

00323

53



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"CRECIMIENTO DE PELICULAS DELGADAS UNIFORMES POR EL METODO DE SPUTTERING EN SUSTRATOS NO CONDUCTORES"

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C A
P R E S E N T A :
PALACIOS CHAVEZ PAOLA



FACULTAD DE CIENCIAS UNAM

FIS. HECTOR DE... FLORES-ALONSO



A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION DISCONTINUA



DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Crecimiento de películas delgadas uniformes por el método de Sputtering en sustratos no conductores"

realizado por Palacios Chávez Paola

con número de cuenta 08912313-1 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

A t e n t a m e n t e

Director de Tesis
 Propietario

Fís. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso

Propietario

Dr. José Manuel Saniger Rlesa

Propietario

Fís. Margarita Sánchez y Sánchez

Suplente

Dr. José Manuel Hernández Alcantara

Suplente

Dr. Rafael Almanza Salgado

Consejo Departamental de Física

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
 Coordinadora de Licenciatura

Dedico esta tesis

A mis padres

José María Palacios Caldera

Rosa María Chávez Silva

Gracias por la oportunidad que me dieron, por su gran amor e infinita paciencia.

A mis hermanos

Elizabeth Palacios Chávez

Por tu apoyo en los momentos difíciles

Pavel Palacios Chávez

Por tu lucha de todos los días

Verónica Palacios Chávez

Por realizar tus sueños

María Elena Palacios Chávez

Por seguir adelante

José Palacios Chávez

Por no rendirte con la primera ola.

A mi sobrino

Israel

A Federico González García

Por tu ayuda invaluable, por tus consejos, por el ánimo que me brindas día con día para alcanzar nuevas metas, tanto profesionales como personales.

A una gran amiga

Lilia Carrera Martínez

Agradecimientos

Sabit, Paola, Rosita, Aida, Nieves y Laurita mis amigas e incasables compañeras de batalla, que con sustos y buenos momentos hicimos de los estudios momentos agradables, de compañerismo y amistad.

A Miguel Ángel Palacios Caldera se que para ti es importante mi trabajo.

A Lázaro Huerta por tu paciencia y amistad incondicional.

Al Dr. Enrique Camarillo y al Dr. José Manuel Hernández por su continua preocupación y amistad sincera.

A Margarita Sánchez y Sánchez y Lucio Andrade por su amistad y apoyo al inicio y al final de este ciclo de formación académica.

Lupita Zarza y Margarita por su apoyo cotidiano...

A mis amigos

Lirio, Rafael, Magda, Adriana, Nora, Gabi, Roberto, Netz, Carlos Contreras, Bolívar, Argelia y Mariana por la sincera amistad que hemos mantenido lo largo de los años

A Luis Flores por tu amistad y apoyo de todos los días

A Miriam Romero por tu amistad y compañerismo

A mis compañeros y amigos

Carlos Magaña, Alcides, Manuel, Arturo Nogueira, Carlos Sánchez, Moisés Zurita, Marco Veytia, Ricardo Ramírez, Juan Caire, Roberto, José Luis Ruvalcaba, Luis Rodríguez, Carlos Cheang, Karim López y Javier Miranda por su amistad y orientación académica.

A mis amigos y compañeros del Taller Mecánico del IFUNAM por su apoyo y amistad.

A R. y C

Agradecimientos

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, por permitirme haber alcanzado una meta mas en mi vida profesional.

Al Instituto de Física de la UNAM, por el apoyo institucional y de infraestructura, particularmente al Taller Mecánico, en la realización de esta tesis y de mi formación académica.

A la DGAPA por la beca otorgada por el proyecto No. IN104100 y al Sistema Nacional de Investigadores por las beca otorgada.

A Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso mi mas sincero agradecimiento por ser uno de los principales motivadores desde el inicio hasta el final de este trabajo, gracias por tu tiempo, paciencia, consejos y amistad.

Al Doctor Fernando Alba Andrade, sus consejos, experiencia y enseñanza fueron parte importante en este trabajo.

Al M. en C. Federico González García por la orientación académica y apoyo en las correcciones de esta tesis.

A Fis. Lázaro Huerta Arcos por sus asesorías y críticas para el fortalecimiento de este trabajo.

A la Física Sabit Karina García Chavarria por sus sugerencias en la realización de este trabajo.

A Rafael Custodio Cancino y al Fis. Luis Flores Morales por sus asesorías en el manejo de los sistemas de sputtering en el laboratorio de Alto Vacío.

A mis sinodales:

Fis. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso

Dr. José Manuel Saniger Blesa

Fis. Margarita Sánchez y Sánchez

Dr. José Manuel Hernández Alcantara

Dr. Rafael Almanza Salgado

Por la revisión de este trabajo y su apoyo para continuar en esta línea de investigación.

A Carlos Sánchez Bribiesca

A Moisés J. Zurita

Por su contribución en la fabricación de los sistemas rotativos, parte fundamental para el desarrollo de esta tesis.

Al Ingeniero Marco Antonio Veytia

Por las facilidades otorgadas en el Taller Mecánico del IFUNAM para el oportuno desarrollo de los sistemas rotativos.

A Ricardo Ramírez Jiménez por el apoyo en la fabricación de piezas para los porta sustratos rotativos.

A Sr. Juan Caire por el apoyo en la fabricación de piezas para adaptar el porta sustrato rotativo a la cámara de crecimiento.

Al Físico Juan Carlos Pineda, por la medición de los espesores de las películas en el acelerador Van de Graaff de 0.7MV.

Al Sr. Jesús Galindo por su contribución en la caracterización de las películas en el acelerador Van de Graaff de 0.7 MV.

Al Dr. Javier Miranda por su apoyo para la caracterización de las películas.

ÍNDICE

Introducción	IV
Capítulo 1	
Interacción de partículas de alta energía con sólidos	1
1.1 Efectos al interactuar partículas de alta energía con sólidos	1
1.1.1 Efectos en la superficie	2
1.1.2 Efectos en la sub-superficie	2
1.1.3 Interacción ión-sólido	4
1.1.4 Colisión elástica	4
1.2 Producción de Iones	6
1.2.1 Ionización	6
1.2.2 Excitación	8
1.2.3 Relajación	8
1.2.4 Recombinación	9
1.3 Movimiento de las partículas	9
1.4 Descarga luminosa	11
1.5 Descarga en un campo magnético	13
1.6 Sputtering Magnetrón	15
1.7 Producción de sputtering	17
1.8 Efectos del ángulo de incidencia	19
Capítulo 2	
Métodos de depósito de películas y recubrimientos	20
2.1 Depósito Físico de Vapores (PVD)	21
2.1.1 Sputtering	22
2.1.2 Evaporación Térmica	25
2.1.3 Resistencia Eléctrica	26
2.1.4 Ablación Láser	27
2.1.5 Proceso de crecimiento epitaxial por haces moleculares	28
2.1.6 Cañón de electrones	30
2.2 Depósitos Químico de Vapores (CVD)	31
2.2.1 Depósito de vapor químico asistido por plasma	32

2.3 Formación de películas y recubrimientos	34
2.4 Diferencias entre películas y recubrimientos	37
Capítulo 3	
Desarrollo Experimental	39
3.1 Descripción general del sistema de crecimiento	39
3.1.1 Cámara de crecimiento	40
3.1.2 Tapa superior (Blanco del sistema de crecimiento)	40
3.1.3 Bomba de paleta para prevacío	42
3.1.4 Válvula de paso de la línea de prevacío	43
3.1.5 Válvula de alto vacío	43
3.1.6 Bomba turbomolecular de 150 lt7seg en brida ISO100	43
3.1.7 Bomba de apoyo	44
3.1.8 Sistema de inyección y control de gas de trabajo	44
3.1.9 Sensores de vacío	44
3.1.9.1 Sensor de alto vacío de tipo cátodo frío	45
3.1.9.2 Sensor de bajo vacío tipo convectivo	45
3.1.10 Válvula de ventilación	46
3.1.11 Pasamuros de movimiento	46
3.2 Fuente de sputtering tipo magnetrón	46
3.2.1 Arreglo magnético y campo de inducción	47
3.3 Fuente de alimentación de corriente directa	48
3.4 Circuito eléctrico	49
3.5 Características Especiales del sistema de laboratorio	52
3.6 Metodología de crecimiento de películas uniformes	52
3.6.1 Porta Sustrato Rotativo	53
3.7 El método de sputtering en la cámara de proceso del laboratorio	56
3.7.1 Presión base y Presión de trabajo	56
3.7.2 El campo eléctrico	58
3.7.3 El campo eléctrico y campo magnético	59
3.8 Parámetro de crecimiento	63
3.9 Procedimiento para la producción de películas en cintas	64

Capítulo 4	
Resultados y Conclusiones	67
4.1 La uniformidad de la película	68
4.2 Densidad óptica	70
4.3 Resultados	72
4.3.1 Parámetros de crecimiento	72
4.4 Evaluación de uniformidad de películas	73
4.4.1 Preparación de las películas para la evaluación de la uniformidad	73
4.5 Resultados de la densidad óptica y evaluación de la uniformidad	75
4.6 Conclusiones	82
4.7 Desarrollo de la metodología e instrumentación	82
4.8 Evaluación de uniformidad de películas	83
Sugerencias	87
Apéndice A	88
Bibliografía	94

INTRODUCCIÓN

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Alto Vacío del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México cuyos objetivos académicos son desarrollar la tecnología que permita producir películas y recubrimientos en áreas grandes sobre sustratos no conductores; los prototipos y sistemas de crecimiento se han construido en el Taller del Instituto de Física.

La importancia de este trabajo radica en que se ha desarrollado la tecnología para la producción de las películas delgadas uniformes en grandes áreas sobre sustratos flexibles no conductores, en base a un Porta Sustrato Rotativo que mantiene al sustrato en movimiento. Recientemente los polímeros han atraído la atención de los investigadores, debido a sus características, ya que tienen un gran potencial de aplicaciones en áreas como la electrónica y optoelectrónica entre otras.

La producción de películas uniformes en grandes áreas tiene gran importancia cuando se trata de la producción de celdas fotovoltaicas. En este trabajo, se busca desarrollar la instrumentación que permita producir películas delgadas uniformes en grandes áreas por el método de sputtering, para su aplicación en la preparación de películas fotovoltaicas en sustratos poliméricos.

El trabajo de tesis que presento, consiste de cuatro capítulos: en el Capítulo 1, se hace referencia a los fundamentos físicos asociados al método de depósito, como la interacción de iones con sólidos, las descargas gaseosas y fenómenos asociados con la ionización de los gases.

El Capítulo 2, está dividido en dos partes: en la primera se mencionan y se describen los métodos de depósito para la producción de películas delgadas, aquí la información se amplía para el método de sputtering. La segunda parte, esta enfocada a los procesos de crecimiento de películas y recubrimientos dando las características de las crecidas por el método de sputtering.

En el Capítulo 3, se describen las componentes del sistema del laboratorio para la producción de películas uniformes por la técnica de sputtering, así como sus propiedades. La importancia de este sistema radica en su eficiencia, generando las mejores condiciones para los depósitos.

En este capítulo también se describe el proceso de producción de películas delgadas con el sistema rotativo que se desarrolló.

En el Capítulo 4, se presentan los resultados y conclusiones así como la propuesta de trabajos futuros.

Durante la actividad en el Laboratorio, fue importante conocer y aplicar las técnicas de vacío así como conocer de manera cercana la técnica de sputtering para crecer películas delgadas y recubrimientos; estas actividades me permitieron desarrollar el sistema rotativo para producir sustratos en movimiento y aumentar la uniformidad al compararlas con películas producidas en sistemas estáticos. Los resultados que se presentan en el Capítulo 4, son novedosos para la Investigación y pueden motivar a nuevas investigaciones y propuestas en las áreas de instrumentación y en la Ciencia de Materiales.

El método de sputtering resultó muy eficiente para la producción de películas delgadas uniformes, pudiéndose cumplir con el objetivo planteado desde el inicio de esta tesis, sin embargo, en el desarrollo fue difícil controlar algunos factores externos del sistema, como en caso de los motores eléctricos responsables del porta sustratos, que para sustratos pequeños resulta muy efectivo, sin embargo, para grandes sustratos debe modificarse y optimizarse. A pesar de las fallas localizadas se pudo obtener un resultado satisfactorio ya que se consiguió desarrollar un sistema que permite crecer películas en Polyvinylchloride (PVC) con un intervalo de uniformidad que va del 70% al 99%, lo cual cumple satisfactoriamente con las expectativas del trabajo.

CAPÍTULO 1

INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS DE ALTA ENERGÍA CON SÓLIDOS

1.1 Efectos al interaccionar partículas de alta energía con sólidos

En este Capítulo, se revisan algunos de los conceptos físicos y mecanismos asociados con la preparación de películas y recubrimientos por el método de sputtering.

Los efectos físicos resultantes de la interacción de partículas energéticas sobre superficies y cuando se depositan películas sobre sustratos, dependen de la masa, del flujo y de la energía de las partículas incidentes.

En la figura 1.1 se describen los posibles efectos sobre la superficie y la subsuperficie del blanco al incidir partículas energéticas sobre él.

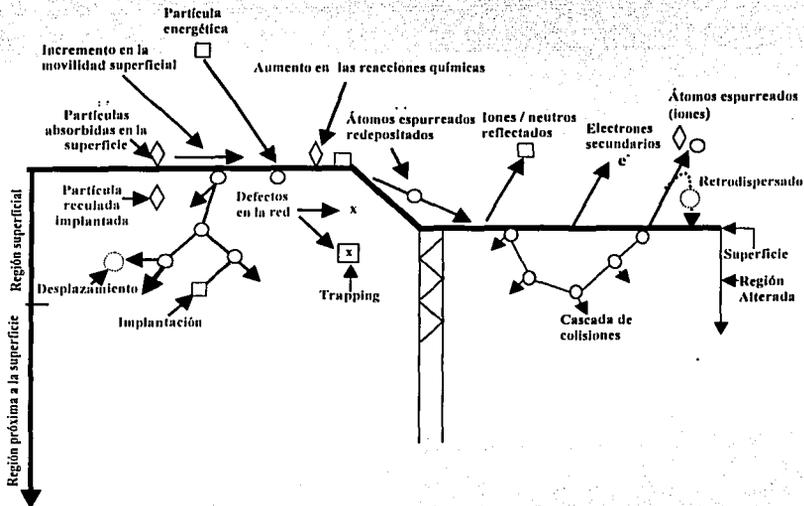


Figura 1.1 Descripción esquemática de los efectos del bombardeo de partículas energéticas sobre la superficie y películas en crecimiento.

1.1.1 Efectos en la superficie:

- Desorción de partículas de enlace débil con la superficie.
- Eyeccción de electrones secundarios.
- Reflexión de partículas energéticas neutras.
- Eyeccción de átomos superficiales por transferencia de momento a través de una cascada de colisiones. -Fenómeno de sputtering-
- Incremento de la movilidad superficial de los átomos en la superficie.
- Incremento de las reacciones químicas de las partículas adsorbidas en la superficie.

1.1.2 Efectos en la sub-superficie:

- Las partículas que inciden en la superficie pueden implantarse.
- Una cascada de colisiones puede producir el desplazamiento de los átomos de la red y crear defectos, que van desde simples vacancias -ausencia de átomos- y defectos intersticiales -átomos fuera de posición-, defectos de gran tamaño que producen cambios en la estequiometría -modificación de las proporciones relativas de los elementos en un compuesto- en aleaciones o blancos compuestos o el cambio de niveles en carga eléctrica y la distribución
- Las partículas superficiales pueden retroceder implantándose en la superficie de la red.
- Las partículas móviles pueden atraparse en los defectos de la red
- Gran parte de la energía cinética de las partículas se transforma en calor
- El fenómeno de tunelaje a través de la red cristalina hace que los efectos descritos puedan presentarse al interior del blanco -material sólido-.

Entre todos los fenómenos que se presentan de manera simultánea, el sputtering es el fenómeno relevante para este trabajo; el sputtering se produce en un blanco cuando un ion energético interacciona con los átomos del sólido, de forma tal que el ion les cede parte de su cantidad de movimiento y como consecuencia los átomos son desplazados de sus lugares. A partir de principios de conservación de energía y de cantidad de movimiento, se puede describir la cinética del fenómeno de sputtering en un blanco.

Cuando se aprovechan los átomos eyectados -fenómeno físico del sputtering- para crecer estructuras sólidas -películas y recubrimientos- sobre superficies -sustratos- , el proceso se denomina Método de Sputtering. Un arreglo simple que permite aprovechar el vapor producido por sputtering se muestra a continuación:

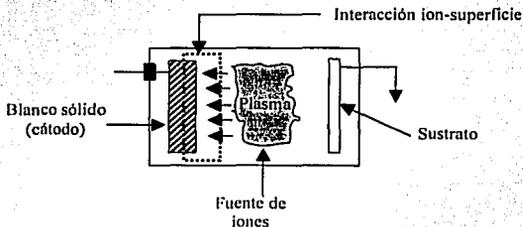


Figura 1.2 Diagrama de un arreglo básico para crecer películas y recubrimientos por sputtering

En el diagrama de la figura 1.2, el blanco es el material sólido en donde inciden los iones de alta energía, esta condición se alcanza cuando el sólido se mantiene a un potencial negativo; la diferencia de potencial se establece entre el blanco y la cámara de vacío. El plasma cercano a la superficie del blanco es la fuente iones y se genera por la presencia del campo eléctrico intenso debido al potencial.

1.1.3 Interacción ion-sólido

Un enfoque riguroso de la interacción ion-sólido, debería contemplar, en detalle, la función del potencial interatómico. Afortunadamente el proceso se puede simplificar, ya que las interacciones en los blancos son de corto alcance, de modo que es suficiente si se consideran sólo las interacciones a primeros vecinos -incluyendo el ión incidente-. Bajo este enfoque el sputtering puede ser pensado como un proceso de colisiones binarias que es un modelo sencillo de la colisión entre dos partículas. Las interacciones mencionadas, dan lugar a colisiones elásticas e inelásticas, es decir, procesos en los que la energía interna se mantiene constante o bien existe un intercambio de energía interna entre las partículas que colisionan, respectivamente.

1.1.4 Colisión elástica

En nuestro caso la partícula incidente tiene una masa denotada por m_1 , con una rapidez v_1 y la partícula del blanco una masa representada por m_2 e inicialmente en reposo ($v=0$).

