



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**2º. Congreso Nacional de Electrónica
24, 25, y 26 de Septiembre de 2002**

“Diseño y construcción de un reactor para crecimiento epitaxial de CaF_2 por la técnica HF-CVD”

J. I. Becerra-Ponce de León, F. Silva-Andrade
Instituto de Ciencias

E-Mail: ibecerra@ece.buap.mx, fsilva@solarium.cs.buap.mx

Resumen

En la mayoría de los crecimientos epitaxiales de materiales para la elaboración de dispositivos semiconductores, se realizan con técnicas muy sofisticadas y caras como MBE y MO-VPE, lo cuál hace a estas técnicas inalcanzables en muchos laboratorios, ya sea por el costo para su adquisición, el mantenimiento de ultra alto vacío o simplemente por el manejo de sustancias tóxicas como las metal-orgánicas. Se propone el diseño y se construye un reactor de acero inoxidable para el crecimiento epitaxial de películas de CaF_2 empleando la técnica HF-CVD (Hot Filament Vapor Deposition) y empleando al hidrógeno atómico como agente reactante. La fuente de generación del hidrógeno atómico consiste de un filamento de tungsteno (W) a una temperatura alrededor de los 2000°C en un ambiente de hidrógeno molecular. El reactor permite el procesamiento del CaF_2 a temperaturas elevadas por tiempos relativamente grandes para el crecimiento de películas. Debido al ambiente agresivo de los subproductos de la reacción (ácido fluorhídrico), el bulbo de cuarzo de la lámpara que contiene el filamento, se le diseñó una cubierta de tungsteno del mismo para evitar ser atacado. Las temperaturas que se alcanzan son alrededor de los 850°C . Se muestran perfiles de temperaturas medidos “in situ” para determinar la variación en la temperatura en el proceso completo.

Introducción

La técnica de transporte químico en fase vapor a corta distancia (CSTV) “close space vapor transport”, fue introducida como una técnica de crecimiento de películas delgadas de GaAs, que consiste de un arreglo de emparedado de una fuente sólida y un sustrato, ambos cristales son separados por un anillo de cuarzo. Para lograr una reacción química reversible es necesario un ambiente reactante que para este caso se emplea hidrógeno molecular y vapor de agua [1,2], que a temperaturas relativamente elevadas generan una reacción química en la superficie del GaAs y realizando un gradiente en temperatura para que se pueda realizar un transporte de los subproductos de la reacción, generando un crecimiento epitaxial en las regiones de más baja temperatura; con el único inconveniente de la

incorporación de impurezas residuales. Recientemente se ha sustituido el agente reactante comúnmente empleado (vapor de agua) por hidrógeno atómico, permitiendo el crecimiento epitaxial de diversos compuestos semiconductores [3-5].

Para lograr un crecimiento epitaxial se emplea de forma adicional un filamento caliente de tungsteno, responsable de la generación del hidrógeno atómico a partir de un ambiente de hidrógeno molecular.

En el presente trabajo se han sustituido los materiales fuente y sustrato, empleando para el caso de la fuente un cristal de CaF_2 y como sustrato un cristal de $\text{Si}(111)$. Las separaciones y arreglos (fuente y sustrato) se varían para optimizar el crecimiento. La separación entre fuente y sustrato es por un anillo separador y se cambia el arreglo adicionando una canastilla de tungsteno a una separación de 5 mm del filamento caliente, para la generación de compuestos volátiles provenientes del CaF_2 . Esta canastilla es expuesta directamente al hidrógeno atómico. Los compuestos volátiles generados llegan a la superficie del sustrato (colocado a 5 mm del material fuente). Pero como no se encuentra el ambiente cerrado, se considera a esta técnica como un depósito químico en fase vapor empleando filamentos calientes.

