 3,5,5-Trimetilhexanal una molécula con un mayor tamaño, cuya deposición en fase gaseosa sobre superficies de SiN_x se encuentra reportada (Gasvoda, Xu, et al., 2021). Todas fueron seleccionadas utilizando los criterios previamente mencionados para los SMI, ya que pueden ser incorporadas en fase gaseosa y reaccionan de forma selectiva con el nitruro de silicio. Sus estructuras se presentan en la Figura 2.4.

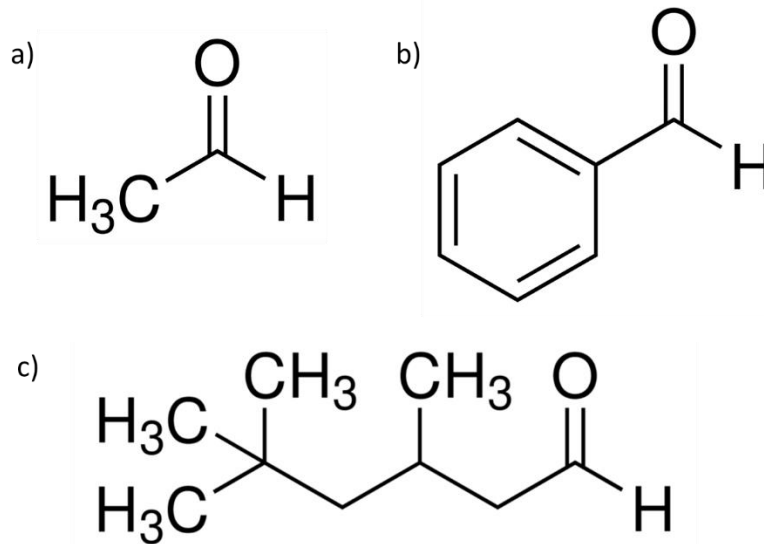


Figura 2.4: Fórmula estructural de las moléculas: a) Acetaldehído, b) Benzaldehído, c)TMH.

2.3.- Footprint

Conociendo los mecanismos de reacción de las moléculas es posible determinar la configuración de la adsorción y la estabilidad de estas, lo que permite generar un modelo dos-dimensional aproximado del *Footprint* de la molécula en estudio. El *Footprint* corresponde a la “huella”, la proyección de la molécula sobre la superficie al adsorberse, usando esta información como *input* para las simulaciones de RSA se puede determinar la cobertura de la molécula sobre los sitios activos de la superficie. El efecto de inhibición para la adsorción del precursor considera dos contribuciones diferentes, en un caso por efecto estérico el inhibidor puede físicamente cubrir la superficie y prevenir la adsorción de moléculas precursoras y, la otra contribución consiste en reaccionar con los sitios activos de la superficie y de esta forma pasivar químicamente la misma (Merkx et al., 2022). El desafío para AS-ALD se encuentra en hallar las moléculas inhibidoras apropiadas para llevar a cabo este proceso. Las moléculas inhibidoras utilizadas deben cumplir una serie requisitos, en primer lugar, estas deben ser fuertemente selectivas y adsorberse de forma selectiva con el material en la superficie donde se requiere evitar la adsorción del material en el precursor y, además, estas deben ser capaces de conseguir un alto grado de cobertura sobre los sitios que se busca desactivar en la superficie del sustrato (Tezsevin et al., 2023). En la Figura 2.5 se esquematiza el proceso de formación de un footprint usando como ejemplo la molécula de Anilina.

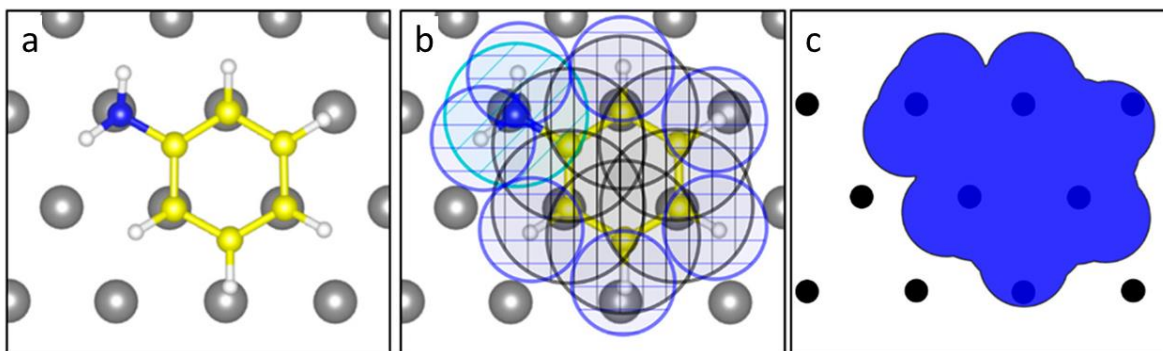


Figura 2.5: Ejemplo del desarrollo del footprint de una molécula: a) Se posiciona la molécula sobre la superficie para ver su orientación. b) Se trazan los radios de Van der Waals sobre cada átomo de la molécula. c) Se traza el contorno exterior de las circunferencias para formar la huella de la molécula. Extraído de (Tezsevin et al., 2023).

En general, la aplicación de SMI en estudios anteriores muestra que no se alcanza una monocapa completa sobre la superficie al alcanzar el punto de saturación debido al mecanismo de adsorción de los inhibidores y sus efectos estéricos, esto como consecuencia de la aplicación en fase vapor, la deposición aleatoria de SMI sobre la superficie limita la densidad de la cobertura, dejando sitios activos sin ocupar que podrían ser ocupados por las moléculas precursoras posteriormente. Es por ello, que es fundamental reducir la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie que se quiere inhibir para mantener la selectividad deseada, y para esto es esencial obtener una alta densidad en el empaquetado de las moléculas inhibitoras sobre la superficie en la que se desea limitar la deposición (Li et al., 2022).

2.4.- Random Sequential Adsorption

Corresponde al más simple de los procesos de adsorción secuencial, en este método el detalle a nivel atómico es incorporado como una serie de parámetros efectivos. Este tipo de procesos presenta generalmente sistemas y estructuras que se encuentran alejadas del equilibrio, por lo que los métodos usados para las mecánicas estadísticas en el estado líquido no suelen ser directamente aplicables. El modelo de Adsorción Secuencial Aleatoria corresponde a un proceso estocástico, es decir, que está sometido al azar y que es objeto de análisis estadístico, en el que partículas “sólidas” son añadidas en forma secuencial a un espacio n-dimensional en posiciones aleatorias, con el condicionante de que cada partícula nueva que es añadida no puede superponerse a las ya presentes. El estado en el cual no pueden depositarse nuevas partículas sobre la superficie sin superponerse a otras previamente fijadas se conoce como *Jamming Limit* o Límite de Saturación (Talbot et al., 2000).

Dada la naturaleza del proceso de ALD el modelo de RSA utilizado considera el posicionamiento de las partículas sobre un patrón regular de posiciones, esto se conoce como *Lattice RSA* y corresponde a una subcategoría de los modelos de RSA. Para problemas asociados a la adsorción el modelo RSA, debe ser estudiado en dos dimensiones que corresponden a la dimensión física en que ocurre el problema, utilizando un patrón estructurado de sitios activos en la superficie. Al tratarse de un método estocástico que genera configuraciones desordenadas de forma aleatoria se utilizan herramientas geométricas estadísticas para describir el sistema (Li et al., 2022).

3 Metodología

3.1.-Superficies.

En este trabajo, se utilizaron métodos computacionales para estudiar la adsorción de moléculas del grupo funcional aldehído sobre las superficies de nitruro de silicio (Si_3N_4). Utilizando el lenguaje de programación Python y la librería NumPy, se generó una representación de los sitios activos de la superficie. El código utilizado para llevar a cabo las simulaciones de RSA corresponde al utilizado en el artículo “Computational Investigation of Precursor Blocking during Area-Selective Atomic Layer Deposition Using Aniline as a Small-Molecule Inhibitor” (Tezsevin et al., 2023).

3.1.1.- Nitruro de Silicio Cristalino.

Para la representación de la forma cristalina de la superficie se utilizó la configuración más estable conocida para más altas temperaturas, comunes en los procesos de ALD, la cual corresponde a $\beta - Si_3N_4$, que posee una estructura hexagonal, lo que determinará el ordenamiento de los sitios activos encargados de reaccionar con las moléculas inhibidoras estudiadas, en la malla generada. El plano representado corresponde a (0001) según su índice de Miller-Bravais. La configuración seleccionada posee tres constantes de Lattice, de las cuales dos tienen el mismo valor, característica propia de las estructuras hexagonales, estas se encuentran reportadas en la literatura como $a = b = 7,61 \text{ \AA}$ y $c = 2,91 \text{ \AA}$ (Reyes-Serrato et al., 1995). En la celda cristalina, los sitios activos corresponden a los descritos como nitrógenos terminales, que pueden encontrarse también saturados con hidrógeno en forma de aminas, la posición de estos no se encuentra precisamente descrita por las constantes de la celda de nitruro de silicio. Al encontrarse dentro de la celda cristalina estos átomos se encuentran descritos por su posición atómica relativa dentro de la celda cuyo valor corresponde a 0,3302 (Bermudez, 2005). Se observa una representación tridimensional de la celda de $\beta - Si_3N_4$ con sus nitrógenos terminales saturados con hidrógeno en la Figura 3.1.

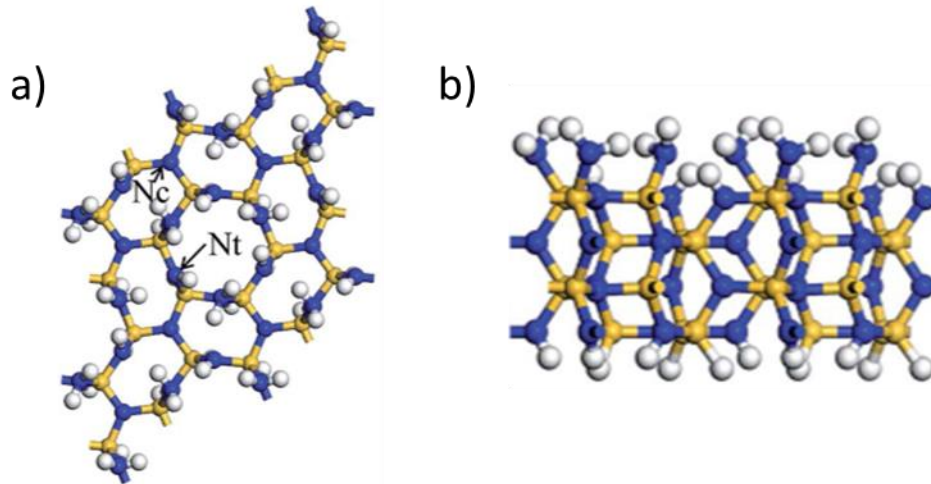


Figura 3.1: Representación tridimensional de la celda cristalina de $\beta - Si_3N_4$ con sus nitrógenos terminales saturados con hidrógeno: a) Vista superior. B) Vista lateral. Extraído de (Yusup et al., 2016).

Se creó una representación 2D de la superficie que permitió determinar que el parámetro de Lattice para los sitios activos de la superficie corresponde a $4,4 \text{ \AA}$ (Bermudez, 2005), el procedimiento utilizado para la obtención de este valor se encuentra ilustrado en la figura 3.1. Además, se controla el tamaño de la superficie utilizando un parámetro que determina la cantidad de sitios activos en la superficie.

