

Influencia del flujo diborano en la estructura de las películas de nitruro de boro depositadas por CVD

A. ESSAFI, C. GÓMEZ-ALEIXANDRE Y J. M. ALBELLA

Instituto Ciencia de Materiales, CSIC, Universidad Autónoma C-12,
Cantoblanco, 28049 Madrid, (Spain)

Se ha depositado películas de nitruro de boro por CVD a partir de mezclas de diborano, amoníaco e hidrógeno, utilizando diferentes flujos de diborano. Para bajas relaciones $[B_2H_6]/[NH_3]$ ($r \leq 0.25$) se obtiene nitruro de boro parcialmente cristalizado a baja velocidad de deposición. Estas películas con estructura turbostrática son inestables en atmósfera húmeda (80% humedad). Sin embargo, la utilización de altas relaciones ($r > 0.25$) permite la deposición de películas de nitruro de boro amorfas y estables a velocidades muy superiores (160 nm min^{-1}). La concentración de diborano en la mezcla gaseosa determina el mecanismo de formación del nitruro de boro durante el proceso de síntesis. Así, para bajas concentraciones de diborano se forma preferentemente boracina ($B_3N_3H_6$) con estructura hexagonal plana, lo que favorece la formación de BN con estructura turbostrática (también hexagonal plana). Por otra parte, cuando se utilizan relaciones $[B_2H_6]/[NH_3]$ elevadas, se forma aminodiborano ($B_2H_5NH_2$) como compuesto intermedio, y a partir de este compuesto se obtiene finalmente nitruro de boro amorfo, con exceso de boro.

Palabras clave: Nitruro de boro, Diborano y amoníaco, Mecanismos de reacción

Influence of the diborate flow rate on the structure of CVD Boron nitride films

CVD boron nitride films have been deposited from diborane, ammonia and hydrogen gas mixtures, using different B_2H_6 flow rates. The effect of the $[B_2H_6]/[NH_3]$ ratio in the gas mixture on the structure and composition of the layers have been studied. For low $[B_2H_6]/[NH_3]$ ratios ($r \leq 0.25$), the deposition rate is low and some crystalline ordering in the deposit was detected. These turbostratic boron nitride films, deposited at $r \leq 0.25$, are unstable in humid atmospheres (80% moisture). However, when high ratios ($r > 0.25$) are used stable amorphous boron nitride films are deposited at deposition rates four times higher (160 nm min^{-1}). The diborane concentration in the gas mixture, determines the mechanism of boron nitride formation. Thus, for low diborane concentration, borazine ($B_3N_3H_6$) is preferently formed, with hexagonal structure, which favors the final deposition of turbostratic (i.e. hexagonal) boron nitride films. On the other hand, aminodiborane is formed as intermediate step when high $[B_2H_6]/[NH_3]$ ratios are used, leading to the deposition of boron-rich amorphous boron nitride.

Key words: Boron nitride, Diborane and ammonia, Reaction mechanisms

1. INTRODUCCION

Las películas de nitruro de boro presentan unas excelentes características, esto es: elevada dureza, resistencia al ataque químico, comportamiento aislante etc., que las hacen particularmente adecuadas en múltiples aplicaciones industriales. Entre las diferentes técnicas generalmente utilizadas para su obtención, cabe destacar la técnica de deposición química en fase de vapor (CVD). Esta técnica permite un control preciso de las características de la película así como el recubrimiento homogéneo del sustrato, incluso en zonas de difícil acceso. Los gases precursores más utilizados para la obtención de nitruro de boro son mezclas de diborano, amoníaco e hidrógeno (1-3). Normalmente en procesos de CVD térmico se obtiene nitruro de boro amorfo, aunque es posible obtener estructuras cristalizadas (hexagonal y cúbica) cuando se suministra energía extra a la reacción de deposición (descarga eléctrica, fotones, etc.).

