



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**Construcción de un reactor HFCVD y simulación del mecanismo de
reacción para el depósito de películas SRO**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctora en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Xochitl Aleyda Morán Martínez 217570730

Dirigida por:

José Alberto Luna Lopez
Director

Godofredo García Salgado
Co-Director

©BUAP, 12 de Enero de 2022
Todos los derechos reservados.
Beca CONACyT # 480691

Contenido

RESUMEN.....	4
Agradecimientos.....	5
Introducción.....	7
JUSTIFICACIÓN	8
OBJETIVO GENERAL	9
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	9
CAPÍTULO 1.....	10
ANTECEDENTES	10
1.1 Películas de óxido de silicio rico en silicio (SRO)	10
1.2 Técnicas de obtención de películas de óxido de silicio rico en silicio	11
1.3 Física fundamental en la cámara de depósito de un reactor HFCVD	12
1.4 Tiempo de residencia de las especies en la cámara de reacción	14
1.5 Química de un reactor HFCVD	15
1.5.1 Superficies catalizadoras y reacciones catalíticas.....	15
1.6 Distribución de la temperatura del gas en un reactor catalítico	17
1.7 Descomposición catalítica de moléculas diatómicas:H ₂ , N ₂ , y O ₂	17
1.8 Descomposición catalítica de SiH ₄ /H ₂ y las reacciones en fase gaseosa	18
1.9 Modelos de Dinámica Computacional para reactores CVD.....	19
1.10 Mecanismo de reacción en un reactor de depósito químico en fase vapor asistido por plasma para el depósito de películas SRO.....	20
REFERENCIAS	23
CAPITULO 2 DESARROLLO TEORICO-EXPERIMENTAL	26
2.1 Desarrollo Experimental.....	27
2.1.2 Descripción general del reactor HFCVD para el depósito de películas SRO.	28
2.1.3 Cámara de reacción	28
2.1.4 Regadera y soporte de fuentes.....	29
2.1.5 Calentamiento de sustrato y soporte de sustrato.....	30
2.1.6 Soporte del Sustrato	30
2.1.7 Sistema de vacío.....	31
2.1.8 Gases de entrada.....	32
2.1.9 Sistema de energía	32

2.1.10 Control de Temperatura.....	33
2.2 DESARROLLO TEÓRICO DEL REACTOR HFCVD PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS SRO.....	35
2.2.1 Modelo 0D del mecanismo de reacción en fase gaseosa para películas SRO.	35
2.2.2 Geometría del modelo 3D y 2D	37
2.2.4 Mallado.....	39
2.2.5 Reacciones superficiales para el crecimiento de películas SiO ₂	43
REFERENCIAS	43
CAPITULO 3.....	44
RESULTADOS.....	44
3.1 INSTALACIÓN Y PRUEBAS EXPERIMENTALES DEL REACTOR HFCVD	44
3.1.2 Caracterización de los filamentos	44
3.1.3 Caracterización del calentador del sustrato	46
3.2 RESULTADOS TEÓRICOS DE LA SIMULACIÓN EN COMSOL MULTIPHYSICS	47
3.2.1. Perfil y contornos de temperatura en 2D y 3D	47
3.2.2 TRANSPORTE DE MASA	49
3.3.3 Modelo 0D Concentración de las especies en (mol/m ³)	53
3.3.4 Concentración del reactor HFCVD de las especies precursoras en el modelo 2D....	54
REFERENCIAS	58
CONCLUSIONES.....	59
APENDICE.....	60
A.1 Propiedades Termodinámicas de Estado Estándar para el Mecanismo en Fase gaseosa	60
A.2 Expresiones De Velocidad De Reacciones Químicas	61
A.3 Datos de las constantes en la ecuación de Arrhenius	63
A.4 Formato de las propiedades de transporte.....	64
A.5 Datos termodinámicos y de transporte de las especies en fase gaseosa de la cinética química de las películas SRO en formato (NASA9)	64
A.5.1 Datos termodinámicos.....	64
A.5.2 Datos de transporte	67

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se diseñó un reactor HFCVD para el depósito de películas de óxido de silicio rico en silicio (por sus siglas en inglés, SRO). En este nuevo diseño se agregó un calentador en la parte donde se ubica el sustrato y cuenta con un sistema de control de la temperatura, mediante esta implementación se busca uniformizar la temperatura del sustrato y así poder obtener mejores depósitos para que las propiedades morfológicas y estructurales de las películas SRO sean de mejor calidad, con el controlador de temperatura se busca tener un mejor control en la temperatura del sustrato, así como una medición más precisa de la temperatura de depósito. La configuración que se diseñó fue maquinada en el taller del Posgrado en Dispositivos Semiconductores. Los componentes del reactor como el sistema de vacío, la potencia de los filamentos y los gases precursores, fueron instalados dentro de la cámara de vacío. Una vez que se fabricaron todas las piezas, el reactor fue armado e instalado en el laboratorio y conectado a los sistemas antes mencionados. Además del diseño y construcción, también se realizó la simulación de la fisicoquímica del proceso de depósito y del mecanismo de reacción en fase gaseosa y de reacción superficial. La simulación realizada se hizo mediante COMSOL MULTIPHYSICS, el software se obtuvo a través del laboratorio de super-cómputo del sureste de México, de la BUAP mediante el proyecto 201703124C. La simulación consistió en obtener un modelo en 2D y 3D del reactor HFCVD, mediante COMSOL se resolvieron las ecuaciones de energía, conservación de masa y momento. También, mediante la investigación de diversos mecanismos en la literatura se introdujo un mecanismo de reacción en fase gaseosa y un mecanismo de crecimiento de la película SRO. De los mecanismos introducidos al modelo se resolvió las expresiones de velocidad de reacción, transporte de especies, así como las velocidades de reacción de las reacciones superficiales de la película SRO. La solución de los modelos mencionados permitió obtener un perfil de temperatura y de velocidad en el reactor HFCVD, de las expresiones de velocidad de reacción y de transporte de especies se pudo obtener una aproximación de la concentración de las principales especies precursoras en el reactor HFCVD y una tasa de reacción de crecimiento de la película. Dicha simulación con los diferentes modelos incluidos permite tener una mejor comprensión de la influencia de los parámetros de depósito en el crecimiento de las películas de SRO, así como también poder aplicar la simulación teórica al proceso experimental de las películas.

Agradecimientos

*Primero quiero dar gracias a **Dios** por darme las fuerzas y la salud en estos tiempos tan difíciles de pandemia.*

*Por estas líneas quiero expresar mi gratitud y reconocimiento hacia el **CONACyT** por ser una institución que fomenta el desarrollo científico en México. En mi caso por proporcionar una beca con **No. 480691** durante el periodo 2017-2021, la cual permitió mi desarrollo profesional. Y por el financiamiento mediante el proyecto **CONACyT-CB-255062** para la realización de proyecto de tesis.*

*A la **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla** por proporcionar un ambiente en el cual pude desarrollarme profesionalmente y a nivel personal y ser el vínculo con el **CONACyT**.*

*Al laboratorio de **Super-cómputo del sureste de México de la BUAP** por proporcionar la licencia del uso del software **COMSOL**, esto fue posible mediante el proyecto **201703124C**.*

*Al **Instituto de Ciencias (ICUAP)** por siempre fungir como apoyo para la gestión de recursos económicos y científicos.*

*A la **Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP)** por el financiamiento para la asistencia a congresos.*

*Estoy profundamente agradecida con el **Posgrado en Dispositivos Semiconductores** por proporcionar los medios mobiliarios y científicos para la realización de la tesis.*

Un reconocimiento a mis profesores del posgrado por compartir y enseñar sus experiencias y conocimientos, ustedes fueron una inspiración para mí.

*Un agradecimiento especial al **Dr. José Álvaro David Hernández de la Luz** por su asesoría teórica en el desarrollo de esta tesis.*

*También quiero agradecer a mi asesor el **Dr. José Alberto Luna López** por siempre apoyarme y ser una guía en el desarrollo de esta tesis.*

*A mis compañeros de laboratorio **Zaira, Gabriel y Paty** por ser compañeros tan solidarios y amables considero que son excelentes personas aprendí mucho de ustedes.*

*A mis compañeros de generación **Rodrigo, Iván, Paco y Delfino** por hacer tan ameno las horas en el aula.*

*A **Jorge Lima** por su apoyo técnico en la realización de este proyecto*

*A mis amigas, **Montserrat Oropeza Saucedo, Ana Cristina Carranza y Fanny Karol Lazo Mejía** por compartir momentos tan agradables, por su compañía en tristezas y alegrías, por su apoyo académico y personal.*

A mi familia por siempre impulsarme para poder realizar mis metas, a mi mamá por siempre darme su apoyo incondicional para poder realizar mi trabajo.

*A mi hijo **Adrián** por su compañía y por su amor que me impulsan para seguir
esforzándome por ser mejor persona y profesionalista.*

Introducción

En la actualidad la industria tecnológica se encuentra dominada por la tecnología basada en silicio, por lo que es necesario la obtención de materiales basados en silicio con propiedades importantes en el desarrollo de esta tecnología. Las películas delgadas de óxido de silicio rico en silicio (SRO), también llamado óxido de silicio no estequiométrico (SiO_x), es un material muy estudiado ya que ofrece propiedades tales como conductividad variable, efecto de atrapamiento de carga y fotoluminiscencia [1], estas películas pueden ser usadas en dispositivos fotónicos.

Las propiedades de las películas SRO pueden ser variadas dependiendo del proceso y de la aplicación deseada. El exceso de silicio y los nano-cristales de silicio que crecen dentro de la matriz pueden cambiar en función de los parámetros de depósito. La variación de las variables del proceso, como tiempo de depósito, presión en la cámara de reacción, tasa de flujo de reactantes y temperatura de sustrato permite obtener diferentes propiedades en las películas SRO. Las variables dependen de la técnica de depósito y del diseño del reactor. Las técnicas para la obtención de las películas SRO son depósito físico de vapor por haz de electrones (EB-PVD) [2], depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) [3], Implantación iónica [4], pulverización catódica [5] y depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD) [6]. HFCVD es una técnica exitosa que se ha usado para la obtención de óxidos de silicio no estequiométrico.

Las técnicas CVD para la obtención de SRO reportan el uso de gases reactivos como Silano (SiH_4) y hexametildisilano (HDMS) como fuentes de silicio y óxido nitroso (N_2O) para el oxígeno.

En el presente trabajo se propone el depósito de películas de óxido de silicio rico en silicio mediante un reactor HFCVD usando como principales gases reactivos H_2 , y fuentes sólidas de cuarzo reduciendo el uso de gases tóxicos como el silano. El reactor HFCVD que se utilizará para el depósito de las películas será un nuevo diseño desarrollado en SolidWorks y se procederá a la construcción e instalación de éste. En el nuevo diseño (3D) resultante se simulará la dinámica del fluido y la reacción dentro del reactor con los softwares disponibles (COMSOL).

JUSTIFICACIÓN

Los reactores HFCVD son una alternativa viable en la obtención de diferentes materiales en forma de película tales como óxidos de silicio no estequiométricos, carburos de silicio, oxinitruros de silicio entre otros. La viabilidad de estos sistemas consiste en que permiten el uso de fuentes sólidas que son de un costo menor con respecto a las fuentes en fase gaseosa tal es el caso del silicio. Otra ventaja que ofrece estos sistemas es que los depósitos pueden realizarse a presión atmosférica lo que no requiere sistemas de vacío con altos requerimientos. El interés de construir un nuevo reactor HFCVD es el poder obtener películas de área de depósito mayor es decir una oblea de silicio de 4 pulgadas, ya que los sistemas que se encuentran actualmente disponibles en el centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores son para áreas menores. El SRO es un material de gran interés por su compatibilidad con la tecnología de silicio y por sus propiedades fotoluminiscentes. Por lo que mediante la simulación en COMSOL se busca entender los procesos físicos y químicos que ocurren durante el depósito y poder entender la variación de los parámetros dentro el sistema HFCVD, para poder obtener mejores propiedades morfológicas y estructurales de las películas.

OBJETIVO GENERAL

Construir un reactor HFCVD y simular un mecanismo de reacción para el depósito de películas SRO.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Diseñar un reactor HFCVD mediante SolidWorks.
- Aprender el uso del software COMSOL Multiphysic para la simulación CFD (Dinámica computacional de fluido).
- Hacer la simulación CFD del nuevo diseño para determinar la dirección del flujo, velocidad de flujo y perfil de temperatura en la cámara de depósito.
- Analizar resultados de la simulación CFD.
- Introducir en la simulación CFD la cinética de crecimiento para la obtención de las películas SRO.
- Armar y probar el funcionamiento del nuevo reactor HFCVD.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Películas de óxido de silicio rico en silicio (SRO)

El interés en las películas de óxido de silicio rico en silicio (SRO) es debido a su importancia en el desarrollo de dispositivos integrados, sensores y aplicaciones optoelectrónicas basadas en silicio. El SRO puede ser considerado un material multifase compuesto de una mezcla de óxido de silicio estequiométrico (SiO_2), óxido de silicio no estequiométrico (SiO_x , $x < 2$) y silicio elemental. Las películas SRO pueden ser obtenidas por diferentes técnicas como depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD), depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD), pulverización catódica, depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD).

Después de la obtención de las películas estas son regularmente sometidas a un tratamiento térmico por arriba de 1000°C , bajo este tratamiento la no estequiometría y el exceso de silicio son separados en nano-clústers de silicio (cristalino o amorfo dependiendo de su arreglo estructural atómico), defectos (estados de oxidación) y SiO_2 .

Estudios de microscopía de transmisión electrónica (TEM) en películas SRO obtenidas por PECVD con un exceso de Si del 4-9% han confirmado la existencia de nano-cristales de Si con tamaños de 1-2 nm [7]. Dependiendo del exceso de silicio las películas SRO muestran varias propiedades, alguna de ellas son conductividad eléctrica variable [8], efecto de atrapamiento de carga [9] y fotoluminiscencia [10]. Tales propiedades dependen de la concentración y la naturaleza del enlace químico del Si con entorno. Por ejemplo, la densidad de atrapamiento de carga y la intensidad de la fotoluminiscencia en las películas SRO se incrementa con la disminución de su exceso de silicio. La emisión de luz es una de las propiedades más prometedoras del SRO, ya que lo hace un buen material para dispositivos optoelectrónicos. Se ha observado que en películas depositadas por LPCVD su longitud de onda de emisión junto con su intensidad son sensibles a la cantidad de exceso de silicio y a los parámetros de tratamiento térmico (temperatura y tiempo).

Por sus interesantes propiedades algunas de las aplicaciones propuestas son, dispositivos de emisión de luz visible [11], dispositivos de memoria no volátil o eléctricamente alterable [12], microsensores [13] y dispositivos de un solo electrón [14].

1.2 Técnicas de obtención de películas de óxido de silicio rico en silicio

Existen una gran variedad de técnicas de preparación de películas de óxido de silicio rico en silicio (SRO), la mayoría de ellas ya son métodos estándares ampliamente utilizados en las áreas de investigación y en la industria de materiales semiconductores de tecnología de circuitos integrados basados en silicio. Por ejemplo, dentro de estas técnicas podemos mencionar LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés) que es una técnica que opera en un rango de temperatura de (700-900°C) y PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) por sus siglas en inglés y se encuentra que su temperatura de operación está en un rango < 400°C. Estas técnicas permiten la obtención de películas delgadas, películas con un espesor superior a los 100nm. También es posible obtener películas de procesos CVD térmicamente activados a diferentes temperaturas, composición de gas, presión total, o incluso diferentes maneras y orden de introducir varias fuentes gases dentro del reactor, estas combinaciones resultan en diferentes materiales con diferentes propiedades. Otras maneras de preparar películas SRO incluye pulverización catódica (Sputtering) e implantación iónica.

Las películas SRO por LPCVD en general se obtienen utilizando como precursores para la fuente de silicio el SiH_4 y SiH_2Cl_2 y N_2O como fuente de oxígeno.

El SRO obtenido por PECVD es usualmente obtenido por la mezcla de SiH_4 y N_2O [15]. Mediante esta técnica se puede obtener películas ricas en silicio o ricas en oxígeno mediante la variación de la razón del flujo de $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$. Tal composición se ve reflejada en la película al medir su índice de refracción con respecto a la razón del flujo.

Por otro lado, la obtención de películas de SRO mediante la descomposición catalítica de especies precursoras, es una técnica es conocida como depósito químico en fase vapor por descomposición catalítica (Cat-CVD, por sus siglas en inglés) o también depósito químico en fase vapor por filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés). Esta técnica ha resultado exitosa debido a la descomposición catalítica de H_2 , SiH_4 y en otros casos en el ataque químico de fuentes sólidas. En la técnica HFCVD, los gases reactivos se hacen fluir en torno de un filamento caliente para formar especies precursoras que posteriormente son adsorbidas en la superficie del sustrato, generándose el depósito de la película [16].

La técnica HFCVD se ha utilizado con éxito para producir una amplia variedad de películas, incluyendo las de diamante, nitruro de boro, nitruro de aluminio, nitruro de titanio, y carburo de boro, así como películas de SiO_x [17].

La técnica HFCVD es conocida por permitir alcanzar mayores áreas de depósito, la temperatura del filamento se encuentra en el rango de 1500°C - 2000°C para producir las especies reactivas. Los filamentos usados suelen ser de materiales como Tungsteno (W), Tántalo (Ta) y Renio (Re). La temperatura del sustrato en un sistema HFCVD está en el rango de 700 - 1000°C , pero en otros casos el sustrato se mantiene enfriado a 60°C , la temperatura de sustrato depende del material que se desea depositar [18].

1.3 Física fundamental en la cámara de depósito de un reactor HFCVD

Para comprender el mecanismo de depósito en un reactor HFCVD se puede partir de los fenómenos fisicoquímicos que hay dentro de una cámara de reacción tales como la variación de temperatura, presión interna y concentración de las especies reactivas que determinan las propiedades de las películas.

