

Diseño e implementación de un reactor de deposición química de vapor para producir películas delgadas

Development and implementation of a chemical vapor deposition reactor to obtain thin films

M. Arroyave¹ J.M. Jaramillo¹ M. Arenas² C. Saldarriaga³ J. Jaramillo⁴ V. Londoño⁵

Recibido 18 de mayo de 2013, aceptado 27 de mayo de 2014

Received: May 18, 2013 Accepted: May 27, 2014

RESUMEN

El presente trabajo describe el desarrollo y la implementación de un reactor de deposición química de vapor asistido por plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). La construcción se realizó a partir del diseño de los diferentes componentes que lo constituyen: etapa de generación de vacío, etapa de suministro de potencia a la descarga, etapa de extracción iónica, sistema de gases y sistema de calentamiento de los sustratos. La potencia aplicada para la generación de la descarga, que es fundamental para este tipo de reactores, se obtuvo a partir de un horno microondas casero, en el que se encuentra un magnetrón acoplado a una guía de onda y a una cavidad resonante, que es la propia caja del horno microondas. Se reportan algunos resultados preliminares preparados con el reactor implementado; los cuales consisten esencialmente en recubrimientos de tipo DLC (Diamond Like Carbon) sobre sustratos de silicio pulido, que fueron caracterizados por microscopía de fuerza atómica - AFM y espectroscopía Raman. Los resultados muestran que se pueden obtener diversas formas moleculares a base de carbono, principalmente amorfas, por lo cual esta implementación de un reactor PECVD de bajo costo se convierte en una alternativa para el desarrollo de investigaciones en el área de nuevos materiales.

Palabras clave: PECVD, microondas, películas delgadas, DLC, simulación numérica.

ABSTRACT

This work presents the development and implementation of a Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) reactor. The reactor construction was made from the design of each subsystem: vacuum generation stage, power supply to the discharge, ion extraction stage, gas system and heating of the substrates. The power applied to generate the discharge, essential for this type of reactor, was obtained from a microwave oven in which the magnetron is coupled to a waveguide and a resonant cavity. Some preliminary results, with the implemented reactor, were reported, which essentially consists in DLC coatings (Diamond Like Carbon) on polished silicon substrates. The coatings were characterized by atomic force microscopy - AFM and Raman spectroscopy. The results show that it is possible to obtain various amorphous molecular carbon forms. For this reason, the implementation of an inexpensive PECVD reactor is an alternative in developing research of new materials.

Keywords: PECVD, microwave, thin films, DLC, numerical simulation.

¹ Departamento de Ciencias Básicas. Universidad EAFIT. Carrera 49 N° 7 Sur-50. Medellín, Colombia. E-mail: marroya5@eafit.edu.co; jjaram44@eafit.edu.co

² Instituto Alberto Luiz Coimbra - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Av. Horácio Macedo 2030. Rio de Janeiro, Brasil. E-mail: monicarenas4@gmail.com

³ Belgian Nuclear Research Centre SCK.CEN. Boeretang 200 BE-2400. Mol, Bélgica. E-mail: csvargas@sckcen.be

⁴ Laboratoire d'Energétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion. École Centrale Paris. C.E.A Grenoble - 17 rue des martyrs 38054. Grenoble, Francia. E-mail: jjaram58@eafit.edu.co

⁵ ICL-Didáctica. Carrera 36 N° 57-22. Bogotá, Colombia. E-mail: valenlondono8@gmail.com

INTRODUCCIÓN

La deposición química de vapor asistida por plasma mediante microondas es una técnica comúnmente utilizada para producir recubrimientos funcionales por plasma; en este proceso los constituyentes químicos en fase gaseosa reaccionan o se descomponen mediante una descarga eléctrica debida a la radiación de microondas, para formar una película sólida y delgada sobre la superficie de un sustrato. Los factores que controlan este proceso incluyen consideraciones en termodinámica, química de las reacciones, mecanismos de transporte y cinética de masas, crecimiento de películas e ingeniería de reactores. Variables como temperatura, concentraciones y flujo de gases, presión y geometría del reactor determinan la tasa de deposición y las propiedades finales de la película depositada, por lo que es de suma importancia establecer sistemas de medida y control de estas variables que permitan regular y reproducir el proceso [1-2].