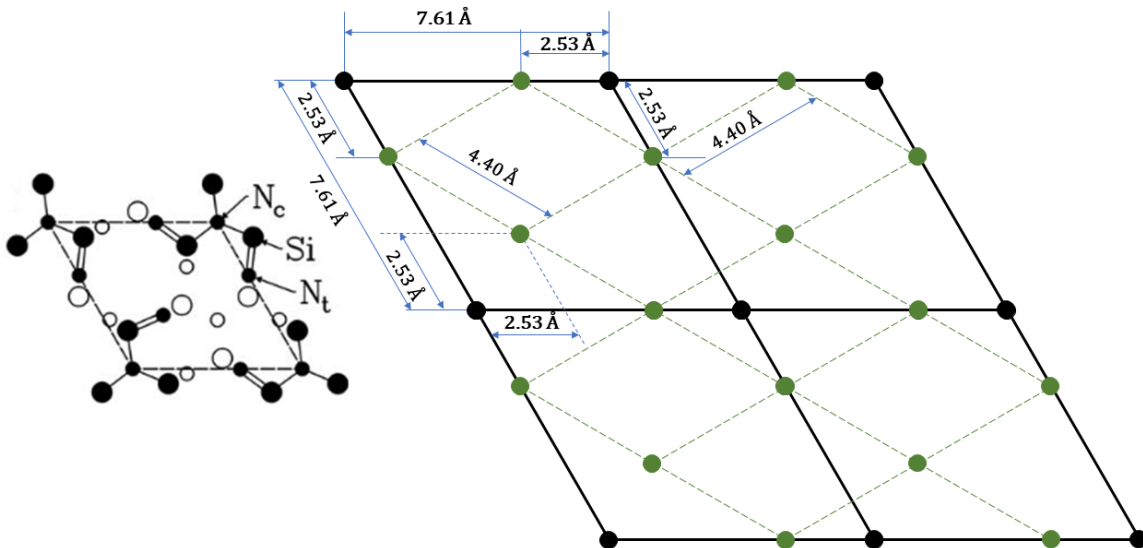


Figura 3.2: Esquemización del proceso utilizado para la obtención del parámetro de Lattice utilizado en la representación de los sitios activos de la superficie.

3.2.- Generación de la Huella 2D.

Se debe tener en consideración la huella que deja la molécula adsorbida al proyectar su estructura tridimensional sobre la superficie de Nitruro de Silicio, la metodología utilizada es análoga para todas las moléculas estudiadas, Acetaldehído, Benzaldehído y 3,5,5-Trimetilhexanal (TMH). Para generar esta proyección se utilizó un sistema de coordenadas con su origen, en el átomo de carbono del grupo funcional aldehído, debido al mecanismo de reacción previamente mencionado entre las moléculas estudiadas y la superficie es en este dónde se genera el enlace durante la quimisorción. Utilizando una representación tridimensional optimizada de la molécula en estudio, despreciando los efectos de la deformación producida por el nuevo enlace, con ayuda del software Avogadro se obtuvo el plano que se utilizará para construir la vista 2-dimensional correspondiente a la molécula (Acetaldehído, Benzaldehído y TMH), los cuales se muestran en la figura 3.3 (Hanwell et al., 2012).

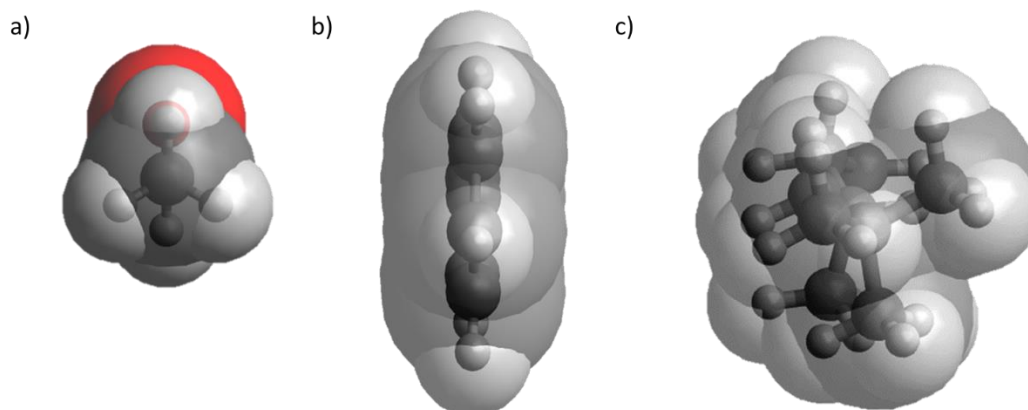


Figura 3.3: Planos proyectados para la generación de los footprints utilizados en el proceso de RSA: a) Acetaldehído, b) benzaldehído, c)TMH.

Posteriormente, se midió la distancia desde el centro de cada átomo al origen, para cada uno de los átomos se traza una circunferencia en su respectivo centro utilizando el radio de Van der Waals respectivo a cada elemento, las moléculas estudiadas consideran solo 3 elementos diferentes y los radios utilizados corresponden a $1,77 \text{ \AA}$ para el Carbono, $1,20 \text{ \AA}$ para el Hidrógeno y $1,50 \text{ \AA}$ para el Oxígeno (Alvarez, 2013). Se llamará a la figura generada como resultado de este procedimiento el footprint de la molécula. Las figuras generadas utilizando el procedimiento descrito se presentan a continuación en la figura 3.4.

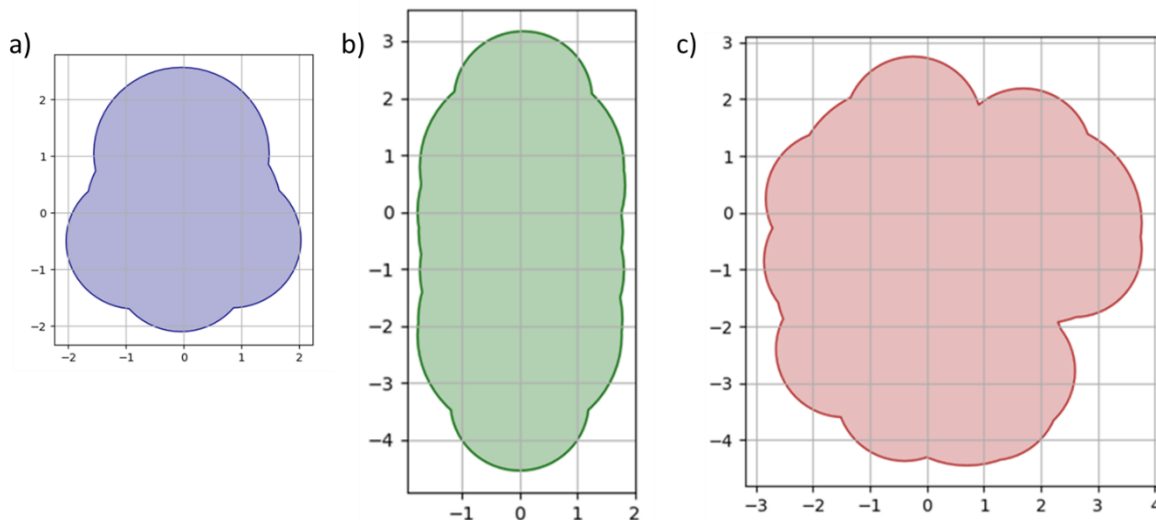


Figura 3.4: Footprints utilizados en el proceso de RSA: a) Acetaldehído, b) Benzaldehído, c)TMH.

3.2.1.- Análisis de sensibilidad: Footprint suavizado.

Para evaluar el efecto de la precisión del footprint, se suavizaron los bordes de las figuras generadas, utilizando el mismo centro se dibujaron polígonos con lados tangentes, a las circunferencias secantes en la huella de la molécula, con la finalidad de eliminar los ángulos que se producen entre sus uniones, esto se realizó en cada una de las moléculas del estudio, dando como resultado una figura más redondeada. Las footprints suavizadas de cada molécula se presentan en la figura 3.5.

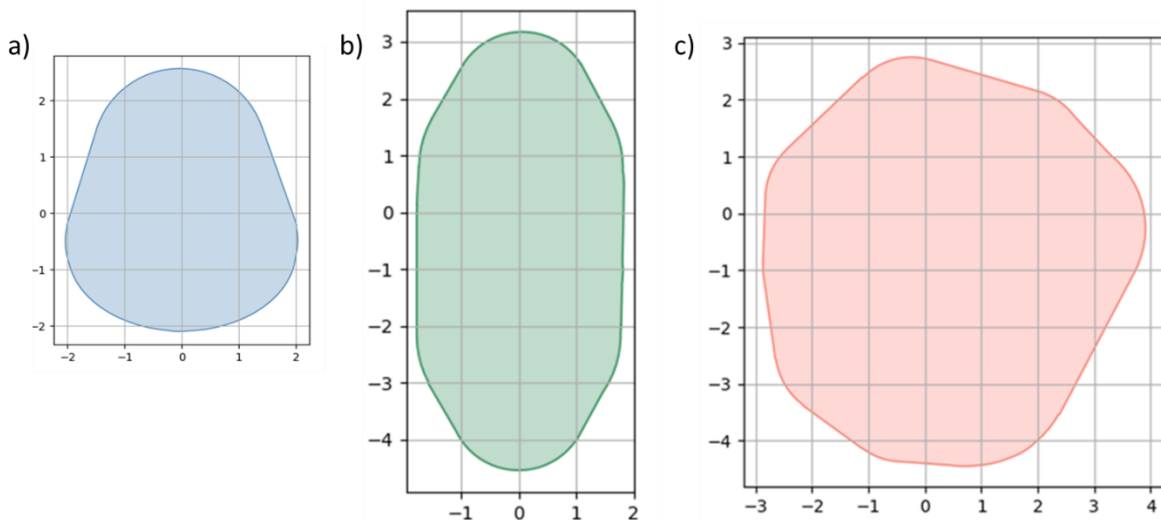


Figura 3.5: Footprints suavizados para cada molécula. a) Acetaldehído, b) Benzaldehído, c)TMH.

3.3.- Simulaciones RSA.

Al usar simulaciones de RSA para describir la adsorción de moléculas, es necesario realizar una serie de suposiciones clave:

- 1) No existen interacciones intermoleculares entre los inhibidores absorbidos, a excepción del impedimento estérico 2D.
- 2) Las moléculas inhibidoras no son desorbidas de la superficie, producto de la fuerza del enlace generado entre la superficie y el SMI en la quimisorción.

El algoritmo utilizado en este proceso se encuentra descrito en la figura 3.6. Aleatoriamente se escoge uno de los sitios activos en la superficie y se posiciona de forma temporal sobre este el footprint correspondiente a la molécula estudiada, con una orientación aleatoria. A continuación, se realiza la comprobación de que no exista superposición entre el inhibidor recientemente posicionado con una molécula previamente fijada en la superficie, si no se detecta entonces la nueva molécula es fijada en la posición y orientación actual. Ahora bien, si existiese superposición, el footprint del inhibidor comienza a rotar en un ángulo específico hasta que no se detecte un problema de superposición. En el caso de que la molécula haya sido evaluada para un giro completo de $2\pi \text{ rad}$ y no existiese espacio suficiente para fijarla, esta es removida del sitio activo definitivamente y se repite este ciclo en un nuevo sitio activo aleatorio.

