

Influencia del bombardeo iónico sobre películas delgadas de nitruro de boro cúbico depositadas por pulverización catódica r. f.

Gilberto Bejarano Gaitán^{a,}, José Manuel Roque Caicedo^a, Pedro Prieto Pulido^b, Gustavo Zambrano^b, Eval Baca Miranda^c*

^aCentro ASTIN, SENA, Medellín.

^bCentro de Excelencia en nuevos materiales, Universidad del Valle, Cali.

^cFacultad de Ciencias, Departamento de Física, Ciudadela Universidad Meléndez, Cali, Valle.

(Recibido el 21 de octubre de 2005. Aceptado el 8 de noviembre de 2005)

Resumen

Películas delgadas de nitruro de boro cúbico (c-BN) fueron depositadas mediante la técnica del d. c. y r. f. (13,56 MHz) *magnetron sputtering* multi-blanco, utilizando un blanco de nitruro de boro hexagonal (h-BN) con una pureza de 99,9% y una mezcla de gas Ar (95%) y N₂ (5%). Los recubrimientos se depositaron a una temperaturas de 300 y 900 °C y a densidades de potencia de 7 y 24 W/cm². Con el propósito de obtener la mayor fracción posible de fase cúbica del BN, se aplicó un Bias d. c. entre 0-250 V, así como también un bias r. f. entre 0-350 V durante la fase de crecimiento del recubrimiento. La microestructura, composición, morfología, topografía y espesor de las películas se caracterizaron mediante espectroscopia en el infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) y microscopia de fuerza atómica (AFM). Las películas de c-BN depositadas a 300 °C, a una presión de 4×10^{-3} mbar y un bias r. f. del sustrato de -150 V durante el periodo de crecimiento por un tiempo 35 min, presentaron la mayor fracción de fase cúbica de aproximadamente 85%.

----- *Palabras clave:* pulverización catódica, nitruro de boro cúbico, bombardeo iónico.

* Autor de correspondencia: teléfono: +57+2+431 58 00, fax: +57+2+447 10 75, correo electrónico: gbejarano1@yahoo.com. (G. Bejarano G.).

Influence of ionic bombardment on cubic boron nitride (c-BN) thin film deposition by r. f. magnetron sputtering

Abstract

Thin films of cubic Boron Nitride (c-BN) were deposited by d. c. and r. f. (13,56 MHz) multi-target magnetron sputtering from high-purity (99,99 %) hexagonal boron nitride (h-BN) target, in an Ar (95%)-N₂ (5%) gas mixture. Films were deposited at 300 and 900 °C, with power density of 7 and 24 W/cm². In order to obtain the highest fraction of the c-BN phase, a d. c. substrate bias voltage between 0 and -250 V, as well as an r. f. substrate bias voltage between 0 V and 350 V were applied during the film growth. Characterization of the microstructure, composition, morphology, topography and thickness of the films was carried out by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atom Force Microscopy (AFM). It was found that BN films deposited at 300 °C, at a pressure of 4×10^{-3} mbar and under -150 V of r. f. bias, applied for 35 min, presented the highest c-BN fraction, close to 85%.

----- *Key words:* magnetron sputtering, cubic boron nitride, ion bombardment.

Introducción

El nitruro de boro cúbico tiene gran variedad de atractivas propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas. El c-BN posee una dureza cercana a los 45 GPa y es el segundo material más duro después del diamante, lo cual lo hace un candidato natural para aplicaciones en recubrimientos duros y protectores. El hecho de que el c-BN no reaccione con los materiales ferrosos (como sí lo hace el diamante) debido a la no formación de boruros de hierro, lo hace más atractivo, comparado con el diamante, para aplicación en herramientas y antidesgaste. La deposición de películas delgadas de c-BN van siempre acompañadas de métodos asistidos por bombardeo iónico, que generan especies con energías que van desde decenas hasta cientos de electrón voltios, y que facilitan la nucleación de la fase cúbica de BN, pero que por encima de un valor crítico conduce a la delaminación del recubrimiento [1].

El c-BN es transparente en partes del espectro IR y cerca de UV, por lo cual se estudia como recubrimiento protector para dispositivos ópticos IR y UV. A causa de su amplia brecha de energía ($E_g \approx 6$ eV) y buena conductividad térmica, el c-BN puede ser usado en dispositivos de microondas de alta potencia y dispositivos de ondas del rango de milímetros. Además, el c-BN puede ser más fácilmente dopado como tipo n y tipo p que el diamante y utilizado para hacer diodos ó junturas p-n, los cuales pueden trabajar a alta temperatura, por ejemplo, se han reportado diodos con junturas p-n de c-BN que operan a 650 °C [2, 3].