El plasma generado en los reactores PECVD por microondas ocurre debido a que el campo aplicado es de alta frecuencia, típicamente de 2,45 Ghz, a una potencia que varía de 300 a 1500 W, con lo cual se logra una alta intensidad de campo eléctrico. Generalmente el rango de presión de trabajo de estos reactores es de 0,1-10 Torr, la temperatura del sustrato va desde 200 a 600 °C [3].

En este trabajo se presentan los aspectos más destacados del diseño y la implementación de un reactor PECVD por microondas. La principal motivación para diseñar este reactor fue obtener un equipamiento de bajo costo para el desarrollo de investigación básica en el crecimiento de películas delgadas de carbono logrando reproducir materiales reportados en el estado del arte. El crecimiento de este tipo de materiales es de alto interés científico y tecnológico debido a las diferentes alotropías del carbono que es posible obtener por medio de esta técnica.

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DEL REACTOR PECVD

El reactor PECVD construido está conformado por diferentes subsistemas, a continuación se dará una breve descripción de los aspectos más importantes relacionados con el diseño y la implementación de los

mismos. En la Figura 1 se observan los subsistemas que constituyen el sistema completo.

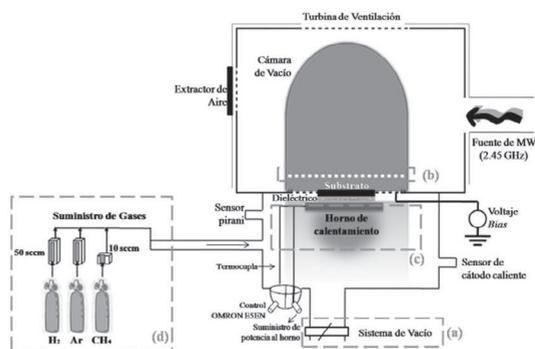


Figura 1. Esquema general del reactor MW PECVD.

Subsistema de vacío

Debido a las dimensiones del horno microondas, el cual fue el punto de partida para el desarrollo del reactor, el sistema de vacío se implementó con dos cámaras cilíndricas que se acoplan por medio de un sello tubular de Vitón®. Una de las cámaras se diseñó y fabricó a partir de una pieza cilíndrica hueca de borosilicato, ya que este material se caracteriza por tener bajo coeficiente de expansión térmica ($\sim 3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ a 20 °C) y una alta transparencia a las microondas, haciéndolo más resistente al choque térmico [4] y apropiado para permitir el paso de las microondas para generar el plasma por interacción de estas con un gas de baja presión, contenido en el cilindro, Figura 1.

La otra cámara, en la que se lleva a cabo el proceso de recubrimiento, se implementó por fuera de la cavidad del horno microondas, como también se puede ver en la Figura 1. La cámara se construyó en acero inoxidable 304 a partir de un cilindro macizo. En esta cámara se implementaron varios puertos, a uno de ellos se conecta una estación de bombeo turbomolecular de 180 m³/h de velocidad de evacuación, apoyada con una bomba mecánica de 0,8 m³/h. Para medir la presión en el reactor se utilizó un sensor pirani, ya que el vacío de fondo alcanzado fue de 1×10^{-3} Torr. Este sensor fue conectado a un controlador de presión MKS, el que permitió observar la presión en tiempo real. Para evitar generar pérdidas de microondas y al mismo tiempo mantener las dimensiones de la caja resonante del horno microondas, fue implementada una rejilla metálica en la unión entre las cámaras de borosilicato y acero, esta rejilla también funciona

como electrodo de referencia para aplicar las tensiones de extracción y aceleración de iones hacia el sustrato.