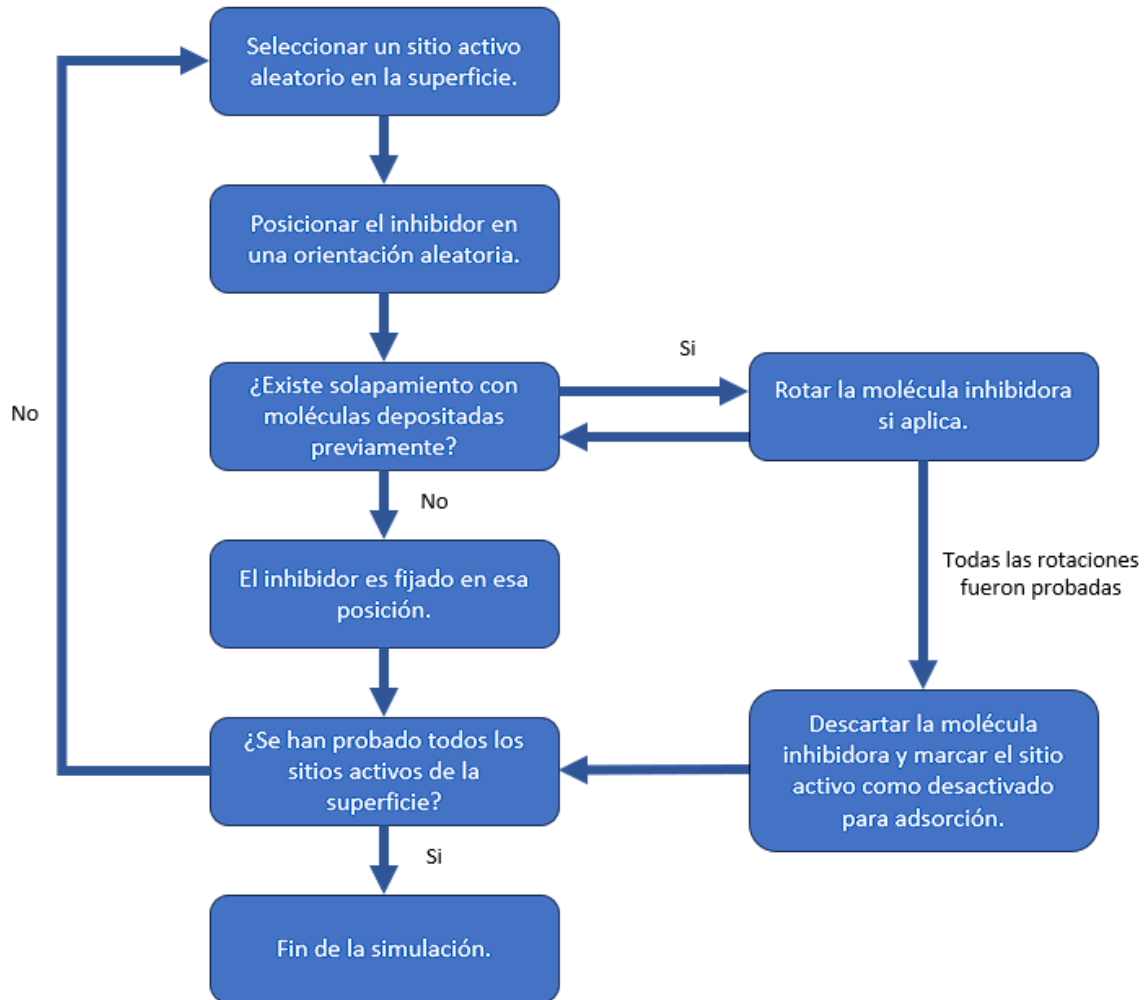


Figura 3.6: Algoritmo que describe el proceso utilizado en las simulaciones RSA para el estudio de la absorción de moléculas inhibidoras. Adaptado de (Li et al., 2022).

Este procedimiento es llevado a cabo hasta que se ha realizado comprobación de todos los sitios activos de la superficie, es decir, se alcance el punto de saturación y no puedan ser posicionadas más moléculas, alcanzado el mismo se finaliza la simulación. Al finalizar cada simulación con la información obtenida desde la misma se calcularán diferentes parámetros, cuyo objetivo es evaluar la efectividad de la molécula para bloquear los sitios activos sobre la superficie en estudio. Estos corresponden a:

Coverage o Cobertura (θ) corresponde a la razón entre el número de sitios ocupados n por una molécula y el total de sitios activos disponibles en la superficie N , y es representado por la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{n}{N} \cdot 100 \quad (2)$$

Este parámetro permite evaluar la efectividad de la pasivación química del inhibidor sobre la superficie, ya que entrega información acerca de los sitios activos que efectivamente reaccionaron con el SMI.

Otro de los parámetros que se evaluaron es el Área Cubierta o *Covered Area* (θ_A), que corresponde a una razón entre el área cubierta por las moléculas del inhibidor fijadas en la superficie (A_{INH}) y el área total de la superficie (A_S). Esta puede ser descrita utilizando la siguiente ecuación:

$$\theta_A(\%) = \frac{A_{INH}}{A_S} \cdot 100 \quad (3)$$

Este valor entrega información importante respecto a el efecto estérico de la molécula inhibidora sobre la superficie, y representa un primer acercamiento para determinar la efectividad de la capa inhibidora formada sobre la superficie.

También se evaluará la densidad de moléculas de inhibidor (σ_{INH}), que corresponde a la cantidad de moléculas presentes en la superficie por unidad de área y tiene unidades de *moléculas/cm²*, con la finalidad de comparar el comportamiento del empaquetado al utilizar diferentes footprints. La expresión que describe este parámetro corresponde a:

$$\sigma_{INH} = \frac{n}{A_S} \quad (4)$$

La densidad de moléculas de inhibidor es un parámetro que permite describir la calidad del empaquetado de la capa inhibidora formada por los SMI, da información acerca de que tan compacto es el empaquetado, y en conjunto con los otros parámetros más el análisis de tamaño de hueco permite evaluar la efectividad del bloqueo de precursores por parte del SMI.

Para evaluar la capacidad de la capa inhibidora generada para bloquear la adsorción de moléculas precursoras en el proceso de ALD de forma cuantitativa, se realizará un análisis del *Gap Size* o Tamaño de Hueco. Para el caso de *Lattice Type Random Sequential Adsorption*, un *Gap* o Hueco corresponde a aquellas posiciones donde ninguna molécula se encuentra posicionada, es decir, aquellos sitios activos desocupados. El *Gap Size* se analiza midiendo la distancia desde cada uno de los sitios activos no ocupados al borde de las moléculas de inhibidor circundantes y calculando la menor de las distancias y registrándola, este proceso es ilustrado en la figura 3.7.

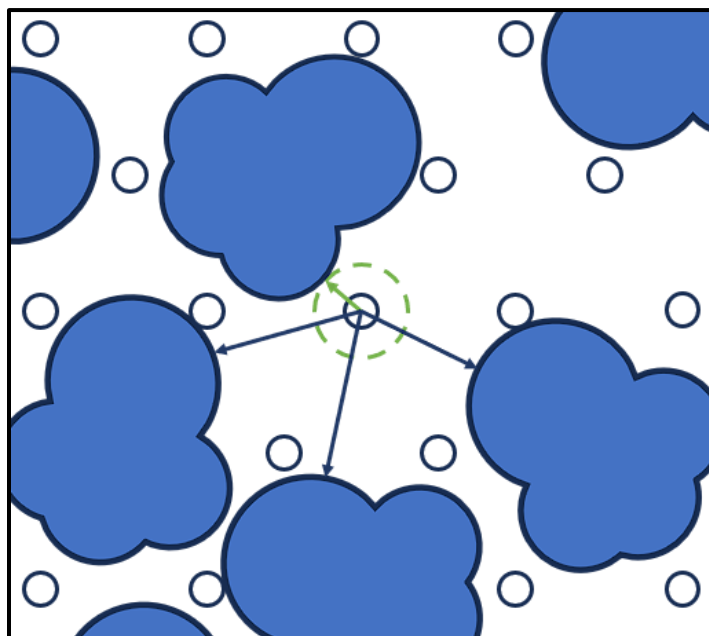


Figura 3.7: Ilustración esquemática del proceso utilizado para determinar el Tamaño efectivo de hueco, en los sitios activos sin ocupar. Adaptado de (Li et al., 2022).

La distancia más pequeña entre un sitio activo desocupado y una molécula vecina permite calcular el tamaño máximo, trazando un círculo cuyo radio corresponde a la menor distancia, de una molécula precursora que puede ser adsorbida en ese sitio activo sin problemas de impedimento estérico, este valor será llamado Tamaño Efectivo de Hueco. Los valores registrados para la menor distancia de cada uno de los sitios activos desocupados serán ordenados en un histograma, esta herramienta permite tener un método de análisis para describir la efectividad de las moléculas inhibitoras al alcanzar la saturación de la superficie.

Las simulaciones de RSA serán repetidas un total de cinco veces para cada footprint, los valores reportados en cada uno de los casos corresponderán a la media entre los resultados de cada simulación con la finalidad de aumentar la robustez de los valores obtenidos disminuyendo el efecto de los errores aleatorios para cada uno de los parámetros previamente mencionados y el histograma corresponderá al acumulado de las simulaciones y mostrara la frecuencia relativa del tamaño de hueco en cada caso.

3.3.1.-Efecto del Tamaño de Superficie y la Condición de Borde. Utilizando el footprint generado para el Acetaldehído se llevaron a cabo simulaciones preliminares con la finalidad de determinar el efecto producido por el comportamiento del sistema en sus límites sobre los resultados, por lo que las propiedades de este deben ser previamente especificadas a esto se le conoce como condición de frontera o condición de borde , para esto se consideraron tres configuraciones diferentes, un límite rígido, que consiste en una barrera estricta y bien definida que no puede ser atravesada, previniendo que cualquier partícula o molécula se encuentre completa o parcialmente fuera de sus límites, un límite

suave, en donde la transición entre el área del material a funcionalizar y el exterior no está fuertemente demarcada como en el caso anterior, por lo tanto las moléculas pueden encontrarse parcialmente fuera del área delimitada, posicionadas sobre un sitio activo dentro del límite, y un límite periódico, una condición que busca simular un sistema infinito representando una porción finita del mismo, donde el comportamiento de este se repite en los bordes y reduce el efecto de los bordes sobre los parámetros a evaluar. Cada condición de borde presenta una carga computacional diferente para llevar a cabo las simulaciones y puede afectar considerablemente el tiempo de procesamiento cuando la superficie tiene un gran tamaño, siendo el límite rígido el con mayor tiempo de procesamiento y el límite suave aquel que menos tarda para un mismo tamaño de superficie, este es un aspecto que debe ser considerado para la elección de la condición de frontera. En la Figura 3.8 se observa una representación de cada una de las condiciones de borde mencionadas previamente.

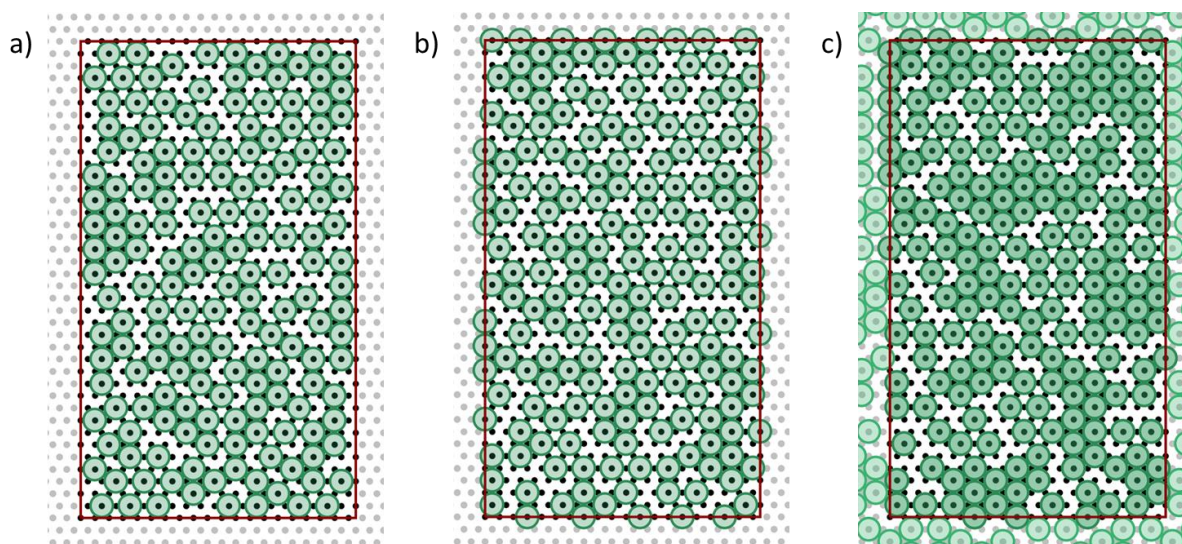


Figura 3.8: Diferentes condiciones de borde durante simulaciones de RSA. a) Límite Rígido b) Límite Suave c) Límite Periódico.

Las simulaciones fueron repetidas utilizando diferentes tamaños de la superficie de nitruro de silicio, como resultado de estas se obtuvo que la condición de límite suave obtiene una mayor densidad de moléculas de inhibidor en todos los diferentes tamaños utilizados para el proceso de RSA, debido al aporte generado por la porción de las moléculas que se encuentra fuera del área delimitada para el cálculo de los diferentes parámetros evaluados y, a que esta condición permite posicionar moléculas en los sitios activos que se encuentran justo sobre el límite, además se observa un comportamiento convergente en las curvas de cada condición de límite generadas para el área cubierta y la densidad de moléculas inhibitoras a medida incrementa el tamaño de la superficie. Teóricamente los resultados más precisos son obtenidos con la condición de límite periódico. Sin embargo, se observa que cuando la superficie tiene un tamaño superior a los 3000 nm^2 la diferencia obtenida entre los resultados en las simulaciones con condición de límite suave y los

resultados obtenidos con el límite periódico son inferior al 0,5% para la densidad de moléculas como se observa en la figura 3.8a e inferior al 0,25% para el área cubierta tal como se muestra en la figura 3.8b. Por tanto, se determinó que con la finalidad de disminuir la carga de procesamiento computacional sin comprometer la confiabilidad de los resultados obtenidos, las simulaciones serán llevadas a cabo en una superficie de $3319,8 \text{ nm}^2$ con 20000 de sitios activos, utilizando la condición de límite suave.