Sin embargo, la deposición de un alto porcentaje de fase cúbica del BN por la técnica de la deposición física en fase vapor (PVD) no es algo sencillo y trivial, por lo cual este trabajo se enfoca en depositar el nitruro de boro con un elevado contenido de fase cúbica a través de la pulverización catódica y determinar el efecto que el bombardeo iónico ejerce sobre la formación de ésta.

Fase experimental

Películas depositadas por r. f. magnetron sputtering reactivo con polarización d. c. del sustrato

En el Laboratorio de Películas Delgadas del Departamento de Física de la Universidad del Valle, se depositaron películas delgadas de BN, sobre sustratos de silicio (100) utilizando el sistema magnetron *sputtering*. El sistema utilizado consta de un magnetron de una pulgada de diámetro Torus-1, de la firma Kurt Lesker, fuente de radio frecuencia Advanced Energy (13,56 MHz) con acople de impedancias, sistema de bombeo turbomolecular Alcatel-27000, medidores de presión, sistema de calentamiento Euroterm (hasta 1.000 °C) y una fuente d. c. MDX 1K Advanced Energy para polarización del sustrato.

El blanco consiste en un disco de nitruro de boro hexagonal (h-BN) de 1" de diámetro con ~ 3 mm de espesor y 99,9% de pureza. La cámara de deposición fue evacuada a presión base de 2×10^{-5} mbar. Se utilizó atmósfera de Ar (95%) y N₂ (5%) a presión de trabajo de 4×10^{-3} mbar. Durante la deposición el sustrato se calentó a 900 °C. Tanto el blanco como los sustratos fueron sometidos a *pre-sputtering* durante 15 min con una densidad de potencia de ~ 24 W/cm² y presión de 4×10^{-3} mbar, estas condiciones se mantuvieron constantes durante el proceso de deposición. Los sustratos de silicio con orientación (100) fueron limpiados en un sistema de ultrasonido, inmersos en una secuencia de acetona y etanol durante 15 min por cada ciclo. Con el fin de estudiar los efectos del voltaje de polarización d. c. del sustrato sobre el contenido de fase cúbica en las películas, se polarizó el sustrato con un voltaje de polarización (Bias d. c.) entre 0 V y -250 V. En la figura 1 se muestra un esquema del sistema r. f. magnetron sputtering utilizado para la deposición de las películas.

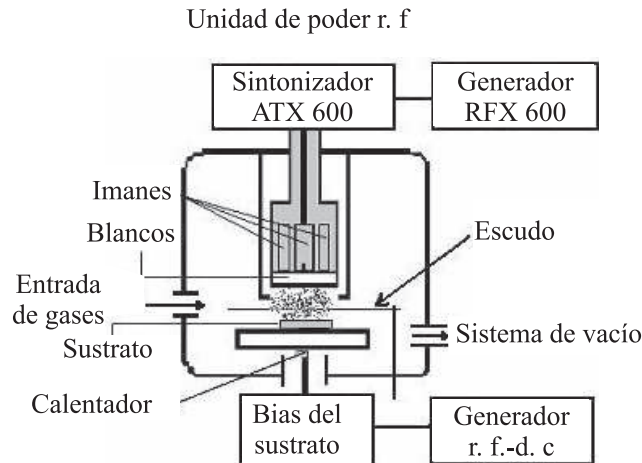


Figura 1 Esquema del sistema magnetrón *sputtering* utilizado para la deposición de los recubrimientos con polarización d. c. y r. f. del sustrato

Películas depositadas por r. f. magnetrón sputtering reactivo con polarización r. f. del sustrato

En el Laboratorio de Recubrimientos Duros del Centro de Desarrollo Tecnológico y de Asistencia Técnica a la Industria CDT ASTIN del SENA, se depositaron películas delgadas de BN, sobre sustratos de silicio (100) utilizando su planta semiindustrial de recubrimientos duros. Las dimensiones de los sustratos fueron de 5 x 5 mm y espesor de 0,5 mm para el silicio y 12 diámetro por 4 mm de espesor en el caso del acero. El sistema utilizado consta de cuatro cañones de magnetrón *sputtering* de 4" de diámetro Torus-4, de la firma Kurt Lesker, tres fuentes de radio frecuencia Advanced Energy (13,56 MHz) RFX de 600 A, con sus respectivos acoples de impedancia, sistema de bombeo turbomolecular Alcatel-ATP 400, medidores de alta y baja presión Pirani MKS, cátodo frío MKS, sistema de calentamiento Athena 500 por radiación (hasta 550 °C) y tres fuentes d. c. MDX 500 Advanced Energy, además cuenta con controladores de presión Baratron MKS y flujómetros digitales para cuatro diferentes tipos de gases. El blanco consistió en un disco de nitruro de boro hexagonal (h-BN) de 4" de diámetro con ~ 5 mm de espesor y 99,9% de pureza. La cámara de deposición fue