Cuando las moléculas se introducen en una cámara de vacío están se mueven alrededor de la cámara con determinadas velocidades que dependen de la temperatura a la que están sometidas las moléculas de gas. Si las paredes y demás componentes de la cámara se encuentran a la misma temperatura, se dice que las moléculas del gas se encuentran en equilibrio termodinámico en un estado estacionario dentro de la cámara. Sin embargo, cuando alguna superficie de la cámara es calentada, ello provoca un cambio de temperatura de las moléculas generando una distribución de velocidades en ellas.

De este comportamiento se parte para considerar los factores fundamentales para entender que está sucediendo dentro de la cámara.

Existe una relación que vincula la densidad de moléculas del gas n_g con la presión del gas P_g y la temperatura T_g del medio, esta relación se expresa por la ecuación (1.1) [19], la cual sigue una fórmula simple de gases ideales, donde k se refiere a la constante de Boltzmann, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$,

$$n_g = \frac{P_g}{kT_g} \quad (1.1)$$

La desviación del gas ideal es mínima a bajas presiones y a altas temperaturas. Para tener una idea de los valores numéricos involucrados, valores típicos de n_g , y varios valores de P_g y T_g son listados en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Calculo teórico mediante la ecuación 1 de la densidad de moléculas en una cámara de reacción.

T_g	n_g para P_g 1Pa	n_g para P_g = 10Pa	n_g para P_g = 100Pa	n_g para P_g = 101325Pa
0 °C	2.65X10 ¹⁴ /cm ³	2.65X10 ¹⁵ /cm ³	2.65X10 ¹⁶ /cm ³	2.69X10 ¹⁹ /cm ³
27 °C	2.42X10 ¹⁴ /cm ³	2.42X10 ¹⁵ /cm ³	2.42X10 ¹⁶ /cm ³	2.42X10 ¹⁹ /cm ³
250°C	1.39X10 ¹⁴ /cm ³	1.39X10 ¹⁵ /cm ³	1.39X10 ¹⁶ /cm ³	1.39X10 ¹⁹ /cm ³
1000°C	5.69X10 ¹³ /cm ³	5.69X10 ¹⁴ /cm ³	5.69X10 ¹⁵ /cm ³	5.77X10 ¹⁸ /cm ³
1800°C	3.50X10 ¹³ /cm ³	3.50X10 ¹⁴ /cm ³	3.50X10 ¹⁵ /cm ³	3.50X10 ¹⁸ /cm ³
2000°C	3.19X10 ¹³ /cm ³	3.19X10 ¹⁴ /cm ³	3.19X10 ¹⁵ /cm ³	3.19X10 ¹⁸ /cm ³

En la mayoría de los procesos HFCVD, P_g esta entre 1-100 Pa, y T_g es mayor que la temperatura ambiente (RT) pero menor de 2000°C debido a que la temperatura de filamentos es usualmente la mayor temperatura dentro de la cámara (1800-2000 °C) para el depósito de películas de silicio. La técnica HFCVD es usada para la descomposición de silano a través de un filamento de tungsteno (W), en el caso del depósito de películas de silicio, las especies formadas son emitidas con una temperatura cerca de los 1000°C. la temperatura del sustrato usualmente se mantiene a 250 °C durante el depósito.

La velocidad térmica de las moléculas v_{th} dentro de la cámara de reacción esta evaluada por la teoría cinética clásica de los gases a partir de la relación de Boltzmann, como se muestra en la ecuación (1.2) [20], donde m se refiere a la masa de una molécula.

$$v_{th} = \frac{\sqrt{8kT_g}}{\pi m} = 5.93 \times 10^{-10} \frac{\sqrt{T_g(K)}}{m(kg)} \left(\frac{cm}{s} \right) \quad (1.2)$$

La velocidad del gas de las moléculas tiene una distribución, llamada distribución de Maxwell, con la ecuación 1.2 se obtiene una velocidad promedio.

1.4 Tiempo de residencia de las especies en la cámara de reacción

Además de la dinámica de las moléculas o átomos en una cámara a diferentes presiones, es necesario también poner atención al tiempo de residencia t_{res} , el cual expresa el tiempo que una molécula permanece dentro de la cámara antes de la evacuación. Este valor en algunos casos está relacionado con la calidad de las películas depositadas en la cámara. Cuando el tiempo de residencia es largo, una molécula tiene la posibilidad de descomponerse o estar envuelta en el proceso de formación de la película. Las especies que existen en la cámara de reacción son la mayoría especies con un tiempo grande de residencia, éstas experimentan muchos eventos de reacciones. Sin embargo, cuando el tiempo de residencia es corto, la cámara está llena con muchas moléculas frescas o nuevas, y la mayoría de estas especies todavía tiene una configuración simple debido al número pequeño de reacciones durante su corto tiempo de residencia. Cuando nosotros diseñamos un reactor de depósito o cuando rediseñamos la cámara de acuerdo con las necesidades de los datos experimentales obtenidos de una pequeña cámara experimental, este valor es importante de ajustar para obtener una buena calidad de las películas.

Consideremos una cámara con un volumen de V_{ch} y un flujo con una fuente de gas con una tasa de Q_0 introducida dentro de la cámara como se muestra en la siguiente figura 1.1[21]. El tiempo de residencia está determinado por la ecuación (1.3) [22].

$$t_{res} = 5.92 \times 10^{-4} \frac{V_{ch}(cm^3)P_g(Pa)}{Q_0} \quad (1.3)$$

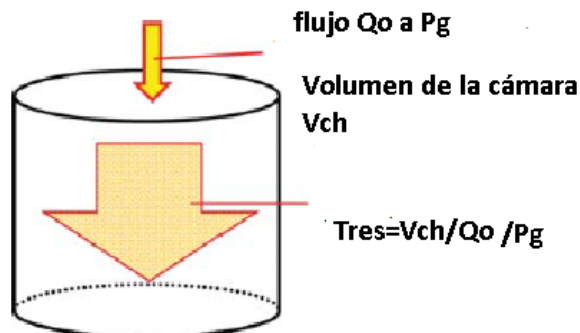


Figura 1.1 Tiempo de residencia de las especies en el reactor

En la ecuación (1.3), t_{res} , V_{ch} y Q_o tienen las unidades de (s), (cm^3), y (sccm), respectivamente. Las unidades sccm expresan volumen del flujo de gas presión atmosférica estándar en centímetros cúbicos por minuto.

La derivación de la ecuación 1.3 es simple cuando un gas de volumen Q_o a presión atmosférica, 101325 Pa, es introducido dentro de la cámara de reacción a la presión P_g (Pa) por minuto, este se expande en la cámara a él volumen de $Q_o X \left(\frac{101325}{P_g} \right)$. La expresión anterior es el volumen del gas suplido por minuto y el volumen $Q_o X \left(\frac{101325}{60P_g} \right)$ es el volumen de gas que es suplido por segundo.

Por ejemplo, cuando $V_{ch} = 1 \times 10^5 \text{ cm}^3$, calculado mediante la ecuación (1.3), el tiempo de residencia es estimado de 1.2 segundos cuando la tasa de flujo es 50 sccm y a la presión de 1Pa.

1.5 Química de un reactor HFCVD

1.5.1 Superficies catalizadoras y reacciones catalíticas

Las superficies catalizadoras como son los filamentos de tungsteno y tántalo permiten reacciones de descomposición de las moléculas. Como ejemplo, se presenta el caso de la descomposición de silano sobre W(tungsteno) catalizador.

A.G. Sault and D.W. Goodman estudiaron el proceso de adsorción disociativa del silano sobre superficies de W [23]. En una cámara de ultra alto vacío bombeada con una bomba de iones. El W fue calentado cerca de 2300K en un vacío de 10^{-6} Pa para limpiar las superficies de carbón y oxígeno. Posteriormente se introduce SiH_4 a 120 K o 350K para formar una capa adsorbida sobre superficies W. Las superficies fueron observadas por espectroscopia Auger de electrones (AES) y difracción de electrones de baja energía (LEED). Las especies adsorbidas fueron monitoreadas, después de una desorción a una temperatura programada (TPD). Ésta reveló que, a 120 K, SiH_4 es adsorbido para formar SiH_3 y H, pero a 350 K, SiH_4 sufre una disociación para formar $\text{Si}+4\text{H}$. También confirmaron que los átomos de silicio son expulsados a 2300 K.

J. Doyle et al. mostraron que átomos de Si y H son liberados principalmente cuando silano es descompuesto sobre filamentos de W calentados a 1800K [24]. Por otro lado, M. Koshi et al. reportaron que los mayores productos de descomposición de SiH_4 en la fase gaseosa son SiH_2 , y H_2 [25].

Una de las reacciones primarias es SiH_3+H , la cual puede producirse incluso a temperaturas menores que RT. Al elevar la temperatura de los filamentos, SiH_3 es además descompuesto en SiH_2+H . SiH_4 puede incluso ser descompuesto en $\text{SiH}_2 + 2\text{H}$ sobre las superficies de W. Una serie de cinco sitios vacíos es necesario para descomponer las moléculas de silano sobre las superficies de W. Si tal conjunto no puede ser provisto, las moléculas de silano son repelidas fuera de la superficie de W.

Esta situación es esquemáticamente presentada en la figura 1.2. a) para la temperatura de un W catalizador menor que RT, b) T_{cat} cerca de RT a 1000°C , y c) T_{cat} arriba de 1000°C [26]. En un reactor HFCVD resulta un punto muy importante mantener limpias las superficies de W, estas moléculas de $\text{Si}+4\text{H}$ necesitan ser liberadas en el espacio.

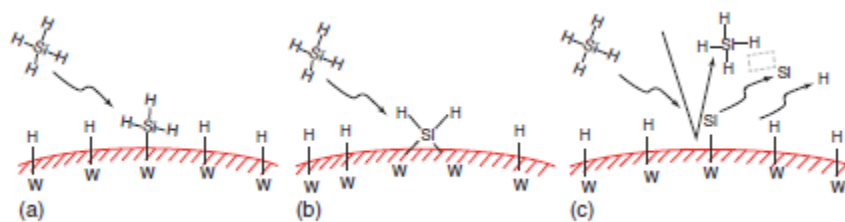


Figura 1.2. Modos de descomposición de silano sobre superficies de W. a) para $T_{\text{cat}} < \text{RT}$, b) $T_{\text{cat}} = \text{RT}$ a 1000°C , c) $T_{\text{cat}} > 1000^\circ\text{C}$ [27].

Los átomos de H son fácilmente desorbidos cuando T_{cat} (W) se mantiene por encima de los 1000°C , sin embargo, como el enlace entre Si-W es fuerte, por lo que no es tan fácil la desorción de Si. Si los átomos de silicio adsorbidos comienzan a acumularse en cierto sitio del W y el tamaño del enlace Si-W excede el radio crítico, esto puede crear W-siliciuro, y las superficies no pueden regresar a W puro. Para evitar esto la temperatura del catalizador debe ser elevada más de 1800°C .

A través de la explicación de la reacción catalítica con el silano es posible entender que está pasando sobre la superficie del catalizador. Las reacciones elementales sobre el catalizador son reacciones de adsorción disociativa y el siguiente paso del proceso es la liberación de tales especies disociativas de la superficie del catalizador y la importancia de mantener la

superficie limpia para que se lleven a cabo las reacciones. Es decir, la descomposición sucede basada en reacciones de rompimiento catalítico.

1.6 Distribución de la temperatura del gas en un reactor catalítico

La distribución de la temperatura es importante cuando se realiza el modelado debido a que las tasas de reacción dependen de la temperatura del entorno. La temperatura del gas depende fuertemente de la temperatura del filamento. Se ha puesto mucha atención a la distribución de la temperatura en las distancias cortas. La temperatura decrece con la distancia radial como es esperado. Y.A. Mankelevich y colaboradores resolvieron una serie de ecuaciones para masa, momento, energía y concentración de especies numéricamente [28].

1.7 Descomposición catalítica de moléculas diatómicas: H_2 , N_2 , y O_2

Los átomos de H pueden ser producidos eficientemente de H_2 sobre superficies de filamento caliente. La eficiencia de producción puede ser explicada cualitativamente con un modelo con tasas de parámetros ajustables para la adsorción disociativa y la subsecuente desorción [29] se presentan en la reacción 1.1 y 1.2 [30].



Aquí, H (ads) representa un hidrogeno atómico adsorbido y S^* representa un sitio vacante sobre el filamento catalizador. Con este modelo se puede explicar, la relación lineal entre el logaritmo de la densidad del H y el recíproco de la temperatura del catalizador, como también la saturación de la densidad del H versus la presión del H_2 .

La alta tasa de descomposición del H_2 se debe a su energía de enlace H-H que es de 436kJ/mol en comparación con el doble enlace O=O y del N_2 de 498kJ/mol y 945kJ/mol, respectivamente.

En la figura 1.3 muestra la producción de átomos de O de O_2 sobre Ir (Iridio), esta eficiencia de producción es comparable a la de H debido a que tienen una energía de enlace muy similar. En este estudio se compara la dependencia de la temperatura del filamento Ir con las densidades obtenidas en la misma cámara de reacción.

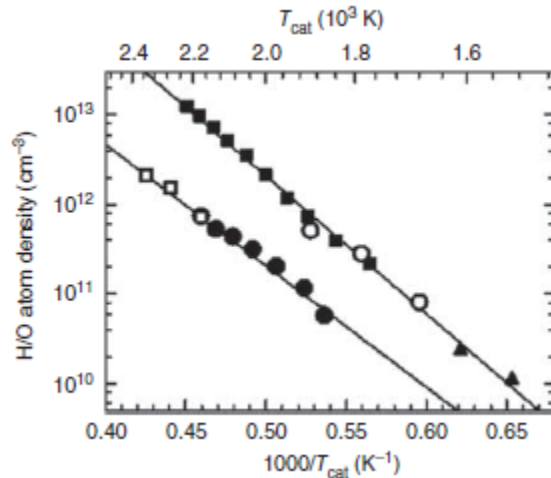


Figura 1.3. Densidad de átomos de H y O en función del recíproco de la temperatura del catalizador medido en sistemas de H₂ y O₂ puros [31].

La energía de activación del H₂ es de 295 kJ/mol, y del O₂ es de 260 kJ/mol. Esto significa que la descomposición envuelve más de dos pasos, la adsorción disociativa seguido por la desorción de las superficies metálicas. La diferencia en las densidades absolutas de átomos de H y O pueden ser atribuidos a las diferencias en velocidades térmicas y presiones. Las pérdidas por la recombinación del H atómico por las paredes del reactor son mayores si la cámara de reacción es más pequeña. Debido al efecto del radio del volumen/superficie, la probabilidad de recombinación se incrementa con la temperatura de las paredes que es mayor en pequeñas cámaras.

1.8 Descomposición catalítica de SiH₄/H₂ y las reacciones en fase gaseosa

Los principales productos en la descomposición de SiH₄ son átomos de Si e H cuando la temperatura del filamento es lo suficientemente alta [32]. Las mediciones de espectroscopia de masas llevadas a cabo bajo condiciones de colisión libre muestra que la producción directa de SiH_x ($1 \leq x \leq 3$) es menor [33]. La liberación de H₂ molecular es también menor [30]. En la descomposición de varias especies moleculares, existe una relación lineal entre el logaritmo de la densidad y el recíproco de la temperatura del catalizador, tal como se muestra en la figura 1.4. Estos resultados sugieren que la producción de Si e H atómicos es controlada por las reacciones superficiales sobre la superficie del filamento a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas el régimen es dominado por las limitaciones del transporte de masa. La aparente activación de la energía obtenida a bajas temperaturas depende del material del filamento, mostrando que la descomposición no es térmica, pero si catalítica.

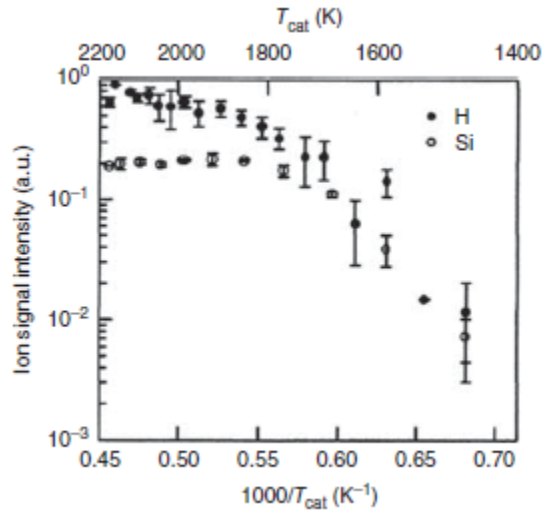


Figura 1.4. Relación lineal entre el logaritmo de la densidad y el recíproco de la temperatura del catalizador [34].

Los átomos producidos sobre las superficies de los filamentos pueden reaccionar con el silano. En la presencia de un exceso de H_2 , la eficiencia de producción de SiH_3 ha sido confirmada [35]. SiH_3 debe ser producido en la reacción en fase gaseosa entre H y silano, y el SiH_3 así producido puede ser un buen precursor de películas de Si policristalino debido a su alta movilidad de superficie. Cuando la densidad de SiH_3 es demasiado alta, SiH_2 también es alta y silano puede ser producido por sus mismas reacciones, tal como $SiH_3 + SiH_3 \rightarrow SiH_2 + SiH_4$ y $SiH_2 + SiH_4 + M \rightarrow Si_2H_6 + M$, pero la contribución de tales especies puede ser menor a bajas presiones de depósito. También se ha confirmado que el SiH_4 es reproducido en reacciones de átomos de H con los compuestos depositados de Si [36].

1.9 Modelos de Dinámica Computacional para reactores CVD

Los modelos CFD (Computational Fluid Dynamics, por sus siglas en inglés) han sido desarrollados debido a la gran necesidad de mejorar los parámetros de depósito de los reactores CVD para la obtención de películas delgadas con mejores propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, composicionales y eléctricas. Estas películas son utilizadas en la industria de la microelectrónica basada en silicio. Como ya se hizo referencia en este capítulo, mediante las diferentes técnicas CVD se pueden obtener una variedad de materiales semiconductores con distintas aplicaciones, las cuales tienen un alto impacto tecnológico. Con el desarrollo computacional fue posible desarrollar modelos que permitan comprender mejor los procesos complejos en los reactores CVD, con lo cual se generó una revolución en la simulación de reactores CVD lo que permitió la mejora de los procesos experimentales que a su vez se obtuvieron películas de mejor calidad.