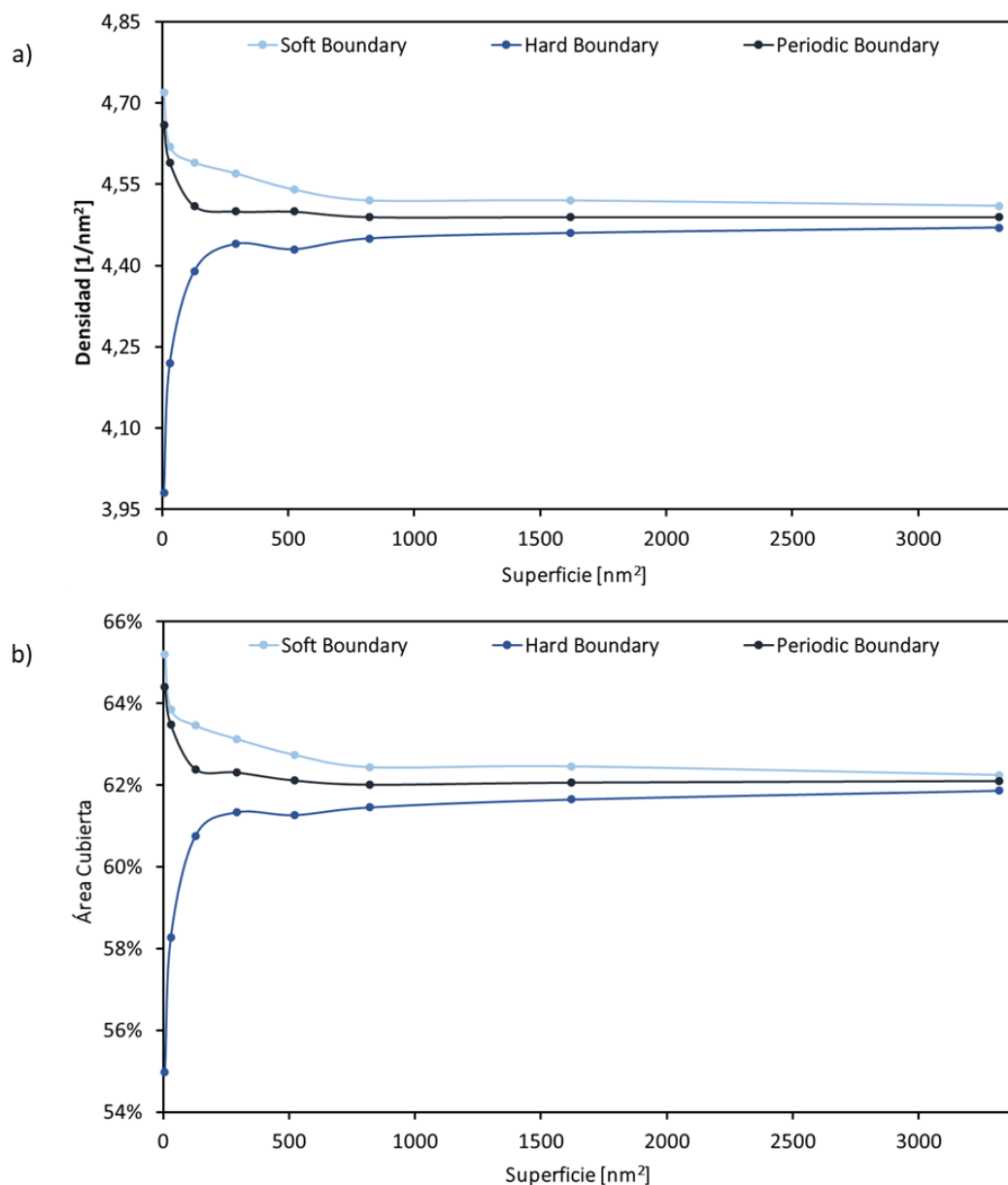


Figura 3.9: Estudio de los efectos del tamaño de superficie y condición de borde sobre los parámetros analizados. a) Densidad superficial de moléculas de acetaldehído para diferentes tamaños de simulación y condiciones de borde. b) Área cubierta por moléculas de acetaldehído para diferentes tamaños de simulación y condiciones de borde.

3.3.2.- Efecto de la Precisión del Footprint.

Además de llevar a cabo las simulaciones de RSA con las condiciones descritas y el footprint de cada uno de los inhibidores estudiados, estas mismas se llevaron a cabo utilizando las versiones suavizadas de sus respectivas proyecciones 2D, esto con la finalidad de comparar de forma cuantitativa el efecto que tiene sobre los resultados registrados la precisión de la huella generada en cada uno de los casos estudiados.

4 Resultados

La adsorción selectiva de moléculas inhibidoras es la clave para llevar a cabo con éxito el proceso de AS-ALD utilizando los SMI. Estudios previos han reportado la presencia de nitrógeno y grupos amino terminales en la superficie de $\beta - Si_3N_4(0001)$, los cuales reaccionan fácilmente con el grupo aldehído presentes en todos los SMI seleccionados (Stine et al., 2007). Se han reportado dos configuraciones diferentes para el enlace entre estos grupos funcionales, pero, debido a la poca información respecto a la geometría de los enlaces para el caso particular, se determinó como supuesto para este estudio que el footprint generado para cada molécula inhibidora no presenta diferencias significativas entre ambas configuraciones mencionadas.

4.1.- Representación de la Superficie

La figura 4.1 muestra una representación de los sitios activos (nitrógenos terminales) del $\beta - Si_3N_4$ cristalino en una matriz 2-dimensional.

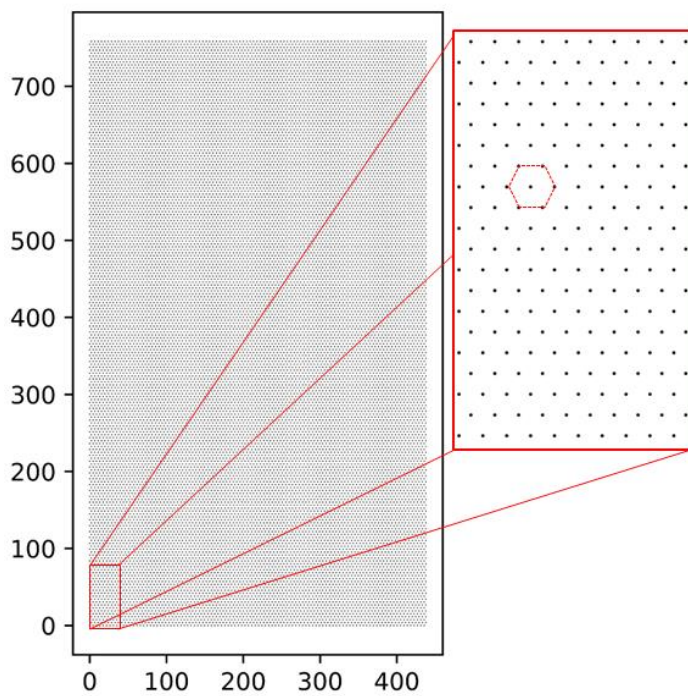


Figura 4.1: Representación 2-dimensional de los sitios activos de $\beta - Si_3N_4$ (0001).

Los puntos en la matriz tienen una separación de 4,4 Å y se encuentran ordenados en una configuración hexagonal con un sitio activo en el centro. El área total ocupada por los sitios activos representados corresponde a 331980,17 Å² con 100 sitios activos de izquierda a derecha con un ancho de 437,80 Å y 200 sitios activos recorriendo la matriz desde abajo hacia arriba con una altura total de 758,29 Å, para un total de 20000 sitios activos presentes en la superficie.

4.2.- CASO 1: RSA. Adsorción de Acetaldehído

Las medias de la cobertura, la densidad y el área cubierta obtenidas para el acetaldehído son ordenadas en la Tabla 4.1, en todos los casos los resultados de cada simulación se encuentran disponibles en el Anexo 7.1. Además, se presenta la correspondiente dispersión de cada parámetro para la serie de simulaciones realizadas.

Tabla 4.1: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el acetaldehído.

| Parámetro | Valor | Desviación Estándar |
|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Cobertura (%) | 75,78 | 0,19 |
| Densidad (moléculas/cm ²) | 4,51 · 10 ¹⁴ | 0,01 · 10 ¹⁴ |
| Área Cubierta (%) | 62,35 | 0,16 |

En los valores ordenados en la tabla se observa una cobertura de los sitios activos disponibles y una densidad de moléculas de inhibidor particularmente altas al ser comparadas con las otras moléculas evaluadas, estos resultados son indicador de que el acetaldehído consigue empaquetarse de manera compacta sobre la superficie. Lo anterior, es producido por la pequeña área total de su footprint, sumado a que su relación de aspecto de ancho por largo es 1:1,15 logrando principalmente un bloqueo efectivo de los sitios activos mediante la ocupación de estos y en menor medida, un bloqueo producto del efecto estérico del inhibidor, ya que, a pesar de su gran cobertura el porcentaje de área cubierta es menor.

4.2.1.- CASO 1: Distribución de Tamaños de Hueco. Acetaldehído

Se agruparon los tamaños de hueco de las simulaciones realizadas para el acetaldehído, la frecuencia relativa del tamaño efectivo de hueco se presenta en la Figura 4.2. El histograma tiene en su eje X el tamaño de radio del hueco, cada clase representada por las barras en el gráfico agrupa los datos en un intervalo de 0,1 Å de ancho, mientras que en el eje Y se observa la probabilidad de ocurrencia para ese radio y se refleja en la altura de las barras.

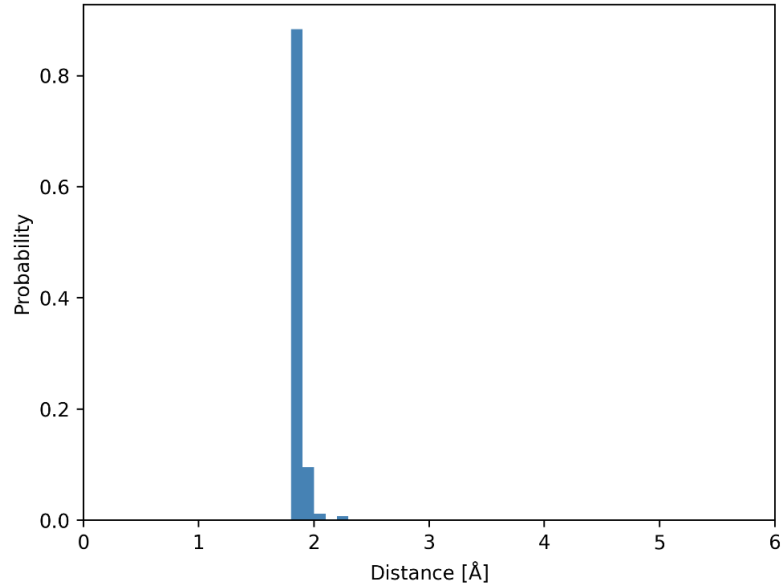


Figura 4.2: Histograma del tamaño de hueco para el acetaldehído.

En el histograma es posible apreciar la probabilidad máxima en la zona debajo de los 2 Å, además con un valor de probabilidad considerablemente más pequeño aparecen espacios con un radio inferior a los 2,3 Å. La existencia de un empaquetado compacto de la molécula inhibidora en la superficie puede explicar los reducidos tamaños de hueco observados, y el que exista una marcada tendencia en el tamaño de los espacios con sitios activos no ocupados a ser menores a 2 Å, además, provoca cierta homogeneidad sobre los huecos, esto se traduce en que no se observan huecos de radio inferior a 1,7 Å, dejando un rango limitado de diferentes tamaños de hueco. Considerando un precursor de forma circular si estos tienen un radio mayor a 2,3 Å deberían ser bloqueados efectivamente por la capa inhibidora generada por el acetaldehído.