evacuada a una presión base de 4×10^{-6} mbar. Se utilizó una atmósfera de Ar (95%) y N₂ (5%) a una presión de trabajo de 4×10^{-3} mbar y temperatura del sustrato de 300 °C para la deposición de los recubrimientos. Los sustratos de silicio fueron limpiados en un sistema de ultrasonido, inmersos en una secuencia de acetona y etanol durante 15 min por cada ciclo. Seguidamente, tanto el blanco como los sustratos fueron sometidos a una limpieza final mediante *presputtering* durante 15 min con densidad de potencia de ~ 7 W/cm² y presión de 4×10^{-2} mbar. Con el fin de estudiar los efectos del voltaje de polarización r. f. del sustrato sobre el contenido de fase cúbica en las películas, se polarizó el sustrato con un voltaje (Bias r. f.) entre 0 y -350 V.

Resultados y análisis

Las películas de nitruro de boro BN, fueron analizadas mediante las técnicas: espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La primera técnica se usó con el objetivo de detectar la hibridación de enlaces sp² y sp³ y con ello los porcentajes obtenidos de fase hexagonal y cúbica del nitruro de boro, y las dos últimas para caracterización morfológica y espesor de las películas.

Análisis FTIR

Las películas delgadas de nitruro de boro BN, tienen tres modos activos en el infrarrojo. Estos modos están relacionados con la estructura cristalina de la película. Las frecuencias características de BN corresponden a tres fonones. Las bandas en el espectro de IR ubicadas a 780 y 1.380 cm^{-1} , se relacionan con el *bending* B-N-B y el *stretching* B-N dentro y fuera de los planos de la estructura cristalina hexagonal, res-

pectivamente. La banda ubicada a 1.100 cm^{-1} se relaciona con el *stretching* B-N de la estructura cristalina cúbica [4, 5].

Con el objetivo de estudiar la evolución de fase en función del tiempo de deposición, se prepararon películas crecidas durante 5, 10, 15, 25 min. La figura 2 muestra espectros de FTIR para películas de BN crecidas sin utilizar voltaje de polarización en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad del Valle.

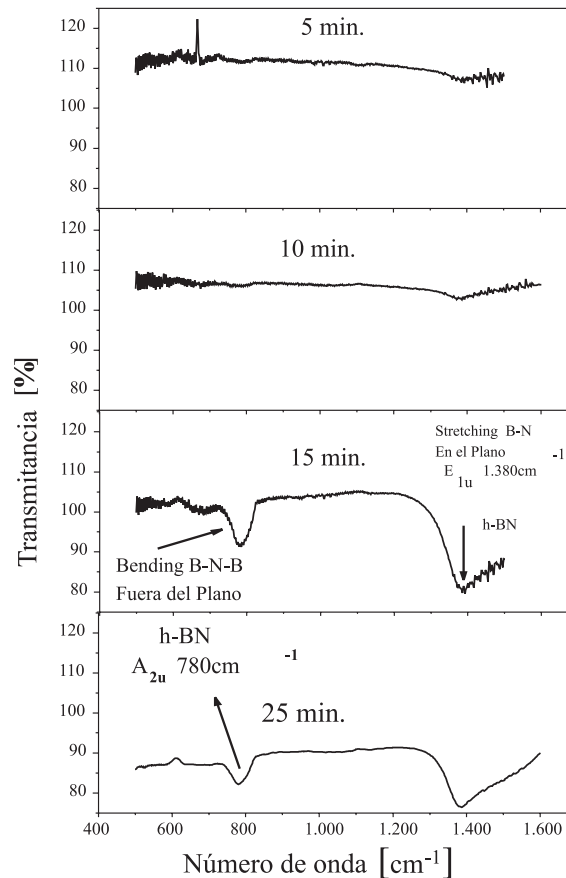


Figura 2 Efecto del tiempo de deposición sobre la intensidad de la señal de los picos de la fase hexagonal del BN

Aquí se puede apreciar que la señal de absorción de la fase hexagonal en el infrarrojo a números de onda de aproximadamente 780 y 1.380 cm^{-1}

aparece a tiempos mayores de 5 min y su intensidad se va incrementando hasta los 15 min, a partir de este tiempo el pico a 1.380 cm^{-1} se mantiene

aproximadamente constante. Con el propósito de investigar la dependencia de la evolución de fase cúbica con el espesor, se prepararon películas delgadas de BN con diferentes espesores entre 50 y 200 nm, manteniendo el voltaje de polarización

constante en -120 V d. c. Los resultados muestran que la absorbancia de la fase hexagonal se incrementa con el espesor, mientras que el pico de la fase cúbica aparece a 200 nm. Estos resultados se observan en la figura 3.

