

Definition of criteria and design parameters of aerosol-assisted chemical vapor deposition system (AACVD)

Definición de criterios y parámetros de diseño de un sistema de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD)

J. M. Hincapié  ; R. J. Dorantes-Rodríguez  ; B. Cruz-Muñoz 

Abstract— The aerosol-assisted chemical vapor deposition technique (AACVD) consists of a process of atomization of a precursor solution, which generates droplets that travel through a carrier gas to the surface of a substrate, a thin film grows on it depending on variables such as the rate of deposit, temperature of the substrate, drop size and number of layers. In this paper, we present the mechanical, electrical and electronic design criteria taken into account for the implementation of the technique. The prototype is a metal structure that supports a heating plate and a substrate holder where the sample to be coated is located; the plate is controlled with a power microcontroller to keep the substrate temperature constant during the deposit. In addition, a spray system with a 241TM ultrasonic nebulizer and an air heating system was implemented by means of a furnace in function of the MC5438 ramp. The steam injection nozzle is guided by a NEMA 17 controlled motor by Arduino and travels along the substrate allowing the variation of: the deposit speed, number of layers, delay time between layers and distance to travel. Transmittance spectra of thin films of titanium oxide deposited with different deposition parameters are compared. In conclusion, based on the defined design criteria and parameters, the AACVD technique was built and implemented, which has allowed the deposit of homogeneous coatings with different applications depending on the precursor salts and the deposit parameters.

Index Terms— Arduino; Aerosol assisted CVD; Chemical Vapor Deposition; mechanical design, operating parameters.

Este manuscrito fue enviado el 27 de enero de 2019 y aceptado el 7 de marzo de 2020. Este trabajo es un producto derivado tanto del proyecto de investigación “Estudio experimental comparativo de recubrimientos de alta absortividad y baja emisividad sobre sustratos metálicos utilizados como absorbedores en calentadores solares” financiado por el CONACYT como por el proyecto “Diseño e implementación de un sistema de depósito químico de vapor (CVD) asistido por aerosol” financiado por la UTP y presentado por el Grupo de Investigación en Propiedades Ópticas y Magnetoópticas de Nuevos Materiales de la Universidad Tecnológica de Pereira (UTP), y del Laboratorio de Refrigeración Fenómenos de Transporte y Energías Renovables de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) – Azcapotzaco.

J. M. Hincapié se encuentra con la Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia (e-mail: jmhincapie@utp.edu.co).

R. J. Dorantes-Rodríguez, pertenece al Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Ciudad de México (rjdrodriguez@live.com.mx).

B. Cruz-Muñoz esta con la Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia (e-mail: bcruz@utp.edu.co).

Resumen— La técnica de Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol (AACVD) es un proceso de atomización de la solución precursora, generando gotas que se envían por medio de un gas portador hacia la superficie del sustrato, formando una película delgada cuyas propiedades dependerán de variables como la velocidad de depósito, temperatura del sustrato, tamaño de la gota y número de capas. En éste trabajo se presentan los criterios de diseño mecánico, eléctrico y electrónico empleados para implementar la técnica. El prototipo consiste en una estructura metálica que soporta una placa calefactora y un porta-sustrato donde se ubica la muestra a recubrir; la placa es controlada con un microcontrolador de potencia para mantener constante la temperatura del sustrato. Además, se implementó un sistema de pulverización con un nebulizador ultrasónico 241TM y un sistema de calentamiento de aire con un horno en función rampa MC5438. La tobera de inyección del vapor es guiada por un motor a paso NEMA 17 controlado por Arduino y se desplaza a lo largo del sustrato permitiendo variar la velocidad de depósito, el número de capas, tiempo de retardo entre capas y la distancia a recorrer. Se comparan espectros de transmitancia de películas delgadas de óxido de titanio fabricadas con diferentes parámetros de depósito. En conclusión, con base en los criterios y parámetros de diseño definidos se construyó e implementó la técnica AACVD que permitió fabricar recubrimientos homogéneos con diferentes aplicaciones dependiendo de las sales precursoras y de los parámetros de depósito.

Palabras claves— Arduino; Aersol ACVD; Depósito químico de vapor; diseño mecánico; parámetros de operación.