4.3.- CASO 2: RSA. Acetaldehído Suavizado

Las medias de la cobertura, la densidad y el área cubierta obtenidas para el footprint suavizado del acetaldehído son ordenadas en la Tabla 4.2, además se presenta la dispersión obtenida de las cinco simulaciones realizadas.

Tabla 4.2: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el acetaldehído suavizado.

| Parámetro | Valor | Desviación Estándar |
|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Cobertura (%) | 70,50 | 0,23 |
| Densidad (moléculas/cm ²) | 4,20 · 10 ¹⁴ | 0,01 · 10 ¹⁴ |
| Área Cubierta (%) | 61,04 | 0,20 |

Para el acetaldehído suavizado se observa en la tabla una disminución en cada uno de los parámetros evaluados, respecto al footprint original de la molécula. La mayor área de

la proyección suavizada, y el eliminar los huecos en la intersección de las circunferencias que la conforman tienen como efecto que algunos sitios donde el acetaldehído se ajusta de forma precisa, ya no sean aptos para el posicionamiento de una nueva molécula, provocando una disminución de más del 5% en la cobertura de sitios activos respecto a su versión sin suavizar. Esta idea es también reforzada con la disminución de la densidad de moléculas inhibitoras entre ambos procesos de RSA.

Para el área cubierta se observa una disminución de 1,31% respecto al acetaldehído, a pesar de tener alrededor de 1000 moléculas menos de media sobre la superficie con el nuevo footprint suavizado, el efecto sobre el área cubierta se ve amortiguado porque el aporte de cada molécula de inhibidor sobre la superficie cubierta es mayor que en el caso 1.

Dado que el acetaldehído como molécula y su proyección son pequeñas, solo $13,83 \text{ \AA}^2$, permite que el empaquetado de estas sea compacto, por lo que una variación que aumente su tamaño como el tratamiento de suavizado de la huella realizado, que aumenta su área hasta $14,53 \text{ \AA}^2$, tiene efectos negativos sobre los parámetros analizados, ya que disminuye la cantidad de sitios activos que la molécula inhibitora puede ocupar en la superficie.

4.3.1.- CASO 2: Distribución de Tamaños de Huevo. Acetaldehído Suavizado

Se agruparon los tamaños de huevo de las simulaciones realizadas para el acetaldehído suavizado, la frecuencia relativa del tamaño efectivo de huevo se presenta en la figura 4.3.

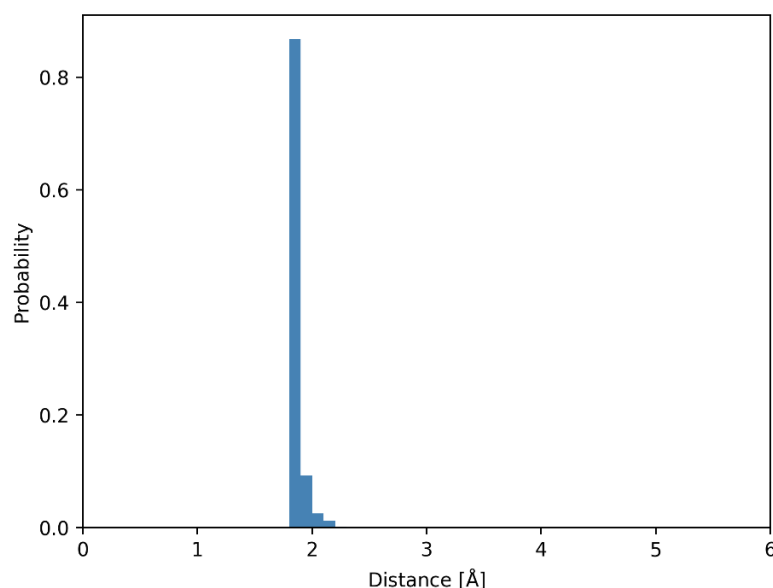


Figura 4.3: Histograma del tamaño de huevo para el acetaldehído suavizado.

La distribución de tamaños de huevo no se ve mayormente afectada en términos probabilísticos, debido a que el suavizado no afecta ni el ancho máximo, ni la altura máxima

de la proyección original del acetaldehído generando un histograma que mantiene prácticamente la misma forma que el caso 1. Por lo tanto, el efecto del suavizado, o variaciones menores en el footprint del acetaldehído no afectan considerablemente su efectividad para bloquear moléculas precursoras. Sin embargo, si una molécula precursora con un radio inferior a los 2,2 Å fuese utilizada en el proceso estas modificaciones tendrían efectos negativos sobre la selectividad final del proceso de AS-ALD por lo tanto, existe un bloqueo efectivo de las moléculas precursoras de un mayor tamaño.

4.4.- CASO 3: RSA. Adsorción de Benzaldehído

Las medias de la cobertura, la densidad y el área cubierta obtenidas para el benzaldehído son ordenadas en la Tabla 4.3, además se presenta la dispersión obtenida de las cinco simulaciones realizadas.

Tabla 4.3: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el benzaldehído.

| Parámetro | Valor | Desviación Estándar |
|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Cobertura (%) | 37,21 | 0,10 |
| Densidad (moléculas/cm ²) | 2,21 · 10 ¹⁴ | 0,01 · 10 ¹⁴ |
| Área Cubierta (%) | 49,92 | 0,13 |

El benzaldehído corresponde a una molécula de un tamaño considerablemente mayor que el acetaldehído, el footprint generado para compuesto aromático posee un área aproximadamente 64% más grande. Esto reduce considerablemente la densidad de moléculas de inhibidor en la superficie de $\beta - Si_3N_4$ siendo menos de la mitad de la resultante de la simulación del caso 1. La forma alargada de la proyección del benzaldehído utilizada tiene una relación de aspecto entre altura máxima y ancho máximo de 1:2,14. Esta forma alargada del footprint tiene como efecto un mayor impedimento estérico a la hora de posicionar nuevas moléculas sobre los sitios activos de la superficie, lo que resulta en una disminución considerable de la cobertura registrada para este SMI con respecto al acetaldehído.

Otro efecto de la forma de la proyección utilizada para el benzaldehído es que este tiene un empaquetado menos denso y compacto lo cual provoca que exista un menor porcentaje de área de la superficie cubierta por el inhibidor, pero la relación entre cobertura y área cubierta es mayor que la observada en el caso del acetaldehído lo que indica que el efecto estérico para el caso del benzaldehído tiene un rol más importante en su efectividad para inhibir la adsorción de moléculas precursoras.

4.4.1.- CASO 3: Distribución de Tamaños de Huevo. Benzaldehído

Se agruparon los tamaños de huevo de las simulaciones realizadas para el benzaldehído, la frecuencia relativa del tamaño efectivo de huevo se presenta en la figura 4.4.

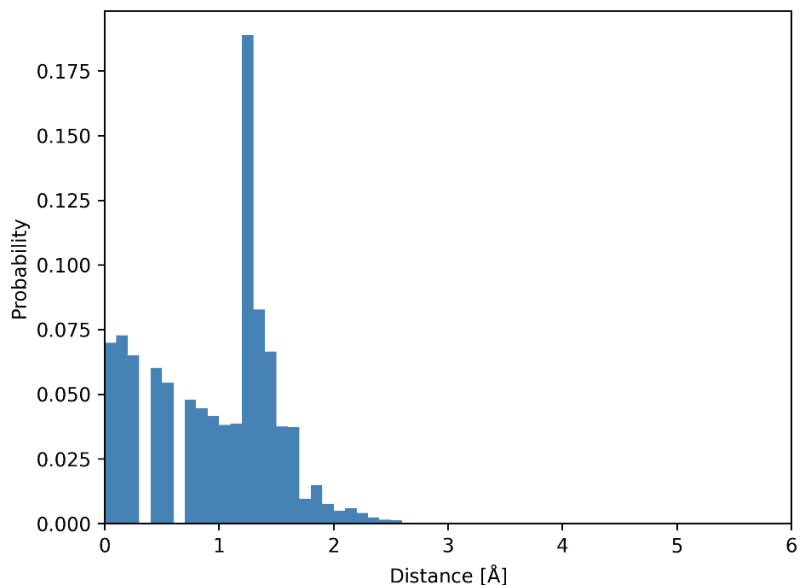


Figura 4.4: Histograma del tamaño de huevo para el benzaldehído.

En el histograma de la distribución de tamaños de huevo, se puede observar un comportamiento descendiente de la probabilidad a mayor tamaño de huevo, pero, se observa un pico en los espacios cuyo radio tiene un tamaño entre 1 Å y 1,7 Å. Cuando la menor distancia entre un sitio activo y una molécula vecina alcanzan los 2,5 Å aproximadamente, la frecuencia de los huecos es considerablemente inferior al 0,01. Para el benzaldehído existe una mayor heterogeneidad en los posibles tamaños de huevo ya que ningún valor alcanza una frecuencia relativa mayor al 20%, pero, el tamaño máximo para los huecos es marginalmente mayor respecto al que se tiene en el caso del acetaldehído. De forma similar a lo observado para el acetaldehído, si una molécula precursora con un radio inferior a los 2,5 Å fuese utilizada en este proceso la selectividad final del proceso de AS-ALD disminuiría ya que esta sería capaz de posicionarse en los sitios activos sin ocupar entre las moléculas de inhibidor, por lo tanto, existe un bloqueo efectivo de las moléculas precursoras de un tamaño superior al mencionado.

4.5.-CASO 4: RSA. Benzaldehído Suavizado

Las medias de la cobertura, la densidad y el área cubierta obtenidas para el footprint suavizado del benzaldehído son ordenadas en la Tabla 4.4, además se presenta la dispersión obtenida de las cinco simulaciones realizadas.

Tabla 4.4: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el benzaldehído suavizado.

| Parámetro | Valor | Desviación Estándar |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Cobertura (%) | 37,07 | 0,08 |
| Densidad (moléculas/cm ²) | $2,20 \cdot 10^{14}$ | $0,01 \cdot 10^{14}$ |
| Área Cubierta (%) | 50,32 | 0,13 |

Al realizar el proceso de suavizado en el footprint del benzaldehído, la nueva proyección obtenida aumenta su área ligeramente en $0,27 \text{ \AA}^2$, debido a que la primera figura generada no posee grandes huecos en sus intersecciones, por lo que las diferencias entre los casos 3 y 4 son menores respecto a lo observado entre los casos 1 y 2.

Para la Cobertura y la Densidad, se tiene que los resultados son virtualmente idénticos a los obtenidos en el caso 3. Se observa que, al considerar la dispersión de los resultados, estos comparten una porción del rango con los valores obtenidos para el footprint original del benzaldehído. Se obtiene un ligero aumento en el área cubierta de la superficie respecto al caso 3, lo cual es provocado por el aumento en el área del footprint suavizado.

4.5.1.- CASO 4: Distribución de Tamaños de Hueco. Benzaldehído Suavizado

Se agruparon los tamaños de hueco de las simulaciones realizadas para el benzaldehído suavizado, la frecuencia relativa del tamaño efectivo de hueco se presenta en la figura 4.5.

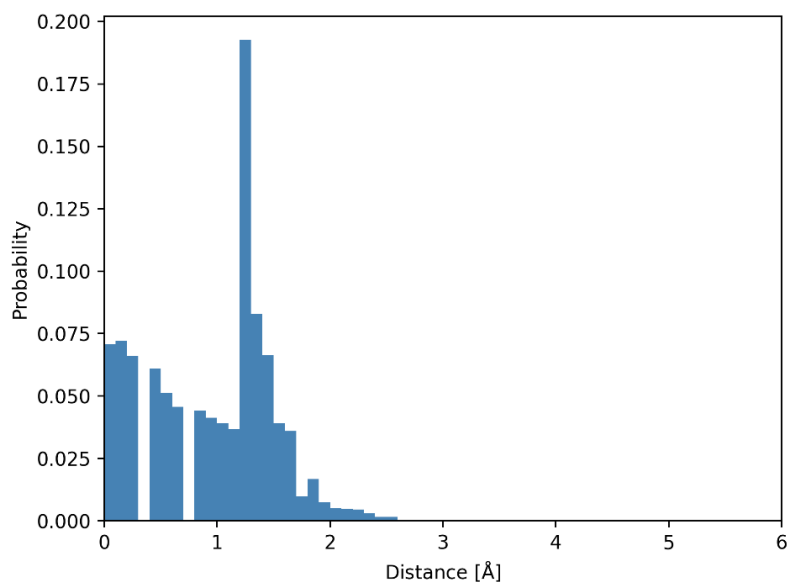


Figura 4.5: Histograma del tamaño de hueco para el benzaldehído suavizado.