Por los principios de conservación de cantidad de movimiento y de energía lo anterior se expresa en forma matemática como:

$$m_1 v_1 \cos \theta = m_1 u_1 + m_2 u_2 \quad 1.1$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_1 (u_1^2 + v_2^2 \sin^2 \theta) + \frac{1}{2} m_2 u_2^2 \quad 1.2$$

Despejando u_2 en (1.1) y sustituyendo en (1.2) se obtiene la siguiente expresión:

$$m_1 v_1^2 \cos^2 \theta = \frac{m_1}{m_2} (m_1 v_1 \cos \theta - m_1 u_1)^2 + m_2 u_1^2 \quad 1.3$$

Así, la fracción de energía transferida de la masa m_1 a la masa m_2 es:

$$\frac{E_f}{E_i} = \frac{\frac{1}{2} m_i v_i^2}{\frac{1}{2} m_i v_f^2} = \frac{m_i}{m_i v_i^2} \left(\frac{2 m_i v_i \cos \theta}{m_i + m_i} \right)^2 = \left(\frac{4 m_i m_i}{(m_i + m_i)^2} \right) \cos^2 \theta \quad 1.4$$

Esta ecuación tiene un valor máximo como función del $\cos^2 \theta$, cuando $m_i = m_i$ y resulta útil ya que a partir de ella se puede estimar, en primera aproximación, la eficiencia del proceso de sputtering.

En una colisión elástica electrón-átomo, la energía cinética se conserva. Como el electrón y cualquier átomo tienen masas muy diferentes, a partir de la función de transferencia de energía

$$f(m_e, m_i) = \frac{4 m_e m_i}{(m_i + m_e)^2} \quad 1.5$$

se desprende que la energía transferida en una colisión electrón-átomo es muy pequeña; así el primero sólo cambia de dirección sin que su velocidad se modifique significativamente figura 1.3.

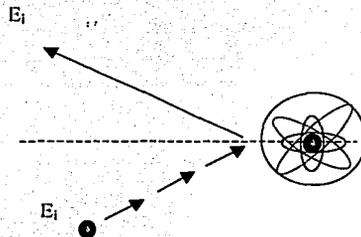


Figura 1.3 Colisión elástica electrón - átomo

Cuando los electrones están en presencia de un campo eléctrico, en una colisión elástica su velocidad y su dirección estarán restringidas a la dirección del campo; en ambos casos la colisión con los átomos no afecta la posición de éstos. En este caso se puede usar el concepto de sección eficaz, que describe la probabilidad de que se presente una colisión

elásticas, así por ejemplo la probabilidad de que un electrón sea dispersado por un átomo de argón depende de la energía del electrón.

En el proceso de sputtering, las partículas incidentes responsables del fenómeno son partículas de alta energía, usualmente iones positivos de alguno de los gases nobles como argón o xenón, los cuales son generados a partir de una descarga gaseosa.

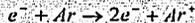
1.2 Producción de iones

La fase gaseosa de una descarga luminosa contiene electrones, iones, átomos neutros, moléculas y fotones; en principio se pueden considerar las colisiones entre todos los pares posibles de partículas, aunque en la descarga luminosa algunas de las colisiones son más importantes que otras, en particular aquellas que involucran electrones dominan el comportamiento macroscópico de la descarga.

A continuación se discuten algunos procesos relevantes en una descarga gaseosa.

1.2.1 Ionización

La ionización por impacto electrónico es la más relevante de las colisiones inelásticas en una descarga luminosa; en la figura 1.4, se describe esquemáticamente el proceso en que un electrón primario remueve un electrón del átomo y se cumple la siguiente reacción:



en donde los dos electrones resultantes son acelerados nuevamente por el campo eléctrico y producen una ionización en cadena de los átomos neutros. Este proceso mantiene la descarga luminosa.

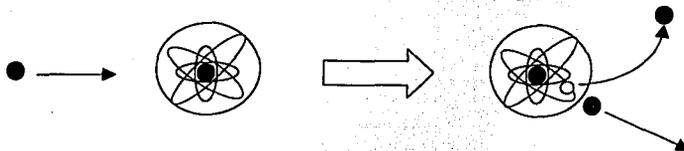


Figura 1.4. Impacto electrónico y ionización del átomo neutro

La energía mínima requerida para que ocurra la ionización es igual a la energía necesaria para remover al electrón más débilmente ligado al átomo, este umbral se conoce como potencial de ionización.

La ionización no sólo se produce por impacto electrónico; en principio podría deberse a cualquier fenómeno que produzca la energía adecuada, por lo tanto, en la descarga no deben excluirse la posibilidad de activación térmica y fotónica; se entiende por activación térmica, a la energía recibida por el impacto con átomos neutros de gas en estado base o con átomos de las paredes.

La temperatura de un plasma frío no excede en mucho la temperatura del medio ambiente, sin embargo, la fotoionización puede ser significativa.

Sin duda, el proceso de ionización es el más importante para el fenómeno de sputtering y desde luego para cualquier sistema de crecimiento de películas delgadas.

La excitación y la relajación son dos procesos de ionización que frecuentemente ocurren en la descarga luminosa.

1.2.2 Excitación

En el proceso de ionización un electrón ligado es removido del átomo. Sin embargo, una transferencia de energía menos drástica permitirá que el electrón solo "salte" a un nivel de mayor energía, este proceso se conoce como excitación y al igual que la ionización, puede

resultar del impacto del electrón o de la foto-excitación o excitación térmica. La figura 1.5 muestra esquemáticamente este hecho:

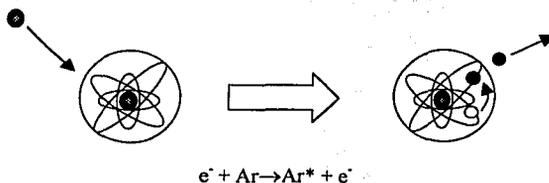


Figura 1.5 Excitación por impacto electrónico.

El estado excitado se representa convencionalmente por un asterisco Ar^* y al igual que con la ionización, para que la excitación ocurra será necesario un umbral de energía. El valor del potencial de excitación para el argón es 11.56 eV, algo menor que el potencial de ionización. En una colisión de excitación, el electrón primario pierde energía cinética igual al potencial de excitación y también será dispersado.

1.2.3 Relajación

Una característica de la descarga luminosa es su *resplandor*. Éste tiene su origen en el fenómeno de relajación o desexcitación de moléculas y átomos excitados electrónicamente, ya que el estado excitado es inestable, el electrón regresa pronto a su estado base en una o varias transiciones; cada una de ellas se acompaña por la emisión de un fotón de energía específica, igual a la diferencia en energía entre los niveles cuánticos involucrados. En la figura 1.6 se muestra un esquema en el que se representa el fenómeno de relajación.

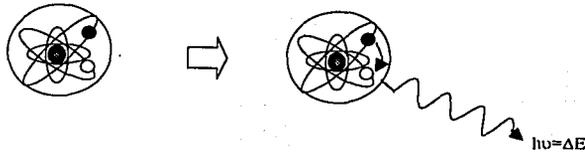


Figura 1.6 Relajación o desexcitación

1.2.4 Recombinación

La recombinación es el proceso inverso de la ionización, ocurre cuando un ion positivo captura un electrón libre para formar un átomo neutro figura 1.7.

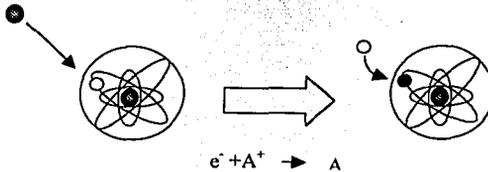


Figura 1.7 Recombinación

En los sistemas de crecimiento por sputtering, la recombinación se realiza en mayor proporción cuando los iones acelerados impactan la superficie del blanco metálico.

1.3 Movimiento de las partículas

Un plasma de descarga luminosa puede verse como un medio en el que la energía eléctrica se transmite a un gas vía un campo eléctrico; de este modo, las partículas energéticas del gas se usan para producir reacciones químicas o para que interactúen con una superficie, dando lugar a efectos tales como el sputtering, por eso los procesos de intercambio de

energía durante las colisiones que involucran a las partículas del plasma son de enorme importancia.

La probabilidad de colisión en la fase gaseosa se expresa en términos del parámetro denominado camino libre medio λ (CLM) que corresponde a la distancia promedio que recorre una partícula entre colisiones sucesivas. El CLM y la sección eficaz de colisión se pueden definir a través de una relación simple, que considera a las partículas como esferas rígidas. El camino libre medio para los electrones que pasan a través de un gas con una densidad de partículas N es

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma} \quad 1.6$$

donde λ está en centímetros y σ es la sección eficaz.

El camino libre medio resulta ser un parámetro fundamental para los procesos de crecimiento de películas delgadas, ya que deben considerarse los recorridos medios de los electrones libres y los electrones secundarios, los iones acelerados y las partículas eyectadas por sputtering. Este último es fundamental para crecer películas y recubrimientos, pues los átomos eyectados del sólido recorrerán un medio gaseoso de alta densidad de partículas como el plasma antes de alcanzar el sustrato.

El CLM de moléculas y átomos se obtiene a partir de la relación:

$$\lambda = (1/2^{1/2} \pi) (kT/\phi^2 p) \quad 1.7$$

donde k es la Constante de Boltzmann (1.3806×10^{-23} Joules/Kelvin) , T la temperatura absoluta en Kelvin, ϕ el diámetro molecular en m y p la presión en Pascales.

1.4 La Descarga Luminosa

Es importante entender la descarga luminosa para comprender el funcionamiento de los sistemas de depósito por sputtering dado que, prácticamente, todas las partículas energéticas incidentes se originan en el plasma.

En un tubo descarga de diodo (un sistema simple), el voltaje mínimo que inicia la descarga se denomina voltaje de rompimiento V_s :

$$V_s = a \frac{pl}{\log pl + b} \quad 1.8$$

donde p es la presión del gas, l es la separación entre los electrodos, y a y b son constantes.

La relación entre el voltaje de la chispa V_s y la presión del gas p se llama ley de Paschen.

Un resultado típico que ilustra la existencia de un voltaje de ruptura a la presión P_m se muestra en la figura 1.8.

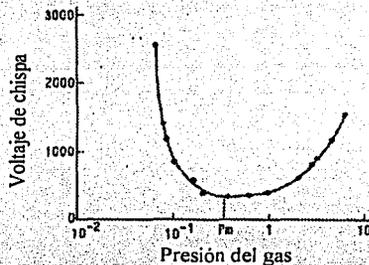


Figura 1.8 Voltaje de chispa vs. presión de un gas medida para electrodos de cobre en aire (separación del electrodo 5mm).

En sistemas de sputtering convencionales la presión del gas se mantiene por debajo de P_s .

Para iniciar la descarga, la presión del gas p_s a una distancia l respecto a un electrodo es expresada por

$$p_s \equiv \lambda_0 / l \quad 1.9$$

donde λ_0 es el camino libre medio de los electrones en la descarga del gas, el cual está dado por

$$\lambda_0 = 1/P_c \quad 1.10$$

donde P_c denota la sección eficaz de la colisión elástica entre los electrones y los átomos del gas.

El diagrama de la figura 1.9 muestra las principales zonas en un tubo de descarga para el método de sputtering. En éste resultan ser muy importantes la zona cercana al cátodo y el espacio oscuro cercano al ánodo como se ilustran en la figura 1.9.

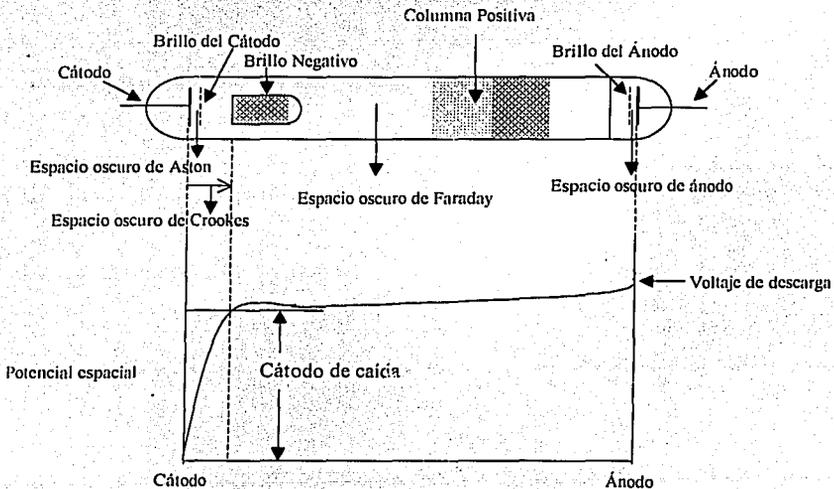


Figura 1.9 Tubo de descarga

En el tubo que se muestra en la figura 1.9, el campo eléctrico intenso que resulta de la diferencia de potencial es el responsable de la descarga gaseosa; esta geometría no es aplicable a sistemas de crecimiento reales, ya que es difícil mantener el plasma durante tiempos largos, además, requiere de una diferencia de potencial muy alta para su auto sostenimiento.

1.5 Descarga en un campo magnético

En presencia de un campo magnético, los electrones en un tubo de descarga de gas muestran un movimiento orbital alrededor de las líneas de fuerza del campo magnético como se muestra en la figura 1.10.

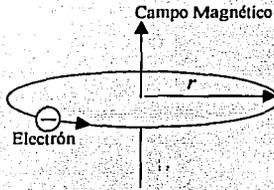


Figura 1.10 Movimiento cicloidal de electrones en un campo magnético

En el campo magnético de intensidad B , el radio de la órbita es:

$$r = \frac{mv}{eB} \quad 1.11$$

donde e , m y v son la carga, masa y velocidad del electrón, respectivamente. Cuando el campo magnético es superpuesto en forma longitudinal a la descarga del gas, los electrones en la descarga se enredan alrededor de la línea de fuerza del campo magnético, lo que reduce la pérdida de electrones en la región de descarga e incrementa la densidad de

corriente. Sin embargo, otros efectos adicionales provenientes del campo magnético se observan en presencia de un campo magnético transversal.

Cuando el campo magnético transversal B se superpone al campo eléctrico E , los electrones muestran un movimiento cicloidal con una velocidad angular:

$$\omega = eB/M \tag{1.12}$$

y una deriva del centro de la órbita en la dirección de $E \times B$ con una velocidad de E/B como se muestra en la figura 1.11, este movimiento del electrón incrementa la probabilidad de colisión entre los electrones y moléculas lo que permite bajar la presión del gas a presiones de 10^{-5} Torr.

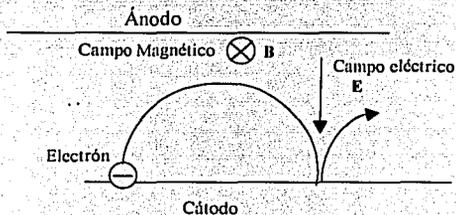


Figura 1.11 Trayectoria de un electrón en un campo magnético superpuesto.

La figura 1.12 muestra los efectos del campo magnético transversal sobre el voltaje de ruptura en electrodos cilíndricos coaxiales, en el que el campo magnético se aplica en una dirección axial (1).

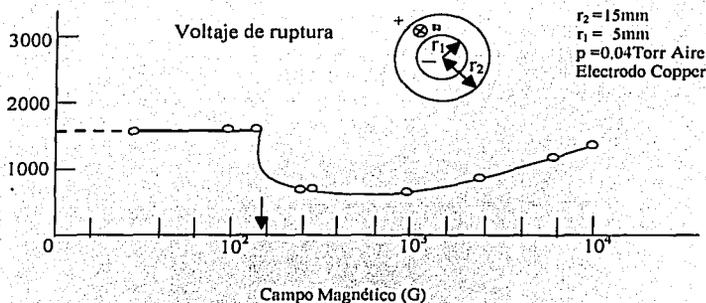


Figura 1.12 Voltaje de rompimiento o intensidad de campo magnético en un cilindro coaxial.

Esto muestra los efectos del campo magnético observado por arriba de un valor crítico B_c de campo magnético, que es llamado campo umbral. En campos magnéticos con intensidad por debajo de B_c , los electrones primarios de la vecindad del cátodo alcanzarán al ánodo sin realizar el movimiento cicloidal entre el electrodo, dado que el radio del movimiento helicoidal es mayor que la distancia de separación entre los electrodos.

Bajo la superposición del campo magnético y el campo eléctrico, el ancho del espacio oscuro de Crookes decrece; esto sugiere que la superposición del campo magnético incrementa en forma equivalente la presión del gas en la región de descarga.

1.6 Sputtering magnetrón

El sputtering requiere de un medio para bombardear al blanco con partículas que posean suficiente cantidad de movimiento. Los iones positivos son la fuente más conveniente dado que su energía y su momento pueden controlarse aplicando un potencial al blanco.

El Argón u otro gas noble se ioniza en la descarga gaseosa o plasma; aunque se han usado muchos tipos de descargas para el sputtering (es decir diodos, triodos) las fuentes de

sputtering tipo magnetrón son los más eficientes gracias a que la gran densidad de corriente iónica produce una alta razón de depósito, a diferencia de otras descargas y porque la geometría puede adaptarse apropiadamente para diferentes aplicaciones.

El potencial negativo en el blanco establece un campo eléctrico que es normal al blanco en todas partes, mientras el campo magnético es paralelo a la superficie del blanco. Los efectos combinados de estos campos ortogonales permiten confinar a los electrones en caminos helicoidales alrededor del blanco mientras ellos se mueven libremente en forma paralela a la superficie de éste, i.e. a lo largo de las líneas del campo magnético. Con un potencial $-V$ en el blanco y un campo magnético B , el radio de las orbitas del electrón son

$$r = \left(\frac{2m}{c} \right)^{1/2} V^{1/2} / B \quad 1.13$$

Los electrones producen iones (y electrones secundarios) por colisiones con los átomos del gas.

Debido a que la masa de los iones es mucho mayor que la de los electrones, los primeros no son afectados por el campo magnético, sin embargo, como los electrones pierden energía ionizando al gas, también éstos son dispersados por colisiones a través de las líneas del campo magnético, alcanzando la región del plasma donde no hay campo eléctrico. Así, pueden moverse a lo largo de las líneas del campo eléctrico hasta llegar al ánodo.

El magnetrón se caracteriza por una baja impedancia; la corriente se incrementa rápidamente con pequeños cambios en el voltaje y usualmente es representada por la forma

$$I = kV^n \quad 1.14$$

donde n depende de la presión y tiene valores entre 5 y 12.

Como producto de la baja impedancia, la fuente de poder es tanto de corriente constante como de potencia constante y puede ser capaz de suministrar densidades de corriente de 100 mA/cm² a la superficie del blanco. Por las altas corrientes, (500 A para un magnetrón grande) la fuente deberá estar protegida contra los arcos.

En un magnetrón funcionando a su máxima potencia, la presión frente al blanco puede ser significativamente menor que la presión registrada por un medidor colocado en las paredes de la cámara; mientras tanto, el gas se calienta por los átomos energéticos eyectados del blanco. Conforme la densidad de corriente se incrementa, también lo hacen los átomos eyectados y la temperatura del gas. Este hecho, mantiene la presión frente al blanco en un factor menor de 2 a 3 órdenes con respecto a la presión antes del sputtering.