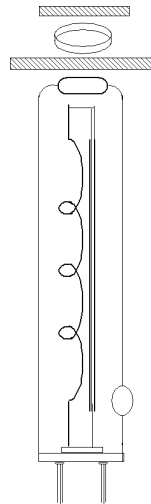
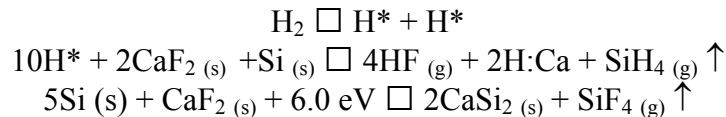


Fig. 1 Sistema para el depósito químico en fase vapor con hidrógeno atómico. 1) filamento caliente, 2) fuente-sustrato, 3) porta sustratos de cuarzo, 4) anillo de cuarzo, 5) entrada de hidrógeno, y 6) sustrato.



Para llevar a cabo el crecimiento epitaxial se mantiene un gradiente de temperatura entre la muestra y el sustrato, y se utiliza un reactivo que reaccione tanto en la fuente como en el sustrato, en este caso hidrógeno atómico. Un gradiente en concentración de compuestos volátiles generado por las reacciones provoca un flujo del CaF_2 para que emigre hacia el sustrato, en donde llegará a la descomposición de este compuesto mediante una reacción inversa para formar la película epitaxial:



El arreglo experimental propuesto para crecer con hidrógeno atómico, permite pensar en múltiples aplicaciones para la manufactura de los dispositivos semiconductores en la electrónica y en la optoelectrónica. Se ha determinado que controlando las variables del proceso de crecimiento se podrá mejorar la morfología superficial, las propiedades eléctricas y ópticas; tales variables son la temperatura del filamento de tungsteno, la distancia entre el filamento y las muestras, la separación entre fuente y sustrato, el flujo de hidrógeno molecular, y la presión del reactor.

Diseño y Construcción del reactor para crecimiento epitaxial de CaF_2 por depósito químico en fase vapor empleando un filamento caliente de Tungsteno.

Para el diseño del reactor, se consideraron algunas de las posibles reacciones químicas de los elementos involucrados, tales como CaF_2 , SiO_2 , Si , y H_2 .

Se diseñó y construyó un tubo-reactor cilíndrico de acero inoxidable 304 (acero plata), con un diámetro de 6.5 cm, largo de 60.0 cm y espesor del reactor de 5 mm. Este tubo-reactor se selló por uno de los extremos, soldando una placa de acero del mismo tipo. El otro extremo del tubo-reactor se diseñó una tapa en acero inoxidable que permitiera por un lado la carga y descarga de muestras a procesar, manteniendo un ambiente sellado herméticamente; como la tapa se diseñó del tipo abierto se le anexó una base metálica que se le designó "platina" que es en primera instancia para mantener el ambiente del tubo-reactor sellado, pero también se consideró que tuviera al menos 6 pasamuros eléctricos para alimentación eléctrica del filamento y la medición de la temperatura empleando termopares; además se consideró que la "platina" debe tener una entrada y salida de gases así como el proceso de evacuación del vacío mecánico. Para el sello

hermético del reactor se maquinó el cuerpo de la tapa de forma que ejerciendo presión mecánica sobre un arosello de *vitóntm* se tuviera contacto (metal-*vitónTM*) entre las dos partes metálicas; lo mismo será en parte inferior de la tapa conteniendo un canal para alojamiento parcial de otro arosello. Así se logra por un lado el sello del tubo-reactor con tapa y otro arosello entre la tapa y la “platina”.

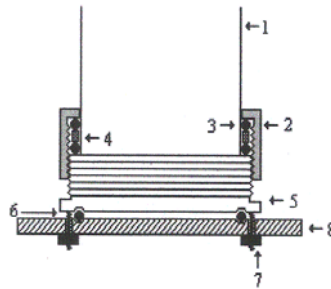


Fig. 2 Diseño de la tapa del tubo-reactor para crecimiento de CaF_2 . 1) tubo-reactor en acero inoxidable, 2) tapa-rosca que ejerce presión sobre los arosellos, 3) arosellos de *vitónTM*, 4) anillo separador de acero inoxidable, 5) cuerpo de la tapa, 6) arosellos, 7) tornillos-tuercas, y 8) platina.