Similar a lo ocurrido con el acetaldehído, la distribución de tamaños de hueco no se ve mayormente afectada en términos probabilísticos, generando un histograma que mantiene prácticamente la misma forma que el obtenido con la huella original del

benzaldehído en el caso 3. La única diferencia apreciable es que el valor de probabilidad es ligeramente superior en el valor máximo, por tanto, sus efectos sobre el proceso de AS-ALD serán prácticamente los mismos que el observado para la huella del benzaldehído sin suavizar.

4.6.-CASO 5: RSA. Adsorción de 3,5,5-Trimetilhexanal

Las medias de la cobertura, la densidad y el área cubierta obtenidas para el TMH son ordenadas en la tabla 4.5, además se presenta la dispersión obtenida de las cinco simulaciones realizadas.

Tabla 4.5: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el TMH.

| Parámetro | Valor | Desviación Estándar |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Cobertura (%) | 23,17 | 0,10 |
| Densidad (moléculas/cm ²) | $1,37 \cdot 10^{14}$ | $0,01 \cdot 10^{14}$ |
| Área Cubierta (%) | 48,52 | 0,23 |

Entre las moléculas estudiadas el 3,5,5-Trimetilhexanal (o TMH) es la que posee la mayor área, esto provoca que tenga un mayor impedimento estérico sobre los sitios activos cercanos, impidiendo de forma considerablemente mayor la colocación de otras moléculas de inhibidor, respecto a los casos anteriores. Dado lo anterior, es esperable la marcada disminución de la cobertura media que se registró para las simulaciones de TMH, y la disminución de la densidad de moléculas de inhibidor observada, registrando la menor de todos los SMI analizados.

Producto del gran tamaño de la molécula, el área cubierta de la superficie se mantiene cercana al 50% a pesar de la menor cantidad de moléculas de inhibidor posicionadas sobre la superficie en este caso, y de todas las moléculas analizadas alcanza la relación entre área cubierta y cobertura más alta. Esto indica que contrario a lo visto en el acetaldehído el impedimento estérico es el factor más relevante en la desactivación de la superficie a moléculas precursoras.

4.6.1.- CASO 5: Distribución de Tamaños de Hueco. 3,5,5-Trimetilhexanal

Se agruparon los tamaños de hueco de las simulaciones realizadas para el TMH, la frecuencia relativa del tamaño efectivo de hueco se presenta en la figura 4.6.

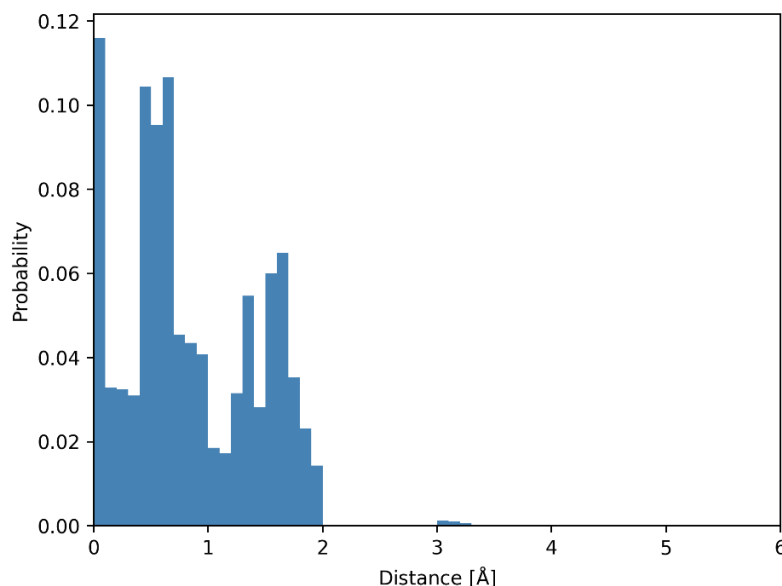


Figura 4.6: Histograma del tamaño de hueco para el TMH.

En el histograma de la distribución de tamaños de hueco resultante para el TMH existe heterogeneidad, es decir, existe un rango mayor de valores para el tamaño de los espacios a diferencia de lo observado en el caso del acetaldehído. Para el caso 5, se observan tres picos claros en la distribución, en los 0,10 Å, en el rango entre 0,40 Å y 0,80 Å y el tercero se encuentra entre los 1,40 Å y 1,70 Å, que muestra un aumento mucho menos súbito que los otros. Sin embargo, estos incrementos súbitos alcanzan un menor valor mientras mayor es el tamaño efectivo de hueco, además se tiene la presencia de tamaños mayores a los 3 Å, aunque con una frecuencia relativa considerablemente inferior al 0,01. Debido a la presencia de huecos de mayor tamaño, en el caso del TMH, moléculas precursoras con un radio de 3,3 Å, podrían depositarse en los sitios activos desocupados, no cubiertos por el efecto estérico del inhibidor, reduciendo la selectividad final del proceso de AS-ALD. Sin embargo, la probabilidad de aparición de estos huecos es considerablemente inferior al 1% por lo que sus efectos sobre la selectividad del proceso serían mínimos.

4.7.-CASO 6: RSA. 3,5,5-Trimetilhexanal Suavizado

Las medias de la cobertura, la densidad y el área cubierta obtenidas para el footprint suavizado del TMH son ordenadas en la Tabla 4.6, además se presenta la dispersión obtenida de las cinco simulaciones realizadas.

Tabla 4.6: Resultados obtenidos de las simulaciones de RSA para el TMH suavizado.

| Parámetro | Valor | Desviación Estándar |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Cobertura (%) | 23,02 | 0,07 |
| Densidad (moléculas/cm ²) | $1,36 \cdot 10^{14}$ | $0,01 \cdot 10^{14}$ |
| Área Cubierta (%) | 50,43 | 0,17 |

El Suavizado del footprint de la molécula de TMH tiene efectos muy ligeros sobre la cobertura con una diferencia de 0,15% respecto a la obtenida para la versión original de la proyección, en el caso de la densidad considerando la desviación de ambos resultados, el valor obtenido es virtualmente el mismo en el caso 5 y caso 6. La forma irregular sumado al gran tamaño de la molécula, provoca que pequeñas variaciones al contorno de la proyección del inhibidor no afecten su rendimiento en términos de empaquetamiento sobre la superficie.

El footprint del TMH suavizado tiene un aumento de $1,66 \text{ \AA}^2$ en su área respecto a la utilizada en el caso 5, un aumento casi 6 veces mayor al producido por la suavización del benzaldehído, esto se debe a la forma más irregular de la proyección generada para el TMH generando más huecos en las intersecciones. De todos los parámetros evaluados, el que ve una mayor diferencia entre el caso 5 y 6, es el área cubierta, que presenta un aumento del 1,91%.

4.7.1.- CASO 6: Distribución de Tamaños de Hueco. 3,5,5-Trimetilhexanal Suavizado

Se agruparon los tamaños de hueco de las simulaciones realizadas para el TMH suavizado, la frecuencia relativa del tamaño efectivo de hueco se presenta en la figura 4.7.

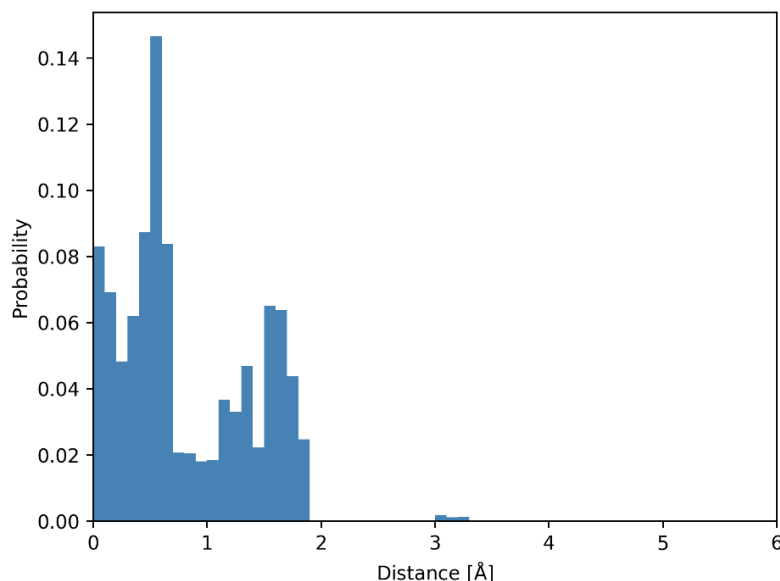


Figura 4.7: Histograma del tamaño de hueco para el TMH suavizado.

A pesar de ser similar al histograma observado en el caso 5, la versión suavizada del TMH elimina uno de los máximos locales, el que se encontraba en $0,1 \text{ \AA}$, por lo que solo se

observan 2 en la nueva distribución de tamaños de hueco, el cambio más notorio aparece en el máximo existente entre los huecos con radio mayores a $0,4 \text{ \AA}$ y e inferiores a $0,7 \text{ \AA}$, ya que, este aumenta desde un valor de frecuencia relativa inferior al $0,12$ hasta más de $0,14$, además en los tamaños de hueco previos a este pico se observa un aumento en su frecuencia. Para el segundo pico de este gráfico, el comportamiento es similar al original, también presenta un aumento mucho menos súbito que el observado en el primero, la gran diferencia se observa en los valores de frecuencia para el espacio entre picos los cuales son considerablemente más pequeños, provocando que el rango de los máximos se vea demarcado más claramente. Siguen apareciendo tamaños de hueco por sobre los 3 \AA con una frecuencia muy pequeña, apreciablemente menor a $0,01$. El comportamiento de los huecos, y su efecto sobre el proceso de AS-ALD es idéntico al observado en la simulación del TMH sin suavizar.

4.8.- Comparativa

Entre las tres moléculas observadas el acetaldehído tiene los valores de Cobertura, Área Cubierta y Densidad de Moléculas de Inhibidor más altas, producto de su menor tamaño y forma, que es la más cercana una circunferencia de entre las tres, lo que le permite un empaquetado considerablemente más compacto. Estos parámetros usados para describir la capa inhibidora generada por la molécula se traducen en una alta efectividad en la pasivación de la superficie, considerando ambos aportes tanto la pasivación química, como el impedimento estérico generado por los inhibidores. Sin embargo, es importante también considerar la distribución de tamaños de hueco para describir de forma más completa la efectividad del SMI para el bloqueo de precursores, desde los resultados obtenidos de las simulaciones, se determinó nuevamente que es el acetaldehído el SMI evaluado que obtiene los resultados más favorables, ya que presenta el menor radio de hueco máximo, por lo que el rango de precursores que podrían depositarse en los sitios activos desocupados es menor que los obtenidos para el benzaldehído y el 3,5,5-trimetilhexanal.

Por lo tanto, considerando únicamente las propiedades físicas de la capa inhibidora generada por cada una de las moléculas analizadas en este estudio, el acetaldehído se presenta como la mejor alternativa para una mayor cantidad de precursores diferentes en el proceso de AS-ALD. Es preciso destacar que para moléculas precursoras con un tamaño de radio superior a los $3,3 \text{ \AA}$ todas las moléculas estudiadas son capaces de desactivar efectivamente una superficie de nitruro de silicio, por lo que podría ser relevante para tomar la decisión final en la elección del SMI más apropiado las interacciones químicas que puedan tener con el precursor que se seleccionado.

5 Conclusiones

En esta memoria, utilizando métodos computacionales se analizó el comportamiento de diferentes moléculas del grupo funcional aldehído al actuar como SMI, e inhibir efectivamente la adsorción de precursores en una superficie cristalina de nitruro de silicio en el proceso de AS-ALD. La utilización del proceso de AS-ALD como alternativa a los procedimientos utilizados actualmente por la industria de fabricación de circuitos integrados, depende de la capacidad de encontrar los SMI adecuados, los cuales son diferentes para cada material utilizado.