Subsistema de extracción iónica

Una vez generada la columna de plasma en el interior de la cámara de borosilicato es necesario extraer los iones reactivos y no reactivos que promueven la formación del recubrimiento. Por tal motivo fue necesario implementar un arreglo de electrodos en un sistema de capacitores de placas paralelas circulares con simetría axial. De acuerdo con la teoría de plasmas, el gas ionizado puede ser considerado como un material dieléctrico que posee una constante dieléctrica relativa dependiente del material del plasma [5], considerando que el plasma es de baja densidad, que no hay variaciones significativas de campo eléctrico respecto del tiempo (el voltaje aplicado entre los electrodos es estacionario) y que las corrientes de partículas son suficientemente pequeñas entonces es posible afirmar que las interacciones electromagnéticas entre partículas son despreciables y que no se generan campos magnéticos que induzcan velocidades de deriva u oscilaciones iónicas. Como el campo magnético es muy pequeño comparado con el campo eléctrico, los iones solamente experimentan fuerza eléctrica dada por la fuerza de Lorentz en estado estacionario, como es observado en la ecuación (1).

$$\vec{F}_E(r, \theta, z) = nq_i \vec{E}(r, \theta, z) \quad (1)$$

Donde $\vec{F}_E(r, \theta, z)$ es la fuerza eléctrica y $\vec{E}(r, \theta, z)$ es el campo eléctrico. De esta forma se deduce la ecuación de movimiento para los iones que es:

$$\frac{dv}{dt}(r, \theta, z) = n \frac{q_i}{M} \vec{E}(r, \theta, z) = -n \frac{q_i}{M} \nabla V(r, \theta, z) \quad (2)$$

De la ecuación (2) se deduce que los iones en la columna de plasma experimentan la fuerza eléctrica producida por la diferencia de potencial entre los electrodos, induciendo su movimiento hacia el electrodo de potencial más negativo con una aceleración constante. Donde $\nabla V(r, \theta, z)$ es el gradiente de potencial eléctrico, M es la masa de los iones, n es la densidad de partículas por m^3 y q_i es la carga del ion.

El campo eléctrico $\vec{E}(r, \theta, z)$, en cada punto del espacio es calculado mediante la ecuación de Maxwell

para la densidad de flujo eléctrico, $\vec{D}(r, \theta, z)$, en un medio material, como el mostrado en la ecuación (3), donde ϵ es la permitividad del medio.

$$\vec{D}(r, \theta, z) = \epsilon \vec{E}(r, \theta, z) \quad (3)$$

Se realizó una simulación por medio de elementos finitos, fundamentada en las ecuaciones anteriores, mediante el que se determinaron las trayectorias iónicas que siguen las partículas, una vez generada la descarga eléctrica, como es mostrado en la Figura 2.

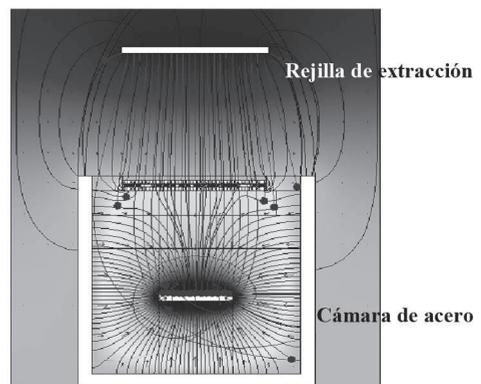


Figura 2. Trayectoria iónica dentro del campo eléctrico aplicado.