Actualmente se están desarrollando el modelado de nuevos procesos y reactores en los cuales se analice la influencia de la dinámica del fluido y la cinética química en la cámara de reacción, los cuales dependen de las condiciones del proceso y la geometría del reactor. En los últimos años, han sido publicados modelos de reactores horizontales a presión atmosférica [37], reactores a baja presión [38], reactores con discos rotatorios [39] y reactores a gran escala [40], los cuales han contribuido en el desarrollo de esta herramienta CFD y en la mejora de las películas.

Mediante esta herramienta computacional se busca comprender la influencia de los parámetros en la calidad de las películas y en la tasa de crecimiento. Ni Haoyin et al. [41] realizaron el modelado y simulación del crecimiento epitaxial de Silicio en un reactor CVD de la marca Siemens, en donde hicieron la comparación de los resultados entre dos softwares FLUENT y Chemkin. Por otro lado, Luo G. et al. [42], desarrollaron la simulación del transporte de fluido en un reactor CVD de gran escala a presión atmosférica, en donde se hace un análisis de la influencia de los parámetros y la geometría, también investigaron los efectos de diferentes tasas de flujo de entrada, rotación del sustrato, y la altura de la cámara de reacción, en donde para analizar el fluido se usaron las ecuaciones de Navier-Stokes. Pflug A. et al. [43] realizaron el modelado de un flujo de gas y el perfil de deposición en un reactor HFCVD a presión atmosférica usando una simulación directa de Monte Carlo, la cual se basa en la simulación del tratamiento estadístico del movimiento y la colisión de partículas que representan un cierto número de moléculas. En estos modelos se resuelven las ecuaciones de conservación de masa, de momento y de energía.

1.10 Mecanismo de reacción en un reactor de depósito químico en fase vapor asistido por plasma para el depósito de películas SRO.

Se ha realizado un trabajo extenso sobre el modelado del depósito de óxido de silicio [44]. La mayoría de estos trabajos está enfocada en los óxidos estequiométricos, pero no en óxidos fuera de estequiometría.

El mecanismo de reacción del crecimiento de la película de este modelo está basado en el mecanismo desarrollado por Meeks et. al. [45] para mezclas de SiH_4 , O_2 y Ar. Por otro lado, la química del plasma para el sistema N_2O fue tomado de Kushner [46]. Las especies gaseosas incluidas en el modelo están enlistadas en la tabla 1.2. Ellos definen 13 diferentes especies superficiales, cada uno centrado en un solo átomo de silicio. Cada átomo puede compartir cuatro enlaces con H, OH, o G donde G es definido como un átomo de oxígeno que es compartido con otro átomo de silicio. Las especies de silicio pueden ser saturadas con varias combinaciones de enlaces OH, H o G o insaturadas con uno o más enlaces colgantes. Las especies “Bulk” son mitades que pueden ser creadas o destruidas debido a la baja deposición bajo la capa superficial. Se han definido, cuatro especies superficiales SiO_2 el cual es exactamente equivalente a SiG_4 , SiO(OH) y SiO(H) equivalente a $\text{SiG}_3(\text{OH})$ y SiG_3H , respectivamente y SiO equivalente a SiG_3 .

Tabla 1.2 Especies gaseosas incluidas en el modelo

Especies Silano			
SiH ₄	SiH ₂	SiH	Si ₂
SiH ₃	SiH ₃	Si ₂ H ₂	Si ⁺
Si ₂ H ₅	Si ₂ H ₃	SiH ⁺	
SiH ₃ ⁺	SiH ₂ ⁺	Si ₂ H ₆	
H ₃ SiSiH	H ₃ SiSiH ₂	Si	
Especies Silano-Oxígeno			
SiH ₃ O	HSiO		
SiH ₂ O	SiO ₂		
SiOOH	SiH ₃ O ₂		
SiO	HSiOH		
SiH ₃ OH	SiH ₃ O ₂ H		
SiH ₂ OH			
Especies Silano-nitrógeno			
SiNH ₂	SiNH	SiN	
Hidrógeno especies			
H ₂	H		
H ₂ ⁺	H ⁺		
H ₂ O	OH	HO ₂	H ₂ O ₂
Especies Oxígeno			
O	O ₂	O ₃	
O ⁺	O ₂ ⁺		
Especies Nitrógeno			
N ₂ O	NO	NO ₂	N
N ₂ O ⁺	NO ⁺	NH	N ⁺
N ₂	N ₂ ⁺		

La disociación de silano produce predominantemente SiH₃ y SiH₂ radicales. La disociación inicial es seguida de una serie de eliminación de hidrógeno, oxidación, inserción de siliceno (SiH₂) y silil asociaciones (SiH₃).

La eliminación de H del silano produce SiH₃+OH y SiH₃+NH. El NH no es reactivo con el silano.

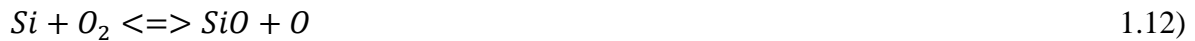
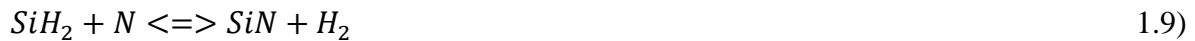
La oxidación de Silil por O y OH produce SiH₂O reacción mostrada en las **reacciones** 1.3 y 1.4, y la oxidación por O₂ produce SiH₃O, respectivamente. Como se muestra en reacción 1.5.



Además de la eliminación de hidrógeno del SiH₂O produce HSiO (reacción 1.6).



Los silanoles SiH_2O , $HSiO$ y SiH_3O desaparecen principalmente por las reacciones superficiales contribuyendo al crecimiento de la película. Este proceso explica la presencia de impurezas $Si-OH$ en los óxidos de silicio. El SiH_2 se oxida por el O_2 (reacción 1.7) y la eliminación de hidrógeno por N y H (reacción 1.7, 1.8 y 1.9) produciendo SiH , SiN , Si , el cual además produce SiO radical (reacción 1.10 y 1.11).



El crecimiento de la película es alcanzado por las reacciones heterogéneas de silanoles (SiH_2O , SiH_3O) producidos a partir del SiH_3 y el SiO producido del SiH_2 , y también el radical siliceno con los sitios en la superficie.

REFERENCIAS

- [1] R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares and C. Falcony, "Cathodo- and Photo-Luminescence of Silicon Rich Oxide Films Obtained by LPCVD", *Cathodoluminiscense*, pp.253-272, 2012.
- [2] Y. Nakanishi, K. Kato, H. Omoto, T. Tomioka, A. Takamatsu, "Stable deposition of silicon oxynitride thin films with intermediate refractive indices by reactive sputtering", *Thin Solid Films*, vol.520, pp. 3862–3864, 2012.
- [3] M.I. Alayo, I. Pereyra, M.N.P. CarrenˆAo, "Thick SiOxNy and SiO2 films obtained by PECVD technique at low temperatures", *Thin Solid Films*, vol.332, pp. 40-45, 1998.
- [4] K.C. Mohitea, Y.B. Kholamb, A.B. Mandaleb, K.R. Patilb, M.G. Takwale, "Characterization of silicon oxynitride thin films deposited by electron beam physical vapor deposition technique", *Mater. Lett.* vol. 57, pp.4170–4175, 2003.
- [5] S. Park, H. Park, D. Kim, J. Nam, J. Yang, D. Lee, B. Min, K. Kim, S. Park, S. Kim, D. Suh, D. Kim, H. Lee, Y. Kang, "Continuously deposited anti-reflection double layer of silicon nitride and silicon oxynitride for selective emitter solar cells by PECVD", *Curr. Appl. Phys.*, vol.17, pp.517-521, 2017.
- [6] J.A. Diniz, A.P. Sotero, G.S. Lujan, P.J. Tatsch, J.W. Swart, "High quality of ultra-thin silicon oxynitride films formed by low-energy nitrogen implantation into silicon with additional plasma or thermal oxidation", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.*, vol.166-167, pp.64-69, 2000.
- [7] F. Iacona, G. Franzo, & C. Spinella, "Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals" *Journal of Applied Physics*, Vol. 87, No. 3, pp. 1295–1303, 2000.
- [8] M. Aceves, M. Falcony, C. Reynoso-Hernandez, A., C. W., & Torres, A., "The conduction properties of the silicon/off-stoichiometry-SiO2 diode", *Solid-State Electronics*, Vol. 39, No. 5, pp. 637-644, 1996.
- [9] M. Aceves, M. J. Pedraza, J. A. Reynoso-Hernandez, C. Falcony & W. Calleja, "Study on the Al/silicon rich oxide/Si structure as a surge suppressor, DC, frequency response and modeling". *Microelectronics Journal*, Vol. 30, No. 9, pp. 855-862, 1999.
- [10] T. Shimizu-Iwayama, T. Yoichi, K. Atsushi, K. Motonori, N. Setsuo, & N. Kasuo, "Visible photoluminescence from nanocrystal formed in silicon dioxide by ion implantation and thermal processing" *Thin Solid Films*, Vol. 276, No. 1-2, pp. 104-107, 1996.
- [11] M. Aceves, A. Malik, & R. Murphy, "The FTO/SRO/SI structure as a radiation sensor", In: *Sensors & Chemometrics*, M. T. Ramírez-Silva, M. A. Romero Romo, & M. E. Palomar Pardav (Ed.), pp.1-25, 2001.

- [12] O. Hanaizumi, K. Ono, & Y. Ogawa, "Blue-light emission from sputtered Si:SiO₂ films without annealing" *Applied Physics Letter*, Vol. 82, No. 4, pp.538-540, 2003.
- [13] Z.A. Weinberg, K.J. Stein, T.N. Nguyen and J.Y. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, vol.57, pp. 1248,1990.
- [14] H. Umemoto, "Gas-phase diagnoses in catalytic chemical vapor deposition (hot-wire CVD) processes", *Thin Solid Films*, vol. 575, pp. 3–8, 2 015.
- [15] K. Abe, M. Ida, A. Izumi, S. Terashima, T. Sudo, Y. Watanabe, Y. Fukuda, "Estimation of hydrogen radical density generated from various kinds of catalysts", *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 3449–3451, 2009.
- [16] M.A. Childs, K.L. Menningen, L.W. Anderson, and J.E. Lawler, "Atomic and radical densities in a hot filament diamond deposition system", *J. Chem. Phys.* vol.104, pp. 9111–9119.
- [17] H. Matsumura, H. Umemoto, K. K. Gleason, and Ruud E.I. Schropp, "Catalytic Chemical Vapor Deposition: Technology and Applications of Cat-CVD" First Edition, published 2019 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [18] R.C. Chittick, J.H. Alexander, and H.F. Sterling, "The preparation and properties of amorphous silicon", *J. Electrochem. Soc.* vol.116, pp. 77–81. 1969.
- [19] A.G Sault, and D.W. Goodman, "Reactions of silane with W (110) surface". *Surf. Sci.* vol.235, pp.28–46, 1990.
- [20] J. Doyle, Robertson, R., Lin, G.H. et al, "Production of high-quality amorphous silicon films by evaporative silane surface decomposition" *J. Appl. Phys.* vol.64, pp.3215–3223, 1988.
- [21] M. Koshi, S. Kato and H. Matsui, Unimolecular decomposition of SiH₄, SiH₃F, and SiH₂F₂ at high temperatures. *J. Phys. Chem.* vol.95, pp.1223–1227, 1991.
- [22] A. Matsuda, "Thin-film silicon – growth process and solar cell application" *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.43, pp.7909–7920, 2004.
- [23] H. Matsumura, H. Umemoto, and A. Masuda, "Cat-CVD (hot-wire CVD): how different from PECVD in preparing amorphous silicon". *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 338–340, pp. 19–26, 2004.
- [24] S.G Ansari, H. Umemoto, T. Morimoto, K. Yoneyama, A. Izumi, A. Masuda, H. Matsumura "H₂ dilution effect in the Cat-CVD processes of the SiH₄/NH₃ system", *Thin Solid Films* vol.501, pp.31–34, 2006.

- [25] K.H Chen, M.C. Chuang, C.M Penney, and W.F. Banholzer, "Temperature and concentration distribution of H₂ and H atoms in hot-filament chemical-vapor deposition of diamond" *J. Appl. Phys.* vol.71, pp.1485–1493, 1992.
- [26] D.W. Comerford, J.A. Smith, Ashfold, M.N.R., and Mankelevich, Y.A. (2009). On the mechanism of H atom production in hot filament activated H₂ and CH₄/H₂ gas mixtures. *J. Chem. Phys.* 131: 044326/1–044326/12.
- [27] Umemoto, H., Kusanagi, H., Nishimura, K., and Ushijima, M. Detection of radical species produced by catalytic decomposition of H₂, O₂ and their mixtures on heated Ir surfaces. *Thin Solid Films* vol.51pp. 3446–3448, 2009.
- [28] S. Tange, K. Inoue, K. Tonokura, and M. Koshi, "Catalytic decomposition of SiH₄ on a hot filament" *Thin Solid Films* vol.395,pp. 42–46, 2001.
- [29] H. Umemoto, and M. Moridera, "Production and detection of reducing and oxidizing radicals in the catalytic decomposition of H₂/O₂ mixtures on heated tungsten surfaces" *J. Appl. Phys.* vol.103, pp.1-6.
- [30] H. Umemoto, "Production and detection of H atoms and vibrationally excited H₂ molecules in CVD processes", *Chem. Vap. Deposition* vol.16, pp.275–290, 2010.
- [31] K. Tonokura, K. Inoue, and M. Koshi, "Chemical kinetics for film growth in silicon HWCVD" *J. Non-Cryst. Solids* vol.299–302, pp.25–29, 2002.
- [32] M Koi, K. Tonokura, A. Tezaki, and M. Koshi, (2003). Kinetic study for the reactions of Si atoms with SiH₄. *J. Phys. Chem. A* vol.107, pp. 4838–4842 ,2003.
- [33] J.K. Holt, M. Swiatek, D.G. Goodwin, R.P. Muller, W.A. Goddard III , Harry A. Atwater "Gas phase and surface kinetic processes in polycrystalline silicon hot-wire chemical vapor deposition" *Thin Solid Films* vol. 395, pp. 29–35,2001.
- [34] H. Umemoto, K. Ohara, D. Morita, "Radical species formed by the catalytic decomposition of NH₃ on heated W surfaces" *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.42, pp.5315–5321,2003.
- [35] P.J.S.B. Caridade, S.P.J. Rodrigues, F. Sousa, A.J.C. Varandas, "Unimolecular and bimolecular calculations for HN₂", *J. Phys. Chem. A*, vol.109, pp.2356–2363, 2005.
- [36] J. Mezierea, M. Ucarc, E. Blanqueta, M. Ponsa, P. Ferretb, L. Di Cioccio, "Modeling and simulation of SiC CVD in the horizontal hot-wall reactor concept", *Journal of Crystal Growth*, vol.267, pp. 436–451,2004.
- [37] B. Mitrovic , A. Gurary, W. Quinn, "Process conditions optimization for the maximum deposition rate and uniformity in vertical rotating disc MOCVD reactors based on CFD modeling", *Journal of Crystal Growth* vol.303, pp.323–329, 2007.

- [38] S. Abedi, F. Farhadi, R.B Boozarjomehry, “Integration of CFD and Nelder–Mead algorithm for optimization of MOCVD process in an atmospheric pressure vertical rotating disk reactor”, *International Communications in Heat and Mass Transfer* vol.43, pp.138–145,2013.
- [39] A. Dollet, “Multiscale modeling of CVD film growth a review of recent Works”, *Surface and Coatings Technology* vol.177 –178, pp.245–251, 2004.
- [40] H. Ni, S. Lu, C. Chen “Modeling and simulation of silicon epitaxial growth in Siemens CVD reactor”, *Journal of Crystal Growth* 404: 89–99, 2014.
- [41] G. Luo, S.P. Vanka, N. Glumac, “Fluid flow and transport processes in a large area atmospheric pressure stagnation flow CVD reactor for deposition of thin films”, *International Journal of Heat and Mass Transfer* vol.47, pp. 4979–4994, 2004.
- [42] A. Pflug, M. Höfer, T. Harig, Armgardt M., Britze C., Siemers M., Melzig T., and Schäfer L, “Modeling of gas flow and deposition profile in HWCVD processes”, *Thin Solid Films* vol. 595, pp. 266–271,2015.
- [43] A. E. T. Kuiper, S. W. Koo, F. H. P. M. Habraken, and Y. Tamminga, “Deposition and composition of silicon oxynitride films”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* vol.1, pp.62, (1983).
- [44] M. Riera, J.A. Rodríguez, J. Barreto, C. Domínguez, “Modeling of non-stoichiometric silicon oxides obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition process” *Thin Solid Films* vol. 515, pp. 3380–3386, 2007.
- [44] E. Meeks, R. S. Larson, P. Ho, C. Apblett, S. M. Han, E. Edelberg, and E. S. Aydil, “Modeling of SiO₂ deposition in high density plasma reactors and comparisons of model predictions with experimental measurement”, *Journal of Vacuum Science & Technology A* vol.16, pp.544,1998.
- [46] M. J. Kushner, “Plasma chemistry of He/O₂/SiH₄ and He/N₂O/SiH₄ mixtures for remote plasma activated chemical vapor deposition of silicon dioxide”, *J. Appl. Phys.* vol.74, pp.6538, 1993.

CAPITULO 2 DESARROLLO TEORICO-EXPERIMENTAL

2.1 Desarrollo Experimental

La técnica de depósito de CVD permite la obtención de una gran variedad de materiales como carburos, óxidos, metales, nitruros entre otros materiales [35].

Entre las diferentes variaciones de un sistema CVD encontramos las siguientes; PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition), MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition), LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) y HFCVD (hot filament chemical deposition).

La deposición química de vapor de filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para la generación de películas delgadas de diferentes materiales. Una de las ventajas de esta técnica es el bajo costo del equipo y la escalabilidad del proceso. El proceso de depósito consiste en la descomposición de especies químicas en fase gaseosa a través de un filamento caliente, tales especies forman una película sólida. Las áreas de estudio involucradas son termodinámica, química de las reacciones, mecanismos de transporte, cinética química, crecimiento de películas e ingeniería de reactores. Las principales variables por controlar en un sistema CVD son la temperatura, concentraciones y flujos de gases, presión, geometría y diseño están involucrados en la calidad morfológica y estructural de la película [2].