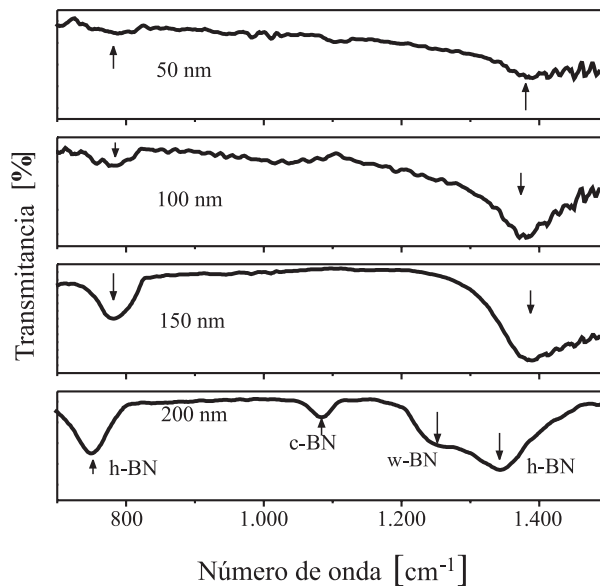


Figura 3 Espectros FTIR de películas de BN con diferentes espesores (Bias -120 V d. c.)

La banda que aparece aproximadamente a 1.250 cm^{-1} proviene probablemente, según Olszyna et al. [6], de la absorción de una de las formas alotrópicas del BN correspondiente al tipo wurzita (w-BN), cuya estructura es una celda hexagonal bastante deformada. Este aspecto origina el corrimiento de la banda de la fase hexagonal a un espesor de la película de 200 nm. Estos resultados muestran claramente que las películas obtenidas poseen estructura de capas bien definida: primero se forma una estructura con hibridación de enlace sp^2 y luego una capa de c-BN con hibridación de enlace sp^3 y no consisten en una mezcla de fases en la misma capa. Estos análisis concuerdan con los reportes de Tsuda et al. [7], es decir, la capa que contiene c-BN solo puede crecer si se ha depositado una capa inicial adyacente al sustrato y con hibridación de enlace sp^2 . Los resultados también concuerdan con el modelo estructural

de capas reportado por W. J. Zhang et al. [8], quienes afirman que la formación de capas de nitruro de boro amorfo (a-BN) y de nitruro de boro tetragonal (t-BN) tienen lugar, antes de que se forme el c-BN y que además contribuyen a la delaminación del recubrimiento, ya que el a-BN y el t-BN poseen baja resistencia a los esfuerzos de cizalla (figura 4).

Con el fin de estudiar la influencia del voltaje de polarización del sustrato sobre la formación de la fase cúbica del nitruro de boro, se depositaron películas de BN con polarización d. c. del sustrato (figura 5) y películas de BN con polarización r. f. del sustrato (figura 6). La presencia de la fase c-BN se identifica por medio del modo óptico transversal (TO) reflejado en la banda ubicada a 1.100 cm^{-1} . Algunos autores sugieren que la formación de c-BN resulta como consecuencia de la

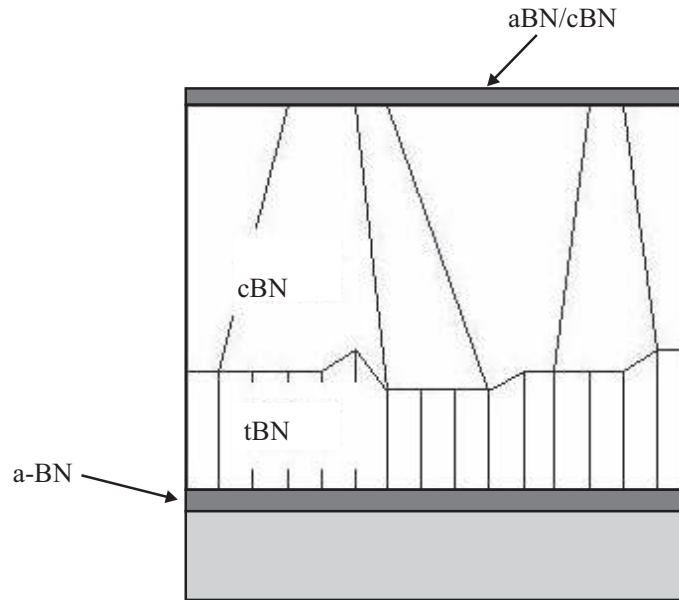


Figura 4 Estructura de capas de BN en forma de película delgada según el modelo de W. J. Zhang et al. [8]