El sistema de sputtering magnetrón es flexible y es posible construir una amplia variedad de geometrías, además la presión de operación está en un intervalo que va de 0.1 a 5 Pa.

Un hecho considerable es que una fuente de sputtering tipo magnetrón tiene la capacidad de mantener una tasa de erosión constante durante un tiempo indefinido, es decir, la geometría y campo magnético mantienen una descarga auto-sostenida.

1.7 Producción de sputtering

La producción de sputtering se define como el número promedio de átomos que se remueven de la superficie de un sólido por cada ion incidente y está dado por la relación.

$$S = \frac{\text{átomos removidos}}{\text{ion incidente}} \quad 1.15$$

La producción de sputtering S es proporcional a la energía del ión que incide sobre el blanco y a la disminución de la energía de amarre de los átomos del blanco. El valor de S también depende de las particularidades del proceso de transferencia de energía entre el ión

incidente y los átomos del blanco, por lo que S depende de que tanta energía del ión se deposita en el blanco. En general S se incrementa con el aumento del número atómico (Z_1) de los átomos del blanco aunque existen grandes variaciones. S es grande para metales nobles, por ejemplo el oro y baja para metales refractarios como el tungsteno debido a su diferencia en la energía de amarre.

Se ha determinado experimentalmente que los valores de S para todos los metales varían solo por un factor de aproximadamente 10.

La producción de sputtering en función de la energía del ion tiene la misma forma para todos los materiales, pero los valores difieren por los mecanismos de colisión y la energía superficial de enlace.

La producción de sputtering también varía con el ángulo de incidencia de los iones, ya que viajarán la misma distancia (L) en el blanco antes de perder toda su energía, aun a pesar de que permanezcan cerca de la superficie del blanco:

$$d = L \cos\theta \quad 1.16$$

cuando inciden normalmente:

$$d = L \quad 1.17$$

Cuando θ se incrementa, los átomos de la superficie adquirirán más energía y tendrán más oportunidad de ser eyectados; sin embargo, si el ángulo de incidencia se hace más oblicuo, los iones tendrán mayor probabilidad de una reflexión, de modo que se deposita en el blanco menor energía y la producción de sputtering decrece. Por lo tanto, la producción de sputtering S , tendrá un valor máximo para cierto ángulo, que depende de los átomos que

constituyen al blanco y al ión incidente, dado que S depende de la transferencia específica de momento en la colisión entre los átomos. El intervalo para el ángulo de máxima eficiencia está entre 45° y 75° .

1.8 Efectos del ángulo de incidencia

Como se menciona en la sección anterior, la producción de sputtering varía con el ángulo de incidencia de los iones. Así los metales como Au, Ag, Cu y Pt tienen una producción alta de sputtering y exhiben el efecto de ángulo levemente, mientras que metales como Fe, Ta y Mo que tienen una baja producción de sputtering, muestran un efecto de ángulo pronunciado. La influencia del ángulo también queda determinada por la estructura superficial del blanco.

Las distribuciones angulares de los átomos eyectados a partir del bombardeo por iones que inciden en forma normal al blanco, fueron estudiadas en varios intervalos de energía de los iones incidentes. Seelinger y Somermeyer midieron este efecto en una región de energía hasta de 10 keV y los resultados experimentales sugirieron que la distribución angular está determinada por la ley de coseno de Knudsen, misma que fue observada en procesos de evaporación.

Wehner y Rosenberghan midieron la distribución angular con un tubo de descarga de mercurio a baja presión en una región de menor energía entre 100 y 1000 eV. Esto sugiere que la distribución angular está descrita por un coseno, es decir, más material es eyectado a los lados que en dirección normal a la superficie del blanco. La distribución fue aproximadamente una distribución coseno.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS

El avance tecnológico actual y el conocimiento de algunos principios físicos han permitido desarrollar la metodología y la instrumentación que permite crecer películas delgadas y recubrimientos de cualquier material.

Las técnicas de preparación de recubrimientos están basadas en el depósito físico de vapores (PVD) o depósito químico de vapores (CVD).

En ambos casos las técnicas parten de la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada. Generalmente el proceso ha de realizarse en vacío o en atmósfera controlada con objeto de evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire, figura 2.1.

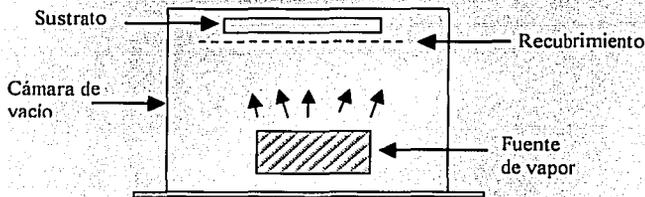


Figura 2.1 Esquema del proceso

En las técnicas físicas (PVD) se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada.

En las técnicas químicas (CVD) se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasa a un estado de vapor) los cuales mediante la reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

En el Diagrama 2.1 se muestran las subdivisiones de estos procesos de depósitos.

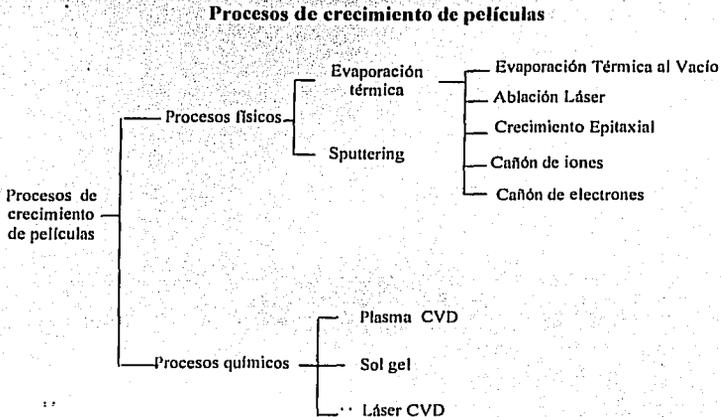


Diagrama 2.1 Esquema de los procesos de crecimiento de películas.

2.1 Depósito Físico de Vapores (PVD)

El recubrimiento de superficies sólidas con películas delgadas mediante condensación de vapor se ha llamado depósito físico de vapor (PVD), ya que sólo están involucrados efectos físicos. Si el proceso de formación de la película involucra reacciones químicas se tiene un caso especial de evaporación reactiva.

La preparación de una película se lleva a cabo en tres etapas:

1. Generación del vapor.

2. Transporte de las partículas en la fase de vapor desde la fuente hasta el sustrato.

3. Condensación del vapor para producir la estructura sólida sobre la superficie del sustrato.

La generación del vapor se lleva a cabo por uno de los dos procesos: evaporación por aumento de temperatura o por sputtering.

A continuación se describirán brevemente los procesos físicos tales como el Sputtering, Evaporación Térmica al Vacío, Ablación Láser, Crecimiento Epitaxial, y Cañón de electrones.

Se expondrá en primer término y con mayor énfasis la técnica de Sputtering, ya que la producción de los recubrimientos en grandes áreas se hizo mediante esta técnica.

2.1.1 Sputtering

Cuando la superficie de un sólido se bombardea con partículas energéticas tales como iones acelerados, los átomos superficiales del sólido son dispersados en la dirección opuesta a la de los iones que inciden debido a las colisiones entre los átomos de la superficie y las partículas energéticas figura 2.2.

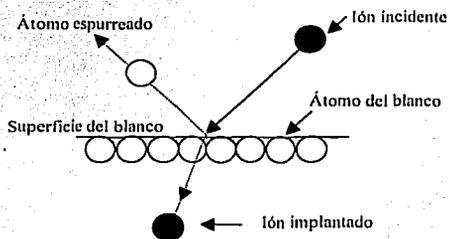


Figura 2.2 Proceso físico del sputtering

Varios arreglos para crecimiento de películas por sputtering se han propuesto desde hace varios años. Sus diseños se muestran en la siguiente figura 2.3

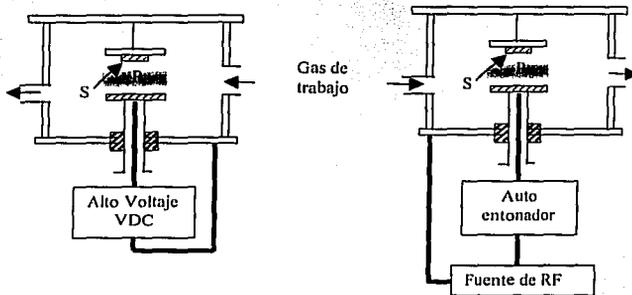


Figura 2.3 Sistema de depósito de sputtering. S sustrato; P plasma.

Estos sistemas de sputtering están integrados por un par de electrodos planos dispuestos frente a frente; uno de los electrodos es el blanco (cátodo) y el otro es la tierra. El sustrato se coloca en el porta sustratos; la cámara de proceso se evacua mediante un sistema de vacío hasta una presión total base menor a 1×10^{-6} Torr y se lleva hasta una presión de trabajo con un gas inerte o reactivo en el intervalo de 1×10^{-3} a 10 Torr -dependiendo de la aplicación de la película o recubrimiento-. En general se usa argón con número atómico de 40 y un potencial de ionización de 15 eV.

La descarga luminosa o plasma se presenta cuando se aplica el voltaje directo o alterno entre los electrodos, los iones de argón generados en la descarga son acelerados al cátodo dando como resultado la eyección de átomos y moléculas que después de recorrer el espacio entre los electrodos se condensan sobre el sustrato para formar la película. En el

sistema de depósito de corriente directa (DC), el blanco debe ser un material conductor, mientras que en los sistemas alimentados con corriente alterna, el blanco puede ser conductor, semiconductor o aislante.

Cuando algún gas reactivo como oxígeno o nitrógeno se introducen en la cámara como gas de trabajo o en trazas, las películas y recubrimientos pueden ser de óxidos o nitruros siempre y cuando se tenga un blanco metálico apropiado; esta técnica es conocida como sputtering reactivo.

Cuando se agrega un campo magnético, se denomina fuente de sputtering tipo magnetrón. El arreglo consiste de un campo de inducción sobrepuesto al blanco con las líneas de campo magnético paralelas al plano del cátodo. Los electrones secundarios interaccionan con el campo de inducción en una región cercana al blanco y presentan un movimiento cicloidal. El centro de la órbita de deriva está en la dirección de $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ con una velocidad igual a $|\mathbf{E}| / |\mathbf{B}|$, donde \mathbf{E} y \mathbf{B} son el campo eléctrico en la descarga y el campo magnético transversal sobrepuesto, respectivamente.

El campo magnético debe orientarse de tal forma que la trayectoria de los electrones secundarios sea cerrada. Este hecho permite bajar la presión del gas de trabajo hasta el intervalo de 10^{-4} Torr, ya que el aumento en el recorrido de los electrones aumenta la probabilidad de ionización, lo cual a su vez incrementa la densidad de corriente iónica y con esto la tasa de erosión del blanco.

Ventajas del método de sputtering.

- Gran versatilidad en la composición de los depósitos. Prácticamente cualquier metal, aleación, compuesto refractario e inter-metálico, así como algunos materiales de tipo polimérico y sus mezclas se pueden depositar fácilmente.
- La habilidad para producir diversas microestructuras y nuevas modificaciones cristalográficas, por ejemplo depósitos amorfos.
- La temperatura del sustrato puede variar desde temperaturas bajo cero hasta altas temperaturas.
- Habilidad para reproducir recubrimientos o formas auto soportadas a altas velocidades de depósito.
- Los depósitos pueden tener alta pureza.
- Excelente enlace del recubrimiento con el sustrato.
- Excelente acabado superficial el cual puede ser igual que el sustrato
- Eliminación de contaminantes y efluentes durante el proceso, el cual es un factor de carácter ecológico importante.
- Control de espesor de la película depositada.

2.1.2 Evaporación térmica

El método general consiste en evaporar un material dentro de una cámara que se mantiene a una presión total menor a $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$), las partículas en la fase de vapor se mueven a través de un medio de baja densidad molecular y se condensan sobre una superficie o sustrato.

2.1.3 Por resistencia eléctrica

El término “evaporación térmica” es muy general y comprende varios métodos para aumentar la temperatura del sólido base.

El mecanismo de calentamiento más usual es un filamento que se calienta cuando se aplica una diferencia de potencial, (Efecto Joule).

A partir de la Ley de Ohm, la diferencia de potencial

$$V = RI \quad 2.1$$

y desde luego la potencia eléctrica

$$W = R I^2 \quad 2.2$$

en donde R es la resistencia eléctrica del filamento que normalmente es tungsteno e I la corriente suministrada al sistema; en la mayoría de los procesos el potencial es bajo, entre 12 y 24 V DC pero la corriente alcanza los 50 o 60 Amperes.

El material a depositar se evapora por el calentamiento de la resistencia en forma de filamento o en un crisol, los crisoles son de cuarzo, grafito, alumina (Al_2O_3), berilia (BeO), nitruro de boro (BN) y circonia (ZrO_2).

Este método se conoce como evaporación térmica al vacío. En la figura 2.4 se muestra la cámara de crecimiento por evaporación térmica.

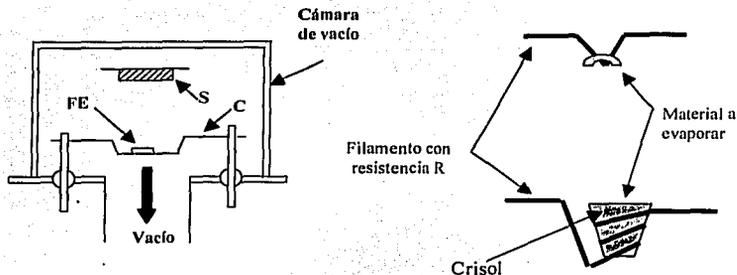


Figura 2.4 Procesos de evaporación térmica: FE fuente de evaporación; S sustrato; C calefactor

El material a depositar se evapora por el calentamiento de la resistencia en forma de filamento o en un crisol, los crisoles son de cuarzo, grafito, alumina (Al_2O_3), berilia (BeO), nitruro de boro (BN) y circonia (ZrO_2). Este método se conoce como evaporación térmica al vacío.

2.1.4 Ablación láser.

La ablación láser se usa para el depósito de aleaciones y o compuestos que requieren una composición química controlada.

En el método se usa un láser pulsado de alta potencia como el excímero KrF (1 J/pulso), la energía se irradia al interior de la cámara de proceso a través de una ventana de cuarzo; el haz pulsado incide sobre la superficie de un blanco (ver figura 2.5) y la temperatura aumenta rápidamente de manera local, el blanco se mantiene fijo o bien se instala en un sistema que permite moverlo con patrones fijos de barrido.

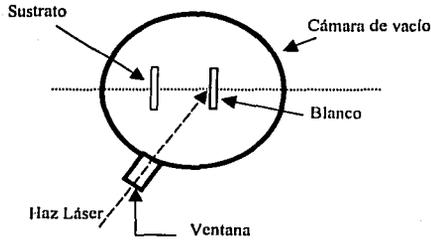


Figura 2.5 Arreglo de un sistema de crecimiento por ablación láser

2.1.5 El proceso de crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE)

Es el proceso de depósito más confiable en evaporación térmica. La figura 2.6 muestra un sistema típico para crecimiento epitaxial.

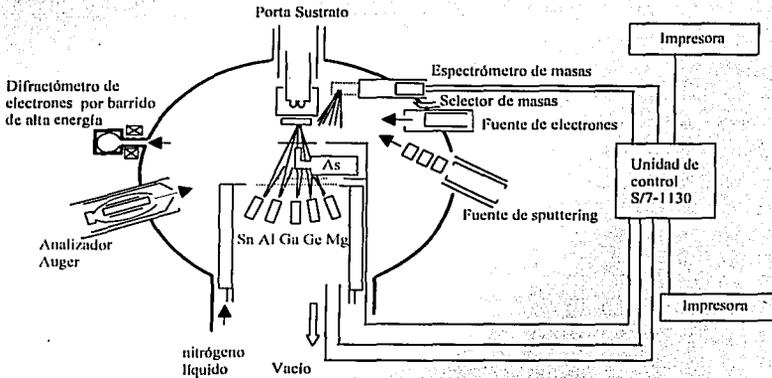


Figura 2.6 Sistema de crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE)

El método de evaporación para crecimiento epitaxial (MBE) es un proceso totalmente controlado, donde la velocidad de evaporación de los materiales se controla *in situ* por una unidad computarizada de control del proceso.

A diferencia de los otros procesos por evaporación térmica, la fuente de vapor es un sistema sofisticado denominado Celda K o Celda de Knusden (figura 2.7).

El material a evaporar se coloca dentro de la celda y la temperatura se aumenta de manera uniforme y controlada para generar vapor a una tasa muy baja; las partículas en la fase gaseosa ocupan el volumen de la celda y salen a la cámara de proceso por una apertura circular de diámetro pequeño.

El vapor sale de la celda con una distribución cosenoidal, es decir, la dirección preferencial de salida es en dirección normal al plano de la tapa de la celda, este hecho, permite establecer un haz de vapor (haz molecular) que viaja hasta el sustrato en una dirección establecida, esto permite realizar un depósito en una dirección preferencial.

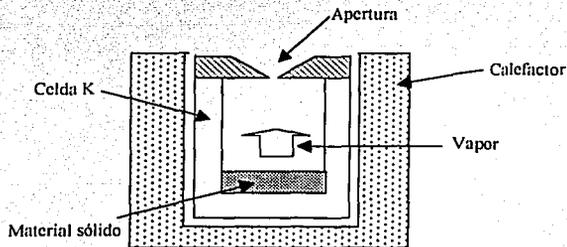


Figura 2.7 Celda de Knusden

La baja tasa de vapor en combinación con la condición de ultra alto vacío (presión menor a 1×10^{-9} Torr y el camino libre medio muy grande) hace del método, un proceso ideal para la investigación, sin embargo, también es el método más caro.

La combinación de celdas con diferentes materiales permiten crecer arreglos sofisticados de películas multicapa.

2.1.6 Cañón de electrones

El método consiste en aumentar la temperatura del material base en forma de polvo o granos con un haz de electrones de alta corriente.