A partir de la simulación se diseñó un sistema extractor y acelerador de iones compuesto por 3 electrodos, 2 rejillas y el portasustratos. Las rejillas se elaboraron con un entremallado de acero inoxidable. Con este sistema de electrodos y una adecuada polarización fue posible orientar los iones hacia el sustrato, a diferentes potenciales o energías de aceleración. Para verificar el funcionamiento del sistema de extracción de iones, se implementó una copa de Faraday con la cual se logró medir la densidad de corriente de iones que se colectaba en el portasustrato. En la Figura 3 se observa el efecto del aumento del potencial extractor sobre la corriente iónica.

Subsistema de calentamiento

El calentamiento por métodos conductivos es una de las formas más eficientes de suministro de energía térmica para pequeñas sustratos. Este sistema se implementó en el portasustratos, con un elemento calefactor, un sensor de temperatura, una etapa de potencia y una etapa de control, Figura 4.a. El elemento calefactor genera el calor necesario para

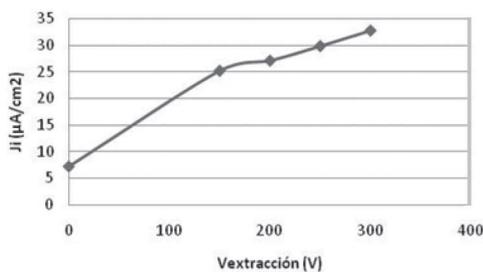


Figura 3. Densidad de corriente en función de la diferencia de voltaje aplicado en las rejillas de extracción.

elear la temperatura del sustrato, Figura 4.b, que es medido por un sensor de temperatura. La señal de salida obtenida es enviada a una etapa de control que se encarga de determinar el error respecto de la temperatura de referencia establecida por el usuario y de generar una señal que corrija o mantenga el estado actual. Finalmente, esta señal controla la etapa de potencia encargada de excitar el elemento calefactor. El portasustratos se sitúa en la cámara de vacío del reactor donde se realiza la deposición.

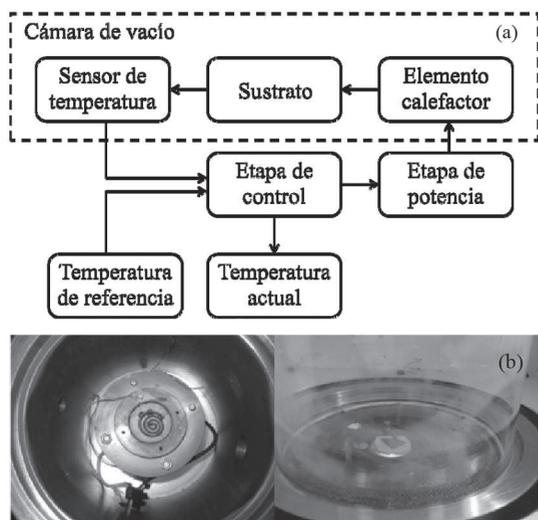


Figura 4. (a) Diagrama de bloques del subsistema de calentamiento, (b) horno resistivo.

Tanto la etapa de potencia como la de control se encuentran por fuera del reactor, pero se conectan con el interior de la cámara por medio de pasamuros.

Para definir el diseño y la implementación de un componente de refrigeración en el sistema de calentamiento, fue realizada una simulación por

elementos finitos que permitió visualizar el cambio de temperatura en función del tiempo cuando el horno resistivo opera a una temperatura entre 300 y 600 °C. Fue observado el comportamiento térmico del cuerpo metálico del reactor para evaluar la necesidad de implementar el sistema de refrigeración. Conforme lo observado en la Figura 5, la temperatura mínima alcanzada es de aproximadamente 64% a la temperatura de referencia (300 y 600 °C), con lo cual se evidenció la necesidad de implementar el sistema de refrigeración, ya que las temperaturas permitidas por algunos de los componentes del reactor, como por ejemplo el vaso de borosilicato y la caja resonante del horno microondas, son máximo de 150 °C. Para ello se diseñó un sistema de refrigeración por convección natural para facilitar el enfriamiento del sistema.