I. INTRODUCCIÓN

LA técnica de Depósito Químico de Vapor asistida por Aerosol (AACVD) está siendo cada vez más aceptada debido a los bajos costos que tiene su implementación gracias a que esta se puede realizar en condiciones ambientales comunes [1], [2]. Esta técnica consiste en un proceso de atomización de la solución precursora, la cual genera gotas que se envían (por medio de un gas portador) con cierta velocidad inicial hacia la superficie de un sustrato, con el fin de trasladar la mayor cantidad de gotas posibles hacia el sustrato y generar una descomposición sobre la superficie de éste; el precursor se mueve a través del ambiente calentado exponiéndose a diversos cambios físicos y químicos, los cuales dependen del tamaño de la gota y la temperatura ambiente. El material depositado crece a partir de las gotitas



presentes en el vapor, que pasa muy cerca del sustrato caliente y de aquellas gotas que impactan el sustrato formando un recubrimiento [3]. La eficiencia del depósito a través de la técnica depende de variables como: la temperatura del sustrato, el tamaño de la gota, la velocidad de depósito, la velocidad de enfriamiento y la distancia de la tobera al sustrato. Existen diversas formas de realizar el proceso de atomización entre las cuales se tiene: aire comprimido (el líquido se expone a una corriente de aire), nebulizadores ultrasonidos (frecuencias ultrasónicas producen las longitudes de onda cortas necesaria para la atomización fina) o técnicas electrostáticas (el líquido se expone a un campo eléctrico); la pulverización de la solución difiere para los casos mencionados en el tamaño de gota, la velocidad de atomización y la velocidad inicial de las gotas [4].

De acuerdo a las variables que influyen en el depósito de los recubrimientos y a las variantes de atomización de la solución precursora, se destaca la atomización nebulizada ultrasónica debido a que optimiza la distribución uniforme del tamaño de las gotas. En este método se pueden utilizar dos sistemas de depósito diferentes, el primero de ellos utiliza una tobera fija y el segundo una móvil que recorre toda la superficie del sustrato, trabajando ambos de la misma manera [5].

El sistema de pulverización consiste tanto de una tobera de diámetro reducido (aprox. 1 mm) lo cual sirve para aumentar la velocidad de las gotas en su viaje a la zona de reacción con el fin de producir una capa uniforme, como de una cámara de pulverización, la cual debe estar unida a un escenario móvil que proporcione movimiento oscilatorio a la tobera o al sustrato. Por otra parte, la temperatura del sustrato es controlada a través de un horno en pasos de ± 10 K, en un rango entre 300 K y 710 K, que se puede ajustar según el material con el que se pretenda trabajar [6].

La dirección en la cual se realiza el depósito (hacia arriba o hacia abajo) es una variable importante en el proceso. De acuerdo a la literatura la nebulización hacia arriba garantiza aún más un tamaño de gota uniforme, mayor tasa de nebulización para conformar un frente de depósito uniforme, evita turbulencias y discrimina las gotas de tamaño grande [7].

Este documento tiene como objetivo presentar los parámetros de diseño y construcción de un equipo (AACVD) para depositar películas delgadas, presentando cada uno de los elementos que lo conforman así como los equipos que se emplearon para su implementación.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Criterios del diseño mecánico del equipo AACVD

Para el diseño del equipo AACVD se tomó como referencia un equipo que se encuentra construido en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Chihuahua) [7], [8], [9]. Se realizó el diseño en SolidWorks [10] de cada una de las partes que forman la estructura mecánica tales como: estructura superior, porta sustratos, tobera, eje y riel para el motor, soportes de la tobera, pieza para mezcla de los precursores y cámara extractora de gases.

Para la construcción de estos elementos se requiere cumplir con las siguientes especificaciones.

- Estructura soporte: debe construirse con un material resistente que soporte el peso de la placa calefactora (aproximadamente 24 kg).
- Porta sustrato: garantizar contacto directo entre el sustrato y la superficie de la placa calefactora, además soportar la temperatura entregada por la placa calefactora sin deformarse.
- Tobera: la boquilla superior debe tener una ranura máxima de 1 mm de ancho, y se utiliza un material resistente a altas temperaturas no contaminante.
- Sistema riel patín: emplear un sistema de acople para el motor, permitiendo un desplazamiento uniforme y fluido de la tobera.
- Soportes y acoples de la tobera: deben ser construidos en material no absorbente, no contaminante y resistente al calor que se genera en la cámara.

B. Criterios de selección de los equipos de instrumentación

- Emplear un equipo que garantice mantener el sustrato a una temperatura constante durante el tiempo requerido por el usuario.
- Encontrar un motor que garantice mantener la velocidad de la tobera constante para cada ciclo de depósito asignado.
- Determinar un equipo que permita lograr un nebulizado suave y uniforme.
- Determinar un equipo que garantice estabilidad de la temperatura y flujo del gas de arrastre.

