

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERIA

Departamento de Ingeniería Industrial

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR ALD
PARA CRECIMIENTO DE INGAN
NANOESTRUCTURADO**

TESIS

Que para obtener el título de:
INGENIERO EN MECATRÓNICA

1912
PRESENTA:

OSCAR MANUEL ARMENTA TAPIA

HERMOSILLO, SONORA.

ABRIL 2017.

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL

Hermosillo, Sonora, a ____ de _____ del 20 ____

Coor. del Programa de Ingeniería en Mecatrónica
Presente.-

Por este conducto, hago de su conocimiento que
estoy de acuerdo que se realice el examen profesional del
alumno _____ con
expediente No. _____ el cuál será el día _____
en el aula _____ a las _____.

RELACION DE JURADOS:

| | NOMBRE | FIRMA |
|------------|--------------------------------|----------------------------|
| PRESIDENTE | <u>Rafael García Gutiérrez</u> | <u>[Firma]</u> |
| SECRETARIO | <u>Frank Romo Garcia</u> | <u>[Firma]</u> |
| VOCAL: | <u>Victor Herrera</u> | <u>[Firma]</u> |
| SUPLENTE: | <u>Agustin Bravo Avila</u> | <u>Agustin Bravo Avila</u> |

ATENTAMENTE

MIEMBROS DEL JURADO

AGRADECIMIENTOS

A mis familiares, compañeros y maestros, por compartir tiempo, paciencia y conocimiento, a mi hermosa novia por estar en esos momentos de tensión e inspiración y al proyecto 3 de CeMiE-Sol.

-O.M.A.T

RESUMEN

Este proyecto se enfoca en el desarrollo, construcción y puesta en marcha de un reactor de deposición de capas atómicas para el crecimiento de películas ultra delgadas basadas en InGan, donde se utilizan componentes específicos para el sistema así como se crea una unidad de control propia para las características del mismo. Para lograr hacer estos depósitos y lograr crecer las películas ultra delgadas se necesita contener los precursores y reactivos así como el gas de purga, estos contenedores deben estar en conjunto con válvulas de regulación de flujos, válvulas para los disparos de los mismos, tubería a la cámara de reacción donde se depositan en el sustrato el cual es la base de la estructura a crecer estando este sistema cerrado en línea con un instrumento de medición ya que es importante el vacío que será el medio de flujo del sistema.

Se elaboraron los diagramas base para elaborar el reactor ya sean electro neumáticos o electrónicos estos últimos empleados en el diseño de la unidad de control la cual contiene los controladores térmicos y la interfaz del control de válvulas.

Se ensamblaron los componentes y partes del sistema ALD y haciendo las pruebas correspondientes se perfecciono la corrida del proceso para este reactor.

CONTENIDO

| | | |
|------------|---|----|
| Capítulo 1 | Introducción | |
| 1.1 | Antecedentes | 1 |
| 1.2 | Objetivos | 3 |
| 1.3 | Planteamiento del problema | 4 |
| 1.4 | Justificación | 4 |
| Capítulo 2 | Marco Teórico | |
| 2.1 | Proceso ALD | 5 |
| 2.2 | Componentes y materiales a utilizar | 8 |
| 2.3 | Precursores y reactivos (TMGa, TMI, TMAI, NH ₃ y Ar). | 25 |
| Capítulo 3 | Diseño | |
| 3.1 | Principio de diseño | 29 |
| 3.2 | Diseño del sistema mecánico ALD | 30 |
| 3.3 | Diseño electro-neumático de control | 33 |
| 3.4 | Unidad de control | 34 |
| 3.5 | Programación LabVIEW | 35 |
| Capítulo 4 | Construcción del sistema ALD | |
| 4.1 | Apertura de paquetes | 36 |
| 4.2 | Preparación de área de montaje | 36 |
| 4.3 | Construcción del sistema mecánico ALD | 36 |
| 4.4 | Sistema de entrada de gas de purga | 38 |
| 4.5 | Adición de la unidad de control | 38 |
| 4.6 | Conexión completa | 40 |
| Capítulo 5 | Puesta En Marcha | |
| 5.1 | Prueba piloto | 42 |
| 5.2 | Metodología para realizar un depósito en el sistema ALD | 44 |
| Capítulo 6 | Resultados | |
| 6.1 | Caracterización del sistema ALD con depósitos de Al ₂ O ₃ | 45 |
| 6.2 | Recubrimiento de nanopartículas de silicio con Al ₂ O ₃ por ALD | 48 |
| 6.3 | Conclusiones | 50 |
| | Referencias | 51 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Microprocesador Intel de 48 núcleos | 2 |
| Figura 2. Reacción de precursores | 5 |
| Figura 3. Adsorción física | 6 |
| Figura 4. Adsorción química | 6 |
| Figura 5. Proceso ideal del ciclo ALD | 7 |
| Figura 6. Diagrama de la ventana ALD | 7 |
| Figura 7. Ficha técnica de válvula ALD | 8 |
| Figura 8. Válvula ALD 2/2 vías | 9 |
| Figura 9. Válvula ALD 3/2 vías | 9 |
| Figura 10. Válvula de fuelle | 10 |
| Figura 11. Plano de cilindro de muestras | 11 |
| Figura 12. Cinta térmica mostrando configuración de resistencias | 13 |
| Figura 13. Sensor de Vacío | 14 |
| Figura 14. Medidor de vacío CONVECTRON 375 | 14 |
| Figura 15. Flujómetro másico AALBORG GFC17 | 17 |
| Figura 16. Bomba mecánica de vacío EDWARDS RV3 | 18 |
| Figura 17. Controlador de temperatura OMEGA CN7800 | 19 |
| Figura 18. ARDUINO/Genuino Uno | 21 |
| Figura 19. Fuente de alimentación 12V 5A | 21 |
| Figura 20. Banco de relevadores opto acoplados | 22 |
| Figura 21. Panel frontal LabVIEW | 24 |
| Figura 22. Diagrama de bloques LabVIEW | 24 |
| Figura 23. Representación bidimensional de Trimetilgalio | 25 |
| Figura 24. Representación bidimensional de Trimetilindio | 26 |
| Figura 25. Representación bidimensional del trimetilaluminio | 27 |
| Figura 26. Representación bidimensional de Amoniaco | 28 |
| Figura 27. Bulbo con argón brillando | 28 |
| Figura 28. Esquemático de reactor ALD | 29 |
| Figura 29. Estructura para montar el reactor ALD | 30 |
| Figura 30. Diagrama mecánico del reactor ALD | 31 |
| Figura 31. Diagrama neumático del reactor ALD | 33 |
| Figura 32. Entradas y salidas de la unidad de control | 34 |
| Figura 33. Diagrama de bloques con el programa de LabVIEW | 35 |
| Figura 34. Arreglo de válvulas ALD | 37 |
| Figura 35. Conexión de la cámara de reacción | 37 |
| Figura 36. Flujómetro másico en línea con las válvulas ALD | 38 |
| Figura 37. Instalación de controladores térmicos | 39 |
| Figura 38. Unidad de control con componentes | 39 |
| Figura 39. Unidad de control frontal y trasera | 40 |
| Figura 40. Reactor ALD completo | 41 |
| Figura 41. Panel de control del sistema ALD | 45 |
| Figura 42. Ciclo ALD para el crecimiento de Al_2O_3 | 45 |
| Figura 43. Mecanismo de reacción en el crecimiento de Al_2O_3 con ALD | 46 |
| Figura 44. Ubicación de los sustratos en el porta muestras | 47 |
| Figura 45. Gráficas de la morfología superficial de la película de Al_2O_3 | 48 |
| Figura 46. Muestra de referencia sin deposito ALD de Al_2O_3 y películas de nano partículas de silicio sometidas a 40 ciclos ALD de alúmina | 50 |

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

La nanotecnología hoy en día se ha hecho ubicua, siendo integrada desde teléfonos, ropa, fármacos e incluso protectores solares, esta parte de la ciencia tiene sus bases algunas décadas atrás, donde se buscaba crear nuevos materiales o descubrir nuevas propiedades en los ya existentes, por lo cual se desarrollaron algunas técnicas y métodos para lograr estos objetivos, unas más precisas que otras como es el caso de Deposición de Capas Atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) la cual fue inventada en Finlandia en 1974 por el Dr. Tuomo Suntola y colaboradores [1].

El ALD es un método avanzado de recubrimiento que se utiliza para crecer películas ultra delgadas con alta uniformidad para un sin fin de aplicaciones. La técnica utiliza reactivos secuenciados en condiciones termodinámicas controladas en las que ocurre una saturación superficial entre cada reactante y la superficie. Cada una de estas reacciones adiciona una capa sobre la superficie de crecimiento, obteniendo como resultado una película densa, sin dislocaciones, ni defectos donde el espesor y la calidad estructural pueden ser controlados con precisión en la escala atómica. El arreglo cristalino final depende del substrato utilizado, la temperatura y la exposición de cada uno de los reactantes. Este proceso es repetible y puede ser realizado a temperaturas relativamente bajas, esto da la posibilidad de construir no sólo capas de un solo material, sino también dopados, capas mixtas o graduadas y nano laminados [2].

El número de aplicaciones para ALD ha crecido de manera exponencial en los últimos años y hoy en día el método se utiliza en las industrias de semiconductores tales como en la fabricación de circuitos integrados, sensores y MEMS / NEMS (micro / nano sistemas electromecánicos), la óptica y optoelectrónica, protección contra el desgaste, aplicaciones en energía renovable

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

como la energía solar [3]. Otras aplicaciones a gran escala también incluyen protección contra la corrosión, almacenamiento y producción de energía, recubrimientos con compatibilidad biológica para dispositivos e implantes médicos, purificación de agua, dispositivos de iluminación avanzados tales como OLEDs, materiales de empaqueo ecológico, capas que encapsulan la humedad y gas, revestimientos decorativos, capas anti-agrietamiento para vidrio, recubrimientos para repeler el agua, entre otras.



Figura 1. Microprocesador Intel de 48 núcleos.

El ALD tiene varias ventajas sobre otras tecnologías de crecimiento de películas delgadas como la Deposito por Vapores Químicos (CVD) o pulverización catódica (Sputtering), ya que el ALD es un método de superficie controlada y mientras CVD es de fuente controlada donde los precursores reaccionan antes de que llegar a la superficie y la película resultante puede no ser uniforme o conformal.

Este trabajo trata sobre el diseño y construcción de un Reactor ALD, enfocando el diseño para obtener el mayor rendimiento posible. La mayoría de los reactores comerciales son altamente costosos, mientras que al elaborar uno convencional los recursos, tecnologías y diseño pueden estar limitados. Este Reactor ALD cuenta con válvulas ALD especiales (cuya tecnología y diseño se enfocan en el proceso ALD, a diferencia de las válvulas de solenoide convencionales),

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

controlador elaborado exclusivamente para las válvulas, programación e interfaz utilizando el software LabVIEW 2014, un diseño de la cámara de reacción, las líneas de conducción y el porta sustrato elaborado con la ayuda de SolidWorks 2015, así como también un esquema completo del sistema.

Los principales puntos de este trabajo son la integración de diferentes componentes electrónicos y neumáticos, control preciso de temperatura y presión, programación simplificada y una interfaz amigable. El propósito del sistema está motivado en impulsar la investigación y el desarrollo en el área de la nanotecnología en la Universidad de Sonora.

1.2 OBJETIVOS

Objetivo General

El diseño y construcción de un reactor ALD funcional, con la finalidad de depositar películas delgadas de nitruro de galio-indio (InGaN) para aplicaciones en celdas solares de alta eficiencia.

Objetivos Específicos

- Diseño mecánico de las partes del sistema ALD: Estructura de soporte, cámara de reacción, líneas de conducción y porta muestras utilizando SolidWorks 2015.
- Diseño y configuración de los controladores térmicos, sensores de temperatura y cintas calefactoras del sistema ALD.
- Desarrollo del programa de control de disparo de válvulas ALD utilizando LabVIEW 2014 y Arduino como interface.
- Diseño y desarrollo de los sistemas de vacío y controles de flujo de gases.
- Puesta en marcha y prueba piloto de los parámetros a controlar.
- Caracterización del sistema ALD utilizando oxido de aluminio (Al_2O_3).

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Un reactor ALD comercial, debido a su costo y alcance, puede estar fuera del presupuesto de una institución de educación pública o privada, lo cual es un obstáculo en la investigación de nuevas tecnologías, debido a esto, se debe considerar al construir este reactor, principalmente la menor complejidad posible, control sencillo, así como una interfaz amigable para el usuario.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Debido a que los recursos necesarios para hacer análisis y pruebas correspondientes a la generación de nuevos materiales, y aplicaciones nano estructurales, son de alto costo al igual que un reactor ALD comercial pudiendo estar fuera del presupuesto de una institución de educación pública debido al requerimiento de los estándares de calidad y precisión de trabajo en los componentes utilizados en el sistema. Siendo un obstáculo en la investigación de nuevas tecnologías para individuos con la motivación y los conocimientos necesarios para impulsar no solo en esta rama de la investigación sino en cualquier ámbito.

CAPITULO 2 MARCO TEORICO

2.1 PROCESO ALD

El proceso ALD es una técnica que utiliza reactivos secuenciados en condiciones termodinámicas controladas en las que ocurre una saturación superficial entre cada reactante y la superficie.