La reacción entre el diborano y el amoníaco es compleja ya que

puede verse alterada por numerosos factores como por ejemplo: temperatura, flujo de gases, relación de flujos, etc (4). En un trabajo previo, hemos mostrado que el mecanismo de formación de nitruro de boro a partir de estos compuestos (B_2H_6 y NH_3) está controlado por la temperatura, la cual determina la relación entre especies activas procedentes de ambos gases precursores. Dependiendo de la temperatura de la reacción se forman diferentes compuestos intermedios (aminodiborano y boracina) que determinan la velocidad de deposición del nitruro (5). Además, la distribución espacial de los átomos de nitrógeno y boro en el compuesto intermedio y el ángulo entre enlaces B-N determinan la estructura del nitruro de boro depositado. En este trabajo, presentamos los resultados relativos al efecto de la composición de la mezcla gaseosa en la estructura de las películas de nitruro de boro, lo que constituye la ampliación del estudio que realizamos previamente sobre el mecanismo de reacción y la influencia de la temperatura en la formación de nitruro de boro a partir de mezclas de diborano y amoníaco.

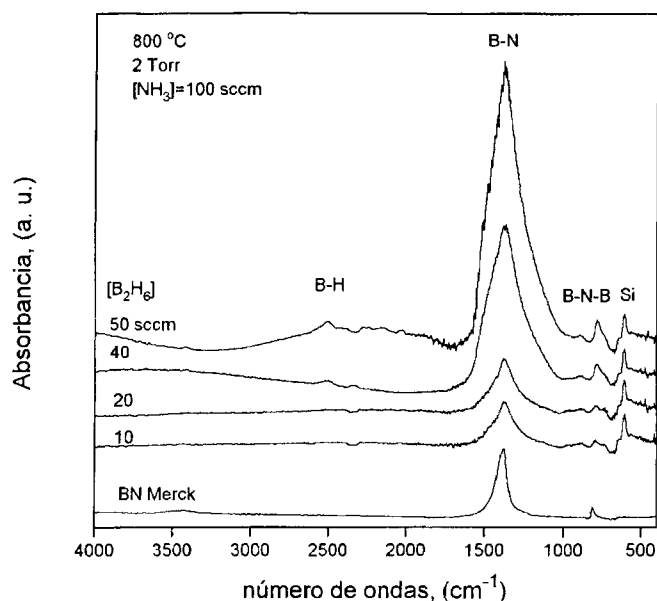


Fig. 1: Espectros IR de películas de BN depositadas con diferentes relaciones $[B_2H_6]/[NH_3]$.

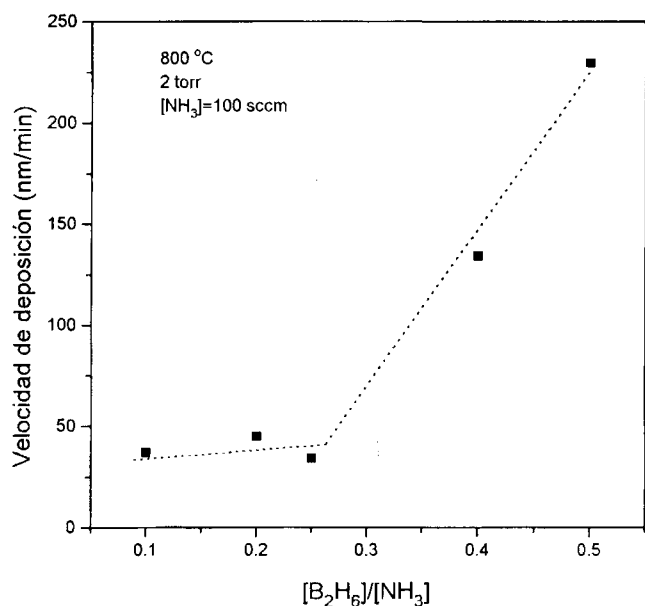


Fig. 2: Velocidad de deposición de películas de nitruro de boro depositadas a 800 °C y 2 Torr versus la relación $[B_2H_6]/[NH_3]$.

2. EXPERIMENTAL

Se han depositado películas de nitruro de boro mediante la técnica de deposición química en fase de vapor (CVD) a partir de mezclas de diborano y amoníaco en un reactor tubular de pared caliente, a 800 °C y a una presión en el interior del reactor de 2 Torr. Durante los experimentos el flujo de amoníaco se ha mantenido constante (100 sccm), variando el flujo de diborano entre 5 y 50 sccm. Las películas se han depositado sobre sustratos de silicio (100) pulidos por ambas caras para su análisis por espectroscopía infrarroja (IR).