Figura 5. Imagen del perfil de distribución de la temperatura a $t=1h$ para dos referencias: 300 °C (izquierda) y 600 °C (derecha).

Como es mostrado en la Figura 5, la temperatura mínima para una referencia de 300 °C fue de 185 °C, mientras que para una referencia de 600 °C fue de 402 °C, indicando que para tiempos cercanos a los usados en deposiciones de películas la temperatura más baja alcanzada es menor a la del horno.

Teniendo en cuenta que los valores obtenidos deberían ser mayores a los reales de acuerdo con las suposiciones que se tuvieron en cuenta, fue adecuado tomar como barrera térmica el diseño de varillas delgadas, para confinar solamente en el cuerpo del horno resistivo, el calor disipado por el mismo, en la Figura 6 se muestra la apariencia final del horno construido.

La implementación del sistema de calefacción se realizó con una resistencia calefactora de Kanthal (Fe-Cr-Al), excitada con un transformador de

potencia cuyo encendido o apagado es manejado por un controlador OMRON E5EN, de acuerdo con la temperatura de referencia que se necesite establecer. La medida de temperatura para el control en lazo cerrado se realizó con una termocupla tipo K.

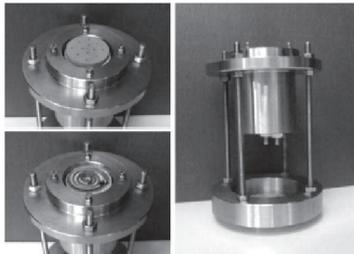


Figura 6. Imágenes de diferentes vistas del horno para calentamiento de los sustratos a ser recubiertos.

Las curvas de la Figura 7 presentan la variación de la temperatura en función del tiempo, las oscilaciones que se aprecian en las curvas son características del modo de control utilizado, ON-OFF, debido a la amplitud de la banda muerta, que es proporcional a la amplitud de las oscilaciones; se observa que después de 300 segundos para todos los casos el sistema se estabiliza.

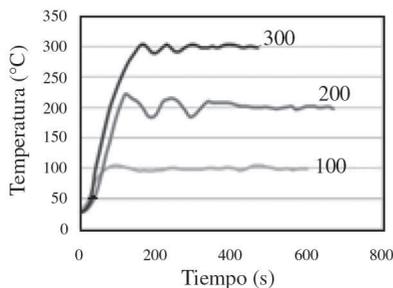


Figura 7. Resultados obtenidos en las pruebas de control de temperatura del sustrato.

Subsistema de suministro de gas

La implementación del sistema de gases, mostrado en la Figura 8, se realizó con tubería en acero inoxidable de 1/8", con 4 controladores de flujo másico Sierra 810C con rangos de dosificación entre 0 y 50 sccm, cada uno con una válvula proporcional para controlar el flujo de gas.

Con el ánimo de introducir una mezcla homogénea de gas al reactor, se implementó una pequeña cámara,

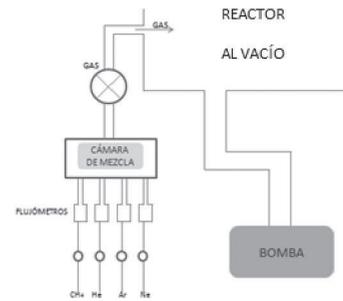


Figura 8. Diagrama de diseño para el sistema de gases.

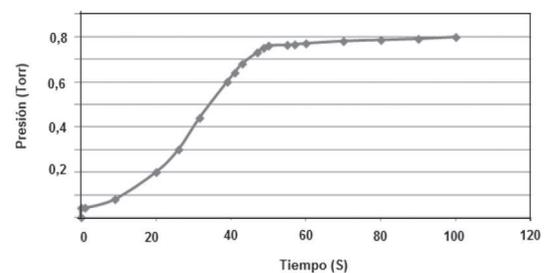


Figura 9. Curva de respuesta de la presión en función del tiempo para el reactor PECVD implementado.

esta se construyó en acero inoxidable 304, el volumen útil de mezcla es de aproximadamente 100 cm³.