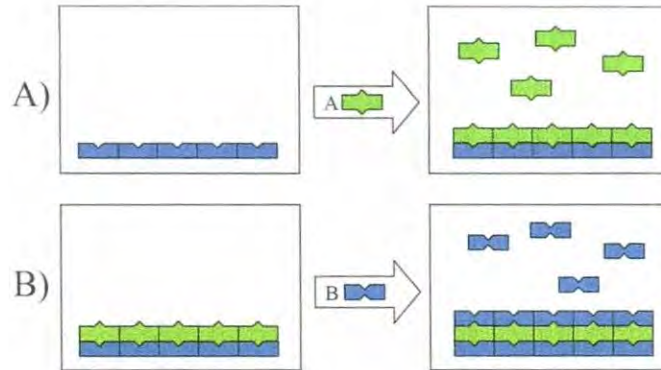


Figura 2. Reacción de precursores.

En la Figura 2 se muestra como cada una de estas reacciones $A+B \rightarrow AB$ adiciona una capa sobre la superficie de crecimiento, obteniendo como resultado una película densa, sin dislocaciones, ni defectos donde el espesor y la calidad estructural y química pueden ser controlados con precisión en la escala atómica. El arreglo cristalino final depende del sustrato utilizado, la temperatura y la exposición de cada uno de los reactantes. Este proceso es repetible y puede ser realizado a temperaturas relativamente bajas, esto da la posibilidad de construir no sólo capas de un solo material, sino también dopados, capas mixtas y nano laminados.

Los parámetros proceso dependen del resultado esperado donde el ajuste radica en los reactantes o precursores utilizados, el sustrato que será el área a recubrir y la temperatura. El proceso ALD está caracterizado principalmente por el estado controlado de la superficie, refiriéndose a la temperatura de la superficie donde se hará el crecimiento.

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

Este crecimiento puede resultar de dos formas distintas de adsorción en sus moléculas, estas pueden ser física (fisisorción) con una débil interacción con la superficie o química (quimisorción) la cual es un enlace muy fuerte, en ALD se busca la quimisorción ya que los enlaces resultantes a nivel estructural son más estables y permiten un acomodo uniforme de las moléculas como se observa en la figura 3 y 4.

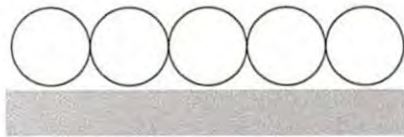


Figura 3. Adsorción física.

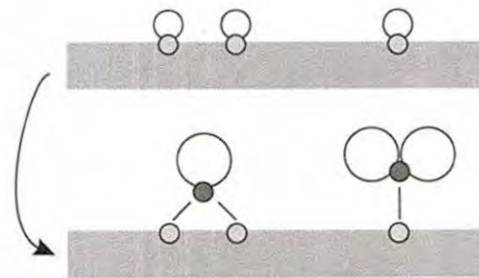


Figura 4. Adsorción química.

Un ciclo ALD se conforma de 4 etapas dividiendo el proceso en medias reacciones auto saturadas, en la primera el sustrato es expuesto al precursor A, el tiempo de residencia varia de pendiendo de los reactantes utilizados, seguido de esto se hace una purga en la cámara y con la ayuda de un flujo de gas inerte, purgamos las moléculas sobrantes al recubrimiento, dejando una capa uniforme del precursor y la cámara limpia de nuevo, a continuación se dispara el precursor B reaccionando y auto saturándose con la nueva superficie, seguido de otra purga arrastrando el excedente y limpiando la cámara de crecimiento formando una capa del producto AB en el sustrato. Como se muestra en la figura 5.

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

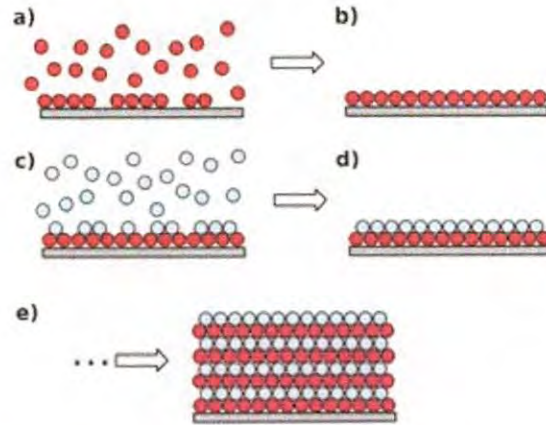


Figura 5. Proceso ideal del ciclo ALD. El precursor A (círculos rojos) es introducido (a), formando espacios disponibles para formar enlaces con el precursor B (b). El precursor B (círculos blancos) es introducido (c), las moléculas del precursor B se enlazan con los sitios disponibles creados por el precursor A y se forma el producto ALD (d), el ciclo continúa hasta obtener el espesor deseado.

El rango de temperatura del proceso para ALD también es llamado "ventana ALD" este rango corresponde a la región de la conducta ideal de crecimiento y las regiones no ideales. A bajas temperaturas, los reactantes pueden condensar en la superficie o las reacciones de la superficie pueden no tener la suficiente energía térmica para completar el depósito. A alta temperatura, los materiales de la superficie pueden descomponerse y permitir adsorción adicional de los reactantes o las moléculas en la superficie pueden desprenderse y no estar disponibles para formar enlaces con el siguiente precursor. El diagrama de la ventana ALD se observa en la figura 6.



Figura 6. Diagrama de la ventana ALD.

2.2 COMPONENTES UTILIZADOS

Válvulas ALD

Son válvulas de accionamiento neumático ya sea normalmente cerrado o normalmente abierto, su diseño mantiene rectas sus conexiones facilitando su locación. El diafragma de estas válvulas esta hecho de una aleación a base de cobalto para mayor fuerza y resistencia a la corrosión. El cuerpo de las válvulas está construido en acero inoxidable calidad 316, tienen una vida de servicio ultra larga, alta velocidad de accionamiento y coeficientes de caudal de hasta 0.62, así como actuadores térmicos y solenoides que optimizan el rendimiento en las aplicaciones de deposición de capas atómicas.

La selección de válvulas a utilizar en este proyecto fue con el proveedor SWAGELOK con el cual encontramos las válvulas con las especificaciones requeridas, estas válvulas se ubican en su serie ALD 6, donde encontramos las configuraciones dos y tres vías, cuales configuración es personalizada a las necesidades del proceso. En total se requiere de siete válvulas ALD, de las cuales cuatro son dos vías mientras las restantes tres vías, ambos tipos se requieren Térmicas, es decir, que sean compatibles con el proceso PALD el cual utiliza plasma, proceso el cual podría aplicarse a este reactor como una mejora al sistema en caso de que se requiera modificarlo.

Materials of Construction

| Component | Material Grade/ ASTM Specification |
|---|--|
| 1 Pneumatic actuator assembly | — |
| Cylinder, cap | Aluminum |
| Pistons | Powdered metal 300 series SS—normally open; aluminum—normally open and normally closed |
| Base | Powdered metal 300 series SS—normally open; none—normally closed |
| Flow adjusting mechanism | 316 SS/A479 |
| O-rings | Fluorocarbon FKM |
| Springs | S17700 |
| Button | 316 SS/A479 |
| Bushing | Carbon-filled PTFE |
| 2 Thermal isolation coupling housing (thermal model only) | 316 SS/A479 |
| 3 Thermal isolation coupling stem (thermal model only) | S17400 |
| 4 Bonnet nut | 316 SS/A479 |
| 5 Bonnet | S17400 |
| 6 Diaphragm | Elgiloy/AMS 5876 |
| 7 Seat | High-purity PFA Type II/D3307 |
| 8a Body | 316L VIM-VAR SS/SEMI F20-0305 Ultrahigh-Purity [Ⓛ] |
| 8b Welded VCR end connections | 316L VAR SS/SEMI F20-0305 High-Purity [Ⓛ] |
| Lubricant | PTFE-based |

Wetted components listed in *italics*.

[Ⓛ] 20 % minimum elongation allowed.

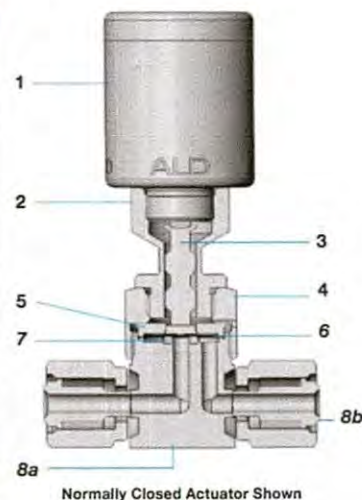


Figura 7. Ficha técnica de válvula ALD.

Válvulas ALD Utilizadas

Válvulas ALD 2 vías fabricadas en acero inoxidable 316L VIM-VAR tipo térmica con conexiones de ¼ de pulgada VCR macho rotatorio, Sello "C" y configuración normalmente cerrada accionada por solenoide, se solicitaron 3 unidades con la configuración 6LVV-ALD3TMR4-P-CV.



Figura 8. Válvula ALD 2vías.

Válvula ALD 3 vías de acero inoxidable 316L con VCR Macho de ¼ de pulgada x VCR Hembra de ¼ de pulgada x VCR Macho de ¼ de pulgada de configuración normalmente cerrada activada por solenoide con solenoide, se solicitaron 4 unidades con la configuración 6LVV-ALD3TC232P-CV.



Figura 9. Válvula ALD 3/2 vías.

Válvula de Fuelle

Válvula de cierre utilizada para mantener sellado el contenedor del precursor y para su llenado en la cámara de guantes. Estan construidas en acero inoxidable calidad 316 con conexiones macho vcr de $\frac{1}{4}$ de pulgada la referencia de la valvula seleccionada es SS-4H-V51



Figura 10. Válvula de fuelle.

Cilindros para toma de muestras

Los reactivos utilizados en este proceso son ultra delicados tanto que no pueden estar expuestos al oxígeno que está en el ambiente, por lo tanto para ponerlos en el reactor así como para manejarlos de su almacenamiento a este debemos utilizar cilindros especiales los cuales almacenaran los reactivos que se dispararan al sustrato, el llenado de estos cilindros será realizado al vacío en una cámara aislada para este proceso, con el mismo proveedor encontramos un tipo de cilindro con las características necesarias para transportarlos e instalarlos al reactor, a continuación se nombran sus propiedades.

El cuerpo es fabricado a partir de un tubo sin soldadura ofreciendo un espesor de pared, tamaño y capacidad consistentes:

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

- La transición progresiva del cuello no acumula muestras líquidas y facilita la limpieza.
- La rosca NPT hembra está laminada en frío para fortalecer su integridad.
- Las conexiones finales de pared gruesa son más resistentes y no se deforman.
- La construcción mediante soldadura al arco de tungsteno asegura la contención de la muestra sin fugas.
- Cilindros con conexión en un extremo
- La construcción en acero inoxidable 316 es resistente a la corrosión intercrystalina.

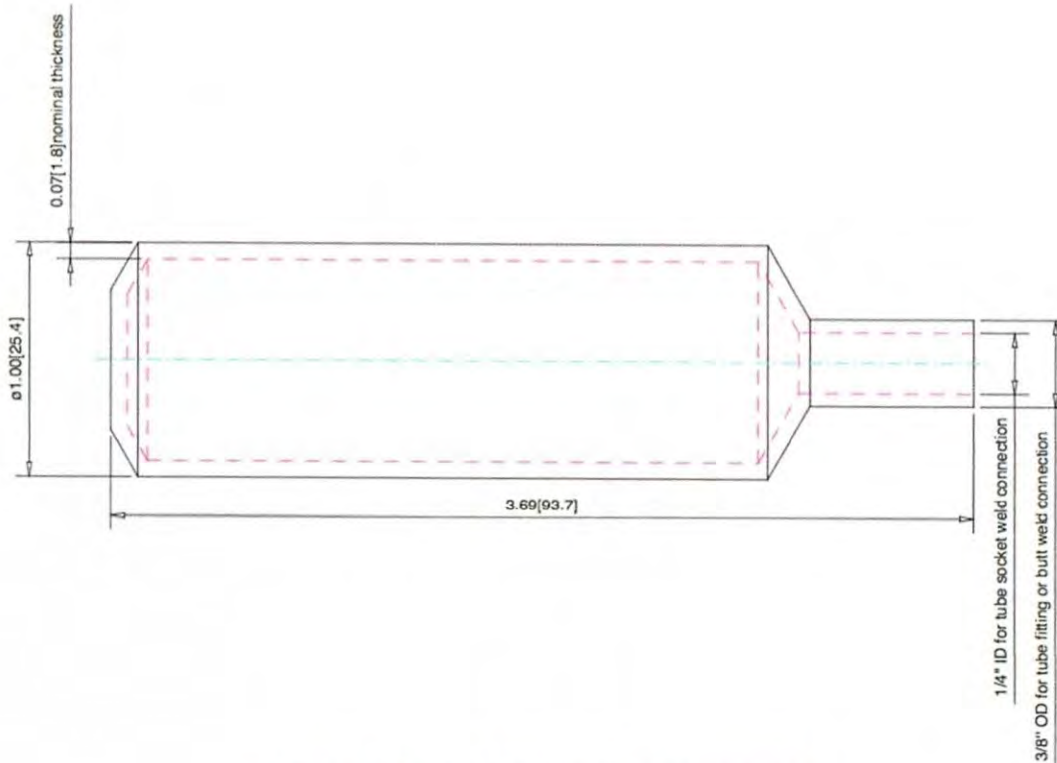


Figura 11. Plano de cilindro de muestras.