En el caso del Si_3N_4 , las moléculas pertenecientes al grupo aldehído se presentan como una atractiva opción, debido a que su grupo funcional reacciona fácilmente con las aminas terminales del sustrato, creando una capa inhibidora fuertemente unida mediante enlaces químicos a la superficie. Otra ventaja, en la utilización de aldehídos como SMI en el proceso de AS-ALD sobre el nitruro de silicio, es que la reacción entre ambos es reversible, por lo que pueden la capa inhibidora puede ser retirada fácilmente hidratando la superficie, cuando sea necesario para pasar a la siguiente etapa del proceso de fabricación. Para lograr el bloqueo efectivo de los sitios activos de la superficie a pasivar es preciso tener una alta densidad superficial de moléculas inhibidoras. Sin embargo, uno de los problemas observados en las simulaciones fue que el límite de saturación en todos los casos se alcanzaba antes de que la totalidad de los sitios activos fuesen ocupados por el SMI producto del posicionamiento desordenado de los SMI sobre el material y la forma irregular de los footprints utilizados. Como consecuencia, se generan huecos en la capa inhibidora los cuales pueden ser posteriormente ocupados por moléculas precursoras de menor tamaño, llevando a una pérdida en la selectividad deseada para el proceso, por lo que se utilizaron simulación de RSA para evaluar la efectividad del bloqueo de precursores de la capa inhibidora generada por cada SMI.

Debido a que las simulaciones de Lattice RSA, las cuales corresponden al método utilizado para la realización de este estudio, tienen limitaciones y solo permiten describir los efectos físicos de la adsorción, el análisis de este trabajo fue enfocado en describir mediante un análisis estadístico, el empaquetado y la efectividad del bloqueo de precursores utilizando el acetaldehído, el benzaldehído y el TMH como inhibidores. El tamaño de cada una de las moléculas mencionadas tiene efectos significativos sobre la capacidad de estas

para empaquetarse eficazmente sobre la superficie, utilizando la densidad superficial de la molécula como criterio se tiene que el acetaldehído, el cual corresponde a la molécula de menor tamaño entre los SMI estudiados, duplica la densidad superficial y el porcentaje de sitios activos de la superficie ocupados respecto a las otras dos, además de presentar el mayor porcentaje de área cubierta por la capa inhibidora, aunque esta última con una diferencia considerablemente menor a la observada en los otros parámetros. Al analizar la distribución del tamaño de hueco, parámetro seleccionado para describir la efectividad del bloqueo de la capa inhibidora, se observa que el tamaño máximo medido para el acetaldehído y el benzaldehído presentan una diferencia aproximada de solo 0,4 Å, aunque con una frecuencia de tamaño de hueco menor al 1% en este rango para el benzaldehído, similar a lo sucedido con el TMH que presenta huecos por sobre el tamaño de los 3 Å pero con una muy baja frecuencia.

De lo anterior se concluye: (I) El tamaño de la molécula precursora cumplirá un rol crítico en la efectividad de los SMI utilizados en el proceso de AS-ALD, debido a la inevitable presencia de huecos en la capa inhibidora generada. Para los casos estudiados en este trabajo utilizando un precursor con un radio mayor a 3,3 Å, sin considerar posibles interacciones químicas, se obtiene una pasivación efectiva de los sitios activos de la superficie cristalina de Si_3N_4 . (II) La capa inhibidora generada por estas moléculas corresponde a una combinación de pasivación química e impedimento estérico en distintas proporciones ya que, en ningún caso se alcanza una cobertura de los sitios activos del 100%. (III) A menor tamaño del SMI seleccionado, mayor será la densidad (mayor cantidad de sitios activos ocupados) y por tanto mayor relevancia tendrá la pasivación química. Mientras que con el incremento del tamaño cobra mayor importancia el efecto estérico de las moléculas posicionadas en la superficie. (IV) El acetaldehído presenta los resultados más favorables entre las moléculas que fueron evaluadas, su reducido tamaño en comparación a las otras dos le permite alcanzar una densidad superficial considerablemente alta y un porcentaje de sitios activos ocupados muy alto comparativamente hablando, resultando en una capa inhibidora con una menor cantidad de huecos y un menor tamaño máximo de hueco, permitiendo trabajar con una mayor variedad de precursores. Además, presenta la ventaja de tratarse de una molécula muy volátil, lo que facilitaría su aplicación en los procesos productivos debido a que la dosificación de esta sobre la superficie requerirá un costo energético menor.

Para el desarrollo de los footprints utilizados en este proceso se utilizaron modelos tridimensionales genéricos de las moléculas, los cuales fueron orientados utilizando como guía la reacción entre los grupos funcionales participantes, por lo que no fueron considerados los efectos electromagnéticos de la interacción entre átomos, los cuales podrían llegar a deformar la molécula produciendo variaciones en su proyección. Al no realizar cálculos DFT para esta interacción se tiene que existe un grado de incertidumbre en

la precisión de los footprints, por lo que se decidió evaluar como ligeras variaciones en su forma podrían afectar los parámetros físicos que se escogieron para describir la efectividad del bloqueo de precursores de cada molécula, para esto se desarrollaron versiones suavizadas de las proyecciones y se repitieron las simulaciones con estas. Los resultados mostraron que las variaciones en el porcentaje de sitios activos ocupados y densidad, para el benzaldehído y el TMH son mínimos al comparar con sus respectivas versiones suavizadas con una diferencia en ambos casos inferior al 1%. Nuevamente el acetaldehído es la excepción ya que la suavización afecta los parámetros obtenidos para el coverage, con una diferencia de más del 5%. Esto es producido por lo cercano que se encuentra el footprint en su dimensión más grande a la constante de Lattice de los sitios activos de la superficie, por lo que cualquier variación a sus dimensiones afecta negativamente a la capa inhibidora generada aumentando el impedimento estérico entre moléculas de acetaldehído, ya que si el SMI tuviese un tamaño menor en su dimensión mayor al existente entre sitios activos, no se produciría impedimento estérico y se tendría teóricamente una pasivación completamente química, por lo que variaciones en el footprint que mantuviesen su tamaño por debajo de la constante de Lattice no afectarían los sitios activos ocupados. Entonces, se concluye que las variaciones menores del footprint solo tienen efectos reducidos sobre la efectividad de la capa inhibidora, según los parámetros físicos evaluados, y estos se vuelven más notorios mientras más cerca se encuentre la molécula utilizada como inhibidor del tamaño existente entre sitios activos.

Lo anteriormente mencionado entrega una mayor robustez a los resultados obtenidos en este trabajo, por lo que se deduce que en términos puramente físicos el acetaldehído es la molécula más apropiada entre las estudiadas para ser aplicada en un proceso de AS-ALD en la industria actual de semiconductores. Debido a la gran presencia del nitruro de silicio (Si_3N_4) en la industria de producción de dispositivos semiconductores, explorar la utilización de aldehídos como SMI en los procedimientos utilizados hoy en día, podría ser un paso importante para la compatibilización de las nuevas técnicas de fabricación como la deposición selectiva de capa atómica con los altos volúmenes de producción requeridos en la actualidad.

Finalmente, se recomienda profundizar el trabajo realizado, combinándolo con cálculos DFT que permitan determinar las configuraciones más estables de las moléculas adsorbidas sobre la superficie cristalina de Si_3N_4 , para generar footprints de forma más metódica y replicable. Se recomienda también, expandir el estudio a otros aldehídos y añadir los precursores a la discusión, de esta forma es posible analizar las potenciales interacciones que podrían generar problemas como pérdida de selectividad en el proceso, con la finalidad de encontrar pares inhibidor precursor que puedan potencialmente ser aplicados a procesos reales de AS-ALD.

6 Bibliografía

- 31.6: *Atoms and Molecules can Physisorb or Chemisorb to a Surface*. (2014, junio 21). Chemistry LibreTexts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_\(LibreTexts\)/31%3ASolids_and_Surface_Chemistry/31.06%3AA_Gas_Molecule_can_Physisorb_or_Chemisorb_to_a_Solid_Surface](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_(LibreTexts)/31%3ASolids_and_Surface_Chemistry/31.06%3AA_Gas_Molecule_can_Physisorb_or_Chemisorb_to_a_Solid_Surface)
- Alvarez, S. (2013). A cartography of the van der Waals territories. *Dalton Transactions*, 42(24), 8617. <https://doi.org/10.1039/c3dt50599e>
- Álvarez-Láinez, M. L. (2020). *Nanotecnología*. Universidad de Antioquia.
- Bermudez, V. M. (2005). Theoretical study of the electronic structure of the Si₃N₄(0 0 0 1) surface. *Surface Science*, 579(1), 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.01.025>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Gasvoda, R. J., Xu, W., Zhang, Z., Wang, S., Hudson, E. A., & Agarwal, S. (2021). Selective Gas-Phase Functionalization of SiO₂ and SiN_x Surfaces with Hydrocarbons. *Langmuir*, 37(13), 3960-3969. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00212>
- Gasvoda, R. J., Zhang, Z., Hudson, E. A., & Agarwal, S. (2021). Gas-phase surface functionalization of SiN_x with benzaldehyde to increase SiO₂ to SiN_x etch selectivity in atomic layer etching. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 39(4), 040401. <https://doi.org/10.1116/6.0001046>
- George, S. M. (2010). Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, 110(1), 111-131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4(1), 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>

- Jeong, J. H., Kim, S. Y., Kim, J., Cha, B. J., Han, S. W., Park, C. H., Woo, T. G., Kim, C. S., & Kim, Y. D. (2019). Adsorption and Oxidative Desorption of Acetaldehyde over Mesoporous $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{Al}_2\text{O}_3$. *ACS Omega*, 4(3), 5382-5391. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00014>
- Krstic, Z., & Krstic, V. D. (2012). Silicon nitride: The engineering material of the future. *Journal of Materials Science*, 47(2), 535-552. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5942-5>
- Li, J., Tezsevin, I., Merkx, M., Maas, J., Kessels, W. M. M., Sandoval, T., & Mackus, A. J. M. (2022). Packing of inhibitor molecules during area-selective atomic layer deposition studied using random sequential adsorption simulations. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*, 40. <https://doi.org/10.1116/6.0002096>
- Mackus, A. J. M., Merkx, 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>
- Madou, M. J. (2012). *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology* (3rd ed). CRC Press.
- Merkx, M. J. M., Angelidis, A., Mameli, A., Li, J., Lemaire, P. C., Sharma, K., Hausmann, D. M., Kessels, W. M. M., Sandoval, T. E., & Mackus, A. J. M. (2022). Relation between Reactive Surface Sites and Precursor Choice for Area-Selective Atomic Layer Deposition Using Small Molecule Inhibitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(10), 4845-4853. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10816>
- Merkx, M. J. M., Sandoval, T. E., Hausmann, D. M., Kessels, W. M. M., & Mackus, A. J. M. (2020). Mechanism of Precursor Blocking by Acetylacetonate Inhibitor Molecules during Area-Selective Atomic Layer Deposition of SiO_2 . *Chemistry of Materials*, 32(8), 3335-3345. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02992>
- Parsons, G. N., George, S. M., & Knez, M. (2011). Progress and future directions for atomic layer deposition and ALD-based chemistry. *MRS Bulletin*, 36(11), 865-871. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.238>
- Reyes-Serrato, A., Galván, D. H., & Garzón, I. L. (1995). *Ab initio* Hartree-Fock study of structural and electronic properties of β - Si_3N_4 and β - C_3N_4 compounds. *Physical Review B*, 52(9), 6293-6300. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.6293>
- Salthammer, T. (2023). Acetaldehyde in the indoor environment. *Environmental Science: Atmospheres*, 3(3), 474-493. <https://doi.org/10.1039/D2EA00146B>

- Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2009). *Density functional theory: A practical introduction*. Wiley.
- Stine, R., Cole, C. L., Ainslie, K. M., Mulvaney, S. P., & Whitman, L. J. (2007). Formation of Primary Amines on Silicon Nitride Surfaces: A Direct, Plasma-Based Pathway to Functionalization. *Langmuir*, *23*(8), 4400-4404. <https://doi.org/10.1021/la0635653>
- Talbot, J., Tarjus, G., Van Tassel, P. R., & Viot, P. (2000). From car parking to protein adsorption: An overview of sequential adsorption processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *165*(1), 287-324. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00409-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00409-4)
- Tezsevin, I., Maas, J. F. W., Merckx, M. J. M., Lengers, R., Kessels, W. M. M., Sandoval, T. E., & Mackus, A. J. M. (2023). Computational Investigation of Precursor Blocking during Area-Selective Atomic Layer Deposition Using Aniline as a Small-Molecule Inhibitor. *Langmuir*, *39*(12), 4265-4273. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03214>
- Tirado Fernández, F. (2017). *Los procesadores y la computación en el final de la ley de moore*.
- Wade, L. G. (2012). *Química orgánica (7a ed)*. Pearson Educación.
- Yarbrough, J., Shearer, A. B., & Bent, S. F. (2021). Next generation nanopatterning using small molecule inhibitors for area-selective atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *39*(2), 021002. <https://doi.org/10.1116/6.0000840>
- Yusup, L. L., Park, J.-M., Noh, Y.-H., Kim, S.-J., Lee, W.-J., Park, S., & Kwon, Y.-K. (2016). Reactivity of different surface sites with silicon chlorides during atomic layer deposition of silicon nitride. *RSC Advances*, *6*(72), 68515-68524. <https://doi.org/10.1039/C6RA10909H>

7 Anexos

7.1 Anexo A: Resultados de las simulaciones

7.1.1.- Acetaldehído.