La composición de las películas se ha estudiado mediante la técnica de espectroscopía IR, utilizando un espectrofotómetro

Hitachi 270-50 en el rango 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} . También, se ha utilizado las técnicas de espectroscopía de electrones Auger (AES) y de fotoelectrones (ESCA) para determinar la composición atómica de las películas y su estado químico. Los espectros Auger se realizaron con una atmósfera residual de 10^{-9} Torr, utilizando un haz de electrones de 3kV y 1 μ A. Para el análisis del perfil en profundidad de las muestras se utilizó iones Argon acelerados a 3keV (presión en la cámara = 10^{-5} Torr). Los espectros ESCA fueron obtenidos con un equipo VG Scientific Escalab MK II instrument utilizando como fuente de excitación radiación Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV), a una presión de $\approx 10^{-9}$ Torr en el analizador. Las zonas O1s, C1s, B1s y N1s han sido estudiadas en un intervalo de 10 eV.

3. RESULTADOS

En la figura 1 se muestra los espectros IR de varias muestras depositadas a 800 °C y 2 Torr correspondientes a concentraciones de diborano en el rango 10-50 sccm. En la figura se ha incluido el espectro de nitruro de boro hexagonal comercial (h-BN) de la marca Merck, con objeto de comparar los resultados obtenidos en las muestras depositadas. La característica más sobresaliente del espectro de BN es la presencia de una banda intensa y asimétrica centrada en ≈ 1380 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración de tensión del enlace B-N y una banda mucho más débil a 780 cm^{-1} atribuida a la vibración de flexión del conjunto B-N-B (6). Además, para flujos de diborano elevados (≥ 40 sccm) se detecta un pico de absorción a 2500 cm^{-1} , asociado a la vibración del enlace B-H. Como puede verse en la figura, la intensidad de la banda B-N aumenta con el flujo de diborano, lo cual indica que existe un aumento en la velocidad de deposición (2). La variación de la velocidad de deposición con la relación de flujos $(B_2H_6)/(NH_3)$ está dada en la figura 2. Como se deduce de la figura, en la zona de bajas relaciones $(B_2H_6)/(NH_3) \leq 0.25$, la velocidad de deposición es baja (≈ 40 $nm\ min^{-1}$). Sin embargo, para relaciones más elevadas ($r > 0.25$), la velocidad de deposición aumenta bruscamente (≈ 160 $nm\ min^{-1}$). Es interesante señalar que las primeras películas son inestables en atmósferas húmedas.

La anchura de la banda correspondiente a la vibración del enlace B-N (1380 cm^{-1}) para diferentes concentraciones de diborano, está dada en la tabla I. Como puede verse, al disminuir el flujo de diborano, se produce un estrechamiento de la banda que coincide con una disminución de la velocidad de deposición (ver también fig.1). Este estrechamiento de la banda puede deberse bien a un mayor grado de ordenamiento de los átomos en la red ó bien a un mayor grado de pureza del nitruro de boro depositado. Por otra parte, al disminuir el flujo de diborano, el pico que aparece a ≈ 780 cm^{-1} (vibración B-N-B) se desplaza hacia números de onda más altos. Este desplazamiento del pico a 780 cm^{-1} ha sido asociado por Rozenberg *et al* a un cambio en la estructura cristalográfica del nitruro de boro (7).

La resolución de la banda de absorción IR del B-N (1380 cm^{-1}), mediante su descomposición en suma de curvas gaussianas centradas en las posiciones de los máximos de la derivada segunda de la curva del espectro cambiada de signo, ha permitido distinguir las siguientes componentes: una banda a 1372 cm^{-1} (vibración B-N) y otro pico en el rango 1400-1500 cm^{-1} . Este nuevo pico de absorción ha sido generalmente asociado a la vibración C-C (8) o bien a la vibración de tensión del enlace B-O (9). En nuestro caso, la primera de estas asignaciones puede ser descartada ya que como veremos más tarde, no se ha detectado la presencia de C en las películas analizadas inmediatamente después de la deposición. Por otra

TABLA I: VARIACIÓN DE LA ANCHURA DE LA BANDA (1380 cm⁻¹) Y POSICIÓN DEL PICO B-N-B CON EL FLUJO DE DIBORANO

[B ₂ H ₆] (sccm)	1380 cm ⁻¹ (anchura) (cm ⁻¹)	posición pico B-N-B (cm ⁻¹)
5	110	793
10	140	792
20	155	788
25	140	790
40	240	778
50	230	778
h-BN comercial	80	810

TABLA II: COMPOSICIÓN ATÓMICA, DETERMINADA POR AES Y ESCA DE PELÍCULAS DE NITRURO DE BORO (AS-DEPOSITED) DEPOSITADAS CON DIFERENTES RELACIONES [B₂H₆]/[NH₃].