El material base se coloca en un crisol, la fuente de energía es un filamento a una temperatura mayor a 2000°C que produce electrones térmicos que se coliman y aceleran mediante una fuente de alimentación externa. El haz de electrones se lleva hasta la superficie expuesta del polvo, mediante un campo magnético que lo deflecta 270° ; la incidencia directa del haz aumenta la temperatura localmente hasta el punto de fusión del material y consecuentemente se inicia el proceso de evaporación. El dispositivo está colocado en una cámara de vacío como se muestra en la figura 2.8

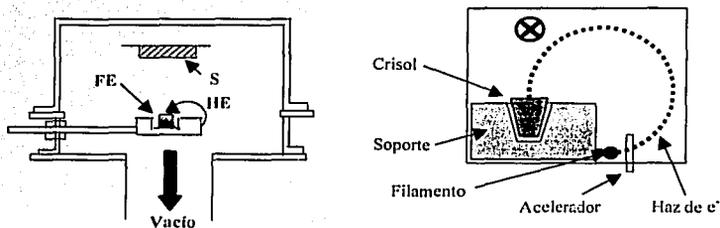


Figura 2.8 Cañón de electrones FE fuente de evaporación; HE haz de electrones; S sustrato.

Una gran ventaja de este método, es la posibilidad de evaporar varios materiales sobre un mismo sustrato, ya que el soporte de los crisoles puede ser tipo revólver o lineal como lo muestra el diagrama de la figura 2.9.

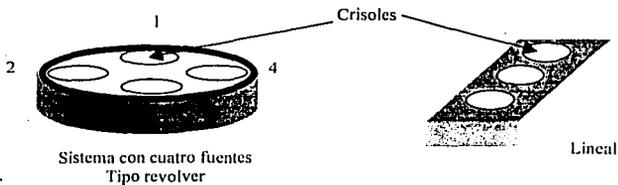


Figura 2.9 Sistema porta crisoles rotativo y lineal para depósito de multicapas por cañón de electrones.

Este método tiene ventajas a escala industrial por su tasa de evaporación alta y la posibilidad de evaporar una gran variedad de materiales.

2.2 Depósito Químico de Vapores

Los procesos CVD consisten en obtener una estructura sólida a partir de la reacción química de dos o más gases o vapores reactivos, los cuales se denominan gases precursores o promotores; en la mayoría de los casos, una fuente de energía externa es la responsable de iniciar y mantener la reacción química, esta fuente externa da nombre a los diferentes métodos.

A diferencia de los procesos PVD, la mayoría de los procesos químicos se llevan a cabo en reactores cuya presión base se mantiene en un intervalo de presión cercano a la presión atmosférica, para posteriormente inyectar los precursores y mantenerse ligeramente arriba de la presión atmosférica. La temperatura de la mayoría de los procesos CVD es alta, sin embargo, es cercana al ambiente cuando se usan gases reactivos.

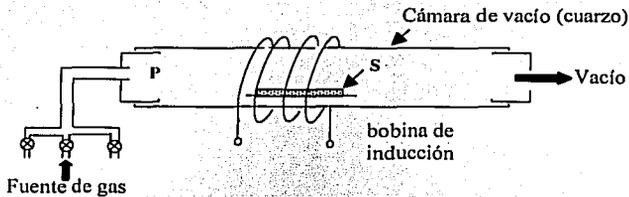


Figura 2.10 Depósitos por vapores químicos

En la figura 2.10 se muestra un reactor para crecer películas por métodos reactivos. El diseño es simple ya que consiste de un tubo de cuarzo de 2 o 3 cm de diámetro en donde, en un extremo, se inyectan los gases precursores y en el otro, se instala un sistema de vacío pequeño cuya función es mantener la diferencia de presión necesaria para establecer y mantener un flujo estacionario de los gases de trabajo. La bobina de inducción permite calentar el sustrato metálico y promover la reacción química entre la superficie y los gases.

2.2.1 Depósito de vapor químico asistido por plasma (PCVD)

El depósito de vapor químico asistido por plasma (PCVD) es una variante del CVD convencional. El esquema de un sistema típico se muestra en la figura 2.11

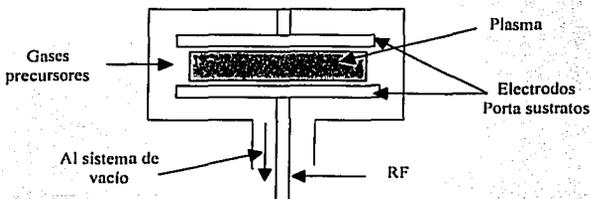


Figura 2.11 Sistema simple de PCVD

En un sistema PCVD la potencia eléctrica suministrada al reactor tiene como objetivo generar el plasma que promueve la reacción química; la presión de trabajo se mantiene en el intervalo de 0.1 a 1.0 Torr. En el plasma que se produce por radio frecuencia, los iones y electrones viajarán a través de las partículas neutras y adquirirán la energía del campo eléctrico, así la energía promedio del electrón es de 2 a 8 eV, que corresponde a temperaturas de los electrones de 23,000 a 92,800 K. Por otro lado, los iones pesados no podrán adquirir tanta energía del campo eléctrico, sin embargo, presentan más energía que las moléculas neutras del gas a temperatura ambiente; comúnmente la temperatura de los iones en el proceso del plasma es alrededor de los 500K.

Dado que la temperatura del electrón es mucho más alta que la temperatura del gas, entre los electrones y las moléculas neutras de gas no se mantiene el equilibrio térmico, este hecho sugiere que el plasma es una clase de "plasma frío" constituido por electrones de alta temperatura "electrones calientes" y moléculas de gas a temperatura ambiente. Los electrones de alta temperatura aumentan las reacciones químicas en el plasma y, por tanto, la velocidad de crecimiento de películas sobre el sustrato, que además puede mantenerse a una temperatura controlada mediante sistemas de refrigeración o calefactores si se requiere alta temperatura; el método PCVD es uno de los procesos más importantes en la industria electrónica.

El sistema para procesos PCVD es más sofisticado que para CVD simple en virtud de la presencia de radio frecuencia entre los electrodos y un plasma, además la presión base del sistema es más baja por lo que se requiere de un sistema de vacío más sofisticado.

Actualmente, se dispone de la instrumentación y tecnología para aplicar varios procesos mejorados por PCVD, un ejemplo es la generación del plasma por micro-ondas, el arreglo típico se muestra en la figura 2.12

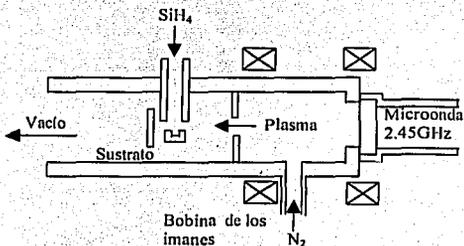


Figura 2.12 Sistema de PCVD con fuente de micro ondas

Ventajas del proceso CVD

- Baja temperatura de depósito.
- Alta velocidad de crecimiento.
- Mejor adherencia.
- Gran estabilidad térmica.
- Alta densidad.
- Modificaciones de alta temperatura.
- Cristalinidad mejorada.

2.3 Formación de películas y recubrimientos

Se han encontrado por observación directa varias etapas bien definidas del proceso de crecimiento de la película o recubrimiento que, además, son independientes del proceso.

- 1) Etapa de transporte, los precursores en forma de líquido gas o sólido son fragmentados en partículas neutras o iones en la forma de moléculas, cúmulos o polvos por la acción de fuerzas externas provenientes de plasmas, láseres, iones, microondas o energía térmica. Los fragmentos que se forman viajan a través de un gas o líquido para aproximarse al sustrato. Las reacciones químicas entre el medio de transporte y los fragmentos resultan importantes en los procesos reactivos de formación de películas. Los fragmentos que caen sobre el sustrato para su posterior nucleación y crecimiento producen las películas. Las propiedades de las películas delgadas son fuertemente influidas en esta etapa debido a que la energía de los fragmentos se disipa en la superficie del sustrato. Esta disipación de energía de los fragmentos puede aumentar la migración de los átomos adsorbidos, asimismo las reacciones químicas entre fragmentos y moléculas adsorbidas finalmente producen la reconstrucción de la estructura de la película.
- 2) En la etapa de nucleación, se forman pequeños núcleos de dos, tres o más partículas; en casi todos los métodos, la distribución de estos núcleos obedece a una distribución estadística que depende del método.
- 3) En la tercera etapa, los núcleos crecen para formar cúmulos o pequeñas islas, formando a menudo pequeños cristales.
- 4) La etapa de coalescencia consiste en un período en donde las pequeñas islas se unen entre si para formar islas de mayor tamaño con menos o más redes conectoras y que además tiene canales vacíos
- 5) Relleno de los canales

Cuando la película alcanza la continuidad en toda el área del sustrato, el espesor de la película aumenta mientras la fuente continúa generando vapor.

En la figura 2.13 se ilustran cada una de las etapas de formación de la película.

Etapas de formación de películas y recubrimientos

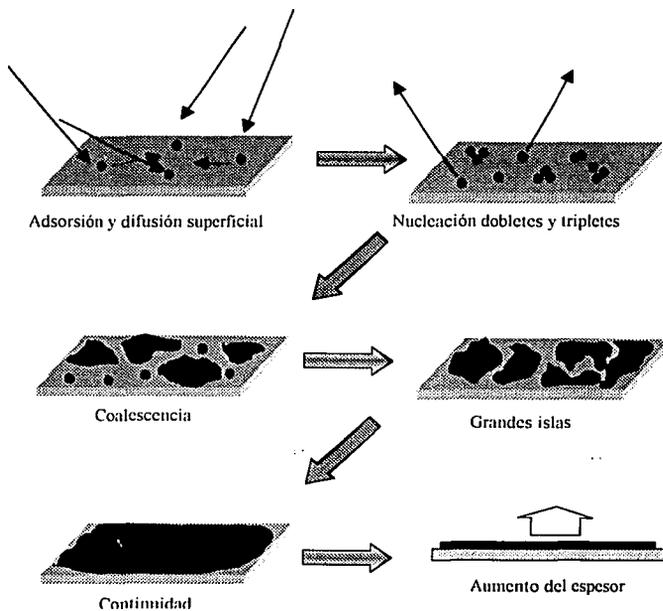


Figura 2.13 La formación de la película, sigue las siguientes etapas: adsorción y difusión, nucleación, coalescencia, relleno de canales y aumento del espesor.

Las etapas de crecimiento de películas y recubrimientos sobre sustratos que se han descrito no corresponden a un método en particular sino que son la generalidad en la producción de películas.

2.4 Las diferencias entre películas y recubrimientos

Un recubrimiento se define como una región próxima a la superficie de un sustrato, con propiedades diferentes a las del material en bulto y se obtiene al añadir un material a la superficie que cambia la composición, la fase o las propiedades de ésta.

Esta definición no limita el espesor de la película, pero usualmente involucra una diferencia funcional o una característica entre la capa y el sustrato; así, un recubrimiento permite la diferenciación entre las propiedades de la película y las propiedades de bulto (sustrato) y permite el diseño y la fabricación de manera flexible, dado que se pueden separar las propiedades de la superficie de los requisitos estructurales.

Las desventajas de los recubrimientos están asociadas con:

1. La presencia de una interfase y la necesidad de adherencia.
2. Una discontinuidad en las propiedades del material en la interfase.
3. La necesidad de métodos especiales de fabricación que pueden resultar caros.
4. La necesidad de procesos de control para obtener un producto reproducible.
5. Las propiedades del recubrimiento pueden diferir significativamente respecto a las del material en bulto y las propiedades pueden depender del proceso de fabricación.

Las películas son recubrimientos delgados y en algunos casos sus propiedades son afectadas por las propiedades del sustrato. Una película delgada se define como un recubrimiento con un espesor menor que 1 micrómetro, donde la relación superficie/volumen es muy grande.

Las películas y los recubrimientos se pueden fabricar en una variedad de configuraciones de composición, de morfología y de microestructura:

1. Monolitos de un solo material.
2. Aleaciones o mezclas que no reaccionan.
3. Compuestos.
4. Composiciones graduadas.
5. Estructuras laminares (pocas o muchas) alternándose.
6. Compositos (fases dispersas).
7. Impurezas dispersadas.
8. Configuraciones especiales, por ejemplo una línea fina metalizada.
9. En superficies con propiedades que tienen cierta influencia sobre las características de las películas.

Las películas, recubrimientos y superficies modificadas son a menudo materiales únicos con propiedades que difieren de aquellas que se encuentran normalmente en los mismos materiales preparados por otras técnicas y sus características únicas, deben considerarse cuando se busca una o varias propiedades específicas.

En muchos casos, las propiedades únicas se derivan de la técnica y parámetros de crecimiento, así como del espesor de la estructura de la película.

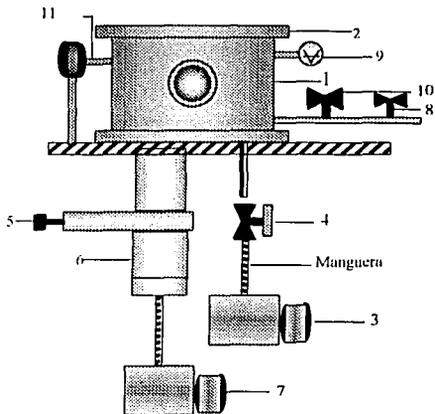
CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este Capítulo, se describe el sistema de crecimiento de películas del Laboratorio y sus componentes, además de la instrumentación y método desarrollados para crecer películas delgadas y recubrimientos uniformes sobre sustratos de PVC o láminas delgadas de metales.

3.1 Descripción general del sistema de crecimiento.

El sistema está integrado por una cámara de crecimiento de alto vacío y un sistema de bombeo. La figura 3.1 muestra el arreglo de los componentes del sistema de crecimiento.



1. Cámara de crecimiento
2. Tapa-Blanco del sistema de crecimiento
3. Bomba de paletas para pre-vacío
4. Válvula de paso de la línea de pre-vacío
5. Válvula de alto vacío
6. Bomba Turbo Molecular de 150 lt / seg en brida ISO 100
7. Bomba de apoyo de la bomba turbo molecular
8. Sistema de inyección y control de gas de trabajo
9. Sensor de vacío
10. Válvula de ventilación
11. Pasamuros de movimiento

Figura 3.1 Sistema de crecimiento de películas por el método de Sputtering del laboratorio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1.1 Cámara de crecimiento

La cámara de proceso del sistema, en donde se lleva a cabo el crecimiento de las películas delgadas y recubrimientos, es de geometría cilíndrica y está construida en acero inoxidable tipo 304, cuyas propiedades químicas y físicas cumplen satisfactoriamente los requisitos para alcanzar presiones en el intervalo de alto y ultra alto vacío. La cámara cuenta con puertos para los sensores de vacío, ventanas de observación, puerto de introducción del gas de trabajo, un puerto de ventilación y un puerto para la bomba de alto vacío. Las dimensiones de la cámara de crecimiento son 38.5 cm de altura, y diámetro interno de 43.18 cm. La carga inicial de gas se puede calcular a través de la expresión:

$$pV \quad 3.1$$

Con $V = 56\,378 \text{ cm}^3$ y una presión de 580 mm de Hg y 20°C promedio en el Laboratorio, la carga inicial es de 32 712 Torr x Lts

$$1 \text{ mm de Hg} = 1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Lt} = 1000 \text{ cm}^3$$

580 Torr para la Ciudad de México.

3.1.2 Tapa superior-blanco del sistema de crecimiento

El material para la brida circular ciega de la cámara de crecimiento, tiene que ser paramagnético para evitar pérdidas del campo de inducción y resistente al esfuerzo mecánico que se genera cuando baja la presión de la cámara; en el sistema del Laboratorio, la brida cumple con una doble función, como brida ciega y como blanco de sputtering.

-Brida de Aluminio, tiene un diámetro de 52.0 cm y 1.3 cm de espesor; se usa como blanco de Aluminio.

-Brida superior de Acero Inoxidable Tipo 304, tiene un diámetro de 51.0 cm y 1.3 cm de espesor, se usa como blanco de Acero Inoxidable; una segunda función es mantener fijos los blancos por medio de un porta-blancos de otros materiales como Níquel, Cobre y Silicio.

Porta-blanco (opcional).

-El porta-blanco, es una placa rectangular de cobre en donde se fija el blanco del material que se quiere depositar; cuenta con un sistema de enfriamiento en base a un serpentín de cobre por el que circula agua, evitando así que el blanco se caliente. El porta-blanco se coloca al centro de la brida de acero inoxidable y éste mantiene en contacto directo con el blanco como se ilustra en la figura 3.2.

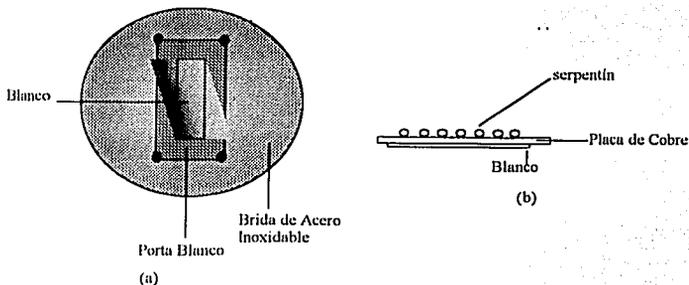


Figura 3.2 (a) Tapa del sistema de crecimiento con el porta blanco (b) Sistema de enfriamiento de blancos

3.1.3 Bomba de paletas para pre-vacío

La bomba de paletas para pre-vacío es la responsable de bajar la presión de la cámara de crecimiento, que inicialmente se encuentra a la presión atmosférica, 580 Torr, a una presión de 10^{-3} Torr, es importante cubrir completamente este intervalo para que la bomba de alto vacío entre en funcionamiento.

La bomba remueve los gases que se encuentran en el sistema con el principio de expansión-compresión a una presión mayor que la atmosférica, permitiendo expulsarlos a la atmósfera.

El tiempo de bombeo teórico se puede predecir a partir de la ecuación de bombeo,

$$p = p_0 e^{-S t/V} \quad 3.2$$

en donde S es la Velocidad de Bombeo de la bomba en lt /seg y V el volumen de la cámara, sin embargo, el tiempo de bombeo real, depende de otros factores que no están considerados en la ecuación como la conductancia de la línea, las condiciones de limpieza y humedad de la cámara, del porta-sustratos y del sustrato.

La bomba instalada en el sistema del Laboratorio es de paletas deslizantes con un desplazamiento de $10 \text{ m}^3 / \text{hr}$. La velocidad de bombeo de la bomba de paletas es función de la presión y el fabricante del equipo proporciona la curva correspondiente.

3.1.4 Válvula de paso de la línea de pre-vacío

Las válvulas en la línea de vacío tienen como objetivo aislar o interconectar secciones del sistema cerrado y hermético. En general, se usan válvulas manuales y un aro sello como elemento de cierre; la atmósfera se aísla mediante un fuelle o tubo flexible de acero inoxidable. La válvula en la línea de pre-vacío es lineal y su función es aislar la cámara de proceso de la bomba de prevacío; la válvula se mantiene abierta sólo en el intervalo presión atmosférica - 1 mTorr; cuando la bomba turbo molecular está en operación, la válvula se cierra para evitar la contaminación de la cámara de proceso con vapores de aceite.