Uno de los principales componentes de un sistema HFCVD es el filamento, este suele ser principalmente de tungsteno, aunque también puede ser de molibdeno. El filamento es activado por una potencia eléctrica de aproximadamente 2100 Watts, el cual permite el calentamiento de la resistencia que alcanza una temperatura en el rango de 2000°C a 2500°C. La energía es transferida del filamento en forma de radiación y conducción a través de los gases. Los gases son disociados lo cual permite la reacción entre los mismos para la formación de la película sólida.

En este trabajo se propone la simulación y el desarrollo de un reactor HFCVD para la obtención de películas de SiO_x . La obtención de las películas será mediante la reacción entre gases precursores y fuentes sólidas, esto mediante modelos de dinámica computacional y los mecanismos de reacción en reactores HFCVD.

2.1.2 Descripción general del reactor HFCVD para el depósito de películas SRO.

En el presente trabajo se realizó el diseño gráfico y la construcción de un reactor HFCVD para el depósito de películas SRO. El reactor HFCVD que se diseñó y construyó es un sistema compuesto de subcomponentes los cuales permiten crear las condiciones para el crecimiento de películas delgadas mediante reacciones químicas usando la temperatura y los filamentos de tungsteno (W) como catalizador. Los principales subsistemas son; sistema de vacío, sistema de potencia en los filamentos, sistema de depósito, entrada de gases, cámara de reacción y tablero de control. El diseño, construcción y funcionamiento de cada uno de los subsistemas será descrito en el presente capítulo. En la siguiente Figura 2.1 se presenta un diagrama en el cual se muestran los principales subsistemas del reactor HFCVD.

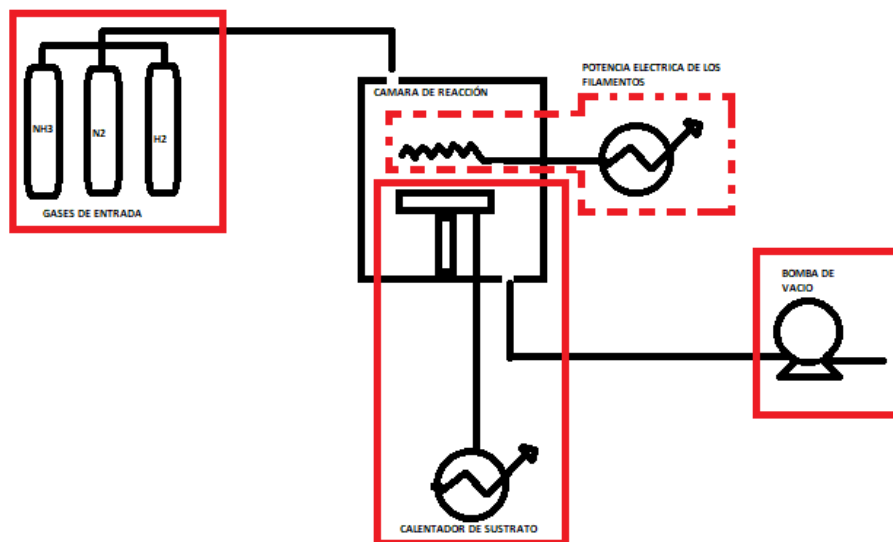


Figura 2.1. Diagrama de los principales subsistemas del reactor HFCVD.

2.1.3 Cámara de reacción

La cámara de reacción consiste en 4 entradas, las cuales permiten la conexión de los subsistemas del reactor HFCVD anteriormente mencionados e ilustrados en la figura 2.1. En la figura 2.2 se muestra la configuración de la cámara y la medida de los diámetros de las entradas y la altura de la cámara.

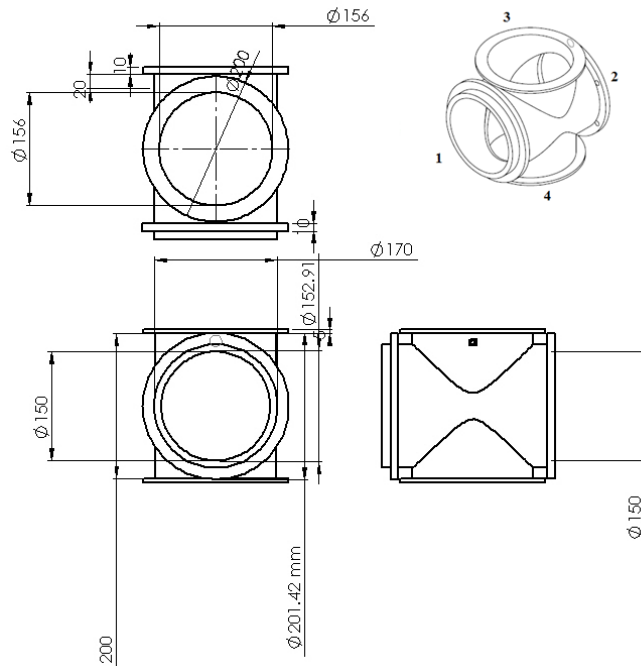


Figura 2.2 Cámara de reacción del sistema HFCVD.

Las cuatro entradas son; visor de cuarzo entrada 1, entrada de filamentos entrada (2), entrada de gases (3) y la última es la salida de gases entrada (4) como también conexión a través de pasamuros para la alimentación de la resistencia para el calentador de sustrato.

Los componentes dentro de la cámara de reacción son; regadera, calibración de fuentes, soporte de sustrato, calentador de sustrato, dos termopares, postes de alimentación de potencia para el sistema de calentamiento, los cuales serán descritos más adelante.

2.1.4 Regadera y soporte de fuentes

En la figura 2.3 se muestra el sistema de soporte de regadera y de calibración de fuentes.



Figura 2.3. Sistema de soporte de regadera y calibración de fuentes.

Este elemento está soportado en la entrada (3), mediante el disco de la regadera. Las fuentes se calibran por los tornillos hexagonales que se encuentran debajo de la regadera. Estos tornillos permiten que se acerquen o se alejen las fuentes de los filamentos. Hacia la derecha se sube el porta-fuentes y hacia la izquierda baja ambos tornillos deben subirse y bajar al mismo tiempo.

2.1.5 Calentamiento de sustrato y soporte de sustrato

El sistema de calentamiento de sustrato se muestra en la figura 2.4. Este sistema está armado con una resistencia de 10.7 ohms, una cerámica, un cuarzo para el aislamiento de la resistencia, un termopar tipo k y un controlador de temperatura.



Figura 2.4 Sistema armado para el calentamiento del sustrato.

2.1.6 Soporte del Sustrato

Este sistema está soportado en un telescopio el cual permite que el sustrato suba y baje aproximadamente 10 mm. La base del calentador de sustrato se muestra en la figura 2.5. El sistema completamente armado se muestra la figura 2.6.

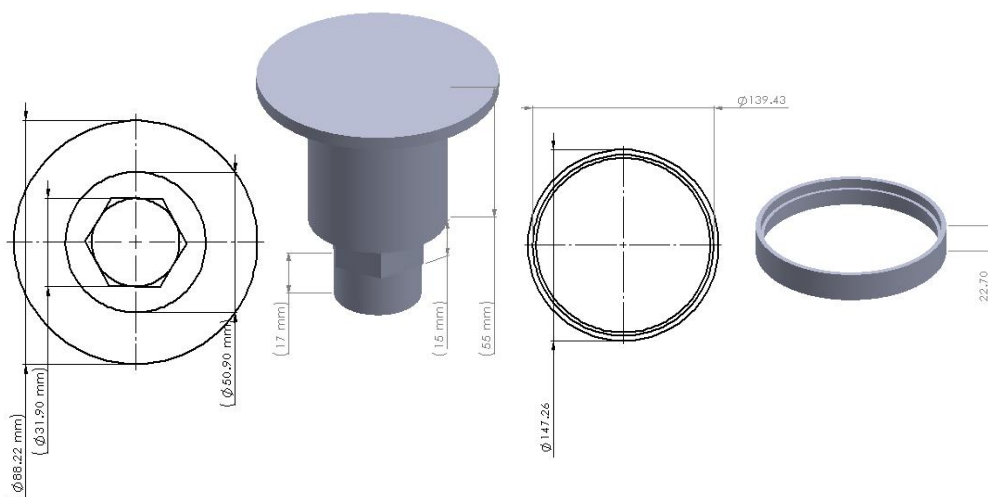


Figura 2.5. Diseño de la base de sustrato.



Figura 2.6. Sistema de calentador de sustrato armado.

La resistencia esta soportada en una cerámica que sirve como aislante entre la base del telescopio y la resistencia, posteriormente se coloca una base entre la cerámica y el sustrato de silicio.

2.1.7 Sistema de vacío

Este consiste en una bomba de vacío de membrana de la marca *vacuubrand* modelo MZ2CNT. La principal función de la bomba es la extracción de aire del ambiente en la cámara de reacción y la extracción de subproductos generados después de la reacción en la cámara. La extracción de gases se hace mediante una salida que consiste de 6 orificios de 2mm de diámetro colocada en la base del porta-sustrato. Como se muestra en la figura 2.7.



Figura 2.7. Salida del reactor

2.1.8 Gases de entrada

Los posibles gases de entrada son amoníaco, nitrógeno e hidrógeno. Las entradas de gases son dos y están ubicadas a un costado de la cámara de reacción cerca de la entrada 1. Estas pueden ser ubicadas en la figura 2.8. Los gases son regulados mediante unas válvulas de aguja, estas están conectadas a un flujómetro con el cual se establece el flujo másico el cual se encuentra ubicado en el tablero de control del reactor HFCVD.

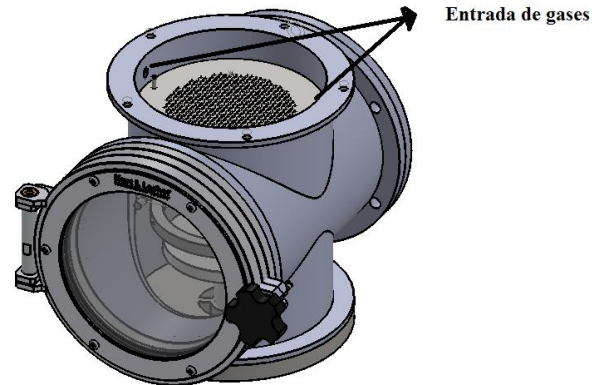


Figura 2.8. Entrada de gases al reactor.

2.1.9 Sistema de energía

El filamento es energizado a través de un variador de voltaje de 50 A, este sistema permite calentar el filamento hasta alcanzar la temperatura de 2000°C para la disociación de los gases precursores. En la figura 2.9 se muestra la configuración y ensamblado de los filamentos.

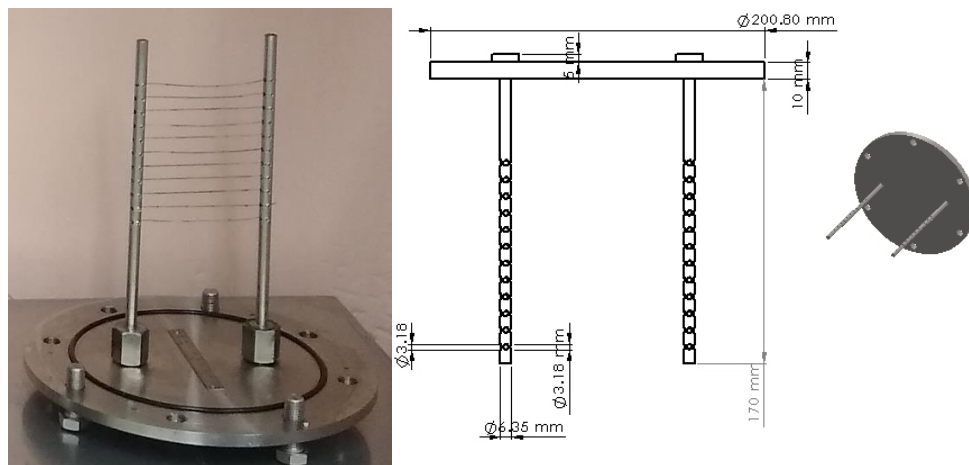


Figura 2.9. Ensamblado de Filamentos.

2.1.10 Control de Temperatura

El controlador de temperatura es de la marca OMEGA modelo CN245, el cual está conectado a un circuito eléctrico para poder calentar el porta-sustrato. La medición de la temperatura se hace mediante un termopar tipo k, que se encuentra cerca del sustrato de silicio y tiene las siguientes características como se muestra en la figura 2.10.

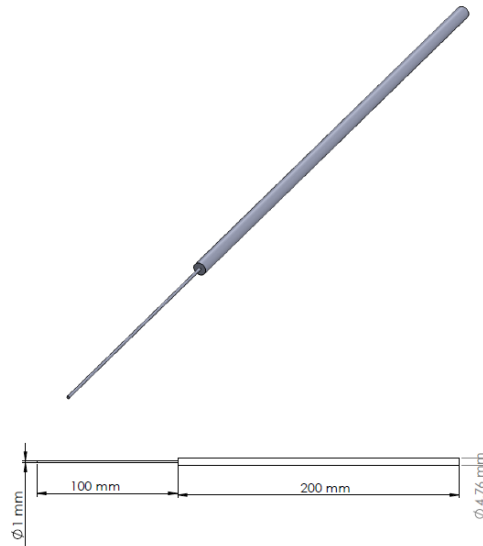


Figura 2.10. Termopar tipo k y sus características.

El termopar es un sensor de temperatura que manda la señal eléctrica al controlador de temperatura, éste tiene un relevador de potencia que controla el paso de la corriente que calienta la resistencia y alcanza la temperatura deseada. En la siguiente figura 2.11 se muestra el calentador de sustrato en funcionamiento.

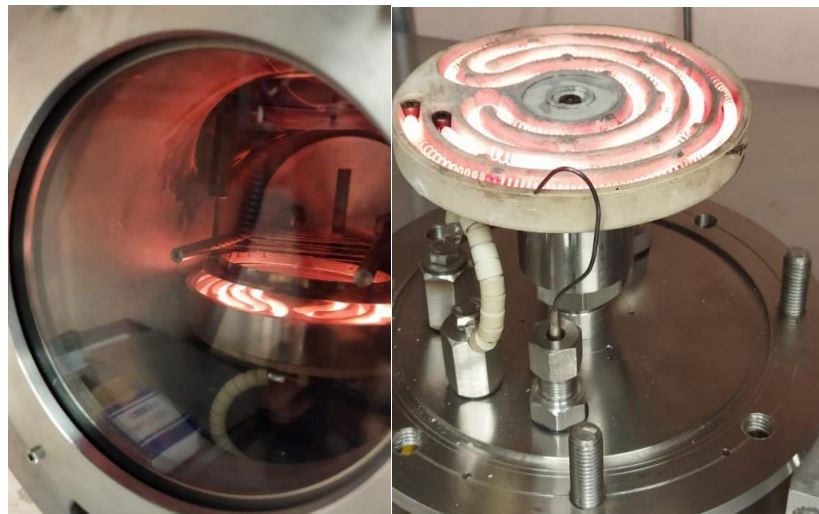


Figura 2.11 Base de calentamiento del sustrato del sistema HFCVD.

Un esquema eléctrico del control de temperatura del calefactor se presenta en la siguiente figura 2.12

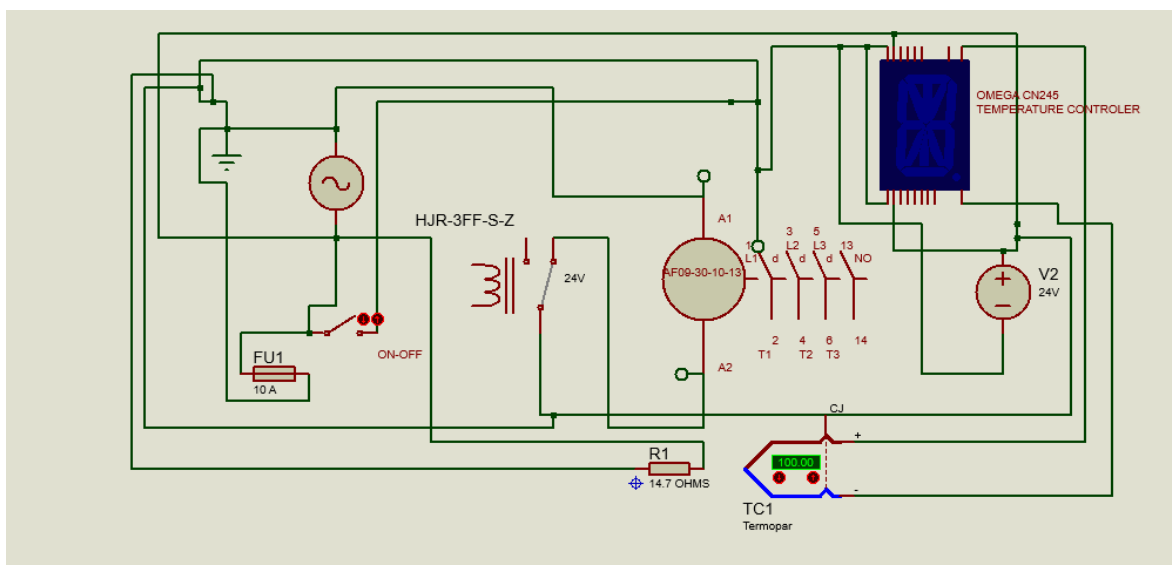


Figura 2.12. Esquema eléctrico del control de temperatura en el reactor HFCVD.