Se solicitaron 3 cilindros con la configuración SS-4CS-TW-25-3186 de 25 cm^3 de volumen con conexión de $3/8$ de pulgada NPT macho.

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

Otros componentes

Tuerca hembra VCR inoxidable, de ¼ de pulgada

Referencia: SS-4-VCR-1

Manguito VCR soldadura por encastre inoxidable, ¼ de pulgada en tubo

Referencia: SS-4-VCR-3

Manguito roscado hembra VCR, de ¼ de pulgada

Referencia: SS-4-VCR-CG

Junta plana VCR inoxidable recubierto de plata, con soporte de ¼ de pulgada

Referencia; SS-4-VCR-2-GR

Codo macho inoxidable, ¼ de pulgada OD - ¼ de pulgada NPTM

Referencia: SS-400-2-4

Tapón para tubo inoxidable, de ¼ de pulgada OD

Referencia: SS-400-C

Unión Te inoxidable, de ¼ de pulgada OD

Referencia: SS-400-3

Tubo Swagelok de PFA, de ¼ de pulgada OD, 0.062 pulgadas de pared, 30.5 m. de longitud.

Referencia: PFA-T4-062-100

Válvula de macho cilíndrico de un cuarto de vuelta para instrumentación, 1/4 pulgadas Swagelok, C.V. 1.6

Referencia: SS-4P4T

Cintas Térmicas

El proceso ALD en este caso requiere temperaturas considerablemente altas dependiendo del crecimiento que se quiera realizar esta puede variar desde los 200 °C hasta los 1300 °C, esto es motivo de seleccionar un elemento térmico de gran calidad, como mencionamos uno de los objetivos del proyecto es aumentar el rendimiento en la distribución y función de los componentes se optó por recubrir la tubería del reactor con cintas térmicas las cuales seleccionamos las DuoTape Element de HTS/AMPTEK las cuales muestran una gran resistencia y una peculiar forma de serpentina para contra restar de una manera duradera la compresión y expansión térmica así como su nombre lo indica son dos elementos térmicos en uno para tener mayor eficiencia respecto al tiempo.

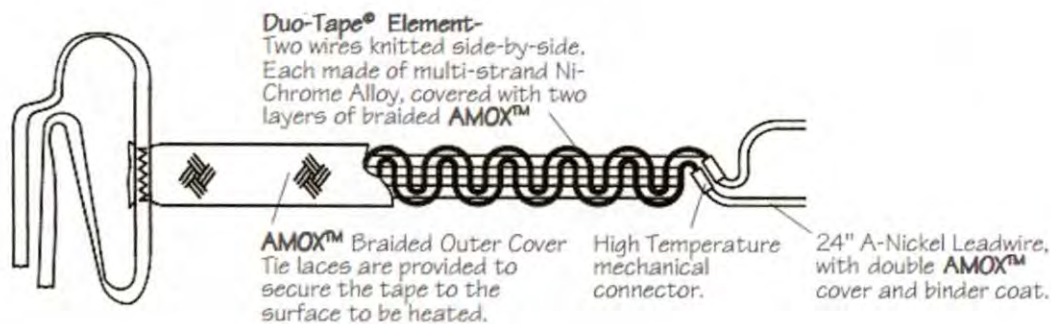


Figura 12. Cinta térmica mostrando configuración de resistencias.

Se solicitaron las siguientes cintas térmicas:

| | | | |
|--------------|-----------|-----------|--------------|
| AWH-101-020D | 312 Watts | 120 Volts | 2.5 X 060 cm |
| AWH-101-040D | 624 Watts | 120 Volts | 2.5 X 120 cm |

Sensor de Vacío e Indicador

El sensor de calibración y medición de presión Convector 275 Granville de Phillips es un calibrador de convección mejorado para el estándar de la industria ya que mide la presión de vacío de la atmósfera a 1×10^{-4} Torr y es ideal para el desbaste y la medición de la presión en línea. Proporciona una medición de respuesta rápida y fiable en milisegundos en lugar de segundos como en el caso de los indicadores de tipo termopar. La alta precisión del sensor de vacío de Granville Phillips 275 Convector y la capacidad de repetición ayudan a asegurar que los procesos comiencen a la presión deseada tiempo tras tiempo ideal para una secuencia de controlada como lo es el proceso ALD.



Figura 13. Sensor de Vacío.

El indicador de vacío para este sensor es el 375 CONVECTRON de GRANVILLE PHILLIPS, el cual viene calibrado para N_2 y cuenta con la característica de poderse calibrar para cualquier otro gas tiene un display el cual nos muestra la presión ya sea en Torr o mTorr. Capaz de medir hasta 5×10^{-4} Torr.

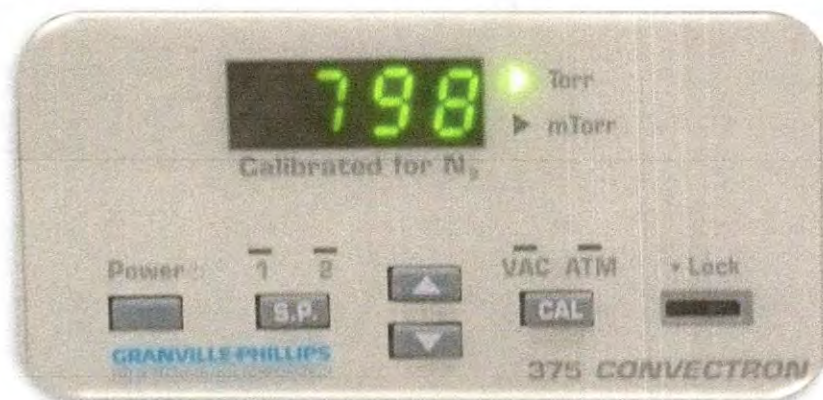


Figura 14. Medidor de vacío CONVECTRON 375.

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

Flujómetro Másico

Un caudalímetro es un instrumento de medida para la medición de caudal o gasto volumétrico de un fluido o para la medición del gasto másico. Estos aparatos suelen colocarse en línea con la tubería que transporta el fluido. También suelen llamarse medidores de caudal, medidores de flujo o flujómetros. Existen versiones mecánicas y eléctricas. Un ejemplo de caudalímetro eléctrico lo podemos encontrar en los calentadores de agua de paso que lo utilizan para determinar el caudal que está circulando o en las lavadoras para llenar su tanque a diferentes niveles, existen los diferentes tipos de caudalímetro:

Mecánicos visuales Se trata de un cono transparente invertido con una bola plástica en su base donde el fluido al circular impulsa la bola hacia arriba, a mayor caudal más sube la bola mientras que la gravedad hace bajar la bola al detenerse el flujo. El cono tiene unas marcas que indican el caudal.

Mecánico de molino Consisten en un molino cuyas aspas están transversales a la circulación de fluido y el flujo hace girar el molino cuyo eje mueve un contador que acumula lecturas, se utilizó en los antiguos contadores de gas natural.

Electrónicos de molino Sus partes mecánicas consisten en un molino con aspas transversales a la circulación de flujo, el molino tiene en un extremo un imán permanente, cuando este imán gira genera un campo magnético variable que es leído por un sensor de efecto Hall.

Electrónicos de turbina Una turbina colocada de frente al flujo, encapsulada en las paredes de un tubo, rota proporcionalmente al caudal. La turbina, genera un campo magnético que es leído y codificado por un sensor de efecto Hall.

Diferencial de presión Son los más comunes, funciona disminuyendo levemente el diámetro de la tubería y después regresando a su diámetro original.

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

V-Cone Utiliza el mismo principio físico que otros medidores de flujo de presión diferencial: el teorema de conservación de la energía del flujo de fluidos a través de una tubería.

Magnéticos Están basados en la fuerza de Lorentz, de la que se deriva que el voltaje inducido a través de un conductor que se desplaza transversal a un campo magnético es proporcional a la velocidad del conductor.

Vortex Está basado en el principio de generación de vórtices. Un cuerpo que atraviese un fluido generará vórtices flujo abajo. Estos vórtices se forman alternándose de un lado al otro causando diferencias de presión, esta son censadas por un cristal piezoeléctrico.

Desplazamiento positivo Separan el líquido en porciones que llenan un recipiente mientras se desplaza. Después cada porción es contada para medir el caudal. Existen muchas variantes de este sistema. De tornillo, de engranajes, pistones, etc.

Ultrasónicos Son alimentados eléctricamente, y es posible encontrar dos tipos según su principio de medición: de efecto Doppler y de tiempo de tránsito; este último consiste en medir la diferencia entre el tiempo que le toma a dos señales atravesar una misma distancia.

Diferencial de temperatura Se colocan dos termistores y en el centro de ellos una pequeña resistencia calentadora. Si ambos termistores leen la misma temperatura el fluido no está circulando. Según aumenta el flujo uno de los termistores lee la temperatura inicial fluido mientras que el otro lee el fluido calentado.

Medidor de Coriolis Los medidores de Coriolis se basan en el principio de las fuerzas inerciales que se generan cuando una partícula en un cuerpo rotatorio

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

se mueve con respecto al cuerpo acercándose o alejándose del centro de rotación.

De la gran variedad de flujómetros se seleccionó el modelo GFC17 del proveedor AALBORG de tipo diferencial de presión el cual mantiene un flujo laminar, este controlador viene calibrado para nitrógeno, el cual sería nuestro gas de arrastre, pudiendo medir de 0 a 100 ml/min con resolución del 1% trabajando con presiones desde 0 hasta 1000 psi, se alimenta de 12 a 24 VCD y se controla con una señal de 0 a 5 V lo cual es ideal para controlar con el resto de los componentes en nuestra unidad de control, el cuerpo de trabajo es de acero inoxidable 316l haciéndolo resistente a la corrosión y dándole durabilidad para el proceso ALD.



Figura 15. Flujómetro másico AALBORG GFC17.

Bomba De Vacío

Una bomba de vacío extrae moléculas de gas de un volumen sellado, para crear un vacío parcial. La bomba de vacío fue inventada en 1650 por Otto von Guericke, estimulado por el trabajo de Galileo y Evangelista Torricelli, también impulso a Lavoiser, uso los hemisferios de Magdeburgo, los tipos de bombas de vacío son los siguientes:

Rotativas de paletas Bomba de vacío de lóbulos, un tipo de bomba rotativa de vacío, tiene una alta velocidad de bombeo en el campo de presión absoluta, comprendido entre 850 y 0.5 mbar tiene ventajas sobre otras por su bajo nivel sonoro, ausencia de contaminación, refrigeración por aire y la construcción robusta que la caracteriza reduciendo su mantenimiento.

Bomba de membrana o de diafragma Una bomba de membrana o de diafragma es una bomba de desplazamiento positivo que, para bombear líquido, combina la acción recíproca de un diafragma de teflón o caucho y de válvulas que abren y cierran de acuerdo al movimiento del diafragma. A veces a este tipo de bomba también se llama bomba de membrana.

En este Proyecto se seleccionó una bomba mecánica de vacío con la cual alcanzaremos 1×10^{-4} torr, el modelo RV3 del proveedor EDWARDS.



Figura 16. Bomba mecánica de vacío EDWARDS RV3.

Controladores de temperatura

El control y monitor de temperatura de la serie CN7800 cuenta con dos pantallas LED para indicar el valor del proceso local y los valores de los puntos de referencia. Cuenta con método on/off de control por PID, con auto ajuste y ajuste manual. El control PID cuenta con 64 rampas de acciones de control. Dos salidas de alarma adicionales. Las salidas de alarma pueden ser fácilmente configurada usando sus 13 funciones de alarma. El controlador se comunica fácilmente con su interface RS485. Este controlador tiene una resolución de 0.1 grado para los termopares y una precisión de $\pm 0,25\%$ lapso, ± 1 dígito menos significativo se alimenta con 100 a 240 V CA, 50/60 Hz y tiene un consumo de 5 VA máx.

Debido a las características de las cintas calefactoras se optó por el modelo CN7833 con salida doble, relay/relay, con dos alarmas utilizando termopar tipo K (medición desde -200 hasta 1300 ° C).



Figura 17. Controlador de temperatura OMEGA CN7800.

Componentes eléctrico/electrónicos

Computador

La computadora, también denominada computador u ordenador, es una máquina electrónica que recibe y procesa datos para convertirlos en información conveniente y útil que posteriormente se envían a las unidades de salida. Un ordenador está formado, físicamente, por numerosos circuitos integrados y otros muchos componentes de apoyo, extensión y accesorios, que en conjunto pueden ejecutar tareas diversas con suma rapidez y bajo el control de un programa es decir software. Es necesario utilizar una computadora para manejar el software de control LabVIEW, la cual nos servirá como interfaz Gráfica de control, para activar y dar las condiciones de trabajo del reactor.