[B ₂ H ₆] [NH ₃]	[O]	[N]	[B]	B/N
0,1	5,5	43	51,5	1,197
0,4	-	43	57	1,325
0,5	-	37,5	62,5	1,670

parte, en un trabajo reciente (10), el valor de la relación entre la intensidad de este pico a 1465 cm⁻¹ (I_{am}) y la del pico correspondiente a la vibración B-N a 1372 cm⁻¹ (I_{BN}), ha sido correlacionado con la estructura de la película de nitruro de boro. Así, en películas de nitruro de boro amorfo, la relación I_{am}/I_{BN} alcanza valores elevados, mientras que el valor de esta relación disminuye cuando existe cierto orden cristalino en la película (10). La variación de esta relación I_{am}/I_{BN} con la composición de la mezcla gaseosa durante el proceso de deposición está dada en la figura 3, donde, para (B₂H₆)/(NH₃) ≤ 0.25, el valor de I_{am}/I_{BN} permanece prácticamente constante en el rango 0.34-0.41. Para valores de (B₂H₆)/(NH₃) > 0.25, la relación de intensidades de absorción aumenta alcanzando valores de ≈ 0.8. Por tanto, este cambio en la relación de intensidades de los picos de absorción con el aumento del contenido de diborano de la mezcla gaseosa puede atribuirse a cambios en la estructura de la película depositada. Este hecho podría también explicar el desplazamiento del pico B-N-B mostrado en la tabla I.

También se ha determinado la composición de las películas depositadas y su perfil de concentración mediante las técnicas de AES y ESCA. En la tabla II se muestra la composición (AES) de las películas de nitruro de boro (O, B, N), depositadas con diferentes relaciones (B₂H₆)/(NH₃). La relación B/N aumenta al aumentar el cociente (B₂H₆)/(NH₃), es decir, cuando el flujo de diborano aumenta se produce el enriquecimiento en boro de la película. Para bajas relaciones (tabla II, r=0.1), el perfil de concentración, obtenido por AES, muestra una composición homogénea con un bajo contenido de oxígeno (≈ 5.5%). Sin embargo, la película depositada con r=0.4 presenta contaminación de oxígeno y carbono en la capa más externa, permaneciendo en la capa interna únicamente átomos de nitrógeno y boro.

Mediante la técnica de ESCA, se ha detectado cierta contami-

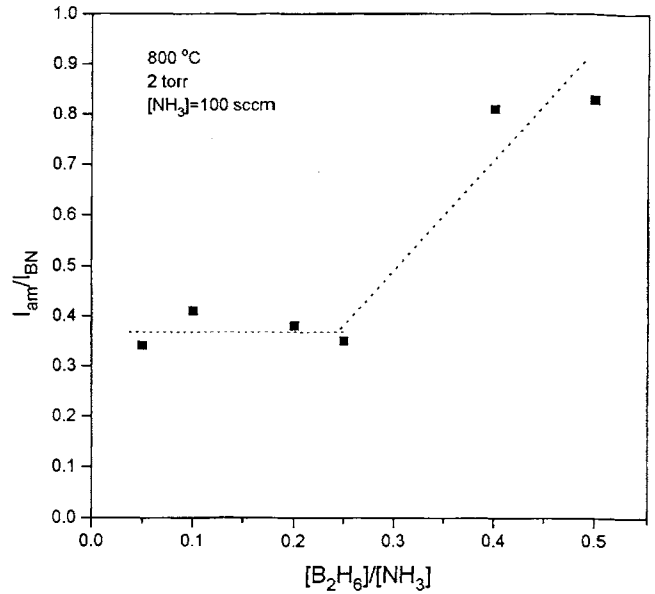


Fig. 3: Intensidad relativa (I_{am}/I_{BN}) de la banda IR (≈ 1465 cm⁻¹) versus la relación [B₂H₆]/[NH₃].