C. Criterios para la definición de parámetros de funcionamiento de acuerdo con el recubrimiento a aplicar

- Definir cuál es el rango de temperatura adecuado al cual se debe someter el sustrato para garantizar una buena adherencia al momento de realizar la deposición.
- Establecer la velocidad óptima para el desplazamiento de la tobera y el flujo del aire de arrastre.
- Determinar cuál es la distancia adecuada entre la tobera y el sustrato garantizando la mejor adherencia posible y baja rugosidad de la película depositada.
- Determinar el número de capas a depositar.

Una vez definidos todos los parámetros de diseño, dimensiones y materiales de cada una de las piezas y los rangos de las condiciones de depósito, se modeló cada una de ellas y se procedió a la compra y construcción de cada una de los componentes que conforman el equipo y se realizó su posterior ensamble.

III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La Fig. 1 muestra el esquema del equipo AACVD construido, la estructura metálica exterior tiene medidas de (50 x 60 x 56) cm³, la lámina superior es de acero inoxidable C304

y se encarga de sostener la placa calefactora. Se le hicieron cortes trasversales en el centro, del tamaño del porta sustrato (15×16) cm^2 con el fin de no disipar el calor a través de toda la lámina; el porta-sustrato se desplaza verticalmente mediante un sistema de barras paralelas, hasta hacer contacto con la placa calefactora, en el intermedio de éstas se encuentra otra lámina de acero que se usa para que los residuos de depósito no manchen la placa calefactora, por lo tanto, el proceso de calentamiento del sustrato se realiza por conducción y en este punto es donde se mide la temperatura para el control del proceso.

Para medir la temperatura se utilizó un termopar tipo k, la señal se adquiere a través del micro-controlador de temperatura y procesos CN7800, el cual dependiendo de la temperatura programada activa un relé de estado sólido y enciende la placa calefactora CRHF-121250/230.

Para el aislamiento de la placa calefactora se utilizó una hoja de mica moscovita, que rodea toda la placa exceptuando el agujero por donde sube el porta-sustrato. Además, a sus alrededores se construyó una pared de ladrillos refractarios bordeada internamente con fibra de vidrio para evitar pérdidas de calor y sobre la placa reposa una lámina de cerámica para darle rigidez al aislamiento.

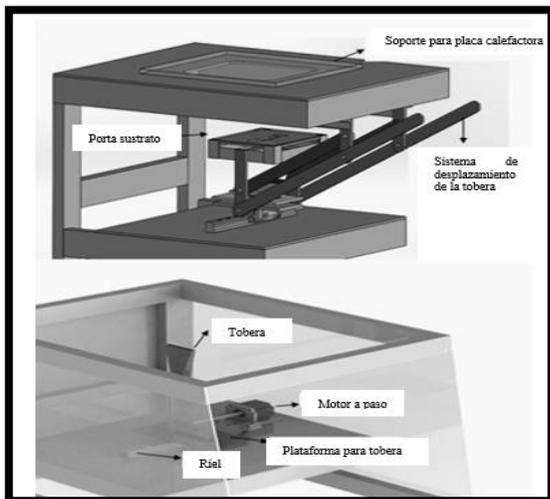


Fig. 1. Diseño esquemático del equipo AACVD y sus componentes mecánicos. Fuente: el autor

La boquilla de la tobera tiene un ancho de 1 mm por donde fluye la sustancia precursora de forma uniforme. Para implementar su movimiento se utilizó un motor de paso de 0.90 NEMA 17HSG acoplado a un tornillo sin fin, este a su vez está anclado a una guía que sujeta una plataforma donde está la tobera y se desplaza por medio de un sistema de patín riel (Fig.1).

El motor se controló con un Arduino Mega 2560 el cual se programó con base en los parámetros definidos en la Tabla I, para esto se creó una etapa de potencia controlada por la tarjeta y se generó una interfaz de usuario visualizada en una

pantalla LCD, este control permite definir la velocidad de depósito, ingresar el número de capas a depositar, el retardo entre cada capa y la distancia de recorrido de la tobera.

Para la aspersión del precursor, se utilizó un nebulizador de ultrasonido Sonaer 2.4 MHz Modelo 241TM el cual convierte sustancias de baja viscosidad en finas partículas y que son arrastradas por medio de un flujo de aire comprimido. Se utilizó un compresor de aire para producir el flujo que fue direccionado a un horno donde se calienta a una temperatura aproximada de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con el fin de evitar posible contaminación de éste con suciedad externa, se instaló un regulador de presión con filtro de partículas de aceite 3590S-2-103L. Posteriormente, este aire se combinó con la solución precursora nebulizada que viaja hacia la tobera a través de una manguera corrugada FEP 29/64'' x $\frac{1}{2}$ ". Debido a que las sustancias precursoras algunas veces son alcoholes que pueden resultar nocivos para los seres vivos, se diseñó y se construyó una cámara extractora de gases donde se instala el equipo para hacer los recubrimientos. La distancia entre la tobera y el sustrato se controla manualmente deslizando el acople de la tobera a lo largo de hasta que se encuentra sobre el sistema riel patín.