acumulación de tensiones en la película, mientras otros proponen que la energía cinética necesaria para la formación de c-BN es suministrada por el bombardeo iónico del recubrimiento y que es necesario un voltaje de polarización mínimo para la nucleación de esta fase. La existencia de este voltaje crítico para la formación de c-BN se puede entender considerando cómo el BN se transforma de una estructura hexagonal termodinámicamente estable a una estructura cúbica de alta energía. Esta transformación requiere de cambio en la hibridación de enlace de sp^2 a sp^3 , acompañada de una reducción del espaciado interplanar, el cual no puede ser consumado sin el rompimiento del enlace y el cambio en la naturaleza química del mismo [9].

Resulta claro que sin la energía generada en las especies por el voltaje de polarización, las películas de BN crecerían en la estructura h-BN de mínima energía y termodinámicamente más estable. En la figura 5 se observa que el pico de la fase cúbica del BN empieza a insinuarse a un voltaje de polarización de -70 V correspondiente

al valor mínimo del voltaje d. c. requerido para la formación de esta fase.

El pico más pronunciado de fase cúbica del BN se obtuvo para un voltaje de polarización de -200 V d. c. Por encima de este voltaje el pico decrece a causa del fenómeno de *re-sputtering* o proceso de pulverización inverso del recubrimiento a causa del alto nivel energético de los iones que bombardean la superficie de éste. Cuando la energía cinética de los iones resultantes es excesiva, el nitrógeno de característica volátil, es más fácilmente desprendido que el boro resultando en el proceso de *resputtering*, el cual disminuye la concentración de nitrógeno en la película de nitruro de boro. Se ha reportado la observación de enlaces B-B en películas deficientes de nitrógeno a causa del *resputtering*. Estas condiciones van en detrimento de la formación de c-BN, por el estrecho rango estequiométrico en el que se produce la formación de c-BN. Esta es una razón, por la cual, las películas con altos contenidos de c-BN tienden a tener relaciones B/N ($0,9 < B/N < 1,1$) cercanas a la unidad [10].

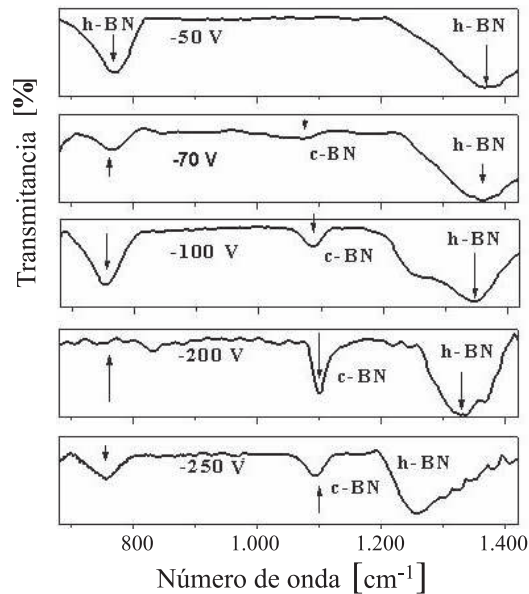


Figura 5 Espectros FTIR de películas de BN depositadas en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad del Valle a diferentes voltajes de polarización d. c.

Análogamente se muestran espectros FTIR en la figura 6 correspondientes a películas preparadas con diferentes voltajes de polarización r. f. El pico de absorción alcanza su máximo valor de 85% c-BN para un voltaje de polarización de -150 V r. f. indicando las condiciones más favorables para la formación de esta fase y a partir del cual empieza el proceso de *resputtering* y con ello un descenso del contenido de la fase cúbica del BN. El valor crítico para la formación de c-BN aparece a -90 V. Dado que el pico de h-BN a 1.400 cm^{-1} y el pico c-BN a 1.100 cm^{-1} poseen similares coeficientes de absorción, la fracción de fase cúbica en las películas se puede calcular por medio de un ajuste de las bandas a una función tipo lorentziana. Calculando el área bajo la curva se puede obtener un estimativo de los porcentajes de cada una de las fases (h-BN y c-BN) presentes en la película.