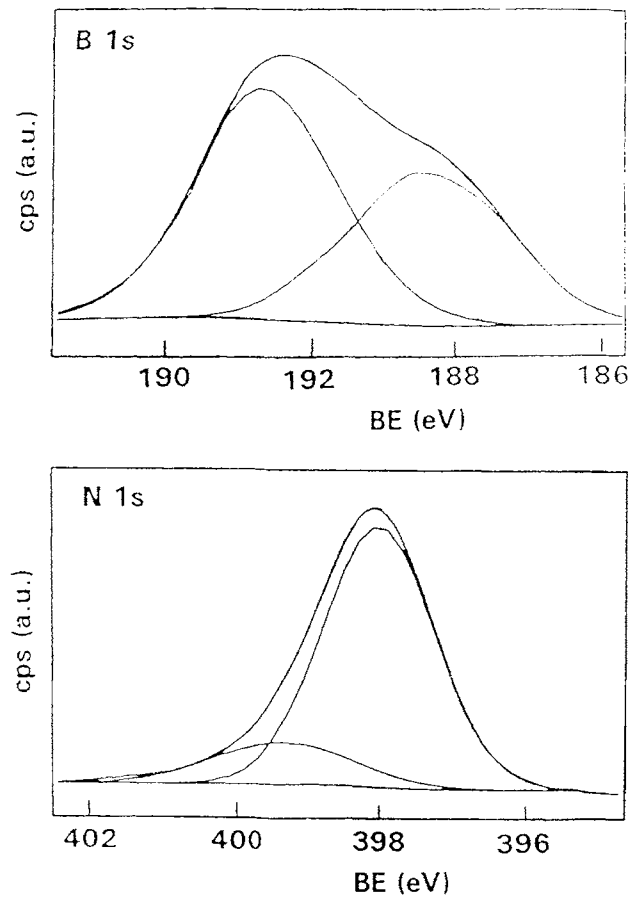


Fig. 4: Espectro ESCA (B1s y N1s) de la superficie de una película de BN ([B₂H₆]=50 sccm).

nación superficial de carbono y oxígeno en las muestras analizadas. En la figura 4, se muestra los espectros correspondientes a los estados B1s y N1s en una película depositada con una relación de flujos r=0.5. En el pico correspondiente al boro, se distinguen dos

estados químicos, la señal B1s a 188 eV correspondiente al enlace B-B y otra señal a 190.6 eV característica del nitruro de boro (11). No se detecta el pico a 193.2 eV que correspondería al óxido de boro B_2O_3 (12). La señal N1s presenta un hombro en 399.4 eV que puede atribuirse a contaminación de grupos NO (12) y el pico a 398 eV que corresponde al enlace B-N (11). A partir de estos resultados se ha calculado la relación B/N=1.67, esto es, la película de nitruro de boro presenta exceso de boro en su composición. Nosotros consideramos que el enriquecimiento en boro de la película es debido a la baja concentración de especies activas, conteniendo nitrógeno, que se encuentran en la fase gaseosa.

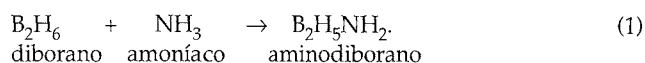
4. DISCUSIÓN

Como puede verse en la figura 2, la composición de la mezcla ($r=(B_2H_6)/(NH_3)$) influye de forma decisiva en la velocidad de deposición de la película de nitruro de boro. Se distinguen claramente dos zonas con velocidades de deposición muy diferentes, lo cual ha sido asociado a un cambio en el mecanismo de la reacción de formación del nitruro de boro. En un trabajo anterior (5), hemos estudiado el efecto de la temperatura de deposición en la reacción de formación del nitruro de boro, considerando dos posibles mecanismos de deposición dependiendo de la temperatura del proceso (600-850 °C), siendo boracina y aminodiborano los posibles compuestos intermedios formados en cada caso. El aumento de la temperatura produce un cambio de aminodiborano a boracina como compuesto intermedio en la reacción de formación de nitruro de boro. Resultados similares han sido obtenidos por Prouhet *et al* (13), los cuales han señalado que el flujo del gas que contiene boro, en mezclas de BF_3 y NH_3 , determina la etapa del proceso global que controla la reacción. Las dos regiones con diferente velocidad de deposición, detectadas en este estudio (fig. 2), se pueden explicar por la existencia de dos mecanismos de reacción diferentes debido al cambio en la relación de flujos ($B_2H_6)/(NH_3)$. Para bajas relaciones r (mezclas con exceso de amoníaco), se favorece la formación de boracina como compuesto intermedio. Sin embargo, para relaciones de flujo elevadas, se forma preferencialmente aminodiborano en la etapa previa a la formación de nitruro de boro.