En la Fig. 2 se presenta una fotografía tanto de la estructura como cada una de las componentes del equipo construido: (a) recipiente donde se encuentra la solución precursora, (b) soporte del nebulizador, (c) ensamble del flujo de aire, (d) manguera que transporta la solución nebulizada y el aire hasta la tobera que está en movimiento recorriendo el área transversal del sustrato.



Fig. 2. Estructura equipo AACVD construido y sus componentes: (a) solución precursora, (b) nebulizador, (c) manguera con flujo de aire, (d) manguera hasta la tobera, (e) tobera, (f) placa calefactora con su aislamiento.

En la Fig. 3 se observa la distribución general de las diferentes componentes del equipo AACVD. En el interior de la cámara extractora de gases se colocó la estructura del AACVD (Fig. 2), en la parte exterior se encuentran los controles de temperatura y velocidad, además del horno para calentamiento de aire y el compresor para generar el flujo de

arrastre.

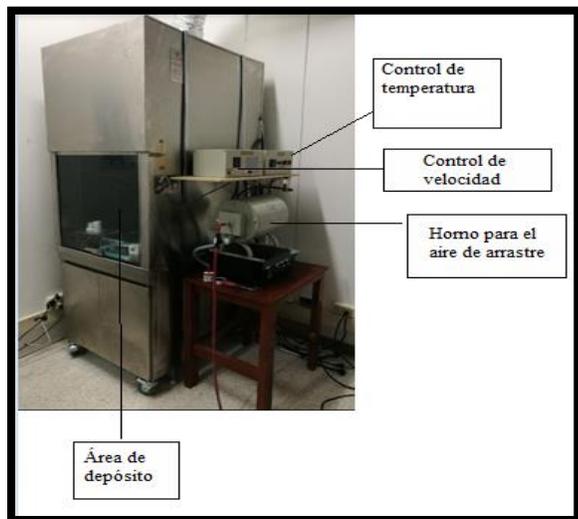


Fig. 3. Distribución del equipo AACVD construido en la UTP

TABLA I
PARÁMETROS DE DEPÓSITO DEL EQUIPO

Parámetro	Mínimo	Máximo
Tiempo entre secuencias (s)	0	70
Temperatura del sustrato (°C)	100	550
Distancia Tobera-Sustrato (mm)	1	70
Velocidad de la tobera (cm/s)	0.2	1.0
Flujo del compresor (L/min)	1	8
Presión Compresor (MPa)	0.12	0.28

Durante el proceso de optimización de los parámetros de depósito del equipo construido, se utilizó como solución precursora oxilacetilacetato de titanio (IV) con pureza 90 % disuelto en metanol con una molaridad de 0,05 M y un sustrato de borosilicato. Se realizó una variación sistemática de cada uno de los parámetros con el fin de observar su influencia en la respuesta óptica (espectros de transmitancia). En la Tabla II se listan los parámetros de depósito empleados para tres recubrimientos diferentes (M1, M2 y M3), cuyos espectros de transmitancia se presentan en la Fig. 4. Se puede observar que los efectos de interferencia entre la onda incidente y la reflejada en la interface película y sustrato dependen principalmente de la temperatura del sustrato.

TABLA II
PARÁMETROS PARA DEPÓSITOS DE ÓXIDO DE TITANIO

Parámetro	M1	M2	M3
Temperatura sustrato (°C)	400	400	200
Velocidad tobera (cm/min)	0.6	0.6	0.6
Flujo de aire (l/min)	5	4	4
Distancia tobera-sustrato (mm)	1	1	1
Número de capas	2	2	3
Tiempo de retardo entre capas	0	0	0

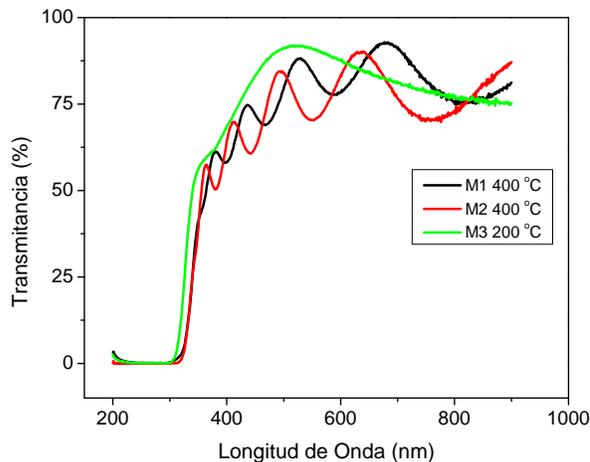


Fig. 4. Efecto de los parámetros de depósito en los espectros de transmitancia UV-Vis para tres muestras diferentes de TiO_2 (Tabla II)