2.2 DESARROLLO TEÓRICO DEL REACTOR HFCVD PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS SRO.

2.2.1 Modelo 0D del mecanismo de reacción en fase gaseosa para películas SRO.

Para realizar este análisis se establecieron las siguientes condiciones de frontera para determinar la concentración de hidrógeno atómico en el reactor HFCVD. Las condiciones de fronteras se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones de frontera en el reactor HFCVD

VARIABLES	CONDICIÓN DE FRONTERA
Flujo de masa	50 sccm
Presión	1 atm
Temperatura paredes del reactor	25°C
Temperatura de los filamentos	2000°C
Concentración inicial de H ₂ (50 sccm)	0.083cm ³ /s
Concentración inicial H°	0
Volumen del reactor	0.0094m ³

Se determino un flujo de 50 sccm debido a que es un promedio entre flujos de 0-100 sccm que fueron los que se utilizaron experimentalmente. Con los parámetros presentados en la Tabla 2.1, primero se realizó un estudio temporal en una geometría 0D mediante el módulo de ingeniería de reacciones, con este modelo se realiza un balance de masa partiendo de la ecuación 2.1

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i + u \cdot \nabla c_i = R_i \quad 2.1)$$

- C_i es la concentración de las especies (SI unidades: mol/m³)
- R_i es la expresión de la tasa de reacción de las especies (SI unidades: mol/(m³·s))
- u es el vector de velocidad promedio (SI unidades: m/s)
- J_i es el vector de flujo de masa difusivo (SI unidades: mol/(m²·s))

En este estudio temporal se busca determinar el flujo molar (mol/s) H°. Si se considera al sistema HFCVD como un reactor tipo plug-flow como se muestra en la Figura 2.13. Es decir, la concentración y la temperatura de las especies varía con la posición. Para un reactor plug-flow se asume que los gradientes de concentración y temperatura solo se desarrollan en la dirección axial pero no en la dirección radial del reactor.

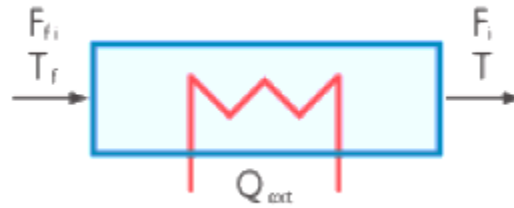


Figura 2.13. Modelo de reactor tipo PLUG-FLOW

El balance de masa de las especies esta dado por ecuación 2.2:

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i, \quad (2.2)$$

donde F_i (SI unidades: mol/s) es el flujo molar de las especies, V (SI unidades: m^3) es el volumen del reactor, y R_i (SI unidades: mol/ m^3) denota la tasa de las especies.

Para evaluar las tasas de reacción R_i , las cuales son funciones de las concentraciones de las especies, se calcula mediante la ecuación 2.3

$$c_i = \frac{F_i}{v} \quad (2.3)$$

Donde v (SI unidades: m^3/s) es el flujo volumétrico.

Las reacciones químicas reversibles utilizadas se muestran en la **reacción** 2.1 y 2.2



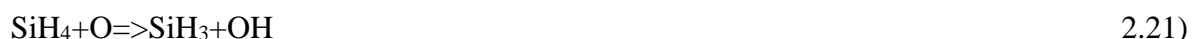
Para calcular la constante de velocidad de reacción se usa la ecuación de Arrhenius, ecuación 2.4.

$$k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Donde k es la constante de velocidad de la reacción, A es el factor pre-exponencial, E es la energía de activación, R es la constante de gases universal, β es el exponente de la temperatura y T es la temperatura. Los valores para la constante de velocidad de la ecuación 2.4) para las reacciones 2.1 y 2.2 se encuentran en el apéndice A.1.

Debido a las características del reactor la obtención de películas SRO es mediante fuentes sólidas (cuarzo) las cuales reaccionan con el H° . La concentración inicial obtenida de H° se utilizó para introducir las siguientes reacciones en fase gaseosa y obtener la concentración de las especies precursoras. Tales especies también se introdujeron en un modelo 0D para determinar su concentración molar (mol/ m^3) y ser utilizado en el modelo 2D en el estado estacionario.

Las **reacciones** (2.3-2.21) en fase gaseosa que se introdujeron fueron tomadas de la bibliografía y son las que se reportan estar presentes en los mecanismos de reacción para la obtención de películas SiO₂ y también para películas SRO [1]. Las propiedades termodinámicas y de transporte del mecanismo de reacción en fase gaseosa de las reacciones (2.3-2.21) se encuentran en el apéndice A.5. Los valores para el cálculo de la ecuación de Arrhenius (2.4) se encuentran en el apéndice A.3.



2.2.2 Geometría del modelo 3D y 2D

El diseño final que se obtuvo para el reactor HFCVD es como se muestra en la figura 2.14 donde se muestra por fuera y por dentro. Del modelo 3D se realizó una simplificación en COMSOL, esta simplificación consistió en reducir la configuración en forma de cruz del

reactor en un cilindro considerando solamente las entradas y las salidas del reactor. El modelo 3D reducido se muestra en la figura 2.15.

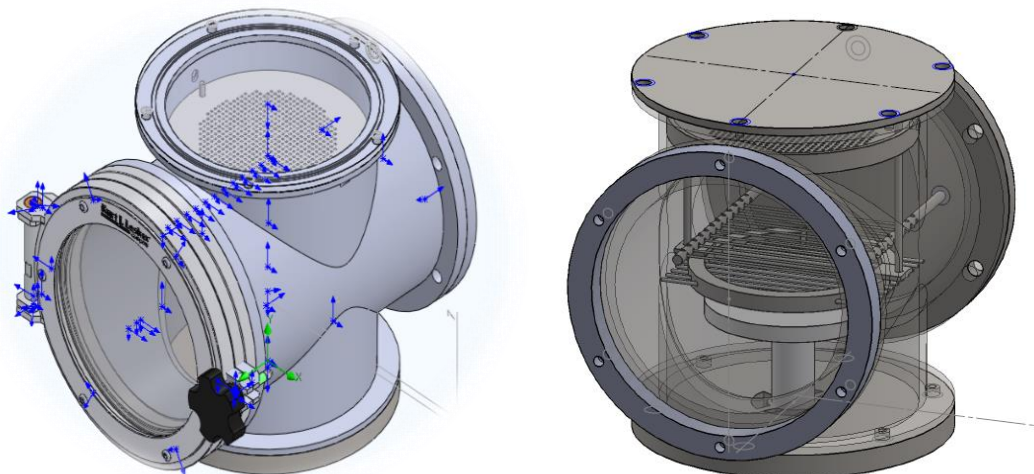


Figura 2.14. Diseño 3D del reactor HFCVD

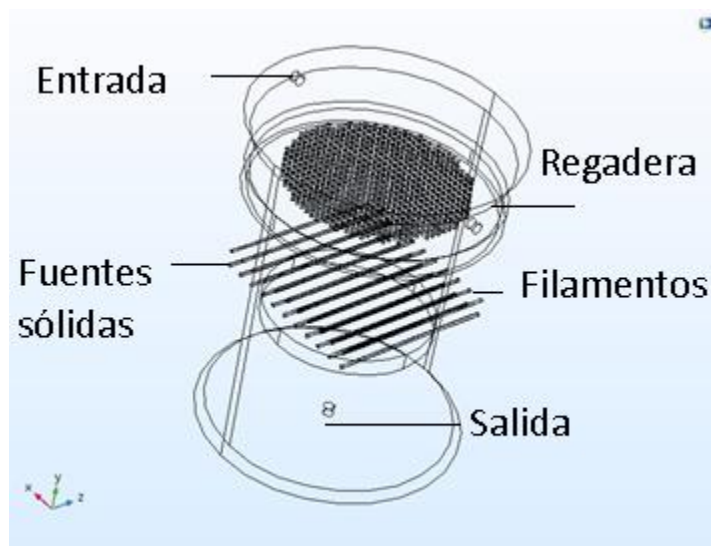


Figura 2.15. Modelo 3D obtenido con sus componentes del diseño final del reactor

Del modelo 3D se realizó un corte transversal para obtener una aproximación que represente las zonas más importantes del reactor. El modelo 2D que se obtuvo se muestra en la figura 2.16.

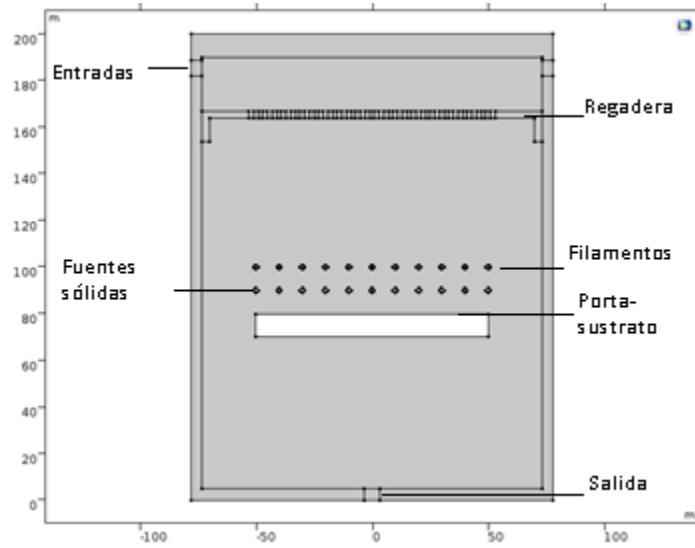


Figura 2.16. Modelo 2D del reactor HFCVD con sus componentes.

2.2.4 Mallado

Una vez que se obtuvo la geometría 2D y 3D se realizó el mallado de ambas geometrías, el cual se obtuvo al discretizar los dominios realizados en la figura 2.15 y 2.16. Los dominios pueden ser dividido en elementos triangulares y cuadrangulares para el caso de una geometría 2D, la malla resultante se muestra en la figura 2.17.

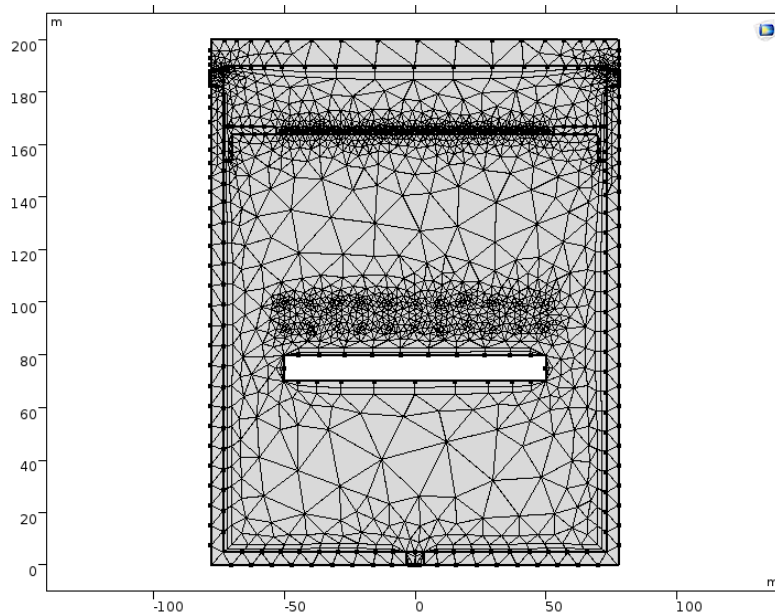


Figura 2.17 Mallado en la geometría 2D.

Para el caso de una geometría 3D el dominio es discretizado en elementos tetraédricos, hexaedros y pirámides, la malla resultante se muestra en la figura 2.18.

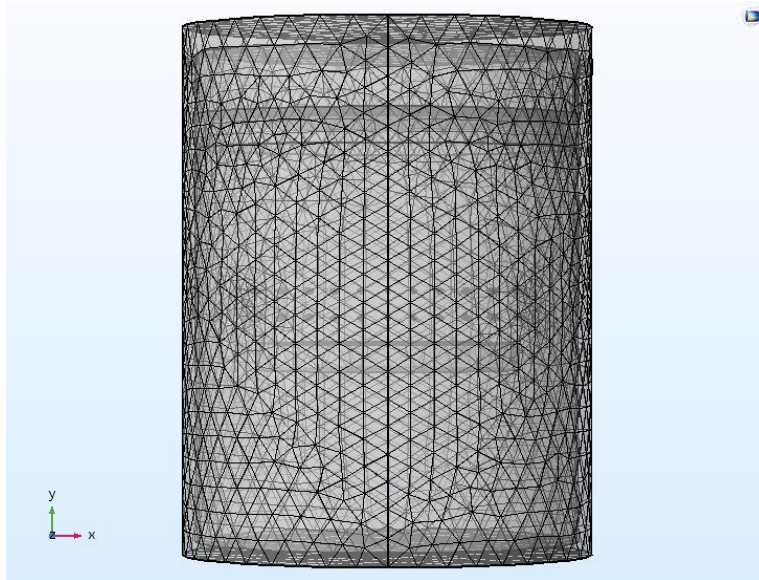


Figura 2.18 Mallado de la geometría 3D

Con las condiciones frontera de la tabla 2.1 se resolverán las diferentes ecuaciones mediante COMSOL MULTIPHYSICS. Los modelos que se resolvieron simultáneamente fueron los siguientes:

- **Química**
- **Transporte de especies diluidas**
- **Flujo laminar**
- **Transferencia de calor en fluidos**

2.2.4 Ecuaciones del modelo multi-físico en la geometría 2D

Las ecuaciones que rigen cada uno de los modelos se presentan en las siguientes ecuaciones.

2.2.4.1 Química

El modelado de las reacciones en COMSOL está basado en la ley de acción de masas. Considerando una reacción general perteneciente a un set de reacciones j y envuelve i especies, ecuación (2.5):



Para tal set de reacciones, la tasa de reacción r_j (unidades SI: mol/ (m³.s) puede ser descrito por la ley de acción de masas dada por la ecuación 2.6:

$$r_j = k_j^f \prod_{i \in \text{reactante}} c_i^{-\nu_{ij}} - k_j^r \prod_{i \in \text{prod}} c_i^{\nu_{ij}} \quad (2.6)$$

Aquí, k_j^f y k_j^r denota las tasas constantes irreversible y reversible, respectivamente. La concentración de las especies i es denotada como c_i (SI unidades: mol/m³). Los coeficientes estequiométricos están denotados por ν_{ij} y están definidos como negativos para reactantes y positivo para productos. La dependencia de las tasas de reacción con la temperatura puede ser incluida usando la ecuación de Arrhenius en la ecuación 2.4.

2.2.4.2 Transporte de especies diluidas

El modelo de transporte de especies diluidas a través de la difusión y convección resuelve la ecuación 2.1 de conservación de masa para una o más especies químicas i .

El flujo de masa relativo del promedio de la velocidad de masa, J_i está asociada con el balance de masa. En este caso el flujo de masa J_i define el vector de flujo mediante la ecuación 2.7.

$$J_i = -D\nabla C, \quad (2.7)$$

donde D es el coeficiente de difusión de las especies.

2.2.4.3 Flujo laminar

La interfaz de flujo de fluidos está regida por las ecuaciones de Navier-Stokes, las cuales en su forma más general se describen mediante la ecuación 2.25, 2.26 y 2.27

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (2.8)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}] + \mathbf{F}, \quad (2.9)$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T \right) = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) + \boldsymbol{\tau} : \mathbf{S} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}, \quad (2.10)$$

donde

ρ es la densidad (SI unidades: Kg/m³)

\mathbf{u} es el vector velocidad (m/s)

p es la presión (Pa)

$\boldsymbol{\tau}$ es el tensor de viscosidad (Pa)

\mathbf{F} es la fuerza del vector volumen (N/m³)

\mathbf{S} es el tensor de deformación

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)$$

La ecuación (2.8) es la ecuación de continuidad y representa la conservación de masa. La siguiente ecuación 2.9 es una ecuación vectorial la cual representa la conservación del momento. La ecuación 2.10 describe la conservación de energía formulada en términos de la temperatura. Esta es una formulación intuitiva que facilita las especificaciones de las condiciones frontera.

2.2.4.4 Transferencia de calor en fluidos

La interfaz de transferencia de calor resuelve la siguiente ecuación de energía; ecuación 2.11

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u}_{trans} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{q}_r) = \alpha_p T \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla p \right) + \tau : \nabla \mathbf{u} + Q \quad 2.11)$$

Considerando que:

El tensor estrés Cauchy σ , es separado en una parte estática y otra móvil como en la ecuación (2.12)

$$\sigma = -pI + \tau \quad 2.12)$$

Las variables dependientes son la temperatura T , y la presión p .

Las diferentes cantidades involucradas aquí están en unidades **SI**

ρ es la densidad (Kg/m^3)

C_p es el calor específico en constantes de estrés ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$)

T es la temperatura absoluta (K)

\mathbf{u}_{trans} es el vector velocidad de movimiento traslacional (m/s)

\mathbf{q} es el flujo de calor por conducción (W/m^2)

\mathbf{q}_r es el flujo por radiación (W/m^2)

α es el coeficiente de expansión térmica ($1/\text{K}$)

S es el segundo tensor estrés Piola-Kirchhoff (Pa)

Q fuentes adicionales de calor (W/m^3)

2.2.5 Reacciones superficiales para el crecimiento de películas SiO₂

Las reacciones superficiales que se proponen en el presente modelo consideran que cada átomo puede compartir cuatro enlaces con H, OH, o G donde G es definido como un átomo de oxígeno que es compartido con otro átomo de silicio. Las especies de silicio pueden ser saturadas con varias combinaciones de enlaces OH, H o G o insaturadas con uno o más enlaces colgantes. Las especies “Bulk” son mitades que pueden ser creadas o destruidas debido a la baja deposición bajo la capa superficial. Se han definido, cuatro especies superficiales SiO₂ el cual es exactamente equivalente a SiG₄, SiO(OH) y SiO(H) equivalente a SiG₃(OH) y SiG₃H, respectivamente y SiO equivalente a SiG₃. Las reacciones superficiales están descritas por las siguientes **reacciones** 2.22-2.24:



REFERENCIAS

[1] J. R. HARTMAN, J. FAMIL-GHIRIHA, M. A. RING, and H. E. O'NEA, Stoichiometry and Possible Mechanism of SiH₄-O₂ Explosions Department of Chemistry, San Diego State University, San Diego, CA 92182.

CAPITULO 3

RESULTADOS

3.1 INSTALACIÓN Y PRUEBAS EXPERIMENTALES DEL REACTOR HFCVD

3.1.1 Instalación y funcionamiento del reactor HFCVD

Una vez que se hizo la instalación del reactor HFCVD se realizaron las pruebas y caracterización del sistema. En la figura 3.1 se muestra el reactor HFCVD instalado en el laboratorio de spray pirolisis.



Figura 3.1. instalación del reactor HFCVD.