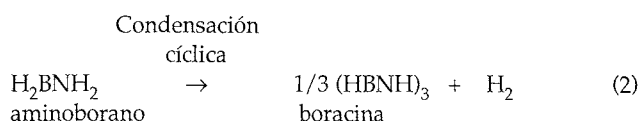
A partir de los espectros infrarrojo (fig. 1), se deduce que cuando se produce un cambio brusco en la velocidad de deposición, tiene lugar también un cambio en la estructura del nitruro de boro depositado. El pico de absorción a 1080 cm^{-1} , característico de la estructura cúbica del BN no ha sido observado, lo que significa que en nuestras condiciones experimentales esta fase no se encuentra presente (14). Como ya se ha mencionado, la banda intensa del BN (1372 cm^{-1}) indica que durante los procesos de deposición estudiados tiene lugar la formación de la fase amorfa o hexagonal de nitruro de boro. Por otra parte la reducción de la anchura de esta banda (Tabla I), puede explicarse por un aumento en el grado de cristalinidad del depósito. En esta tabla también se observa que cuando se utilizan velocidades de flujo altas, la banda correspondiente a la vibración B-N-B aparece a 778 cm^{-1} desplazándose hacia mayores frecuencias (793 cm^{-1}) cuando disminuye el flujo de diborano. Rozenberg *et al* (7) señalaron que existe una estrecha correlación entre la estructura de la película y la posición de este pico. Ellos mostraron que el pico del conjunto B-N-B que en el nitruro de boro amorfo aparece en el rango $760\text{--}790\text{ cm}^{-1}$, se desplaza hacia mayores números de onda cuando la red del nitruro de boro va cambiando hacia la estructura turbostrática. Por tanto, teniendo en cuenta el desplazamiento del pico B-N-B, junto al cambio brusco en la intensidad relativa de la banda

a 1465 cm^{-1} (ver fig. 3), se puede concluir que en el rango estudiado, el aumento del flujo de diborano produce un cambio en la estructura de las películas de turbostrática a amorfa.

Como ya se ha mencionado, para una concentración dada de amoníaco, el flujo de diborano determina el compuesto intermedio y por tanto el mecanismo de deposición de nitruro de boro. Ambos compuestos intermedios, el aminodiborano ($B_2H_5NH_2$) y la boracina ($B_3N_3H_6$), tienen una estructura química y una relación B/N muy diferentes. El aminodiborano tiene una estructura similar a la del diborano, con la misma relación B/N=2, ya que puede considerarse que está formado a partir de esta molécula, B_2H_6 , mediante la formación de un enlace donante-aceptor entre la molécula de amoníaco (donante débil) y un puente de hidrógeno de la molécula de diborano, tras la pérdida de una molécula de hidrógeno (15), según la siguiente reacción:



Sin embargo, en un medio con exceso de amoníaco, o lo que es equivalente baja concentración de diborano, el aminodiborano puede reaccionar con otras moléculas de amoníaco dando lugar a la formación de compuestos de adición ($B_2H_5NH_2 \cdot NH_3$, H_3BNH_3) y posteriormente aminoborano (H_2BNH_2), según el mecanismo propuesto previamente (16). El aminoborano finalmente forma boracina por condensación cíclica y pérdida de hidrógeno molecular según la reacción:



Por tanto, la utilización de relaciones ($B_2H_6)/(NH_3)$ bajas favorecerá la formación de boracina mientras que para relaciones altas, todas las moléculas de amoníaco se consumen en la formación de aminodiborano, evitándose de esta forma la reacción de formación de boracina. Esta reacción de formación de boracina es un proceso complejo que incluye múltiples etapas, lo que explica las bajas velocidades de deposición del nitruro de boro medidas en este caso. Por otra parte, la molécula de boracina, con una relación B/N=1 es un anillo hexagonal, en el que alternan átomos de B y N, que se encuentran a una distancia de 1.44 \AA . Esta distribución atómica, así como las distancia de enlace, coinciden con los correspondientes a la estructura turbostrática del nitruro de boro. A partir de todos estos resultados, podemos establecer el siguiente esquema para explicar el proceso de formación de las películas de nitruro de boro a partir de mezclas de diborano y amoníaco: Para bajas relaciones ($B_2H_6)/(NH_3)$ ($r \leq 0.25$) se forma boracina preferencialmente como compuesto intermedio, lo que da finalmente lugar a la deposición de nitruro de boro turbostrático (t-BN) con una composición próxima a la estequiométrica. Sin embargo, cuando se utilizan altas relaciones ($r > 0.25$), todas las moléculas reactantes se consumen en la formación del aminodiborano, lo que lleva a la formación de películas de nitruro de boro amorfo con un elevado contenido de boro libre.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha estudiado el efecto del flujo de diborano en la composición y estructura de las películas de nitruro de boro