La computadora empleada en este proyecto es una HP Modelo EliteDesk con 4 GB de memoria RAM así mismo cuenta con una tarjeta gráfica de 512 MB para cumplir con los requerimientos de los programas a utilizar.

Hardware Arduino

El hardware consiste en una placa de circuito impreso con un microcontrolador, usualmente Atmel AVR, puertos digitales y analógicos de entrada/salida, los cuales pueden conectarse a placas de expansión (shields), que amplían las características de funcionamiento de la placa Arduino. Asimismo, posee un puerto de conexión USB desde donde se puede alimentar la placa y establecer comunicación con el computador.

ARDUINO es un micro controlador con las entradas y salidas así como los puertos de alimentación y comunicación se encuentran embebidos en una placa de circuito impreso, para este proyecto seleccionamos la versión Arduino/Genuino Uno el cual utiliza el micro controlador ATmega328P, tiene un total de 14 entradas/salidas digitales de las cuales 6 de ellas pueden ser usadas como PWM (Modulación del ancho del pulso) función que podría ser útil para mejoras futuras al proyecto, cuenta con 6 entradas analógicas y un cristal de 16MHz el cual nos brinda una gran velocidad de ciclos de trabajo.

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

El lenguaje de programación es bastante parecido a C++ con una forma de hacer ciclos y declarar sus pines de una manera sencilla para cualquier programador.

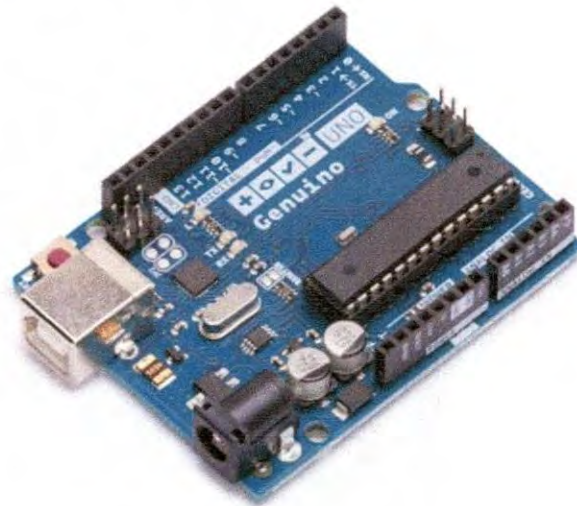


Figura 18. ARDUINO/Genuino Uno.

Fuente de alimentación

Para alimentar nuestro control central se necesita una fuente de alimentación de 12 volts a 5 amperes para alimentar la placa arduino así mismo el banco de relevadores, la cual se solicitó con conectores para poder hacer modificaciones posteriores y personalizar el centro de control.



Figura 19. Fuente de alimentación 12V 5A.

Banco de relevadores

Para hacer el accionamiento de las válvulas se implementa un módulo relevador de ocho canales. Este relevador soporta hasta 250 VAC o 30 VDC 10 A, cuenta con una etapa de optoacoplación entre control y potencia por lo cual con pulsos de baja potencia proporcionados por la placa arduino se activaran sus solenoides.

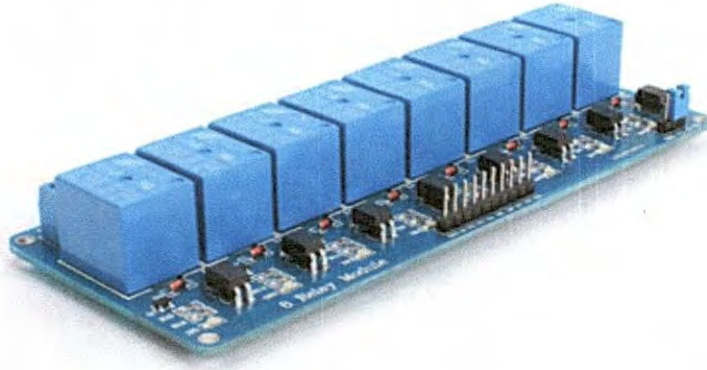


Figura 20. Banco de relevadores opto acoplados.

Características:

- Voltaje entrada: 5V
- Voltaje de control: 3.3 V ~ 9 V
- Voltaje de salida: 250 VCA o 30 VDC.
- Corriente a la salida: 10 A

Software de programación LabVIEW 2014

LabView es un entorno de desarrollo integrado y diseñado específicamente para ingenieros y científicos. Nativo de LabView es un lenguaje de programación gráfica (G) que utiliza un modelo de flujo de datos en lugar de líneas secuenciales de código de texto, lo que le permite escribir código funcional utilizando un diseño visual que se asemeja a su proceso de pensamiento. Esto significa que se emplea menos tiempo resolviendo los problemas que importan, debido a su fácil integración y empleo de tarjetas de adquisición de datos para un preciso control de información.

Su principal característica es la facilidad de uso, con pocos conocimientos en programación pueden hacer programas relativamente complejos, imposibles de hacer con lenguajes tradicionales, como la rapidez para hacer programas. Los programas en LabView son llamados instrumentos virtuales (VIs), pueden crearse programas de miles de VIs (equivalente a millones de páginas de código texto) para aplicaciones complejas, programas de automatizaciones de decenas de miles de puntos de entradas/salidas, proyectos para combinar nuevos VIs con VIs ya creados, etc. Incluso existen buenas prácticas de programación para optimizar el rendimiento y la calidad de la programación. El labView 7 introduce un nuevo tipo de subVI llamado VIs Expreso (Express VIS). Estos son VIs interactivos que tienen una configuración de caja de diálogo que permite al usuario personalizar la funcionalidad del VI Expreso. Los VIs estándar son VIs modulares y personalizables mediante cableado y funciones que son elementos fundamentales de operación.

Como se ha dicho es una herramienta gráfica de programación, esto significa que los programas no se escriben, sino que se dibujan, facilitando su comprensión. Al tener ya prediseñados una gran cantidad de bloques, se le facilita al usuario la creación del proyecto, con lo cual en vez de estar una gran cantidad de tiempo en programando un dispositivo/bloque, se le permite invertir menos tiempo y dedicarse un poco más en la interfaz gráfica y la interacción con el usuario final. Cada VI consta de dos partes diferenciadas:

Panel Frontal

El Panel Frontal es la interfaz con el usuario, la utilizamos para interactuar con el usuario cuando el programa se está ejecutando. Los usuarios podrán observar los datos del programa actualizados en tiempo real. En esta interfaz se definen los controles e indicadores.

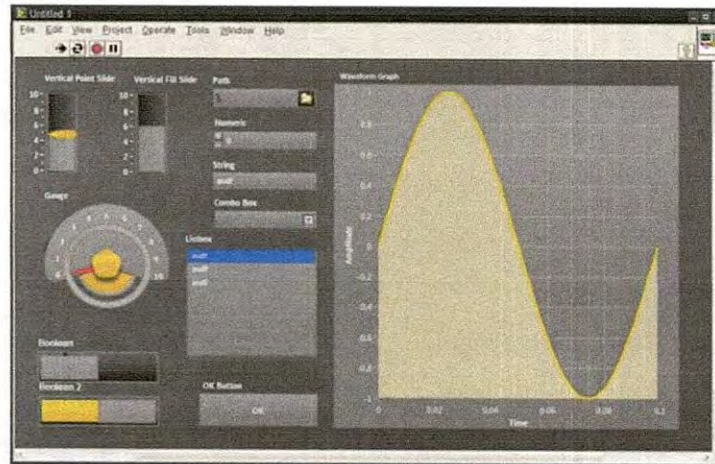


Figura 21. Panel frontal LabVIEW.

Diagrama de Bloques

El diagrama de bloques es el programa propiamente dicho, donde se define su funcionalidad, aquí se colocan íconos que realizan una determinada función y se interconectan con el código que controla el programa. Suele haber una tercera parte icono/conector que son los medios utilizados para conectar un VI con otros VIs.

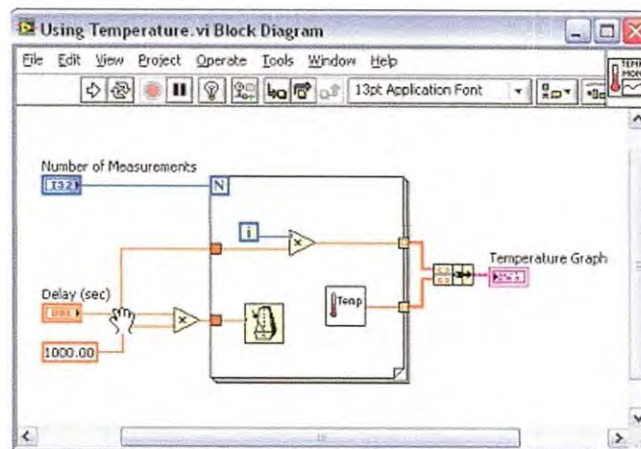


Figura 22. Diagrama de bloques LabVIEW.

2.3 PRECURSORES Y REACTIVOS (TMG, TMI, TMA, NH3 Y Ar)

Trimetilgalio-TMGa

El TrimetilGalio (TMGa) o $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, es la fuente metalorgánica preferida de galio usada en la epitaxia organometalica en fase de vapor (MOVPE), el proceso de fabricación de compuestos semiconductores que contienen Galio en diversas formas como, por ejemplo, el Arseniuro de galio GaAs, GaN, GaP, Antimoniuro de galio GaSb, GaInAs, InGaN, AlInGaP, GaInP ó AlInGaNP.

El TMG es un líquido de color claro, con punto de ebullición a $55.7\text{ }^\circ\text{C}$ y punto de fusión (o punto de congelación) a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. El TMG es conocido por ser pirofórico, es decir, que se prende espontáneamente al contacto con el aire. Incluso las soluciones del TMG en hidrocarburos, cuando están saturadas suficientemente, se sabe que se prenden espontáneamente al contacto con el aire.

Se sabe que el TMG reacciona violentamente con el agua y otros compuestos capaces de proporcionar un ion hidrógeno activo libre (es decir un protón). Por tanto, la manipulación del TMG debe hacerse con mucho cuidado y precaución. Por ejemplo se debe almacenar en un sitio fresco y seco entre 0 y $25\text{ }^\circ\text{C}$, en atmósfera inerte. [6]

En la fabricación de semiconductores, el Trimetilo de Galio (TMGa) se emplea en epitaxia en fase gaseosa (MOCVD) en la deposición de capas epitaxiales de GaAs o GaN.

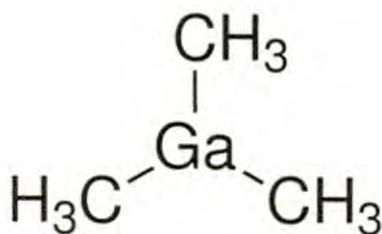


Figura 23. Representación bidimensional de Trimetilgalio.

Trimetilindio-TMIn

Es la fuente preferida de indio metal orgánico para la elaboración de semiconductores que contienen indio InP, InAs, InN, InSb, GaInAs, InGaN, AlGaInP, AlInP, AlInGaNP, etc. TMIn es un sólido cristalino de color blanco con un punto de fusión de 88 °C. Reacciona en contacto con el aire y se considera incontrolable cuando se encuentra por encima de su temperatura de fusión teniendo un comportamiento auto catalítico durante su descomposición térmica [7].

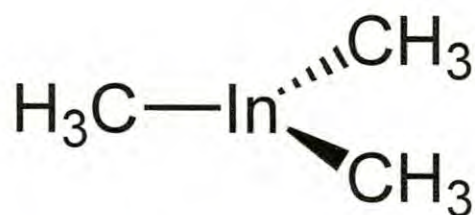


Figura 24. Representación bidimensional de Trimetilindio.

Trimetilaluminio-TMA

El trimetilaluminio es un compuesto químico de fórmula $Al_2(CH_3)_6$, abreviado como Al_2Me_6 , $(AlMe_3)_2$, o la abreviatura TMA. Es un líquido incoloro pirofórico. Es un compuesto de organoaluminio industrialmente importante. Forma un humo blanco (óxidos de aluminio) cuando el vapor se libera en el aire.

El TMA también se utiliza en la fabricación de semiconductores para crecer de película delgada, de alta constante dieléctrica tales como el Al_2O_3 a través de los procesos de deposición química de vapor o deposición de capas atómicas. El TMA es la fuente orgánicometálica preferida de la epitaxia orgánicometálica en fase de vapor (MOVPE) de los semiconductores que contienen compuestos de aluminio, como AlAs, AlN, AlP, AlSb, AlGaAs, AlInGaAs, AlInGaP, AlGaIn, AlInGaIn, AlInGaNP, etc. Criterios de la calidad del TMA son (a) impurezas elementales, (b) impurezas oxigenadas y orgánicas.

El TMA se libera a menudo desde cohetes sonda como marcador en los estudios de los patrones de viento de la atmósfera superior. La misión de la NASA Atrex (Anomalous Transport Rocket Experiment) emplea el humo blanco que se forma

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

en contacto con el aire TMA para estudiar el flujo de chorro de alta altitud.

TMA es altamente corrosivo. El compuesto se inflama espontáneamente en el aire y reacciona explosivamente con el agua. Por lo tanto debe ser siempre llevado a cabo en una atmósfera de gas inerte seco.