3.1.2 Caracterización de los filamentos

La caracterización de los filamentos se realizó mediante un multímetro de gancho para realizar la medición de la corriente y otro multímetro para la medición del voltaje, los resultados se presentan en la Tabla 3.1. Para los experimentos se utilizó un ambiente de nitrógeno. En la siguiente figura 3.2 se muestra los filamentos incandescentes durante la caracterización.

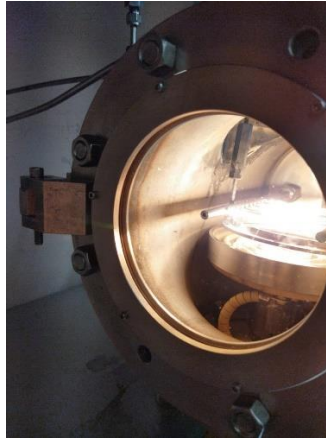


Figura 3.2. Filamentos incandescentes a un voltaje de 65V.

En la siguiente Tabla 3.1 se presentan los resultados de corriente, voltaje y la resistencia calculada.

Tabla 3.1 Caracterización de los filamentos de Tungsteno

Voltaje (Volts)	Corriente (Ampere)	Resistencia (ohm)
5	3	1.666
10	6	1.6.66
15	9	1.6.66
20	12	1.6.66
25	14	1.785
30	17	1785
35	20	1.75
40	21	1.904
45	23	1.956
50	24	2.08
55	25	2.2
60	25	2.4
65	25	2.6

3.1.3 Caracterización del calentador del sustrato

La caracterización del calentador de sustrato se hizo en un ambiente de nitrógeno y se alcanzó una temperatura de 300°C durante un tiempo de 1 minuto. En la siguiente figura 3.3 se muestran las pruebas realizadas en el calentador de sustrato.



Figura 3.3. Calentador de sustrato en funcionamiento.

3.2 RESULTADOS TEÓRICOS DE LA SIMULACIÓN EN COMSOL MULTIPHYSICS

En el presente capítulo se desglosan los resultados obtenidos del modelo teórico desarrollado en el capítulo 2. La simulación del modelo se realizó mediante un software comercial COMSOL MULTYPHYSICS proporcionado por el laboratorio de super-cómputo LNS de la BUAP. Los resultados se presentan conforme se fue resolviendo cada uno de los modelos por separado hasta que finalmente se unieron todos los modelos para obtener la física y química completa del reactor HFCVD. El tiempo de cómputo se disminuyó al reducir el modelo 3D a 2D. Una vez se fueron acoplando cada uno de los modelos fue más difícil obtener la convergencia del modelo.

3.2.1. Perfil y contornos de temperatura en 2D y 3D

Para modelar y simular los filamentos la geometría se simplificó a unas barras cilíndricas de un diámetro de 2mm. La fuente de calor fue para una potencia eléctrica de 2100 W. Este valor de potencia se obtuvo de las pruebas experimentales en el reactor HFCVD. En la figura 3.4 se puede observar que se obtuvo una temperatura en los filamentos de 1600K para un modelo 3D, este valor está un poco alejado de lo que se espera ya que en la bibliografía se reporta que a una temperatura cerca de los 2300 K hay mejor eficiencia de disociación de H° y debido a esto es que experimentalmente se espera un valor de 2300K.

La simplificación de la geometría de los filamentos a barras cilíndricas no representa bien el filamento. Con el filamento durante el proceso experimental el área de contacto es mayor ya que la geometría del filamento tiene mayor área superficial con respecto a la barra. También se realizó la comparación de la temperatura mediante un modelo 2D, los resultados se muestran en la figura 3.4. Para el caso 2D se obtuvieron mejores resultados con respecto a lo que ya se ha obtenido experimentalmente, esto se debe a que en este caso el filamento está simplificado por una circunferencia, la cual se asemeja más al filamento, por lo tanto, se obtiene un valor de 2000 °K en los filamentos.

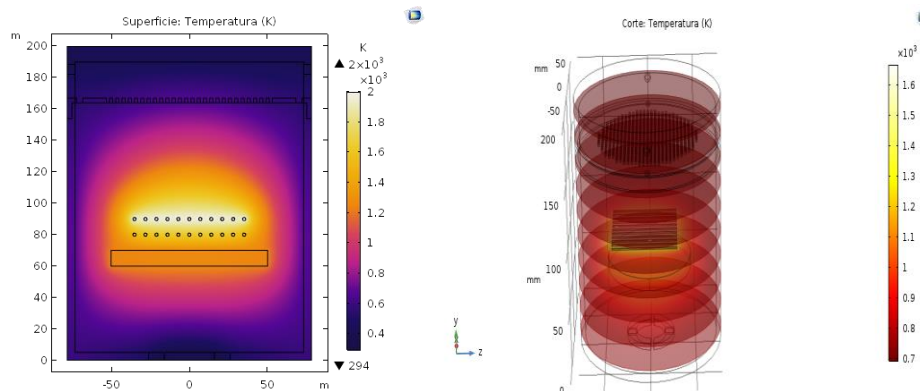


Figura 3.4. Resultados de temperatura para un modelo 2D y 3D.

De acuerdo al diseño del reactor, se instaló una plancha de calentamiento para uniformizar la temperatura del sustrato, las diferentes temperaturas de sustrato que se simularon fueron 100, 200 y 300 °C, los perfiles se muestran en la figura 3.5, 3.6 y 3.7.

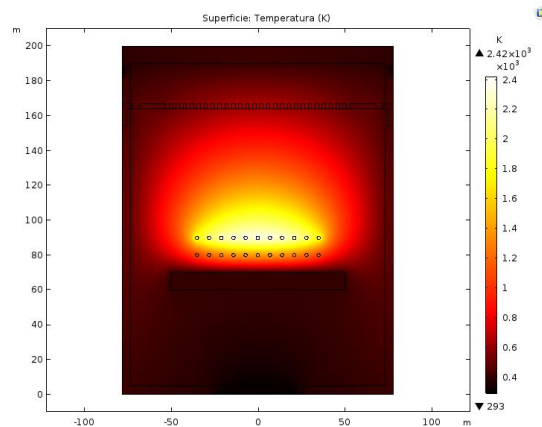


Figura 3.5 Contorno de temperatura en el reactor para una temperatura de sustrato de 100°C.

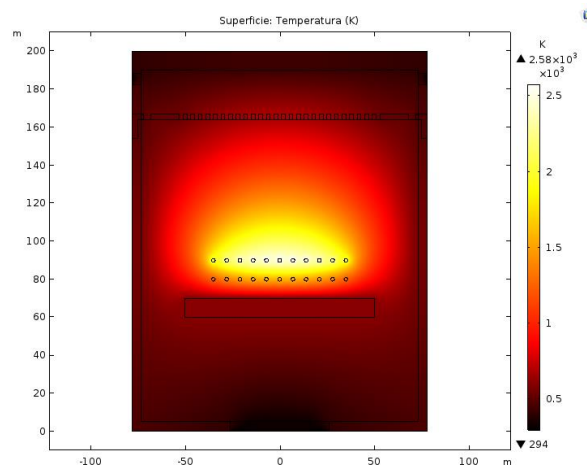


Figura 3.6 Contorno de temperatura en el reactor para una temperatura de sustrato de 200°C

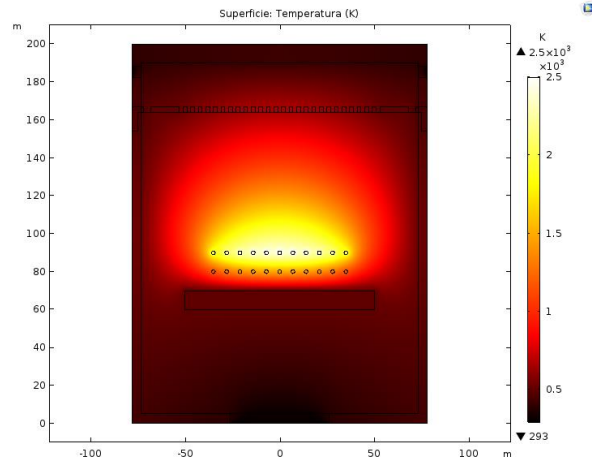


Figura 3.7 Contorno de temperatura en el reactor para una temperatura de sustrato de 300°C

3.2.2 TRANSPORTE DE MASA

Los patrones de velocidad que se obtuvieron mediante el modelo 3D muestran que la distribución del fluido es uniforme en toda el área de los filamentos, fuentes de cuarzo y de la base del sustrato. El flujo de masa que se utilizó para la simulación fue de 50 sccm. Por otro lado, el patrón de flujo de gas que se obtuvo mediante el modelo 2D, muestra que el fluido se reparte en la zona alrededor de la base del sustrato, lo que genera un hueco del flujo de gas en la parte central del sustrato. Los patrones de flujo de gas de ambos modelos se muestran en la figura 3.8. El comportamiento del flujo de gas es el esperado según como se ha reportado para un reactor vertical CVD.

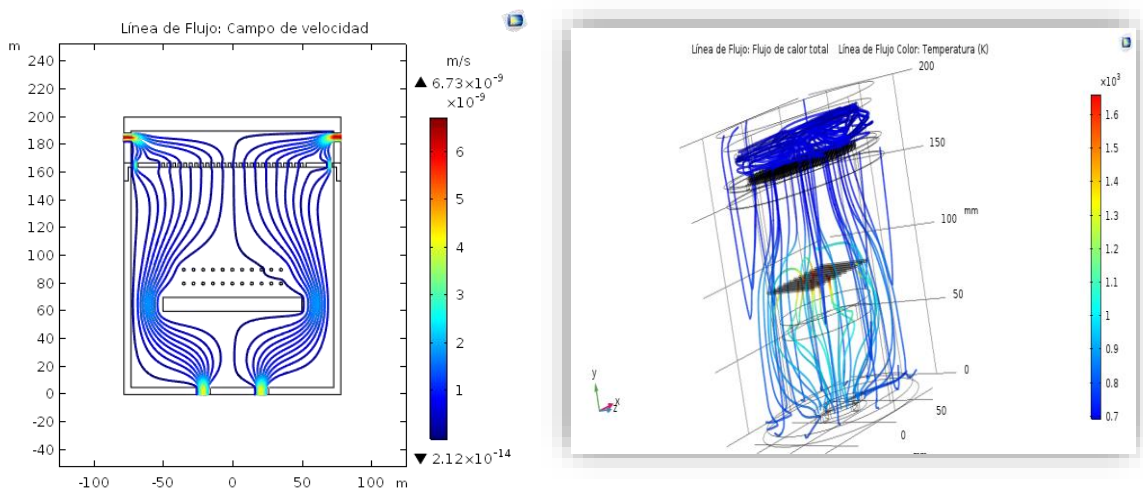


Figura 3.8. Patrones de flujo de gas para el modelo 2D Y 3D.

3.3.3 Flujo molar del reactor HFCVD (PLUG-FLOW) del modelo 0D

Mediante el balance de masa que se resolvió para un tiempo de 1s y con el volumen del reactor (0.094 m^3). Las reacciones utilizadas fueron las reacciones 2,1 y 2.2. De la solución se obtuvo el flujo molar del H° y la tasa de reacción para el hidrógeno atómico, las gráficas se muestran en la figura 3.9 y 3.10. Por lo que la concentración se puede interpretar como los moles de H° en el volumen del reactor en un 1s. Debido a esto las gráficas están en función del volumen.

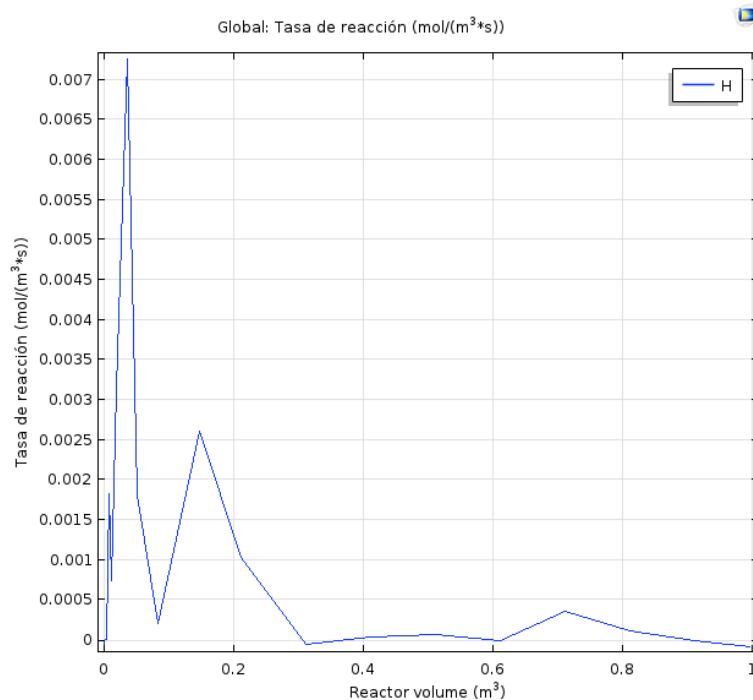


Figura 3.9 Tasa de reacción del hidrógeno atómico

La concentración inicial de hidrógeno atómico que fue obtenida está en función del volumen del reactor donde se hizo un barrido de 0-1 m³ y se muestra en la figura 3.10, esta concentración se obtuvo considerando solo un flujo de hidrógeno molecular de 0.083m³/s que se obtuvo de la conversión de 50 sccm.

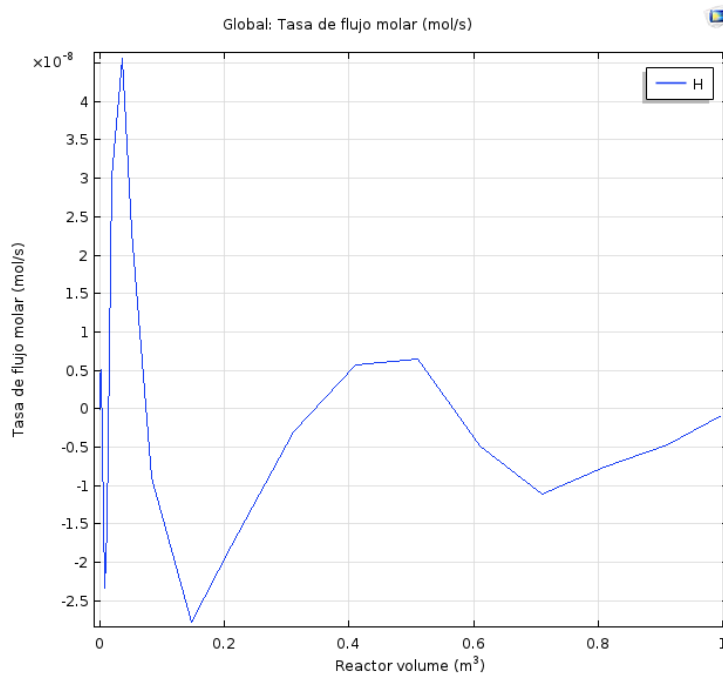


Figura 3.10. Flujo molar del hidrógeno atómico en mol/s

Posteriormente, se utilizó la concentración de hidrógeno atómico calculada para obtener la tasa de flujo molar en el reactor tanto del hidrógeno atómico como de las especies de las reacciones de las ecuaciones (2.3-2.21). En la figura 3.11 se muestran algunos de los flujos molares obtenidos de las especies precursoras. Para el caso del SiH₄ y el O₂ se introdujo una concentración inicial teórica ya que en el mecanismo propuesto en el capítulo 2 y de acuerdo con la bibliografía se argumenta que debido a la reacción de SiO₂ e H^o se está generando SiH₄[1]. En la figura 3.11 se puede observar cómo se parte de una concentración inicial, luego esta disminuye y finalmente nuevamente se mantiene constante.

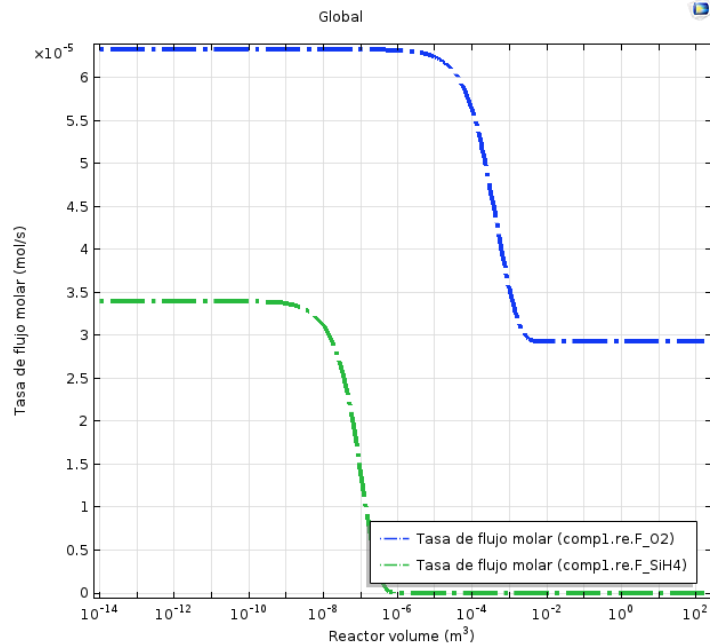


Figura 3.1.1. Cambio de la tasa de flujo molar en el balance de masa 0D del SiH₄ y del O₂

En la figura 3.12 se muestra la tasa de flujo molar para el OH, SiH₃ y el SiO, el flujo de las especies aumenta en función del volumen. Las concentraciones de dichas especies son muy pequeñas.