Tras el ajuste sistemático de los espectros, cálculos de áreas y estimativos de porcentajes para las dos fases presentes en cada película, se muestra el comportamiento resumido de la fracción de fase cúbica tanto para voltajes de polarización

d. c. como r. f. en la figura 7. Aquí se observan los voltajes de polarización de -200 V d. c. y de -150 V r. f. a los que se obtuvieron los mayores porcentajes de fase cúbica de nitruro de boro de 25 y 85% respectivamente.

Caracterización morfológica con SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM) revela la delaminación de las películas de BN crecidas con elevados voltajes de polarización, que producen altos niveles de esfuerzos compresivos en las películas. Así, en la micrografía de la figura 8 se observa la superficie deteriorada de una película de c-BN crecida con un voltaje bias de -250 V d. c. y en la figura 9 la de una crecida a -350 V r. f. presentando similares condiciones de delaminación. Las micrografías SEM superficiales de las figuras 10 y 11 corresponden a películas depositadas con Bias de -100 V d. c. y -120 V r. f. En ellas se puede observar una gran continuidad y homogeneidad de ambos recubrimientos. En todos los casos, las muestras se extrajeron de la cámara a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

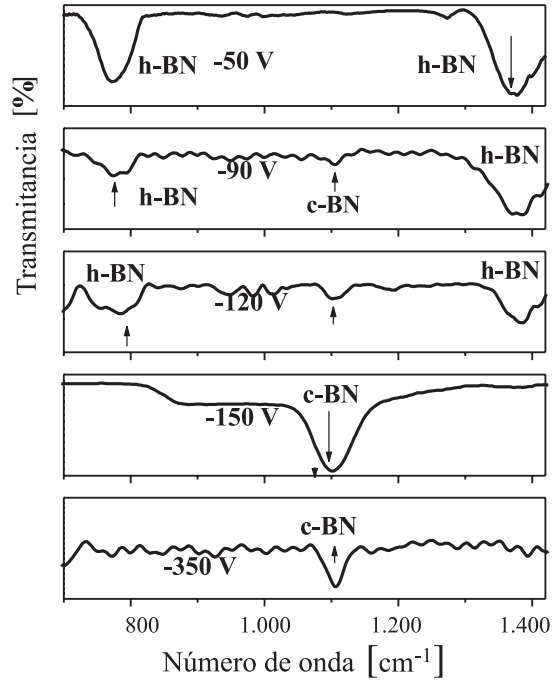


Figura 6 Espectros FTIR de películas de BN depositadas en los laboratorios del CDT ASTIN a diferentes voltajes de polarización r. f.

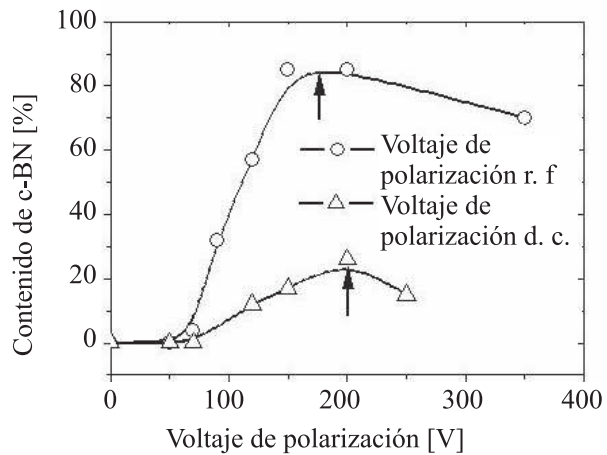


Figura 7 Influencia del voltaje de polarización d. c. y r. f. en la fracción de fase cúbica de películas delgadas de nitruro de boro

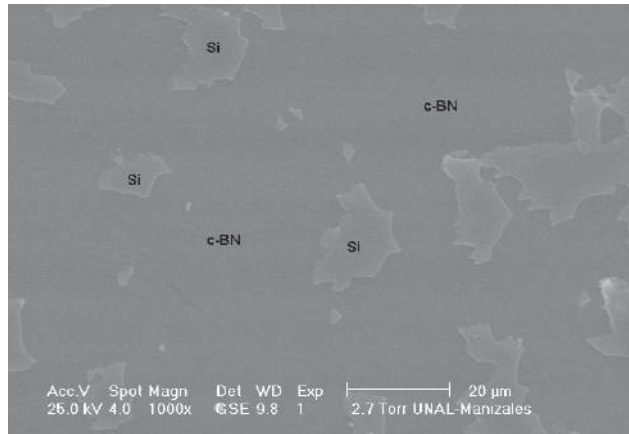


Figura 8 Micrografía *SEM* superficial de una película de BN crecida con un Bias de -250 V d. c.