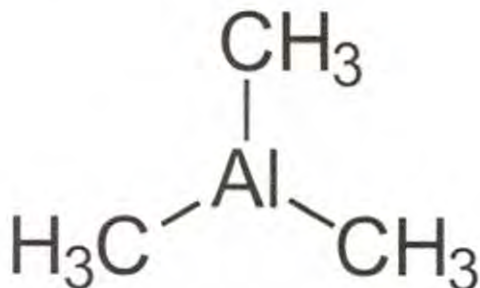


Figura 25. Representación bidimensional del trimetilaluminio.

Amoniaco-NH₃

El amoníaco o gas de amonio es un compuesto químico de nitrógeno con la fórmula química NH₃. Es un gas incoloro con un característico olor repulsivo. El amoníaco contribuye significativamente a las necesidades nutricionales de los organismos terrestres por ser un precursor de fertilizantes. El amoníaco directa o indirectamente, es también un elemento importante para la síntesis de muchos fármacos y es usado en diversos productos comerciales de limpieza [7].

El NH₃ hierve a los -33.34 °C a una presión de una atmósfera, esto ayuda a que pueda conservarse en estado líquido, bajo presión a temperaturas bajas. Sin embargo, a temperaturas mayores a 405.5 K (temperatura crítica) ningún aumento en la presión producirá la condensación de este gas. Si la presión aumenta por encima del valor crítico de 111.5 atm, cualquier aumento por encima de este valor aumenta la compresión de las moléculas del gas, pero no se forma una fase líquida definida. El amoníaco casero o hidróxido de amonio es una solución de NH₃ en agua. La concentración de dicha solución es medida en unidades de la Escala Baumé, con 26 grados baumé (cerca del 30 % por peso de amoníaco) como concentración típica del producto comercial [8].

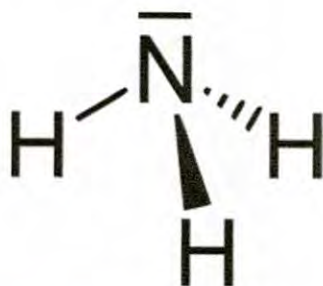


Figura 26. Representación bidimensional de Amoniaco.

El amoníaco neutraliza la contaminación de los óxidos de nitrógenos (NO_x) emitidos por los motores diésel. Esta tecnología, llamada SCR (Reducción Selectiva Catalítica), se basa en un catalizador a base de vanadio.^[9]

Argón-Ar

El argón es un elemento químico de número atómico 18 y símbolo Ar. Es el tercero de los gases nobles, incoloros e inertes como ellos, constituye el 0,934 % del aire seco. Su nombre significa inactivo (debido a que no reacciona). ^{[10] [11] [12]}

[13]

Se emplea como gas de relleno en lámparas incandescentes ya que no reacciona con el material del filamento incluso a alta temperatura y presión, prolongando de este modo la vida útil de la bombilla, y en sustitución del neón en lámparas fluorescentes cuando se desea un color verde-azul en vez del rojo del neón. También como sustituto del nitrógeno molecular (N_2) cuando éste no se comporta como gas inerte por las condiciones de operación. En el ámbito industrial y científico se emplea universalmente de la recreación de atmósferas inertes (no reaccionantes) para evitar reacciones químicas indeseadas en multitud de operaciones. El láser de argón tiene usos médicos en odontología y oftalmología; la primera intervención con láser de argón, realizada por Francis L'Esperance, para tratar una retinopatía se realizó en febrero de 1968.



Figura 27. Bulbo con argón brillando.

CAPITULO 3 DISEÑO

3.1 PRINCIPIO DE DISEÑO

El diseño se enfoca en minimizar los componentes del sistema, al igual que líneas de flujo, conexiones, y componentes que no propician riesgo alguno al proceso ALD, logrando con ello reducir costo, volumen de precursores, entre otros.

El crecimiento de películas delgadas por ALD va estrictamente ligado a un buen control y alta precisión en el sistema, por lo cual, los reactores ALD comerciales tienen un elevado costo de venta, mantenimiento, piezas de reemplazo, etc. Debido a que el proceso ALD consta de reacciones binarias secuenciales, donde el precursor se expone individualmente al sustrato en condiciones controladas, es posible comprar los componentes críticos del sistema y elaborar una unidad de control, desarrollando un sistema de crecimiento que cuente con los requerimientos necesarios para competir con un sistema comercial. Este sistema tiene como propósito inicial crecer InGaN nano estructurado (no exclusivo), el cual, utilizará TMGa y TMIIn como precursores, amoniaco como ligando y argón como gas de arrastre. Para lograr el depósito en la oblea de silicio se utiliza un agente ligando, el cual, forma los espacios disponibles para formar enlaces con los precursores metalorgánicos, en este caso se utiliza amoniaco (NH_3). Un flujo de argón es necesario para limpiar los conductos y la cámara de crecimiento del reactor, arrastrando las moléculas no adheridas en la superficie del sustrato. La cantidad de argón será medida por un flujómetro másico, los contenedores se encuentran conectados por un arreglo de electroválvulas a la cámara de reacción. Como se observa en el diagrama esquemático de la figura 28.

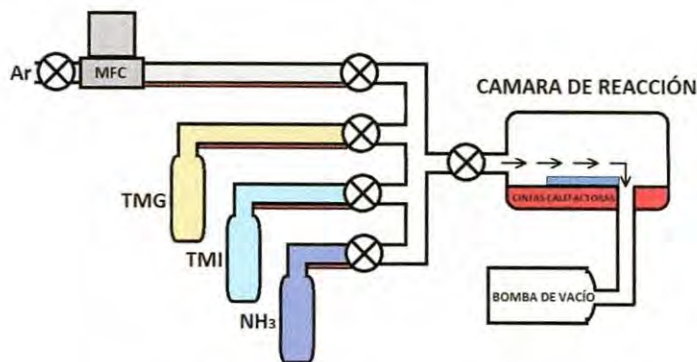


Figura 28. Esquemático del reactor ALD.

3.2 DISEÑO DEL SISTEMA MECÁNICO ALD

Las limitaciones del diseño estructural son mínimas, ya que la parte superior está planeada para la construcción del reactor, estantes intermedios para los controladores, y componentes eléctricos, la ubicación del monitor de interface es a un costado de la mesa manteniendo el área libre del hardware para su fácil manipulación, el material utilizado para la construcción de la mesa fue perfil angular de acero 2 x 2 x .125 pulgadas y acero laminado calibre 18, sobre la cual se montara una estructura de angular de aluminio para montar las válvulas. En la figura 29 se muestra el diseño de la estructura donde se montara el sistema ALD.



Figura 29. Estructura para montar el reactor ALD.

El sistema ALD utiliza válvulas que controlan el ciclo de exposición de precursores al sustrato llamadas válvulas ALD y son específicamente diseñadas por el proveedor Swagelok para este tipo de proceso.

El arreglo de las válvulas ALD 3/2 que disparan los precursores se configuró en línea simplificando la cavidad de flujo y reduciendo el espacio del reactor, de manera que los contenedores de los precursores y reactantes estuvieran en

CAPITULO 3 DISEÑO

posición vertical y el flujo del gas de arrastre en forma lineal a la entrada de la cámara de crecimiento. A continuación en la figura 30, se muestra un diagrama del diseño mecánico del sistema ALD, donde se indican las partes y los componentes utilizados.

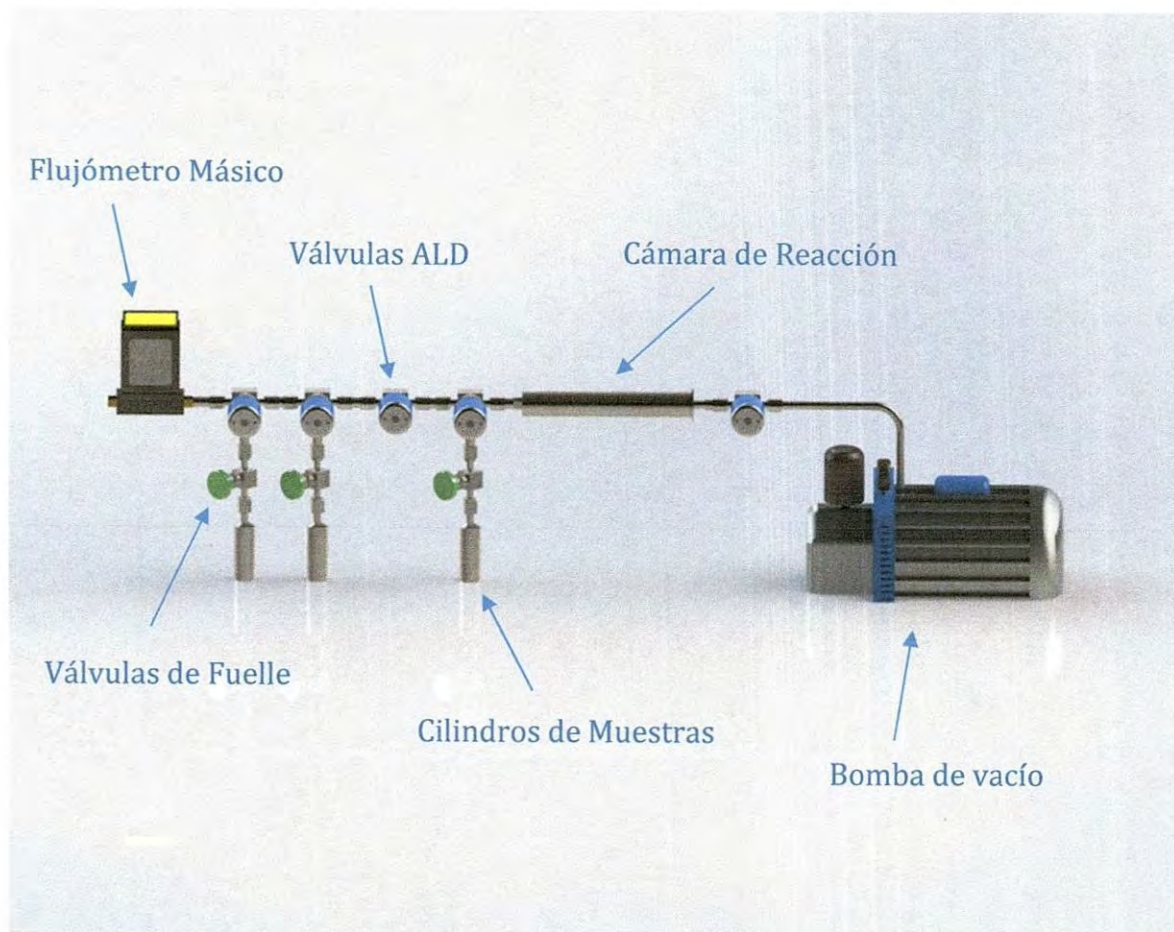


Figura 30. Diagrama mecánico del reactor ALD.

Almacenamiento de materiales:

Válvulas de fuelle

Cilindros de acero inoxidable 316 de 50 ml

Líneas de conducción de los gases:

Líneas de acero inoxidable 316, ¼ de diámetro

Conexiones VCR ¼ de acero inoxidable

Válvulas electroneumáticas ALD 3 vías 2 posiciones

Válvulas electroneumáticas ALD 2 vías una posición

CAPITULO 3 DISEÑO

Cámara de reacción:

Cámara de reacción maquinada en acero inoxidable 316

Porta sustrato

Sistema de entrada de gas de purga:

Flujómetro másico

Sistema de vacío:

Sensor de vacío PIRANI

Controlador de vacío

Bomba mecánica de vacío

Almacenamiento de materiales precursores:

Es la parte donde se encuentran almacenados los precursores metal orgánicos y los agentes reactantes, los cuales, están resguardados mediante válvulas de fuelle de dos vías, cuenta con control de temperatura independiente para cada uno de los materiales almacenados en los cilindros de acero inoxidable.

Líneas de conducción de los gases:

Las líneas de conducción de los gases son las que se encargan de transportar los vapores de los materiales utilizados y del gas de purga. Se utiliza el cuerpo de las válvulas con conexiones VCR de 1/4 para asegurar un sello hermético.

Cámara de reacción:

Es donde se lleva a cabo la reacción de los gases en la superficie del sustrato mediante el flujo de gases secuenciados para el crecimiento del material deseado. En el diseño de la cámara de reacción se tomó como referencia la de un sistema ALD funcional, que contaba con características similares al sistema que nosotros proponíamos. La cámara de reacción tenía que ser suficientemente grande para que las moléculas de los precursores pudieran separarse y formar enlaces en la superficie del sustrato y lo suficientemente pequeña para minimizar el gasto de precursores y el tiempo de purga de las moléculas excedentes en el depósito.

Sistema de entrada de gas de purga:

Es el que regula la presión, acceso y velocidad de flujo del gas inerte en el sistema.

Sistema de Vacío:

Se utiliza para evacuar el mayor número de contaminantes en el sistema y monitorear la presión.

3.3 DISEÑO ELECTRO-NEUMÁTICO DE CONTROL

El sistema de disparo de los precursores y reactantes en el ALD, es conjunto de válvulas electro-neumáticas las cuales son accionadas secuencialmente para lograr los estados ya sea de exposición o limpieza de los mismos precursores del sistema, a continuación se muestra tanto el diagrama neumático y respectivamente el eléctrico del control de activación.