El comportamiento del sistema de gases se obtuvo por medio de la curva de presión en función del tiempo mostrado en la Figura 9.

A partir del comportamiento presentado por el sistema se realizó una identificación del mismo con la intención de diseñar un controlador y automatizar el sistema de suministro de gas. La función de transferencia obtenida, debido a su comportamiento, es de la forma:

$$G(S) = \frac{K_p * e^{-\theta S}}{TS + 1} \quad (4)$$

En donde K_p es la constante proporcional, θ el retardo de la planta y T la constante de tiempo del sistema. Los detalles de diseño del controlador están por fuera del alcance de este manuscrito.

En la Figura 10 puede verse todo el sistema de deposición implementado.



Figura 10. Imagen del sistema de deposición construido.

PRUEBAS Y RESULTADOS

Se realizaron algunas pruebas con parámetros de operación reportados en la literatura para validar el funcionamiento del reactor implementado [6-13]. El sistema permitió variar diferentes parámetros de proceso, una de las pruebas para la obtención de recubrimientos se hizo sobre sustratos de silicio tipo P pulido con orientación $\langle 100 \rangle$, temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, voltaje de aceleración de -145V , presión de trabajo de $1,5\text{ Torr}$, potencia del microondas de $1,5\text{ kW}$, tiempo de deposición 30 minutos , se empleó una mezcla de gases de argón (91%) y metano (9%). La caracterización topográfica se hizo por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM) *Nanosurf Eeasyscan2* en modo de contacto, con área de barrido máxima de $60 \times 60\text{ }\mu\text{m}$; la caracterización estructural se hizo por medio de espectroscopia Raman, el instrumento utilizado es un *LabRAM HR* con el láser de longitud de onda de 632 nm .

Como puede observarse en la Figura 11, se presenta una estructura granular, donde el tamaño de grano promedio es de $0,232\text{ nm}$.

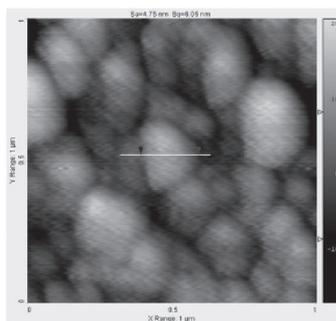


Figura 11. Imagen AFM de un recubrimiento sobre silicio.

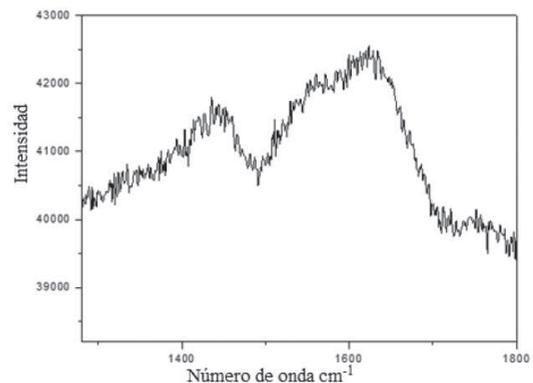


Figura 12. Espectro Raman de un recubrimiento sobre silicio.

Los resultados de espectroscopia Raman muestran la formación de diferentes tipos de enlaces de carbono amorfo. Los espectros Raman de la Figura 12 presentan una estructura típica a la presencia de DLC [14], los picos se encuentran sobre $1440\text{ y }1620\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a hibridaciones sp^3 y sp^2 respectivamente, también conocidos como picos D y picos G.