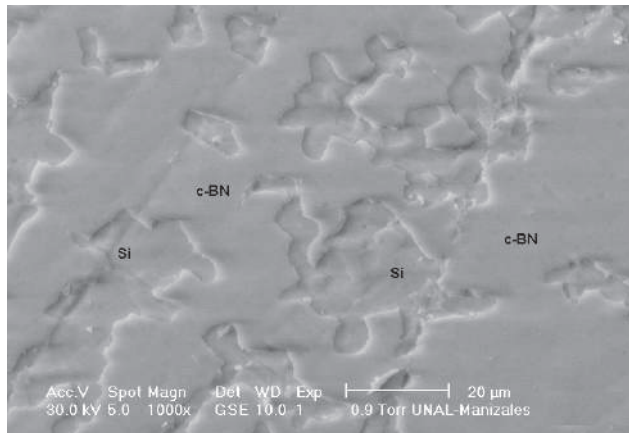


Figura 9 Micrografía *SEM* superficial de una película de BN crecida con un Bias de -350 V r. f.

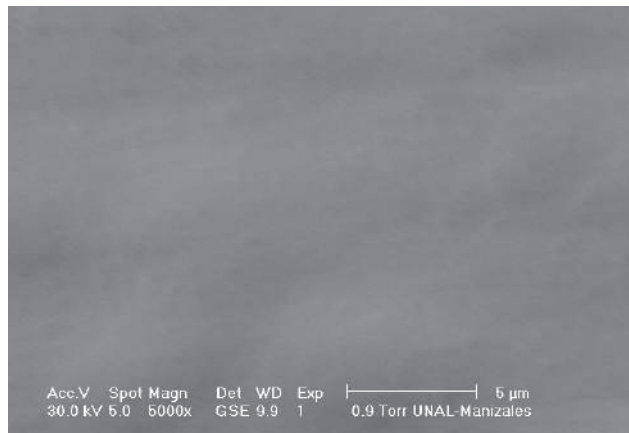


Figura 10 Imagen *SEM* superficial de una película de BN crecida con un Bias de -100 V d. c.

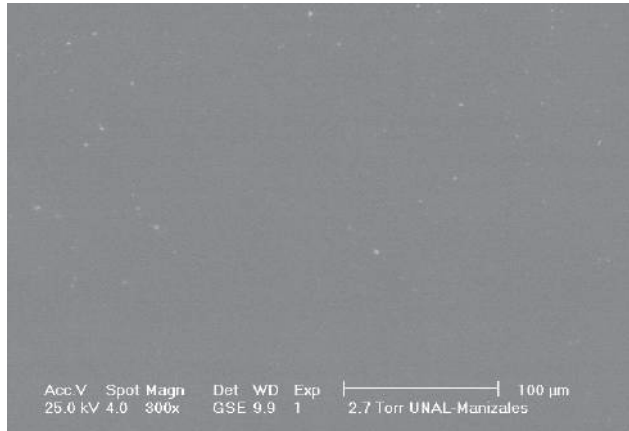


Figura 11 Imagen *SEM* superficial de una película de BN crecida con Bias -120 V r. f.

Caracterización morfológica con AFM

La micrografía en la figura 12 corresponde a una imagen de AFM de la película de BN crecida con -200 V d. c. y con contenido de fase cúbica de 25%. Según observaciones realizadas

por Shtansky et al. [11] mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión *SEM* y *TEM*, los granos grandes y grises corresponden a la fase h-BN rodeados con pequeños granos de la fase c-BN.

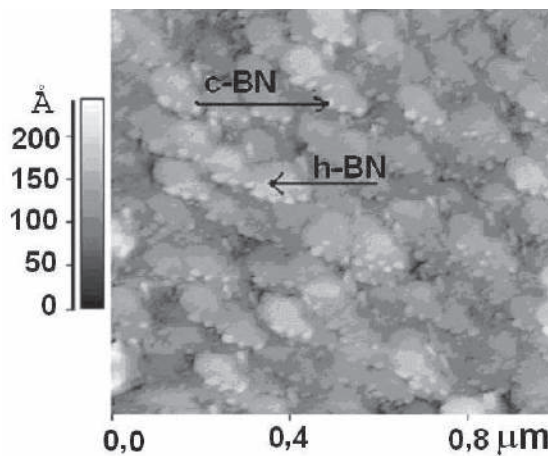


Figura 12 Imagen *AFM* de la superficie de una película de BN crecida con voltaje de polarización -200 V d. c. Escala (1 x 1 µm)