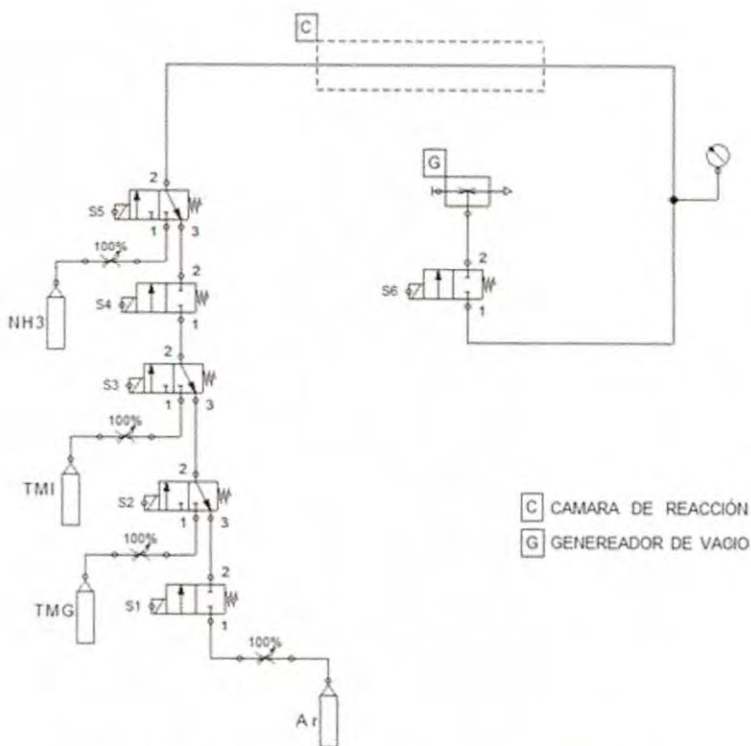
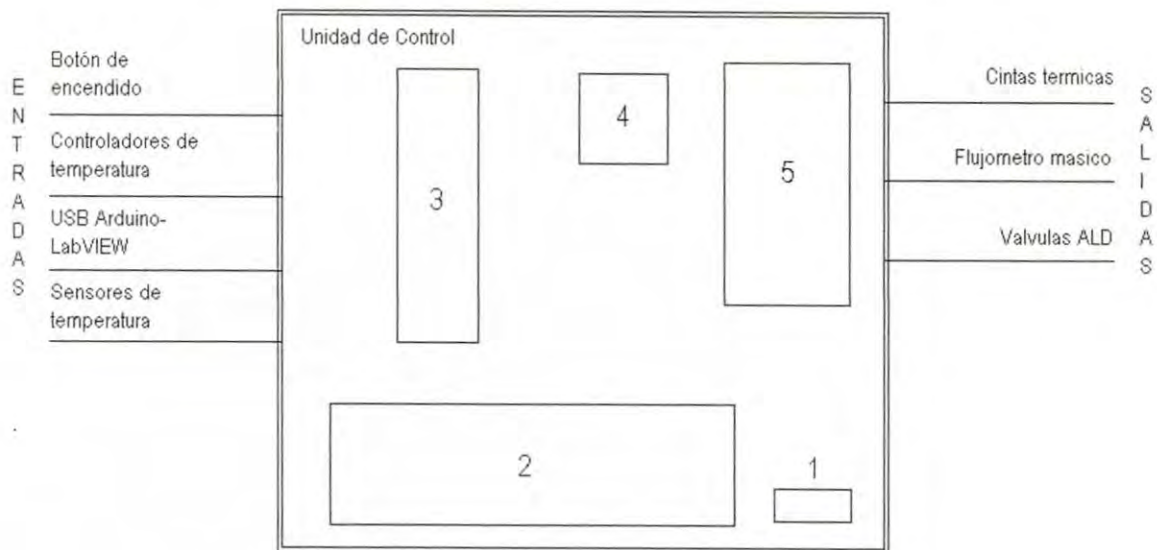


Figura 31. Diagrama neumático del reactor ALD.

3.4 UNIDAD DE CONTROL

Debido a la fase en que se encuentra el reactor y las futuras implementaciones que pueda tener, es necesario plantear la unidad de control como una unidad independiente. El sistema necesita una unidad embebida de los controles térmicos así como el del secuenciador de los accionamientos de las electroválvulas, como se muestra en la figura 32. La unidad de control construida muestra algunas ventajas de diseño siendo un sistema compacto, portátil y de fácil manejo de componentes.



1 Interruptor, 2 Controladores térmicos, 3 Banco de relevadores, 4 Arduino, 5 Fuente de alimentación.

Figura 32. Entradas y salidas de la unidad de control.

Para esto se desarrolló un gabinete el cual contiene los controladores de temperatura para las cintas térmicas, un micro procesador como interfaz con LabVIEW para accionar la secuencia y el tiempo de disparo de las válvulas, un banco de relevadores para operar de forma segura los dispositivos a diferentes necesidades de alimentación y una fuente de voltaje CD que alimente el conjunto de componentes.

La integración de los componentes en una sola unidad de control no divide el sistema, más bien, asegura la localización y la distribución de las conexiones del sistema.

3.5 PROGRAMACIÓN LABVIEW

Como se mencionó anteriormente, para controlar la secuencia de los disparos de las válvulas, el número de ciclos ALD y tiempo de exposición ya sea del precursor, reactante o gas de purga se utilizó la plataforma LabVIEW. Se diseñó una interfaz gráfica para que el usuario sea capaz de elegir los parámetros que requiera el depósito. El programa se divide en dos partes: el panel de control y el diagrama de bloques. El panel de control es el instrumento virtual que interactúa con el usuario y es donde se colocan los indicadores y botones para controlar el proceso ALD. El diagrama de bloques es donde desarrollamos nuestro código de programación para manipular el funcionamiento y ejecución de los elementos del panel de control. En nuestro instrumento virtual indicamos la activación de las válvulas, el número del ciclo en curso y número de bicapa, así mismo, contiene los botones donde se selecciona la cantidad de ciclos a ejecutarse, los tiempos de exposición de precursor, reactivos y gas de purga y un botón de paro de emergencia. En el diagrama de bloques tenemos la programación, realizando una máquina de estados para controlar la secuencia, y la configuración del puerto serial para la integración de arduino como tarjeta de adquisición de datos. El código del programa de control se observa en la figura 33.

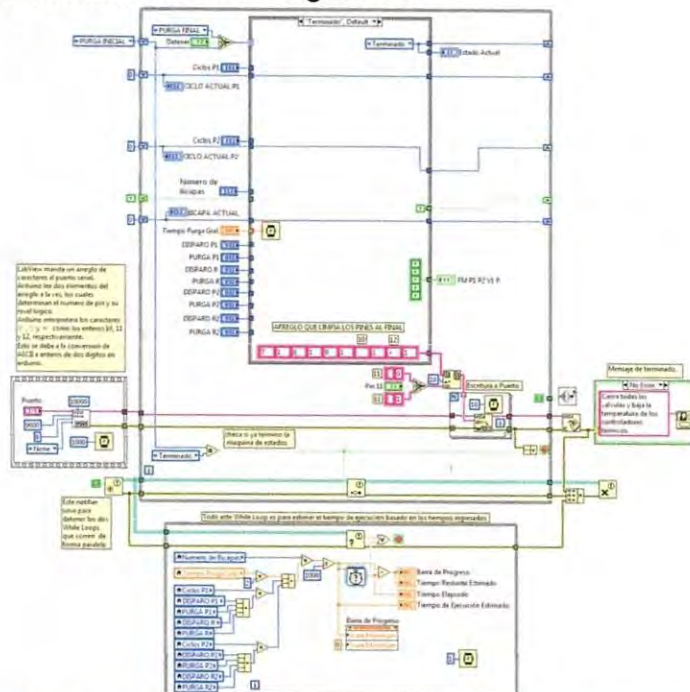


Figura 33. Diagrama de bloques con el programa de LabVIEW.

CAPITULO 4 CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA ALD

4.1 APERTURA DE PAQUETES

En el plan de ensamblado del reactor se seleccionan las herramientas necesarias, así como manuales, y hojas de datos. Teniendo presentes medidas de torque, posición y seguridad de cada componente para realizar la construcción del sistema ALD.

Se verificaron los componentes recibidos siendo estos catalogados para organizar el proceso de ensamble, se cuantificaron comprobando la totalidad de componentes como medida preventiva evitando alargos pedidos no considerados. Identificando los principales componentes del reactor, en este caso el arreglo de válvulas ALD con sus respectivas arandelas de seguridad, coplas, cilindros, válvulas de fuelle, continuamos ubicando las herramientas que utilizaremos.

4.2 PREPARACIÓN DE ÁREA DE MONTADO

Nos ocupamos de que la ubicación de la estructura y el área de trabajo se mantuvieran limpia, localizándola en un lugar seguro cumpliendo con los requisitos del laboratorio y con las siguientes medidas de seguridad:

- Superficie nivelada
- Fácil acceso frontal y lateral
- Área iluminada
- Área ventilada / extractor

4.3 CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA MECÁNICO ALD

Se unieron los distintos componentes del sistema empezando por el almacenamiento de materiales, se ensamblaron los cilindros de prueba donde se depositan los precursores y el reactante con sus respectivas válvulas de fuelle 2/2 aislando los materiales de las válvulas de disparo ALD 3/2. Otra función de las válvulas de fuelle es mantener aislados los precursores del ambiente para trasladarlos antes y después de recargarlos.

Continuamos con las líneas de conducción de los gases uniendo las válvulas ALD, utilizando las herramientas necesarias y siguiendo las condiciones del diseño,

CAPITULO 4 CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA ALD

obteniendo como resultado un arreglo lineal de flujo compuesto por las válvulas ALD 3/2 que controlaran los disparos de los precursores y el reactante, así como las válvulas ALD 2/2 que se encargan de separar los vapores químicos de los precursores del reactante, como se muestra en la figura 34.

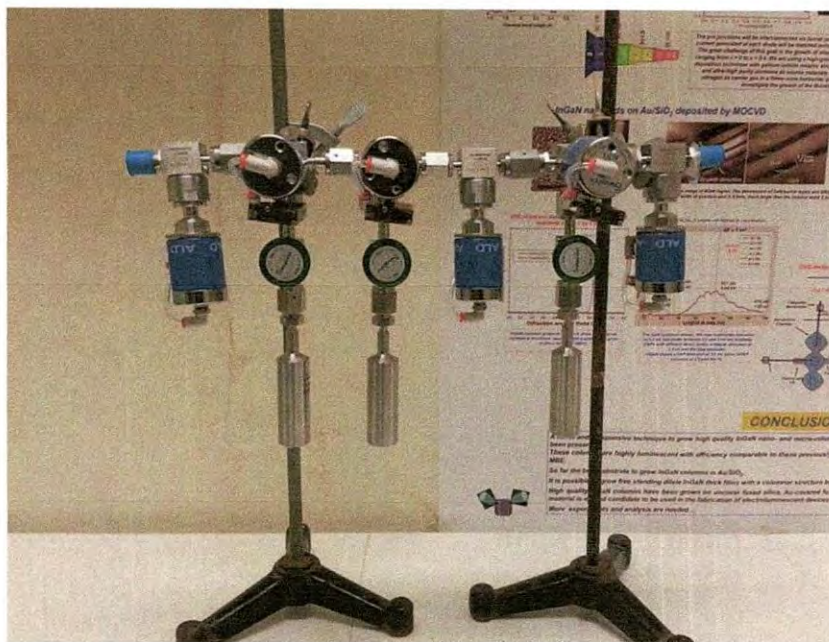


Figura 34. Arreglo de válvulas ALD.

Después se añade la cámara de reacción al sistema con las conexiones VCR de la cámara y las líneas de conducción. Como se observa en la figura 35. Después es agregado el sensor de vacío, el cual aislamos con una válvula de bola manual para que los vapores de depósito no lleguen directamente y evitar fallas en el instrumento, la conexión del medidor digital no fue problema ya que es plug and play.



Figura 35. Conexión de la cámara de reacción.

4.4 SISTEMA DE ENTRADA DE GAS DE PURGA

A la entrada del arreglo de válvulas se coloca un flujómetro másico para medir la entrada de nuestro gas de arrastre, el cual se encarga de arrastrar las moléculas dentro de las líneas de flujo del reactor. Teniendo la configuración lista, se fija a la mesa de trabajo para seguir con las conexiones.

El sistema ALD está montado a la superficie de la mesa estructural mediante una base de aluminio, las válvulas ALD se fijan por medio de 4 tornillos como podemos verlo en la figura 36.



Figura 36. Flujómetro másico en línea con las válvulas ALD.

4.5 ADICION DE LA UNIDAD DE CONTROL

Se construyó la unidad de control en la cual se integraron los 4 controladores de temperatura cada uno de una zona individual del reactor, es decir, que el sistema se dividió en 4 partes: líneas de flujo con precursores, línea de flujo con reactivo, cámara de reacción y salida de la cámara de reacción. Se instaló en la parte superior trasera las conexiones de los sensores y de las cintas térmicas, como muestra la figura 37.