depositadas por CVD a partir de mezclas de diborano y amoníaco (800 °C y 2 Torr). Los resultados obtenidos, confirman que, para una temperatura dada, la composición de la mezcla gaseosa es el factor determinante del mecanismo de reacción en la formación de BN (5). Para bajas relaciones (B_2H_6)/(NH_3), se obtiene nitruro de boro con estructura turbostrática (t-BN) a velocidades de deposición bajas (≈ 40 nm/min), mientras que la utilización de altas relaciones permite la deposición de películas de nitruro de boro amorfo a velocidades muy superiores (≈ 160 nm/min). Los cambios detectados en la estructura y la velocidad de deposición de las películas de nitruro de boro han sido asociados a la formación de dos compuestos intermedios diferentes. Por una parte la formación de boracina con estructura hexagonal cíclica y por otra parte la formación de moléculas tipo diborano, como es el aminodiborano. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. S. P. S Arya and A. D'Amico.; Preparation, properties and applications of boron nitride thin films, *Thin Solid Films*, **157**, 267 (1988).
2. M. J. Rand and J. F. Roberts.; Preparation and properties of thin film boron nitride, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 423 (1968).
3. M. Hirayama and K. Shohno.; BN for boron diffusion in Si and its application to Si devices, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1671 (1975).
4. S. Murarka, C. L. Chang, D. N. K. Wang and T. E. Smith.; Effect of Growth parameters on the cvd of boron nitride and phosphorus-doped boron nitride, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1951 (1979).
5. C. Gomez-Aleixandre, D. Diaz, F. Orgaz and J.M. Albella.; Reaction of diborane and ammonia gas mixtures in a CVD hot wall reactor, *J. Phys. Chem.* **97**, 11043 (1993).
6. H. Miyamoto, M. Hirose and Y. Osaka.; Structural and electronic characterization of discharge-produced Boron Nitride, *Jpn J. Appl. Phys.* **22**, L216 (1983).
7. A. S. Rozenberg, Yu. A. Sinenko and. V. Chukanov.; I.r. spectroscopy characterization of various types of structural irregularities in pyrolytic boron nitride, *J. Mater. Sci.* **28**, 5675 (1993).
8. A. Weber, U. Brigmann, C. P. Klges, K. Taube, G. Dollein, H. Meyer and G. Weidenbach.; Plasma deposition of BN, BCN:H and Me-BCN:H films using N-trimethylborazine (Me=Ti, Nb), *J. Phys. III France* **2**, 1391 (1992).
9. A. C. Adams, Characterization of films formed by pyrolysis of borazine, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1378 (1981).
10. I. Montero, L. Galan, S. P. Osorio, J. M. Martinez-Duart and J. Perriere.; Structural properties of BN thin films obtained by Plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Surface and Interface Analysis* **21**, 809 (1994).
11. T. Goto and T. Hirai.; ESCA study of amorphous Si_3N_4 -BN composites, *J. Mater. Sci. Letters* **7**, 548 (1988).
12. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moalder and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, (1979).
13. S. Prouhet, G. Vignoles, F. Langlais, A. Guette and R. Naslain, On the kinetics of boron nitride CVD from $BF_3-NH_3-Ar_2$. Influence of the precursor composition and chemical mechanisms., *J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 971 (1993).
14. H. Saitoh and W. A. Yarbrough.; Preparation and characterization of nanocrystalline cubic boron nitride by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2228 (1991).
15. E. Wiberg, E. Amberger, In *Hydrides of the elements of main groups I-IV*, Elsevier, Amsterdam, 1971
16. C. Gomez-Aleixandre, A. Essafti, M. Fernandez, J.L.G. Fierro and J.M. Albella.; Influence of diborane flow rate on the structure and stability of CVD boron nitride films (to be published in *J. Phys. Chem.* (1996).