Conclusiones

Se depositaron exitosamente películas delgadas de nitruro de boro sobre sustratos de silicio (100) a partir de un blanco de h-BN en una mezcla de

argón-nitrógeno, pudiéndose identificar en forma clara las fases h-BN y c-BN por FTIR y lográndose una fracción de fase cúbica cercana al 85% con un voltaje bias aplicado al sustrato de -150V r. f. Las medidas de FTIR indican que el crecimiento

de películas de BN consiste en capas bien definidas con hibridación de enlace sp^2 correspondientes al h-BN y sp^3 asignadas al c-BN (figuras 2 y 3), y no en una mezcla de las dos fases.

En el caso de la deposición del c-BN con polarización d. c. del sustrato, se identificó como voltaje crítico para la nucleación de la fase cúbica del BN -70 V d. c. y de -90 V r. f. para las películas crecidas con voltaje de polarización r. f. El mayor porcentaje de fase cúbica se logró con -200 y -150 V para polarización d. c. y r. f. respectivamente. Las medidas de la evolución de las fases hexagonal y cúbica del BN con el espesor (figura 3) revelan que el contenido residual de h-BN que aparece en los espectros de FTIR se debe a la capa inicialmente formada en la interfase con el sustrato.

Con base en los resultados de esta investigación se puede concluir que el voltaje de polarización del sustrato es el efecto dominante en la formación de la fase c-BN y aunque no se realizaron mediciones de tensiones internas, se observó la delaminación de las películas debido a tensiones compresivas generadas por el bombardeo iónico con exceso de energía a voltajes de polarización del sustrato mayores a 250 V.

Referencias

1. Björn Mårlid. Dissertation about Theoretical Modelling of Thin Films Growth in the B-N System, Faculty of Science and Technology, Uppsala University Sweden, 2001.
2. Bundy F. P. and R.H. Wentorf J.R., "Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms". Stuttgart-Germany, *The Journal of Chemical Physics* Vol. 38, 1963. pp. 1144-1149.
3. Patrick Scheible, Tesis doctoral, "Diagnóstico de los procesos de crecimiento de películas de nitruro de boro mediante espectroscopia de reflexión en el infrarrojo". Instituto para la Investigación del Plasma, Universidad de Stuttgart, Alemania, 2 de julio (2002) 77-123.
4. X. Z Ding, X. T. Zeng, H. Xie. "Cubic boron nitride films deposited by unbalanced RF magnetron sputtering and pulsed DC substrate bias". *Thin Solid Films* 1-2, Vol. 429. 2003. pp. 22-27.
5. X. W. Zhang, H. G. Boyen, H. Yin, P. Ziemann, F. Banhart. "Effects of crystalline quality on the phase stability of cubic boron nitride thin films under medium-energy ion irradiation". *Diamond and Related Materials*. Vol.14. 2005. pp. 1474-1481.
6. A. Olszyna, J. Konwerska, M. Lisicki. "Molecular structure of E-BN". *Diamond and Related Materials*. Vol. 6. 1997. pp. 617-620.
7. O. Tsuda, Y. Yamada, T. Fujii, and T. Yoshida. "Preparation of cubic boron nitride films by radio frequency bias sputtering". *J. Vac. Technol.* Tokyo-Japan, A Vol. 13. 1995. pp. 2843-2847.
8. W. J. Zhang, C. Y. Chan, I. Bello, S.T. Lee, *CLACSA 2003* "Deposition and Characterization of Thick c-BN Films Prepared by CVD methods". Santiago de Chile. 2003. pp. 30-35.
9. C. A. Kidner, Taylor L. L., and Roy Clarke. "Low energy kinetic threshold in the growth of cubic boron nitride films". *Appl. Phys. Lett.* Vol. 64, 1994. pp. 1859-1861.
10. Li Quan, Z. F. Zhou, C. S. Lee, S. T. Lee, I. Bello. "Synthesis and characterization of cubic boron nitride films". *Diamond and Related Materials*. Vol. 10. 2001. pp. 1886-1891.
11. D. V. Shtansky, Y. Yamada-Takamura, T. Yoshida, Y. Ikuhara "Mechanism of nucleation and growth of cubic boron nitride thin films". *Science and Technology of Advanced Materials*. Vol. 1. 2000. pp. 219-225.