Se presentan en la Tabla 7.1 a continuación los resultados obtenidos desde las simulaciones para el acetaldehído:

Tabla 7.1: Resultados obtenidos de las simulaciones para el Acetaldehído.

| Iteración | Cobertura (%) | Densidad Superficial ($\cdot 10^{14}$) (moléculas/cm ²) | Área Cubierta (%) |
|-----------|------------------|---|----------------------|
| 1 | 75,55 | 4,50 | 62,16 |
| 2 | 75,85 | 4,52 | 62,42 |
| 3 | 75,89 | 4,52 | 62,44 |
| 4 | 76,05 | 4,53 | 62,55 |
| 5 | 75,57 | 4,50 | 62,17 |

7.1.2.- Acetaldehído suavizado.

Se presentan en la Tabla 7.2 a continuación los resultados obtenidos desde las simulaciones para el acetaldehído suavizado:

Tabla 7.2: Resultados obtenidos de las simulaciones para el Acetaldehído suavizado.

| Iteración | Cobertura (%) | Densidad Superficial ($\cdot 10^{14}$) (moléculas/cm ²) | Área Cubierta (%) |
|-----------|------------------|---|----------------------|
| 1 | 70,42 | 4,19 | 60,87 |
| 2 | 70,75 | 4,21 | 61,18 |
| 3 | 70,89 | 4,22 | 61,31 |
| 4 | 70,25 | 4,18 | 60,75 |
| 5 | 70,63 | 4,20 | 61,07 |

7.1.3.- Benzaldehído.

Se presentan en la Tabla 7.3 a continuación los resultados obtenidos desde las simulaciones para el benzaldehído:

Tabla 7.3: Resultados obtenidos de las simulaciones para el Benzaldehído.

| Iteración | Cobertura (%) | Densidad Superficial ($\cdot 10^{14}$) (moléculas/cm ²) | Área Cubierta (%) |
|-----------|---------------|---|-------------------|
| 1 | 37,21 | 2,21 | 49,93 |
| 2 | 37,07 | 2,20 | 49,72 |
| 3 | 37,36 | 2,21 | 50,12 |
| 4 | 37,16 | 2,20 | 49,89 |
| 5 | 37,24 | 2,21 | 49,95 |

7.1.4.- Benzaldehído suavizado.

Se presentan en la Tabla 7.4 a continuación los resultados obtenidos desde las simulaciones para el benzaldehído suavizado:

Tabla 7.4: Resultados obtenidos de las simulaciones para el Benzaldehído suavizado.

| Iteración | Cobertura (%) | Densidad Superficial ($\cdot 10^{14}$) (moléculas/cm ²) | Área Cubierta (%) |
|-----------|---------------|---|-------------------|
| 1 | 37,15 | 2,20 | 50,44 |
| 2 | 37,00 | 2,19 | 50,21 |
| 3 | 37,01 | 2,20 | 50,34 |
| 4 | 36,98 | 2,19 | 50,14 |
| 5 | 37,19 | 2,20 | 50,48 |

7.1.5.- TMH.

Se presentan en la Tabla 7.5 a continuación los resultados obtenidos desde las simulaciones para el 3,5,5-Trimetilhexanal:

Tabla 7.5: Resultados obtenidos de las simulaciones para el TMH.

| Iteración | Cobertura (%) | Densidad Superficial ($\cdot 10^{14}$) (moléculas/cm ²) | Área Cubierta (%) |
|-----------|---------------|---|-------------------|
| 1 | 23,20 | 1,37 | 48,54 |
| 2 | 23,32 | 1,38 | 48,91 |
| 3 | 23,08 | 1,36 | 48,29 |
| 4 | 23,20 | 1,36 | 48,57 |
| 5 | 23,06 | 1,36 | 48,29 |

7.1.6.- TMH suavizado.

Se presentan en la Tabla 7.6 a continuación los resultados obtenidos desde las simulaciones para el 3,5,5-Trimetilhexanal suavizado:

Tabla 7.6: Resultados obtenidos de las simulaciones para el TMH suavizado.

| Iteración | Cobertura (%) | Densidad Superficial ($\cdot 10^{14}$) (moléculas/cm ²) | Área Cubierta (%) |
|-----------|---------------|---|-------------------|
| 1 | 23,08 | 1,36 | 50,57 |
| 2 | 23,01 | 1,36 | 50,38 |
| 3 | 23,10 | 1,37 | 50,63 |
| 4 | 22,88 | 1,35 | 50,15 |
| 5 | 23,03 | 1,36 | 50,42 |

7.2.- Anexo B: Códigos utilizados para generar el footprint de las moléculas estudiadas

7.2.1.- Acetaldehído.

El código utilizado para generar la huella 2-dimensional del acetaldehído es el siguiente:

```
def acetaldehyde_init(radios: list[float]) -> geo.Polygon:
    positions = [[0, 0], [0.8300, -0.4800], [-0.8400, -0.500],
    [0.0, 0.9800], [-0.0500, -0.9000], [-0.0400, 1.0500]]
    balls = [geo.Point(pos).buffer(radius) for pos, radius in
    zip(positions, radios)]
    acetaldehyde = unary_union(balls)

    return acetaldehyde
```

7.2.2.- Acetaldehído suavizado

El código utilizado para generar la huella 2-dimensional del acetaldehído suavizado es el siguiente:

```
def acetaldehyde_init_round(radios: list[float]) ->
geo.Polygon:
    positions = [[0, 0], [0.8300, -0.4800], [-0.8400, -
    0.500], [0.0, 0.9800], [-0.0500, -0.9000], [-0.0400,
    1.0500]]
    balls = [geo.Point(pos).buffer(radius) for pos, radius in
    zip(positions, radios)]
    circle = geo.Point(0, -0.6675).buffer(1)
    ellipse = aff.scale(circle, 2, (2.85 / 2))
    balls= np.append(balls, ellipse)
    posicion =[[-1.48, 1.5396], [1.4, 1.5396], [2.015, -
    0.2169], [-2.015, -0.2169]]
    cuadro = geo.Polygon(posicion)
    balls = np.append(balls, cuadro)
    acetaldehyde = unary_union(balls)

    return acetaldehyde
```

7.2.3.- Benzaldehído

El código utilizado para generar la huella 2-dimensional del benzaldehído es el siguiente:

```
def benzaldehyde_init(radios: list[float]) -> geo.Polygon:
    positions = [[0.09/1.5, 2.96/1.5], [0.12/1.5, 2.04/1.5],
                [0.09/1.5, -1.92/1.5], [-0.05/1.5, -4.15/1.5], [0, -
                5.01/1.5], [0.06/1.5, 1.18/1.5], [0.09/1.5, 0.7/1.5],
                [0.0, 0.0], [0.03/1.5, -0.52/1.5], [0.06/1.5, -1.54/1.5],
                [0.02/1.5, -2.82/1.5], [0, -3.25/1.5]]
    balls = [geo.Point(pos).buffer(radius) for pos, radius in
             zip(positions, radios)]
    benzaldehyde = unary_union(balls)

    return benzaldehyde
```

7.2.4.- Benzaldehído suavizado

El código utilizado para generar la huella 2-dimensional del benzaldehído suavizado es el siguiente:

```
def benzaldehyde_init_round(radios: list[float]) ->
    geo.Polygon:
    positions = [[0.09/1.5, 2.96/1.5], [0.12/1.5, 2.04/1.5],
                [0.09/1.5, -1.92/1.5], [-0.05/1.5, -4.15/1.5], [0, -
                5.01/1.5], [0.06/1.5, 1.18/1.5], [0.09/1.5, 0.7/1.5],
                [0.0, 0.0], [0.03/1.5, -0.52/1.5], [0.06/1.5, -1.54/1.5],
                [0.02/1.5, -2.82/1.5], [0, -3.25/1.5]]
    balls = [geo.Point(pos).buffer(radius) for pos, radius in
             zip(positions, radios)]
    posicion1=[[-1.9/2, 5.24/2], [2.17/2, 5.21/2], [3.3/2,
    3.06/2], [-3.02/2, 3.29/2]]
    posicion2=[[-3.47/2, 1.61/2], [0, 1.61/2], [0, 0.26/2], [-
    3.54/2, 0.26/2]]
    posicion3=[[-3.54/2, 0], [3.66/2, 1.08/2], [3.56/2, -
    3.95/2], [-3.54/2, -4.41/2]]
    posicion4=[[-3.15/2, -6/2], [3.1/2, -6/2], [2.02/2, -8/2],
    [-2/2, -8/2]]
    cuadro1 = geo.Polygon(posicion1)
    cuadro2 = geo.Polygon(posicion2)
    cuadro3 = geo.Polygon(posicion3)
    cuadro4 = geo.Polygon(posicion4)
```

```

balls = np.append(balls, cuadro1)
balls = np.append(balls, cuadro2)
balls = np.append(balls, cuadro3)
balls = np.append(balls, cuadro4)
benzaldehyde = unary_union(balls)

return benzaldehyde

```

7.2.5.- TMH

El código utilizado para generar la huella 2-dimensional del TMH es el siguiente:

```

def TMH_init(radios: list[float]) -> geo.Polygon:
    positions = [[2.57, -0.64], [1.13, -3.16], [1.4, -2.78],
                [1.69, 0.99], [-0.24, 1.55], [-1.63, 0.25], [-1.66, -0.85],
                [-0.39, -3.17], [-1.45, -2.40], [-1.43, -1.37], [2.00, -
                0.18], [-0.56, 0.44], [0.7, -2.68]]
    balls = [geo.Point(pos).buffer(radius) for pos, radius in
            zip(positions, radios)]
    TMH = unary_union(balls)

return TMH

```

7.2.5.- TMH suavizado

El código utilizado para generar la huella 2-dimensional del TMH suavizado es el siguiente:

```

def TMH_init_round(radios: list[float]) -> geo.Polygon:
    positions = [[2.57, -0.64], [1.13, -3.16], [1.4, -2.78],
                [1.69, 0.99], [-0.24, 1.55], [-1.63, 0.25], [-1.66, -0.85],
                [-0.39, -3.17], [-1.45, -2.40], [-1.43, -1.37], [2.00, -
                0.18], [-0.56, 0.44], [0.7, -2.68]]
    balls = [geo.Point(pos).buffer(radius) for pos, radius in
            zip(positions, radios)]
    positions2 = [[2.26, -0.26], [0.81, -2.64]]
    radius = [3.3/2, 3.6/2]
    balls2 = [geo.Point(pos2).buffer(radius2) for pos2,
            radius2 in zip(positions2, radius)]
    posicion1 = [[3.26, 1.06], [2.47, 1.90], [2.11, 2.12], [0.11,
                2.7], [-1.12, 2.39], [-2.46, 1.12], [-2.83, 0.25], [-2.87, -
                0.84], [-2.87, -1.02], [-2.65, -2.56], [-2.16, -3.38], [-

```

```
1.12, -4.13], [-0.39, -4.37], [0.71, -4.45], [2.39, -3.53],  
[3.66, -1.14]]  
polygon1 = geo.Polygon(posicion1)  
balls = np.append(balls, balls2)  
balls = np.append(balls, polygon1)  
TMH = unary_union(balls)  
  
return TMH
```