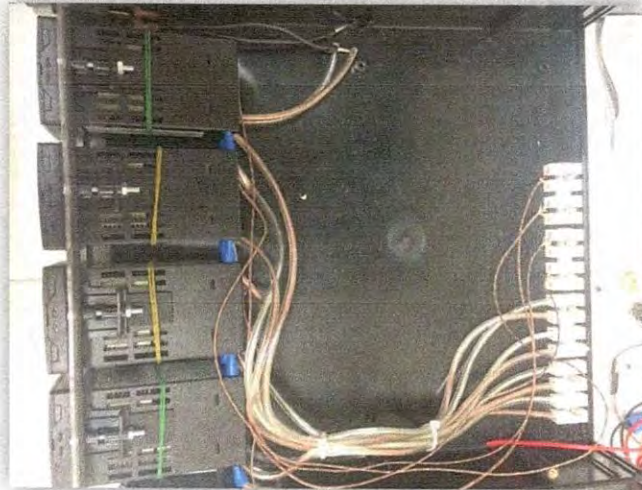


Figura 27. Instalación de controladores térmicos y conexiones a cintas calefactoras y termopares.

Como se mencionó anteriormente, en la misma unidad se integraron como interfaz de activación un banco de relevadores y arduino para controlar el accionamiento de las válvulas ALD, el flujómetro másico y la válvula final, no todos los componentes se alimentan de 127V AC por lo cual la unidad de control lleva una fuente de alimentación de 24V DC para activar adecuadamente los solenoides de las válvulas ALD.



Figura 38. Unidad de Control con fuente de alimentación, arduino y banco de relevadores.

CAPITULO 4 CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA ALD

En la figura 38 se puede observar tanto las conexiones de RCA's para conectar las válvulas ALD al banco de relevadores, el conector de corriente protegido con fusible, para alimentar la fuente de poder y los controladores térmicos. También se observa la salida de arduino con su conexión USB. La unidad de control ensamblada se observa en la figura 39.



Figura 39. Unidad de Control, panel de temperaturas y parte trasera de conexiones térmicas, válvulas y USB

4.6 CONEXIÓN COMPLETA

Después de completar el ensamble mecánico, se incorporaron las cintas térmicas, los termopares tipo K y las conexiones tanto eléctricas como neumáticas concluyendo con la etapa de armado.

Se instaló la computadora del sistema ALD, colocando el monitor en la parte superior de la mesa estructural. El CPU se ubicó junto con la unidad de control y el indicador de vacío en la parte media de la mesa. La figura 40 muestra el sistema ALD completo.



Figura 40. Reactor ALD completo.

CAPITULO 5 PUESTA EN MARCHA

5.1 PRUEBA PILOTO

Se realizaron las pruebas de temperatura en las cuales nos aseguramos de los valores reales de las cintas, con ayuda de un termómetro infrarrojo confirmamos los valores de temperatura. Verificamos las líneas neumáticas y notamos que no se presentaban fugas, ni variaciones de presión con el sistema en reposo y para probar el vacío del sistema se dejó funcionando la bomba hasta alcanzar 1×10^{-3} Torr.

En la puesta en marcha se presentaron problemas de sincronización, al realizar depósitos largos se perdía la comunicación entre LabVIEW y arduino, el error no era repetitivo ya que en ocasiones teníamos corridas completas es decir sin interrupción entre los ciclos, por lo que reemplazamos la tarjeta arduino para comprobar si era error de hardware. El problema persistió, así que, realizamos la actualización de los drivers del equipo de cómputo para descartar que sea por mala sincronización de software, después de varias pruebas se detectó el mismo problema por lo que profundizando en el programa nos percatamos que faltaba un retraso en los tiempos de procesamiento en la lógica que activa la máquina de estados de la secuencia, haciendo que se generara un error en los datos procesados, se identificó este problema y se elaboró el programa de manera adecuada.

Con estos cambios en el programa se continuaron las pruebas del sistema, teniendo secuencias correctas en la totalidad de los ciclos de la corrida, logrando un desempeño satisfactorio del sistema ALD.

Por último se modificó la apariencia del panel de control también se incorporó una función bastante útil, la de seleccionar depósito por bicapas el cual combina los ciclos de los precursores, otras modificaciones fueron indicadores del tiempo de los procesos, esto se observa en la figura 41.

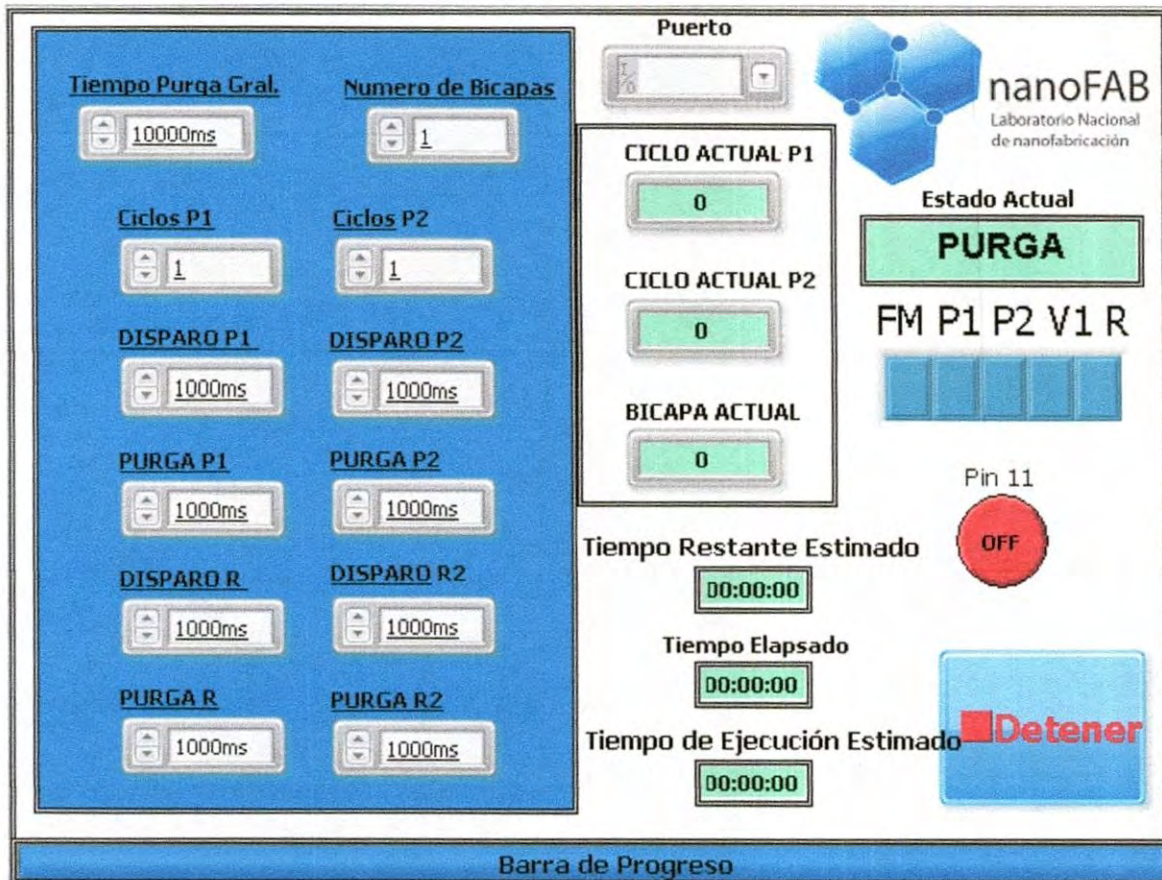


Figura 41. Panel de control del sistema ALD.

5.2 METODOLOGÍA PARA REALIZAR UN DEPÓSITO EN EL SISTEMA ALD

Para hacer de manera correcta un depósito ALD en este sistema es necesario seguir el siguiente diagrama el cual son cuatro partes del proceso donde cada una lleva una secuencia de pasos sencillos a seguir, este método esta estandarizado para crecer cualquier material valido para ALD, solo se tienen que ajustar los parámetros de tiempo y temperatura.

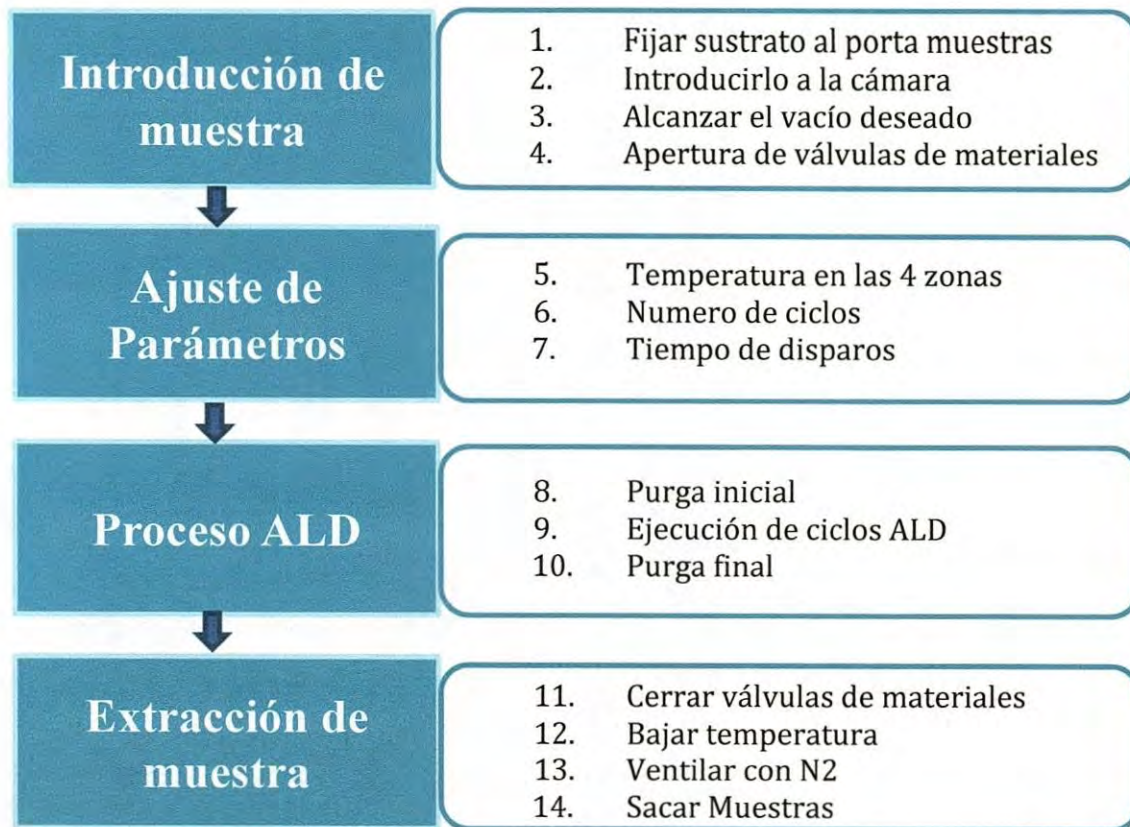


Diagrama 1. Pasos Para realizar un depósito en el sistema ALD

Pasos a seguir para ventilar con flujo de nitrógeno.

1. **Cerrar válvula final**- Cortar el vacío del sistema a la salida de la cámara.
2. **Abrir Flujo métrico Másico**- Incidir el N₂ en la primera sección del sistema.
3. **Abrir Válvula 1**- Y así esperar que la presión sea la adecuada.
4. **Cerrar Flujo métrico másico**- Cortando el flujo de N₂ al sistema.
5. **Cerrar Válvula 1**- Aislado la cámara.
6. **Retirar abrazadera**- Para retirar el porta muestras o algún otro componente como el sensor de vacío.

CAPITULO 6 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

6.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ALD CON DEPÓSITOS DE Al_2O_3

Los depósitos de las películas de alúmina se realizaron sobre obleas de silicio con la finalidad de demostrar las características de depósito de la técnica ALD. El ciclo de depósito para el crecimiento de Al_2O_3 se muestra en la figura 42.

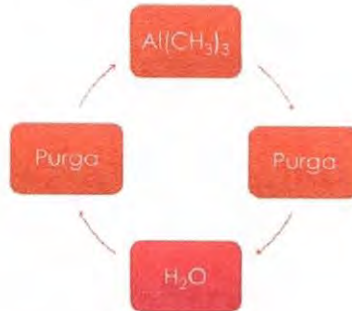


Figura 42. Ciclo ALD para el crecimiento de Al_2O_3 .

El crecimiento del material se realizó a 240 ciclos ALD, bajo condiciones constantes de temperatura: la cámara de reacción a 200 °C, los precursores a temperatura ambiente (25 °C) y las líneas de conducción a 120 °C. La presión en el sistema se mantuvo a 1mTorr. Se utilizó nitrógeno (N_2) como gas de purga, trimetilaluminio (TMA) como precursor y agua des ionizada como reactante. El mecanismo de reacción del depósito de Al_2O_3 se muestra en la figura 43.