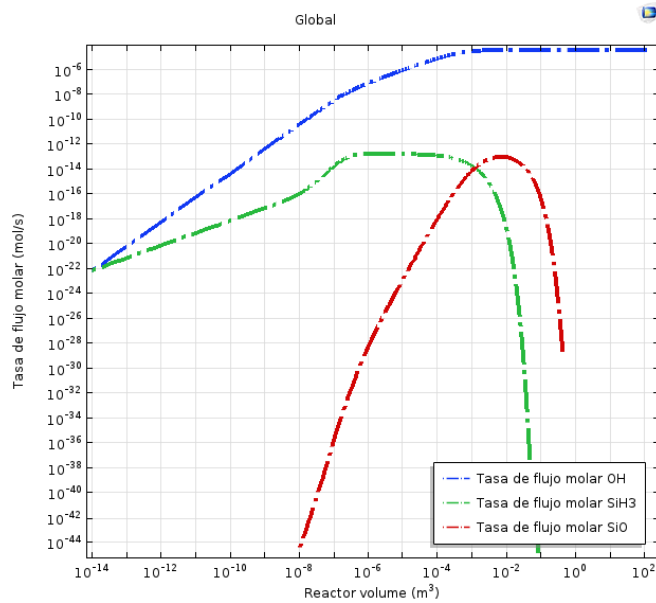


Figura 3.12. Flujo molar de las especies OH, SiH₃ y SiO.

De la misma manera se obtuvieron las concentraciones molares para todas las especies involucradas en el mecanismo de reacción de las ecuaciones.

3.3.3 Modelo 0D Concentración de las especies en (mol/m^3)

Después también se resolvió un balance de masa con los flujos molares (mol/s) obtenidos anteriormente pero el tiempo fue considerando un depósito de un minuto. Con estos resultados se pudo obtener la concentración de las especies en (mol/m^3) en función del tiempo.

En la figura 3.13 se muestra la concentración (mol/m^3) de algunas especies precursoras como son SiO_2 , SiO , SiH_2 e hidrógeno atómico. En la figura 3.14 se muestra la concentración de H_2O , OH , SiH_3 y O .

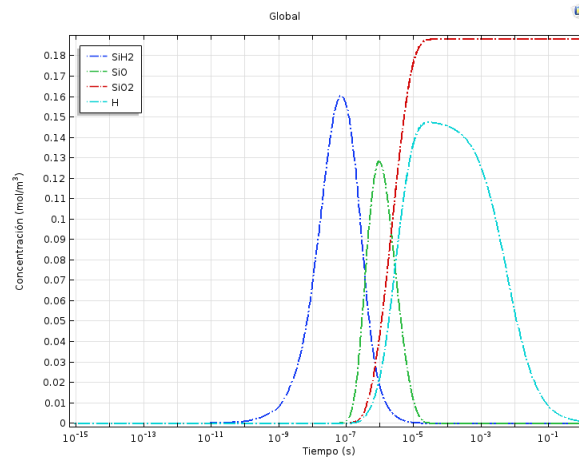


Figura 3.13. Concentración (mol/m^3) del SiO_2 , SiO , SiH_2 e H° en un modelo 0D en función del tiempo.

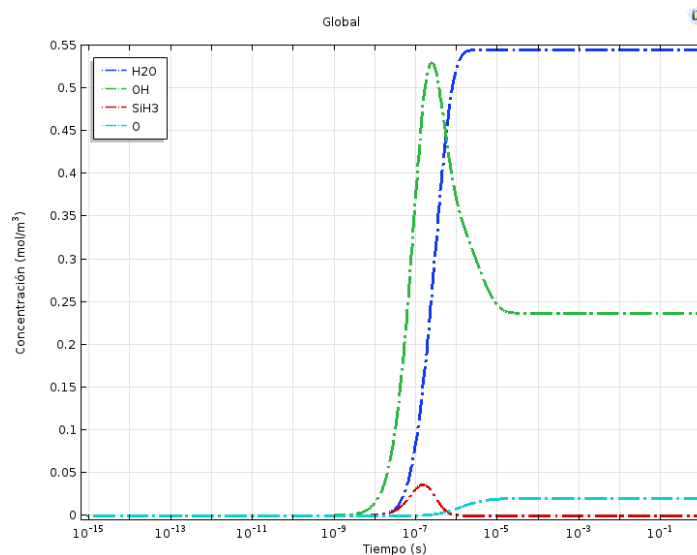


Figura 3.14. Concentración en mol/m^3 H_2O , OH , SiH_3 y O

3.3.4 Concentración del reactor HFCVD de las especies precursoras en el modelo 2D

Posteriormente se utilizó el modelo 0D temporal para resolver el modelo 2D mediante estudio plug-estacionario, el cual toma la solución del estudio temporal y resuelve las ecuaciones del mecanismo en fase gaseosa, la ecuación de energía, la difusión de las especies y las ecuaciones de Navier-Stokes para un flujo laminar. En el capítulo 2.2 se desglosaron las ecuaciones utilizadas en los modelos utilizados para cada caso.

En la siguiente figura 3.15 se muestra la concentración en el modelo 2D del H° dicha concentración está en función de los parámetros de la Tabla 2.1.

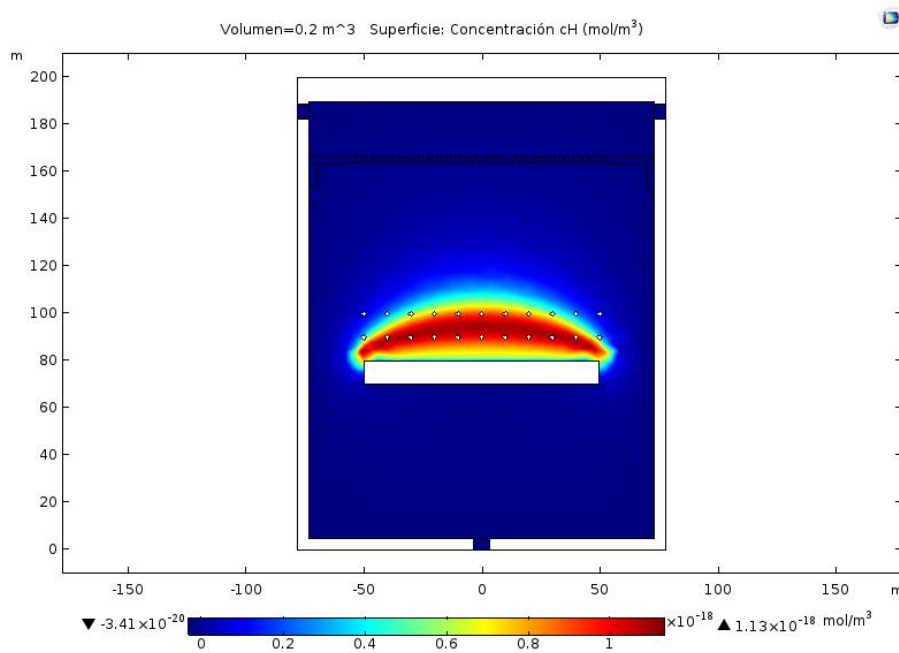


Figura 3.15. Concentración (mol/m³) del H° en el modelo 2D.

Del H° atómico se obtuvo el coeficiente de difusión que varía con el perfil de temperatura el cual se muestra en la figura 3.16.

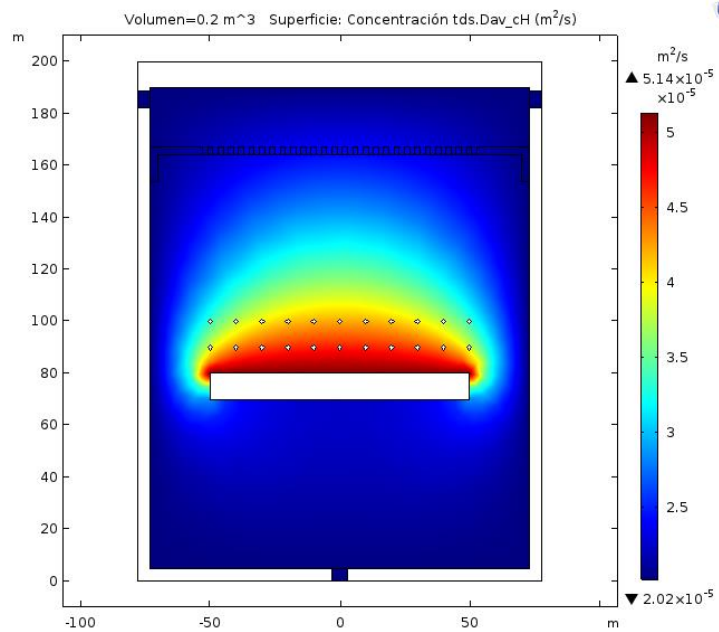


Figura 3.16. Coeficiente de difusión del H atómico.

Las concentraciones que se obtuvieron para las especies precursoras involucradas se muestran en las siguientes figuras 3.17 y 3.18 para ejemplificar los resultados obtenidos donde el perfil de concentración es muy similar, la variación solo se encuentra en la concentración de cada especie. Si se hace una comparación de estas figuras se puede observar que la concentración empieza a aumentar cerca de los filamentos.

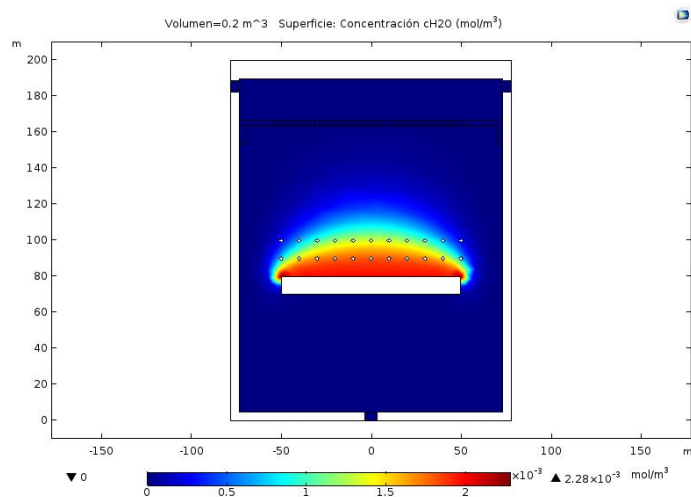


Figura 3.17. Concentración en (mol/m³) del H₂O en el reactor HFCVD.

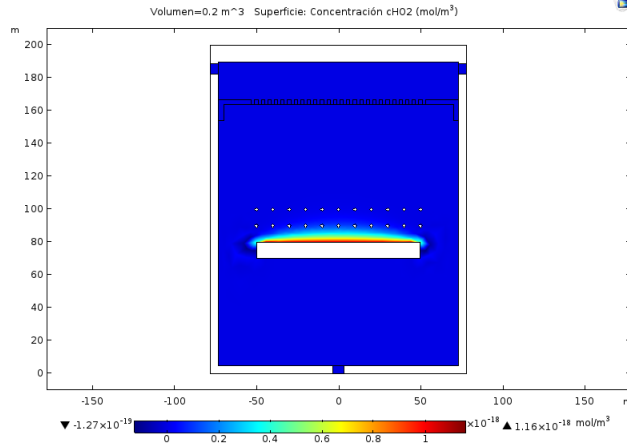
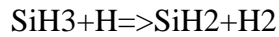


Figura 3.18. Concentración en (mol/m³) del HO₂ en el reactor HFCVD.

También se obtuvieron las concentraciones de especies SiH₂, SiH₃ resultado de la descomposición térmica del silano y que son una de las principales de las especies precursoras para el crecimiento de películas SiO₂. En la siguiente figura 3.19 se muestran las concentraciones SiH₂ y SiH₃ en el caso de la figura 3.20 para el SiH₃ indica que la reacción SiH₄+H=>SiH₃+H₂ se está generando debido a que el silano se estableció como concentración inicial que se mantiene constante en el reactor y por otro lado el SiH₂ se está generando a partir de:



24)

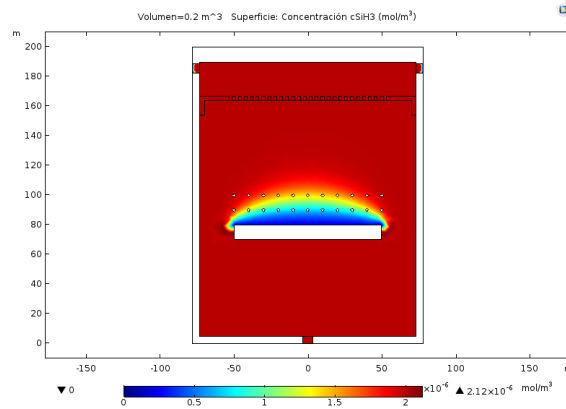


Figura 3.19. Concentración en (mol/m³) del SiH₃ en el reactor HFCVD.

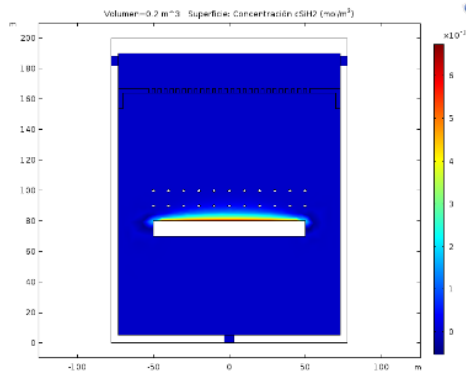


Figura 3.20. Concentración en (mol/m^3) del SiH_2 en el reactor HFCVD.

Finalmente, en el modelo 2D se introdujeron las reacciones superficiales para el crecimiento de las películas SiO_2 , dichas reacciones se obtuvieron de la bibliografía y es un mecanismo que permite entender el crecimiento de la película. Tal proceso es un mecanismo complejo en donde se obtiene material sólido a partir de especies en fase gaseosa. En la figura 3.21 se muestra la tasa de reacción para la reacción de crecimiento de la ecuación 2.22), $\text{SiH}_2 + \text{SiOH}(\text{OH})(\text{s}) \Rightarrow \text{SiH}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{D}) + \text{H}_2$, este resultado es una aproximación y se obtiene la tasa de reacción a partir de la concentración de las especies en fase gaseosa bajo las condiciones de depósito. La tasa de reacción es muy pequeña del orden de 10^{-36} . En la figura 3.22 se muestra una vista ampliada de la zona de crecimiento de la película.

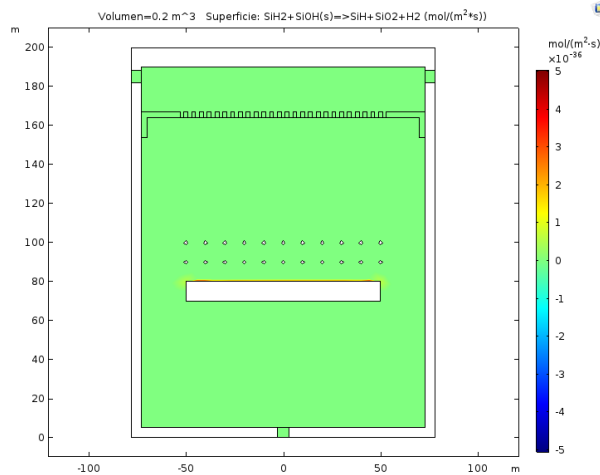


Figura 3.21 Tasa de reacción de la reacción superficial
 $\text{SiH}_2 + \text{SiOH}(\text{s}) \Rightarrow \text{SiH}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{D}) + \text{H}_2$

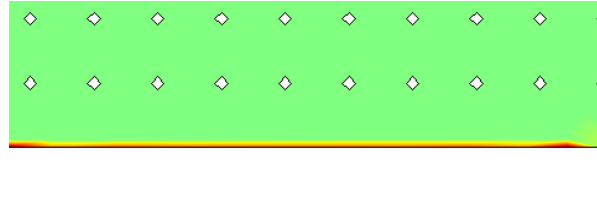


Figura 3.22. Vista a mayor escala de la tasa de crecimiento de la película para la reacción $\text{SiH}_2 + \text{SiOH(s)} \Rightarrow \text{SiH(s)} + \text{SiO}_2(\text{D}) + \text{H}_2$.

La tasa de reacción obtenida es un resultado cuantitativo, este valor puede compararse con resultados experimentales. El procedimiento de validación de resultados es mediante la medición del espesor de la película y el tiempo de depósito. El cálculo de la tasa de reacción se compara con los resultados de la simulación y se valida el modelo.

REFERENCIAS

[1] K. Hiroyuki N. Naoki, H. Hirai, H. Ohfuji, A. Shinozaki, T. Okada, S. Nakano T. Yagi, “Formation of SiH_4 and H_2O by the dissolution of quartz in H_2 fluid under high pressure and temperature”, *American Mineralogist*, Volume 99, pp. 1265–1269, 2014.

CONCLUSIONES

Se diseñó y fabricó un reactor HFCVD para la obtención y mejora de películas SRO. El reactor fue instalado y puesto en funcionamiento para la obtención de polvos o películas.

Del reactor resultante se obtuvo un modelo 2D y 3D. Del modelo 2D y 3D se obtuvo tanto transferencia de masa como transferencia de calor, del estudio de ambos mecanismos fue posible obtener los perfiles de temperatura y de velocidad en el reactor HFCVD.

En el modelo 2D también se obtuvieron los perfiles de temperatura y de velocidad, los cuales coinciden con buena aproximación con los obtenidos en 3D.

Mediante las ecuaciones propuestas, se obtuvo un mecanismo de reacción a partir del mecanismo de oxidación del silano y las reacciones superficiales se tomaron del mecanismo de crecimiento del SiO_2 .

Se obtuvo la concentración de H° atómico en el reactor HFCVD a partir de un modelo 0D temporal y un modelo 2D en el estado estacionario.

Del mecanismo en fase gaseosa y la solución de los diferentes procesos fisicoquímicos en el modelo 2D, se obtuvo una aproximación de la concentración de las especies precursoras que incluye todas las especies derivadas de la descomposición térmica y reacciones catalíticas de las fuentes de cuarzo.

De la solución del modelo se obtuvo la difusión de las especies en el reactor HFCVD y las diferentes tasas de velocidad de reacción para cada reacción propuesta en el mecanismo en fase gaseosa y en el mecanismo de reacción superficial.

APENDICE

A.1 Propiedades Termodinámicas de Estado Estándar para el Mecanismo en Fase gaseosa

Para la simulación en COMSOL fue necesario obtener las propiedades termodinámicas en el estado estándar, estas propiedades se introducen en términos de ajustes polinómicos a los calores específicos a presión constante como la ecuación A.1).

$$\frac{C_{pk}^{\circ}}{R} = \sum_{m=1}^M a_{mk} T^{(m-1)} \quad \text{A.1)}$$

Para las especies en fase gaseosa el superíndice $^{\circ}$ se refiere al estado estándar de un gas ideal a 1 atm. Las capacidades caloríficas son independientes de la presión; los valores reales son iguales a los valores de estado estándar.