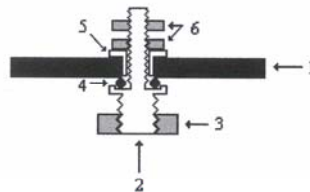


Fig. 3 Diseño del pasamuro eléctrico. 1) platina, 2) cuerpo del pasamuro en acero inoxidable, 3) tuerca, 4) arosello de *vitónTM*, 5) aislante eléctrico, y 6) tuercas de acero inoxidable.

Para realizar el aislamiento eléctrico, se consideró el uso de material aislante como “*nylamidTM*” maquinado en forma de sombrero, por la cara inferior de la platina se coloca un arosello y por presión mecánica de una tuerca se logra el sello hermético de este pasamuro eléctrico.

En la base de la platina se coloca una base para el bulbo que genera el hidrógeno atómico; tanto la tapa del tubo-reactor como la platina están diseñados para soportar una temperatura de 220°C , que es la temperatura que soportan los arosellos. El bulbo que genera el hidrógeno atómico (temperatura alrededor de 2000°C) se instaló a una altura de 15 cm, que corresponde a la parte central del reactor y de esta manera evitar un calentamiento excesivo en la tapa. El poste que soporta la base para insertar el bulbo que contiene el filamento de

tungsteno proviene de una lámpara de proyección OSRAM modelo FEL CP/77 de 1000 Watts, aun voltaje de 120 V_{AC}.

La lámpara es desvastada en la parte superior hasta tener 7.6 cm de altura desde la base. La preparación del bulbo para la generación de hidrógeno atómico consistió en el desvastado mecánico con lija de SiC por un extremo y una perforación circular para introducir el hidrógeno molecular; adicionalmente se preparó una placa de cuarzo de “1x1” con un orificio de 6 mm de diámetro en el centro, con la finalidad de exponer el sustrato a los compuestos volátiles que se generan en el interior del bulbo.



Fig. 4 Arreglo experimental para el crecimiento de CaF₂ empleando hidrógeno atómico

Para realizar el vacío en el reactor y evacuar el aire presente se instaló una bomba mecánica, que alcanza su máximo valor de vacío en 10⁻⁴ torr, con esta bomba y una válvula se puede controlar la presión del reactor y permite trabajar en un rango de presiones por debajo de la atmosférica (presión reducida).

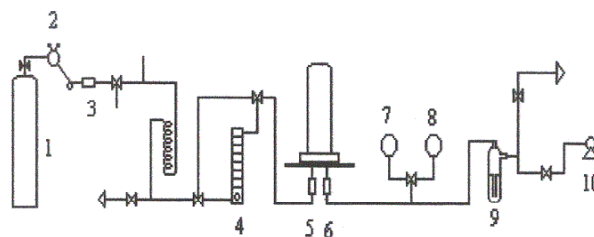


Fig. 5 Diagrama de la red de gases para el reactor. 1) cilindro de hidrógeno de ultra alta pureza, 2) manómetro, 3) filtro de partículas hasta 0.5 μm de diámetro, 4) flujómetro Matheson 602, 5) y 6) dos válvulas “check”, 7) y 8) medidores de vacío, 9) trampa de vacío, y 10) bomba para generar vacío mecánico.

La base externa del reactor está sujeta sobre una mesa de trabajo que contiene un flujómetro Matheson, que será una de las vías de llenado de gas del reactor y será la vía para la generación de hidrógeno atómico, y para el direccionamiento del flujo de gases se utiliza llaves de tres vías. El vacío del reactor se mide con un vacuómetro de aguja y permite el monitoreo del vacío del llenado y proceso de crecimiento del reactor. Como medida de seguridad el sistema cuenta por una línea adicional de nitrógeno extra seco (para carga y descarga de muestras) para evitar el escape de hidrógeno o sub-productos de las reacciones químicas. Además cuenta con una trampa de vacío para evitar el contacto entre el ambiente del reactor y la atmósfera. Para la puesta a punto y optimización del reactor se realizaron varios procesos de calentamiento (sin muestras), con la finalidad de reproducir una u otra vez y dar confiabilidad del proceso.