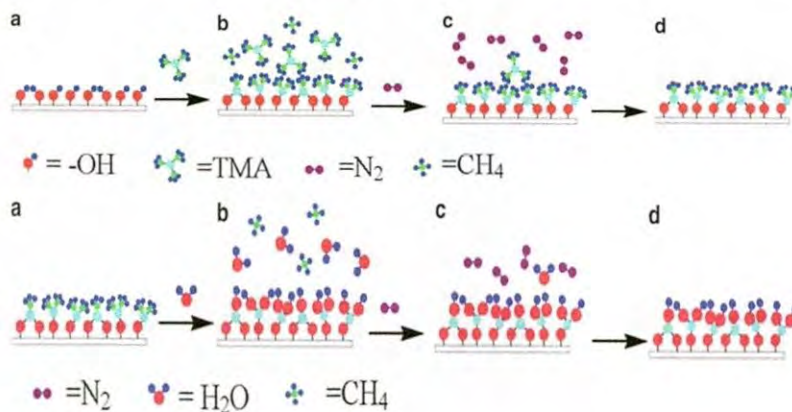


Figura 43. Mecanismo de reacción en el crecimiento de Al_2O_3 con el método ALD.

CAPITULO 6 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los sustratos se colocaron en diferentes puntos del porta muestras de manera que el sustrato A estuviera en contacto directo al flujo de gases y el sustrato B en contacto indirecto, como se muestra en la Fig. 44 con el objetivo de demostrar las características de auto saturación y autolimitación únicas de la técnica ALD.

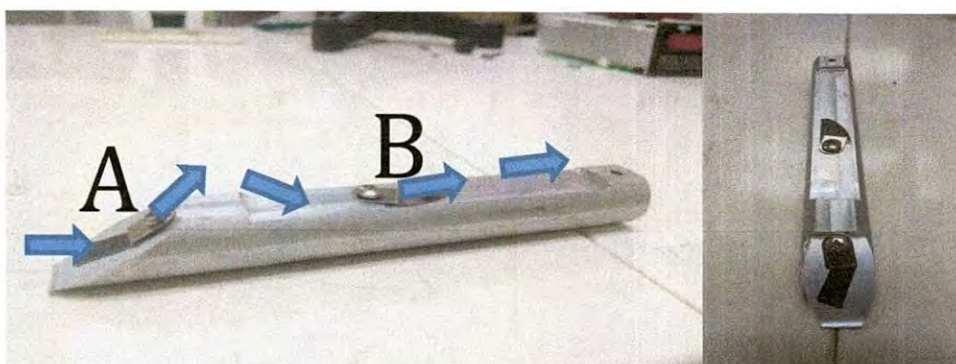


Figura 44. Ubicación de los sustratos en el porta muestra, donde se representa la dirección del flujo de los gases las flechas azules.

Posteriormente los espesores de las películas fueron medidos utilizando un elipsómetro laser de Phillips modelo PZ2000 con láser de Helio-Neón con una longitud de onda de 632.8 nm. Utilizando el índice de refracción de la alúmina en película delgada de 1.67 y 3.87 para el silicio. Se realizaron las mediciones en 16 puntos diferentes de la muestra utilizando una matriz de 4x4 para analizar el espesor de la película en diferentes áreas. Estas mediciones fueron graficadas usando Wólfam Mathematica 9.0 para observar la morfología de la película delgada, las cuales se observan en la figura 45.

| Muestra | Espesor (nm) | Rango de Crecimiento (Å/ciclo) |
|------------|--------------|--------------------------------|
| Muestra A | 29.4 | 1.22 |
| Muestra B | 28.5 | 1.19 |
| Diferencia | .9 | .03 |

Tabla 1. Resultados del depósito de Al_2O_3

CAPITULO 6 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La media de las 16 mediciones para el espesor de la muestra A fue de 29.4 nm y para la muestra B fue de 28.5 nm, con lo que se obtiene una diferencia de espesor entre las muestras de 0.9 nm. La uniformidad que presentan los depósitos y la pequeña diferencia de espesores entre las muestras A y B que se observó en las mediciones, confirman que el depósito de las películas delgadas de alúmina utilizando el sistema ALD fabricado en laboratorio presenta auto saturación y auto limitación con respecto a los disparos secuenciales de los precursores y no depende de la dirección del flujo o del tiempo de contacto con la superficie. Además, el rango de crecimiento de las películas delgadas de Al_2O_3 que fue de alrededor de 1.2 Å/ciclo corresponde a lo revisado en la literatura.

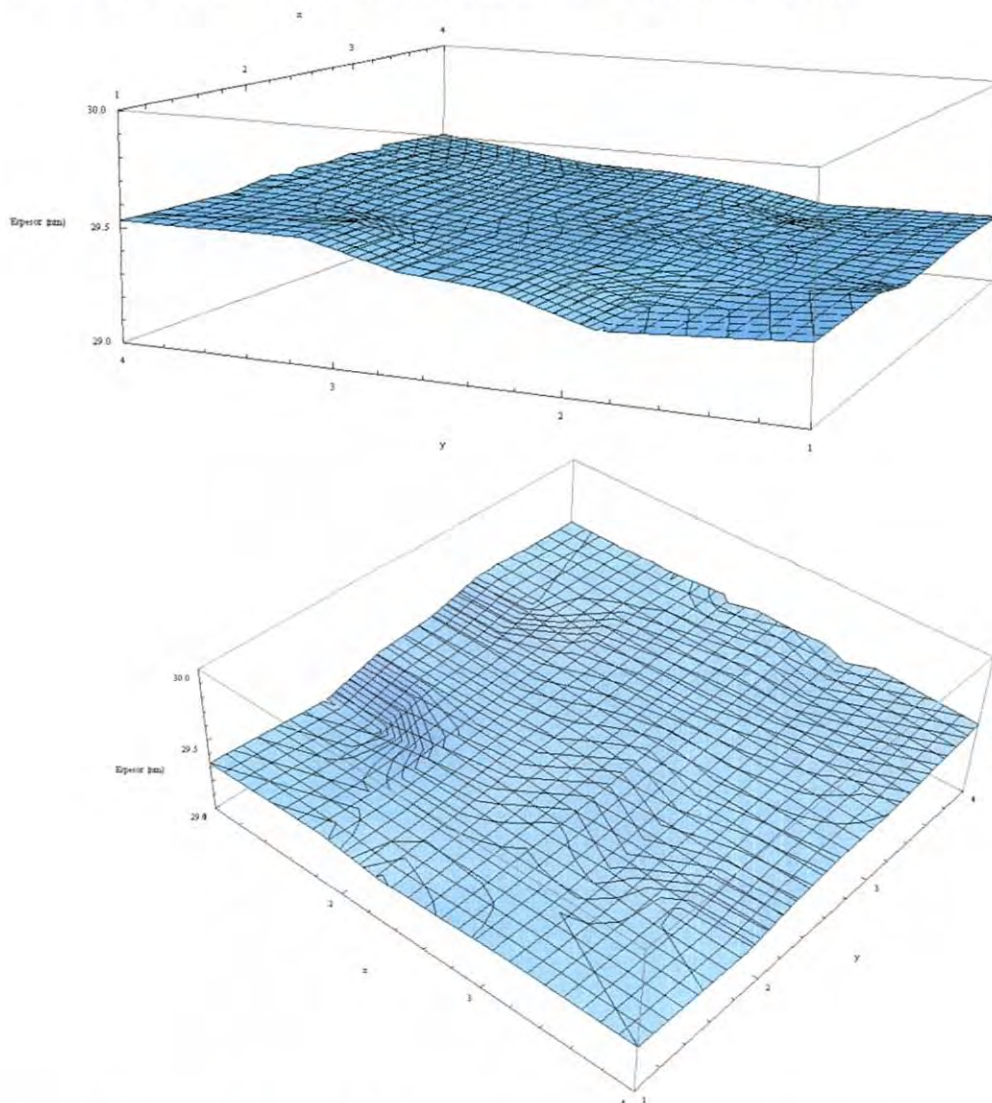


Figura 45. Gráficas de la morfología superficial de la película de Al_2O_3 .

6.2 RECUBRIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE SILICIO CON Al_2O_3 POR ALD

Nano partículas de silicio en solución coloidal de aproximadamente 4 nm de diámetro fueron depositadas sobre un sustrato de silicio por el método de spin coating a 400 RPM y temperatura ambiente, con el objetivo de obtener una película delgada en la que las nano partículas de silicio estuvieran uniformemente distribuidas en toda el área del sustrato.

Las películas de nano partículas silicio se sometieron a un depósito ALD de alúmina, El crecimiento del material para todas las películas se realizó a 40 ciclos bajo condiciones constantes de temperatura: la cámara de reacción a 180 °C, los precursores a temperatura ambiente (25 °C) y las líneas de conducción a 120 °C. La presión en el sistema se mantuvo a 1mTorr. Se utilizó N_2 como gas de purga, trimetilaluminio (TMA) como precursor y agua des ionizada como reactante. A una de las películas de nano partículas no se le realizó deposito ALD para que se utilizara como muestra de referencia.

Dos películas de nano partículas de silicio sometidas a 40 ciclos ALD de Al_2O_3 y la muestra de referencia fueron medidas con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) JEOL JSPM-4210 para analizar la morfología de la superficie. Las mediciones del AFM se observan en la figura 46.

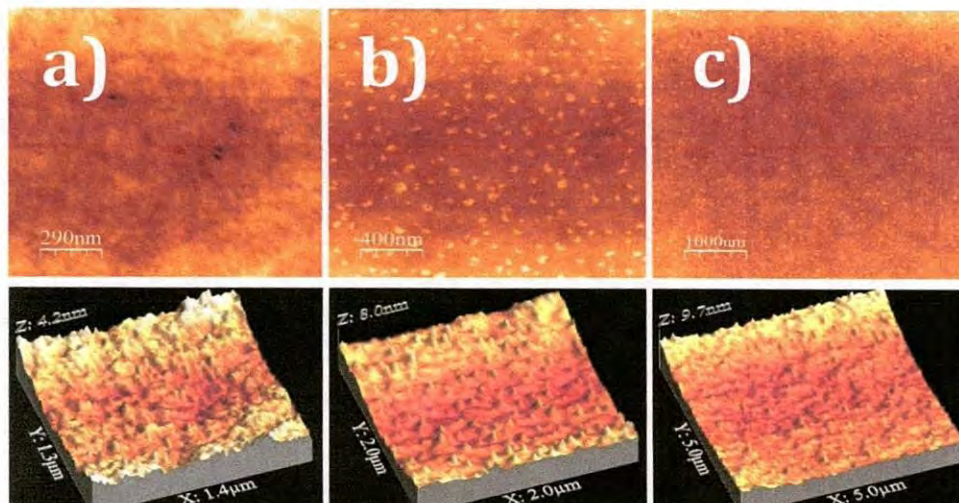


Figura 46. (a) Muestra de referencia sin deposito ALD de Al_2O_3 , (b, c) películas de nano partículas de silicio sometidas a 40 ciclos ALD de alúmina.

CAPITULO 6 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la figura 46, se aprecia que las películas b y c, que fueron sometidas a un depósito ALD de óxido de aluminio, mantienen la morfología de las nanopartículas de silicio. Se observa como el depósito de Al_2O_3 es uniforme en toda el área de la película respetando el tamaño de la nano-partícula de silicio y cubriendo con el mismo espesor toda la superficie.

6.3 CONCLUSIONES

En conclusión se cumplió con los objetivos del proyecto elaborando un reactor ALD funcional, con un sistema eficiente y con alta precisión de depósitos en películas delgadas. Este reactor ALD es completamente reproducible y escalable lo cual lo hace perfecto para su comercialización y para aplicaciones industriales. Así mismo, el reactor ALD resultó ser una herramienta esencial en la investigación de materiales nanoestructurados al combinar capas de películas delgadas de diferentes materiales tales como óxidos y nitruros en el rango de nanómetros pero con la posibilidad de controlar espesores de películas ultradelgadas en el orden de Ångströms.

La características de este sistema ALD puede conducir al descubrimiento de nuevas propiedades en materiales semiconductores para aplicarlos en dispositivos optoelectrónicos tales como celdas solares de alta eficiencia e iluminación de estado sólido.

REFERENCIAS

- [1] T. Suntola, J. Antson, U.S. Patent 4,058,430, 1977.
- [2] George, S.M. "Atomic Layer Deposition: An Overview" Chem. Rev. 2010, 110, 111-131. Department of Chemistry and Biochemistry and Department of Chemical and Biological Engineering, University of Colorado, Boulder, Colorado 80309.
- [3] Kim, H.; Lee, H. B. R.; Maeng, W. J. Thin Solid Films 2009, 517, 2563.
- [4] es.wikipedia.org/wiki/Computadora
- [5] es.wikipedia.org/wiki/Arduino
- [6] Journal of Crystal Growth (2004).
- [7] Chemistry of Materials (2000).
- [8] Ammonium hydroxide physical properties 27 de noviembre de 2007.
- [9] Diesel: Greener Than You Think». Consultado el 7 de julio de 2009.
- [10] Garritz, Andoni (1998). Química. Pearson Educación. p. 856.
- [11] Parry, Robert W. (1973). Química: fundamentos experimentales. Reverte.
- [12] Hiebert, E. N. (1963). «In Noble-Gas Compounds». En Hyman, H. H. Historical Remarks on the Discovery of Argon: The First Noble Gas. University of Chicago Press. pp. 3-20.
- [13] Travers, M. W. (1928). The Discovery of the Rare Gases. Edward Arnold & Co. pp. 1-7.