IV. CONCLUSIONES

Se definieron los equipos y elementos necesarios para la construcción del equipo AACVD de acuerdo a los criterios de diseño presentados.

El aislamiento térmico utilizado en la placa calefactora es óptimo para este proceso ya que minimiza las pérdidas de calor por conducción a través de la estructura.

La tarjeta de programación Arduino es una buena herramienta para la instrumentación y control del movimiento a velocidad constante de la tobera y de los demás parámetros de depósito del sistema AACVD.

Con base en los diferentes depósitos realizados variando sistemáticamente los parámetros se determinó que el equipo presenta características de repetitividad y uniformidad.

La construcción e implementación del equipo AACVD es relativamente económica, comparado con otras técnicas de deposición, debido a que la mayoría de los componentes pueden ser diseñados, construidos y controlados por personal idóneamente preparados en nuestras instituciones educativas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Mario Miki Y., Dr. Pedro Pizá R. y la Dra. Patricia Amezaga M. del Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV-Chihuahua) por su apoyo en el desarrollo de este trabajo. Además, se agradece al CONACYT por la financiación parcial recibida a través del proyecto 249855 y la Universidad Tecnológica de Pereira con el proyecto 3-16-4. Por último, agradecimientos al Sistema Universitario del Eje Cafetero (SUEJE), por el apoyo económico de un joven investigador.

REFERENCIAS

- [1] Pedro I.O. Filho, Panagiota. Angeli, Eric S. Fraga. "Modelling under Uncertainty for Process Design and Scale-up of an Industrial AACVD". *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 44, pp. 253-258, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-444-64241-7.50037-9.

- [2] S. P. Lim, N. M. Huang, H. N. Lim, M. Mazhar. "Aerosol assisted chemical vapour deposited (AACVD) of TiO₂ thin film as compact layer for dye-sensitised solar cell". *Ceram. Int.*, vol. 40, no 6, pp. 8045-8052, 2014. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.12.156.
- [3] L. Filipovic et al. Modeling spray pyrolysis deposition. Presented at WCE 2013 C, pp. 987-992. [Online]. Available: <https://pdfs.semanticscholar.org/880c/a593972e89c24686093c912b3ff70b5a261e.pdf>
- [4] Michael J. Powell, Dominic B. Potter, Rachel L. Wilson, Jawwad A. Darr, Ivan P. Parkin, Clair J. Carmalt. "Scaling aerosol assisted chemical vapour deposition: Exploring the relationship between growth rate and film properties". *Mater. Des.*, vol. 129, pp. 116-124, 2017. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.05.017
- [5] Ocon, J. A., et al. "Synthesis and characterization of LiNbO₃ nanocrystals prepared by the aerosol assisted chemical vapor deposition method". *J. Cryst. Growth*, vol. 408, pp. 64-70, 2014. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.09.025
- [6] Andrade, E., et al. "Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis". *Thin solid films*, vol. 350, no 1, pp. 192-202, 1999. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00050-4
- [7] Miki-Yoshida, M.; Andrade, E. "Growth and structure of tin dioxide thin films obtained by an improved spray pyrohydrolysis technique". *Thin Solid Films*, vol. 224, no 1, pp. 87-96, 1993. DOI: 10.1016/0040-6090(93)90463-Y
- [8] B. Monárrez-Cordero, P. Amézaga-Madrid, A. Sáenz-Trevizo, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores and M. Miki-Yoshida, "Synthesis and characterization of composite Fe-Ti oxides nanoparticles with high surface area obtained via AACVD", *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 6, pp. 6990-6996, 2018. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.132.
- [9] P. Piza. Ruiz, A. Sáenz. Trevizo, Y. Verde. Gómez, P. Amézaga. Madrid, M. Miki. Yoshida. "Delafossite CuFeO₂ thin films via aerosol assisted CVD: Synthesis and characterization". *Ceram. Int.*, vol. 45, no 1, pp. 1156-1162, 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.298
- [10] Copyright 1984-2005 Adobe Systems Incorporated and its licensors. All rights reserved, SolidWorks Premium 2013.