Para las especies superficiales, el estado estándar de la especie k se refiere al caso de un potencial químico para una superficie de especie pura k (es decir, $Z_k \rightarrow 1$) con una densidad de sitio estándar fija Γ_n° . Además, se supone una solución perfecta (es decir, que no interactúa) para la fase superficial, que es independiente de la presión del sistema. Bajo estos supuestos, el potencial químico de las especies superficiales k en el sitio superficial n puede escribirse como la ecuación

$$\mu_k(T, P, Z) = \mu_k^{\circ}(T) + RT \ln(\Gamma_n Z_k / \Gamma_n^{\circ}) \quad \text{A.2)}$$

Otras propiedades termodinámicas se dan en términos de integrales de los calores específicos. En primer lugar, la entalpía de estado estándar está dada por

$$H_k^{\circ} = \int_0^T C_{pk}^{\circ} \quad \text{A.3)}$$

Así que

$$\frac{H_k^{\circ}}{RT} = \sum_{m=1}^M \frac{a_{mk} T^{(m-1)}}{m} + \frac{a_{M+1,k}}{T} \quad \text{A.4)}$$

donde la constante de integración $a_{M+1,k}^R$ es el calor estándar de formación a 0 K. Normalmente, esta constante se evalúa a partir del conocimiento del calor estándar de formación a 298 K, ya que las representaciones polinómicas no suelen ser válidas hasta 0 K. La entropía de estado estándar se escribe como

$$S_k^{\circ} = \int_0^T \frac{C_{pk}^{\circ}}{T} dT \quad \text{A.5)}$$

Así que

$$\frac{S_k^\circ}{R} = a_{1k} \ln T + \sum_{m=2}^M \frac{a_{mk} T^{(m-1)}}{(m-1)} + a_{M+2,k} \quad \text{A.6)}$$

Donde la constante de integración $a_{M+2,k}^R$ se evalúa a partir de la entropía del estado estándar.

Las ecuaciones anteriores se indican para un polinomio de orden arbitrario (orden Mth), pero COMSOL está diseñado para trabajar con datos termodinámicos en la forma utilizada en el código de equilibrio químico de la NASA. En este caso, se necesitan siete coeficientes para cada uno de los dos rangos de temperatura. Por lo que toman la siguiente forma:

$$\frac{C_{pk}^\circ}{R} = a_{1k} + a_{2k} T + a_{3k} T^2 + a_{4k} T^3 + a_{5k} T^4 \quad \text{A.7)}$$

$$\frac{H_{pk}^\circ}{RT} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2} T + \frac{a_{3k}}{3} T^2 + \frac{a_{4k}}{4} T^3 + \frac{a_{5k}}{5} T^4 + \frac{a_{6k}}{T} \quad \text{A.8)}$$

$$\frac{S_{pk}^\circ}{R} = a_{1k} \ln T + a_{2k} T + \frac{a_{3k}}{2} T^2 + \frac{a_{4k}}{3} T^3 + \frac{a_{5k}}{4} T^4 + \frac{a_{7k}}{T} \quad \text{A.9)}$$

Otras propiedades termodinámicas se dan fácilmente en términos de C° , H° , S° . La energía interna U se da como

$$U_k^\circ = H_k^\circ - RT \quad \text{A.10)}$$

La energía libre de Gibbs en el estado estándar se escribe como

$$G_k^\circ = H_k^\circ - TS_k^\circ \quad \text{A.11)}$$

y la energía libre de Helmholtz en el estado estándar A° se define como

$$A_k^\circ = U_k^\circ - TS_k^\circ \quad \text{A.13)}$$

A.2 Expresiones De Velocidad De Reacciones Químicas

Las reacciones superficiales I reversibles (o irreversibles) involucran a especies químicas K y pueden representarse en la forma general

$$\sum_{k=1}^K v'_{ki} \chi_k \Leftrightarrow \sum_{k=1}^K v''_{ki} \chi_k \quad (i = 1, \dots, I) \quad \text{A.14)}$$

Los coeficientes estequiométricos para reacciones elementales v_{ki} son enteros* y χ_k es el símbolo químico de la késima especie. Por lo general, una reacción elemental involucra sólo

tres o cuatro especies; por lo tanto, la matriz v_{ki} es bastante escasa para un gran conjunto de reacciones.

La tasa de producción neta s_k (en moles/cm²/seg) para cada una de las especies K (independientemente de la fase) es la suma de la tasa de producción para todas las reacciones que involucran a la késima especie:

$$S_k^\circ = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i \quad (k = 1, \dots, K) \quad \text{A.15}$$

$$v_{ki} = (v_{ki}'' - v_{ki}') \quad \text{A.16}$$

La variable q_i de velocidad de progreso para la ith reacción está dada por la diferencia de las tasas de avance y las tasas inversas:

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}'} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}''} \quad \text{A.17}$$

No es un requisito que el número de sitios de tipo n se equilibre en una reacción dada. La tasa de producción Γ_n (en moles/cm²/seg) para cada fase superficial es

$$\Gamma_n = \sum_{i=1}^I \Delta\sigma(n, i) q_i, \quad (n = N_s^f, \dots, N_s^l) \quad \text{A.18}$$

Donde

$$\Delta\sigma(n, i) = \sum_{k=K_s^f}^{K_s^l(n)} v_{ki} \sigma_k(n) \quad \text{A.19}$$

El término $\Delta\sigma(n, i)$ es el cambio neto en el número de sitios superficiales de tipo n para la reacción superficial i. Como se ha explicado anteriormente, la forma de las concentraciones $[X_k]$ depende de si la especie k se encuentra en la fase gaseosa, en la superficie o a granel. Además, las unidades de las constantes de velocidad dependerán de los reactivos y productos en una reacción particular. Se supone que las constantes de velocidad directa k_{fi} para las reacciones I tienen (por defecto) la siguiente dependencia de la temperatura de Arrhenius:

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_c T}\right) \quad \text{A.20}$$

donde se especifican el factor pre-exponencial A_i el exponente de temperatura β_i , y la energía de activación E_i . * Estos tres parámetros son necesarios para la entrada al software COMSOL para cada reacción. Para reacciones reversibles, las constantes de velocidad inversa k_{ri} están relacionadas con las constantes de velocidad de avance a través de las constantes de equilibrio como

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}} \quad \text{A.21}$$

A.3 Datos de las constantes en la ecuación de Arrhenius

En esta sección se proporcionan los valores de las constantes en la ecuación de Arrhenius (2.4). Los datos se encuentran resumidos en la tabla A.1, en esta cada uno de los valores está acompañado con su respectiva reacción en el mecanismo en fase gaseosa y en las reacciones superficiales.

Tabla A.1 Constantes de la ecuación de Arrhenius

REACCIONES	A	B	E
H+H+M=>H2+M	1.00E+18	-1	0
	H2/O.0/		
H+H+H2=>H2+H2	2.97E+06	2.02	13.4
SiH4=>SiH2+H2	3.30E+12	0	51090
SiH4+O2=>SiH3+HO2	2.00E+11	0	44000
SiH4+HO2=>SiH3+H2O2	3.00E+12	0	5600
SiH4+H=>SiH3+H2	1.50E+13	0	2500
SiH4+O=>SiH3+OH	4.20E+12	0	1600
SiH4+OH=>SiH3+H2O	8.40E+12	0	100
SiH3+H=>SiH2+H2	1.50E+13	0	2500
SiH3+O=>SiH2O+H	1.30E+14	0	2000
SiH3+OH=>SiH2O+H2	5.00E+12	0	0
SiH3+O2=>SiH2O+OH	8.60E+14	0	11430
SiH2+O2=>HSiO2+OH	1.00E+14	0	3700
SiH2O+H=>HSiO+H2	3.30E+14	0	10500
SiH2O+O=>HSiO+OH	1.80E+13	0	3080
SiH2O+OH=>HSiO+H2O	7.50E+12	0	170
HSiO+H=>SiO+H2	2.00E+14	0	0
HSiO+O=>SiO+OH	1.00E+14	0	0
HSiO+OH=>SiO+H2O	1.00E+14	0	0
SiO+OH=>SiO2+H	4.00E+12	0	5700
SiO+O2=>SiO2+O	1.00E+13	0	6500
SiH3+SiOH(OH)(s)=>SiH2(s)+SiO2(D)+H2	8.39E+26	0	37450
SiH2+SiOH(OH)(s)=>SiH(s)+SiO2(D)+H2	7.90E+11	0	47000
SiH+SiOH(OH)(s)=>Si(s)+SiO2(D)+H2	8.00E+23	0	47000

A.4 Formato de las propiedades de transporte

Las primeras 16 columnas en cada línea en la base de datos están reservadas para el nombre de la especie, a partir de la columna 17 el formato es libre y en estos contiene los parámetros moleculares para cada especie. Estas se enlistan a continuación y cada valor indica lo siguiente:

1. Un índice que indica si la molécula tiene una configuración geométrica monoatómica, lineal o no lineal. Si el índice es 0, la molécula es un solo átomo. Si el índice es 1, la molécula es lineal, y si es 2, la molécula no es lineal.
2. La profundidad del pozo potencial de Lennard-Jones en Kelvins
3. El diámetro de colisión de Lennard-Jones en angstroms.
4. El momento dipolar en Debye (un Debye es $10^{-18} \text{ cm}^{3/2} \text{ ergs}^{1/2}$).
5. La polarizabilidad en los angstroms cúbicos.
6. El número de colisión de relajación rotacional en 298 K.

A.5 Datos termodinámicos y de transporte de las especies en fase gaseosa de la cinética química de las películas SRO en formato (NASA9)

A.5.1 Datos termodinámicos

THERMO

```
H      L 7/88H  1      G 200.000 3500.000 1000.000  1
2.50000001E+00-2.30842973E-11 1.61561948E-14-4.73515235E-18 4.98197357E-22  2
2.54736599E+04-4.46682914E-01 2.50000000E+00 7.05332819E-13-1.99591964E-15  3
2.30081632E-18-9.27732332E-22 2.54736599E+04-4.46682853E-01          4
H2     TPIS78H  2      G 200.000 3500.000 1000.000  1
3.33727920E+00-4.94024731E-05 4.99456778E-07-1.79566394E-10 2.00255376E-14  2
-9.50158922E+02-3.20502331E+00 2.34433112E+00 7.98052075E-03-1.94781510E-05  3
2.01572094E-08-7.37611761E-12-9.17935173E+02 6.83010238E-01          4
O      L 1/90O  1      G 200.000 3500.000 1000.000  1
2.56942078E+00-8.59741137E-05 4.19484589E-08-1.00177799E-11 1.22833691E-15  2
2.92175791E+04 4.78433864E+00 3.16826710E+00-3.27931884E-03 6.64306396E-06  3
-6.12806624E-09 2.11265971E-12 2.91222592E+04 2.05193346E+00          4
```


O2 TPIS890 2 G 200.000 3500.000 1000.000 1
3.28253784E+00 1.48308754E-03-7.57966669E-07 2.09470555E-10-2.16717794E-14 2
-1.08845772E+03 5.45323129E+00 3.78245636E+00-2.99673416E-03 9.84730201E-06 3
-9.68129509E-09 3.24372837E-12-1.06394356E+03 3.65767573E+00 4
OH RUS 780 1H 1 G 200.000 3500.000 1000.000 1
3.09288767E+00 5.48429716E-04 1.26505228E-07-8.79461556E-11 1.17412376E-14 2
3.85865700E+03 4.47669610E+00 3.99201543E+00-2.40131752E-03 4.61793841E-06 3
-3.88113333E-09 1.36411470E-12 3.61508056E+03-1.03925458E-01 4
H2O L 8/89H 2O 1 G 200.000 3500.000 1000.000 1
3.03399249E+00 2.17691804E-03-1.64072518E-07-9.70419870E-11 1.68200992E-14 2
-3.00042971E+04 4.96677010E+00 4.19864056E+00-2.03643410E-03 6.52040211E-06 3
-5.48797062E-09 1.77197817E-12-3.02937267E+04-8.49032208E-01 4
HO2 L 5/89H 1O 2 G 200.000 3500.000 1000.000 1
4.01721090E+00 2.23982013E-03-6.33658150E-07 1.14246370E-10-1.07908535E-14 2
1.11856713E+02 3.78510215E+00 4.30179801E+00-4.74912051E-03 2.11582891E-05 3
-2.42763894E-08 9.29225124E-12 2.94808040E+02 3.71666245E+00 4
H2O2 L 7/88H 2O 2 G 200.000 3500.000 1000.000 1
4.16500285E+00 4.90831694E-03-1.90139225E-06 3.71185986E-10-2.87908305E-14 2
-1.78617877E+04 2.91615662E+00 4.27611269E+00-5.42822417E-04 1.67335701E-05 3
-2.15770813E-08 8.62454363E-12-1.77025821E+04 3.43505074E+00 4
SiO2(a-qz) tpis91SI 1.O 2. 0. 0.C 200.000 848.000 848. 1
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
0.00000000E+00 0.00000000E+00 9.36474238E-01 1.16907140E-02 3.31333870E-05 3
-9.45835661E-08 6.37504640E-11-1.10466139E+05-4.59778443E+00-1.09531410E+05 4
SiO2(b-crt) T 7/13SI 1.O 2. 0. 0.C 1200.000 1996.000 1200. 1
6.93617502E+02-1.71199794E+00 1.58417730E-03-6.44787938E-07 9.75701644E-11 2
-3.31368027E+05-3.66330403E+03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00-1.09531410E+05 4
SiH3 Silyl T 9/10SI 1.H 3. 0. 0.G 200.000 6000.000 1000. 1
4.64410852E+00 5.16792610E-03-1.95245477E-06 3.25695901E-10-1.99385700E-14 2

2.19041121E+04-2.68493651E+00 3.82671618E+00-2.54395708E-03 2.63637702E-05 3
 -3.10117678E-08 1.15305756E-11 2.26629674E+04 4.07337310E+00 2.38679128E+04 4
 SiH4 Silane tpis91SI 1.H 4. 0. 0.G 200.000 6000.000 1000. 1
 4.94593161E+00 7.63968580E-03-2.85610284E-06 4.73192416E-10-2.88329077E-14 2
 1.90493028E+03-6.83351181E+00 3.21451857E+00 6.18295432E-04 2.98188129E-05 3
 -3.85948260E-08 1.51170732E-11 2.99322331E+03 5.04679455E+00 4.17342694E+03 4
 Si T 7/13SI 1. 0. 0. 0.G 200.000 6000.000 1000. 1
 2.58085647E+00-2.06541190E-04 1.93383177E-07-4.57360939E-11 3.37201600E-15 2
 5.33829070E+04 5.60524044E+00 3.76474637E+00-7.12058335E-03 1.57314953E-05 3
 -1.53821353E-08 5.53181141E-12 5.32050794E+04 3.02228079E-01 5.41222513E+04 4
 SI(S) 90589SI 1 S 300.000 2500.000 1000.00 1
 2.53027500e+00 8.52243300e-04-3.22346900e-07 1.28082100e-10-1.85084900e-14 2
 -8.39519700e+02-1.25147800e+01 5.74641800e-01 1.02648500e-02-1.77534600e-05 3
 1.45750000e-08-4.49129200e-12-4.96995100e+02-3.40024300e+00 4
 SIH 121986SI 1H 1 G 300.000 2000.000 1000.00 1
 3.11043000e+00 1.09494600e-03 2.89862900e-08-2.74510400e-10 7.05179900e-14 2
 4.51689800e+04 4.19348700e+00 3.83601000e+00-2.70265700e-03 6.84907000e-06 3
 -5.42418400e-09 1.47213100e-12 4.50759300e+04 9.35077800e-01 4
 SIH2 42489SI 1H 2 G 300.000 3000.000 1000.00 1
 4.14239000e+00 2.15019100e-03-2.19073000e-07-2.07372500e-10 4.74101800e-14 2
 3.11048400e+04 2.93074500e-01 3.47509200e+00 2.13933800e-03 7.67230600e-07 3
 5.21766800e-10-9.89882400e-13 3.14739700e+04 4.43658500e+00 4
 SIH3 42489SI 1H 3 G 300.000 3000.000 1000.00 1
 5.01590600e+00 3.73275000e-03-3.60905300e-07-3.72919300e-10 8.46849000e-14 2
 2.19023300e+04-4.29136800e+00 2.94673300e+00 6.46676400e-03 5.99165300e-07 3
 -2.21841300e-09 3.05267000e-13 2.27017300e+04 7.34794800e+00 4
 SiO2(a-qz) tpis91SI 1.O 2. 0. 0.C 200.000 848.000 848. 1
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 9.36474238E-01 1.16907140E-02 3.31333870E-05 3
 -9.45835661E-08 6.37504640E-11-1.10466139E+05-4.59778443E+00-1.09531410E+05 4

SiO2 J 9/67Si 1.O 2. 0. 0.G 300.000 5000.000 60.08430 1
5.86203950E+00 1.77197840E-03-7.51941940E-07 1.41805840E-10-9.88564170E-15 2
-3.87678160E+04-6.84718711E+00 3.26280580E+00 8.50165840E-03-5.73881440E-06 3
1.28965730E-11 9.75449760E-13-3.80359710E+04 6.66807529E+00-3.67355093E+04 4
END

A.5.2 Datos de transporte

H2	1	59.700	2.827	0.000	0.000	0.000
H	1	2.310	1.825	0.000	0.000	0.000
H2O	2	572.400	2.605	1.844	0.000	4.000
H2O2	2	107.400	3.458	0.000	0.000	3.800
HO2	2	107.400	3.458	0.000	0.000	1.000 !(*)
SI	0	3036.00	2.910	0.000	0.000	0.000 !(mec)
SIH	1	95.8	3.662	0.000	0.000	1.000 !(mec)
SIH2	2	133.1	3.803	0.000	0.000	1.000 !(mec)
SIH3	2	170.3	3.943	0.000	0.000	1.000 !(mec)
SIH4	2	207.6	4.084	0.000	0.000	1.000 !(mec)
SiOH	2	522.700	7.030	0.000	0.000	1.000 !(noest)
SiO	2	522.700	5.250	0.000	0.000	1.000 !(noest)
O	0	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000
OH	1	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000