3.1.5 Válvula de alto vacío

La válvula de alto vacío tiene por objeto aislar la región de alto vacío en la brida de entrada de la bomba turbo molecular de la cámara de crecimiento. La válvula está construida de acero inoxidable y las bridas de acoplamiento son del tipo ISO 100 K con aro sello de vitón y centrador de acero inoxidable 304. El sello interno es un aro sello de vitón de baja presión de vapor, se caracteriza porque tiene un claro diametral de 10 cm de alta conductancia de gas.

3.1.6 Bomba Turbo Molecular de 150 lt / seg en brida ISO 100

La bomba de alto vacío del sistema del Laboratorio es una bomba turbo molecular instalada en la cámara a través de la válvula de alto vacío, su función es bajar y mantener la presión de la cámara hasta el intervalo de 10^{-6} Torr a partir de una presión base de 1 mTorr. La bomba turbo molecular mantiene su velocidad de bombeo constante en el intervalo de 0.01 mTorr a 10^{-9} Torr; esta propiedad permite su aplicación eficiente en sistemas con carga de gas de trabajo en todo el intervalo de operación. En el sistema de crecimiento está instalada una bomba turbo

molecular de 150 lt / seg nominal, que después de la válvula de alto vacío y la línea de bombeo se reduce a una velocidad efectiva $S_r = 80$ lts / seg.

3.1.7 Bomba de apoyo

Se instala a la salida de la bomba de alto vacío y permite expulsar los gases provenientes de la cámara a la atmósfera, al igual que la bomba de prevacío es de paletas deslizantes y se lubrica con aceite.

3.1.8 Sistema de inyección y control de gas de trabajo

En el método de sputtering para crecimiento de películas delgadas, se requiere mantener un flujo estacionario del gas de trabajo; la cámara de crecimiento tiene instalado un sistema de introducción de gas automatizado que está compuesto por una válvula electrónica que permite un gasto en el intervalo 0 a 50 Sccs. La señal de control proviene de un medidor absoluto y total de tipo capacitivo también acoplado a la cámara. El módulo de control por presión permite predeterminedir la presión del estado estacionario, de manera que el intervalo de presión controlable va de 8×10^{-4} Torr hasta 1 Torr cuando la presión del gas de trabajo en la línea de entrada es de 20 PSIA. El sensor de control es de tipo capacitivo con un intervalo de operación de cuatro décadas con 2 Torr escala completa. La precisión del sensor es alta debido a que está compensado en temperatura.

3.1.9 Sensores de vacío

Para determinar la presión de trabajo se utilizan medidores de vacío, los cuales funcionan aprovechando los fenómenos físicos asociados con el estado del gas que se encuentra dentro de la cámara de vacío.

3.1.9.1 Sensor de alto vacío de tipo cátodo frío

Un sensor de cátodo frío consiste de un ánodo central y un cátodo cilíndrico. Un imán permanente produce un campo de inducción magnética perpendicular al campo eléctrico que se genera entre los electrodos cuando se aplica un voltaje de por lo menos -2000 VCD, las partículas del gas residual se ionizan y generan una corriente iónica, la cual se amplifica electrónicamente, la medida de la presión es proporcional a la corriente iónica generada.

El medidor se apaga cuando la presión (densidad del gas) es alta -cerca de 10^{-2} torr- tiene ventajas como soportar descargas y es de fácil mantenimiento. El sensor se instala directamente en la cámara de vacío y se enciende cuando la presión es menor a 0.01 mTorr

3.1.9.2 Sensor de bajo vacío tipo convector

El medidor está instalado en la cámara de crecimiento y tiene por objeto determinar la presión en el intervalo de presión atmosférica a presión de arranque de la bomba de alto vacío. Es un medidor indirecto y de presión parcial, ya que el principio físico asociado es la conductividad térmica de los gases; el elemento sensible es un filamento que se mantiene a una temperatura específica y que cambia de acuerdo al aumento o disminución de la densidad de los gases presentes en la cámara de vacío. El sensor se complementa con un par termoelectrónico que genera una diferencia de potencial debida a la temperatura de la unión, el cambio de temperatura por cambio de presión se refleja en un cambio de voltaje en el par y a su valor se asocia una presión.

En los sensores simples, la respuesta es lineal en un intervalo corto, sin embargo, cuando se compensa la temperatura del filamento con un calefactor externo, el intervalo se extiende desde presión atmosférica hasta los límites del estado viscoso.

Los problemas asociados a estos instrumentos son: los gases residuales en el sistema tienen una conductividad térmica de acuerdo a su naturaleza, por lo que la presión que se registra no es la real, sino la presión parcial del gas cuya conductividad térmica sea la más alta.

3.1.10 Válvula de ventilación

Una vez realizado el depósito de películas, la cámara de crecimiento se encuentra a una presión menor que la presión atmosférica, por lo que se inyecta un gas para romper el vacío y poder abrir el sistema y llevar a cabo la descarga y recarga de sustratos. En el laboratorio se usa nitrógeno seco para el venteo, esto evita la oxidación y la contaminación de la película y de la cámara con vapor de agua debida a la adsorción en las paredes internas.

3.1.11 Pasamuros de movimiento

Es un dispositivo que permite mantener el sistema en alto vacío aun cuando un rotor central se mantiene en movimiento: su función en el sistema es transmitir el movimiento rotativo al porta sustrato. La velocidad y número de revoluciones están controlados por un programa de computadora que acciona un motor eléctrico.

3.2 Fuente de sputtering tipo magnetrón.

En esta sección, se presenta un prototipo de fuente de sputtering tipo magnetrón con el que se realizaron los depósitos uniformes en grandes áreas.

Un arreglo general en vista frontal y lateral se muestra en la Figura 3.3

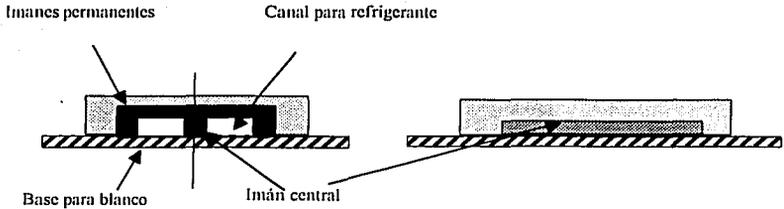


Figura 3.3 Fuente de sputtering lineal

3.2.1 Arreglo magnético y campo de inducción

El elemento más importante de una fuente de sputtering tipo magnetrón es la intensidad y geometría del campo de inducción, ya que es el responsable de aumentar la probabilidad de ionización del gas de trabajo, además, auto sostiene y confina el plasma en una región cercana al blanco ya que tiene una acción directa sobre los electrones secundarios que se generan en la región cercana a la superficie del blanco. La Figura 3.4 es una vista inferior del arreglo magnético:

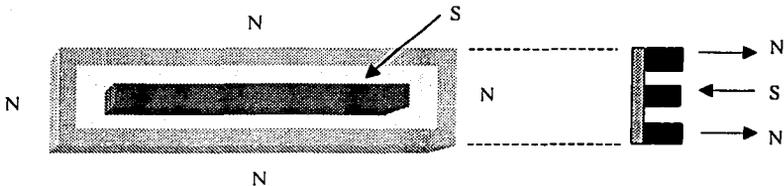


Figura 3.4 Configuración del arreglo magnético

Los valores del campo magnético se obtuvieron con un gaussmetro, la distribución del campo de inducción se muestra en la Figura 3.5.

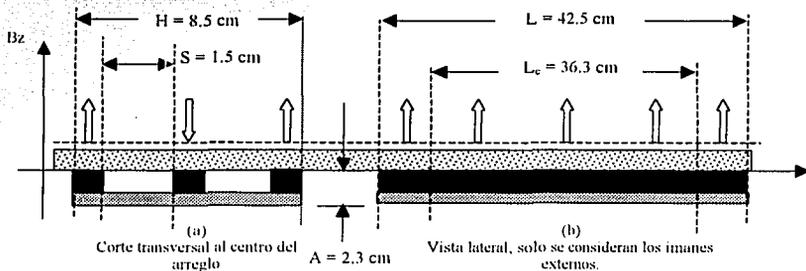


Figura 3.5 Distribución del campo de inducción

En a) $B_{z1} = -352$ Gauss
 $B_{z2} = 619$ Gauss
 $B_{z3} = -332$ Gauss

En b) $B_{z3} = 527$ Gauss
 $B_{z4} = 619$ Gauss
 $B_{z5} = 618$ Gauss
 $B_{z6} = 490$ Gauss

3.3 Fuente de alimentación de corriente directa

De acuerdo con el método de sputtering, el blanco es el cátodo de un circuito eléctrico que se alimenta con una fuente de corriente directa, manteniendo un voltaje negativo que produce la aceleración de los iones positivos del plasma para provocar el sputtering en el material; en el caso del sistema del Laboratorio se usa una fuente de estado sólido de Advanced Energy modelo MDX2.5 con una potencia máxima de 2.5 kWatts, dentro de las facilidades, el usuario puede seleccionar uno de los tres parámetros de alimentación Voltaje (V), Corriente (I) y potencia (VI). Para los depósitos que se reportan se seleccionó el control por potencia.

La fuente Advanced Energy Modelo MDX 2.5 está diseñada para fuentes de sputtering con impedancia de entrada de 50 ohm y una rampa de potencia variable en el tiempo, es decir, al

encender la fuente, proporciona un alto voltaje y baja corriente, en el caso de no inicio de la descarga este voltaje se mantiene con una corriente mínima cercana a cero; sin embargo, si la descarga gaseosa se inicia, el voltaje disminuye y la corriente aumenta en forma de rampa. El tiempo para alcanzar la potencia seleccionada se determina manualmente por el operador; en el caso del sistema del Laboratorio se selecciona una rampa larga en virtud de que el tiempo de depósito es largo y por lo tanto no es necesario aplicar toda la potencia de inmediato.

3.4 El circuito eléctrico.

En la siguiente Figura 3.6, se muestra el circuito equivalente al sistema de laboratorio y el circuito real del sistema

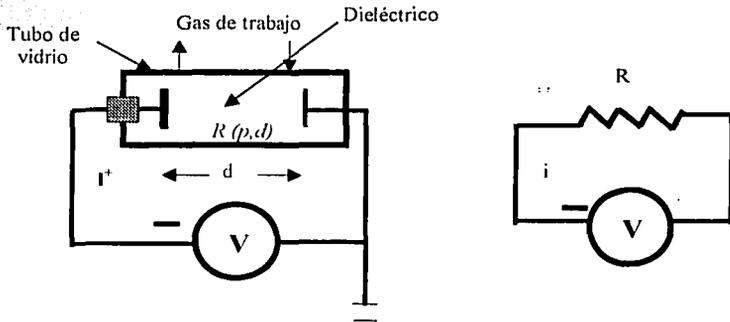


Figura 3.6 Circuito equivalente

El análisis del circuito eléctrico se puede llevar a cabo directamente con la Ley de Ohm

$$V = R i$$

3.3

Donde V es el potencial aplicado y R en el caso de la derecha es una resistencia fija. En la figura de la izquierda, la resistencia es infinita cuando la presión de una bombilla de vidrio es en alto vacío y cero cuando la presión es mayor a la atmósfera. La resistencia también depende de la naturaleza del dieléctrico (gas de trabajo) y separación entre los electrodos.

De lo anterior se deduce que la fuente de Advanced Energy que se usa en el Laboratorio sólo permite ciertas configuraciones del circuito eléctrico y tiene límites en la presión de trabajo de un sistema.

La impedancia para la fuente es de 50 Ohm, es decir

$$V = 50 \times I \text{ - Volts}$$

En donde V es el voltaje e I la corriente iónica, así, controlando con Potencia:

$$W = V \times I \tag{3.4}$$

la única variable que ajusta el usuario resulta ser la resistencia del dieléctrico, la cual a su vez puede ajustarse mediante los parámetros de probabilidad de ionización del gas (naturaleza del gas de trabajo) por medio de la geometría del campo de inducción, es decir, que optimizando la geometría de campo magnético, se obtendrá la máxima corriente iónica aun cuando la presión del gas de trabajo sea baja; las condiciones óptimas reducen el calentamiento y permiten el máximo aprovechamiento de la energía suministrada.

En el laboratorio se selecciona una Potencia eléctrica constante $W = 300$ Watts. Al encender la fuente de alimentación y antes del inicio de la descarga gaseosa, se aplica el máximo voltaje $V_i = 1023$ Volts, que es mayor al voltaje de rompimiento del dieléctrico cuando se usa Argón, la geometría del campo de inducción se ha optimizado de tal manera que se obtienen corrientes ionicas hasta de 1 Ampere cuando la presión del gas de trabajo está por debajo de 1×10^{-3} Torr.

En la Figura 3.7 se muestra el arreglo real del sistema. En el laboratorio, la tapa superior es el electrodo negativo y blanco, el resto de la cámara de crecimiento cilíndrica es la tierra o equipotencial con $V = 0$ Volts; si el voltaje aplicado es muy bajo, el campo eléctrico generado se concentra en una zona cercana al blanco donde la distancia entre los electrodos es menor.

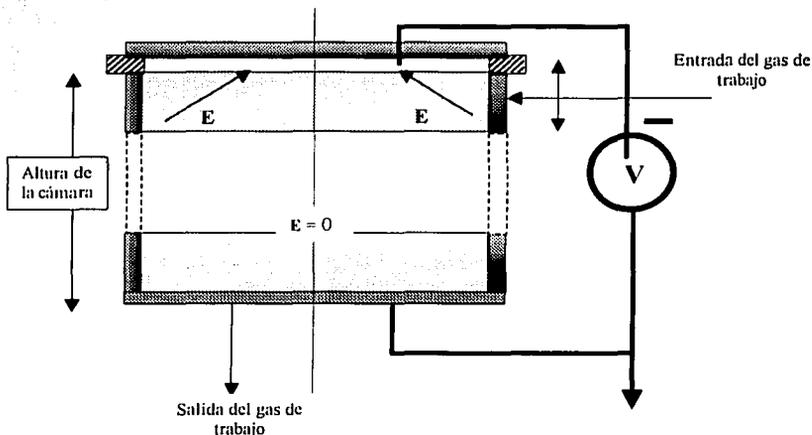


Figura 3.7 Diagrama del circuito eléctrico

3.5 Características especiales del sistema de Laboratorio.

El sistema de crecimiento de películas delgadas construido en el Instituto de Física, se ha implementado con accesorios que permiten un mejor aprovechamiento del sistema, tiene dos bombas mecánicas que ayudan a que el tiempo de bombeo desde presión atmosférica hasta el intervalo de alto vacío sea más corto. La línea de introducción de gas se compone de una válvula electrónica con la que se controla el flujo de gas además del pasamuros de movimiento que permite la manipulación de las muestras sin romper el vacío.

3.6 metodología de crecimiento de películas uniformes.

De acuerdo con la hipótesis que presenté, el fenómeno de sputtering es un proceso continuo y estacionario, es decir, la tasa de erosión se mantiene constante y reproducible en tiempos finitos; la condición de estado estacionario implica que los parámetros de crecimiento como presión del gas de trabajo y potencia eléctrica aplicada al cátodo se mantengan constantes. Es claro que deben considerarse como aceptables los cambios pequeños de geometría superficial del blanco debido al material evaporado.

La uniformidad de las películas sobre un sustrato grande se fundamenta en el hecho de que si la tasa de erosión es constante y el material en fase de vapor puede dirigirse en una dirección preferencial, un porcentaje alto de este material se condensa en el sustrato para formar la película; así una condición de movimiento uniforme del sustrato puede generar un recubrimiento uniforme.

Para generar películas uniformes se desarrolló un sistema mecánico que permite mover los sustratos con velocidad uniforme y controlada.

3.6.1 Porta Sustrato Rotativo

Por la geometría y dimensiones de la cámara de crecimiento del laboratorio se buscó desarrollar un dispositivo que permitiera fijar sustratos sólidos o flexibles y que al mismo tiempo dejara pasarlos con una velocidad uniforme por una zona de alta densidad de vapor del material del blanco seleccionado. La solución más viable resultó un sistema cilíndrico rotativo que se muestra en la Figura 3.8

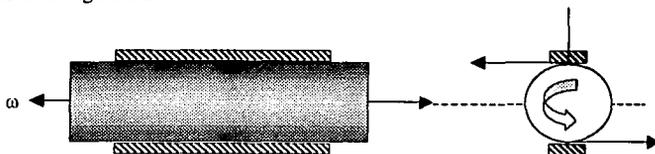


Figura 3.8 Cilindro porta sustrato rotativo.

El cilindro de radio r rota con una velocidad angular uniforme ω ; el sustrato sólido se fija en la superficie para que durante la rotación, el sustrato pase por la zona de vapor con velocidad lineal uniforme una vez en cada ciclo. Este método resultó limitado en tamaño por las dimensiones del sustrato sólido.

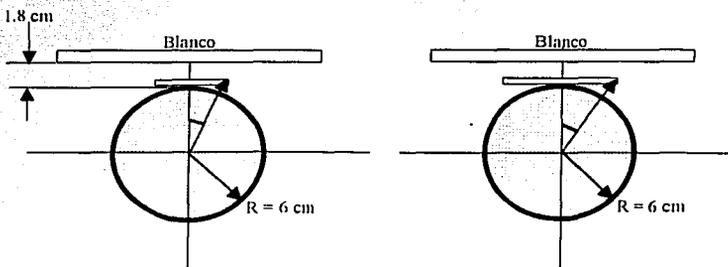


Figura 3.9 Porta sustratos rotativo y sustrato sólido

En la figura 3.9 se muestra el arreglo para sustratos sólidos en donde el ancho del sustrato tiene un máximo debido a la separación del blanco. Sin embargo, cuando se usan sustratos flexibles de PVC o láminas delgadas metálicas la única restricción es el perímetro del cilindro:

$$\text{Perímetro} = 37 \text{ cm}$$

Es decir, se puede depositar una película sobre un sustrato de 37 cm x 25 cm de ancho que corresponde a la longitud del cilindro; el área será

$$A = 925 \text{ cm}^2$$

Sin embargo, si se considera un arreglo en donde exista un dispositivo que alimenta el sustrato flexible, es posible obtener superficies recubiertas de área más grande, a pesar de que el ancho está limitado a 25 cm.