Fig. 6 Sistema de crecimiento completo empleando hidrógeno atómico

Para determinar el perfil de temperaturas durante el proceso de muestras se empleó un multímetro protek modelo 506 (con medición de temperatura), conectado con puerto serial a una computadora, dado que la temperatura de las muestras depende de la temperatura del filamento que genera el hidrógeno atómico, así como del voltaje de operación, de la potencia y la resistencia del material, se fijó la temperatura para determinar cada perfil de temperatura repitiendo los procesos de calentamiento por 30 minutos (3 veces).



Fig. 7 Fotografía que muestra la agresión del bulbo por ambiente de los sub-productos de Reacción.

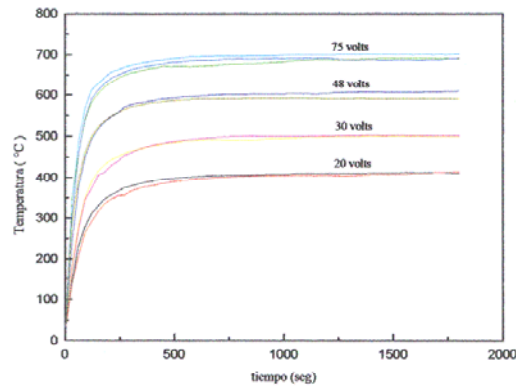


Fig. 7 Perfiles de temperatura en función del voltaje en el filamento

Para determinación de la temperatura del filamento que genera el hidrógeno atómico se empleó una técnica indirecta, midiendo los cambios de resistencia en el filamento, los valores de corriente y el voltaje del filamento; de manera que a temperatura ambiente se puede determinar la longitud de alambre que forma el filamento (porque el filamento de la lámpara desde la fábrica viene cristalizado), y no es posible estirarlo. Se mide el diámetro de una espira, para determinar el área de sección transversal, y relacionando la resistividad del tungsteno a diferentes temperaturas [6].

Muestra No.	Temperatura (C)	Ganancia en peso (mg)
1*	2025 v	----
2*	2025 v	----
3	2000 v	0.12
4	2000 v	0.14

Tabla I.1 Crecimiento de CaF_2 sobre Si(111) empleando hidrógeno atómico

De la tabla I.1 se muestran las condiciones de crecimiento y los resultados obtenidos para la ganancia en peso. El tiempo de crecimiento para todos los casos fue de 60 s y la fuente del material CaF_2 cristalino. Los asteriscos indican las fuentes de CaF_2 en pastilla (polvos empastillados a 1 tonelada de presión).

Conclusiones

De los análisis realizados para la caracterización de las películas delgadas del reactor de crecimiento construido y en ambiente de hidrógeno atómico, se concluyen los siguientes aspectos:



- Se obtuvieron crecimientos de películas delgadas solo en la fuente CaF_2 cristal.
- Se observaron morfologías superficiales de CaF_2 en forma de aglomerados o islas definidas 3D, con un máximo de altura de 14 nm.
- Que de acuerdo a la literatura de las morfologías superficiales de CaF_2 obtenidas, son típicas de los procesos de deposición química.
- De acuerdo a los análisis realizados a las películas crecidas de CaF_2 se realiza transporte de material.
- El tipo de películas crecidas de CaF_2 presentaron un espesor de de $0.94 \mu\text{m}$.
- El ambiente de hidrógeno atómico en el proceso de crecimiento permite obtener transporte de material, y
- El reactor de acero inoxidable diseñado y construido, cumple con las condiciones para obtener crecimientos epitaxiales de buena calidad cristalina.

Bibliografía

- [1] H. Nicoll, J. Electrochem. Soc. 110, (1963), p. 1165
- [2] P. Robinson, RCA Rev. 21, (1963), p. 574
- [3] E. Gottlieb, and J. F. Corboy, RCA Rev. 21, (1963), p. 585
- [4] E. Sirtl, PHYS. Chem. Solids. 24, (1963), p. 1285
- [5] N. Guelton, R. G. Saint-Jacques, D. Cossement, G. Lalande, and J. P. Dodelet, *Microscopy of Emiconducting Materials*, Ed. Cullis, A. G. and Lang, N. J. Institute of Physics, Bristol (1991), p. 415