CONCLUSIONES

Se diseñó e implementó un reactor PECVD a partir de un horno microondas casero. El proceso de diseño fue acompañado por un análisis de cada subsistema que compone el reactor permitiendo individualizar los fenómenos que los rigen. De esta forma puede predecirse el comportamiento previo a la fabricación siendo un caso ideal en los procesos de ingeniería modernos. Se integraron todas las partes y se realizaron pruebas de comportamiento del sistema y pruebas de funcionamiento en la aplicación de recubrimientos a base de carbono. Los resultados preliminares han sido muy prometedores, con lo cual se ha logrado generar un experimento reproducible para la deposición de películas delgadas por la técnica PECVD a bajo costo, con el que es posible desarrollar investigación básica en el área de los recubrimientos funcionales y la nanotecnología del carbono.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad EAFIT y a COLCIENCIAS por el apoyo financiero dado a través del proyecto de investigación N° 0479-2013, con código 30409 y 261-000005.

REFERENCIAS

- [1] H.O. Pierson. "Handbook of chemical vapor deposition (CVD): Principles, technology, and applications". Second Edition. 1999.
- [2] K. Seshan. "Handbook of thin-film deposition processes and techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications". 2002.
- [3] M. Arenas. "Crecimiento y caracterización de películas delgadas de Carbono por la técnica MWCVD". Tesis de grado de Ingeniería Física. Universidad EAFIT. 2011.
- [4] Corning Glass. "Silicon constraint substrates". 1999.
- [5] F.F. Chen. "Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion plasma Physics". Vol. I, p. 421. Plenum Press. New York, USA. 1974.
- [6] W. Kulisch, C. Popov, S. Boycheva, M. Jelinek, P.N. Gibson and V. Vorlicek. "Influence of the substrate temperature on the properties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films". Surf. And. Coat. Technol. Vol. 200, Issue 16-17, pp. 4731-4736. 27 April, 2006.
- [7] S. Adhikary, X.M. Tian, S. Adhikari, A.M.M. Omer, H. Uchida and M. Umeno. "Bonding defects and optical band gaps of DLC films deposited by microwave surface-wave plasma CVD". Diam. and Rel. Mat. Vol. 14, pp. 1832-1834. 2005.
- [8] D.Ch. Ghimire, S. Adhikari, H. Uchida and M. Umeno. "The role of pressure on thin amorphous carbon films deposited using microwave surface wave plasma CVD". Diam. and Rel. Mat. Vol. 15, Issue 11, pp. 1792-1794. 2006.
- [9] M.R. Maschmann, P.B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal and T.S. Fisher. "Freestanding vertically oriented single-walled carbon nanotubes synthesized using microwave plasma-enhanced CVD". Carb. Vol. 44, Issue 13, pp. 2758-2763. November, 2006.
- [10] J.L. Qi, X. Wang, W.T. Zheng, H.W. Tian, C. Liu, Y.L. Lu, Y.S. Peng and G. Cheng. "Effects of total CH₄/Ar gas pressure on the structures and field electron emission properties of carbon nanomaterials grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition". App. Surf. Sci. Vol. 256, Issue 5, pp. 1542-1547. 2009.
- [11] J.K. Seo, H. Jung, J.-H. Lee, S. Yong Deok, J.J. Young and W. Seok Choi. "Metal-free CNTs grown on glass substrate by microwave PECVD". Curr. App. Phys. Vol. 10, Issue 3, pp. S447-S450. 2010.
- [12] H. Hee and D. Drummond. "Quantum tramps for education". Phys. Rev. E. Vol. 54, pp. 896-902. 1998.
- [13] J. Robertson. "Daimond Like amorphus carbon". Mat. Sci. Eng. R. Vol. 37, Issue 4-6, pp. 129-281. May 24, 2002.
- [14] S. Sahoo, S.S. Pradhan, V. Bhavanasi and S.K. Pradhan. "Structural and mechanical characterization of diamond like carbon films grown by microwave plasma CVD". Surf. and Coat. Techn. Vol. 204, Issue 16-17, pp. 2817-2821. May 15, 2010.