En la Figura 3.10 se muestra un diagrama del primer prototipo de porta sustrato rotativo dual que se desarrolló para sustratos de PVC en cinta:

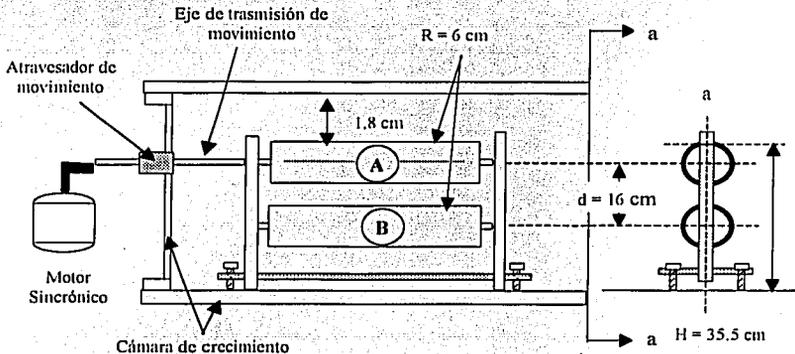


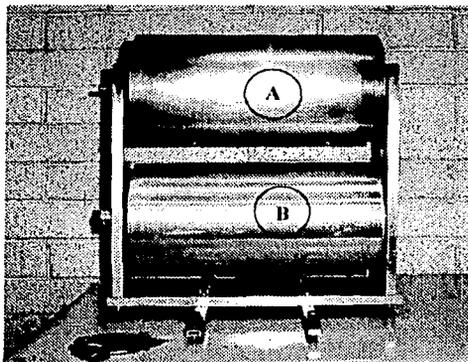
Figura 3.10 Porta sustrato rotativo dual

En la Fotografía 3.1 se muestra el porta-sustrato rotativo, a continuación se dan las características de este sistema de crecimiento.

A. Cilindro de arrastre de Aluminio de 12.5 cm de diámetro y 27 cm de longitud; en este cilindro se enrolla el sustrato recubierto.

B. Cilindro de carga de 12.5 cm de diámetro y 27 cm de longitud; en este cilindro, se enrolla el sustrato que se va a recubrir.

Los dos cilindros están soportados por un eje al centro geométrico que sobresale en los extremos 2 cm. El eje del cilindro superior sobresale 4 cm con objeto de acoplarlo directamente a la flecha del atravesador de movimiento colocado en la cámara de crecimiento.



Fotografía 3.1 Porta sustrato rotativo.

En la base de la estructura del porta sustratos dual, se colocaron cuatro tornillos, que facilitan el nivelado del cilindro superior respecto a la tapa superior-blanco de la cámara de

crecimiento; el cilindro inferior de carga está libre y su rotación es indirecta a través de la cinta sustrato de PVC.

3.7 El método de sputtering en la cámara de proceso del laboratorio.

A continuación se describe la configuración del sistema de depósito completo, con la fuente de sputtering y el porta sustratos dual con el que se crecieron las películas delgadas uniformes. En la Figura 3.11 se ilustra el arreglo interno del sistema de crecimiento.

3.7.1 La presión base y la presión de trabajo

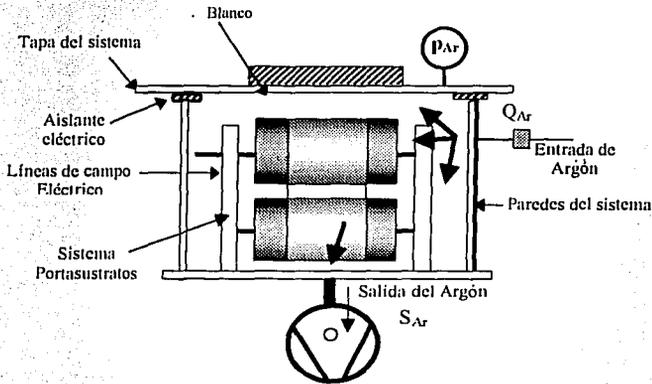


Figura 3.11 Arreglo interno del sistema crecimiento

En la Figura 3.11, Q_{Ar} es el gasto en Torr*litro/seg. del gas de trabajo y S_{Ar} es la velocidad de bombeo de la bomba turbo molecular en litros/seg para el Argón.

$$pS = Q \quad 3.5$$

en donde

$$p = Q/S \quad 3.6$$

p es la presión en la cámara expresada en Torr; cuando el gasto es igual a la velocidad de bombeo, la presión es la del estado estacionario; cuando Q tiende a cero, la presión de la cámara disminuye hasta la presión base, en el sistema del Laboratorio

$$p_{\text{base}} = 2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$$

La presión del estado estacionario o presión de trabajo que se usa en los procesos de crecimiento

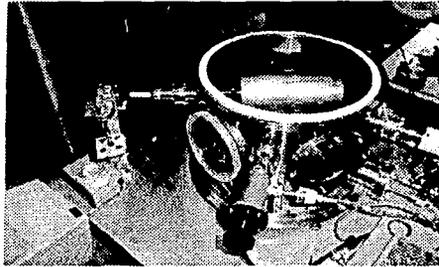
$$p_{\text{total}} = p_{\text{base}} + p_{\text{Ar}} = 2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

la medida de la presión se obtiene con un sensor de ionización tipo cátodo frío instalado directamente en la cámara de proceso.

De la relación de presión total se puede determinar la presión del gas de trabajo, que está en una relación de 1:1000 del gas residual al gas de trabajo que es Argón. La presión base de 2×10^{-6} Torr en la cámara asegura una presión parcial de oxígeno menor a 1×10^{-8} Torr -menos de 1 ppm de oxígeno- lo que significa que la probabilidad de oxidación de las especies generadas en fase de vapor por sputtering, se reduce al mínimo y las películas o recubrimientos crecidos en estas condiciones son de muy alta calidad.

La Fotografía 3.2 muestra el interior de la cámara de crecimiento, en primer plano se aprecia el cilindro superior o cilindro de arrastre.

El atravesador de movimiento se observa claramente a la derecha de la flecha del cilindro de arrastre.



Fotografía 3.2 Interior de la cámara de crecimiento

3.7.2 El Campo Eléctrico

Cuando el blanco está hecho de un material conductor y se aplica un potencial negativo en él, se induce una orientación y las cargas negativas se acumulan en la superficie. Si el campo eléctrico es intenso, las cargas negativas –electrones- se desprenden del blanco y son atraídos con gran velocidad hacia las paredes del sistema, siguiendo la trayectoria de las líneas de campo. Para que el sputtering se lleve a cabo, los átomos de argón deben ser ionizados mediante el impacto con los electrones de acuerdo a la reacción



debido a que la fuerza coulombiana entre los electrones y las paredes del sistema es muy grande, la mayoría de los electrones se aceleran y viajarán a gran velocidad hacia las paredes lo cual disminuye la probabilidad de interacción con los átomos de argón; en consecuencia, la formación de iones es baja o nula.

Con objeto de aumentar la probabilidad de ionización del gas de trabajo como se ha mencionado antes, se instala el arreglo magnético.

En la Figura 3.12 destacan las líneas equipotenciales eléctricas; la sección representada corresponde en un corte lateral a la zona de la brida de la cámara y la tapa.

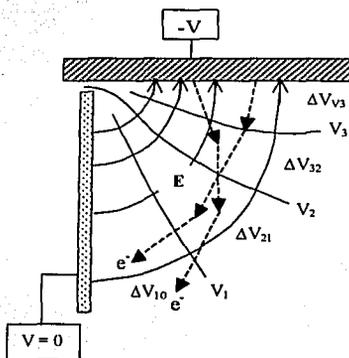


Figura 3.12 Representación de las líneas de campo eléctrico y movimiento electrónico

3.7.3 El campo eléctrico y el campo magnético

Cuando no existe un campo magnético, el inicio de la descarga gaseosa requiere de una energía muy alta –alrededor de 10 a 15 kV, sin embargo, en presencia de un campo magnético, solo se requerirán unos cientos de volts para iniciar la descarga gaseosa. En presencia de un campo magnético, el recorrido medio de los electrones es mayor debido a su trayectoria helicoidal, lo que trae como consecuencia una mayor probabilidad de choque con los átomos de argón (figura 3.13); este hecho es fundamental para alcanzar un estado de plasma auto-sostenido, lo que permite que el proceso de depósito se mantenga por un tiempo indefinido.

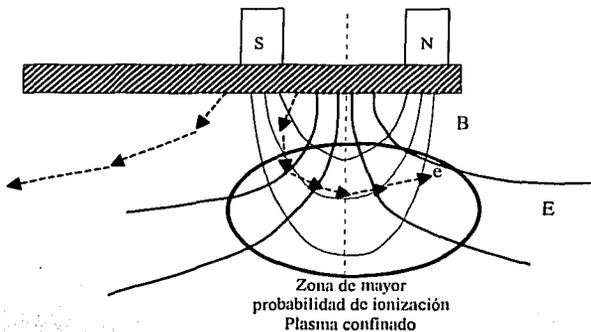


Figura 3.13 En este diagrama se muestra la trayectoria que siguen los electrones por las líneas de campo magnético, también se define la zona de mayor probabilidad de ionización.

En la fotografía 3.3, se ve el plasma confinado por la acción de una geometría e intensidad óptima del campo magnético.



Fotografía 3.3 Plasma confinado en la cámara de crecimiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El movimiento helicoidal de los electrones resulta de la fuerza de Lorentz como se mencionó en el Capítulo 1.

$$\mathbf{F} = e' \mathbf{v} \times \mathbf{B} = evB \quad 3.7$$

y la relación clásica del movimiento circular

$$F = m v^2 / r \quad 3.8$$

No todos los electrones siguen este tipo de comportamiento, en presencia del campo magnético, la trayectoria del electrón se divide en tres casos:

- i. Si el electrón no siente la presencia del campo magnético, éste seguirá una trayectoria por las líneas de campo eléctrico hasta llegar a las paredes del sistema de crecimiento.
- ii. Si en su recorrido por las líneas del campo eléctrico, el electrón siente la presencia de la primera línea de campo magnético, desviará su trayectoria
- iii. Si el electrón no siente la presencia de la primera línea de campo magnético, podría sentir la presencia de la segunda y seguir su recorrido por ésta o por las líneas que le siguen.

Los átomos del gas de trabajo están libres en la cámara de crecimiento, sin embargo, al chocar con los electrones se ionizan por el impacto; así los iones se aceleran debido a la presencia del campo eléctrico intenso e inciden sobre la superficie del blanco, donde colisionan con los átomos superficiales.

Cuando se produce el vapor del material por la acción mecánica, su temperatura es baja, así la presión total del sistema es la suma de la presión residual, la presión del gas de trabajo y la del vapor generado, lo que da como resultado una disminución del camino libre medio en el espacio entre blanco y sustrato. Si hay una gran cantidad de partículas en el medio se producen una serie de choques entre el material expulsado, el plasma y otras partículas, lo cual impide que los átomos que son expulsados viajen en línea recta hasta el sustrato sin que sufran colisiones sucesivas; este hecho provoca que sólo una fracción del material eyectado se deposite sobre el área de sustrato y como consecuencia exista un recubrimiento de las paredes del sistema.

Al bajar la presión en la cámara de crecimiento se alcanza una presión del orden de 10^{-6} Torr, lo cual asegura que el sistema se mantenga libre de impurezas como agua y oxígeno. Al introducir el gas de trabajo, la presión total aumenta hasta el orden de 10^{-3} Torr, con un camino libre medio de aproximadamente 1cm, en el sistema de crecimiento del Laboratorio la distancia entre el blanco y el sustrato se mantiene entre 1.5 y 2.5 cm, por lo que es de esperarse que el número de colisiones del material evaporado sea de 2 a 3 colisiones en promedio antes de incidir sobre el sustrato; esta situación permite asegurar que un porcentaje muy alto de las partículas eyectadas se depositarán sobre el sustrato, de modo que al evaluar la velocidad de crecimiento de la película ésta es de varios cientos de Å seg.

Como se mencionó en el Capítulo 1, la distribución del material eyectado por el método de sputtering en condiciones estáticas cuando las condiciones eléctricas no son extremas corresponde a la distribución de Kunsden. La figura 3.14 muestra el perfil del depósito que se

encontró en pruebas estáticas, en donde la zona de máximo espesor corresponde a la zona de máxima erosión del blanco.



Figura 3.14 Distribución del material al hacer pruebas estáticas

En la figura 3.14 se muestra que existen dos zonas de máxima acumulación de material, el punto máximo está alineado con la normal a la superficie del blanco en los puntos de máxima erosión que es donde el campo magnético y las líneas del campo eléctrico se cortan a 90° , estas zonas coinciden con la máxima producción de iones.

3.8 Parámetros de crecimiento

Para el crecimiento de las películas se tomaron en cuenta los siguientes parámetros:

1. Material del blanco.
2. Presión base de la cámara de crecimiento.
3. Presión parcial del gas de trabajo y camino libre medio.
4. Potencia de la fuente de alimentación de corriente directa.
5. Velocidad lineal del sustrato.
6. Distancia entre blanco y sustrato.

Parámetros de depósito de las pruebas iniciales con sustratos de 25 cm x 25 cm

Los parámetros que se tomaron en cuenta para la producción de las películas por el método de sputtering fueron:

Presión base de la cámara de crecimiento.

Presión de trabajo de la cámara de crecimiento.

Potencia que se le suministra al sistema.

Los parámetros para el Porta Sustrato rotativo:

Velocidad lineal de los cilindros y el número de vueltas.

Material del blanco: Aluminio.

Eficiencia de sputtering a 600 eV con Argón SY = 0.8.

Distancia blanco-sustrato $D_{BS} = 1.5$ cm.

3.9 Procedimientos para la producción de películas sobre cintas.

Para crecer las películas metálicas se usó el dispositivo rollo a rollo, se tomó en cuenta que el sistema es una cámara de depósito en alto vacío por lo que la limpieza es fundamental. En primer lugar, se procedió a limpiar el dispositivo rollo a rollo, la cámara principal y la tapa, utilizando desgrasantes fuertes como acetona y alcohol isopropílico; el proceso de limpieza se realizó con guantes y cubre boca para evitar al máximo la contaminación con grasas humanas y vapor de agua.

El sustrato de PVC se colocó en el rodillo de carga, la cinta sigue la trayectoria que se muestra en el diagrama de la Figura 3.15, posteriormente se fijó al cilindro de arrastre y se mantuvo en tensión.

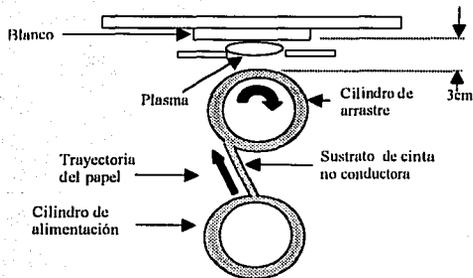


Figura 3.15 Diagrama del Porta Sustrato Rotativo y la Fuente de Sputtering

Una vez colocado el sustrato, el porta sustrato dual se colocó en el interior de la cámara de crecimiento; la flecha que sobresale del cilindro de arrastre se unió mecánicamente al pasamuros mediante una barra, en este proceso fue indispensable asegurarse de que la tensión en la cinta sustrato se mantuviera constante. Por último el sistema se cerró y se procedió a bajar la presión del sistema.

El proceso de bombeo se inicia con la bomba rotativa sellada con aceite (bomba mecánica), iniciando el proceso desde atmósfera hasta un vacío de 3×10^{-3} Torr medido con un sensor de tipo convector en la cámara de crecimiento; se cierra la válvula del bombeo primario y se abre lentamente la válvula de alto vacío instalada en el puerto de entrada de la bomba turbo molecular. El estado del gas cambia de viscoso a molecular, por lo tanto el tiempo de bombeo para alcanzar la presión base del sistema aumenta considerablemente; en el sistema de laboratorio se alcanza una presión base de 3×10^{-6} Torr, medida con un sensor de tipo cátodo frío también colocado en la cámara de crecimiento.

El siguiente paso en el proceso de crecimiento es introducir con el sistema de inyección el gas de trabajo argón (Ar), se conecta la fuente de corriente directa, aplicando un voltaje negativo al blanco. Con la presión de trabajo lista, se produce una descarga en la que los electrones superficiales del blanco salen e ionizan el gas de argón, produciendo un plasma estable, se pone en funcionamiento el porta sustrato rotativo girando a un determinado número de revoluciones por segundo dando como resultado una cantidad de vueltas, una vez que se llevó a cabo el proceso de depósito se apaga la fuente, se cierra el gas de trabajo, se cierra la bomba turbo molecular y se abre la llave de venteo hasta que el sistema de vacío alcanza la presión atmosférica, sacamos el porta sustrato rotativo quitando del cilindro de arrastre la cinta de PVC recubierta (fotografía 3.4.).



Fotografía 3.4 Película de Aluminio depositada sobre PVC. Se puede observar el diámetro de la cámara comparado con la longitud del cilindro.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Desde hace varios años, la investigación aplicada requiere de instrumentación sofisticada, sin embargo, algunos dispositivos simples permiten obtener resultados de gran trascendencia y sobre todo útiles para investigaciones y desarrollos posteriores. El trabajo de física aplicada e instrumentación que desarrollé me permitió construir y optimizar un dispositivo porta sustrato rotativo para producir películas delgadas uniformes sobre sustratos de materiales flexibles poliméricos como PVC o láminas delgadas de algunos metales; además se optimizaron los parámetros de crecimiento en el sistema.

En el presente trabajo, se ha considerado la uniformidad como una condición que se asocia al espesor constante en toda el área de un sustrato sólido, mas aun, para una gran variedad de aplicaciones como superficies reflectivas, la "uniformidad" no resulta una condición indispensable, sin embargo, algunas aplicaciones más sofisticadas como los dispositivos electrónicos actuales, la instrumentación óptica o dispositivos fotovoltaicos requieren de gran uniformidad.

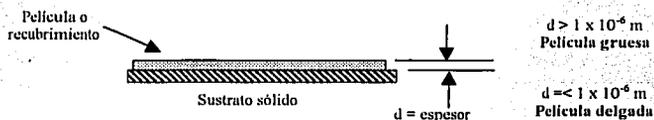
Si la "uniformidad" es una condición esencial, para algunas aplicaciones, el método de crecimiento y el mecanismo de preparación resultan fundamentales; sobre todo cuando se trata de áreas grandes, es decir, áreas mayores a 5 cm^2 .

En el Capítulo 3, se presentó la metodología de crecimiento de películas por el método de sputtering, sin tomar en cuenta su espesor, composición, parámetro de estructura o la distribución del material depositado en el área del sustrato; en este Capítulo, presento la metodología para comprobar la "uniformidad" y los resultados correspondientes.

4.1 La uniformidad de una película.

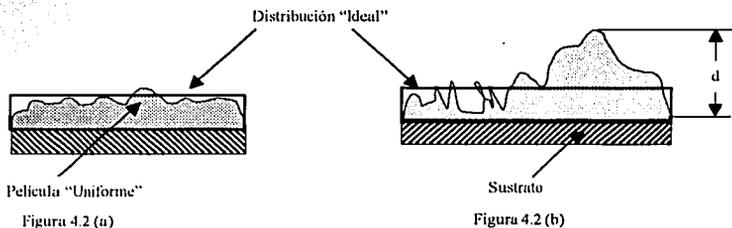
Con objeto de comprobar la hipótesis mencionada al inicio de este trabajo en relación a la metodología para crecer películas uniformes sobre sustratos, fue necesario buscar un parámetro asociado al espesor de una película crecida sobre un sustrato de PVC.

De acuerdo con los conceptos que se presentaron en los capítulos anteriores, una película es un sólido que recubre una superficie; la película tiene una dimensión diferente al material en "bulto" que se denomina espesor (figura 4.1):



4.1 Película sobre sustratos sólido

La distribución del material sobre un sustrato, no llega a ser del todo uniforme, como se puede ver en la figura 4.2. Aquí se presentan dos diagramas esquemáticos del perfil de la distribución de una película sobre un sustrato, el área que encierra el rectángulo, muestra la distribución ideal del material para una película 100% uniforme.



4.2 Perfil de películas sobre sustratos sólidos.

En la Figura 4.2, se muestran dos perfiles de distribución de material sobre el sustrato, en 4.2 (a) el perfil "ideal"-distribución uniforme- se compara con una distribución que se considera uniforme, en virtud de que la diferencia máximo y mínimo espesor es menor a una diferencia establecida previamente que depende de la aplicación final de la película o recubrimiento. En 4.2(b) el perfil real de la distribución real del material muestra una diferencia muy grande entre el máximo espesor y el mínimo, cuando se compara con la $d_{\text{aceptable}}$ resulta

$$d_{\text{aceptable}} < d$$

Por tanto, la película de la Figura 4.2 (b) resulta no uniforme.

La distribución del material no presenta una uniformidad en toda el área de depósito ya que existen zonas con una ligera concentración del material. Para el análisis tomaremos un punto de menor distribución del material y otro con una mayor distribución del material.

En este trabajo diremos que la uniformidad del depósito ha mejorado cuando la distancia entre estos picos tiende a cero.

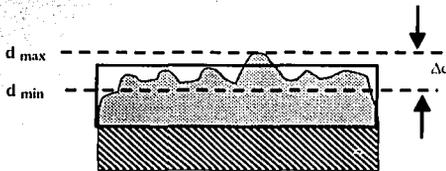


Figura 4.3 d_{max} y d_{min} , son el máximo y mínimo espesor que tiene la película, ambas se toman como parámetros para medir la uniformidad de la película.

4.2 La Densidad Óptica.

Para evaluar la uniformidad de las películas, se seleccionó como parámetro asociado al espesor de la película la "Densidad Óptica" (D.O), la cual está definida como una medida de opacidad de un material; aunque el término densidad óptica está actualmente en desuso, es un término que se emplea a nivel industrial y para muchas aplicaciones ópticas en sustitución de la absorbancia, que es el término actual.

Cuando un haz de luz pasa a través de una muestra o es reflejado por una muestra, la cantidad de luz que es absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la radiación transmitida (I). La transmitancia es un parámetro adimensional que está dado en términos de una fracción de I_0 como un porcentaje y se define como:

$$T = I/I_0 \text{ o } \%T = (I/I_0) \times 100 \quad 4.1$$

La D.O. o absorbancia está definida en términos de la transmitancia de la manera siguiente:

$$A = -\log T \quad 4.2$$

A diferencia de la transmitancia, la absorbancia de un material aumenta a medida que aumenta la atenuación del haz.

Un espectrofotómetro convencional proporciona como medida experimental la D.O. definida como

$$D.O. = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \alpha d \log_{10}(e) \quad 4.3$$

Donde d es el espesor de la película, α la absorptividad o coeficiente de absorción, cuyo valor numérico es diferente para cada material; de acuerdo a esta definición, la densidad óptica es un parámetro proporcional al espesor de la película.

Para conocer el grado de uniformidad de la película en toda el área de depósito, se obtuvo la densidad óptica en diferentes zonas del sustrato. Debido a la distribución del material, la lectura de la densidad óptica no es igual.

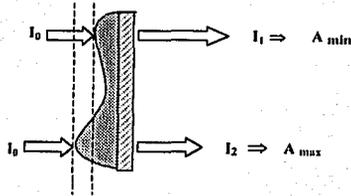


Figura 4.4 El espesor de la película medido en función de la densidad óptica.

El caso "ideal" de uniformidad es de acuerdo a $A_{min} = A_{max}$.

$$A_{min}/A_{max} = 1 \quad 4.4$$

para el caso real, A_{min} es diferente de A_{max} entonces la relación

$$A_{min}/A_{max} < 1 \quad 4.5$$

Es decir la unidad corresponde al 100% de "uniformidad".

Para la evaluación de la uniformidad de las películas y como consecuencia del sistema de crecimiento se obtuvo la razón de espesores, la cual se obtiene a partir de la ecuación

$$D.O. = \alpha d \log_{10}(e) \quad 4.6$$

En el análisis con el espectrofotómetro, longitud de onda se mantiene constante $\lambda = 580$ nm, dado que la densidad óptica varía de un punto a otro, se tiene:

$$D.O_1 = \alpha d_1 \log_{10}(e) \text{ y } D.O_2 = \alpha d_2 \log_{10}(e)$$

El cociente de ambas densidades ópticas da la relación esperada.

$$\frac{D.O_1}{D.O_2} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{d_{\min}}{d_{\max}}$$

RESULTADOS

En esta sección, se muestran los resultados que se obtuvieron del análisis que se aplicó a las películas delgadas uniformes, las cuales se crecieron en el porta sustrato rotativo.

4.3.1 Parámetros de crecimiento

En el Capítulo 3 se presentó detalladamente el mecanismo para producir los recubrimientos uniformes, así como la relación de parámetros de crecimiento, por lo que a continuación se presentan las condiciones y parámetros optimizados que se usaron para hacer los depósitos.

- Presión Base : 2.0×10^{-5} Torr.
- Intervalo de trabajo (presión de argón): 1×10^{-3} Torr – 1.3×10^{-3} Torr.
- Gas de trabajo: argón.
- Potencia eléctrica: (fuente de cd) 300 W.

- Corriente en el cátodo: 0.8 Amp – 1.0 Amp.
- Sustrato: lámina delgada de PVC.
- Fuente de alimentación: fuente de cd.
- Material blanco: Aluminio (Al).
- Distancia sustrato - blanco: 3 cm.

Para la evaluación del sistema de crecimiento de películas uniformes que se desarrolló, se presentan los resultados de uniformidad de 5 películas crecidas sobre sustratos de PVC

En la tabla 4.1 se presentan las áreas que se recubrieron en sustratos de PVC.

Tabla 4.1

Área de recubrimiento
568.08cm ²
554.14cm ²
1844.75cm ²
5774.2cm ²

4.4 Evaluación de uniformidad de películas.

El equipo que se usó para obtener la Densidad Óptica es el espectrofotómetro "Spectronic Génesis 5" instalado en el Laboratorio de Vacío de Películas Delgadas.

Para la densidad óptica de todas las películas se trabajó con un haz monocromático de 570.8 nm

4.4.1 Preparación de las películas para la evaluación de uniformidad.

A los sustratos recubiertos se les hace un corte diagonal, como se muestra en la figura 4.5, lo que da como resultado una cinta de 1.5 cm de ancho y una longitud que depende de las dimensiones del sustrato.

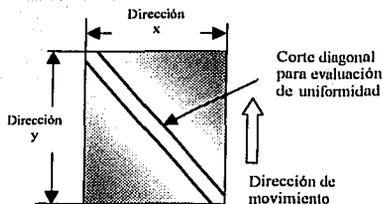
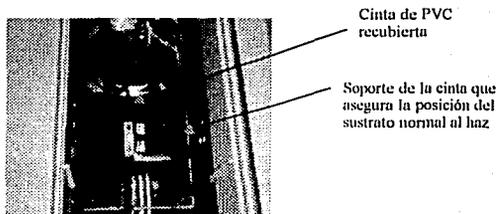


Figura 4.5 Prueba destructiva para la evaluación de la uniformidad.

El método para obtener la densidad óptica de la cinta consiste en seleccionar el borde de la cinta en la dirección de rotación del porta sustratos, posteriormente, se introduce la cinta en el compartimiento del espectrofotómetro (fotografía 4.1), asegurando que el plano de la película sea normal al haz, esta condición reduce al mínimo las pérdidas de intensidad por reflexión y se obtiene la D.O.; el punto de prueba sobre la cinta va cambiando respecto a la fuente luminosa obteniéndose un valor numérico de la densidad óptica.



Fotografía 4.1 La cinta de PVC recubierta dentro del espectrofotómetro.

Los valores de la D.O. se registraron manualmente en una Tabla 1 del Apéndice A. para obtener posteriormente el perfil de espesor en función de la variable seleccionada; los intervalos entre los puntos de prueba son regulares. El espectrofotómetro disponible tiene un intervalo de 0.000 para aire hasta 4.000 para materiales con transmitancia nula.

4.5 Resultados de la Densidad Óptica y evaluación de la uniformidad

Para nuestro estudio de uniformidad se tomaron tres películas, los resultados de Densidad Óptica se muestran en la Tabla 1 del Apéndice A.

Las gráficas siguientes muestran el perfil de la distribución del material sobre el sustrato, en las gráficas, las barras representan los valores de la densidad óptica tomadas en puntos sobre la película.

A lo largo de la cinta se pueden observar intervalos de uniformidad, en las tablas (Tabla 4.2; Tabla 4.3; Tabla 4.4), se muestran estos intervalos, el porcentaje de uniformidad y el área que abarca esa uniformidad.

PELÍCULA 1

Tabla 4.2

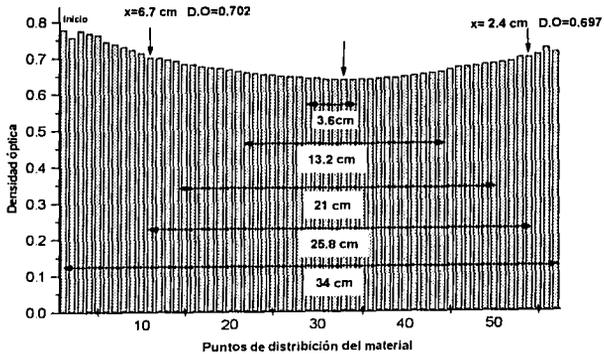
Intervalo	Uniformidad	Área
0 cm – 34 cm	80%	559 cm ²
6.7 cm – 32.4 cm	90%	330.96 cm ²
9 cm – 30 cm	93%	220.57 cm ²
13.2 cm – 26 cm	96%	83 cm ²
17.4 cm – 20.4 cm	99%	5.08 cm ²

El área a la que se hace referencia en la tercera columna, corresponde al rectángulo cuya diagonal es la sección de la cinta evaluada.

Dimensión del sustrato: 602cm²

Longitud de la cinta es de 34 cm, el intervalo entre puntos de prueba es de 0.6 cm

La gráfica 1 muestra el perfil de distribución del material sobre el sustrato de PVC



Gráfica 1. Distribución del material a lo largo del sustrato (película 1).

PELÍCULA 2

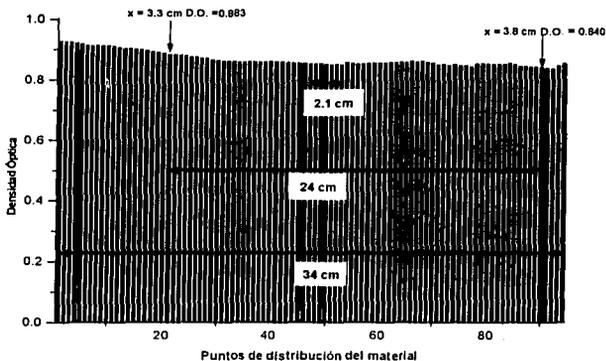
Tabla 4.3

Intervalo	Uniformidad	Área
0 cm – 34 cm	89.9%	559 cm ²
6.5 cm – 32.2 cm	94%	310 cm ²
7.5 cm – 31.5 cm	95%	576 cm ²
9.1 cm – 30.1 cm	96%	201 cm ²
16.5 cm – 18.5 cm	99.5%	4.41 cm ²

Dimensión del sustrato: 602cm²

Longitud de la cinta 34cm.

La gráfica 2 muestra el perfil de distribución del material sobre el sustrato de PVC



Gráfica 2. Distribución del material a lo largo del sustrato (película 2).

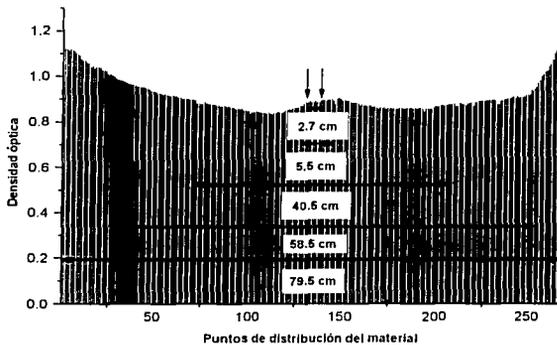
PELÍCULA 3

Tabla 4.4

Intervalo	Uniformidad	Área
0 cm – 79.5 cm	72%	1829.02 cm ²
8 cm – 66.5 cm	86%	1247cm ²
57.5 cm – 17 cm	96%	603.75cm ²
32.1 cm – 37.6 cm	96.9%	11.22cm ²
33 cm – 35.7 cm	98.9%	3.75 cm ²

Longitud de la cinta es de 79.5cm

Perfil de distribución del material de la película 3.



Gráfica 3. Distribución del material a lo largo del sustrato (película 3).

La importancia de la evaluación del espesor de las películas, es comprobar que el sistema que se desarrolló, es eficiente para producir películas uniformes.

De lo anterior se puede inferir que la película no es 100% uniforme, sin embargo, existen intervalos donde se presenta uniformidad. Para calcular el grado de uniformidad en diferentes intervalos se hizo un análisis por secciones, que consiste en obtener el cociente del valor máximo y mínimo de la densidad óptica, los resultados están contenidos en las tablas 2, 3 y 4. Como se puede observar, la uniformidad de las áreas contenidas en el área total del sustrato aumentan considerablemente. El caso extremo es cuando el área tiende a un valor puntual y la uniformidad es de 100%.

Como primer resultado de este análisis se tiene un aumento de la uniformidad conforme disminuye la longitud considerada de la tira y como consecuencia el área que está asociada a dicha longitud también va disminuyendo.

Para cintas de 34 cm de longitud, se encuentra un grado de uniformidad que va del 80% hasta un 99%; en este caso, se encontró que la uniformidad depende de varios factores, entre ellos, el arreglo magnetrón - sistema rotativo que se muestra en la Figura 3.11, en donde se puede observar el porta sustratos colocado dentro de la cámara de crecimiento y por encima de la tapa superior (blanco) el arreglo magnético, que no tiene una posición fija; para el caso de las películas 1 y 2, se encuentra un máximo de espesor al extremo izquierdo en las Gráficas 1 y 2, este aumento puede relacionarse directamente con una posición del campo magnético corrida hacia la derecha respecto del sustrato, este hecho, representa un aumento de espesor debido a un aumento de iones incidentes al extremo del sustrato. A medida que se evalúa el espesor hacia el centro del sustrato, el espesor es más uniforme en virtud de que el campo magnético es más uniforme y la producción de iones responsables de la erosión tiene una distribución más homogénea; ésta posición corresponde al centro del arreglo magnético.

Con ajustes en la posición del campo magnético respecto del sustrato en el interior de la cámara se puede reducir los efectos de borde como se muestra en la Gráfica 2, esto se observa cuando se comparan los intervalos de las Tablas 1 y 2, ya que en la película 1 se tiene una uniformidad que va de 80% al 99% y en la Tabla 2 se alcanza un grado de uniformidad que va del 89.9% al 99.5%.

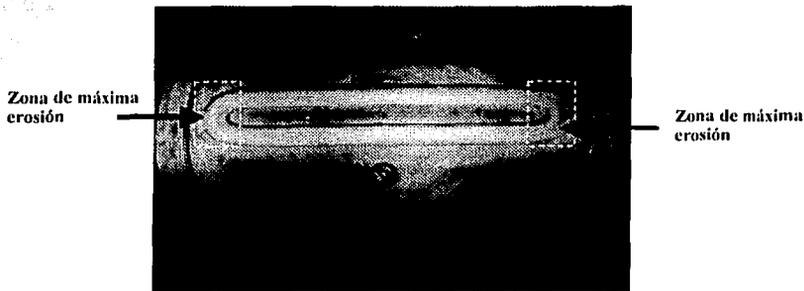
A diferencia de las anteriores, la cinta 3 tiene una longitud de 79.5 cm; la evaluación del grado de uniformidad es igual a las películas anteriores y se encontró que va del 72% al 98.9%.

En el caso de la película 3 se encontró un aumento de la densidad óptica al centro de la cinta sustrato, esto se debe a un desacoplamiento entre el motor de arrastre externo y el sistema de arrastre del sistema porta sustratos rotativo en el interior de la cámara de

crecimiento. La cinta sustrato tiene una longitud mayor al perímetro del cilindro por lo que un desacoplamiento causa un movimiento repentino que provoca un jalón en la cinta almacenada en el cilindro de carga, provocando una disminución en la velocidad uniforme del cilindro porta sustrato.

El aumento de espesor en las orillas, se debe a que en los bordes del imán interno, la concentración de líneas de campo aumenta considerablemente respecto de la sección recta, este aumento del campo de inducción produce dos zonas en los extremos donde la probabilidad de ionización aumenta, lo que tiene como consecuencia una tasa de erosión mayor.

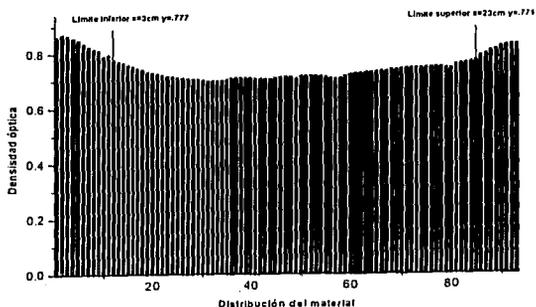
En la fotografía 4.2, se muestra la zona erosionada del blanco de Aluminio, en los extremos de la zona se ha marcado un área unitaria con objeto de comparar la erosión entre los extremos y el centro.



Fotografía 4.2 Blanco erosionado

Como se puede observar, la huella de la erosión en el área unitaria es ligeramente mayor en los extremos cuando se compara con el área central, por lo que se deduce que el aumento de

espesor de la película en los sustratos está directamente relacionado con los efectos de borde del arreglo magnético.



Gráfica 4. Distribución del material en un corte horizontal del sustrato (película 4)

Las cintas que se presentaron son de un corte diagonal, en un corte horizontal de una película el análisis de densidad óptica, de la Gráfica 4 tiene el mismo comportamiento en los extremos.

Gráfica 4 muestra la distribución del material cuando la película es analizada, como se puede ver, los extremos presentan una mayor distribución del material.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES.

De acuerdo con la evaluación de uniformidad de las diferentes películas que se prepararon en el sistema de crecimiento, y que se han presentado en los párrafos anteriores, se desprenden dos tipos de conclusiones: las relacionadas directamente con el desarrollo de la metodología e instrumentación y las asociadas con la evaluación de las películas producidas.

Desarrollo de la metodología e instrumentación

Debe destacarse que la condición de movimiento uniforme del sustrato es indispensable para que la distribución del material sobre el sustrato sea independiente de la distribución generada por la fuente de sputtering en condiciones estáticas, ya sea lineal o de otra geometría. Otros factores adicionales que a nivel del sistema de laboratorio tienen una influencia menor son la homogeneidad y la distribución de temperaturas en la superficie del blanco, así como la distribución del gas de trabajo responsable de generar los iones proyectil que provocan el fenómeno de sputtering en la superficie del blanco.

Para la producción de películas delgadas uniformes, se encontraron los parámetros óptimos de crecimiento, con los cuales se logra tener una descarga auto-sostenida en el tiempo de depósito, factor importante para recubrimientos de grandes áreas.

Parámetros óptimos de crecimiento

- Presión Base : 2.0×10^{-5} Torr
- Intervalo de trabajo (presión de argón): 1×10^{-3} Torr – 1.3×10^{-3} Torr
- Gas de trabajo: argón
- Potencia eléctrica (fuente de cd) 300 W
- Corriente en el cátodo: 0.8 Amp – 1.0 Amp

- Sustrato: lámina delgada de pvc
- Fuente de alimentación: fuente de cd
- Material blanco: Aluminio (Al)
- Distancia sustrato - blanco: 3 cm

Por lo que respecta al aprovechamiento del material el sistema resultó ser bastante eficiente, ya que se logra un perfecto acoplamiento entre la longitud del magnetrón y longitud del cilindro porta sustrato, este hecho implica que durante el proceso de crecimiento se genera vapor y un porcentaje alto se deposita en el sustrato y no en la cámara de crecimiento.

Con los resultados ya presentados se confirma que para producir una película uniforme sobre grandes sustratos no sólo será necesario aumentar la presión en la cámara sino desarrollar un modelo que permita distribuir el gas uniformemente y buscar la geometría y dimensiones óptimas de la cámara de crecimiento.

Evaluación de uniformidad de películas.

El método para obtener el "grado de uniformidad" resultó adecuado para evaluar la metodología rollo a rollo y la instrumentación que se desarrolló; en los resultados de la evaluaciones se dedujeron algunas fallas del sistema de Laboratorio las cuales deberán ajustarse, sin embargo los resultados son satisfactorios.

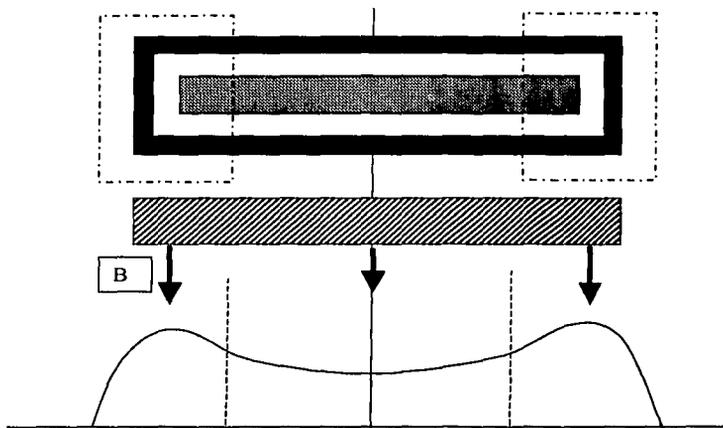
A pesar de que la distribución del material sobre el sustrato no fue 100% uniforme sobre toda el área de depósito, se encontraron áreas en donde la película presenta un grado de uniformidad sobresaliente, sobre todo si se piensa que en la mayoría de las aplicaciones en la investigación, el área de las películas de interés va generalmente de algunos milímetros

cuadrados hasta un cm^2 . Así la metodología desarrollada en este trabajo es aplicable, ya que de acuerdo a la evaluación que se realizó para áreas pequeñas la uniformidad es del 99%. Este hecho es relevante ya que de una muestra grande se pueden generar una serie de muestras crecidas en las mismas condiciones; para la escala industrial el método es igualmente viable, sobre todo si se trata de aplicaciones donde no se requiere de más de 85% de uniformidad.

Al hacer el análisis de uniformidad sobre todos los puntos incluyendo los valores de los puntos extremos, obtenemos una disminución en la uniformidad del área de depósito. Como se muestra en el diagrama de la Figura 4.8, el aumento en los extremos se debe a la distribución natural del material debido a la geometría de la fuente de sputtering tipo magnetrón, el problema se reduce al mínimo cuando la longitud de la fuente de sputtering es mayor que el ancho de la cinta del sustrato. No fue posible determinar el porcentaje de longitud extra en general, ya que depende directamente de la distancia blanco-sustrato, presión de trabajo y potencia eléctrica aplicada.

Como se puede ver en la figura 4.6 la intensidad de las líneas de campo varía, en los extremos del arreglo magnético las líneas de campo son más intensas que en la parte central, lo que ocasiona que un gran número de átomos de argón sean ionizados en los extremos dando como resultado una mayor erosión del blanco en esa zona.

Las zonas laterales con mayor espesor pueden eliminarse si la distancia entre el blanco y el sustrato se reduce. La distancia que se usó para generar las muestras es de 3 cm, en nuestro sistema es imposible disminuir dicha distancia, ya que implicaría elevar la temperatura del sustrato por la presencia del plasma; la temperatura máxima antes de la degradación del PVC es de 80°C .



Distribución de material debido a la configuración rectangular del campo magnético en una fuente de sputtering tipo magnetrón.

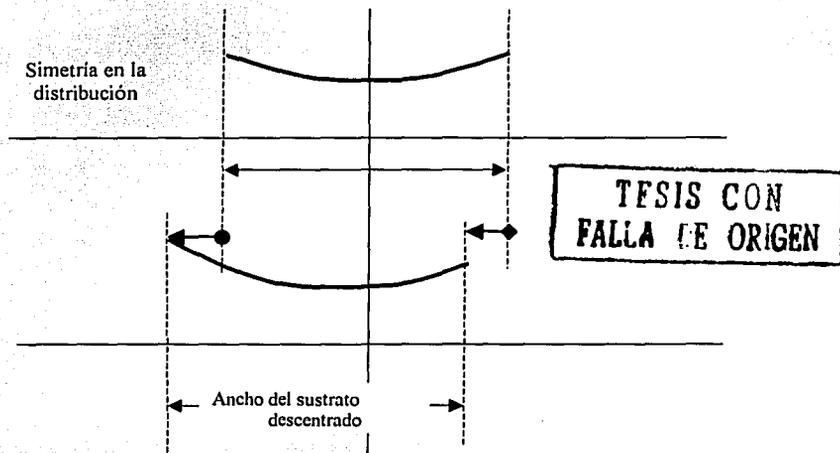


Figura 4.6 Distribución de material de un arreglo magnético rectangular

Al aumentar el área de depósito, es decir, al aumentar la longitud del sustrato, el problema anterior no se elimina, sin embargo, el área de uniformidad aumenta si se toma en cuenta una cinta interna, tomando como límites el interior de los bordes de mayor espesor. Esto implica que si el ancho del sustrato es de 30 cm, se puede obtener una cinta de 20 cm de ancho por varios metros de longitud recubiertas con una película o recubrimiento uniforme.

Como conclusión final del presente trabajo y de acuerdo a los resultados de evaluación de uniformidad puede expresarse que la hipótesis inicial se cumple de manera satisfactoria, sin embargo para el caso del sistema de Laboratorio, deben diseñarse algunos componentes del sistema de rotación para evitar al máximo los efectos de cambios de velocidad del sustrato, los cuales a simple vista pueden ser imperceptibles, pero para ciertas aplicaciones como películas multicapa con espesor controlado resultan poco favorables. Es claro que la metodología resulta apropiada a escala del Laboratorio y es aplicable a escala industrial, en este sentido resulta un método más eficiente que otros procesos de crecimiento de películas como la evaporación térmica al vacío, cuya eficiencia -material depositado a vapor generado- es menor al 30%.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SUGERENCIAS

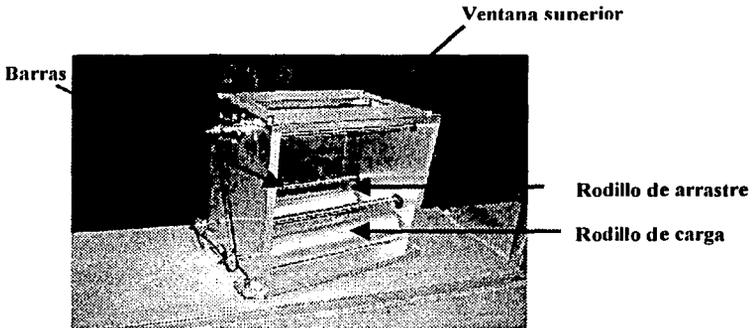
Si lo que queremos es depositar un material sólido distinto al Aluminio, se fija el blanco del material a depositar en el porta blanco ver figura 3.2 capítulo 3.

Como algunos materiales requieren de mas tiempo para evaporarlos, la velocidad del porta sustrato se puede variar programando el motor para que rote a la velocidad requerida.

El porta sustrato rotativo ha sido utilizado para blancos de Aluminio, Silicio P, Silicio N, Acero, en todos se ha logrado tener deposito sobre el PVC.

Proyectos futuros

Siguiendo en la línea de producción de películas delgadas uniformes en grandes áreas, diseñé otro porta sustrato rotativo más eficiente que el anterior, el cual se construyó en el laboratorio del Instituto de Física de la UNAM. Este sistema se muestra en la Fotografía 4.3.



Fotografía 4.3 Portasustrato rotativo

El sistema cuenta con una ventana superior, la cual permite delimitar el área de depósito, eliminando el exceso de material en los extremos. La función de las barras es dar una mejor tensión al PVC, al pasar del cilindro de carga al cilindro de arrastre y viceversa.

Una ventaja de gran importancia es depositar varios materiales in situ teniendo como resultado películas multicapa, sin romper el vacío, eliminando así la contaminación en la interfase.

Apéndice A

Valores de la Densidad Óptica

Puntos de distribución del material	Película 1	Película 2	Película 3
1	0.778	0.929	1.128
2	0.758	0.927	1.122
3	0.776	0.925	1.118
4	0.768	0.921	1.113
5	0.763	0.918	1.118
6	0.745	0.913	1.113
7	0.746	0.911	1.111
8	0.740	0.913	1.104
9	0.731	0.912	1.097
10	0.722	0.912	1.092
11	0.714	0.909	1.075
12	0.702	0.906	1.069
13	0.701	0.902	1.069
14	0.696	0.902	1.062
15	0.692	0.900	1.057
16	0.684	0.899	1.042
17	0.682	0.896	1.047
18	0.676	0.892	1.037
19	0.673	0.889	1.041
20	0.672	0.886	1.040
21	0.666	0.883	1.039
22	0.662	0.883	1.028
23	0.659	0.88	1.026
24	0.656	0.877	1.022
25	0.653	0.874	1.011
26	0.651	0.873	1.007
27	0.648	0.870	1.002
28	0.647	0.869	0.997
29	0.646	0.865	0.990
30	0.641	0.863	0.985
31	0.642	0.861	0.982
32	0.639	0.86	0.979
33	0.639	0.858	0.978
34	0.638	0.857	0.973
35	0.638	0.857	0.970
36	0.640	0.858	0.968
37	0.640	0.858	0.965
38	0.641	0.858	0.962
39	0.643	0.858	0.960
40	0.644	0.859	0.959

Apéndice A

Valores de la Densidad Óptica

41	0.648	0.858	0.955
42	0.650	0.858	0.955
43	0.653	0.856	0.952
44	0.657	0.854	0.952
45	0.660	0.854	0.952
46	0.665	0.854	0.949
47	0.672	0.851	0.947
48	0.673	0.852	0.941
49	0.676	0.853	0.936
50	0.679	0.850	0.934
51	0.681	0.849	0.931
52	0.685	0.850	0.928
53	0.688	0.849	0.924
54	0.697	0.855	0.925
55	0.697	0.853	0.920
56	0.706	0.852	0.922
57	0.724	0.852	0.918
58	0.712	0.853	0.916
59		0.855	0.914
60		0.856	0.916
61		0.856	0.914
62		0.857	0.911
63		0.856	0.907
64		0.858	0.906
65		0.857	0.902
66		0.861	0.902
67		0.858	0.901
68		0.860	0.899
69		0.857	0.897
70		0.854	0.896
71		0.849	0.896
72		0.850	0.894
73			0.881
74			0.880
75			0.878
76			0.879
77			0.886
78			0.880
79			0.878
80			0.877
81			0.875
82			0.875
83			0.872

Apéndice A

Valores de la Densidad Óptica

84			0.873
85			0.868
86			0.867
87			0.871
88			0.867
89			0.867
90			0.865
91			0.863
92			0.862
93			0.857
94			0.858
95			0.858
96			0.856
97			0.850
98			0.849
99			0.847
100			0.844
101			0.839
102			0.841
103			0.843
104			0.845
105			0.843
106			0.841
107			0.838
108			0.838
109			0.837
110			0.835
111			0.838
112			0.836
113			0.834
114			0.838
115			0.839
116			0.845
117			0.842
118			0.842
119			0.843
120			0.850
121			0.852
122			0.870
123			0.865
124			0.866
125			0.862
126			0.858

Apéndice A

Valores de la Densidad Óptica

127			0.861
128			0.860
129			0.858
130			0.859
131			0.860
132			0.858
133			0.858
134			0.856
135			0.858
136			0.859
137			0.860
138			0.858
139			0.856
140			0.861
141			0.859
142			0.859
143			0.858
144			0.86
145			0.858
146			0.859
147			0.859
148			0.856
149			0.847
150			0.858
151			0.858
152			0.856
153			0.858
154			0.861
155			0.866
156			0.864
157			0.866
158			0.870
159			0.869
160			0.868
161			0.872
162			0.873
163			0.874
164			0.876
165			0.877
166			0.866
167			0.866
168			0.88
169			0.877

Apéndice A

Valores de la Densidad Óptica

170			0.876
171			0.872
172			0.878
173			0.881
173			0.883
175			0.871
176			0.885
177			0.886
178			0.89
179			0.892
180			0.892
181			0.891
182			0.893
183			0.894
184			0.895
185			0.896
186			0.897
187			0.894
188			0.879
189			0.880
190			0.890
191			0.890
192			0.895
193			0.895
194			0.898
195			0.901
196			0.905
197			0.910
198			0.903
199			0.909
200			0.907
201			0.907
202			0.908
203			0.909
204			0.916
205			0.918
206			0.918
207			0.935
208			0.938
209			0.944
210			0.952
211			0.970
212			0.982

Apéndice A

Valores de la Densidad Óptica

213			1.001
214			1.010
215			1.021
216			1.027
217			1.045
218			1.053
219			1.073
220			1.101
221			1.115
222			1.122
223			1.155

BIBLIOGRAFÍA

1. Chapman Brian, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York (1980).
2. Mattox D.M., *Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review*, J. Vac. Sci. Technol. A 7 1105-1114 (1989).
3. Kiyotaka W., Hayakawa S., *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, New Jersey (1992).
4. Taga Y., Takahasi R, *Role of kinetic energy of sputtered particles in thin film formation*, Surface Science 386 231-240 (1997)
5. Konuma M., *Film Deposition by Plasma Techniques* Springer-Verlang, Berlin (1992).
6. Westwood W.D. *Sputter Deposition Processes*, MRS Bulletin/ December 46-51 (1988)
7. Carlo S.R., Perry C., Torres J., Howard D. *Metallization of poly (vinylchloride) by Fe, Ni, Cu, Ag, and Au*, J. Vac. Sci. Technol. A 20 350-355 (2002)
8. Venables J., Spiller G. Hanbücken, *Nucleation and growth of thin films*, 47 399-459 (1984)
9. Westwood W.D., *Sputter Deposition*, AVS, Ottawa (1997)
10. Eckertová Ludmila, *Physics of thin films*, Plenum Press, New York and London (1977)
11. Bunshah, R.F.,(ed.) *Handbook of Deposition Technologies for Film and Coatings* Noyes publications Park Ridge, New Jersey 1994
12. Kiyota W., Hayakawa S., *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, New Jersey (1992).
13. Bach H., Krause D.(eds), *Thin films On glass*, Springer (1997)
14. Andrezza P, Andrezza-Vignolle C, Rozenbaum JP, Thomann A-L, Brault P. *Nucleation and initial growth of platinum islands by plasma sputter deposition. Elsevier. Surface & Coatings Technology, vol.151-152, 1 March 2002, pp.122-7. Switzerland. AN: 007242395*
15. Bauer Henry H., Christian Gary D, O'Reilly James E. *Instrumental Analysis* Allyn and Bacon, Inc. Boston (1978)

16. Skoog Douglas A., Leary James J. *Análisis Instrumental* McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A. España (1994)
17. Espectronic Genesys 5 Spectrophotometers *Operator's Manual* Milton Roy
18. Bach Hans, Krause Dieter, *Thin Films on Glass*, Springer (1997).
19. C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, A. Amaral *Properties of ITO films deposited by r.f. PERTER on unheated polymer substrates- dependence on oxygen partial pressure. Thin Films Solid, vol 427, issues1-2, 3March 2003, pages 215-218.*
20. H. Águas, P. Roca i Cabarrocas, S. Lebib, V. Silva, E. Fortunato, R. Martins. *Polymorphous silicon deposited in large area reactor at 13 and 27MHz. Thin Films Solid, vol 427, issues1-2, 3March 2003, pages 6-101.*
21. Von Engel A, Steenbeck M, *Elektrische Gasentladunger* Vol II, Berlin, J. Springer (1932)
22. S.C. Brown, *Basic Data of Plasma Physics* Cambridge, MA, MIT (1959)
23. V. Milántiev, S. Temkó *Física del plasma*, Editorial Mir Moscú (1987)
24. Hecht Eugene, Zajac Alfred, *Óptica*, Addison Wesley Fondo Educativo Interamericano, S.A. (1974)
25. *Basic Vacuum Practice*, Third Edition, Varian Associates, Inc. 1992